

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

---

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»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Алексеев Прохор Анатольевич

Санкт-Петербург — 2022

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1 Литературный обзор: синтез, свойства и применения нитевидных нанокристаллов</b>	<b>12</b>
1.1 Методы синтеза нитевидных нанокристаллов . . . . .	12
1.2 Полиморфизм вюрцитной и сфалеритной кристаллической структуры . . . . .	15
1.3 Влияние поверхности на транспортные свойства ННК . . . . .	17
1.4 Оптоэлектронные и фотовольтаические свойства . . . . .	19
1.5 Механические свойства . . . . .	22
1.6 Упругие деформации как инструмент управления свойствами ННК	24
1.7 Способы создания деформаций в ННК . . . . .	27
1.8 Выводы . . . . .	29
<b>Глава 2 Экспериментальные методы исследования</b>	<b>30</b>
2.1 Атомно-силовая микроскопия . . . . .	30
2.2 Проводящая атомно-силовая микроскопия . . . . .	34
2.3 Кельвин-зонд микроскопия . . . . .	36
2.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния . . . . .	38
2.5 Выводы . . . . .	40
<b>Глава 3 Исследование пьезоэлектрической и фотоэлектрической генерации в одиночных ННК GaAs</b>	<b>41</b>
3.1 Введение . . . . .	41
3.2 Пьезоэффект в кристаллах $A^{III}B^V$ . . . . .	41
3.3 Наблюдение пьезоэлектрической генерации тока в ННК GaAs . . .	44
3.4 Исследование эффективности фотопреобразования ННК GaAs . .	50
3.5 Выводы . . . . .	59
<b>Глава 4 Управление проводимостью ННК InGaAs с помощью упругих деформаций и поверхностных состояний</b>	<b>61</b>
4.1 Введение . . . . .	61
4.2 Влияние состава на проводимость ННК InGaAs . . . . .	63

4.3	Влияние упругой деформации на проводимость ННК $\text{In}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$	65
4.4	Выводы . . . . .	72
<b>Глава 5</b>	<b>Управление работой выхода ННК GaP</b>	<b>73</b>
5.1	Введение . . . . .	73
5.2	Транспортные свойства ННК GaP . . . . .	73
5.3	Объект и методы исследования . . . . .	75
5.4	Исследование работы выхода ННК методом градиентной Кельвин-зонд микроскопии . . . . .	78
5.5	Моделирование поверхностного потенциала политипического ННК	84
5.6	Выводы . . . . .	88
<b>Глава 6</b>	<b>Влияние упругих деформаций на спектры комбинационного рассеяния в ННК GaP</b>	<b>89</b>
6.1	Введение . . . . .	89
6.2	Деформация горизонтальных ННК GaP . . . . .	90
6.3	Комбинационное рассеяние света в напряженном ННК GaP, планаризованном на стеклянной подложке . . . . .	93
6.4	Комбинационное рассеяние света в напряженных ННК GaP, планаризованных на никелевой подложке . . . . .	94
6.5	Моделирование деформационных эффектов в спектрах КР ННК GaP	97
6.6	Выводы . . . . .	103
	<b>Заключение</b>	<b>104</b>
	<b>Список публикаций автора по теме диссертации</b>	<b>106</b>
	<b>Список сокращений и условных обозначений</b>	<b>109</b>
	<b>Список литературы</b>	<b>110</b>

# Введение

## Актуальность темы

Эволюция полупроводниковой электроники в последние десятилетия во многом определяется внедрением низкоразмерных структур. Необходимость уменьшения размеров активной области электронных компонент продиктована требованиями по увеличению производительности устройств, а также общим трендом к их миниатюризации. С момента появления первых полупроводниковых гетероструктур в 1960-е характерный размер отдельных элементов полупроводниковых приборов уменьшился сначала до десятков микрон, а затем и до единиц и десятков нанометров [1]. Таким образом появились структуры с пространственным ограничением носителей заряда в одном, двух и трех направлениях – квантовые ямы, квантовые проволоки и квантовые точки. Физические свойства низкоразмерных структур во многом определяются квантовыми эффектами, которые возникают при уменьшении размерности. На сегодняшний день эти структуры широко применяются в полупроводниковой технологии, позволяя увеличивать эффективность приборов оптоэлектроники, наноэлектроники и фотовольтаики [2–4]. Одним из перспективных типов низкоразмерных полупроводниковых структур, на сегодняшний день еще не получивших массового промышленного внедрения, являются нитевидные нанокристаллы (ННК, англ. Nanowire, NW - нанопровод; также в русскоязычной литературе иногда обозначаются термином “нановискер”). Сегодня под ННК понимаются кристаллы с высоким аспектным отношением – длиной до десятков микрон и латеральными размерами до сотен нанометров. Хотя первые упоминания похожих структур известны еще с 1950-х годов [5], а основной на сегодняшний день механизм их синтеза [6] идеологически не поменялся с 1964 г., в последние 20 лет их исследование занимает большое место в физике полупроводников. Разностороннее теоретическое и экспериментальное изучение физических свойств ННК показало перспективность их интеграции в полупроводниковую элементную базу в качестве активных [7, 8] и пассивных [9, 10] элементов микроэлектронных устройств, а также приборов оптоэлектроники [11, 12], фотоники [13, 14] и фотовольтаики [15, 16]. Развитие в конце 20 века технологий синтеза и диагностики, а также появление новых теоретических моделей нуклеации позволили контролировать и воспроизводить геометрию и состав нанопроводов с высокой точностью, привели к улучшению их

кристаллического качества, позволили интегрировать в них аксиальные и радиальные гетероинтерфейсы, воспроизводящие идеи планарных эпитаксиальных структур. Квазиодномерная геометрия полупроводникового кристалла обуславливает ряд преимуществ, 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. Это позволяет синтезировать бездефектные кристаллы в сильно рассогласованных эпитаксиальных системах [17, 18], а также синтезировать бездефектные  $A^{III}B^V$  ННК непосредственно на кремниевых подложках [19, 20]. Более того, геометрия нанопровода позволяет управлять его кристаллической фазой. Так, нитридные  $A^{III}B^V$  материалы – 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 [21–24]. Возможно также синтезировать политипические ННК, в которых комбинируются обе кристаллические фазы. В предельном случае можно создать единичный монослой одной фазы в матрице другой – т.н. квантовую точку кристаллической фазы (англ. crystal phase quantum dot, CPQD) – атомарно резкий гетеропереход [25].

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 структурах [26]. Исследование энергетической структуры и физических свойств полупроводникового кристалла при сильной упругой деформации представляет фундаментальный и прикладной интерес. ННК являются хорошим модельным объектом для подобных исследований и перспективны для применений в пьезотронике и стрейнтронике [27, 28]. Возможность существенного изменения параметров энергетической структуры ННК через деформации кристаллической решетки, а также наблюдение индуцированных этой деформацией изменений физических свойств, были показаны в ряде работ [29–31]. 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 присутствия упругих деформаций.

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 ННК InGaAs, 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 фоновых 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 решётки 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  $p$ -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:

- Международная конференция Физика.СПб (2017, 2019, 2021);
- II и IV международная конференция “Сканирующая зондовая микроскопия” (2017, 2019);
- XVIII, XIX и XX Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (2018, 2019, 2020);
- Международная школа-конференция “Saint-Petersburg OPEN” (2019, 2020, 2021);
- Международная конференция CLEO Europe (2021);
- Международная конференция Euromat (2021);

- III Международная конференция и школа “Наноструктуры для фотоники” (NSP-2021).

## Публикации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 16 печатных изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus.

## 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. Синтез исследованных образцов и их характеристика в РЭМ были произведены в СПБАУ РАН им. Ж.И. Алферова РАН группами Г.Э. Цырлина и В.В. Федорова. Характеризация в ПЭМ была проведена в ФТИ. им. А.Ф. Иоффе РАН группой Д.А. Кириленко. DFT-расчеты, приведенные в главе 5, были выполнены М.И. Нестоклоном (ФТИ. им. А.Ф. Иоффе РАН), моделирование электрического поля, приведенное в главе 6 было выполнено А.М. Можаровым (СПБАУ РАН им. Ж.И. Алферова РАН).

## 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.

Во **введении** обоснована актуальность и новизна проведенных 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 рассматривает литературные данные, описывающие их оптические и электрофизические свойства. Отдельное внимание уделяется способам создания и практическому применению механических деформаций в ННК.

Во **второй главе** описаны физические принципы применяемых в работе экспериментальных методик – атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Рассмотрены возможности АСМ для создания контролируемых деформаций в ННК. Описаны проводящие методики АСМ, позволяющие исследовать проводимость и работу выхода поверхности. Приведено описание используемых установок.

В **третьей главе** исследованы пьезоэлектрические и фотовольтаические свойства напряженных вертикальных ННК GaAs. Разработаны способы создания контролируемых деформаций латерального изгиба и одноосного сжатия в отдельных ННК с помощью зонда АСМ. При латеральном изгибе ННК зарегистрирована генерация тока, обусловленная пьезоэлектрическим и пьезо-фототронным эффектами. Во второй части главы экспериментально (путем записи вольт-амперных характеристик) и теоретически (путем моделирования ВАХ) исследовано влияние одноосного сжатия на эффективность фотопреобразования ННК различной структуры и типа легирования.

В **четвёртой главе** путем записи вольт-амперных характеристик исследовано влияние упругого растяжения на проводимость вертикальных ННК InGaAs различного состава. Показана модуляция проводимости  $\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$  упругими напряжениями из-за тензорезистивного эффекта.

В **пятой главе** представлены результаты исследования работы выхода горизонтальных ННК GaP в зависимости от кристаллической структуры и плотности дефектов. Рассмотрено влияние покрытия поверхности оболочкой GaAsP на работу выхода. Экспериментальные результаты, полученные с помощью градиентной Кельвин-зонд микроскопии, подтверждены теоретическими расчетами, основанными на теории функционала плотности и уравнении Шредингера-Пуассона.

В **шестой главе** исследовано влияние деформации на спектры комбинационного рассеяния горизонтальных ННК GaP. Приведены экспериментальные результаты пространственного картирования спектров КР изогнутых ННК с уровнем деформации до 5%. Рассмотрено влияние поляризации возбуждения, геометрии ННК и материала подложки на форму спектров. Зарегистрированы новые индуцированные деформацией спектральные эффекты, приведено их теоретическое объяснение.

В **заключении** кратко описаны основные результаты работы.

# ГЛАВА 1 Литературный обзор: синтез, свойства и применения нитевидных нанокристаллов

В настоящей главе рассмотрены наиболее распространенные механизмы роста полупроводниковых ННК, приведен обзор исследований, посвященным их структурным, механическим, транспортным и оптическим свойствам. Рассмотрены методы создания и перспективы использования механических деформаций в ННК.

## 1.1 Методы синтеза нитевидных нанокристаллов

Наиболее распространенным механизмом роста полупроводниковых ННК является механизм «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК), предложенный в работе Р. Вагнера и В. Эллиса [6]. Схема ПЖК механизма показана на рисунке 1.1. Прежде всего, на подготовленную подложку производится напыление тонкой (толщиной 1-10 нм) пленки металлического катализатора. Далее производится нагрев подложки, который приводит к плавлению пленки и формированию массива отдельных наноразмерных (диаметром 10-100 нм) каталитических капель. После этого на поверхность осаждается полупроводниковый материал. Осаждение может осуществляться с помощью различных технологических подходов – молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [32], газофазной эпитаксии (ГФЭ) [33], лазерной абляции [34] и др. При этом выдерживается температура выше точки эвтектики катализатора и полупроводника – в случае синтеза ННК GaAs типичный диапазон ростовой температуры составляет  $T = 420 - 620^\circ \text{C}$  [35, 36], в случае синтеза ННК Si –  $T = 850 - 1200^\circ \text{C}$  [37]. Осажденные атомы адсорбируются поверхностью капель, что приводит к их пересыщению и последующей кристаллизации полупроводникового материала на границе раздела жидкость/кристалл, т.е. под каплей. Диффузия атомов в каплю может происходить как напрямую из газовой фазы, так и через поверхность подложки. Таким образом осуществляется вертикальный рост квазиодномерных кристаллов, диаметр которых примерно соответствует диаметру капель, а длина определяется длительностью и интенсивностью осаждения полупроводникового материала. При этом кристаллизация в неактивированных катализатором областях подложки практически отсутствует. Пример массива ННК, выращенного по механизму ПЖК, приведен на рис. 1.2 а.

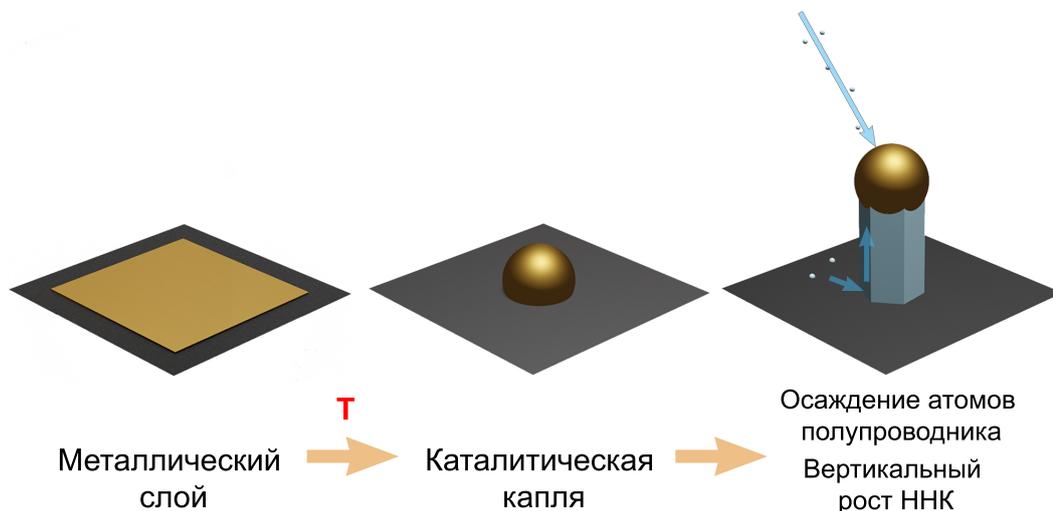


Рисунок 1.1 – Схема ПЖК механизма роста нитевидного нанокристалла.

Традиционно в качестве материала катализатора для роста ННК  $A^{III}B^V$  используется золото, поскольку оно обладает высоким коэффициентом диффузии и низкой температурой плавления эвтектического расплава, а также высокой проводимостью, что упрощает создание верхнего электрического контакта к нанопроводу. Недостатком золотого катализатора является неизбежная диффузия атомов золота внутрь ННК, приводящая к появлению глубоких примесных уровней и снижению времени жизни носителей заряда. Так, в кремнии золото создает акцепторный уровень на 0,54 эВ ниже зоны проводимости и донорный уровень на 0,29 эВ выше валентной зоны [38]. По этой причине часто при синтезе ННК  $A^{III}B^V$  прибегают к альтернативному подходу – самокаталитическому механизму роста, при котором функцию катализатора выполняет металл третьей группы [39]. Пример массива самокаталитических ННК GaP, выращенных под каплями Ga, показан на рис. 1.2 б. К недостаткам данного механизма можно отнести более выраженный паразитный рост планарного слоя. К альтернативным режимам роста можно также отнести характерный для синтеза InAs ННК механизм «пар-кристалл-кристалл» (ПКК), при котором температура роста выдерживается ниже температуры плавления каталитической капли, а кристаллизация происходит из пересыщенного твердого раствора [40]. Для нитридных соединений характерен механизм «пар-кристалл», при котором рост происходит без участия катализатора [41].

Для создания устройств с контролируемыми параметрами необходимо получение пространственно-упорядоченных массивов ННК – селективная эпитаксия. Для этого производится дополнительная литографическая преростовая подго-

товка подложки, которая заключается в создании маски с упорядоченными отверстиями, в пределах которых рост происходит наиболее эффективно – снимок полученного с помощью селективной эпитаксии массива приведен на рис. (1.2 в). Квазиодномерные вертикальные структуры, по геометрии соответствующие эпитаксиальным ННК, также могут быть синтезированы “сверху вниз”, путем анизотропного травления объемного материала, чаще всего кремния [42] (рис. 1.2 г), после чего путем напыления дополнительных слоев на боковую поверхность в них может быть реализована радиальная гетероструктура, что было показано в работе [43].

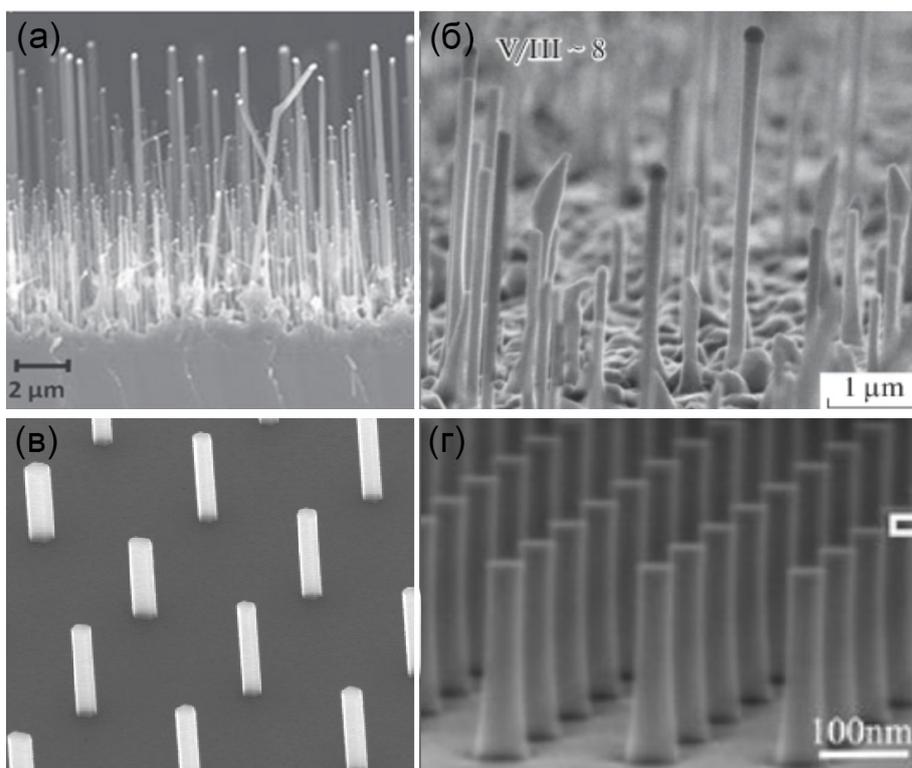


Рисунок 1.2 – РЭМ изображения массивов ННК, выращенных с использованием различных ростовых техник: (а) ННК GaAs, синтезированные методом ПЖК с использованием золотого катализатора [44], (б) ННК GaP, синтезированные в самокаталитическом режиме [45], (в) упорядоченный массив ННК GaAs, полученный с помощью селективной эпитаксии [46], (г) ННК Si, полученные методом ”сверху вниз” путем анизотропного травления объемного кремния [42].

Описанные механизмы позволяют осуществлять синтез большинства полупроводниковых материалов в форме ННК с заданной геометрией, пространственной плотностью и упорядочением, низкой дисперсией и высокой степенью воспроизводимости морфологических свойств. При этом бездефектные ННК  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$  могут быть синтезированы на кремниевых подложках напрямую, без буферных слоев, что с одной стороны выгодно экономически ввиду пониженного

расхода материала, с другой – создает предпосылки решения важной задачи современной полупроводниковой технологии – монолитной интеграции оптоэлектронных материалов с кремнием.

В геометрии ННК возможна реализация аксиальных [47] и радиальных [48] гетероструктур, примеры которых показаны на рис. 1.3. В частности, возможна реализация бездислокационных напряженных структур на основе материалов с большим решеточным рассогласованием, что перспективно для развития полупроводниковой элементной базы за счет инженерии зонной структуры. Данное свойство ННК является выгодным преимуществом перед планарным эпитаксиальным синтезом, при котором псевдоморфный рост напряженного слоя на решеточно-рассогласованной подложке ограничен некоторой критической толщиной, при превышении которой возникают дислокации несоответствия. Так, при планарном росте GaN/AlN ввиду рассогласования решеток на 2.4% критическая толщина не превышает 37 Å [49], в то время как в ННК эта величина увеличивается до 300 Å [50].

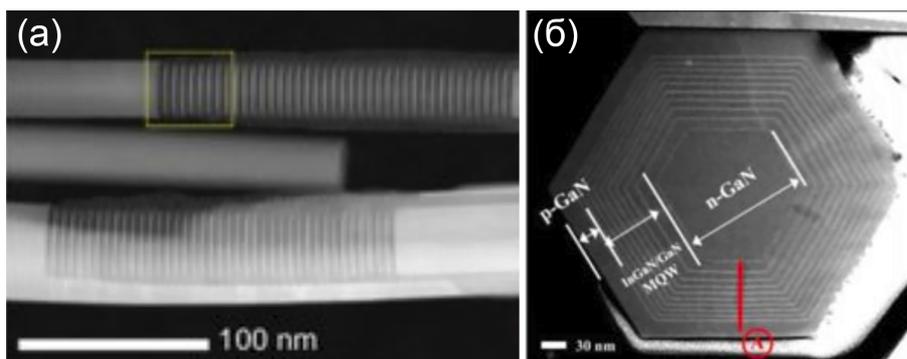


Рисунок 1.3 – (а) Аксиальная GaN/AlN гетероструктура [47], (б) радиальная GaN/InGaN гетероструктура [48] внутри ННК.

## 1.2 Полиморфизм вюрцитной и сфалеритной кристаллической структуры

Известно, что для объемных  $A^{III}B^V$  материалов при нормальных условиях типична либо кубическая, либо гексагональная кристаллическая структура. Все представители группы за исключением нитридов, т.е. материалы  $A^{III}P$ ,  $A^{III}As$ ,  $A^{III}Sb$ , при нормальных условиях имеют кубическую структуру цинковой обманки – сфалерита (англ. zinc blende, ZB). Стабилизация гексагональной фазы в них возможна только при высоких давлениях [51]. Для объемных  $A^{III}N$  материалов (AlN, GaN, InN) характерна обратная ситуация – при нормальных услови-

ях происходит стабилизация гексагональной структуры вюрцита (англ. wurtzite, WZ), в то время как кубическая фаза является метастабильной. На рис. 1.4 приведены модели ZB и WZ решетки. По расположению атомов они эквивалентны двум аллотропным модификациям углерода – алмазу и лонсдейлиту соответственно, но элементы III и V группы образуют отдельные подрешетки. Разница между ZB и WZ хорошо видна при их рассмотрении вдоль направления [111]<sub>A</sub>. Периодичность атомных слоев сфалеритного кристалла можно представить как AaBbCcAaBbCcAaBbCc..., где буквами A, B, C обозначены слои с различной латеральной ориентацией, а заглавные и строчные буквы соответствуют разным подрешеткам. В вюрцитной структуре периодичность слоев имеет вид AaBbAaBbAaBb...

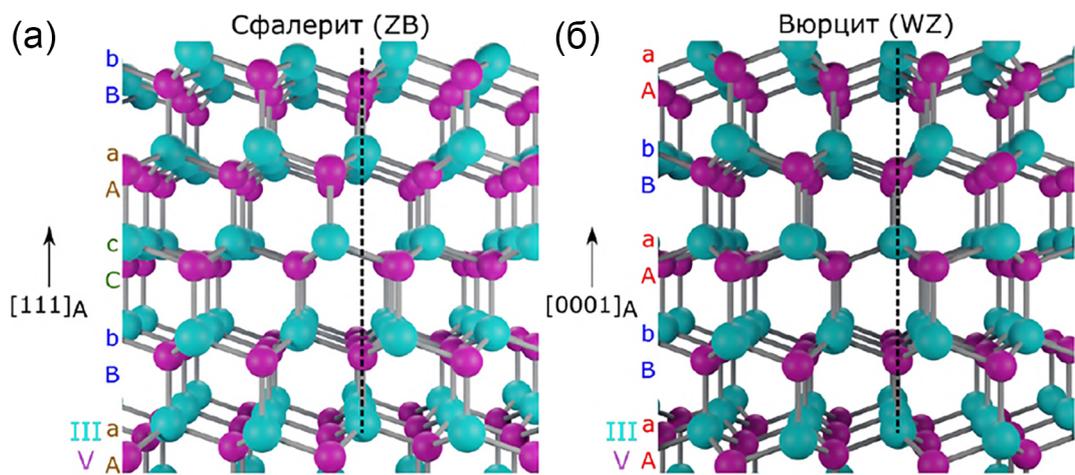


Рисунок 1.4 – Модель сфалеритной (а) и вюрцитной (б) кристаллической структуры [52].

Обе решетки имеют тетраэдрическую координацию: ближайшими соседями каждого атома являются четыре атома противоположного типа, расположенные в вершинах правильного тетраэдра. Таким образом решетки отличаются друг от друга лишь способом упаковки слоев, что является примером фазового полиморфизма. При этом совпадают 9 из 12 соседей второго порядка, ввиду чего наблюдается сходство и в строении зоны Бриллюэна [53]. Из-за влияния поверхностной энергии,  $A^{III}B^V$  материалы в форме НК, в отличие от планарных и объемных структур, могут быть синтезированы как в кубической, так и в гексагональной фазе. Инженерия кристаллической фазы является развивающимся направлением полупроводниковых исследований. Наиболее активно развиваются подходы к синтезу вюрцитных нитридных НК – GaAs, InAs, InP, GaP. Они представляют собой класс новых материалов, физические свойства которых могут отличаться от кубических аналогов ввиду иной симметрии кристалла. Также появляется но-

вый тип низкоразмерных структур, основанный на комбинации политипов внутри одного ННК. Например, гетерограница WZ-ZB в GaAs образует гетероструктуру второго типа. В работах [25, 54] рассматривается предельный случай, при котором один монослой одной фазы оказывается окруженным матрицей другой фазы, т.е. образуются кристаллические квантовые точки, которые могут использоваться в качестве источников одиночных фотонов за счет излучательной рекомбинации электронов, локализованных в сфалеритных сегментах, с дырками в вюрцитных, как показано на рис. 1.5.

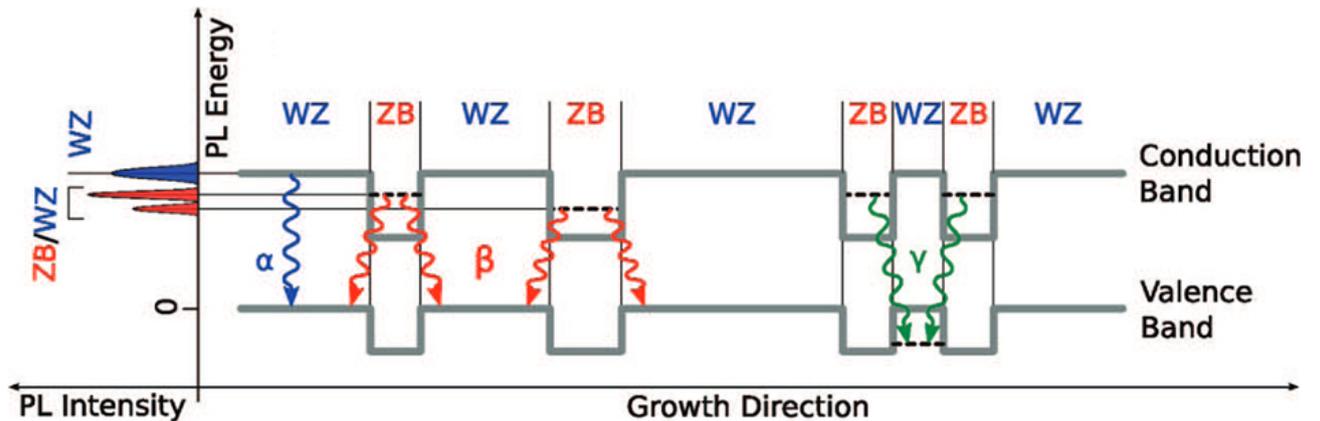


Рисунок 1.5 – Аксиальная гетероструктура, полученная чередованием кристаллической фазы ZB/WZ в GaP ННК [25].

### 1.3 Влияние поверхности на транспортные свойства ННК

Электрофизические свойства неpassивированных ННК в основном определяются поверхностными явлениями, такими как адсорбция адатомов и реконструкция. Важную роль играет эффект поверхностного закрепления (пиннинг) уровня Ферми, который заключается в его фиксации на поверхности полупроводника относительно краев разрешенных зон и связан с наличием приповерхностных состояний: собственных поверхностных уровней полупроводника, дефектов, адатомов [55]. Поверхностный уровень Ферми  $E_{FS}$  в общем случае не совпадает с объемным  $E_F$ , а его положение определяется материалом, кристаллографической ориентацией и типом обработки поверхности. На рис. 1.15 а приведены положения поверхностного уровня Ферми для различных объемных  $A^{III}B^V$  соединений [56].

Как правило, в кремнии, в III-P и III-As материалах  $E_{FS}$  фиксируется в районе центра запрещенной зоны. Исключением является InAs, в котором закрепление происходит в зоне проводимости. Поверхностные состояния индуцируют

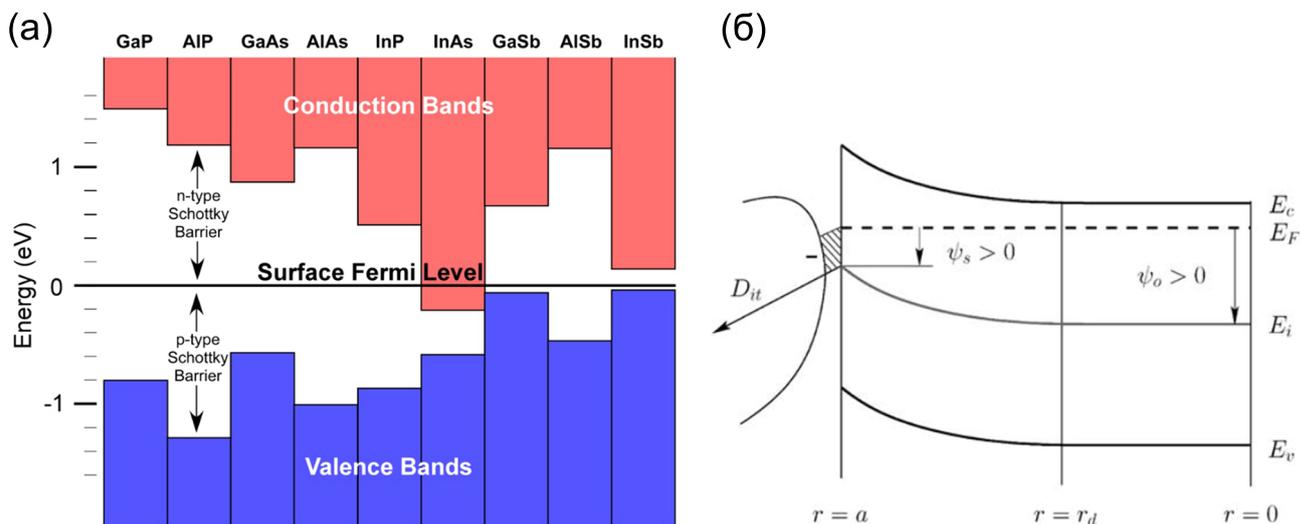


Рисунок 1.6 – (а) Положение поверхностного уровня Ферми в  $A^{III}B^V$  соединениях [56], (б) Зонная диаграмма поверхностного обеднения в сечении n-Si/SiO<sub>2</sub> ННК.

изгиб энергетических зон. В случае закрепления  $E_{FS}$  в центре  $E_g$ , это приводит к обеднению приповерхностной области, в случае InAs – к возникновению вырожденного приповерхностного n-слоя. Ввиду высокого аспектного отношения ННК можно считать, что приповерхностная область занимает большую часть их объема, из-за чего поверхностные эффекты оказывают определяющее влияние на проводимость. Так, в полупроводниках с  $E_{FS}$  в запрещенной зоне – Si, GaAs, InP – проводимость снижается из-за поверхностного обеднения – приповерхностный слой обладает высоким сопротивлением, и в проводимости участвует только ядро. Энергетическая диаграмма обеднения в сечении окисленного n-Si ННК приведена на рис. 1.6 б.

В работе [57] путем решения уравнения Пуассона было проведено вычисление радиуса канала проводимости  $r_d$ :

$$r_d = \sqrt{a^2 + \frac{2aQ_f - 2aq^2 D_{it}\psi_0}{\rho(1 + \frac{aq^2}{2\epsilon_s} D_{it})}} \quad (1.1)$$

Здесь  $a$  – радиус ННК,  $Q_f$  – поверхностный заряд,  $\psi_0$  – расстояние от объемного уровня Ферми до центра запрещенной зоны,  $D_{it}$  – плотность поверхностных состояний,  $\rho$  – плотность заряда,  $\epsilon_s$  – диэлектрическая проницаемость ННК. В случае, когда  $a < r_d$ , ННК оказывается полностью обедненным, его проводимость резко падает даже при высоком уровне легирования. Критический радиус полного обеднения  $a_{crit} = r_d$  равен:

$$a_{crit} = \frac{\varepsilon_s}{q^2 D_{it} \left( -1 + \left[ 1 + \frac{4q^2 D_{it}}{\rho \varepsilon_s} (q^2 D_{it} \psi_0 - Q_f) \right]^{1/2} \right)} \quad (1.2)$$

Непассивированные ННК GaAs с уровнем легирования  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , с учетом  $D_{it} = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , оказываются полностью обедненными уже при радиусе 100 нм и ниже. Влияние поверхностных состояний может быть сведено к минимуму путем пассивации поверхности ННК, что подтверждается оптическими и электрическими измерениями [58, 59]. На рис. 1.7 приведены данные работы [60], в которой с помощью проводящей атомно-силовой микроскопии были измерены ВАХ одиночных ННК  $p^+$ -GaAs с различной пассивацией. Было обнаружено отсутствие барьера Шоттки в случае пассивации слоем GaP, а также значительное увеличение барьера при пассивации InP. В ННК GaAs, пассивированных путем химической нитридации, плотность поверхностных состояний падает до  $D_{it} = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  [59], а критический радиус полного обеднения уменьшается до 30-40 нм.

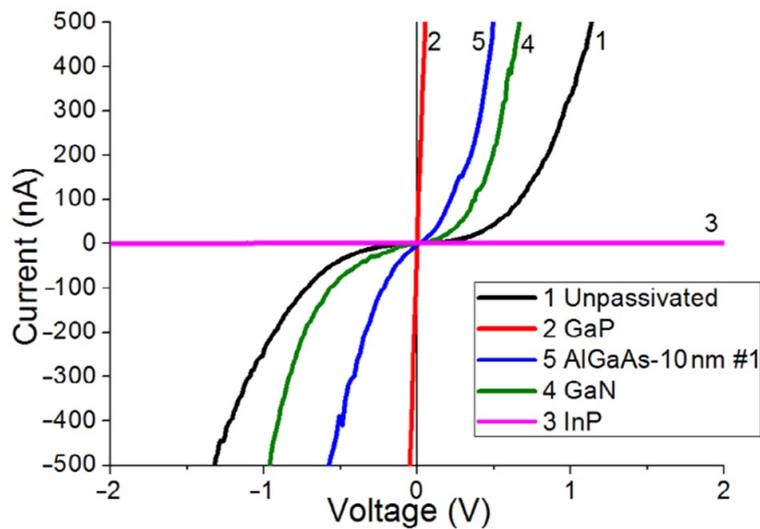


Рисунок 1.7 – Вольтамперные характеристики одиночных ННК GaAs с разными пассивирующими покрытиями [60].

## 1.4 Оптоэлектронные и фотовольтаические свойства

Прямозонные ННК перспективны для оптоэлектронных устройств – светодиодов, лазеров, источников одиночных фотонов. Как уже отмечалось, релаксация деформаций на поверхности позволяет свести к минимуму образование дефектов из-за решеточного рассогласования слоев активной области с подложкой

и между собой [17, 18, 61] в то время как в планарных структурах это рассогласование может приводить к возникновению центров безызлучательной рекомбинации – дислокаций, трещин и точечных дефектов, что особенно характерно для сильно рассогласованных эпитаксиальных систем, таких как InAs/GaAs [62, 63]. В ННК, в частности, возможна реализация более высокого состава In в радиальных квантовых ямах InGaN без появления дефектов и сегрегации индия [64–66], что перспективно для разработки светодиодов желтого и красного диапазона спектра. Еще одним следствием геометрии радиально-гетероструктурированных ННК является увеличение светоизлучающей площади в десятки раз по сравнению с планарными СИД [67]. В работе [68] продемонстрирован рост высокоэффективных GaN/InGaN ННК с различным составом по индию на аморфной подложке из стекла – дешевой, прозрачной и масштабируемой альтернативе кристаллическим подложкам. Эти результаты говорят о перспективах скорого появления промышленных ННК-светодиодов и дисплеев.

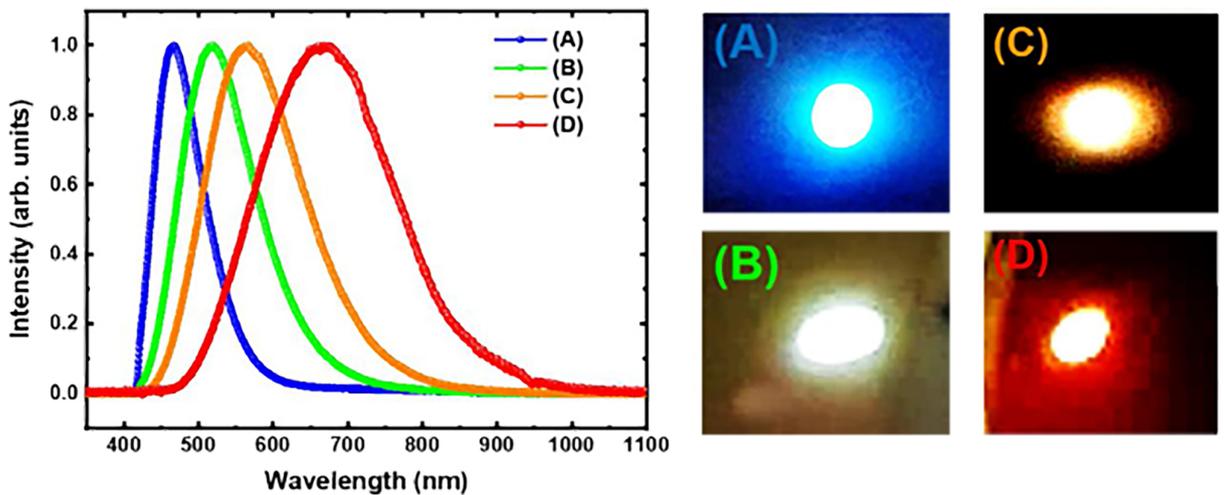


Рисунок 1.8 – Спектры фотолюминесценции от массива ННК с радиальной сверхрешеткой GaN/InGaN с различным содержанием индия, полученные при комнатной температуре. На вставках показаны фотографии массивов при мощности накачки 11 мВт.

Широкозонные нанопровода обладают волноводными свойствами и перспективны в качестве элементов интегральной нанофотоники. Особый интерес представляют ННК фосфида галлия, обладающие одним из самых широких диапазонов прозрачности (0,5-11 мкм) среди  $A^{III}B^V$  соединений, а также высокими значениями нелинейного показателя преломления и хорошей теплопроводностью. На их основе разрабатываются генераторы второй гармоники [69] и волноводы [70] (см. рис. 1.9).

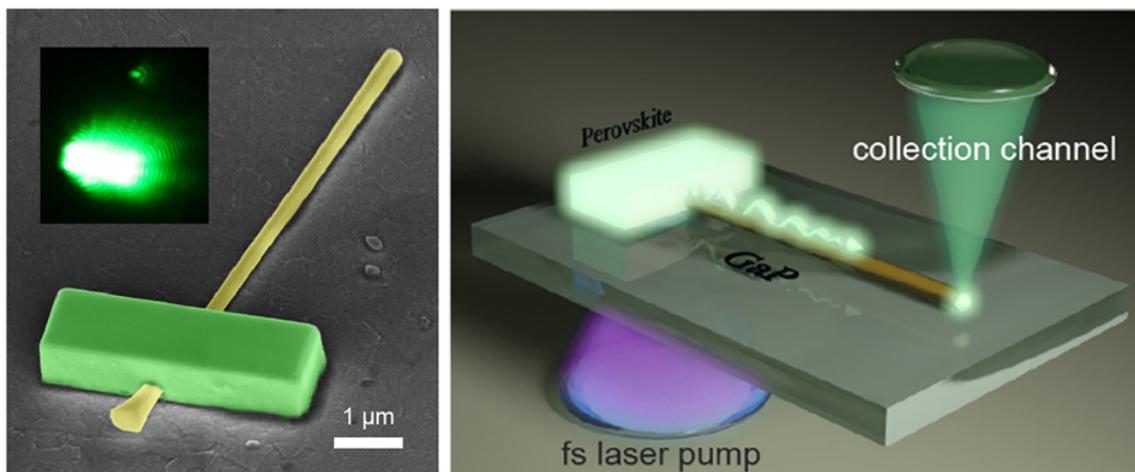


Рисунок 1.9 – РЭМ изображение (слева) и схема (справа) фотонного устройства, состоящего из перовскитного излучателя и волновода из НК GaP.

Геометрия НК дает потенциальные преимущества и для приложений фотовольтаики. Солнечные элементы на базе нанопроводов являются в перспективе более экономически выгодными, чем планарные. Синтез бездефектных  $A^{III}B^V$  НК на кремнии позволит сэкономить на  $A^{III}B^V$  подложке, которая вносит основной вклад в стоимость всего устройства. Кроме того, для НК характерен эффект наноконцентрации [71], который заключается в том, что сечение поглощения на порядок превосходит физическую площадь сечения кристалла. С учетом этого, массив цилиндрических нанопроводов с диаметром  $d$  и расстоянием между соседями  $p$ , содержащий в  $f = 4p^2/(\pi d^2)$  раз меньший объем полупроводникового материала, чем планарный солнечный элемент той же толщины, поглощает такое же количество падающего излучения. При этом уменьшение объема приводит и к уменьшению числа объемных центров безызлучательной рекомбинации.

На сегодняшний день солнечные элементы на базе НК InP достигли КПД 17,8% с током короткого замыкания 29,3  $\text{mA}/\text{cm}^2$  и напряжением холостого хода 0,765 В [72]. Однопереходные СЭ на НК GaAs показывают эффективность соответственно 15.3% [73]. Перспективным направлением является разработка тандемных устройств, состоящих из массива НК, выращенного на планарном солнечном элементе [74]. Недавно были представлены первые многопереходные СЭ на основе НК GaInP/InP/InAsP, показавшие эффективность 11% [75] (см. рис. 1.10)

Дальнейшее развитие предполагает максимизацию поглощающей способности массива с целью оптимизации тока короткого замыкания, а также оптимизацию внешней радиационной эффективности. Недостатком нынешнего поколения НК СЭ является их относительно низкая внутренняя излучательная эффек-

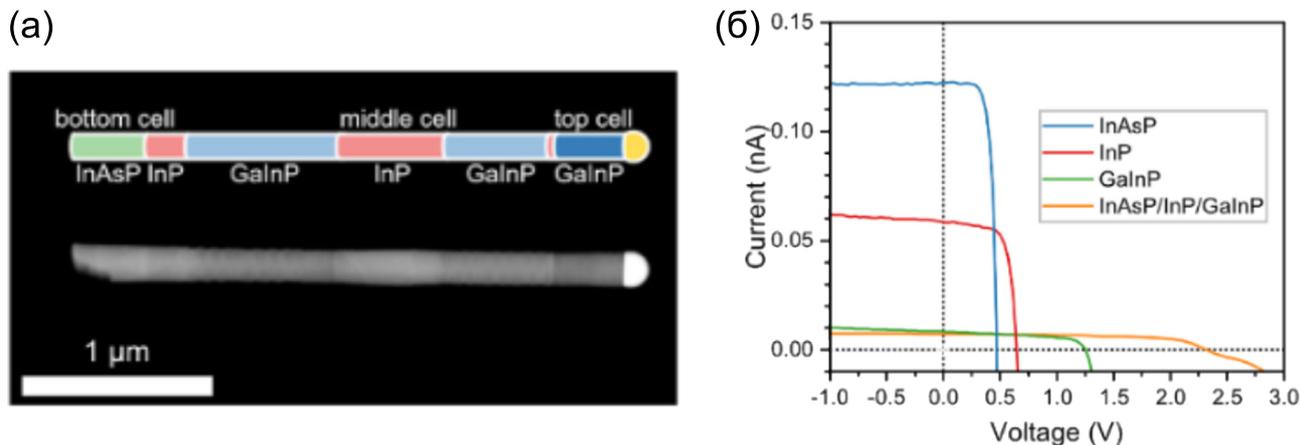


Рисунок 1.10 – (а) РЭМ изображение, (б) Вольтамперные характеристики трех-переходного СЭ на ННК GaInP/InP/InAsP [75].

тивность. Время жизни неосновных носителей в объемной двойной гетероструктуре GaAs/InGaP составляет до 14 нс [76], а внутренняя излучательная эффективность в двойной гетероструктуре GaAs/AlGaAs – 99,7% [77]. В то же время, максимальное зарегистрированное время жизни неосновных носителей в синтезированном сверху-вниз ННК InGaAs/InP диаметром 275 нм в настоящее время ограничено 22,8 нс [78], что на три порядка меньше, чем у их планарных аналогов.

## 1.5 Механические свойства

Исследование механических свойств нитевидных нанокристаллов важно с точки зрения разработки технологий для их интеграции в электромеханические наноустройства. Известно, что геометрия и размерность кристалла могут оказывать на его механические характеристики высокое влияние. В частности, повышение аспектного отношения в сочетании с понижением размерности приводит к значительному увеличению механической прочности. Так, еще в 1924 году было показано, что микроразмерные металлические нити Pb, Sb, Bi, Au, Ag, Cu, Fe, Sn, Tl, Cd, Co, Ga обладают большей гибкостью и прочностью на растяжение, чем провода обычного размера [79], в результате они стали использоваться в качестве упрочняющей компоненты различных композитных материалов [80]. Феномен упрочнения справедлив для разных типов материалов, недавно он даже был продемонстрирован для нитевидных кристаллов льда: нити диаметром 0,8-1 мкм выдерживали изгибные деформации до 10,9%, что на порядки превосходит прочность объемного льда [81].

Повышенная прочность характерна и для полупроводниковых ННК, что подтверждается как теоретическими работами, так и многочисленными экспериментами, суть которых, как правило, сводится к фиксации одиночного нанопровода с помощью некоторых микромеханических зажимов с последующим одноосным растяжением либо деформацией изгиба и одновременным контролем в оптический микроскоп, РЭМ, ПЭМ или АСМ. Так, было показано, что ННК Ge радиусом 20-80 нм выдерживают механические напряжения до 15 ГПа (чему соответствует деформация в 13,4%) [82], ННК InAs – до 5 ГПа (10%) [83], ННК Si – до 20 ГПа (16%) при эпитаксиальном росте и 5 ГПа (4%) при синтезе путем травления объемного материала сверху-вниз [84] – см. рис. 1.11.

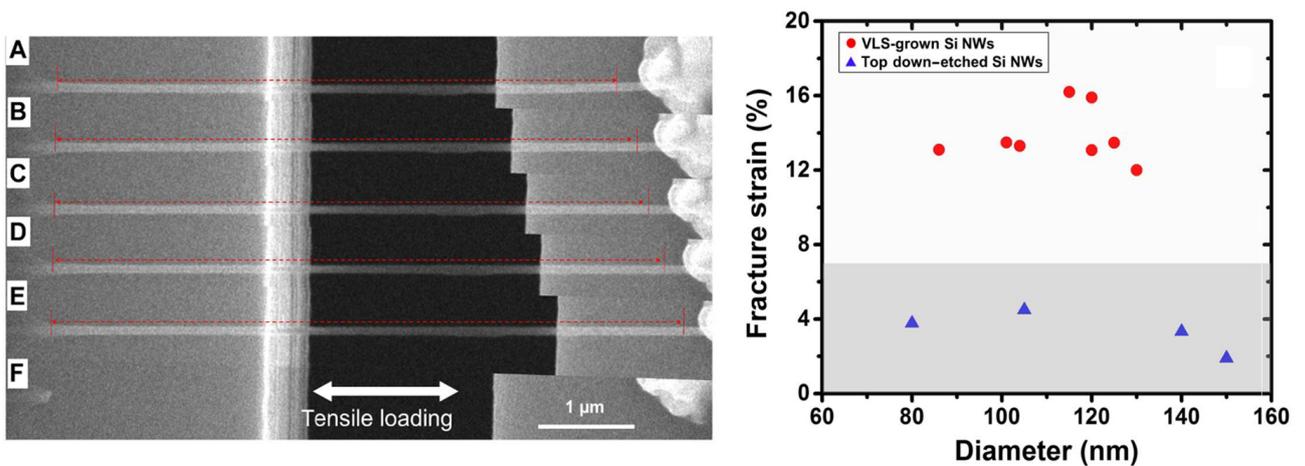


Рисунок 1.11 – Измерение прочности на разрыв кремниевого ННК, проведенное в работе [84]. Слева – РЭМ изображения, полученные при последовательном увеличении растяжения, справа – уровень критической деформации в зависимости от диаметра ННК.

В то же время, измерение прочностных характеристик эпитаксиальных кремниевых пластин толщиной 30 мкм показало, что критические напряжения не превышают 0,8 ГПа [85], т.е. на порядок меньше, чем у ННК. Для описания максимально допустимых латеральных механических напряжений  $\sigma_{max}$  в ННК с закрепленными торцами с учетом аксиальных и изгибных деформаций можно использовать следующее выражение:

$$\sigma_{max} = \frac{T}{\pi R^2} + ER \left| \frac{d^2 w}{dx^2} \right|_{x=L/2}, \quad (1.3)$$

где  $T$  – деформация растяжения,  $R$  – радиус ННК,  $E$  – модуль Юнга,  $w$  – боковое отклонение,  $x$  – координата вдоль ННК. С увеличением диаметра прочность снижается, постепенно приближаясь к прочности объемного материала. Однако, как будет показано в последующих главах, ННК фосфида галлия (GaP), сохраняют

высокую прочность даже при латеральных размерах 150-200 нм, выдерживая 5% деформации.

## 1.6 Упругие деформации как инструмент управления свойствами ННК

Исключительная прочность нанопроводов представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес. Фундаментальный интерес заключается в их использовании в качестве модельного объекта для исследования энергетической структуры полупроводниковых материалов при экстремальных деформациях; прикладной – в оптимизации физических свойств полупроводниковых приборов с помощью механических напряжений – это направление исследований получило название стрейнтроника (англ. straintronics) [28]. Известно, что упругая деформация приводит к изменению параметра решетки, а также может приводить к изменению симметрии кристалла. Так, при одноосном растяжении сфалеритного ННК вдоль направления (111), кубическая симметрия, строго говоря, понижается до ромбоэдрической. Сильные упругие деформации открывают возможности для инженерии зонной структуры – контролируемого изменения величины запрещенной зоны, снятия долиного вырождения, управления прямозонностью.

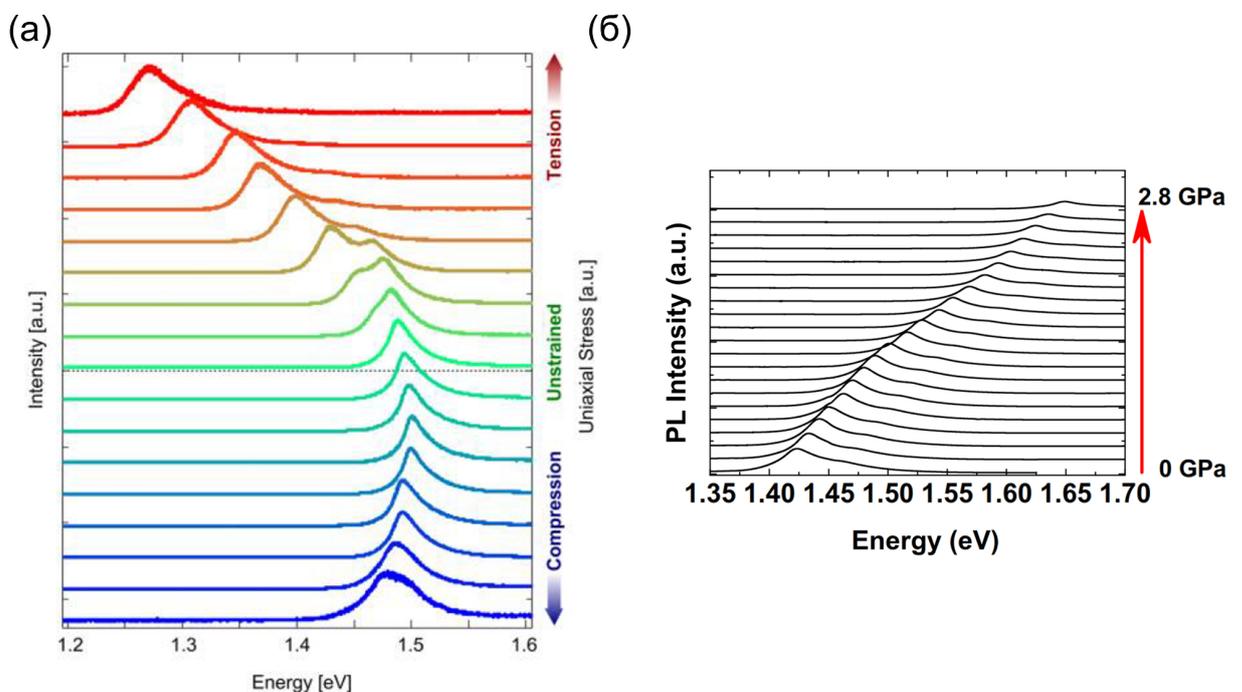


Рисунок 1.12 – Управление длиной волны фотолюминесценции ННК GaAs [29] (а) и InP [86] (б) с помощью деформаций.

Изменения в зонной структуре индуцируют изменения оптических и электрофизических свойств материала. Идея использовать напряженные слои для управления эффективной массой для уменьшения порогового тока лазерных структур была экспериментально и теоретически исследована еще в работах конца 1980-х годов [87–89]. Повышенная прочность ННК позволяет еще больше модулировать полупроводниковые свойства за счет приложения сверхвысоких деформаций, недоступных в планарной геометрии, что может найти технологические применения в тензорезистивных датчиках и перестраиваемой оптоэлектронике. Так, на рис. 1.12 а показана возможность управления фотолюминесценцией одноосно-деформированных ННК GaAs в пределах 290 мэВ [29]. Аналогичный результат для InP был получен в работе [86] – см. рис. 1.12 б. Также была показана возможность уменьшения величины запрещенной зоны на 40% в ННК GaAs с оболочкой InGaAs благодаря возникающим из-за решеточного рассогласования упругим напряжениям – это может быть перспективно для телекоммуникационных применений [90]. Отдельный интерес представляют напряженные вюрцитные  $A^{III}B^V$  материалы, характеризующиеся более сложным строением зоны проводимости. Вюрцитный арсенид галлия при одноосном сжатии испытывает переход к непрямой зонной структуре: дно «темной» подзоны  $\Gamma_8^c$  оказывается ниже по энергии, чем дно «светлой» подзоны  $\Gamma_7^c$ , что приводит к падению эффективности фотолюминесценции [30] (см. рис. 1.13).

Вюрцитные ННК, такие как ZnO и GaN, обладают выраженными пьезоэлектрическими свойствами. На их основе разрабатываются пьезоэлектрические наногенераторы (ПЭНГ) – источники энергии нового типа, перспективные для питания автономных микроразмерных устройств, а также носимой электроники [91, 92]. Идея ПЭНГ заключается в сборе рассеиваемой в окружающей среде в виде механических напряжений и колебаний энергии, производимой, например, любым источником звука или любым движущимся по земле объектом, и ее преобразовании в электрическую с помощью пьезоэффекта. Данная концепция в литературе называется энергетическим харвестингом (англ. energy harvesting). Изначально эффект генерации пьезоэлектрического тока был показан при деформации одиночных вюрцитных ННК ZnO [91] зондом атомно-силового микроскопа. Позднее была предложена схема ПЭНГ, приведенная на рис. 1.14, в которой к выращенному на проводящей подложке вертикальному массиву ННК создан подвижный верхний электрический контакт. Внешние деформации – ветер, звуковые вибрации, механические воздействия и т.п. – передаются на этот контакт,

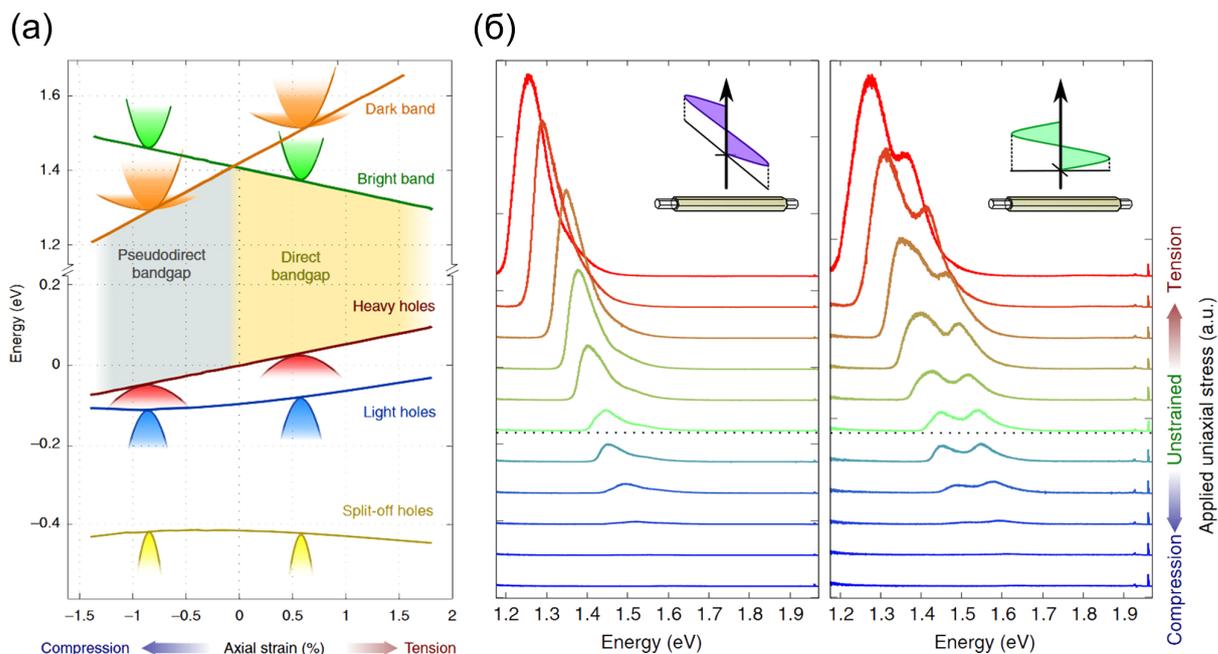


Рисунок 1.13 – (а) Зонная диаграмма перехода вюрцитного GaAs в непрямозонное состояние при сжатии вдоль (111), (б) Модуляция интенсивности и положения пика ФЛ при одноосных деформациях [30].

тем самым создавая периодические упругие напряжения в массиве ННК. В результате из-за пьезоэффекта в цепи возникают токи и напряжения, которые могут через диодный мост быть замкнуты на полезную нагрузку. Мощность  $P$  ПЭНГ, содержащего активную область с толщиной  $z$ , площадью  $A$  и плотностью пьезоэлектрических зарядов  $\sigma_p$ , замкнутого на нагрузку  $R$ , имеет вид:

$$P = \left( \frac{z\sigma_p}{R\varepsilon} e^{-\frac{zt}{RA\varepsilon}} \right)^2 R. \quad (1.4)$$

ННК ZnO долгое время оставались основным материалом для ПЭНГ ввиду относительно высоких значений пьезоэлектрических коэффициентов, высокой степени технологической интеграции и биосовместимости оксида цинка. ПЭНГ на основе ННК ZnO, предложенный в работе [93], обладает выходным напряжением  $U = 2,03$  В, выходным током  $I = 107$  нА, и мощностью  $P = 11$  мВт/см<sup>3</sup>.

Дальнейшие исследования в области энергетического харвестинга были посвящены разработке гибридных наногенераторов, объединяющих пьезоэффект с другими механизмами генерации – трибоэлектрическим [94], фотовольтаическим [95] или пирозлектрическим [96], причем для упрощения конструкции необходимо, чтобы оба механизма были реализованы в едином слое. Использование нескольких механизмов генерации необходимо для увеличения выходной мощно-

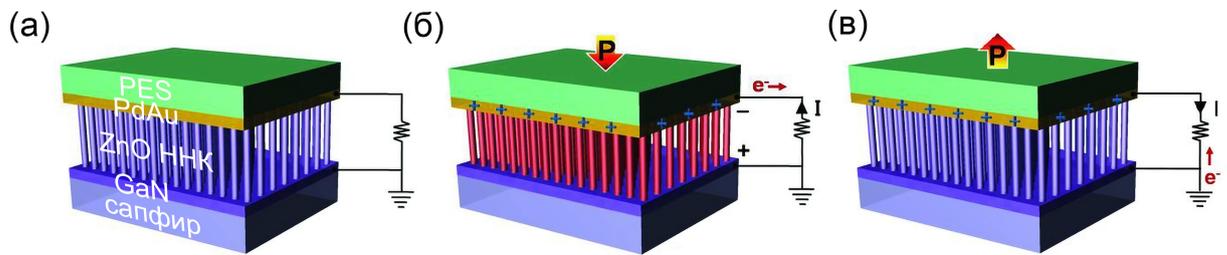


Рисунок 1.14 – Пьезоэлектрический наногенератор на основе массива НКК ZnO.

сти. Широкозонный оксид цинка сам по себе обладает низкой эффективностью фотопреобразования, и поэтому не подходит на роль материала гибридного генератора. В то же время, как отмечалось выше, солнечные элементы на основе GaAs и InP НКК уже обладают эффективностью 15,3 и 17,8% [72, 73]. При этом, для вюрцитных GaAs нанопроводов предсказаны высокие пьезоэлектрические коэффициенты [97], что обуславливает их перспективность в качестве материала активной области гибридного наногенератора. Однако, подробное экспериментальное изучение пьезоэлектрических и фотовольтаических свойств отдельных НКК GaAs по-прежнему является актуальной задачей.

## 1.7 Способы создания деформаций в НКК

С учетом повышенного исследовательского интереса к напряженным НКК, на сегодняшний день в литературе развиты несколько экспериментальных подходов к созданию в них упругих деформаций. В работах [29–31] одноосные деформации в одиночных НКК были осуществлены с помощью микромеханических устройств, созданных с помощью комбинации методов электронной литографии и селективного травления на гибких металлических подложках – см. рис. 1.15 а. В результате такой подготовки, концы НКК оказываются зафиксированными в металлических зажимах, а его середина – в подвешенном состоянии. Подложка с зажатым НКК затем помещается в механизм трехточечного изгиба. Одноосная деформация сжатия и растяжения НКК создается путем изгиба подложки соответственно вогнутым или выпуклым образом. Индуцированная деформация может считаться одноосной – изгибом нанопровода можно пренебречь ввиду малости его размеров по сравнению с радиусом закругления подложки. С использованием данного метода в работе [29] были созданы контролируемые одноосные деформации в диапазоне от -1,5 до +3,5%. Похожая методика использовалась также в работе [98], где было создано одноосное растяжение НКК GaP с напряжением

до 5 ГПа. Метод микромеханических зажимов позволяет создавать контролируемые деформации, однако требует большого количества постростовых мероприятий для фиксации ННК.

Другой подход, предложенный в работе [99], заключается в использовании предварительно растянутой эластичной полимерной мембраны, на которую осаждается массив ННК. Далее мембрана релаксирует, сжимается и тянет за собой нанопровода под действием сил ван дер Ваальса, заставляя их изгибаться и образовывать волнистые формы – см. рис. 1.15 б. Данный метод позволяет быстро получить неконтролируемо-напряженный массив с уровнем деформаций в отдельных кристаллах до 3.5% [100] и лучше всего подходит для длинных (до сотен мкм) кристаллов, синтезированных с помощью ГФЭ.

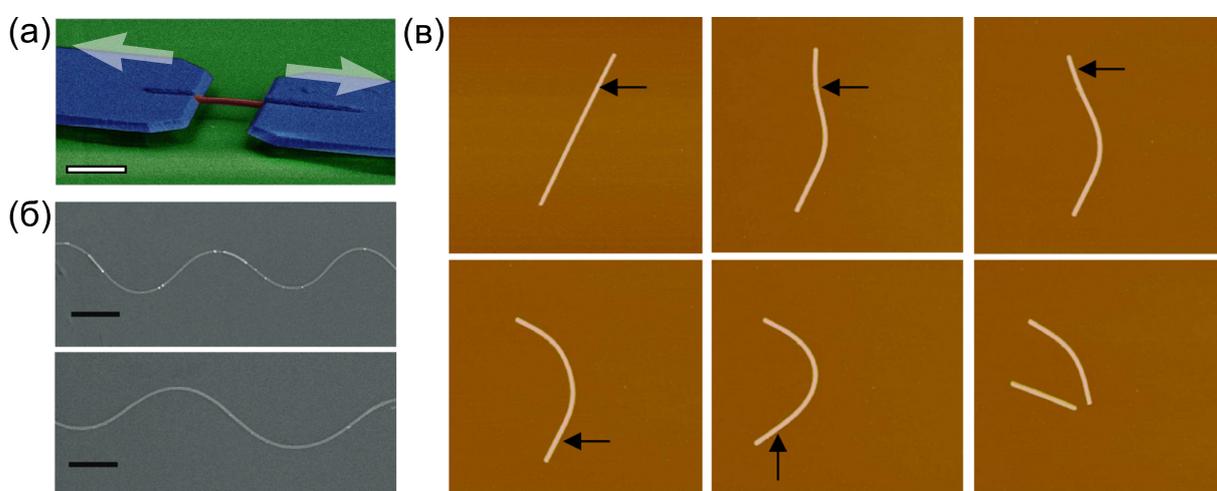


Рисунок 1.15 – Различные подходы к деформации ННК: (а) Растяжение ННК, закрепленного в микромеханических зажимах (РЭМ изображение) [30], (б) Изгиб ННК под действием сил ван дер Ваальса при релаксации напряжений эластомерной подложки (РЭМ изображение) [99], (в) Результат последовательного латерального воздействия на ННК зондом атомно-силового микроскопа, повлекшего его изгиб и разрушение (серия АСМ изображений размером 5х5 мкм) [101]. Полоски масштаба на рис (а) и (б) соответствуют длине 1 мкм.

Наконец, деформация наноструктур может быть осуществлена зондовыми методами. В ряде работ [101–104] была показана возможность изгиба планаризованных (т.е. горизонтально распределенных на вспомогательной подложке) ННК путем прецизионных наноманипуляций зондом атомно-силового микроскопа (АСМ). Под действием сил ван дер Ваальса кристаллы сохраняют напряженное состояние и после удаления зонда – см. рис. 1.15 в. Данный подход не требует постростовой обработки, позволяя в то же время контролировать уровень деформации с высокой точностью, и производить ее быструю количественную оценку через измерение топографии поверхности сразу же после изгиба. Зондовые ме-

тоды позволяют деформировать не только горизонтальные, но и вертикальные ННК, без их отделения от ростовой подложки. Так, в работах [105, 106] были исследованы упругие свойства ZnO и Si ННК. Преимуществом зондовых методов является потенциальная возможность исследования, наряду с чисто механическими, электромеханических свойств деформированных ННК: проводящая АСМ использует зонд в качестве верхнего электрического контакта, а ростовую подложку – в качестве нижнего. С помощью АСМ в работе [107] были получены вольтамперные характеристики отдельных вертикальных ННК GaAs, но влияние деформации не было исследовано.

## 1.8 Выводы

Современный уровень развития эпитаксиальных технологий позволяет предположить в скором времени изменение подхода к технологии производства 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 нанофотоники, 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. В настоящей работе исследуются оптические и транспортные свойства напряженных ННК GaAs, InGaAs и GaP.

## ГЛАВА 2 Экспериментальные методы исследования

Представленные в диссертации исследования носят в первую очередь экспериментальный характер. Для контролируемой деформации ННК и изучения их электрофизических свойств применялись различные режимы атомно-силовой микроскопии. Оптические свойства напряженных ННК исследовались с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. В настоящей главе приведено описание физических принципов применяемых экспериментальных методов.

### 2.1 Атомно-силовая микроскопия

Ключевой используемой экспериментальной методикой является атомно-силовая микроскопия (АСМ, англ. atomic force microscopy, AFM). Она объединяет в себе комплекс методов, позволяющих количественно исследовать локальные морфологические и электрофизические свойства поверхностей и сколов твердых тел с высоким (до атомарного) пространственным разрешением и на сегодняшний день является важнейшим инструментом экспериментального исследования наноструктур [108]. Метод АСМ основан на регистрации межатомного взаимодействия наноразмерного твердотельного зонда с поверхностью образца. В работе использовались несколько режимов АСМ. Для определения топографии поверхности образцов использовалась традиционная полуконтактная АСМ. Для формирования электрического контакта к вертикальным ННК использовалась оригинальная методика, основанная на режиме постоянной высоты. Для исследования электрофизических свойств ННК применялась проводящая АСМ (англ. conductive AFM, c-AFM). Для картирования локальной работы выхода ННК использовалась сканирующая микроскопия зонда Кельвина (Кельвин-зонд микроскопия, КЗМ; англ. Kelvin probe force microscopy, KPFM). Для создания контролируемых деформаций в вертикальных и горизонтальных ННК использовался режим наноманипуляций. Физические принципы применяемых в работе зондовых методик кратко рассмотрены ниже, более подробное описание приведено в работах [109–111].

Ключевыми элементами атомно-силового микроскопа являются:

1. Наноразмерный зонд. Наиболее распространенным типом зонда АСМ является практически атомарно-острая игла, полученная на конце упругой консоли

(кантилевера) из кремния или нитрида кремния с помощью анизотропного травления [112, 113]. Модели зондов, предназначенные для проведения токовых измерений, покрывают проводящим покрытием (Au, Pt,  $W_2C$ ). Типичный радиус закругления острия иглы варьируется от 3-10 нм (без проводящего покрытия) до 30-100 нм (с проводящим покрытием). В зависимости от режима сканирования, сила взаимодействия зонда с поверхностью образца может составлять от единиц пиконьютонов до десятков микроньютонов. При исследовании свойств твердых тел силовое взаимодействие в АСМ чаще всего является неразрушающим. В то же время, существуют специально разработанные методики зондовой литографии [114–116], позволяющие производить контролируемую локальную модификацию топографии и электрофизических характеристик поверхности.

2. Система перемещения зонда относительно образца. Чаще всего она основана на пьезоэлектрическом сканере, который в простейшем случае представляет собой пьезокерамическую трубку со сплошным внутренним и несколькими внешними электродами – схема сечения сканера приведена на рис. 2.1 а. Сканер располагается в основании предметного столика микроскопа (в некоторых моделях АСМ – в основании держателя зонда). При подаче электрического напряжения на электроды сканера он изменяет свои линейные размеры под действием обратного пьезоэффекта, уравнение которого имеет вид:  $u_{ij} = d_{ijk}E_k$ , где  $u_{ij}$  – тензор деформаций,  $E_k$  – компоненты электрического поля,  $d_{ijk}$  – компоненты тензора пьезоэлектрических коэффициентов. Для пьезокерамик отличными от нуля являются три коэффициента  $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{15}$ , характеризующие продольные, поперечные (по отношению к вектору поляризации) и сдвиговые деформации. Величина  $d_{31}$  обычно составляет единицы  $\text{Å}/\text{В}$  [117]. При подаче напряжения  $V_z$  на внутренний электрод происходит сокращение или, в зависимости от полярности напряжения, удлинение трубки на величину  $\Delta L = d_{31}V_zL/t$ , что позволяет контролировать расстояние  $Z$  между острием зонда и поверхностью образца в пределах нескольких мкм с точностью до  $0.1 \text{ Å}$ . Подача противофазных напряжений  $V_{\pm}$  на внешние электроды сканера приводит к его изгибу, что используется для перемещения острия зонда на  $\Delta X = (V_+ - V_-)d_{31}L/2t$  в плоскости поверхности образца XY ( $L$  и  $t$  – длина и толщина трубки). Подача пилообразного напряжения на боковые электроды позволяет проводить сканирование поверхности в области от  $1 \times 1 \text{ нм}$  до  $100 \times 100 \text{ мкм}$ .

3. Система регистрации взаимодействия зонда с образцом. Эта система необходима для получения АСМ изображения и обычно основана на регистрации малых изгибов кантилевера, возникающих в результате силового взаимодействия между острием иглы и атомами поверхности. Это взаимодействие описывается потенциалом Леннарда-Джонса, зонд испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых, а минимуму энергии  $U_0$  соответствует равновесное расстояние  $r_0$ :

$$U(r) = U_0 \left( \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right) \quad (2.1)$$

Для регистрации сил притяжения и отталкивания используется оптическая схема, показанная на рис. 2.1. Тыльная сторона кантилевера освещается сфокусированным лазерным лучом, который при отражении от его поверхности попадает в центр четырехсекционного фотодиода. Деформации кантилевера, возникающие в процессе сканирования из-за взаимодействия с поверхностью образца, приводят к отклонению лазерного пятна на фотодиоде и появлению разностных фототоков. Вертикальное отклонение лазерного пятна от центра фотодиода свидетельствует об изгибе консоли, горизонтальное – о ее скручивании под действием латеральных сил (см. рис. 2.1 в).

Количественная характеристика деформаций кантилевера осуществляется путем измерения разностных токов с различных секций фотодиода, которые используются в качестве входного параметра в петле обратной связи. Система обратной связи АСМ обеспечивает поддержание силы взаимодействия зонда с образцом в процессе сканирования на постоянном уровне, заданном оператором. Упрощенная схема петли обратной связи приведена на рис. 2.1 а. В простейшем случае сигналом обратной связи является разность токов от верхних и нижних секций фотодиода  $\delta I_z$  пропорциональная изгибу консоли. Такой режим сканирования называется контактным, поскольку во время сканирования механический контакт острия зонда с поверхностью образца непрерывен. Контактный режим подходит для исследования топографии твердых материалов, а также применяется в контактной нанолитографии [118] и в электрических измерениях [119]. К его недостаткам можно отнести быстрый износ острия зонда, повышенную вероятность непреднамеренного локального повреждения поверхности образца и невозможность исследования материалов с высокой адгезией, например полимеров и биологических образцов. По этой причине более распространен полу-

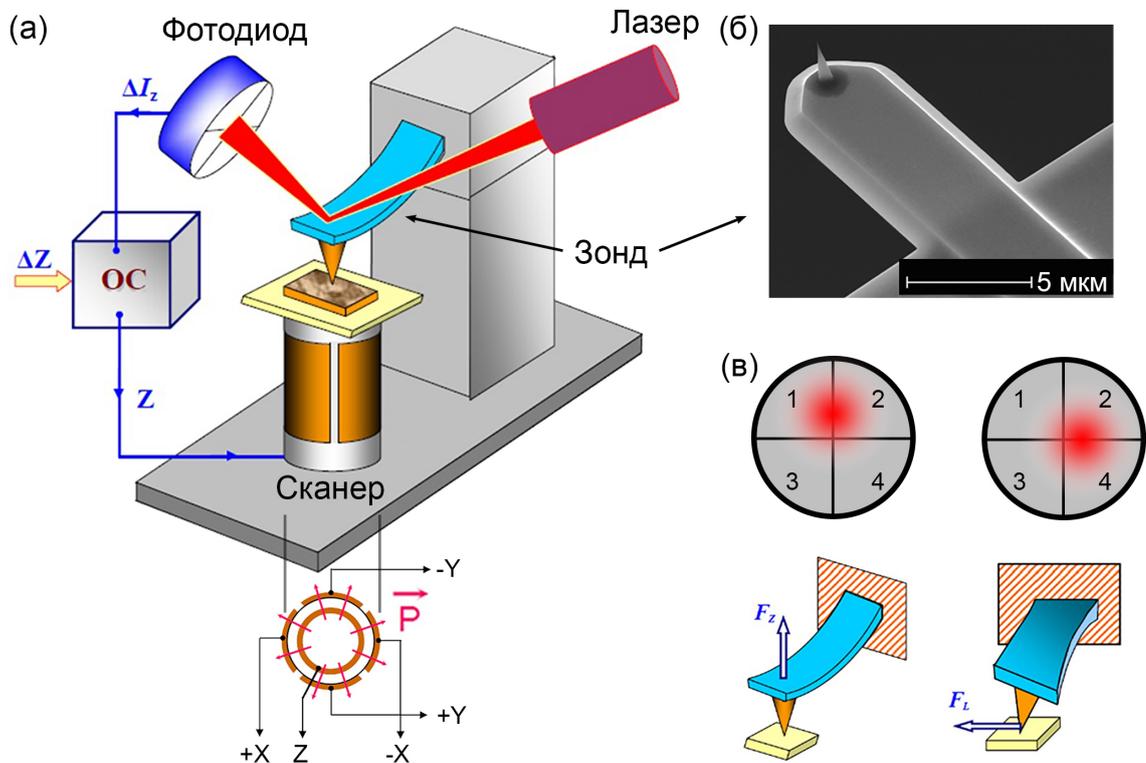


Рисунок 2.1 – (а) Общая схема устройства АСМ и пьезоэлектрического сканера [109], (б) РЭМ изображение типичного зонда АСМ, (в) схема отклонения положения лазерного пятна на фотодиоде в результате малых деформаций кантилевера – изгиба и скручивания.

контактный режим, в котором кантилевер зонда с помощью пьезоэлектрического вибратора приводится в колебательное движение на резонансной частоте  $\omega$  с заданной амплитудой  $A_0$ . Амплитуда колебаний, вычисляемая по разностным фототокам, выступает в качестве сигнала обратной связи: при приближении зонда к поверхности возникает прерывистый контакт, амплитуда снижается и во время сканирования обычно поддерживается на уровне  $0,5 \cdot A_0$ . Полуcontactный режим позволяет снизить механическое влияние зонда на образец, продлить срок службы зонда, исследовать материалы с малой механической жесткостью или высокой адгезией [120], в том числе биологические [121], а также отдельные планаризованные наноструктуры (углеродные нанотрубки [122], нитевидные нанокристаллы [123]), связанные с подложкой относительно слабыми силами ван дер Ваальса. В частности, полуcontactный режим используется в последующих главах для исследования топографии планаризованных, то есть горизонтальных, ННК.

Процесс сканирования в АСМ устроен следующим образом: сканер перемещает острие зонда относительно поверхности образца путем подачи пилообразного напряжения на внешние электроды. Сила взаимодействия зонда с поверхностью поддерживается на постоянном уровне с помощью системы обратной связи

путем подачи напряжения на внутренний электрод сканера. Зависимость напряжения от координат в плоскости сканирования записывается в память, и с учетом известного пьезоэлектрического коэффициента сканера  $d_{31}$  пересчитывается в рельеф поверхности. Преимуществом АСМ топографии перед РЭМ изображением является получение количественных данных, отражающих шероховатость поверхности образца и распределение его микрорельефа. АСМ является распространенным методом для количественного анализа морфологии структур пониженной размерности – квантовых точек и отдельных горизонтальных ННК – поскольку позволяет точно определить их аспектное отношение и статистическое распределение по размерам.

В определенных случаях более подходящим оказывается режим сканирования на постоянной высоте, в котором петля обратной связи намеренно разомкнута. В этом режиме зонд движется на постоянной высоте над плоскостью сканирования, не реагируя на топографические особенности образца. При этом из-за рельефа образца сила взаимодействия зонда с поверхностью непостоянна, что может быть использовано в экспериментах по деформации наноструктур. Встретив препятствие в виде локального повышения высоты, зонд продолжает прямолинейное латеральное движение, несмотря на резкое увеличение силы взаимодействия с поверхностью. Режим постоянной высоты удобно применять для наноманипуляций – манипулирования наноструктурами, связанными с подложкой слабыми (ван дер Ваальсовскими, капиллярными, электростатическими) силами, например наночастицами и ННК. Для перемещения наночастиц может применяться режим электростатической наноманипуляции, предложенный в работе [124]. Заряженный зонд, приведенный в контакт с наночастицей, захватывает ее с помощью кулоновских сил, переносит на необходимое место и отпускает путем приложения напряжения противоположного знака. Передвижение или изгиб ННК может осуществляться чисто механически, путем смещения острия зонда в направлении, перпендикулярном оси ННК. Эффективность наноманипуляции повышается при использовании жесткого кантилевера и повышенном давлении острия на поверхность.

## 2.2 Проводящая атомно-силовая микроскопия

АСМ позволяет исследовать локальные электрофизические свойства образца. Для этого применяются зонды с проводящим покрытием, которые выполняют функцию наноразмерного электрода. Одновременно с регистрацией топографии

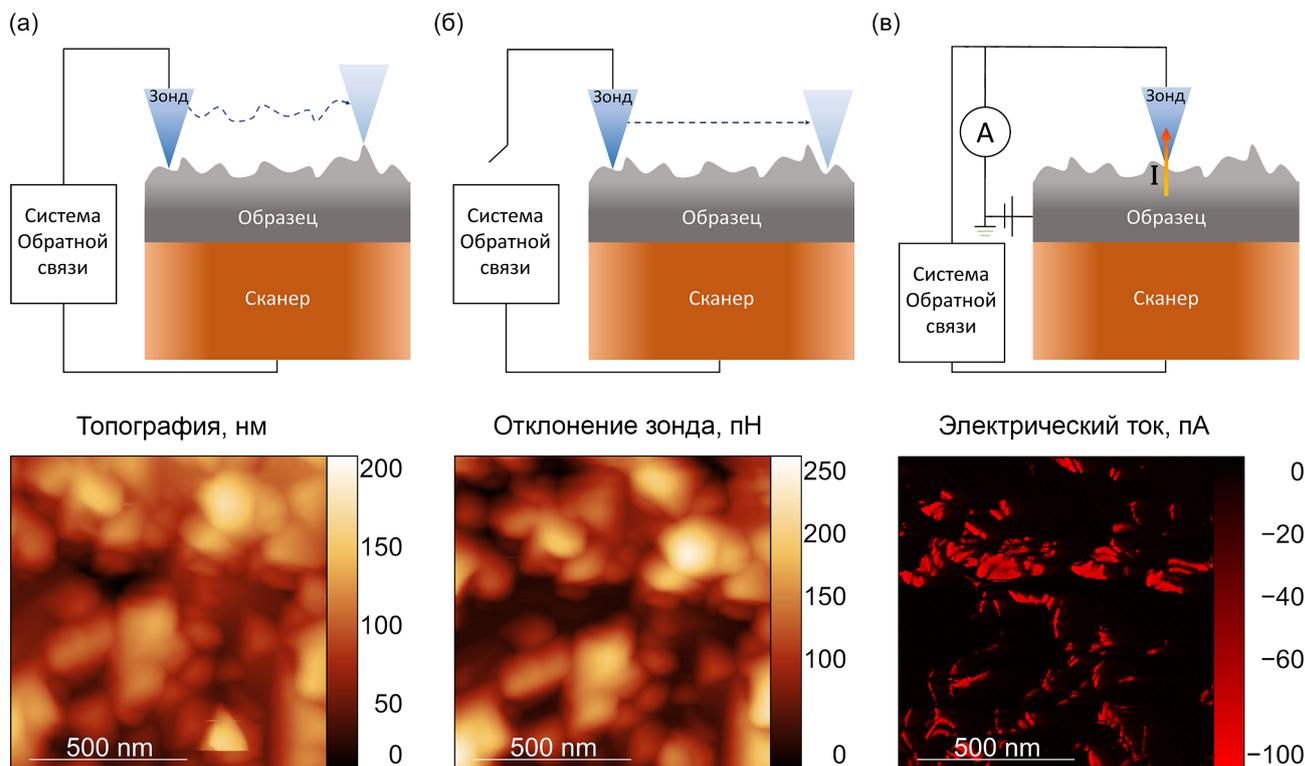


Рисунок 2.2 – (а) Схема метода постоянной силы и полученный этим методом скан топографии поверхности, (б) схема метода постоянной высоты и полученный этим методом скан изгиба кантилевера, (в) схема метода проводящей АСМ и полученный этим методом скан электрического тока. Приведенные сканы получены на одном участке образца.

в контактом режиме на зонд подается напряжение, и регистрируется протекающий через него ток, величина которого пропорциональна локальному электрическому сопротивлению. Схема измерений в режиме постоянной силы, постоянной высоты и проводящей АСМ показана на рис. 2.2, где также приведено сравнение полученных на одной области сканов топографии, отклонения зонда и электрического тока. При наличии контакта зонда с поверхностью сигнал деформации кантилевера качественно совпадает с топографией. Проводящая АСМ позволяет картировать проводимость поверхности, что применяется для обнаружения дефектов проводящих пленок [125] и изучения электрофизических свойств наноструктур: определения распределения легирующей примеси в полупроводниковых материалах и приборах [126], установления точных границ гетеропереходов [127], а также для записи локальных вольтамперных характеристик [128], что применяется в исследованиях ННК, приведенных в следующих главах.

## 2.3 Кельвин-зонд микроскопия

При контакте зонда и образца в них выравниваются уровни Ферми, при этом из-за разницы работ выхода  $\Phi$  возникает контактная разность потенциалов  $U_{CPD} = \Phi_{probe} - \Phi_{sample}$ . Сканирующая микроскопия зонда Кельвина [129] (КЗМ, англ. Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM) позволяет картировать пространственное распределение контактной разности потенциалов с субмикронной точностью. В простейшем случае метод КЗМ имеет двухпроходную реализацию, см. рис. 2.3.

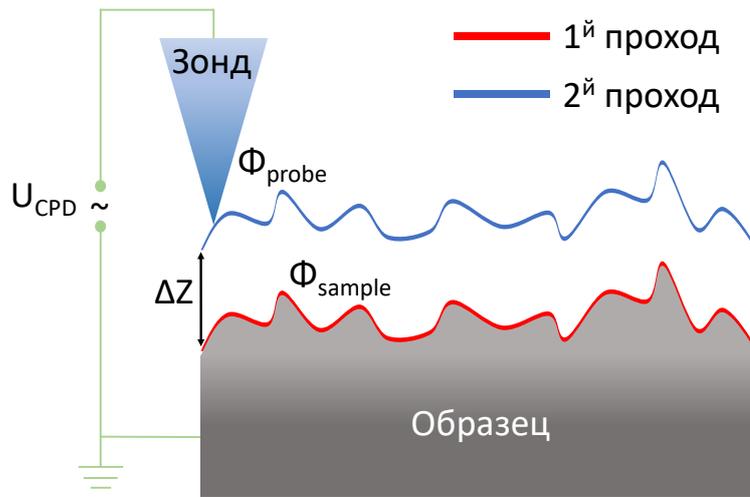


Рисунок 2.3 – Схема измерения работы выхода поверхности в двухпроходном режиме Кельвин-зонд микроскопии.

В первом проходе определяется топография образца. Второй проход осуществляется в бесконтактном режиме на высоте  $\Delta Z = 10 - 100$  нм над поверхностью, при этом на зонд подается напряжение вида:

$$U_{probe} = U_0 + U_1 \sin \omega t. \quad (2.2)$$

Напряжение между зондом и поверхностью можно представить в виде  $U = U_{probe} - U_{CPD}$ . Зонд и образец образуют плоский конденсатор, обладающий емкостью  $C$  и энергией  $E = CU^2/2$ .  $Z$ -компонента электрической силы  $F_z = -U^2/2 \cdot dC/dZ$  взаимодействия зонда и образца обуславливает притяжение кантилевера к поверхности и с учетом ур. 2.2 имеет вид:

$$F = - \left[ \frac{(U_0 - U_{CPD})^2 + U_1^2}{2} + (U_0 - U_{CPD})U_1 \sin \omega t - \frac{U_1^2}{4} \cos 2\omega t \right] \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (2.3)$$

Первое слагаемое в уравнении 2.2 не зависит от времени и отвечает электростатическому притяжению, второе и третье приводят к осцилляциям кантилевера на частотах  $w$  и  $2w$ . Во время второго прохода измеряется амплитуда колебаний на частоте  $w$ . При этом напряжение  $U_0$  подбирается таким образом, чтобы амплитуда стала равна нулю, что соответствует случаю  $U_0 = U_{CPD}$ . Данная разновидность метода называется амплитудно-модулированной КЗМ.

Для повышения пространственного разрешения применяется частотно-модулированный (градиентный) режим КЗМ (ГКЗМ) [130], основанный на регистрации градиента электродинамической силы между зондом и поверхностью на первой гармонике возбуждающего сигнала, который может быть записан в виде:

$$\frac{\partial F}{\partial Z}(w) = -[(U_0 - U_{CPD})U_1 \sin wt] \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.4)$$

Наличие градиента электродинамической силы приводит к изменению эффективной жесткости осциллирующего кантилевера  $k_{eff}$ , его резонансной частоты  $w$  и фазы  $\phi$ :

$$k_{eff} = k - \partial F / \partial Z \quad (2.5)$$

$$\Delta w = w_0 \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{\partial F}{\partial Z}} \right) \approx \frac{w_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial Z} \quad (2.6)$$

$$\Delta \phi = \frac{Q}{k} \frac{\partial F}{\partial Z} \quad (2.7)$$

При реализации метода ГКЗМ к механически возбуждаемым колебаниям зонда на резонансной частоте  $f_0$  добавляются колебания на частоте  $f_{mod} \approx f_0/100$ , индуцированные переменным электрическим напряжением. Это приводит к появлению двух дополнительных обертонов на частотах  $f_0 \pm f_{mod}$ . Сканирование поверхностного потенциала проводится в бесконтактном режиме. Для измерений используются 2 синхронных усилителя: первый производит отделение сигнала на частоте  $f_{mod}$ , второй на выходе выдает амплитуду колебаний на частоте  $f_{mod}$ , которая в свою очередь согласно ур. 2.4, 2.7 зависит от контактной разности потенциалов. Петля обратной связи, изменяя  $U_0$ , зануляет сигнал со второго синхронного усилителя и соответственно сдвиг частоты. Таким образом, значение  $U_0$ , при котором сигнал со второго синхронного усилителя нулевой, соответствует  $U_{CPD}$ .

Для корректного количественного анализа данных КЗМ измерения необходимо проводить в условиях вакуума. Это связано с тем, что в атмосферных условиях на поверхности образца находится пленка влаги, которая экранирует реальный поверхностный потенциал, а также с низкой добротностью колебаний кантилевера, понижающей чувствительность измерений. Метод ГКЗМ позволяет получать атомный контраст в изображениях поверхностного потенциала [131]. Зная работу выхода зонда, из контактной разности потенциалов можно определить работу выхода исследуемой поверхности:  $U_{sample} = \Phi_{probe} - \Phi_{CPD}$ .

В настоящей работе использовались два атомно-силовых микроскопа:

1. NT-MDT Ntegra Aura (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН). Установка оборудована вспомогательным оптическим микроскопом, поддерживает проводящие АСМ методики, и позволяет проводить измерения в атмосферных и форвакуумных условиях. Программное обеспечение данного микроскопа обладает большой гибкостью и позволяет оператору задавать нестандартные конфигурации измерений: отключать обратную связь и лазер во время сканирования, осуществлять наноманипуляции путем перемещения зонда по произвольной траектории. Кроме того, микроскоп имеет активную антивибрационную защиту, что позволяет снизить шумы при измерениях.

2. Bruker Bioscope Catalyst (СПБАУ им. Ж.И. Алферова РАН). Данный микроскоп совмещен с рамановским спектрометром, что позволяет использовать прецизионный пьезосканер для осуществления пространственного картирования сигнала комбинационного рассеяния света. Кроме того, оптический объектив с высоким разрешением позволяет контролировать процесс наноманипуляций в реальном времени.

## 2.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Исследования оптических свойств ННК, приведенные в главах 5 и 6, опираются на спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС, англ. Raman scattering – Рамановское рассеяние). КРС – это неупругое рассеяние света на флуктуациях плотности среды, связанных с колебательным движением атомов. Спектроскопия КРС применяется для определения кристаллической структуры и качества материала, наличия и величины упругих напряжений. Колебания решетки полупроводникового кристалла можно разложить на нормальные моды, которым сопоставляются кванты возбуждения – фононы. Кристаллы с  $N$  атомами в элементарной ячейке имеют  $3N$  ветвей фононного спектра – 3 акустиче-

ские и  $3N-3$  оптические. Акустические фононы отвечают когерентным колебаниям атомов элементарной ячейки, оптические – таким колебаниям, при которых центр масс элементарной ячейки остается неподвижным. Колебания решетки вдоль направлений высокой симметрии можно классифицировать как поперечные или продольные в зависимости от того, являются ли смещения атомов перпендикулярными или параллельным направлению волнового вектора фонона. Кристаллы полупроводников группы  $A^{III}B^V$  со структурой сфалерита содержат 2 атома в элементарной ячейке, и, таким образом, имеют шесть ветвей в фононном спектре – две поперечные и одну продольную акустическую (обозначаются TA и LA соответственно), две поперечные и одну продольную оптическую (TO и LO соответственно). Кристаллы со структурой вюрцита имеют 4 атома в элементарной ячейке, поэтому и количество фононных ветвей удваивается: к шести «сфалеритным» ветвям добавляются еще четыре, возникающие из-за складывания зоны Бриллюэна в направлении  $\Gamma$ -A. Дисперсия фононных мод в вюрците и сфалерите приведена на рис. 2.4 а.

Процесс неупругого рассеяния света заключается в обмене энергией между падающим фотоном и той или иной колебательной модой. В результате рассеянный фотон может как получить энергию фонона (антистоксов процесс), так и потерять ее (стоксов процесс) – см. рис. 2.4 б. Набор энергий колебательных мод является уникальным свойством материала, а спектр КР содержит информацию о неоднородности его химического состава, симметрии решетки, наличию дефектов и упругих напряжений. Схема рамановского спектрометра приведена на рис. 2.4 в. Лазерный луч, пройдя через оптическую систему и объектив, фокусируется в точку на поверхности образца. Рассеянный свет собирается объективом и передается в спектрометр, в котором становится параллельным и попадает на дифракционную решетку. Дифрагированное поле первого порядка собирается сферическим зеркалом и фокусируется на ПЗС детектор.

В настоящей работе использовался спектрометр Horiba LabRam HR800 (СПБАУ РАН им. Ж.И. Алферова), оснащенный 532 нм YAG-лазером с диодной накачкой, спектрографом с фокусным расстоянием 800 мм, ПЗС детектором, дифракционными решетками 600 и 1800  $\text{мм}^{-1}$ , высокоточным пьезоэлектрическим сканером, системой волновых пластин и поляризаторов, объективом  $\times 100$  с коррекцией аберраций и числовой апертурой 0,9. Это позволило сфокусировать излучение накачки в пятно размером  $\approx 300$  нм на поверхности образца, контролировать поляризацию возбуждающего и детектируемого сигналов и осуществлять

рамановское картирование с субволновой точностью позиционирования образца и спектральным разрешением  $0,5 \text{ см}^{-1}$ . Картирование используется в последующих главах для определения пространственного распределения кристаллической структуры и упругих напряжений в ННК GaP.

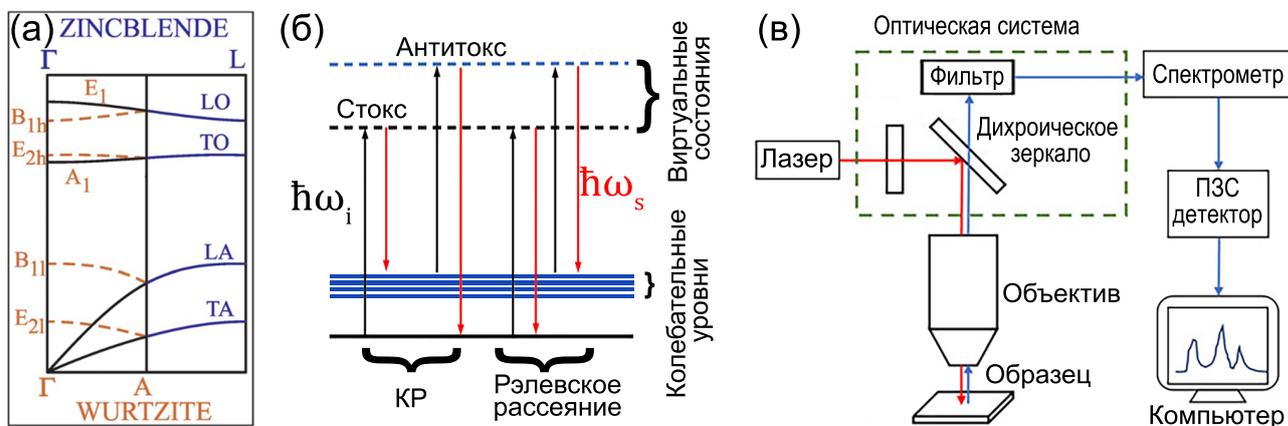


Рисунок 2.4 – (а) Дисперсия фононных мод в сфалеритных и вюрцитных кристаллах, (б) механизмы рассеяния света электронами, (в) Схема рамановского спектрометра.

## 2.5 Выводы

Атомно-силовая микроскопия – это гибкий инструмент, позволяющий исследовать электромеханические свойства одиночных вертикальных или горизонтальных ННК: записывать вольтамперные характеристики, измерять распределение локальной работы выхода, осуществлять наноманипуляции и создавать контролируемые деформации. Пространственное картирование сигнала комбинационного рассеяния позволяет получать информацию о химическом составе, симметрии решетки, наличие дефектов и упругих напряжений с субмикронной точностью.

## ГЛАВА 3 Исследование пьезоэлектрической и фотоэлектрической генерации в одиночных ННК GaAs

### 3.1 Введение

В данной главе методом проводящей атомно-силовой микроскопии исследованы одиночные вертикальные вюрцитные ННК GaAs, выращенные на кремниевой подложке. В первой части главы приведены результаты наблюдения импульсной пьезоэлектрической генерации тока при латеральной деформации ННК. Во второй части путем анализа вольтамперных характеристик исследована эффективность фотопреобразования ННК при одноосном сжатии. Показано, что существенный вклад в параметры ВАХ вносят пьезо- и тензоэффект, индуцированные решеточным рассогласованием GaAs с подложкой. Проведено численное моделирование, по результатам которого предложена политипическая кристаллическая структура ННК с аксиальным р-п переходом, в которой одноосное сжатие увеличивает эффективность фотопреобразования.

### 3.2 Пьезоэффект в кристаллах $A^{III}B^V$

Пьезоэлектрические ННК перспективны для использования в микроэлектромеханических системах и гибридных наногенераторах. Возникающая вследствие прямого пьезоэффекта электрическая поляризация  $\mathbf{P}$  связана с тензором механических деформаций  $\varepsilon$  следующим соотношением:

$$P_i = e_{ijk}\varepsilon_{jk} \quad (3.1)$$

Компоненты тензора пьезомодулей  $e_{ijk}$  описывают величину поляризации, возникающей в направлении  $i$  при приложении механической деформации  $\varepsilon$ , действующей в направлении  $j$  к площадке, нормальной к оси  $k$ . При этом кристаллическая структура материала оказывает большое влияние на его пьезосвойства, поскольку вид тензора  $e$  зависит от симметрии кристалла. В частности, вюрцитные полупроводники ( $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}N$ ) обладают высокими пьезоэлектрическими коэффициентами по сравнению с объемными сфалеритными материалами  $A^{III}B^V$ . Ниже приведены матрицы пьезомодулей для сфалеритной (в базисе  $[11\bar{2}]$ ,  $[1\bar{1}0]$  и  $[111]$ ) и вюрцитной (в базисе  $[10\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  и  $[0001]$ ) структур:

$$e_{ZB} = \begin{pmatrix} e_{11} & -e_{11} & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & e_{26} \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad e_{WZ} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Здесь матричные обозначения введены в соответствии с работой [132]. Компоненты  $e_{ii}$  соответствуют деформации сжатия или растяжения, основной вклад в пьезопотенциал вносит компонента  $e_{33}$ , действующая вдоль направления роста ННК. В литературе чаще используются пьезоэлектрические модули  $d = e/C$ , где  $C$  – матрица упругих констант. Значения  $d_{33}$  для разных материалов приведены в таблице 3.1. Сфалеритные  $A^{III}B^V$  обладают низкими относительно их вюрцитных аналогов пьезокоэффициентами – порядка 1 пм/В. Более высокие значения – порядка 10 пм/В – имеют вюрцитные  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^N$  материалы. Пьезоэлектрические свойства вюрцитных  $A^{III}B^V$  ННК активно исследуются. В недавней работе [97] на массиве вюрцитных GaAs ННК было экспериментально показано значение  $d_{33} = 26$  пм/В, что превосходит другие полупроводниковые материалы. Наибольшие значения пьезомодулей в несколько сотен пм/В достигаются в пьезокерамиках.

Материал	$d_{33}$ , пм/В	Ссылка	Материал	$d_{33}$ , пм/В	Ссылка
InP (ZB ННК)	0,5	[133]	AlN (объемный)	5,4	[134]
InAs (ZB ННК)	0,72	[133]	InN (объемный)	7,6	[134]
GaP (ZB ННК)	0,82	[133]	CdS (объемный)	10,32	[135]
GaAs (ZB ННК)	1,54	[133]	GaN (WZ ННК)	12,4	[136]
GaP (WZ ННК)	3,18	[133]	ZnO (WZ ННК)	26,7	[137]
InP (WZ ННК)	5,42	[133]	PZT (нить)	127	[138]
InAs (WZ ННК)	5,76	[133]	LiNbO <sub>3</sub> (ННК)	100	[139]
GaAs (WZ ННК)	26	[97]	PMN–PT (ННК)	373	[140]

Таблица 3.1 – Значения пьезомодуля  $d_{33}$  в различных материалах.

Материалы, комбинирующие пьезоэлектрические и полупроводниковые свойства, могут лечь в основу новых типов устройств, использующих пьезотронный и пьезо-фототронный эффекты. Пьезотронный эффект заключается в применении пьезопотенциала для контроля транспорта носителей заряда. Пьезотронные ННК могут применяться в микроэлектромеханических системах – сверхчувствительных датчиках давления. Зонная диаграмма, иллюстрирующая пьезотронный эффект в ННК ZnO с фиксированными торцами, формирующего кон-

такты Шоттки с золотыми электродами [141], приведена на рис. 3.1. При одноосном растяжении положительные пьезоиндуцированные заряды понижают левый барьер, а отрицательные – повышают правый.

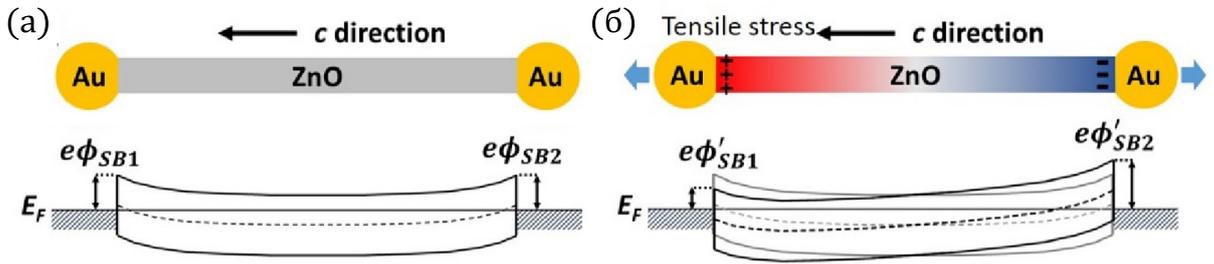


Рисунок 3.1 – а) Зонная диаграмма ненапряженного ННК ZnO, б) зонная диаграмма ННК ZnO при одноосном растяжении [141].

Одномерное уравнение Пуассона в присутствии пьезоэлектрической поляризации с плотностью заряда  $\rho_{piezo}$  имеет вид [27]:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{\varepsilon} \left[ qN_D - qn - qN_A + qp + q\rho_{piezo} \right]. \quad (3.3)$$

Здесь  $N_D$ ,  $N_A$  – концентрации доноров и акцепторов. Встроенный потенциал в p-n переходе имеет вид:

$$\phi = \frac{q}{2\varepsilon} \left( N_A W_{Dp}^2 + \rho_{piezo} W_{piezo}^2 + N_D W_{Dn}^2 \right) \quad (3.4)$$

Здесь  $W_{Dp}$ ,  $W_{Dn}$  – обедненные слои в p и n областях,  $W_{piezo}$  – область распределения пьезоиндуцированных зарядов. Пьезопотенциал приводит к смещению уровня Ферми  $E_F$  относительно границ зон:

$$E_F = E_{F_0} - \frac{q^2 \rho_{piezo} W_{piezo}^2}{2\varepsilon} \quad (3.5)$$

В случае барьера Шоттки встроенный потенциал имеет вид:

$$\phi_B = \phi_{B_0} - \frac{q^2 \rho_{piezo} W_{piezo}^2}{2\varepsilon} \quad (3.6)$$

Вольтамперная характеристика имеет вид:

$$J = J_0 \exp \frac{q^2 \rho_{piezo} W_{piezo}^2}{2\varepsilon K T} \left( \exp \frac{qV}{KT} - 1 \right) \quad (3.7)$$

В случае одноосной деформации ННК вдоль направления роста,  $q\rho_{piezo} W_{piezo} = e_{33}\varepsilon_{33}$ . Протекающий через пьезотронный ННК ток можно

контролировать, изменяя величину и знак деформации. Этот механизм лежит в основе пьезотронного транзистора [142]. Вюрцитные ННК демонстрируют коэффициент усиления  $G = \left| \frac{\Delta I/I_0}{\varepsilon} \right|$  до 4036 [143]. Для сравнения, коэффициент усиления пьезорезистивного сенсора на основе графена равен 300 [144].

Пьезоэлектрическая поляризация также приводит к пьезофототронному эффекту [145], который заключается в увеличении эффективности разделения фотоиндуцированных носителей заряда под действием пьезопотенциала. Значительное увеличение эффективности фотопреобразования  $\eta$  в СЭ на основе напряженных ННК ZnO подтверждается экспериментальными исследованиями, примеры которых приведены в табл. 3.2.

Материал	$\varepsilon, \%$	$\eta_0, \%$	$\eta_\varepsilon, \%$	$\delta\eta, \%$	Ссылка
ZnO-P(VDF-TrFE)/PbS QD	-1.25	4.5	5.1	12	[146]
ZnO ННК + CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	+1.88	9.3	12.8	37	[147]
n-ZnO/p-SnS Core-Shell ННК	-0.88	1.2	1.3	8.3	[148]
p+-Si/p-Si/n+-Si/n-ZnO ННК	-0.41	8.97	9.51	6	[149]

Таблица 3.2 – Эффективность фотопреобразования  $\eta$  в СЭ на основе напряженных ННК ZnO.

Ввиду низких значений  $\eta_0$  в ZnO, более перспективным является исследование пьезо-фототронного эффекта в материалах с высокой эффективностью фотопреобразования и высокими пьезоэлектрическими коэффициентами, к которым относятся вюрцитные ННК GaAs. Вместе с тем, пьезоэлектрические свойства одиночных ННК являются недостаточно изученными.

### 3.3 Наблюдение пьезоэлектрической генерации тока в ННК GaAs

Исследованные GaAs ННК были выращены на p<sup>+</sup>-легированной кремниевой подложке вдоль направления [111] методом МПЭ по каталитическому механизму ПЖК, который был подробно рассмотрен в главе 1. В качестве катализатора роста использовались коллоидные золотые наночастицы диаметром 20 нм. ННК были p-легированы бериллием до уровня  $N_A = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Для пассивации поверхности и предотвращения захвата носителей заряда на поверхностные состояния они были покрыты оболочкой Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As толщиной 7 нм после завершения роста. РЭМ изображение массива показано на рис. 3.2 а. Средние длина и диаметр нанопроводов составили 6 мкм и 100 нм соответственно. На

рис. 3.2 б,в приведены ПЭМ изображение и дифракционная картина от одиночного ННК, подтверждающие его вюрцитную кристаллическую структуру и отсутствие плоских дефектов.

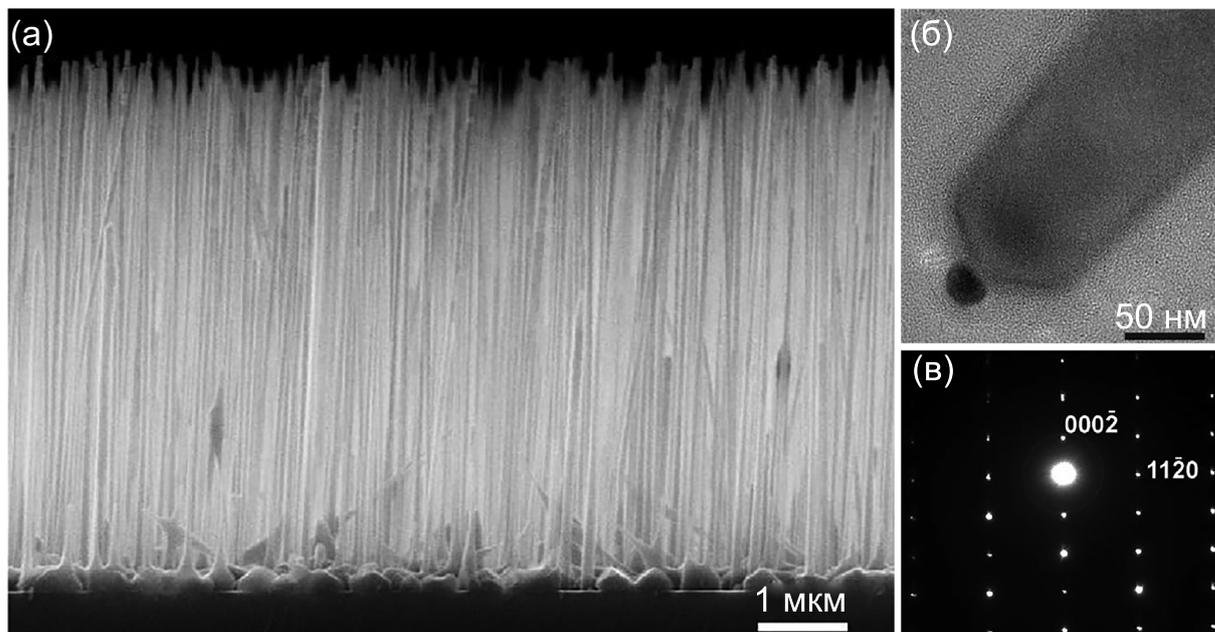


Рисунок 3.2 – (а) РЭМ массива ННК, (б) ПЭМ изображение, (в) дифракционная картина от одиночного ННК.

Электрофизические свойства отдельных вертикальных нанопроводов исследовались без их отделения от ростовой подложки с помощью проводящей атомно-силовой микроскопии. Измерения проводились на установке NT-MDT Ntegra Aura с использованием износостойких зондовых датчиков НА\_FM/W<sub>2</sub>C+ с проводящим покрытием из карбида вольфрама. РЭМ изображения данной модели зонда приведены на рис. 3.3 а. Острие зонда имеет трехступенчатую структуру и состоит из конуса высотой  $\approx 1,5$  мкм, расположенной на двух коаксиальных цилиндрах с диаметрами 2 и 5 мкм и суммарной высотой 10-15 мкм.

Для регистрации тока от одиночных вертикальных ННК была разработана процедура сканирования, основанная на режиме постоянной высоты, рассмотренном в главе 2 (см. рис. 2.2). В этом режиме острие зонда движется в плоскости подложки на заданной высоте  $Z$  над поверхностью образца, высота остается постоянной в процессе сканирования независимо от силы взаимодействия зонд-образец. Острие зонда во время сканирования случайным образом задевает вершины ННК, при этом на короткое время создается механический контакт, приводящий к деформации ННК. В случае, когда значение  $Z$  совпадает с высотой ННК, деформация минимальна. Дальнейшее уменьшение  $Z$  приводит к тому, что острие упирается в боковую грань ННК, а последующее латеральное смещение

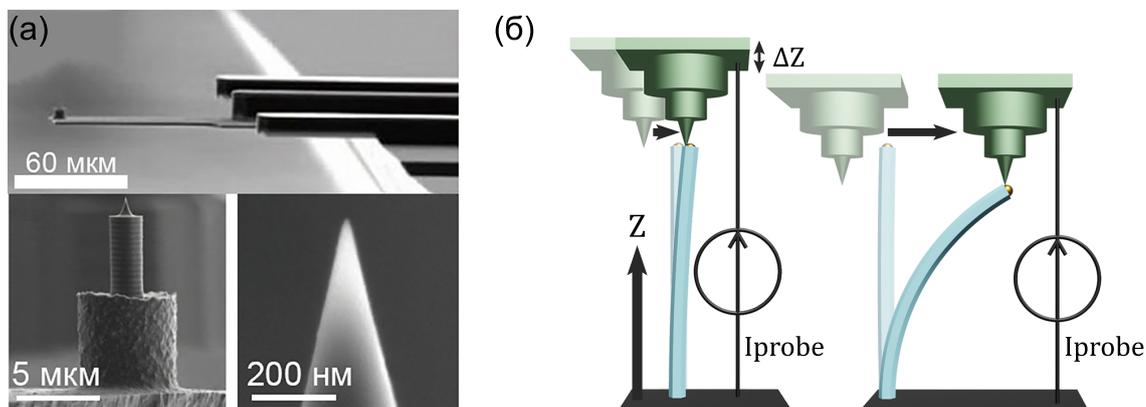


Рисунок 3.3 – (а) РЭМ изображения острия используемого зонда АСМ, (б) Схема отклонения одиночного вертикального ННК латеральным смещением зонда при разном расстоянии  $Z$ .

иглы (показано стрелкой) приводит к его изгибу с одновременным проскальзыванием острия вдоль боковой грани, что схематически показано на рис. 3.3 б (не в масштабе). Максимальный изгиб достигается в момент контакта острия с золотой каплей на вершине ННК. Пространственная плотность нанопроводов в исследованных массивах по данным РЭМ составляет порядка  $0,1 \text{ мкм}^{-2}$ , поэтому в поле сканирования  $20 \times 20 \text{ мкм}^2$  попадает несколько достаточно уединенных друг от друга ННК. Контакт острия с нанопроводом приводит также к небольшому изгибу кантилевера, который можно детектировать с помощью оптической системы АСМ. Изгиб приводит к появлению характерного отклика на сканах. Таким образом можно получать информацию о координатах вершины ННК, как показано на рис. 3.4 а. Одновременно с регистрацией отклонения кантилевера происходит измерение электрического тока, протекающего через зонд. Для этого сформированы два электрических контакта с индивидуальным ННК: первый – между заземленным зондом и свободной вершиной ННК, второй – между высоколегированной ростовой подложкой и заземленным предметным столиком микроскопа. Карта электрического тока приведена на 3.4 б. Координаты токовых всплесков коррелируют с картой отклонения кантилевера.

Серия сканов одиночного нанопровода, проведенная при последовательном уменьшении  $Z$ , показана на рис. 3.5 а. Регистрация изгиба консоли проводилась при движении зонда в обе стороны, что позволило однозначно связать наблюдаемый сигнал с образованием контакта зонд-ННК. Латеральный размер области ненулевой деформации кантилевера в направлении сканирования увеличивается с  $0,2$  до  $2 \text{ мкм}$  при уменьшении расстояния зонд-поверхность на  $1 \text{ мкм}$ . Это позволяет предположить, что формирование контакта к ННК может произ-

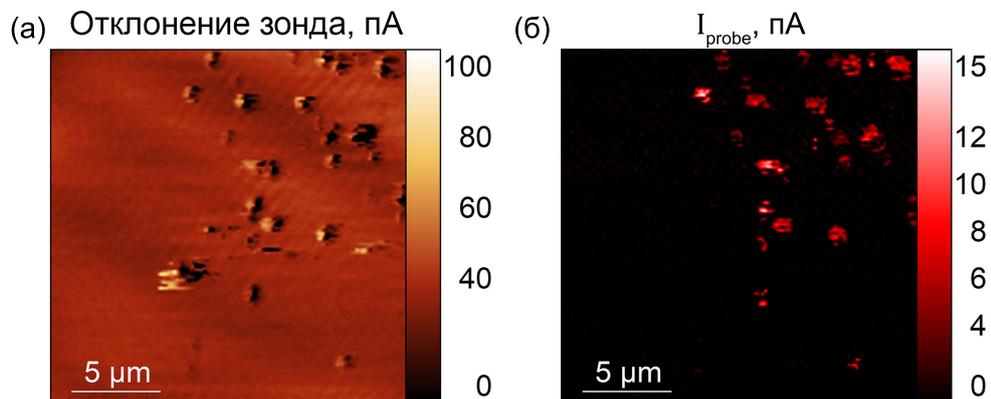


Рисунок 3.4 – Регистрация изгиба кантилевера (а) и электрического тока (б) при контакте острия зонда с ННК во время сканирования поля  $20 \times 20 \text{ мкм}^2$  в режиме постоянной высоты.

водиться не только пирамидой, но и малым цилиндром, диаметр которого и составляет 2 мкм. Импульсы тока с наибольшей амплитудой возникают непосредственно перед соскальзыванием острия с ННК, что, скорее всего связано с тем, что в этот момент острие попадает на каталитическую каплю. Карты, записанные при близких значениях  $Z$ , характеризуются воспроизводимостью, то есть при каждом сканировании контакт ННК-зонд формируется схожим образом.

При проведении токовых измерений необходимо учитывать присутствие лазерного излучения  $\lambda = 650 \text{ нм}$  оптической системы АСМ, которым освещается кантилевер. Часть этого излучения попадает и на исследуемые ННК, оказывая влияние на величину и полярность наблюдаемого тока из-за появления дополнительного вклада от фотоиндуцированных носителей в GaAs. Во время эксперимента сканер АСМ вместе с образцом были накрыты непрозрачным колпаком, поэтому можно считать, что при выключенном лазере образец находится в полной темноте, и фототок отсутствует. Однако, и определить положение ННК по изгибу кантилевера в этом режиме оказывается невозможно. Для разделения пьезоэлектрического и фотоиндуцированного вкладов в ток эксперимент проводился в два этапа. Сначала при помощи оптической системы были определены координаты ННК с одновременной регистрацией импульсов электрического тока, как показано на рис. 3.4. Далее была выполнена серия повторных измерений тока с выключенным лазером, в темновых условиях. Эксперимент воспроизводился на нескольких нанопроводах. Для каждого скана была определена максимальная амплитуда токовых импульсов. Зависимость амплитуды от изменения  $Z$  в темновых условиях и при освещении лазером приведены на рис. 3.6. На графики нанесены максимальные значения тока, взятые из сканов на разной высоте.

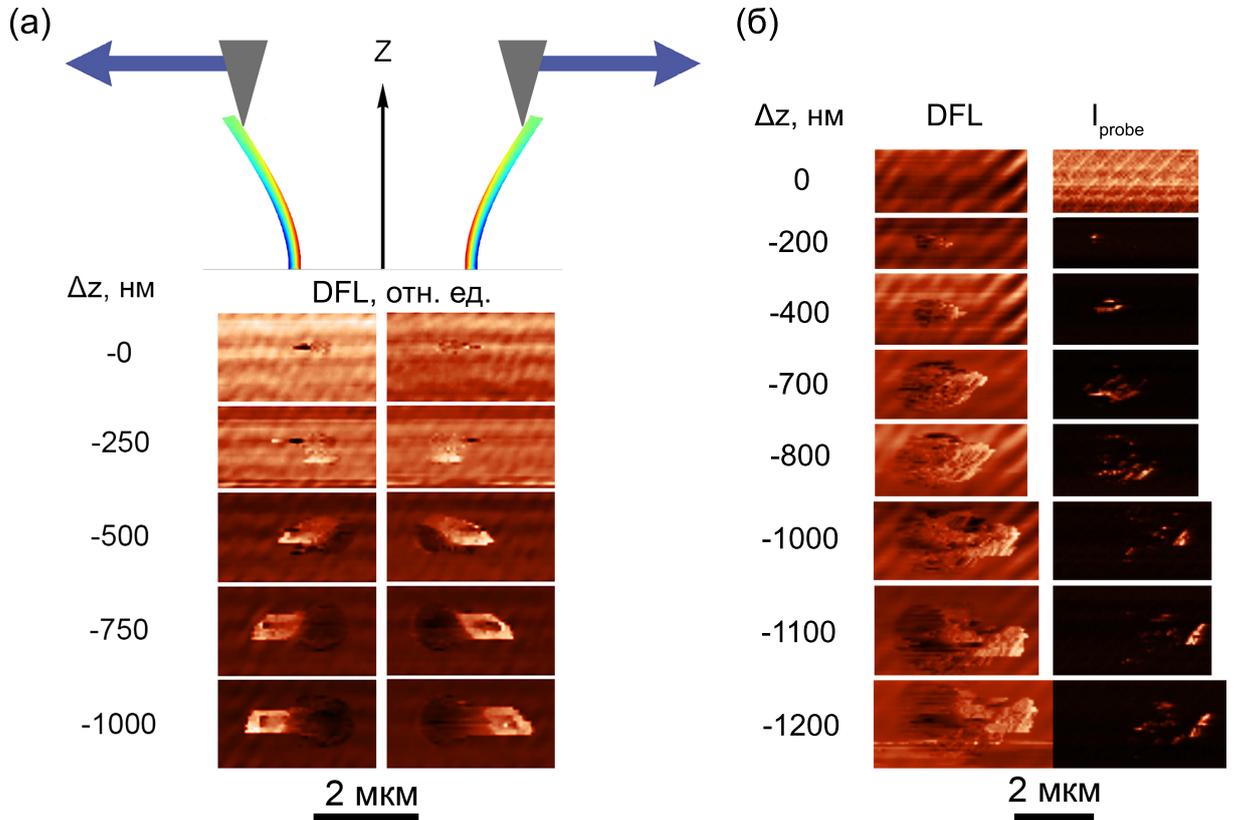


Рисунок 3.5 – Изгиб кантилевера (DFL) при контакте острия зонда с одиночным ННК, зарегистрированный при движении зонда в противоположных направлениях и последовательном уменьшении  $Z$ , (б) изгиб кантилевера (DFL) и импульс электрического тока  $I$ , зарегистрированные при контакте острия зонда с одиночным ННК и последовательном уменьшении  $Z$ . Измерения проводились при включенном лазере АСМ.

Амплитуда импульсов растет с деформацией как при включенном, так и при выключенном лазере. Увеличение деформации ННК усиливает темновой ток от 0,2 до 9 пА. Полярность генерируемого тока соответствует туннелированию дырок из зонда в ННК, что может объясняться уменьшением ширины барьера Шоттки из-за влияния пьезоэлектрического потенциала в рамках пьезотронного эффекта. Пьезопотенциал, возникающий при боковой деформации нанопровода, имеет вид [150]:

$$\varphi_{max} = \pm \frac{3}{4(k_0 + k_{\perp})} [e_{33} - 2(1 + \nu)e_{15} - 2\nu e_{31}] \frac{a^3}{l^3} \cdot v_{max} \quad (3.8)$$

Здесь  $k_0$  и  $k_{\perp}$  – компоненты тензора диэлектрической проницаемости,  $e_{ij}$  – пьезоэлектрические константы,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $a$  и  $l$  – диаметр и длина ННК,  $v_{max}$  – отклонение его свободного конца. Поскольку величина пьезопотенциала зависит от куба обратного аспектного отношения ННК, амплитуда токовых

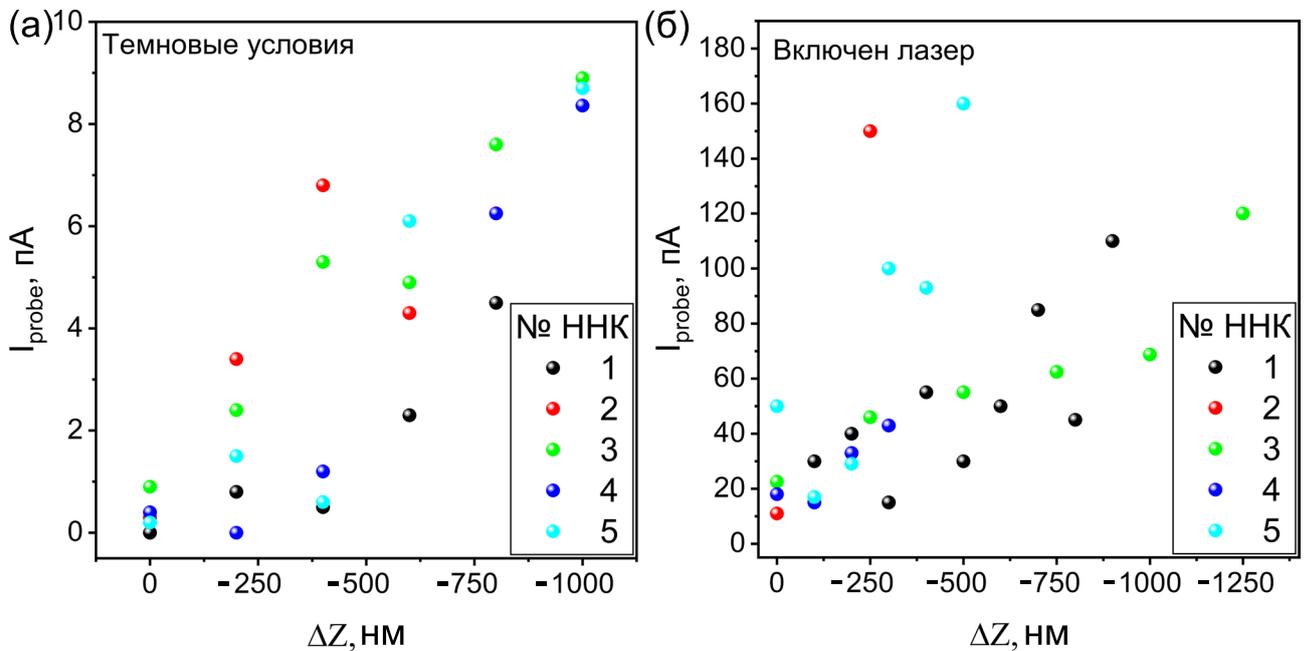


Рисунок 3.6 – Амплитуда токовых импульсов при различном расстоянии  $Z$ , полученная (а) в темновых условиях, (б) при освещении ННК красным лазером.

импульсов может быть увеличена на порядки путем оптимизации его геометрии – уменьшения длины и увеличения диаметра.

Кроме того, при освещении структуры амплитуда токовых импульсов увеличивается до 10-50 пА при минимальной и до 160 пА при максимальной деформации. Данное увеличение в первую очередь связано с добавлением вклада фотоиндуцированных носителей. Освещение уменьшает высоту и ширину барьера Шоттки более эффективно, чем механически индуцированный пьезопотенциал. Снижение барьера Шоттки увеличивает туннелирование дырок из зонда в ННК. Кроме того, фототок суммируется с пьезоэлектрическим током. Увеличение фототока с деформацией может быть связано с пьезофототронным эффектом. Наблюдение одновременно фотовольтаических и пьезоэлектрических свойств говорит о перспективности применения вюрцитных GaAs ННК как в пьезоэлектрических наногенераторах и сенсорах, так и в пьезо-фототронных солнечных элементах. Поскольку пьезо- и фототок имеют одинаковую полярность, возможно создание гибридных устройств. Ранее пьезогенерация была показана для  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^N$  материалов, но в одиночном вюрцитном ННК GaAs она зарегистрирована и впервые.

### 3.4 Исследование эффективности фотопреобразования ННК GaAs

Повышение эффективности основанных на ННК солнечных элементов является актуальной задачей: несмотря на ряд описанных в первой главе теоретических преимуществ геометрии одномерных гетероструктур над планарными, эффективность современных  $A^{III}B^V$  ННК СЭ не превышает даже характеристики кремниевых планарных устройств. Так, в работе [73] показана эффективность 15,3% для ННК GaAs, в работе [72] – эффективность 17,8% для ННК InP, в то время как на их планарных аналогах достигнуты значения 29,1% и 24,2% соответственно [151, 152]. Для повышения эффективности были предложены гибридные СЭ  $A^{III}B^V$  ННК/Si [153–155]. Однако при анализе этих структур не учитывалось, что на их эффективность могут влиять эффекты, индуцированные упругой деформацией ННК, возникающей из-за решеточного рассогласования с кремниевой подложкой. К ним относятся в первую очередь тензорезистивный и пьезоэлектрический эффект. Тензорезистивный эффект выражается в смещении положения энергетических зон при деформации. Так, в вюрцитных ННК GaAs даже 1% одноосное сжатие вдоль оси роста уменьшает ширину запрещенной зоны на 0,1 эВ и увеличивает электронное сродство на 0,15 эВ [30], однако напряжения в реальных структурах могут достигать и больших значений. Пьезоэлектрический эффект приводит к появлению заряженных слоев вблизи напряженных участков. Эти эффекты могут быть дополнительно усилены внешней деформацией, в простейшем случае – одноосным сжатием. В данном разделе приведены результаты исследования влияния тензорезистивного и пьезоэлектрического эффекта, вызванных решеточным рассогласованием GaAs/Si и одноосным сжатием зондом АСМ на фотовольтаические свойства одиночных вюрцитных GaAs ННК путем анализа их вольтамперных характеристик.

Для одноосной деформации ННК необходимо сформировать к его вершине стабильный механический контакт. Попытки использовать для этого острие зонда, что ожидаемо, не увенчались успехом: записанные таким образом ВАХ показали низкую воспроизводимость, высокий уровень шумов и слабый ток, что вызвано недостаточной стабильностью такого контакта из-за дрейфа образца и относительно высоким сопротивлением из-за малой площади контакта. По этой причине было решено использовать в качестве контакта малый цилиндр, находящийся в основании иглы, см. рис. 3.7 а. Поскольку латеральный размер цилиндра не превышает 2-3 мкм, а пространственная плотность ННК в массиве составляет

порядка  $0,1 \text{ мкм}^{-2}$ , при данной схеме зонд по прежнему контактирует с единственным ННК: ближайшие соседи находятся слишком далеко, чтобы шунтировать контакт. В то же время, такой тип контакта исключает возможность соскальзывания и позволяет осуществлять одноосное сжатие ННК путем уменьшения расстояния зонд-поверхность  $Z$ . В остальном схема измерения похожа на описанную в предыдущем параграфе: методом постоянной высоты были получены координаты ННК в области  $20 \times 20 \text{ мкм}$ , был найден наиболее подходящий нанопровод, после чего была получена серия его ВАХ при последовательном уменьшении  $Z$ .

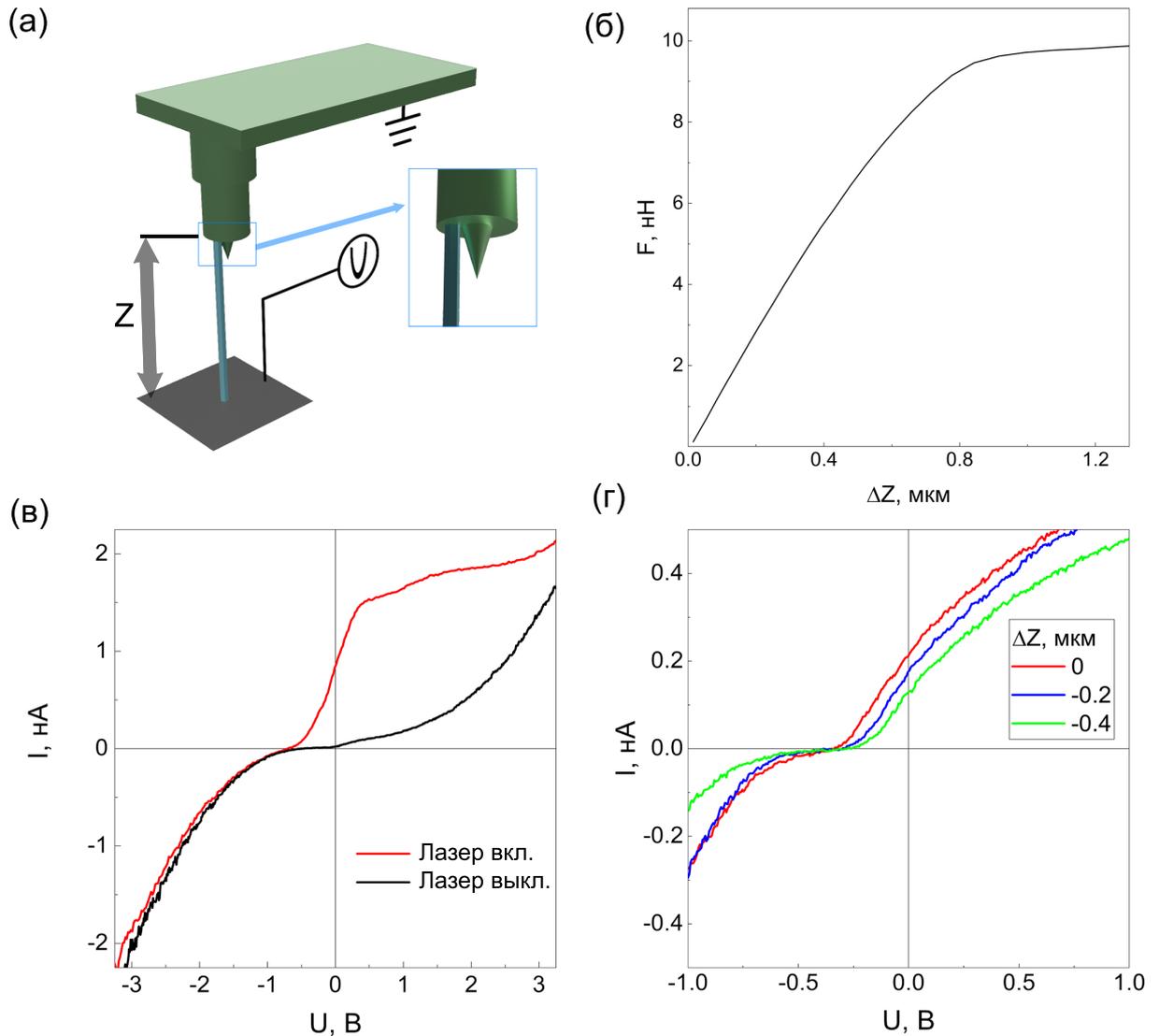


Рисунок 3.7 – (а) Схема формирования контакта ННК к основанию острия зонда для осуществления одноосного сжатия с одновременной записью ВАХ, (б) Зависимость силы давления кантилевера на ННК от координаты  $Z$ , (в) ВАХ одиночного недеформированного ННК в темновых условиях (черная кривая) и при освещении лазером (красная кривая), (г) Серия ВАХ, полученная на разной высоте  $Z$  при освещении лазером.

Степень деформации ННК отслеживалась по изгибу кантилевера. Прежде всего была записана ВАХ при минимальной деформации ННК, в присутствии и в отсутствии освещения – лазера АСМ ( $\lambda = 650$  нм, мощность  $P \approx 10^4$  Вт/м<sup>2</sup>) – см. рис. 3.7 в. Зонд был заземлен, напряжение прикладывалось к подложке. На рис. 3.7 б приведена зависимость силы взаимодействия зонда с ННК от расстояния  $Z$ , линейность которой в соответствующем проведенным измерениям диапазоне деформаций  $0 - 0.4$  мкм говорит о том, что деформация полностью одноосная. Дальнейшее одноосное сжатие с высокой вероятностью приводит к короблению (боковому изгибу) ННК [106, 156], затрудняющему количественный анализ ВАХ. Поэтому далее измерения ВАХ повторялись с последовательным уменьшением  $Z$  до  $-0.4$  мкм – см. рис. 3.7 г.

Деформация ННК  $\varepsilon_{zz}$  в вертикальном направлении равна относительному изменению высоты ННК:  $\varepsilon_{zz} = \Delta L/L$ . Для корректной оценки величины  $\varepsilon_{zz}$  в эксперименте необходимо учитывать конечную жесткость кантилевера  $k_c$ . Значение одноосной деформации описывается выражением 3.9:

$$\varepsilon_{zz} = \frac{k_c \Delta z}{L \left( \frac{\pi d^2 E}{4L} + k_c \right)} \quad (3.9)$$

Здесь  $\Delta z$  – вертикальное перемещение зонда,  $d$  и  $E$  – диаметр и модуль Юнга ННК. Для вюрцитного GaAs с модулем Юнга ( $E = 141$  ГПа) значения полученной деформации в направлении (111) вдоль ННК диаметром 100 нм составили  $\varepsilon_{zz} = -0,25\%$  для  $\Delta z = -200$  нм и  $\varepsilon_{zz} = -0,5\%$  для  $\Delta z = -400$  нм. Эти значения использовались для моделирования экспериментальной ВАХ в предположении равномерного распределения деформации вдоль ННК.

Из серии ВАХ на рис. 3.7 г следует, что одноосное сжатие вюрцитного ННК GaAs приводит к снижению значений напряжения холостого хода  $V_{OC}$  и тока короткого замыкания  $I_{SC}$ . Для объяснения поведения ВАХ было проведено численное моделирование ВАХ в пакете программ Atlas Silvaco.

Модель имеет цилиндрическую симметрию и включает вертикальный p-GaAs ННК, характеризуемый уровнем легирования  $5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, диаметром 100 нм и длиной 6 мкм, расположенный на p-Si подложке толщиной 1 мкм, шириной 10 мкм и уровнем легирования  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>. ННК имеет вюрцитную структуру и характеризуется значениями запрещенной зоны  $E_g = 1.42$  эВ и электронного сродства  $\chi_{GaAs} = 4.07$  эВ.

Для моделирования интерфейсного заряда, индуцированного решеточным рассогласованием между Si и GaAs, необходимо оценить величину упругих на-

пряжений. Несоответствие постоянных решеток GaAs и Si ( $\approx 4\%$ ) приводит к сжатию решетки GaAs в плоскости подложки на интерфейсе GaAs/Si. При этом в направлении (111) ННК подвергается деформации растяжения, которая может быть оценена как  $\varepsilon_{zz} = 2\%$ , согласно удвоенному отношению упругих констант  $C_{13}$  и  $C_{33}$ . Эта деформация экспоненциально уменьшается на длине  $\delta = 10-30$  нм вдоль ННК [157]. Решеточное рассогласование индуцирует возникновение зарядов  $\pm Q_{piezo} = e_{14}\varepsilon_{zz}/e = 3 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> на границах напряженного слоя из-за пьезоэффекта ( $e_{14} = -0,16$  Кл/м<sup>2</sup> для ZB GaAs,  $e$  – заряд электрона). Во время моделирования значения  $Q_{piezo}$  и  $N_a$  варьировались для получения наилучшего соответствия экспериментальным ВАХ. Красная пунктирная линия на 3.9 а соответствует  $N_a = 10^{17}$  см<sup>-3</sup> и  $Q_{piezo} = 3 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> на границе ННК/подложка.

Для учета решеточного рассогласования ННК и подложки зонные параметры слоя GaAs толщиной  $\delta$  на границе с кремнием были модифицированы: использовались значения  $E_g = 1,22$  эВ и  $\chi_{ZB GaAs} = 4.19$  эВ, что соответствует 2% растяжению GaAs. Значение  $\delta$  менялось в диапазоне от 3 до 30 нм, наилучшее совпадение с экспериментом было достигнуто при  $\delta = 20$  нм.

Боковая поверхность ННК по нормали освещается монохроматическим светом с длиной волны 650 нм и плотностью оптической мощности  $10^4$  Вт/м<sup>2</sup>, что соответствует паспортным данным лазера АСМ. В модели создано два электрических контакта: контакт между подложкой и держателем образца омический, контакт между каталитической каплей ННК и зондом описывался барьером Шоттки Au/GaAs высотой 0,54 эВ. Использовалось значение электронного сродства подложки  $\chi_{Si} = 4,05$  эВ. Схема модели приведена на рис. 3.8.

Для оценки величины барьера Шоттки была использована модель эффективной работы выхода, которая учитывает поверхностные состояния [158]. Согласно этой модели, высоту барьера для n- и p-типа можно оценить, пользуясь выражением:

$$\Phi_{bn} = \Phi_{eff} - E_c, \quad \Phi_{bp} = (E_g/e) - \Phi_{eff} + E_c \quad (3.10)$$

Здесь  $\Phi_{eff}$  – эффективная работа выхода, т.е. положение поверхностного уровня Ферми относительно уровня вакуума. Использовались значения  $\Phi_{eff}$  4,8 эВ 4,95 эВ для n-GaAs и p-GaAs соответственно, подразумеваемая нечувствительность к механической деформации.

Процессы термионной эмиссии, рекомбинации и туннелирования через барьер Шоттки учитывались с помощью модели ”универсальное туннелирование

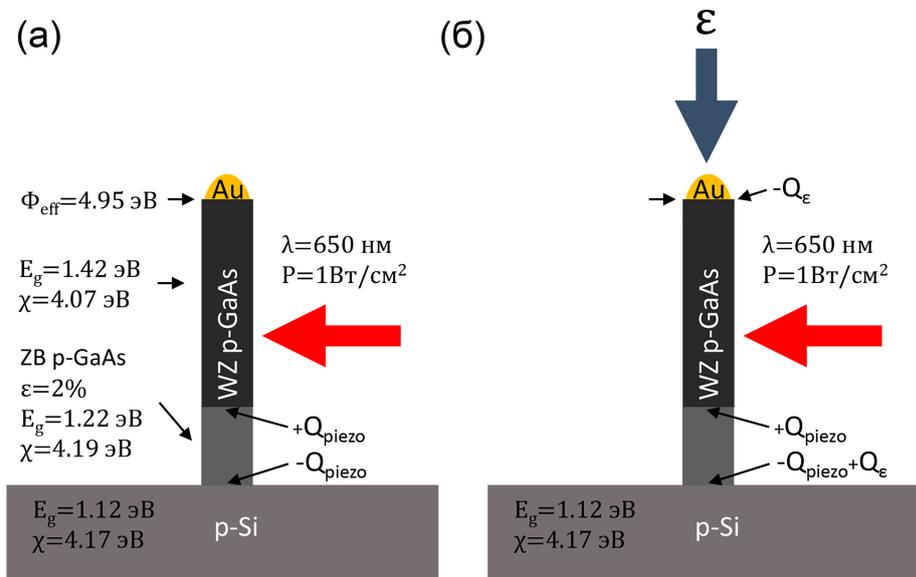


Рисунок 3.8 – Схема модели ННК (а) без учета, (б) с учетом внешней деформации.

Шоттки” (universal Schottky tunneling, UST) [159]. Ток термоэлектронной эмиссии был рассчитан по скорости поверхностной и межзонной рекомбинации. Дырочная подвижность была снижена до  $0,1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  из-за напряжений на интерфейсе GaAs/Si и возможных планарных дефектов в ННК [160].

На рис. 3.9 а показана экспериментальная ВАХ (черная сплошная линия), измеренная на недеформированном ННК GaAs, характеризующаяся отрицательным значением напряжения холостого хода  $V_{OC}$ . Пунктирными линиями показаны результаты моделирования. С учетом пьезоэлектрического и тензорезистивного эффектов модель показала хорошую степень совпадения с экспериментом (черная пунктирная кривая). В то же время, модель, построенная без учета эффектов решеточного рассогласования, предсказывает другие значения  $V_{OC}$  и  $I_{SC}$  (красная пунктирная линия). На красной кривой  $V_{OC}$  было положительным, при этом его полярность не изменяется и при повышении уровня легирования до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Напряжение холостого хода регулируется полярностью фотогенерируемого тока, который в свою очередь контролируется соотношением величин барьеров на контактах ННК/верхний электрод и ННК/подложка.

Влияние одноосного сжатия ННК зондом также учитывалось через пьезоэлектрический и тензорезистивный эффекты. Пьезоэлектрический эффект приводит к образованию противоположных фиксированных зарядов  $\pm Q_\epsilon = e_{ij}\epsilon_{zz}/e$  ( $e_{ij} = e_{14} = -0,16 \text{ Кл/м}^2$  для ZB GaAs,  $e_{ij} = e_{33} = -0,295 \text{ Кл/м}^2$  для WZ GaAs,  $e$  – заряд электрона) на границе кристаллических фаз и на торцах ННК т.е. на контактах GaAs/Si и GaAs/Зонд (рис. 3.8 б). Тензоэффект учитывается путем из-

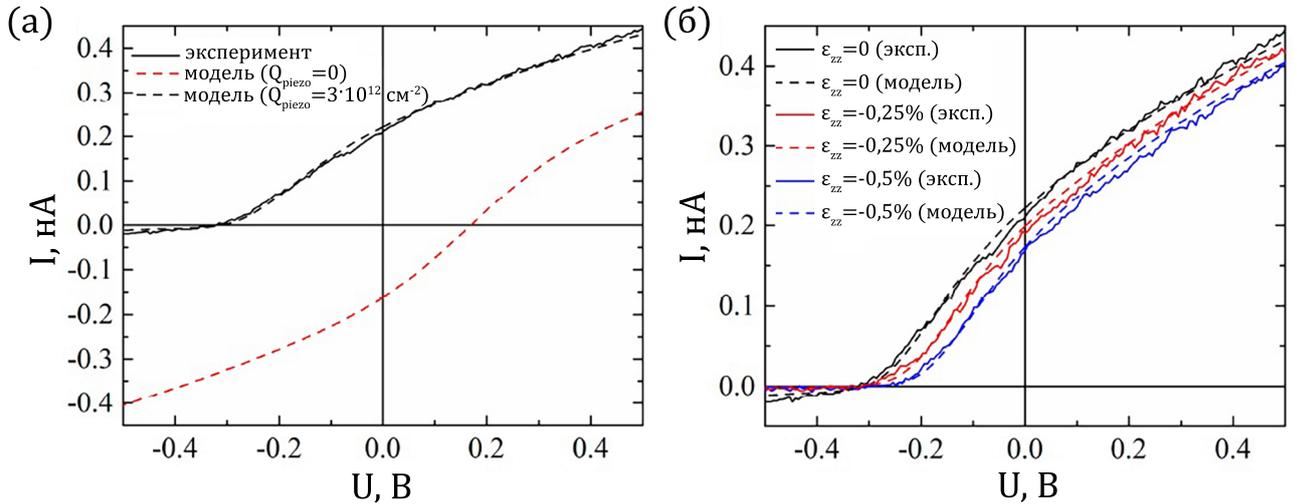


Рисунок 3.9 – (а) ВАХ одиночного ННК без деформации: черная кривая – эксперимент, красная пунктирная кривая – модель, черная пунктирная кривая – модель, включающая интерфейсный заряд, (б) Серия ВАХ при разном уровне осевого сжатия ННК, сплошные линии – эксперимент, пунктирные линии – теория.

менения при деформации значений  $\chi$  и  $E_g$ . Материальные константы и электрические заряды, отвечающие случаю 1% сжатия для вюрцитного и сфалеритного GaAs, приведены в табл. 3.3. Изменения  $Q_\varepsilon$ ,  $\chi$  и  $E_g$  полагались линейными по отношению к деформации  $\varepsilon_{zz}$ . При сжатии  $\chi$  в WZ GaAs увеличивается, в ZB GaAs – уменьшается из-за противоположного поведения минимумов ветвей  $\Gamma_8$  и  $\Gamma_6$  в зоне проводимости.

Материал	$\varepsilon_{zz} = 0$			$\varepsilon_{zz} = -1\%$		
	$Q_\varepsilon, \text{см}^{-2}$	$\chi, \text{эВ}$	$E_g, \text{эВ}$	$Q_\varepsilon, \text{см}^{-2}$	$\chi, \text{эВ}$	$E_g, \text{эВ}$
ZB GaAs	0	4,07	1,42	$1,0 \cdot 10^{12}$	4,01	1,52
WZ GaAs	0	4,07	1,42	$1,8 \cdot 10^{12}$	4,22	1,32

Таблица 3.3 – Параметры  $Q_\varepsilon$ ,  $E_C$  и  $E_g$  для недеформированных и деформированных сфалеритных и вюрцитных ННК.

На 3.9 б приведено сравнение экспериментальных ВАХ, полученных на ННК без деформации (черная кривая) и после вертикального перемещения кантилевера на  $\Delta z = -200$  нм (красная сплошная кривая) и  $\Delta z = -400$  нм (синяя сплошная кривая). С учетом ур. 3.9,  $\Delta z = -200$  нм индуцирует  $\varepsilon_{zz} = 0,25\%$ ,  $\Delta z = -400$  нм –  $\varepsilon_{zz} = 0,5\%$ . Смоделированные ВАХ показали хороший уровень соответствия эксперименту. Результаты указывают на то, что сжатие вюр-

цитного ННК р-GaAs приводит к снижению эффективности фотопреобразования на 40% по сравнению с недеформированным случаем.

Расчитанные зонные диаграммы, соответствующие красной и черной ВАХ на рис. 3.9 а и синей кривой на рис. 3.9 б, и соответствующие им профили плотности электронных и дырочных фототоков вдоль структуры приведены на рис. 3.10. Из рисунка 3.10 а следует, что Au/GaAs и GaAs/Si барьеры включены в противоположных направлениях. На барьере Au/GaAs электронный фототок доминирует над дырочным, а на барьере GaAs/Si, наоборот, доминирует дырочный фототок. Это приводит к отрицательному  $I_{SC}$  и положительному  $V_{OC}$  на ВАХ. Введение фиксированного заряда  $Q_{piezo}$  изменяет баланс барьеров Au/GaAs и GaAs/Si (см. рис. 3.10 б). В этом случае электронные и дырочные фототоки меняют свое направление, и  $I_{SC}$  становится отрицательным при положительном  $V_{OC}$ . Добавление пьезоэлектрического заряда  $Q_{\epsilon}$  на границах раздела Au/GaAs и GaAs/Si разгибает зоны вблизи барьеров с одновременным уменьшением  $I_{SC}$  (см. рис. 3.10 в).

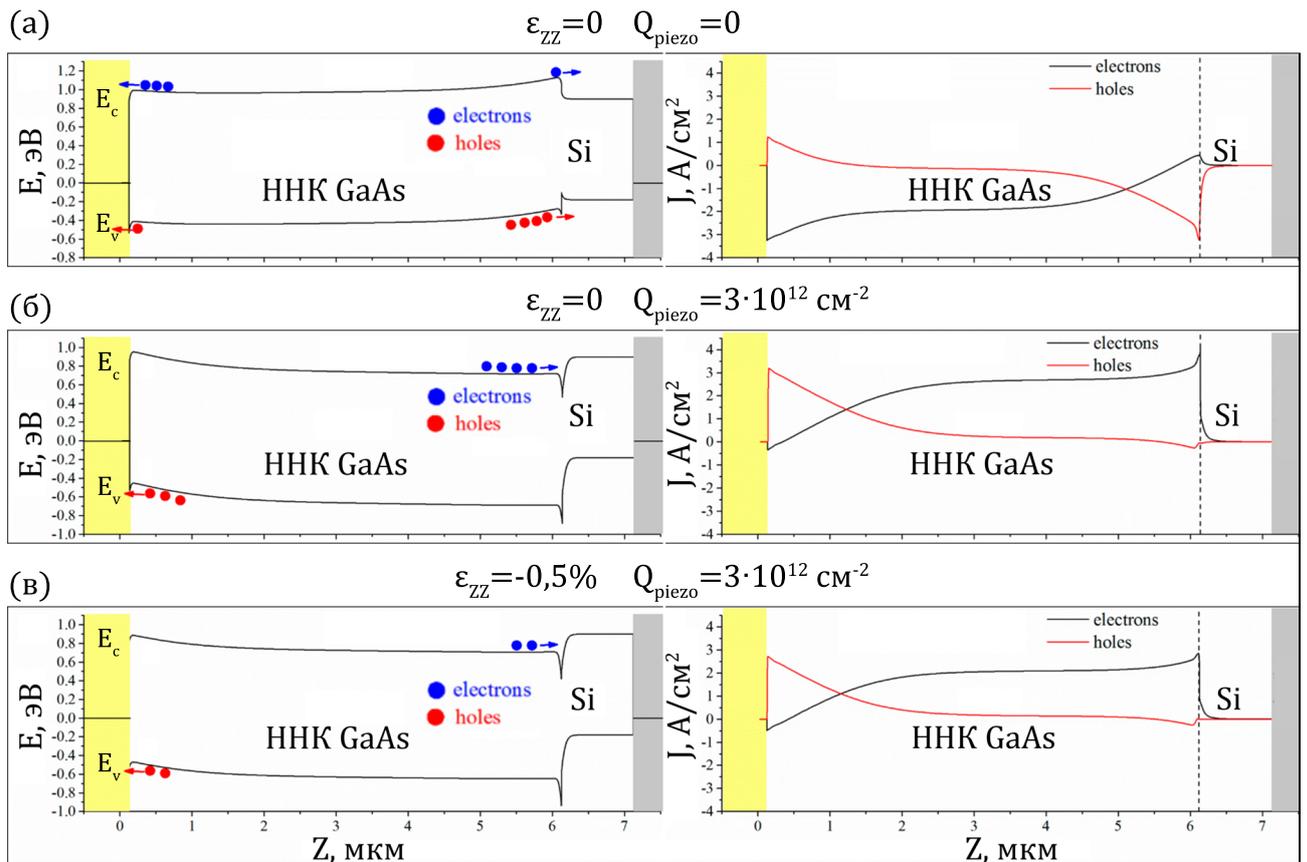


Рисунок 3.10 – Слева – расчетные зонные диаграммы, справа – плотности электронного и дырочного фототока: (а)  $\epsilon_{zz} = 0$ ,  $Q_{piezo} = 0$ , (б)  $\epsilon_{zz} = 0$ ,  $Q_{piezo} = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , (в)  $\epsilon_{zz} = -0,5 \%$ ,  $Q_{piezo} = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

Вклады тензо- и пьезоэффекта в эффективность фотопреобразования также были разделены во время моделирования.  $I_{SC}$  и  $V_{OC}$  были рассчитаны для  $\varepsilon_{zz} = -0,5\%$  и  $Q_\varepsilon = 0$ . Таким образом, учитывалось только влияние пьезосопротивления и  $Q_{piezo}$ . Выключение пьезоэффекта приводит к одновременному снижению  $I_{SC}$  и  $V_{OC}$  на 0,2% и 2,2% соответственно. Это дает незначительное изменение эффективности фотопреобразования, что объясняется малостью  $Q_\varepsilon$  по отношению к  $Q_{piezo}$  и высоким уровнем легирования ННК. Сильное легирование и засветка уменьшают пьезопотенциал, наведенный зарядом  $Q_\varepsilon$  на барьере Шоттки. Изменение высоты барьера Шоттки из-за  $Q_\varepsilon$  мало по отношению к вкладу тензоэффекта.

Таким образом, решеточное рассогласование во время роста ННК GaAs на подложке (111) Si индуцирует смещение энергетических зон в основании ННК и появление положительного фиксированного заряда на интерфейсе GaAs/Si из-за пьезо- и тензоэффекта. Это приводит к изменению знака  $V_{OC}$ , что необходимо учитывать при проектировании высокоэффективных tandemных GaAs NW/Si СЭ. Одноосное 0,5% сжатие вюрцитного ННК p-GaAs на подложке p-Si снижает эффективность СЭ на 50%.

Однако сжатие ННК GaAs может привести к повышению эффективности в структурах с различным составом p- и n-слоев. Чтобы найти возможную структуру ННК GaAs, в которой одноосное сжатие увеличивает эффективность фотопреобразования, было проведено моделирование ВАХ для солнечного элемента, представленного в работе [73]. Модель повторяла геометрию (диаметр 185 нм, длина 3 мкм), уровень легирования (p+:  $N_A = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , p:  $N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , n+:  $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Длины p+, p и n+ частей составляли 1,8 мкм, 1 мкм и 0,2 мкм соответственно. Нижний контакт (на стороне p+) был задан омическим, а верхний (на стороне n+) – в виде барьера Шоттки с эффективной работой выхода 4,8 эВ. Были смоделированы четыре типа возможных структур, а именно, чистый ZB ННК, чистый WZ ННК, ZB n+-сегмент / WZ p-сегмент и ZB p-сегмент / WZ n-сегмент (см. рис. 3.11).

Сжатие ННК рассчитывалось путем применения параметров, представленных в табл. 3.3, к каждому сегменту ННК. Положительные заряды располагались у основания ННК, а отрицательные у его вершины. Засветка моделировалась излучением AM 1,5 с нормальным падением на боковую поверхность ННК.

Рассчитанные для четырех конфигураций сегментов ВАХ показаны на рис. 3.11. Деформация изменялась от 0% до -1% с шагом -0,25%. Изменение эф-

эффективности ННК СЭ для различных конфигураций по отношению к недеформированным ZB ННК представлены в табл. 3.4.

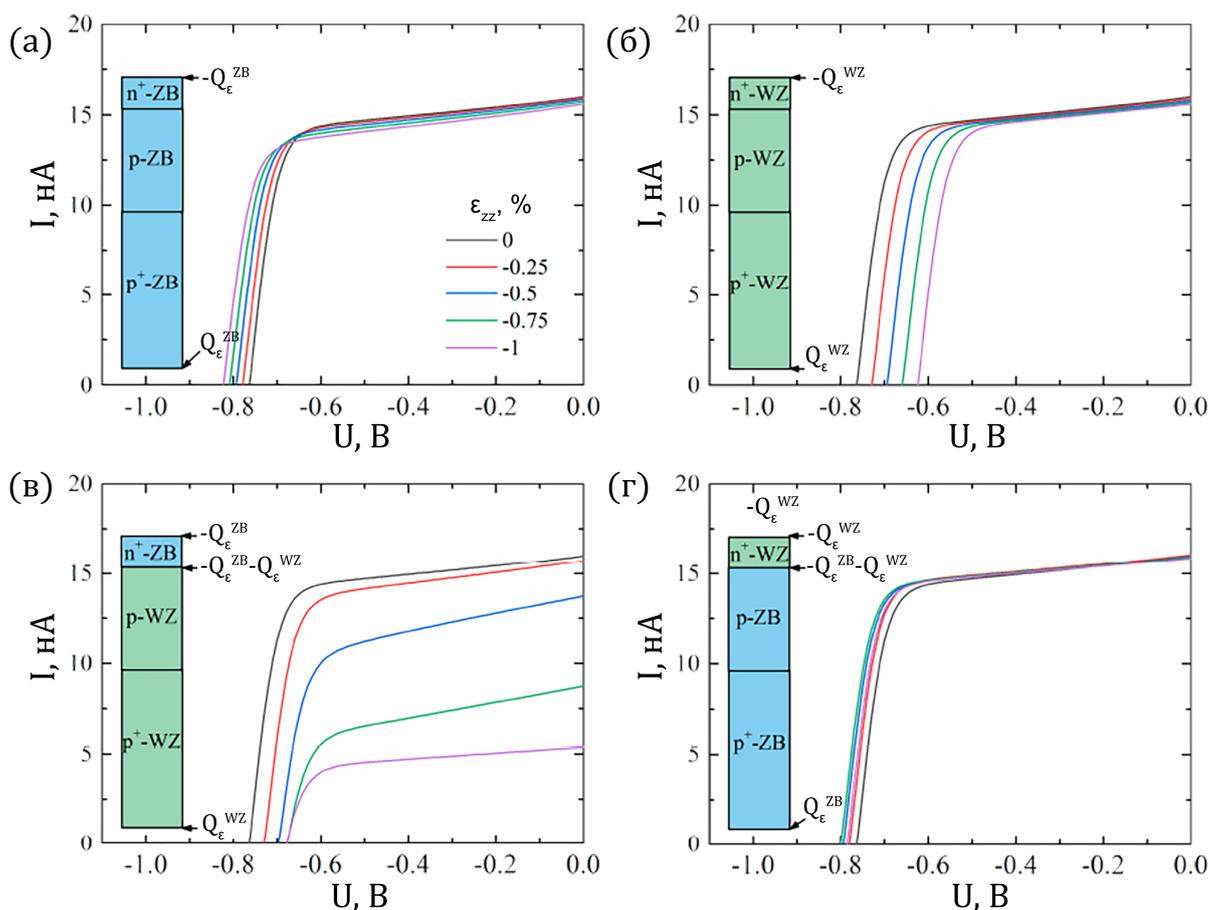


Рисунок 3.11 – (а) Рассчитанные при разном уровне деформации ВАХ СЭ на основе GaAs ННК с различной комбинацией кристаллических фаз: (а) чистый ZB ННК, (б) чистый WZ ННК, (в) ZB n-сегмент/ WZ p-сегмент, (г) ZB p-сегмент / WZ n-сегмент.

$\varepsilon_{zz}$	ZB p-n, %	WZ p-n, %	n-WZ/p-ZB, %	p-WZ/n-ZB, %
-0,25	1,2	-5,4	3,7	-9,2
-0,50	1,8	-10,8	5,2	-32,6
-0,75	2,1	-16,3	6,3	-61,9
-1,00	2,3	-21,3	4,0	-73,0

Таблица 3.4 – Относительное изменение эффективности солнечных элементов GaAs ННК с различной кристаллической структурой по отношению к p-n ННК с чистой структурой ZB.

Примечательно, что 1% сжатие увеличило относительную эффективность чисто сфалеритного ННК на 2,3%, но снизило эффективность чисто вюрцитного на 21,3%. Такое поведение в основном связано с противоположным поведением

значения  $\chi$  в WZ и ZB GaAs при деформации (см. табл. 3.3). Этот вывод показывает, что как тензорезистивный, так и пьезоэлектрический эффект должны учитываться при анализе деформации в GaAs. Добавление вюрцитных сегментов к сфалеритному ННК резко снизило эффективность на 73% по сравнению с к ННК p-WZ/n-ZB при аналогичной степени сжатия. Однако в случае n-WZ/p-ZB модель предсказывает немонотонное увеличение относительной эффективности с деформацией с максимальным эффектом в +6,3% при деформации -0,75%.

Полученные результаты подтверждают влияние механической деформации на эффективность фотопреобразования ННК GaAs. В эквивалентной электрической схеме, описывающей электрические процессы в ННК, существуют два соединенных навстречу диода, причем первый диод является диодом Шоттки, а второй – p-n диодом [161]. Форму кривой ВАХ определяет баланс между ними. Численное моделирование позволяет провести количественный расчет ВАХ в сложных системах. Тензо- и пьезоэффект учитывались в расчетах впервые. Вклад тензоэффекта определяется зависимостью между  $\chi$ ,  $E_G$  и работой выхода электрода. Традиционно между GaAs и наплавленными контактами образуется барьер Шоттки; однако высокий уровень легирования или вставка дополнительных гетерослоев может уменьшить или устранить этот барьер, тем самым уменьшая влияние тензоэффекта. Расчеты проводились в предположении, что ННК выращивались в направлении [111] В; однако их можно выращивать и в направлении [111] А, в котором полярность  $Q_\epsilon$  противоположна. Кроме того, в случае наличия толстой пассивационной оболочки, величина запрещенной зоны ННК также может существенно измениться из-за решеточного рассогласования [90].

### 3.5 Выводы

Пьезоэлектрические и фотовольтаические свойства вертикальных вюрцитных ННК GaAs были экспериментально исследованы с помощью проводящей атомно-силовой микроскопии. Был развит экспериментальный подход, позволяющий создавать контролируемые деформации изгиба и одноосного сжатия в одиночных ННК с помощью зонда АСМ с возможностью регистрации протекающего тока и записи ВАХ. Была зарегистрирована импульсная генерация пьезоэлектрического тока, возникающая при латеральной деформации ННК зондом. Амплитуда темновых токовых импульсов зависит от степени деформации и в исследованных ННК не превышает 10 пА, однако может быть увеличена путем оптимизации их аспектного отношения. Надзонная засветка ННК индуцирует увеличение

амплитуды токовых импульсов до сотен пА без изменения полярности тока, что вызвано вкладом фотоиндуцированных носителей.

Также было исследовано влияние одноосного сжатия на эффективность фотопреобразования ННК путем измерения и анализа серии ВАХ. Было проведено численное моделирование, результаты которого показывают, что индуцированный решеточным рассогласованием фиксированный электрический заряд на интерфейсе между ННК и ростовой подложкой вносит существенный вклад в форму ВАХ и даже изменяет полярность фотоэдс. Также было исследовано влияние внешней деформации на форму ВАХ. В эксперименте было установлено, что одноосное сжатие уменьшает значения напряжения холостого хода и тока короткого замыкания, приводя к снижению эффективности фотопреобразования вюрцитных ННК GaAs. Было выполнено численное моделирование напряженных солнечных элементов на GaAs ННК с аксиальным р-п переходом, показавшее, что эффективность фотопреобразования можно увеличить с помощью механических деформаций в сочетании с инженерией кристаллической фазы. В политипической структуре, сочетающей вюрцитные и сфалеритные сегменты, моделирование предсказало увеличение относительной эффективности на 6,3% при одноосном сжатии на 0,75%. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования упругих деформаций в приборах пьезотроники и фотовольтаики на основе ННК GaAs. Учет деформационных эффектов в А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> ННК на кремнии важен при разработке солнечных элементов на их основе. Полученные в данной главе результаты опубликованы в статьях [А1–А6].

## ГЛАВА 4 Управление проводимостью НК InGaAs с помощью упругих деформаций и поверхностных состояний

### 4.1 Введение

Из-за высокого аспектного отношения проводимость НК с обычной (окисленной) поверхностью определяется в основном поверхностными состояниями и связанными с ними эффектами пиннинга уровня Ферми и поверхностного изгиба зон, см рис. 1.6 в главе 1, причем InAs демонстрирует характер поверхностного закрепления, отличный от других  $A^{III}B^V$  материалов. В ряде работ исследовались транспортные свойства НК InAs и InGaAs при деформации. В работе [162] было показано, что удельное сопротивление НК InAs с оболочкой  $In_{0,6}Ga_{0,4}As$  понижается на 60% при 3% одноосном растяжении, что вызвано уменьшением запрещенной зоны из-за тензоэффекта. В работе [31] наблюдалось увеличение проводимости на 3 порядка величины в НК InAs, покрытых оболочкой  $Al_2O_3$  при 4% одноосном растяжении, что объясняется как одновременным смещением  $E_{СВМ}$ , так и поверхностными состояниями. Таким образом, предыдущие исследования показывают перспективность управления проводимостью НК с помощью деформаций. В настоящей главе предлагается новый механизм управления, основанный на деформации непассивированных НК с градиентом состава.

Ниже рассмотрены эффекты пиннинга уровня Ферми в зависимости от состава тройного соединения  $In_xGa_{1-x}As$  на примере трех конфигураций энергетических зон, показанных на рис. 4.1. В случае чистого GaAs ( $x=0$ ) поверхностный уровень Ферми  $E_{FS}$  находится вблизи центра запрещенной зоны, что приводит к формированию приповерхностного обедненного слоя, который уменьшает проводимость НК за счет сужения проводящего канала в его центре (рис. 4.1 а). В случае чистого InAs ( $x=1$ )  $E_{FS}$  находится выше дна зоны проводимости, что напротив приводит к образованию поверхностного проводящего канала (рис. 4.1 б).

Согласно литературным данным, случай  $x = 0,8$  (рис. 4.1 в) соответствует закреплению  $E_{FS}$  вблизи дна зона проводимости, при этом реализуется условие плоских зон, при котором поверхностный изгиб отсутствует [163]. Во всех трех случаях работа выхода не изменяется, что подтверждается ранее проведенными КЗМ исследованиями [127]. Такого рода поведение закрепления поверхностного

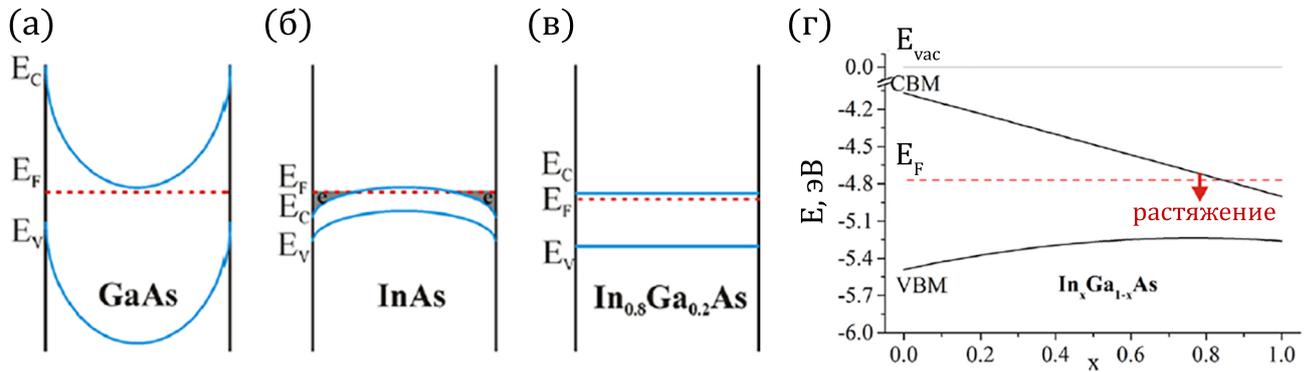


Рисунок 4.1 – Зонная диаграмма поперечного сечения неактивированного НК  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  при (а)  $x = 0$ , (б)  $x = 1$ , (в)  $x = 0,8$ , (г) зависимость положения поверхностного уровня Ферми от  $x$ .

уровня Ферми независимо от состава вызвано слоем атомарного мышьяка, формирующимся на поверхности НК из-за неполного окисления материалов III-As в атмосферных условиях [164]. На рис. 4.1 г представлена зависимость положения уровня ферми в  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  относительно дна зоны проводимости от состава  $x$ .

Рассмотренная схема позволяет предложить механизм управления проводимостью НК  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  через упругие напряжения. Поскольку закрепление уровня Ферми индуцируется поверхностным слоем As, определяясь главным образом его работой выхода, оно не должно изменяться под действием механической деформации. При этом растяжение НК смещает минимум зоны проводимости ( $E_{CBM}$ ) вниз по отношению к уровню вакуума ( $E_{VAC}$ ) [29, 31]. Это смещение в конечном итоге может привести к образованию поверхностного канала проводимости и резким ростом проводимости НК, если  $E_{CBM}$  опустится ниже уровня Ферми. Описанный эффект должен наблюдаться для значений  $x$ , лежащих в узком диапазоне около  $x = 0,8$ . В этом случае зазор между  $E_{CBM}$  и уровнем Ферми составляет порядка 60 мэВ (рис. 4.1 г). Деформация, которая смещает  $E_{CBM}$  вниз (красная стрелка на рис. 4.1 г) на 60 мэВ, согласно литературе, составляет менее 2%. Учитывая высокую механическую прочность НК, такая степень деформации не должна приводить к его разрушению. Цель проведенного ниже исследования состоит в проверке справедливости предложенного механизма управления проводимостью НК.

## 4.2 Влияние состава на проводимость ННК InGaAs

Были исследованы массивы ННК  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с различным содержанием индия ( $x = 0,85; 0,8; 0,75; 0,7$ ), синтезированные на кремниевых подложках методом МПЭ по механизму ПЖК при температуре  $570^\circ\text{C}$ . РЭМ изображение массива ННК  $\text{In}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$  показано на рис. 4.2 а. Для всех образцов характерна средняя длина и диаметр 0,8-1,2 мкм и 15-40 нм соответственно. Представленное на рис. 4.2 б ПЭМ изображение показывает, что поверхность ННК покрыта слоем естественного оксида толщиной 2 нм. Все исследованные ННК имеют вюрцитную кристаллическую структуру; соответствующая картина дифракции ПЭМ показана на рис. 4.2 в. Распределение индия было исследовано методом ЭДС. На рис. 4.2 г приведено распределение состава двух образцов, условно обозначенных как  $\text{In}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$  и ННК  $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$ . Реальное распределение содержания индия вдоль направления роста ННК, как оказалось, имеет более сложный вид и характеризуется градиентом легирования. Измерения показывают, что для ННК  $\text{In}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$  содержание индия у вершины и в основании ННК составляют 0,95 и 0,8 соответственно. Для ННК  $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$  соответствующие значения равны 0,9 и 0,6.

Прежде всего были записаны ВАХ всех четырех образцов без деформации. Для определения координат ННК использовался описанный в главе 3 метод, основанный на регистрации отклонения кантилевера в режиме постоянной высоты, с разомкнутой обратной связью. Темновые ВАХ приведены на рис. 4.3. При  $x = 0,7 - 0,85$  ННК показывают выпрямляющие ВАХ, при  $x = 0,7$  сопротивление ННК составляет около 100 ГОм, и регистрируемые значения тока порядка 10 пА находятся на границе рабочего диапазона установки. При  $x = 0,8$  значения тока возрастают до единиц нА, при  $x = 0,85$  – до десятков нА. При  $x = 1$  (чистый InAs) характер ВАХ меняется с выпрямляющего на омический, наклон ВАХ определяется сопротивлением зонда – 50 МОм. Во время измерений электрический ток проходит сначала через барьер между зондом и ННК, затем через сам ННК и наконец через барьер между ННК и подложкой. Линейная форма ВАХ, измеренной для чистого InAs, говорит о том, что барьер между ННК и подложкой имеет нулевую высоту, поэтому им можно пренебречь.

Измеренные ВАХ подтверждают предположение о том, что сопротивление ННК и высота барьера Шоттки зонд-ННК сильно зависят от закрепления положения поверхностного уровня Ферми. Действительно, для ННК InAs высота барье-

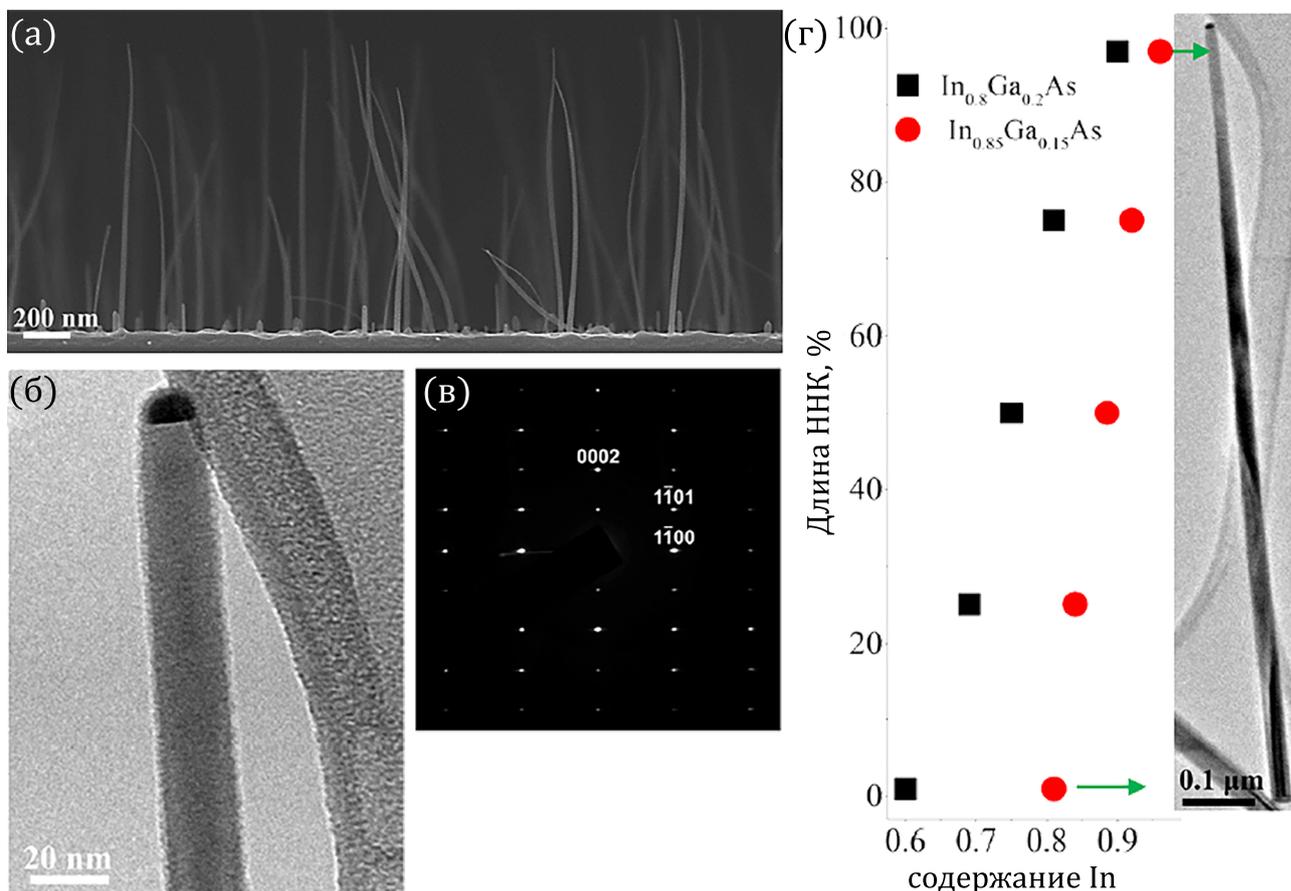


Рисунок 4.2 – (а) РЭМ изображение массива ННК InGaAs, (б) ПЭМ изображение одиночного ННК, (в) дифракционная картина от одиночного ННК, (г) Распределение состава по длине, полученное из ЭДС.

ра Шоттки равна нулю, а сопротивление ННК мало из-за наличия поверхностного канала проводимости. Для ННК GaAs высота барьера Шоттки составляет около 0,6 эВ, а сопротивление ННК очень велико из-за полного поверхностного обеднения. При  $x = 0,7$  поверхностный уровень Ферми (красная линия) закреплен в запрещенной зоне, и ННК ввиду своего небольшого диаметра все еще полностью обеднен носителями заряда из-за высокой плотности поверхностных состояний. В этом случае электрическая схема эксперимента представляет собой два барьера Шоттки, включенных в противоположном направлении. Это приводит к уменьшению тока до 10 пА. С увеличением содержания индия высота барьеров Шоттки уменьшается, и при  $x = 0,8 - 0,85$  ток увеличивается на 3 порядка, но характер ВАХ остается выпрямляющим. При  $x > 0,85$  уровень Ферми закрепляется в зоне проводимости, что приводит к образованию поверхностного канала проводимости.

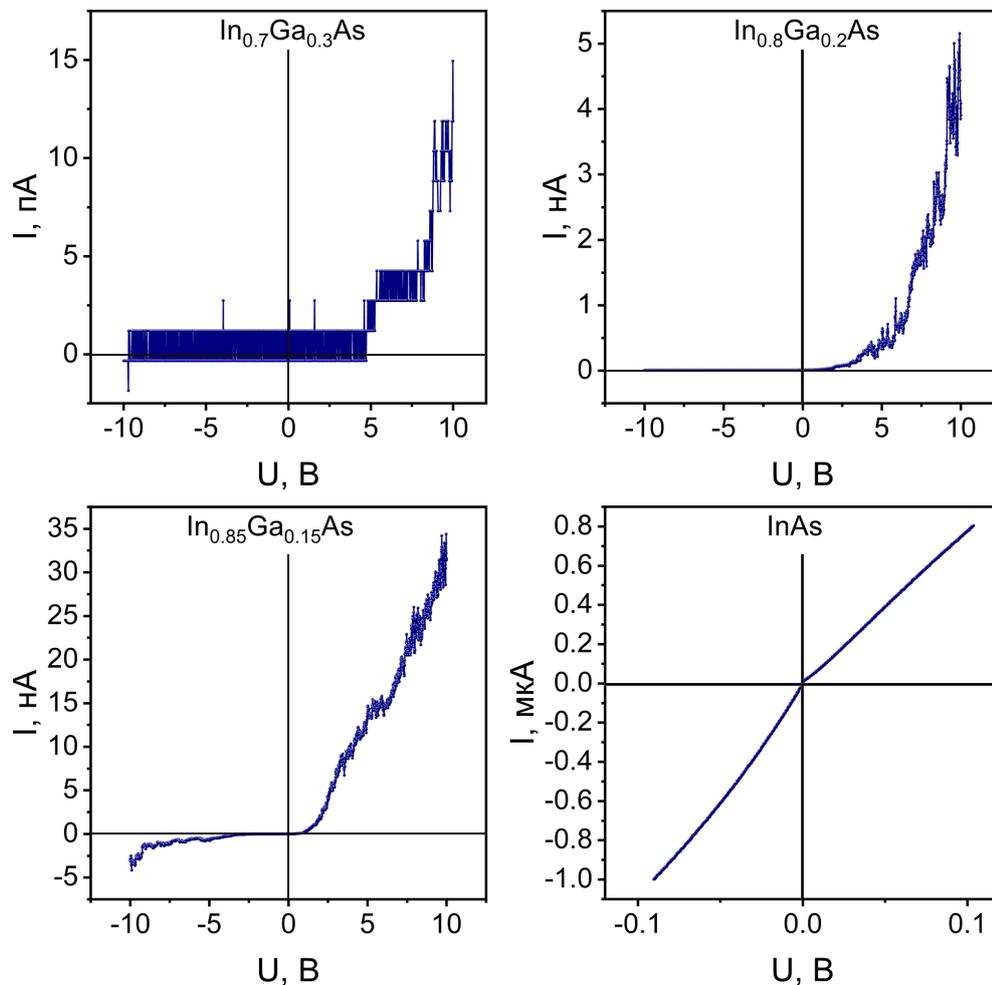


Рисунок 4.3 – ВАХ одиночных вертикальных ННК InGaAs различного состава.

### 4.3 Влияние упругой деформации на проводимость ННК $\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$

Далее было изучено влияние механических деформаций на проводимость ННК в образцах  $\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$  и  $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ . Идея эксперимента заключается в постепенном изгибе одиночного вертикального ННК путем перемещения зонда, как показано на рис. 4.4 а, с записью ВАХ при разной деформации. Для измерений использовались зонды модели НА\_FM/W<sub>2</sub>C, РЭМ изображение которых приведено в предыдущей главе. Острие зонда состоит из трех сегментов – конической иглы, закрепленной на двух коаксиальных цилиндрах разного размера – см. рис. 3.3 а. В данном случае игла была сломана, контакт осуществлялся к боковой стороне меньшего цилиндра. Это было сделано для формирования более устойчивого стационарного контакта ННК с зондом и предотвращения его соскальзывания при деформации. Для дальнейших рассуждений оси координат направлены следующим образом: Z – вдоль направления роста ННК, X – вдоль

направления движения зонда,  $Y$  – перпендикулярно направлению движения зонда. После определения координат ННК, осуществлялся боковой контакт острия зонда к нанопроводу на высоте  $\Delta Z$  нм над поверхностью подложки. Сначала измерялась ВАХ для недеформированного ННК. Затем путем бокового смещения зонда осуществлялся изгиб ННК путем последовательных эквидистантных ( $\Delta X = 50$  нм) смещений зонда в боковом направлении, таким образом степень бокового изгиба постепенно увеличивалась, и при каждом положении зонда была записана ВАХ. Во время этих измерений лазер АСМ был выключен, чтобы избежать влияния фотовозбужденных носителей на высоту барьера и проводимость. Для оценки степени вызванной смещением зонда механической деформации ( $\varepsilon$ ) в пакете Comsol Multiphysics было выполнено численное моделирование пространственного распределения упругих напряжений ННК. Модель повторяла эксперимент и состояла из вертикального ННК, нижний торец которого был жестко зафиксирован, а боковой изгиб создавался движущимся абсолютно жестким цилиндром, имитирующим зонд. В рамках модели производилось решение следующего уравнения баланса:

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \mathbf{F}_V + \nabla_X \cdot [(\mathbf{I} + \nabla \mathbf{u})\mathbf{S}] \quad (4.1)$$

Здесь  $\mathbf{F}_V$  – объемная сила,  $\mathbf{I}$  – единичный тензор,  $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \nabla \mathbf{u}$  – тензор деформационного градиента:

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} = \mathbf{I} + \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{X}}, \quad (4.2)$$

$\mathbf{S}$  - второй тензор Пиолы-Кирхгоффа, Выражение в квадратных скобках в правой части – первый тензор напряжений Пиолы-Кирхгоффа [165].

При расчете значения диаметра ННК  $d$  варьировались в пределах 15-30 нм, использовалось значение модуля Юнга  $E_{In_{0,8}Ga_{0,2}As} = 58$  ГПа и коэффициент Пуассона 0,34 [166]. Основной вклад в деформацию вносит компонента  $\varepsilon_{zz}$ , и дальнейший анализ основывается на ее величине. Распределение деформации в основании ННК вдоль его поперечного сечения, рассчитанное для значения  $d = 20$  нм и  $\Delta Z = 500$  нм, показано на рис. 4.4 б.

Деформация линейно убывает вдоль оси  $Z$  от максимального значения в основании ННК до нуля в районе точки контакта с зондом. На рис. 4.4 в показаны максимальные значения деформации, которые возникают на боковой поверхности в основании ННК ( $\varepsilon_{ZZ}$ ) при латеральном смещении зонда на  $\Delta X = 250$  нм.

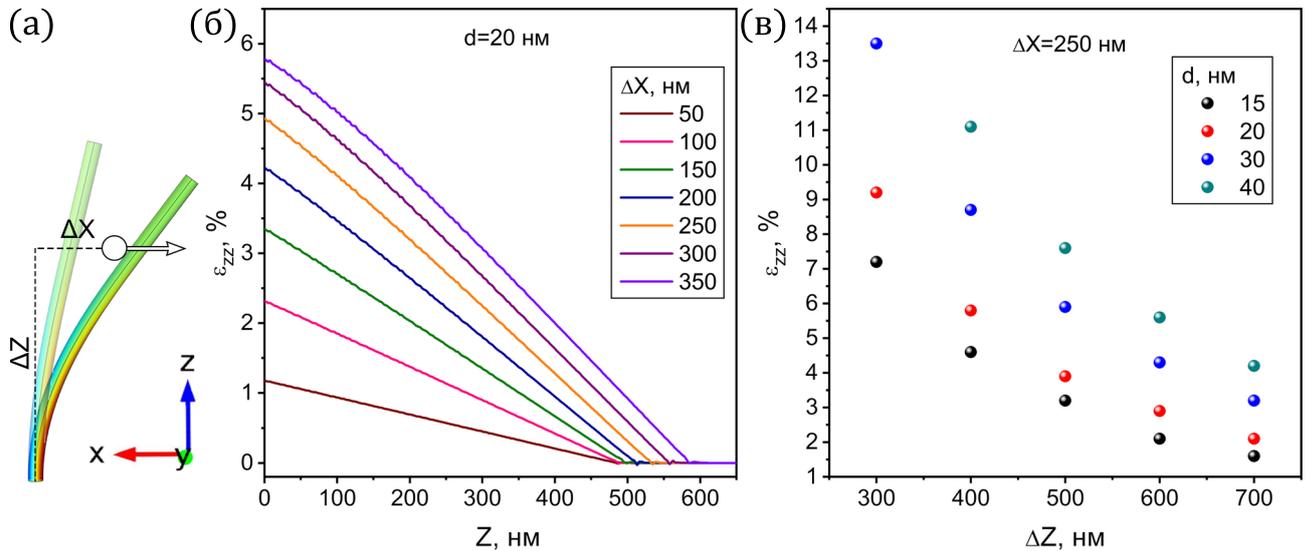


Рисунок 4.4 – (а) Схема модели изгиба ННК зондом, (б) Распределение деформации по длине ННК ( $Z=0$  – основание ННК) при разных значениях смещения зонда  $\Delta X$ , (в) Значение деформации на растянутой части в основании ННК при различных значениях диаметра  $d$  в зависимости от высоты зонда  $\Delta Z$ .

На рис. 4.5 а,б показаны ВАХ, измеренные на ННК  $\text{In}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$  и  $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$  (рис. 4.5 а) и  $x = 0,85$  (рис. 4.5б) при различных деформациях. В случае  $x = 0,8$ , для всех значений  $\Delta X$  графики показывают ярко выраженную выпрямляющую характеристику, указывающую на наличие потенциального барьера в области контакта зонд–ННК. Приложение механического напряжения незначительно увеличивает прямой ток с 0,6 до 1 нА. Данное изменение может указывать на недостаточное смещение дна зоны проводимости вниз по энергии, при котором уровень Ферми по-прежнему находится в запрещенной зоне. Результаты для ННК с составом 0,85 отличаются кардинальным образом. При аналогичной деформации прямой ток увеличился на несколько порядков (рис. 4.5 б). Более того, кривая, полученная для наибольшего смещения зонда  $\Delta X = 200$  нм с соответствующей деформацией  $\varepsilon_{zz} \approx 4\%$ , становится практически линейной, что говорит о преобразовании типа контакта из диодного в омический. При таком уровне деформации проводимость ННК при прямом смещении 0,5 В увеличивается на 3 порядка по сравнению с недеформированным ННК (см. вставку на рис. 4.5 б). Наблюдаемый значительный рост тока для находится в согласии с предположением о том, что индуцированное растягивающей деформацией  $E_{CBM}$  смещение вниз обеспечивает попадание поверхностного уровня Ферми в зону проводимости.

Для количественного объяснения наблюдаемого эффекта необходимо определить положение уровня Ферми. Смещение  $E_{CBM}$  предполагалось линейным

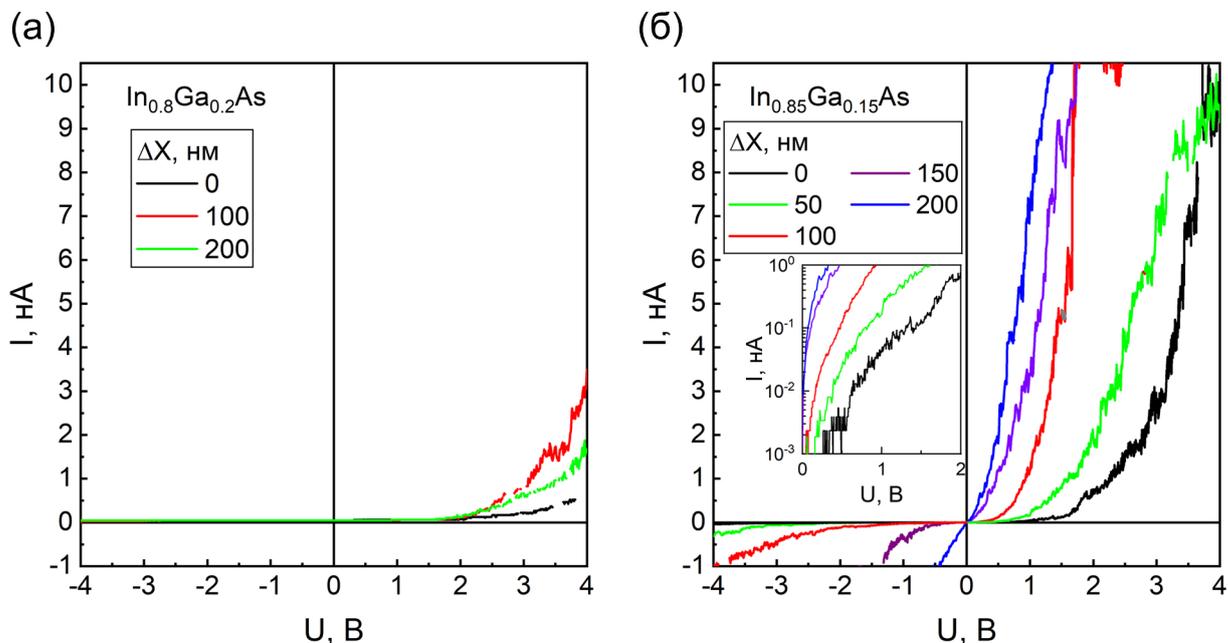


Рисунок 4.5 – ВАХ, полученные на одиночных ННК (а)  $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$  и (б)  $\text{In}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$ .

по деформации с коэффициентом  $k$ :  $\Delta E_c = k \cdot \varepsilon_{zz}$ . В основании ННК, где деформация наибольшая, содержание индия  $x = 0,8$  (рис. 4.2). Положение  $E_{CBM}$  для вюрцитного  $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$  можно рассчитать с помощью линейной аппроксимации зонных параметров вюрцитных ННК GaAs и InAs. В работе [167] зонные параметры политипических ННК InAs были исследованы методами растровой и фотоэмиссионной электронной микроскопии. Измеренное с учетом локального уровня вакуума положение  $E_{CBM}$  в вюрцитном InAs ННК оказалось на 40 мэВ выше, чем в сфалеритном. В работе [168] было показано, что в вюрцитных ННК GaAs  $E_{CBM}$  на 100 мэВ выше, чем в сфалеритных, но положение  $E_{CBM}$  относительно уровня вакуума неизвестно. Резюмируя эти результаты, можно построить область возможных положений  $E_{CBM}$  относительно уровня вакуума в тройных растворах  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с различным составом. Для точного определения коэффициента деформации  $k$  необходимо учитывать, что зона проводимости вюрцитных GaAs и InAs включает долины  $\Gamma_{7c}$  и  $\Gamma_{8c}$ , коэффициенты деформации которых имеют противоположные знаки. Энергетическое разделение между этими подзонами в GaAs составляет примерно 60 мэВ, в InAs – 800 мэВ. Таким образом, для  $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$  анализом поведения  $\Gamma_{8c}$  можно пренебречь. Коэффициент деформации долины  $\Gamma_{7c}$  для вюрцитного GaAs составляет  $k_{GaAs} = -61$  мэВ/% [30], для вюрцитного InAs теоретически рассчитано значение  $k_{InAs} = -31$  мэВ/% [169]. Линейное приближение дает  $k_{\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}} = -37$  мэВ/%. С учетом этого можно считать, что растяжение  $\varepsilon_{zz} \approx 4\%$  смещает  $E_{CBM}$  вниз на 150 мэВ. Этого сдвига

достаточно, чтобы переместить поверхностный уровень Ферми из запрещенной зоны в зону проводимости в случае ННК с концентрацией индия  $x \approx 0,8$  (см. рис. 4.6 а).

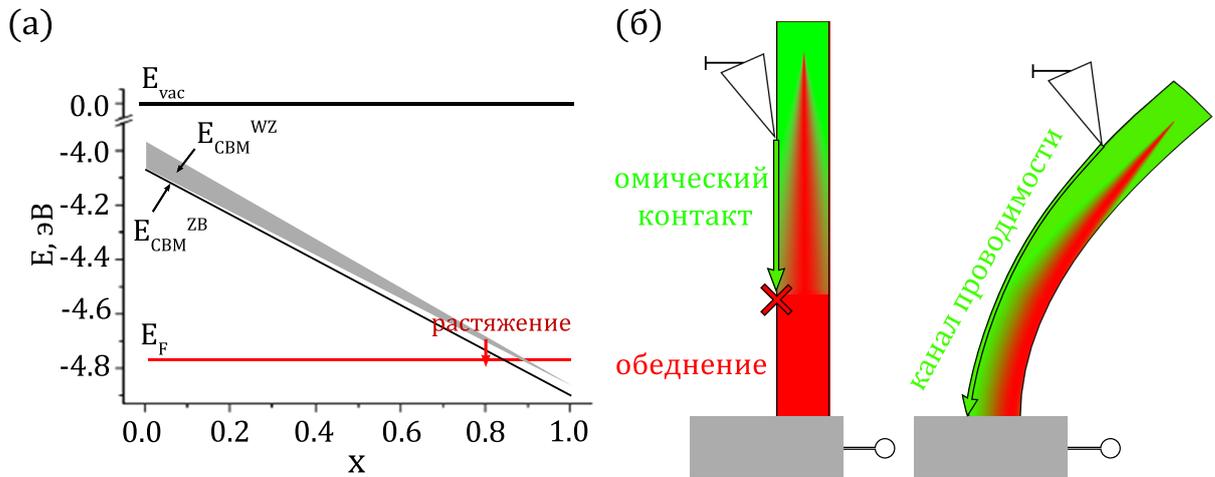


Рисунок 4.6 – (а) Энергетическая диаграмма, показывающая положение  $E_{CBM}$  и поверхностного уровня Ферми (красная линия) относительно уровня вакуума в ННК InGaAs. Синяя стрелка показывает сдвиг  $E_{CBM}$  при деформации 4%, (б) Схематическое изображение проводящего канала (зеленая стрелка) в ННК без деформации (слева) и с приложенной деформацией (справа).

Следует учесть, что в образце  $In_{0,85}Ga_{0,15}As$  реальный состав по индию в точке касания ННК зондом по данным ЭДС составляет порядка  $x_{contact} \approx 0,9$  (см. рис. 4.2 г). При таком составе уровень Ферми уже находится в зоне проводимости, поэтому контакт зонд-ННК омический даже при нулевой деформации. Для дополнительного подтверждения этого факта была измерена ВАХ от паразитного поверхностного слоя InGaAs с оценочным составом 0,85 – см. рис. 4.7. Линейность измеренной ВАХ указывает на формирование омического контакта.

При этом содержание индия в основании исследованных InGaAs ННК по данным ЭДС составляет  $x = 0,8$ , поэтому уровень Ферми в отсутствие деформаций закрепляется ниже  $E_{CBM}$  (см. рис. 4.5 г и рис. 4.6 а). В результате в приповерхностном слое ННК появляется обедненная область высокого сопротивления  $R_{NW}$ , и измеренные выпрямляющие ВАХ указывают на наличие потенциального барьера. Механическая деформация сдвигает минимум зоны проводимости вниз со скоростью  $k_{In_{0,8}Ga_{0,2}As} \approx -37$  мэВ/% и модулирует высоту потенциального барьера и значение  $R_{NW}$ .

Когда растягивающая деформация в основании ННК  $In_{0,85}Ga_{0,15}As$  на стороне контакта с зондом достигает своего максимального значения  $\varepsilon_{zz} \approx 4\%$  (рис. 4.4 б), поверхностный уровень Ферми смещается в зону проводимости. Выпрям-

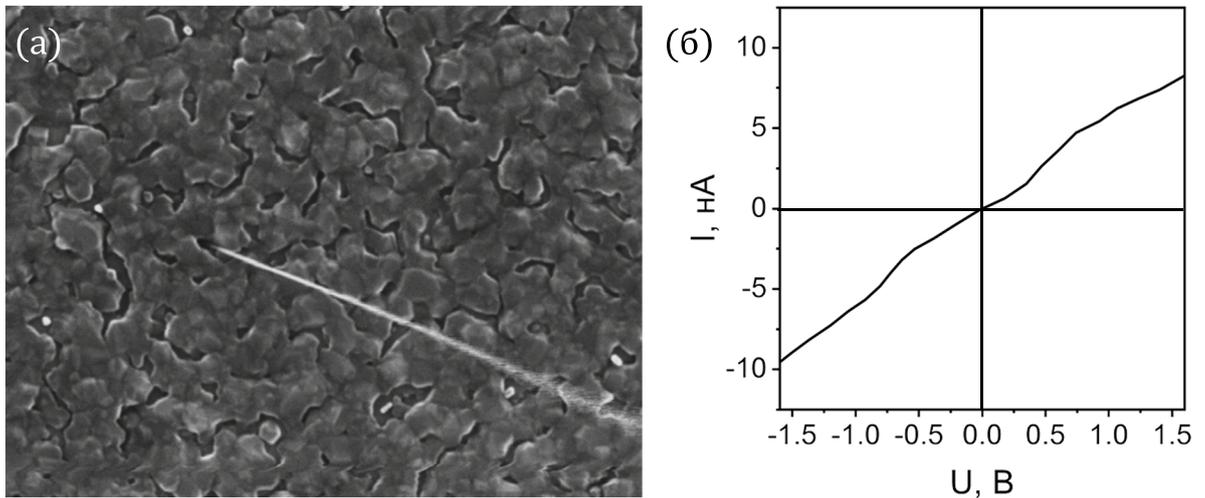


Рисунок 4.7 – РЭМ изображение (а) и ВАХ (б) поверхностного слоя  $\text{In}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$ , указывающая на наличие омического контакта при данном составе.

ляющий контакт ННК-подложка преобразуется в омический. Следовательно, на стороне ННК, касающейся зонда, появляется поверхностный канал проводимости (зеленая линия на рис. 4.6 б), который шунтирует сопротивление  $R_{\text{NW}}$ , увеличивая проводимость на несколько порядков. Напротив, ВАХ, измеренная для ННК  $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$  при той же деформации, сохраняет свою выпрямляющую характеристику и показывает лишь незначительное увеличение тока. В таких ННК содержание индия вблизи основания составляет порядка 60%, а зазор между поверхностным уровнем Ферми и  $E_{\text{СВМ}}$  составляет 270 мВ (рис. 4.1 г). Поэтому даже при максимальном упругом напряжении уровень Ферми остается ниже  $E_{\text{СВМ}}$ . При этом наблюдаемое увеличение проводимости ННК обусловлено уменьшением высоты потенциального барьера между ННК и подложкой.

Для оценки воспроизводимости наблюдаемого тока было исследовано несколько ННК  $\text{In}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$ . На рис. 4.8 приведены значения калибровочного фактора  $G$ , который рассчитывается из следующего выражения:  $G = (\Delta I/I)/\varepsilon$ , где  $\Delta I/I$  – увеличение электрического тока при приложенной деформации  $\varepsilon$ . Для получения калибровочного коэффициента должно быть известно значение деформации. Расчетное значение деформации зависит от диаметра базы ННК. К сожалению, диаметры оснований ННК имеют существенный разброс и находятся в диапазоне 20-40 нм, что порождает ошибку в определении  $\varepsilon$ . Из рис. 4.8 следует, что  $G$  достигает значения  $10^4$ . Это значительно превышает  $G$ , полученные для обычных кремниевых тензорезисторов с р-легированием ( $G \approx 200$ ) [170] и даже для кремниевых ННК ( $G \approx 6500$ ) [171].

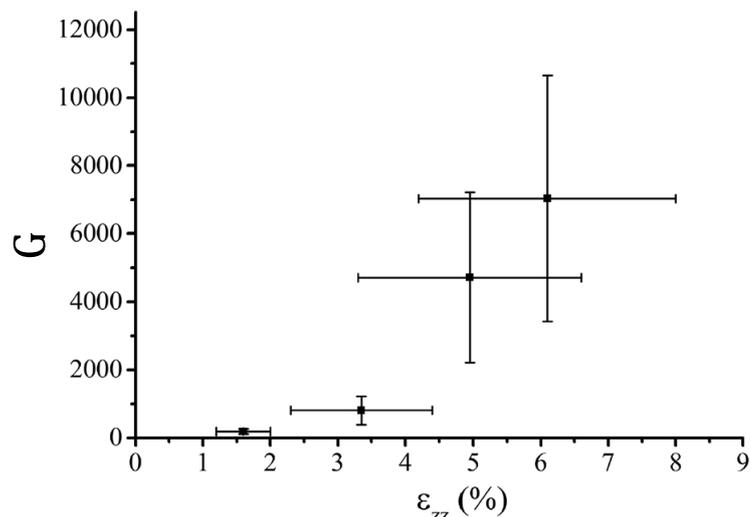


Рисунок 4.8 – Значения калибровочного фактора, рассчитанные по измерениям ННК. Калибровочные коэффициенты рассчитывались для напряжения смещения 0,5 В.

Таким образом, приложенное механическое напряжение может сильно влиять на проводимость ННК из тройных растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ : при  $x = 0,85$  приложенное напряжение может увеличить проводимость ННК более чем на 3 порядка, что позволяет говорить о справедливости первоначально предложенного механизма контроля проводимости за счет приложенной деформации и поверхностных состояний. Эффект тензосопротивления в полупроводниковых ННК в общем случае вызван сдвигом краев валентной зоны и зоны проводимости и/или модификации поверхностного потенциального барьера при приложенном напряжении. Сдвиг зонной структуры при приложении деформации может привести к значительному увеличению прямого тока.

Особенностью окисленных ННК III-As является наличие поверхностного слоя избыточного элементарного мышьяка, работа выхода которого определяет положение поверхностного уровня Ферми. При этом её изменение под действием приложенной деформации незначительно, то есть наблюдаемая модификация проводимости ННК возникает исключительно за счет смещения вниз  $E_{\text{СВМ}}$ . Для ННК  $\text{In}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$  предложенный механизм позволяет контролировать проводимость в широком диапазоне и даже обеспечивает преобразование выпрямляющей ВАХ в омическую. Следует отметить, что исследованные ННК обладают вюрцитной кристаллической структурой, поэтому на высоту потенциального барьера и следовательно, на проводимость также может влиять пьезопотенциал. Однако, как и в случае ННК GaAs, исследованных в главе 3, этот эффект должен быть

незначительным из-за малости значений пьезопотенциала при латеральной деформации, поэтому пьезоэффектом, в данном случае, можно пренебречь.

#### 4.4 Выводы

В данной главе было экспериментально показано, что растяжение непассивированных ННК  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  влияет на их проводимость и значительно увеличивает прямой ток в измеренных ВАХ. Для ННК  $\text{In}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$  при растяжении  $\approx 4\%$  прямой ток увеличился на 3 порядка, а характер проводимости изменился с диодного на омический. При содержании индия  $x > 0,85$  поверхностный уровень Ферми закреплён в зоне проводимости, что приводит к образованию поверхностного проводящего канала. В свою очередь растяжение ННК вдоль оси роста приводит к понижению энергии дна зоны проводимости  $E_{CBM}$  относительно положения закрепления уровня Ферми  $E_{FS}$  на  $-37$  мэВ на  $1\%$  деформации. В результате, деформация приводит к сдвигу  $E_{CBM}$  ниже по энергии, чем  $E_{FS}$  и формированию омического канала проводимости и при меньших значениях  $x$ . Коэффициент увеличения тока  $G$  в исследованных ННК составил до  $10^4$ , что превосходит значения, полученные как в планарных кремниевых тензорезисторах ( $G \approx 200$ ), так и в кремниевых ННК ( $G \approx 6500$ ). Наблюдаемый эффект может быть применен для разработки высокоэффективных тензоэлектрических переключателей и датчиков. Полученные в данной главе результаты опубликованы в статьях [A7–A9].

## ГЛАВА 5 Управление работой выхода ННК GaP

### 5.1 Введение

Данная глава посвящена исследованию локальной работы выхода нитевидных нанокристаллов фосфида галлия. Работа выхода ННК различной кристаллической структуры и типа легирования была исследована экспериментально с помощью градиентной сканирующей микроскопии зонда Кельвина. Исследовались политипические ННК, содержащие сфалеритную и вюрцитную фазу. Была изучена степень влияния типа кристаллической структуры и плотности дефектов двойникования на работу выхода, также было изучено влияние As-содержащей оболочки. Были определены значения работы выхода в сфалеритном и вюрцитном GaP. Было показано, что работой выхода ННК можно управлять в пределах от 4.2 до 4.75 эВ. Полученные результаты могут найти применение в оптимизации барьеров Шоттки в устройствах на основе ННК фосфида галлия, таких как волноводы и фотокатализаторы.

### 5.2 Транспортные свойства ННК GaP

ННК GaP перспективны в качестве активных и пассивных элементов устройств оптоэлектроники, нанофотоники и нелинейной оптики. Фосфид галлия обладает одним из самых широких диапазонов прозрачности (0,5-11 мкм) среди  $A^{III}B^V$  соединений, а также высокими значениями нелинейного показателя преломления и высокой теплопроводностью. ННК GaP демонстрируют эффективные волноводные свойства и широкополосный нелинейно-оптический отклик. На сегодняшний день на их основе предложены генераторы второй гармоники [69], волноводы, [70], эмиттеры светодиодов [172], бетавольтаические устройства [173] и компоненты солнечных элементов [174]. Инженерия кристаллической фазой позволяет расширить границы их применения. Сфалеритный фосфид галлия – непрямозонный полупроводник, однако его вюрцитный политип, который может быть реализован в ННК, обладает псевдо-прямозонностью, что делает его пригодным для создания источников одиночных фотонов на основе квантовых точек [25]. Также, благодаря повышенному поглощению солнечного света, оптимальной величине запрещенной зоны и оптимальному располо-

жению границ зон относительно окислительно-восстановительного потенциала воды, вюрцитный GaP более эффективен для фотокатализа [175].

Развитие технологического внедрения НК GaP обуславливает необходимость исследования их поверхностных транспортных свойств, которые определяются значением работы выхода ( $\varphi$ ). Работа выхода материала соответствует разнице энергий поверхностного уровня Ферми ( $E_{FS}$ ) и уровня вакуума ( $E_{vac}$ ),  $\varphi = E_{vac} - E_{FS}$  или  $\varphi = \chi + (E_C - E_{FS})$ , где  $\chi$  – сродство к электрону,  $E_C$  – минимум зоны проводимости. Работа выхода полупроводниковых наноструктур чувствительна к их кристаллографической ориентации, дефектам и химическому составу поверхностного слоя. Для описания неоднородного распределения значения  $\varphi$  на поверхности наноструктур используется понятие локальной работы выхода.

По своему положению относительно границ зон поверхностный уровень Ферми  $E_{FS}$  не совпадает с объемным  $E_F$  из-за эффекта поверхностного закрепления, который обсуждался в предыдущих главах. Данный эффект вызван поверхностными состояниями различной природы и приводит к изгибу зон – зонная диаграмма сечения p-GaP НК показана на рис. 5.1. Поскольку для НК характерно высокое отношение поверхности к объему, их электронные свойства контролируются  $E_{FS}$  и плотностью поверхностных состояний  $D_{it}$ . Помимо изменения  $E_{FS}$  путем пассивации поверхности, работой выхода можно управлять, изменяя сродство к электрону  $\chi$ . В частности, для GaP сродство к электрону может быть изменено на 1 эВ при покрытии поверхности цезием или сульфидным слоем [176, 177]. Возможность управления работой выхода полупроводника позволяет уменьшить высоту барьера Шоттки между полупроводниковой наноструктурой и металлическим контактом.

Поиск механизмов для управления локальной работой выхода A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> НК является актуальной задачей. В недавних теоретических работах, посвященных НК GaAs, было показано понижение работы выхода в результате легирования цинком [178, 179]. Также было показано влияние кристаллической фазы на работу выхода InAs НК: полученные значения  $\varphi$  для ZB (110) и WZ (1010) поверхностей НК InAs отличались не менее чем на 50 мэВ. При этом работа выхода НК GaP остается слабо изученной. В данной главе исследуется влияние кристаллической фазы, дефектов двойникования и наличия As-содержащей оболочки на  $\varphi$  НК GaP.

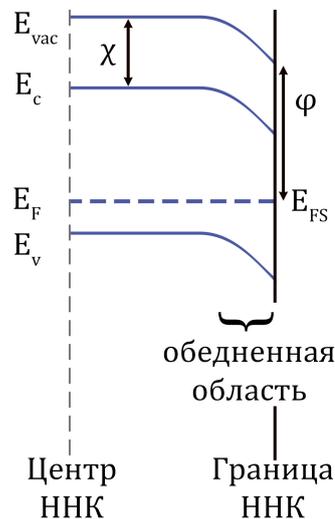


Рисунок 5.1 – Поверхностный изгиб зон в ННК p-GaP.

### 5.3 Объект и методы исследования

Синтез ННК был осуществлен на подложке Si (111) в самокаталитическом ПЖК режиме МПЭ. Процесс роста был двухстадийным: ННК состоят из двух сегментов GaP, граница которых маркирована вставкой  $\text{GaAs}_{0,4}\text{P}_{0,6}$  толщиной 30 нм. Рост сегментов длился одинаковое время при разном соотношении потоков V/III. Морфология и кристаллическая структура выращенных ННК были исследованы методами РЭМ и ПЭМ. Результаты исследований показаны на рис. 5.2. Средняя длина кристаллов составила 4-5 мкм, они характеризуются умеренной коничностью: латеральный размер уменьшается от 250 нм у основания до 150 нм у вершины. ННК по большей части имеют сфалеритную структуру, однако характеризуются наличием вблизи вершины вюрцитного сегмента. Согласно темнопольным ПЭМ от нескольких ННК, длина вюрцитных участков составляет 300-500 нм. Их формирование связано с изменением в процессе роста контактного угла между стенкой ННК и каплей катализатора, покрывающей его верхнюю грань: во время финальной стадии роста происходит истощение капли, и контактный угол принимает значения, энергетически выгодные для формирования гексагональной фазы.

ННК обладают высокой плотностью плоских дефектов в направлении роста, что в целом характерно для самокаталитического МПЭ роста GaP. Период двойникования  $\delta$  вблизи подложки, согласно ВР-ПЭМ (рис. 5.3) составляет порядка 30 нм. Расход каталитической капли при повышенных отношениях V/III во время роста приводит к увеличению плотности дефектов двойникования и умень-

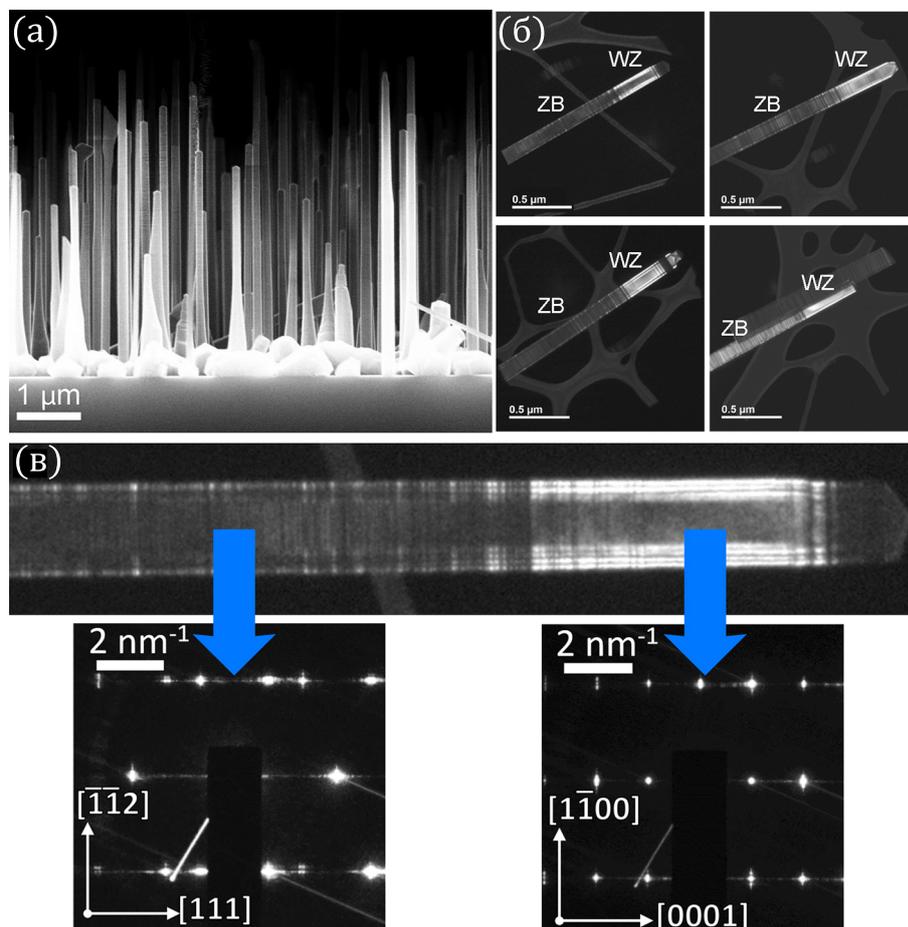


Рисунок 5.2 – (а) РЭМ изображение массива ННК GaP на ростовой подложке, (б) ПЭМ изображения четырёх ННК, иллюстрирующие полиморфизм кристаллической структуры.

шению  $\delta$  до 3 нм. Вюрцитные сегменты на вершинах ННК характеризуются низкой плотностью дефектов –  $\delta > 100$  нм.

Исследования ВР-ПЭМ (рис. 5.3) и картирование с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) подтвердили наличие вюрцитных нанодисков GaAsP толщиной 30 нм между сегментами ННК (см. рис. 5.4). Образование вставки неизбежно сопровождается паразитным встраиванием мышьяка в боковую поверхность, приводящему к образованию As-содержащей оболочки, покрывающей нижний сегмент кристаллов. Исходя из расчетного значения радиальной скорости роста 3-4 Å/мин, толщина оболочки должна находиться в диапазоне 1,5-2 Å, что находится за пределами разрешающей способности ЭДС.

Анализ РЭМ и последующее исследование АСМ выявили наличие в массиве двух типов кристаллов: 1) вышеописанные политипические ННК со вставкой GaAsP, наполовину покрытые As-содержащей оболочкой, 2) ННК без оболочки, рост которых был индуцирован уже после остановки потока мышьяка. Последние ввиду повышенного отношения потоков характеризуются пониженным средним

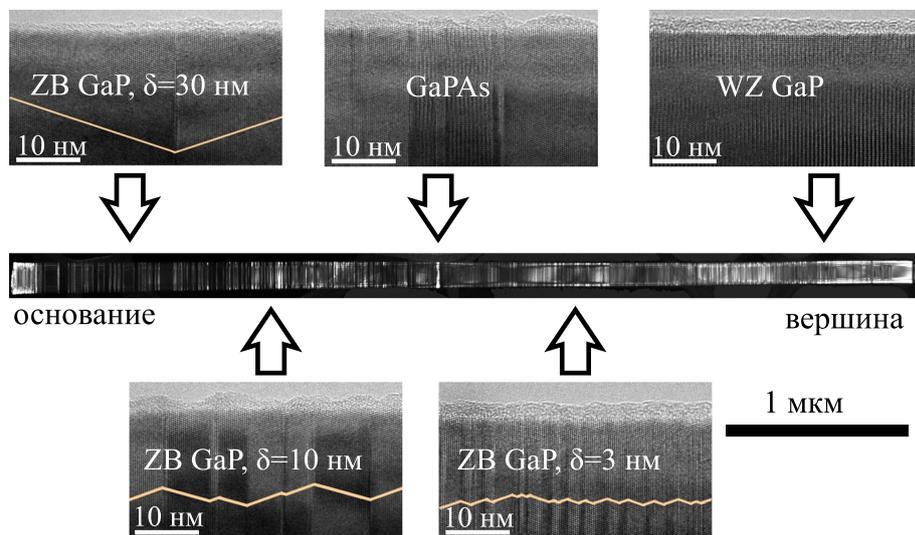


Рисунок 5.3 – В центре – ПЭМ изображение политипического ННК по всей длине, на вставках – ВР-ПЭМ изображения локальных участков ННК. Сплошные линии на вставках обозначают направление  $[111]$ , изломы обозначают положение плоских дефектов и переходы между  $[111]A$  и  $[111]B$ .

диаметром (около 150 нм) и низкой степенью коничности, при этом их средняя длина составляет 5-6 мкм. Из-за меньшего диаметра и неизменного в процессе роста краевого угла, они не имеют протяженных вюрцитных областей, что подтверждается картированием сигнала КР и КЗМ, приведенными далее. Эти ННК обладают кристаллической сфалеритной структурой по всей длине, что дает возможность их использования в качестве референса для сравнения работы выхода.

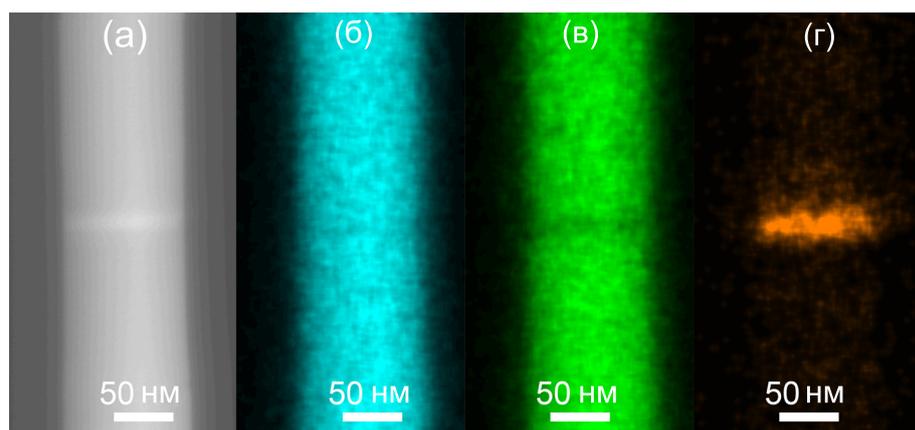


Рисунок 5.4 – ЭДС картирование ННК. (а) Светлопольное РЭМ изображение, (б), (в) и (г) – сигнал от галлия, фосфора и мышьяка соответственно.

## 5.4 Исследование работы выхода ННК методом градиентной Кельвин-зонд микроскопии

Картирование локальной работы выхода производилось с помощью сканирующей микроскопии зонда Кельвина (КЗМ) в условиях низкого вакуума ( $5 \times 10^{-5}$  бар). Для повышения пространственного разрешения, необходимого для регистрации изменения поверхностного потенциала в локальных участках ННК, использовался двухпроходный частотно-модулированный градиентный режим КЗМ (ГКЗМ), принцип которого был описан в главе 2. Во время первого прохода определяется топография поверхности образца. На втором проходе зонд АСМ поднимается на расстояние  $\Delta z$  и регистрирует контактную разность потенциалов (КРП). Значение  $\Delta z$  является одним из ключевых параметров, определяющих разрешающую способность метода. Известно, что наилучшее латеральное разрешение ГКЗМ 10-20 нм достигается при минимальном расстоянии  $\Delta z$  – порядка 5-10 нм [180]. Малые значения  $\Delta z$  подходят при исследовании плоских образцов, характеризующихся локальными перепадами высоты до нескольких нм. Однако, попытки использования таких значений  $\Delta z$  при исследовании образцов с более развитой топографией, к которым в частности относится горизонтальный ННК диаметром 100 нм и более, приводят к возникновению артефактов сканирования. Артефакты могут возникать из-за того, что при резком перепаде высоты, ввиду неизбежного небольшого дрейфа образца и ограниченной скорости отклика петли обратной связи, острие зонда касается поверхности. По этой причине, величина  $\Delta z$  была увеличена до значения 20 нм, при котором были получены воспроизводимые сканы поверхностного потенциала без артефактов. Исползованному значению  $\Delta z$  соответствует латеральное разрешение ГКЗМ порядка 60 нм [180], которое удовлетворяет целям исследования, поскольку все еще меньше толщины ННК и протяженности вюрцитного участка.

Для ГКЗМ-исследования массив ННК был отделен от ростовой подложки и перенесен на пластину неокисленного высоко-ориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Будучи материалом со стабильным и хорошо известным значением работы выхода  $\varphi_{\text{ВОПГ}} = 4,48$  эВ [181], ВОПГ часто используется в качестве материала вспомогательной подложки для КЗМ измерений осаждаемых наноструктур – точная информация о работе выхода подложки упрощает количественный анализ данных – пересчет измеряемой контактной разности потенциалов поверхности в ее работу выхода. Перенос массива ННК осуществлялся чисто

механически: небольшой ( $\sim 2$  мм) фрагмент ростовой подложки был прижат к пластине ВОПГ, в результате чего некоторая часть массива оказалась планаризованной и случайным образом распределенной по ВОПГ – см. рис. 5.5. Благодаря различиям в геометрии, два типа ННК оказались легко различимыми в оптический микроскоп: тип 1 характеризуется большей толщиной и изменением цвета по длине ввиду коничности.

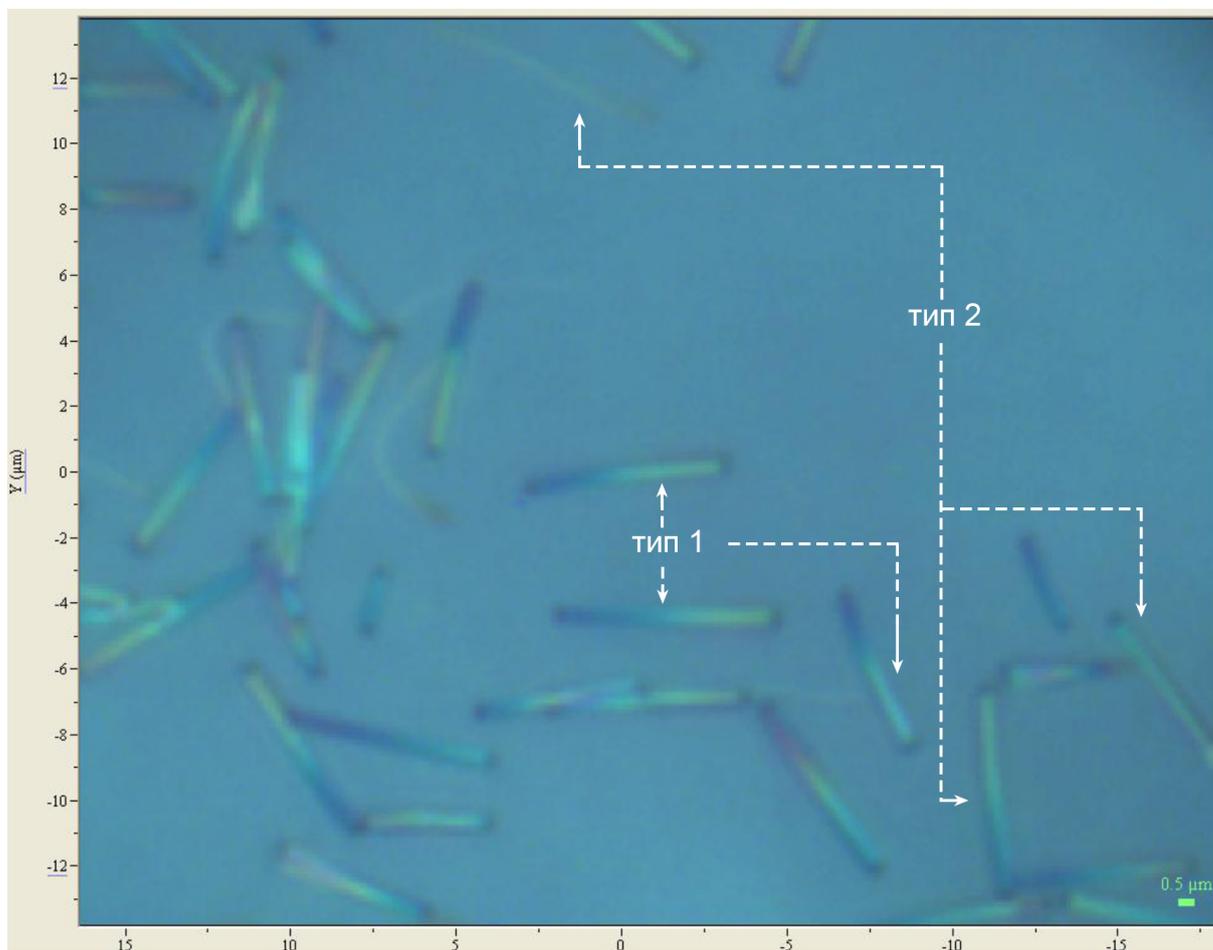


Рисунок 5.5 – Оптическое изображение планаризованного массива, иллюстрирующее наличие двух типов ННК.

Далее было проведено картирование и сравнение поверхностного потенциала от кристаллов обоих типов. В оптический микроскоп была найдена оптимальная для исследования область, содержащая 4 близко расположенных и в то же время уединенных от остального массива нанопроводов. Прежде всего была измерена их топография – рис. 5.6 а – и построены продольные профили вдоль линий, обозначенных на скане – рис. 5.6 б. Геометрия четырех ННК позволяет классифицировать их тип: ННК № 1-3 сужаются от 250-300 нм до 150-200 нм, что позволяет отнести их к первому типу; ННК № 4 не обладает выраженной ко-

ничностью, его диаметр составляет 150 нм по всей длине, поэтому он относится ко второму типу.

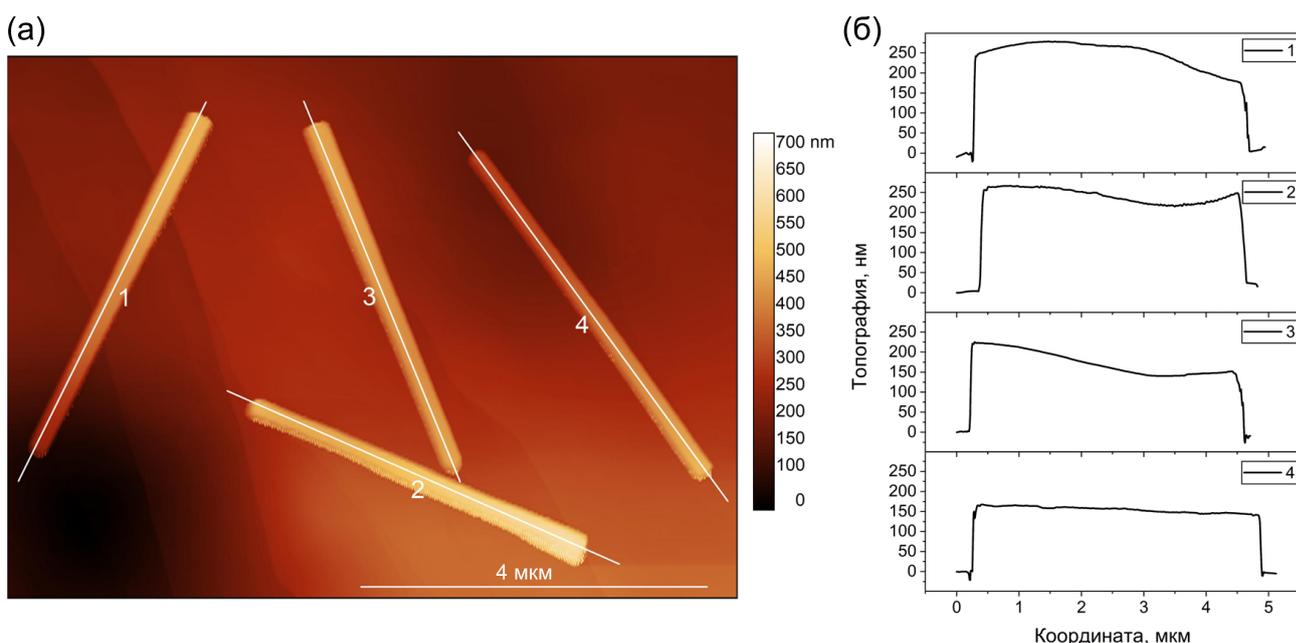


Рисунок 5.6 – АСМ топография (а) и продольные профили (б) четырех исследованных ННК.

Кристаллическая структура ННК №1 и №4 была дополнительно исследована путем профилирования сигнала комбинационного рассеяния по всей их длине. На рис. 5.7 а,в приведены профили комбинационного рассеяния, содержащие по вертикали координату с шагом 70 нм, по горизонтали – частоту. Все спектры в профилях нормированы от 0 до 1, цветовая шкала, отражающая интенсивность рамановского отклика на данной частоте, приведена в нижней части рисунка. Эти профили позволяют отслеживать индуцированные изменением кристаллической структуры спектральные особенности. Профиль на рис. 5.7 а соответствует ННК №4. Все его спектры имеют схожий вид, приведенный на рис. 5.7 б и характеризуются наличием ярко выраженных поперечной оптической (ТО) и продольной оптической (ЛО) фононной моды на  $367$  и  $403\text{ см}^{-1}$ , а также двумя менее интенсивными типами колебаний: LA+TA (сложенная акустическая мода) и SO (оптическая поверхностная мода) на  $360$  и  $395\text{ см}^{-1}$ . Данный набор мод соответствует сфалеритному фосфиду галлия. Из профиля также следует, что пики ЛО и SO наиболее выражены вблизи торцов нанопровода, что является общим свойством ННК и обусловлено нарушением правил отбора.

Профиль ННК №1 представлен на рис. 5.7 в. Спектры в его верхней части имеют вид, приведенный на рис.5.7 г, и содержат дополнительный пик на  $357\text{ см}^{-1}$ , который соответствует вюрцитной моде  $E_{2H}$ . Активация этой моды в рай-

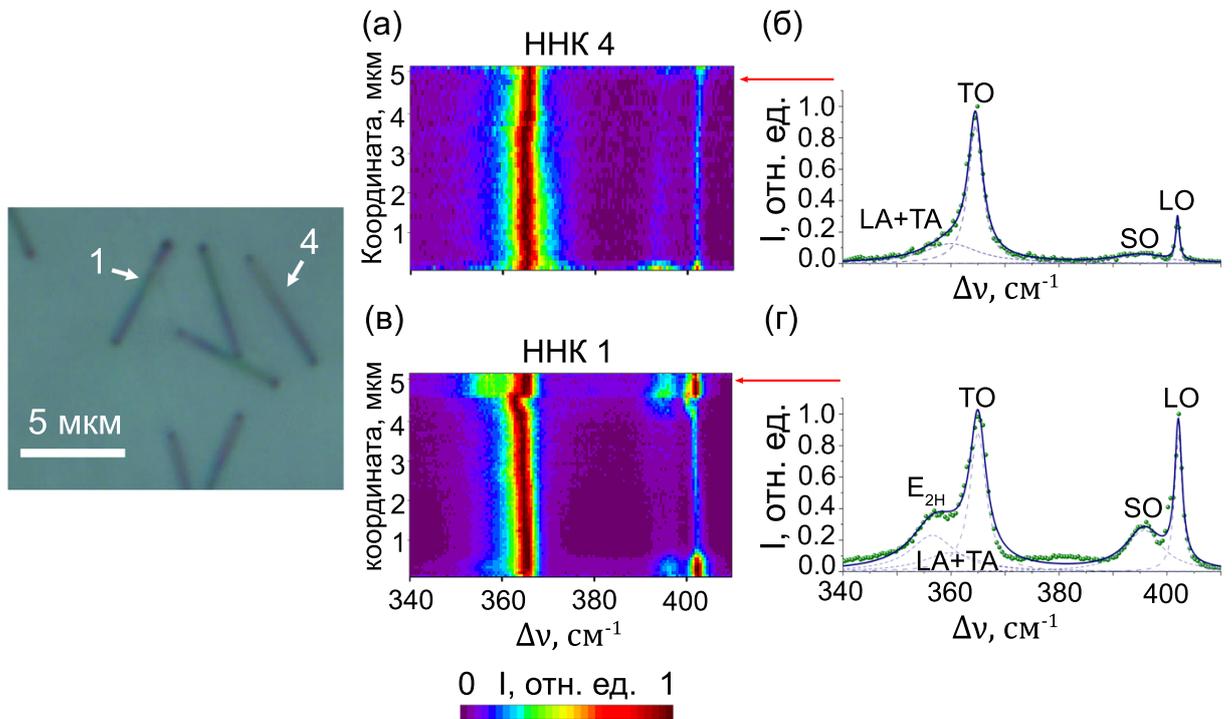


Рисунок 5.7 – Продольные профили спектров КРС сфалеритных (а) и полукристаллических (в) ННК. (б) спектр сфалеритной части, (г) спектр вюрцитной части. На вставке показано оптическое изображение ННК 1 и ННК 4.

оне верхнего торца ННК согласуется с данными ПЭМ, согласно которым этот участок имеет вюрцитную структуру. Именно мода  $E_{2H}$  обычно используется в литературе как маркер присутствия гексагональной фазы. Спектральное положение остальных вюрцитных пиков КР примерно совпадает со сфалеритными ТО и LO, ввиду чего четко выделить их вклад не представляется возможным. Спектры КР от остальной части ННК соответствуют сфалеритному фосфиду галлия, что свидетельствует об отсутствии протяженных вюрцитных вставок. Вставка GaAsP на границе сегментов ННК также не вносит вклад в спектры из-за ее малого размера. Примечательно, что в области, соответствующей предполагаемому WZ/ZB интерфейсу, наблюдается красный сдвиг моды ТО на  $2 \text{ см}^{-1}$ , предположительно связанный с локальной эпитаксиальной деформацией одноосного растяжения сфалеритной части, возникающей из-за рассогласования кристаллических решеток полукристаллических на  $0,45\%$  вдоль направления роста.

Полученное в ГКЗМ распределение поверхностного потенциала двух ННК приведено на рис. 5.8. Сигнал КРП от ВОПГ выведен в ноль, а КРП нанопроводов пересчитана в работу выхода путем добавления значения  $\varphi_{\text{ВОПГ}} = 4,48 \text{ эВ}$ . Изменение работы выхода полностью сфалеритного ННК №4 по всей его длине не превышает  $100 \text{ мэВ}$ , флуктуируя вокруг значения  $4,3 \text{ эВ}$ . Данные флуктуации могут быть вызваны как неоднородностями плотности плоских дефектов, так и

повышенной инструментальной погрешностью, вызванной не вполне стандартными условиями эксперимента, а именно существенным перепадом высоты между ННК и ВОПГ.

В то же время, распределение работы выхода политипического ННК №1 претерпевает два скачка. Прежде всего, происходит резкое уменьшение  $\varphi$  при переходе между двумя сегментами, разделенными вставкой GaAsP: с 4,6–4,75 эВ в нижнем сегменте до 4,3–4,4 эВ в верхнем. Величина  $\varphi$  в непокрытой оболочкой сфалеритной части (что соответствует координате от 2,5 до 4,5 мкм), лежит в том же диапазоне, что и для ННК №4. Величина смещения в середине ННК превышает 200 мэВ, а общий разброс значений  $\varphi$  по длине ННК превышает 600 мэВ. Стоит отметить, что оба сегмента имеют одинаковую (110) огранку, поэтому такой сдвиг сигнала нельзя объяснить разным положением закрепления уровня Ферми на разных плоскостях кристалла. Наиболее простое объяснение наблюдаемого эффекта связано именно с наличием субмонослойной As-содержащей оболочки в нижнем сегменте, которая влияет на сродство к электрону. Значение работы выхода в нижнем сегменте лежит в диапазоне 4,6–4,75 эВ. Таким образом, несмотря на субмонослойную толщину, оболочка оказывает существенное влияние на работу выхода за счет увеличения сродства к электрону. Вблизи вершины ННК №1 наблюдается еще один скачок  $\varphi$ , который может быть связан с переключением кристаллической фазы со сфалеритной на вюрцитную. Соответствующие значения работы выхода для ZB и WZ участков составляют  $\varphi_{ZB} = 4,3$  и  $\varphi_{WZ} = 4,2$  эВ соответственно.

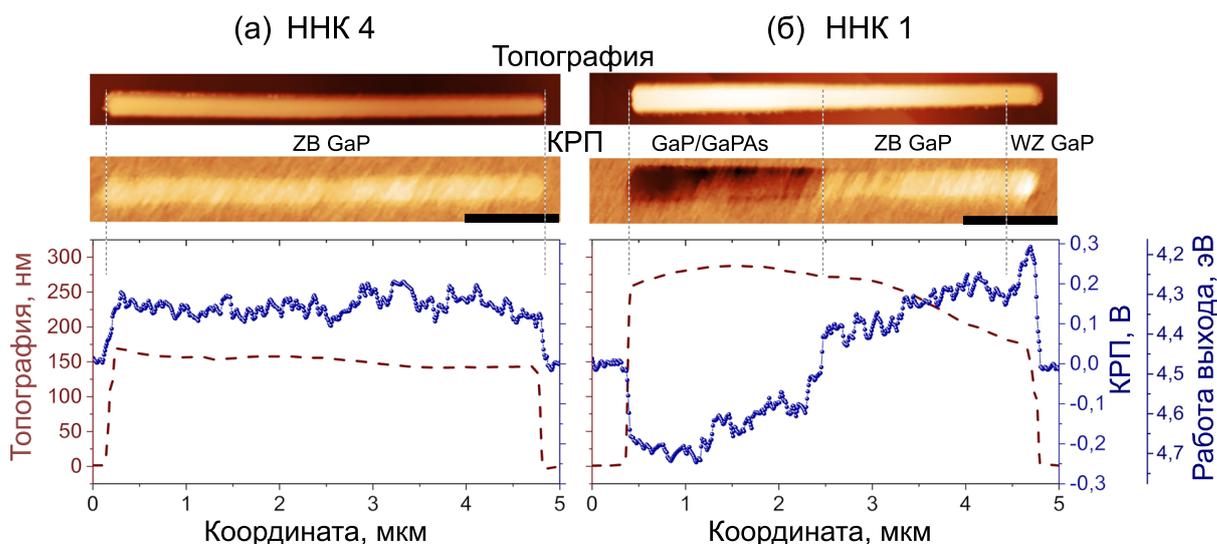


Рисунок 5.8 – Топография, карта поверхностного потенциала и их продольные профили для ННК №4 (сфалеритного) (а) и ННК №1 (политипического) (б).

Для подтверждения воспроизводимости наблюдаемых эффектов, в ГКЗМ были дополнительно исследованы еще 2 политипических и 2 сфалеритных ННК - см. рис. 5.9. В политипических ННК воспроизводится скачок работы выхода при переключении кристаллической фазы и в присутствии мышьяковой оболочки. В сфалеритных ННК работа выхода флуктуирует вокруг значения 4,3 эВ. При этом изменение диаметра ННК с 100 до 250 нм не приводит к видимому изменению работы выхода.

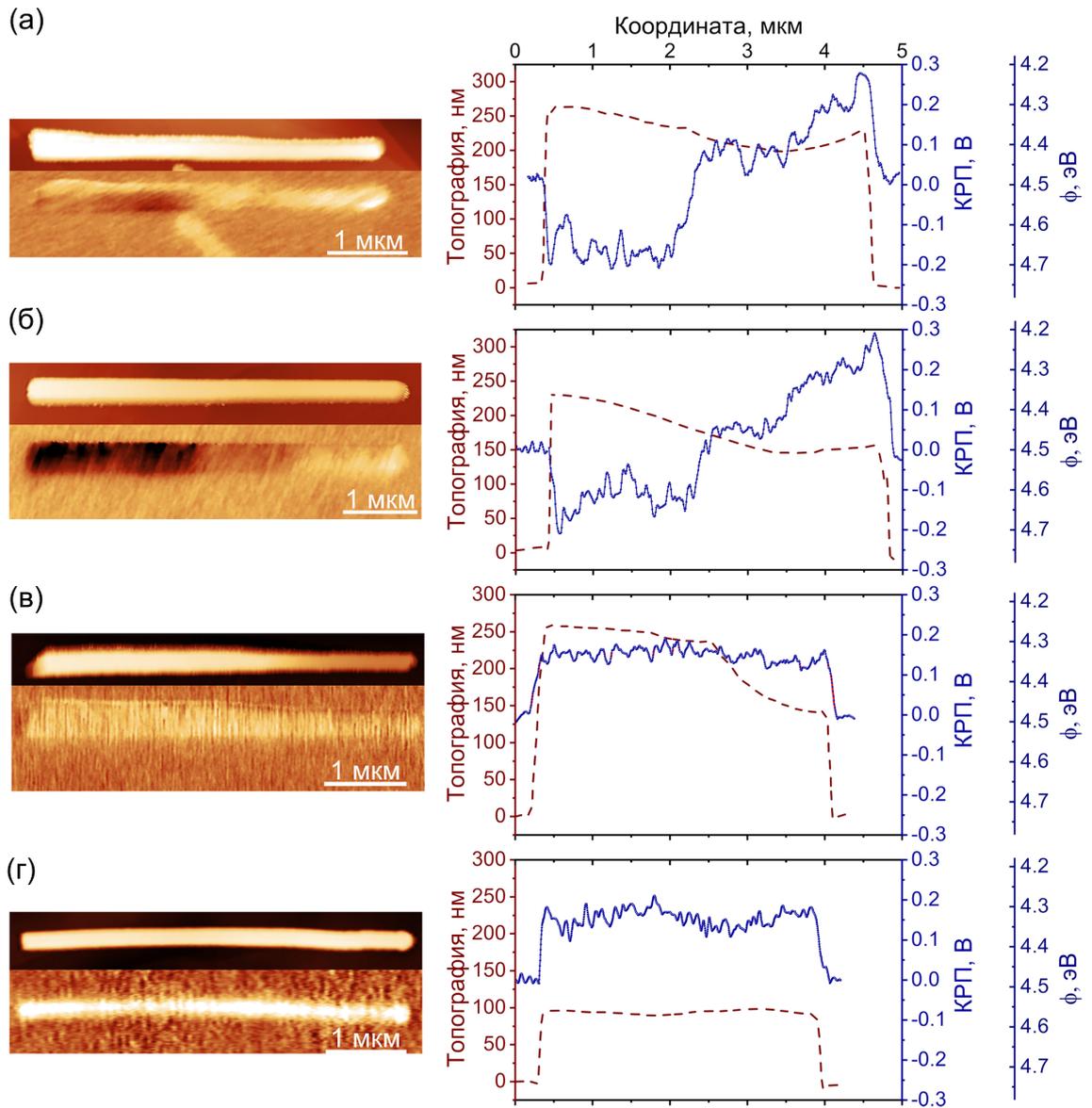


Рисунок 5.9 – Карты топографии и поверхностного потенциала и их продольные профили, полученные на политипических ННК №2 (а) и №3 (б) и на двух полностью сфалеритных ННК (в,г).

## 5.5 Моделирование поверхностного потенциала политипического ННК

Наблюдаемые эффекты можно объяснить с помощью зонной диаграммы, представленной на рис. 5.10. Контраст между покрытыми и непокрытыми мышьяком сегментами обусловлен изменением сродства к электрону. Зависимость работы выхода от кристаллической структуры может быть объяснена разрывами зон на ZB/WZ интерфейсе. В случае фосфида галлия, основной вклад вносит поведение валентной зоны. Теоретические значения смещения краев энергетических зон составляют  $\Delta E_C = -20$  мэВ и  $\Delta E_V = 136$  мэВ [182].

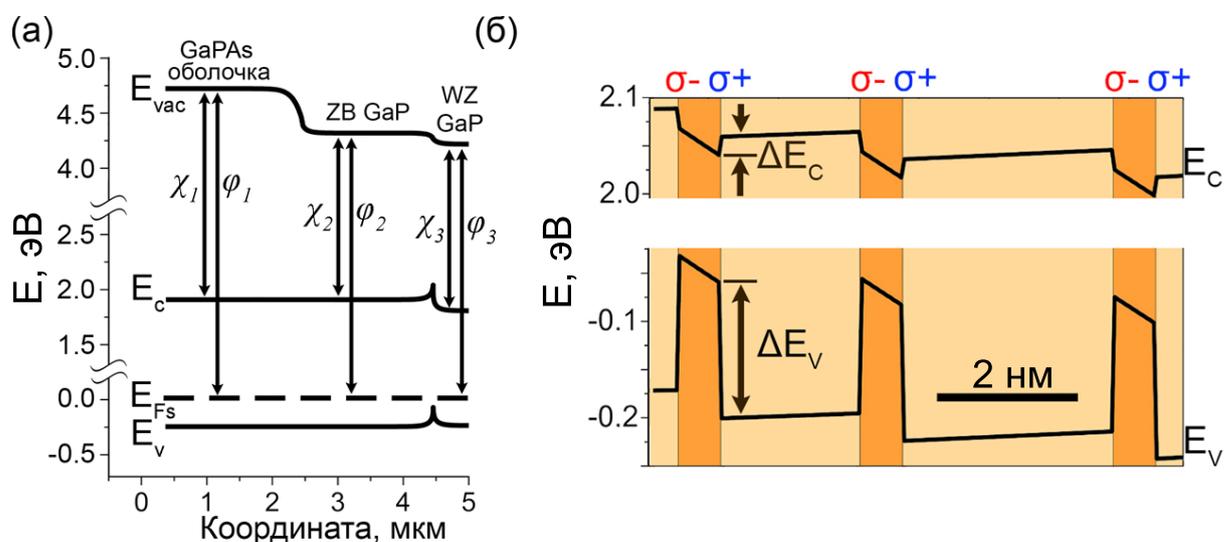


Рисунок 5.10 – (а) Зонная диаграмма вдоль ННК, (б) зонная диаграмма локального участка в сфалеритной части ННК, содержащей три одиночных дефекта двойникования.

Следует подчеркнуть, что ZB-область исследованных ННК обладает высокой плотностью двойникования (ПЭМ показывает период двойникования 3–10 нм), что может влиять на экспериментальные значения  $\varphi$ , обуславливая, в частности, наклон профиля в верхней части ННК №1 на рис. 5.8 б, и должно учитываться при моделировании. Представленный на рис. 5.11 единичный плоский дефект (-Vb-Cc-Aa-Vb-Aa-Vb-Cc-Aa-) может рассматриваться как монослой вюрцита в сфалеритной матрице. В этом случае высокая плотность двойников должна смещать значение  $\varphi$  в сторону  $\varphi_{WZ}$ .

Методом DFT был проведен расчет индуцированного разрывами энергетических зон на единичном дефекте скачка электростатического потенциала. Для этого использовался пакет WIEN2k [183]. Прежде всего был проведен расчет без учета упругой деформации вызванной, решеточным рассогласованием слоев WZ

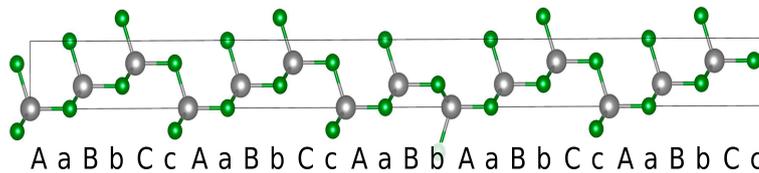


Рисунок 5.11 – Расположение атомов, соответствующее одиночному дефекту двойникования, использованное во время DFT расчетов.

и ZB. Структура была релаксирована обменно-корреляционным потенциалом Пердью-Бурке-Эрнцерхофа (ПБЭ) [184] с постоянной решетки  $a_{PBE} = 3,889 \text{ \AA}$ , равной значению для объемного гексагонального GaP. Длина структуры, которая минимизирует полную энергию, составляет  $44,567 \text{ \AA}$ . Для воспроизведения ширины запрещенной зоны GaP был использован модифицированный обменно-корреляционный потенциал Бекке-Джонса [185] в параметризации Коллера [186]. Спин-орбита включена для расчетов зонной структуры. Профиль электростатического потенциала извлекался с использованием процедуры, предложенной в работе [187]: отслеживается положение основного уровня  $1s$ , из сравнения энергий основных уровней с соответствующими значениями в массиве ZB и WZ GaP извлекаются положение краев зон. Чтобы проверить влияние деформации на электронную структуру, были проведены расчеты показанной на рис. 5.11 структуры с деформацией  $0,45\%$ . Латеральная постоянная решетки была установлена равной  $3,837 \text{ \AA}$ . Затем общая длина структуры релаксировалась с ПБЭ. Длина релаксации составляет  $44,768 \text{ \AA}$ , что на  $0,45\%$  больше, чем общая длина  $44,567 \text{ \AA}$  структуры с постоянной решетки  $3,889 \text{ \AA}$  в поперечном направлении, соответствующей объемному вюрцитному GaP. Далее для этой напряженной структуры была повторно рассчитана зонная структура и извлечен электростатический потенциал. Учет деформации приводит к смещению энергии  $1s$ -уровней катионов и анионов относительно нулевой энергии. Кроме того, меняется и разница между уровнем  $1s$  на анионах и катионах. После вычитания этих эффектов происходит дополнительное изменение профиля электростатического потенциала, которое показано на рис. 5.12. Это изменение может быть интерпретировано как чистое влияние деформации на изменение электростатического потенциала на дефекте решетки. Этот скачок потенциала можно оценить как  $23,4 \text{ мэВ}$  для номинально ненапряженной структуры (кружки с черной окантовкой) и  $20,9 \text{ мэВ}$  для деформации  $0,45\%$  (кружки с синей окантовкой). Из этих расчетов видно, что влияние напряжения на изменение потенциала на дефекте упаковки довольно мало.

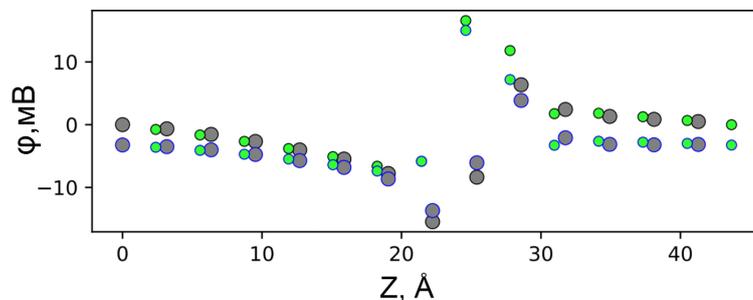


Рисунок 5.12 – Потенциал одиночного дефекта двойникования, рассчитанный с помощью DFT. Кружки с черной окантовкой соответствуют положению атомов в ненапряженной структуре, кружки с синей окантовкой – положению атомов при деформации 0,45%.

Численное моделирование электростатического потенциала зависит от типа легирования структуры. Для уточнения типа легирования исследуемых ННК были проведены измерения фотопотенциала в КЗМ. Суть метода состоит в получении карты КРП от ННК сначала в темноте, потом при освещении светом с энергией, превышающей запрещенную зону GaP, для чего был использован мощный синий светодиод. Разностный сигнал двух карт обусловлен возникновением при освещении фотоэдс, знак которой указывает на тип легирования: положительный для n-типа и отрицательный для p-типа [188]. Результат вычитания карт КРП, записанных на политипическом ННК, приведен на рис. 5.13: отрицательный фотопотенциал указывает на непреднамеренное легирование p-типа. При моделировании был задан уровень легирования  $N_A = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , оценка которого была получена с учетом термодинамических параметров роста.

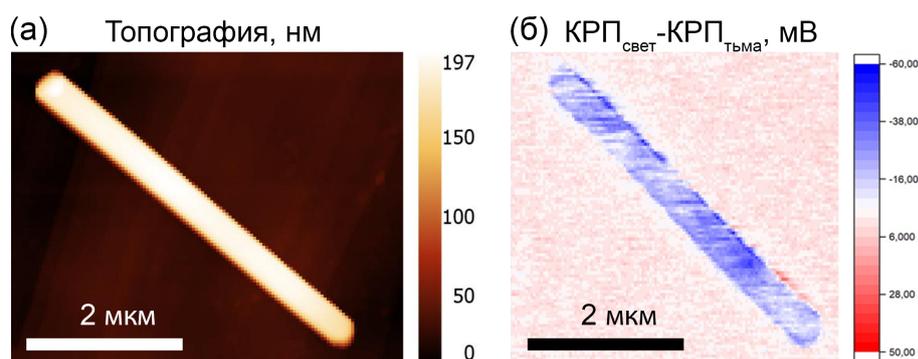


Рисунок 5.13 – (а) Топография, (б) разностная карта, полученная вычитанием сигнала темнового КРП из сигнала, полученного при освещении ННК.

Моделирование влияния массива плоских дефектов на поверхностный потенциал верхней части ННК (1,5 мкм от вершины) было выполнено в пакете silvaco TCAD путем решения одномерного уравнения Шредингера-Пуассона. Модель состояла из политипического ННК длиной 1500 нм, состоящего из сфа-

леритного участка длиной 1200 нм ( $E_g = 2,26$  эВ,  $\chi = 3.8$  эВ,  $N_A = 10^{16}$  см $^{-3}$ , диэлектрическая проницаемость 11,1) и вюрцитного длиной 300 нм ( $E_g = 2,1$  эВ,  $\chi = 3.82$  эВ,  $N_A = 10^{16}$  см $^{-3}$ , диэлектрическая проницаемость 11,1). Сфалеритная часть содержала массив сегментов толщиной 6,2 Å, имитирующих дефекты двойникования. Границы энергетических зон на дефектах соответствовали параметрам вюрцитного GaP, рассчитанным ранее. Из ПЭМ известно, что период двойникования  $\delta$  в сегменте без оболочки находится в диапазоне в диапазоне 3-10 нм. Положение дефектов в модели было задано с помощью случайного распределения. Границы энергетических зон были установлены в соответствии с [182]. При расчете учитывалась плотность заряда поляризационного слоя  $P_{SP} = 5$  мКл/м $^2$  [189]. Зонная диаграмма локальной области в сфалеритном сегменте ННК, включающая 3 плоских дефекта, показана на рис. 5.10 в. Областям WZ соответствуют смещения зон  $\Delta E_C$  и  $\Delta E_V$  и электрические заряды  $\sigma_{\pm}$  на интерфейсе с ZB. Таким образом, дефекты двойникования действуют как заряженные квантовые ямы. Плотность заряда оценивалась по известному выражению для плоского конденсатора:  $\sigma = \Delta V \epsilon \epsilon_0 / L_{WZ}$ , где  $\Delta v$  – разность потенциалов,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость свободного пространства. Результаты моделирования были свернуты с функцией Гаусса, чтобы учесть усредняющее влияние зонда АСМ из-за его конечных размеров (радиус кривизны 20 нм). Моделирование дает  $\Delta E_{CPD} = 80$  мВ на границе между чистым WZ и двойниковым ZB, что согласуется с результатами ГКЗМ (см. рис. 5.14 г).

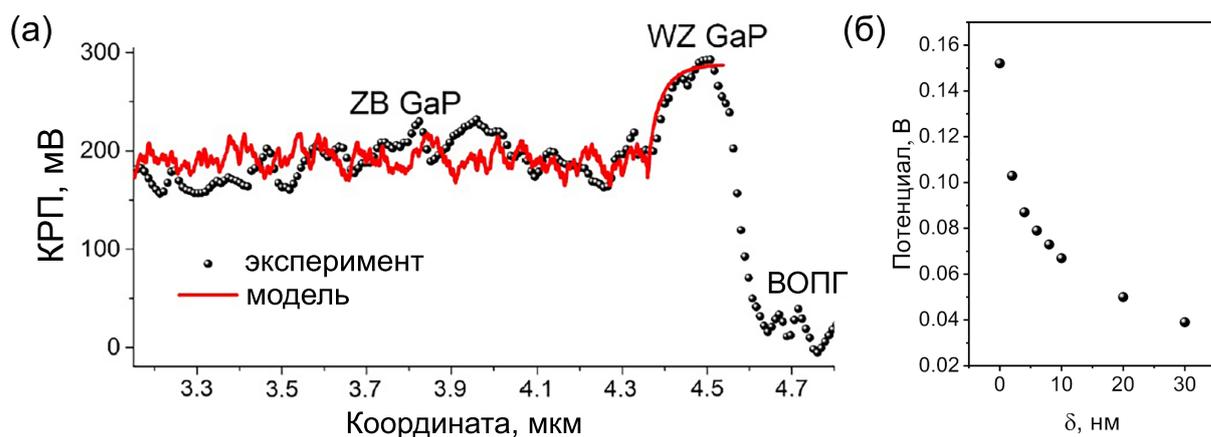


Рисунок 5.14 – (а) Сравнение результатов моделирования поверхностного потенциала от ZB ННК GaP со случайно распределенными дефектами двойникования (красная кривая) с результатом ГКЗМ измерений (черные точки), (б) зависимость расчетного потенциала от  $\delta$ . Нулевому уровню отвечает потенциал чистого ZB GaP.

Результат вычисления потенциала, полученный при изменении параметра  $\delta$  в модели с 3 до 30 нм показан на рис. 5.14 б. Нулевой уровень соответствует случаю чистой цинковой обманки. Таким образом, работа выхода чистого ZB и WZ GaP составляет  $\varphi_{WZ} = 4,2$  эВ,  $\varphi_{ZB} = 4,34$  эВ соответственно. Полученное значение для поверхности ZB (110) близко к недавно опубликованному исследованию (100) p-GaP с собственным оксидным слоем, где  $\varphi = 4,45$  эВ [177]. Моделирование подтверждает, что двойниковые дефекты в сфалеритном ННК действуют как монослои WZ и снижают работу выхода.

## 5.6 Выводы

Было проведено исследование локальной работы выхода ННК GaP в зависимости от типа их кристаллической структуры и плотности дефектов двойникового. Также было исследовано влияние As-содержащей оболочки. Работа выхода чистого (110) ZB-GaP и чистого (11 $\bar{2}$ 0) WZ-GaP составляет 4,34 и 4,20 эВ соответственно. Наблюдение и количественный анализ разницы работы выхода двух политипов GaP, сосуществующих в одном кристалле, были впервые проведены экспериментально, чему способствовало высокое пространственное разрешение метода ГКЗМ. Двойниковые дефекты в ZB-GaP можно рассматривать как монослои вюрцита. Каждый двойник представляет собой квантовую яму с выраженной спонтанной поляризацией  $P_{SP} = 5$  мКл/м<sup>2</sup> на границах раздела. Поэтому работа выхода двойникового ZB-GaP находится и принимает промежуточные значения между 4,34 и 4,20 эВ, что было зарегистрировано экспериментально и подтверждено теоретическими расчетами, основанными на теории функционала плотности и уравнении Шредингера-Пуассона. Кроме того, было обнаружено существенное влияние оболочки GaAsP на работу выхода поверхности. Даже обладающая субмоноатомной толщиной, оболочка увеличивает работу выхода до 4,75 эВ. Таким образом, в главе 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 данной главе результаты опубликованы в статьях [A10–A13].

# ГЛАВА 6 Влияние упругих деформаций на спектры комбинационного рассеяния в ННК GaP

## 6.1 Введение

В этой главе описаны результаты исследования комбинационного рассеяния света от одиночных напряженных ННК фосфида галлия. Упругие деформации в планаризованных нанопроводах были созданы путем их бокового изгиба зондом АСМ, после чего были получены карты сигнала КР. Спектры были проанализированы с целью выявить зависимость их формы от уровня деформации и диаметра ННК, поляризации возбуждающего излучения, материала подложки и пространственного положения возбуждения.

Оптическими свойствами ННК можно эффективно управлять, индуцируя изменения зонной структуры с помощью сильных механических деформаций, что обсуждалось в главе 1. Напряженные прямозонные ННК демонстрируют значительные изменения в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) из-за смещения краев энергетических зон  $E_C$  и  $E_V$ . Так, при 3% одноосном растяжении в сфалеритных ННК GaAs [29] происходит сдвиг ФЛ в область меньших энергий на 290 мэВ. Одноосная деформация вюрцитных ННК GaAs из-за более сложного устройства зоны проводимости в гексагональной фазе приводит, наряду с изменением положения пика фЛ индуцирует изменение его интенсивности: при сжатии наблюдался переход в непрямозонное состояние, сопровождающийся резким уменьшением интенсивности, в то время как при растяжении происходит ее увеличение [30].

Учитывая непрямозонность сфалеритного фосфида галлия, его использование в источниках излучения ограничено. При этом сфалеритные ННК GaP представляют интерес для волноводных приложений ввиду прозрачности и высокого показателя преломления в диапазоне от видимого до среднего ИК [23, 69, 175]. Для развития волноводных приложений необходимо, в частности, исследование оптических свойств напряженных ННК. Спектроскопия КР подходит для изучения непрямозонных материалов и дает информацию о вызванных деформацией изменениях кристаллической структуры. Спектры КР изогнутых ННК  $A^{III}B^V$ , в том числе GaP, уже изучались в нескольких работах [98, 100]. Был обнаружен эффект однородного уширения мод при изгибе. Также было обнаружено линейное смещение мод при одноосном сжатии и растяжении. Теоретическое описание этих эффектов справедливо и для объемных материалов, оно было проведено в

работе [190]. Приведенные ниже исследования демонстрируют новые спектральные эффекты расщепления мод, возникающие в спектре КР сильно-изогнутых ННК.

## 6.2 Деформация горизонтальных ННК GaP

ННК GaP были синтезированы в самокаталитическом ПЖК режиме методом МПЭ на подложках Si (111). Были выращены два массива со слегка отличающейся геометрией. Согласно изображениям РЭМ (см. вставки на рис. 6.1), нанопровода из образца №1 характеризовались средней длиной 26 мкм и латеральными размерами 150 нм, из образца №2 – 17 мкм и 200 нм. Для последующих измерений ННК были перенесены на вспомогательные подложки. Перенос осуществлялся аналогично использованному в главе 5 методу, то есть путем приведения подложек в механический контакт. Измерения КР проводились на установке Horiba LabRam HR 800. Прежде всего, были измерены спектры от недеформированных ННК (см. рис. 6.1). Для дальнейшего обозначения поляризации используется следующая система координат: ось X ориентирована вдоль направления роста  $[111]$ , ось Y – по поперечному сечению ННК параллельно подложке (в направлении грани  $[11\bar{2}]$ , на которой лежат ННК), ось Z перпендикулярна подложке (направлена по  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ) (см. рис. 6.1 а). Спектры были получены в двух поляризациях:  $\bar{Z}(XX)Z$  и  $\bar{Z}(YY)Z$ , в которых как возбужденный, так и рассеянный свет ( $\hat{e}_i$  и  $\hat{e}_s$ ) поляризован параллельно и перпендикулярно оси роста ННК соответственно. Оба массива характеризовались сфалеритной кристаллической структурой, отдельные ННК показали одинаковые спектры с ярко выраженными поперечными и продольными оптическими фоннными модами (TO и LO), расположенными на 366 и 403  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Ширина на полувысоте (FWHM) составила 3,8 и 1,4  $\text{см}^{-1}$  для TO и LO соответственно. Кроме того, наблюдались два менее выраженных пика, соответствующих комбинированной акустической (LA+TA) и поверхностно-оптической (SO) модам на 360 и 395  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Полученные спектры хорошо согласуются с литературными данными. Различия между двумя выращенными образцами чисто геометрические, поэтому далее по тексту номера образцов не указываются.

Изгибные напряжения в отдельных планаризованных ННК были созданы с помощью зонда АСМ, действующего как наноманипулятор, см. рис. 6.2 а – этот метод был рассмотрен в главе 1. Во время изгиба обратная связь микроскопа была выключена. Напряжения в ННК после отвода зонда остаются из-за действия сил

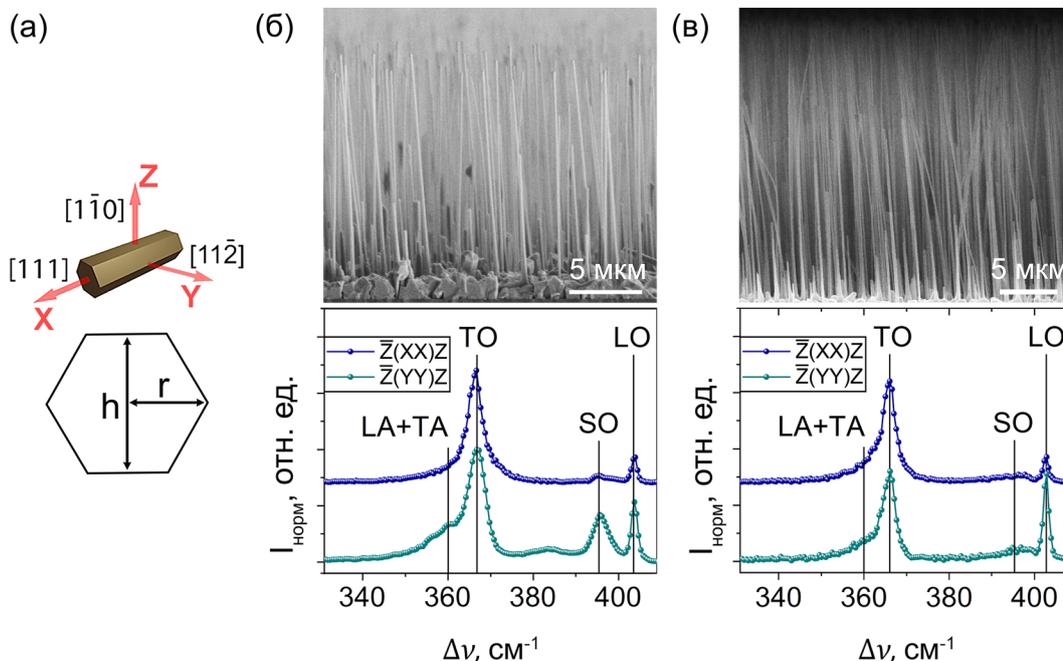


Рисунок 6.1 – (а) Геометрия комбинационного рассеяния, (б) и (в) РЭМ изображения двух синтезированных массивов и поляризованные спектры комбинационного рассеяния отдельных планаризованных ННК до их деформации.

ван дер Ваальса со стороны подложки [191]. Эти силы определяют максимальное значение достижимой деформации. Для получения высоких деформаций, ННК должны иметь высокое аспектное соотношение. В противном случае, силы трения недостаточно сильны, чтобы уравновесить внутреннюю упругую энергию, индуцированную изгибом, при удалении зонда ННК восстанавливают прямолинейный профиль. С другой стороны, при достаточной длине ННК достижимая деформация ограничена только их вязкостью разрушения. Этот предельный случай как раз и был реализован на практике: при низкой (до 1 нм) шероховатости подложки, высокой относительной влажности воздуха, длине ННК 17-26 мм и диаметре 150-200 нм силы ван дер Ваальса достаточно сильны, чтобы уравновесить упругие напряжения вплоть до их величины, приводящей к разрушению кристалла.

Сначала в качестве материала для планаризации нанопроводов использовалось стекло. Это было связано с простотой процесса деформации благодаря наличию оптического объектива (см. рис. 6.2 а), с помощью которого движение зонда удобно контролировать. Ниже приведены результаты изгиба планаризованного на стекле нанопровода, обозначенного в дальнейшем ННК<sub>1</sub>.

Далее аналогичные измерения были сделаны на ННК, лежащих на никелевой подложке. Смена материала была вызвана большей теплопроводностью никеля, что позволило повысить оптическую мощность накачки и тем самым увели-

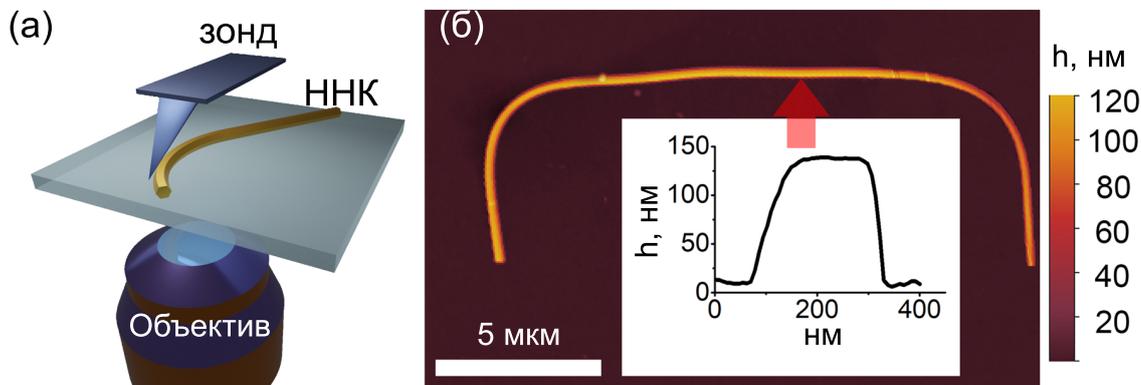


Рисунок 6.2 – (а) Схема изгиба ННК с помощью зонда АСМ, (б) АСМ топография изогнутого ННК<sub>1</sub> и его поперечный профиль.

читать соотношение сигнал/шум на спектрах без вероятности сжечь кристалл. На рис. 6.3 показана АСМ-топография двух напряженных ННК разного диаметра, далее обозначенных как ННК<sub>2</sub> и ННК<sub>3</sub>.

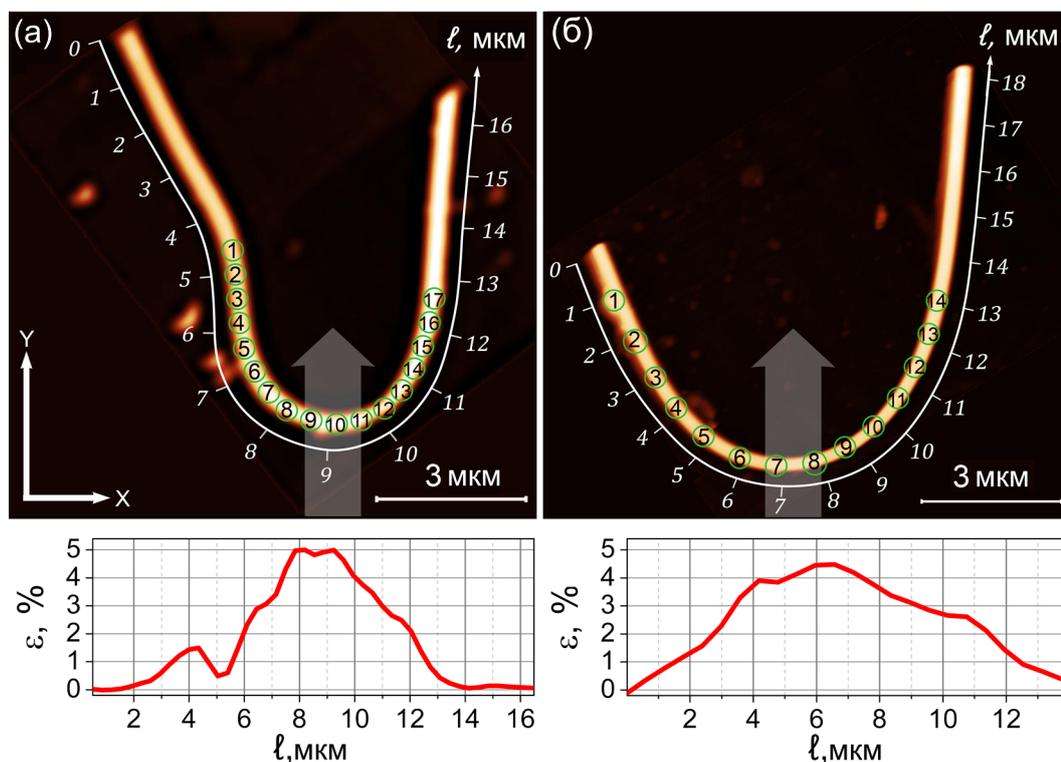


Рисунок 6.3 – АСМ-изображения и профили распределения деформации  $\varepsilon(\ell)$  по длине ННК<sub>2</sub> (а) и ННК<sub>3</sub> (б).

Максимальная деформация, возникающая на боковых гранях ННК при изгибе, может быть найдена как  $\varepsilon = r/R$ . Здесь  $r$  – радиус ННК, который с учетом его гексагональной огранки может быть найден как  $r = h/\sqrt{3}$ , где  $h$  – высота, определяемая из АСМ.  $R$  – радиус кривизны ННК, для его нахождения форма ННК на скане АСМ может быть представлена в виде кривой  $(X(\ell); Y(\ell))$ , пара-

метризованной длиной  $\ell$  (см. рис. 6.3 б). Координаты  $X$  и  $Y$  могут быть использованы для расчета радиуса кривизны  $R(\ell)$  по теории Эйлера–Бернулли согласно уравнению 6.1:

$$R = \frac{(X'^2 + Y'^2)^{3/2}}{|X'Y'' - Y'X''|} \quad (6.1)$$

Здесь  $'$  обозначает дифференцирование по  $\ell$ . На рис. 6.3 показано полученное таким образом распределение деформации вдоль ННК<sub>2</sub> и ННК<sub>3</sub>, в которых максимальная деформация составила 5% и 4,5% соответственно. Радиус ННК<sub>1</sub> составляет 80 нм, минимальный радиус кривизны – 2,3 мкм, чему соответствует максимальная деформация  $\varepsilon \approx 80/2300 = 3.5$ .

### 6.3 Комбинационное рассеяние света в напряженном ННК GaP, планаризованном на стеклянной подложке

Влияние пространственно-неоднородной деформации на сигнал КР было определено путем его картирования в изогнутой части ННК, отмеченной белым прямоугольником на РЭМ изображении на рис. 6.4 а. Поляризация возбуждающего и рассеянного света была параллельна оси  $X$ , что можно обозначить как  $\bar{Z}(XX)Z$  в соответствии с работой [192]. Исследовалась наиболее интенсивная ТО мода. На рис. 6.4 б, в приведены полученные карты ее интегральной интенсивности и спектрального положения в исследованной области. На рис. 6.4 г приведены значения интенсивности и положения моды в точках 1-5, что соответствует движению пятна накачки вдоль поперечного сечения ННК от сжатой к растянутой стороне. Соответствующие спектры комбинационного рассеяния представлены на рис. 6.4 д.

Качественно эволюцию спектра при смещении пятна накачки можно описать следующим образом. В соответствии с теорией деформационного потенциала [190] одноосные деформации сжатия и растяжения приводят к красному и синему смещению рамановских мод соответственно. Точки 1 и 2 соответствуют положению накачки на сжатой части ННК, поэтому ее влияние на форму сигнала КР выше, и спектр имеет более крутое правое плечо. Напротив, спектры, снятые в точках 4 и 5, имеют более крутое левое плечо и соответствуют красному смещению мод. В точке 3 пик можно считать симметричным – накачка находится в центре сечения ННК, и деформационные сдвиги с его сжатой и растянутой сторон дают одинаковый вклад в сигнал КР. Ширина пика в точке 3 составляет  $16 \text{ см}^{-1}$ .

Эффект уширения моды в изогнутом ННК соответствует литературе [100, 193]. По степени уширения пика в точке 3 можно дополнительно оценить величину деформации в ННК. Согласно работе [100], в которой измерения КР были дополнены точным измерением деформации в ПЭМ, ширина  $16 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформации 3%, что согласуется с проведенной выше оценкой по кривизне. Изменение формы пика в зависимости от положения возбуждающего лазера (рис. 6.4 д) ранее не обсуждалось в литературе.

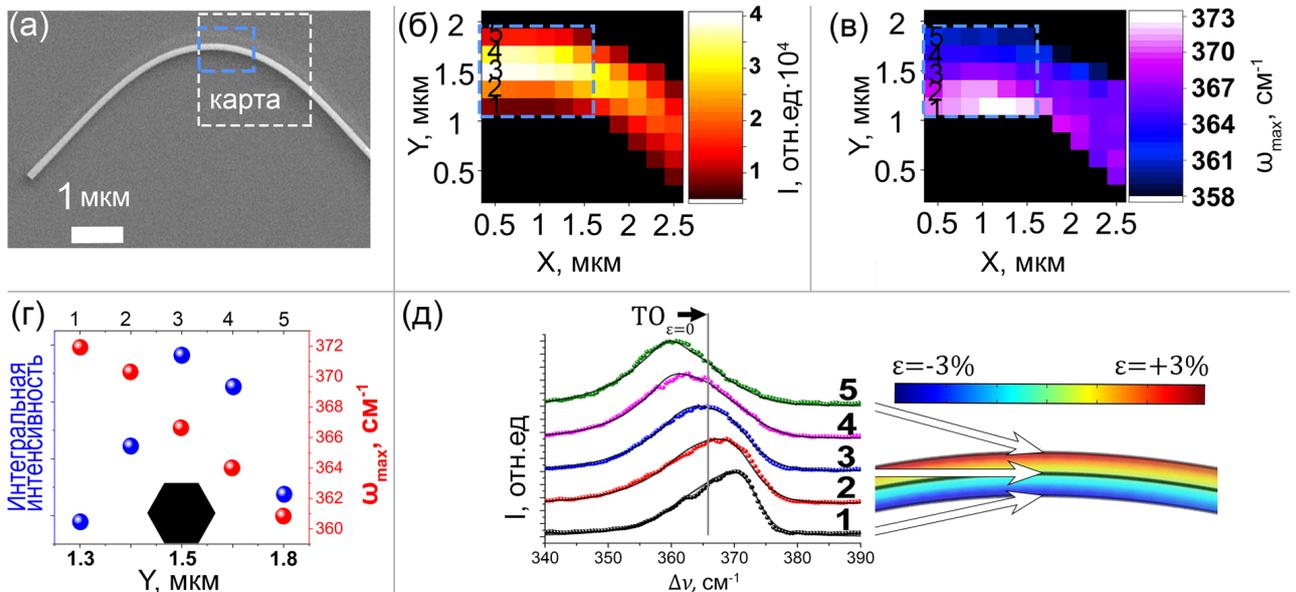


Рисунок 6.4 – (а) РЭМ изображение напряженного ННК<sub>1</sub>, (б) и (в) – карты пространственного распределения интегральной интенсивности сигнала КР и положения максимума ТО моды в напряженной части ННК, (г) зависимость интенсивности и положения моды от координаты накачки, (д) спектры в точках 1-5. Стрелками показано, какие участки ННК дают наибольший вклад в КР.

## 6.4 Комбинационное рассеяние света в напряженных ННК GaP, планаризованных на никелевой подложке

Сигнал КР от ННК<sub>2</sub> и ННК<sub>3</sub> был картирован в  $\bar{Z}(XX)Z$  и  $\bar{Z}(YY)Z$  поляризации. В первом случае возбуждающий и детектируемый свет были поляризованы параллельно, а во втором случае – перпендикулярно оси ННК в области максимальной кривизны ( $\ell = 9 \text{ мкм}$  для ННК<sub>2</sub> и  $\ell = 6,5 \text{ мкм}$  для ННК<sub>3</sub>). На рис. 6.5 показаны спектры КРС вдоль обоих нанопроводов. Красные (черные) графики соответствуют напряженным (ненапряженным) участкам. Спектры получены в точках, обозначенных зелеными кружками и соответствующими цифрами на

рис. 6.3 б, д. Эта нумерация продублирована на левой стороне панелей вместе с распределением деформации на рис. 6.5.

Проведенные измерения выявили большое разнообразие вызванных деформацией спектральных эффектов, зависящих от поляризации света и латерального размера ННК. Структура мод в спектрах, снятых в почти недеформированных областях, хорошо соответствует рис. 6.1: две доминирующие моды  $TO$  и  $LO$  наблюдаются на  $366$  и  $403$   $cm^{-1}$  соответственно. По мере увеличения деформации форма пика  $TO$  значительно изменяется. В зависимости от конфигурации рассеяния и диаметра ННК эволюция наблюдаемых спектров различна несмотря на то, что различие между ННК чисто морфологическое – они отличаются только поперечными размерами при одинаковом составе и кристаллической структуре материала. В случае  $ННК_2$ , в поляризации  $\bar{Z}(XX)Z$  мода  $TO$  претерпевает равномерное уширение. Этот результат соответствует измерениям, проведенным на стекле, показанным в предыдущем разделе. В поляризации  $\bar{Z}(YY)Z$  наблюдается не только уширение пика, но и его трехкратное расщепление. Спектры, полученные в области сильного изгиба, показывают три пика на  $347$ ,  $361$  и  $380$   $cm^{-1}$ .

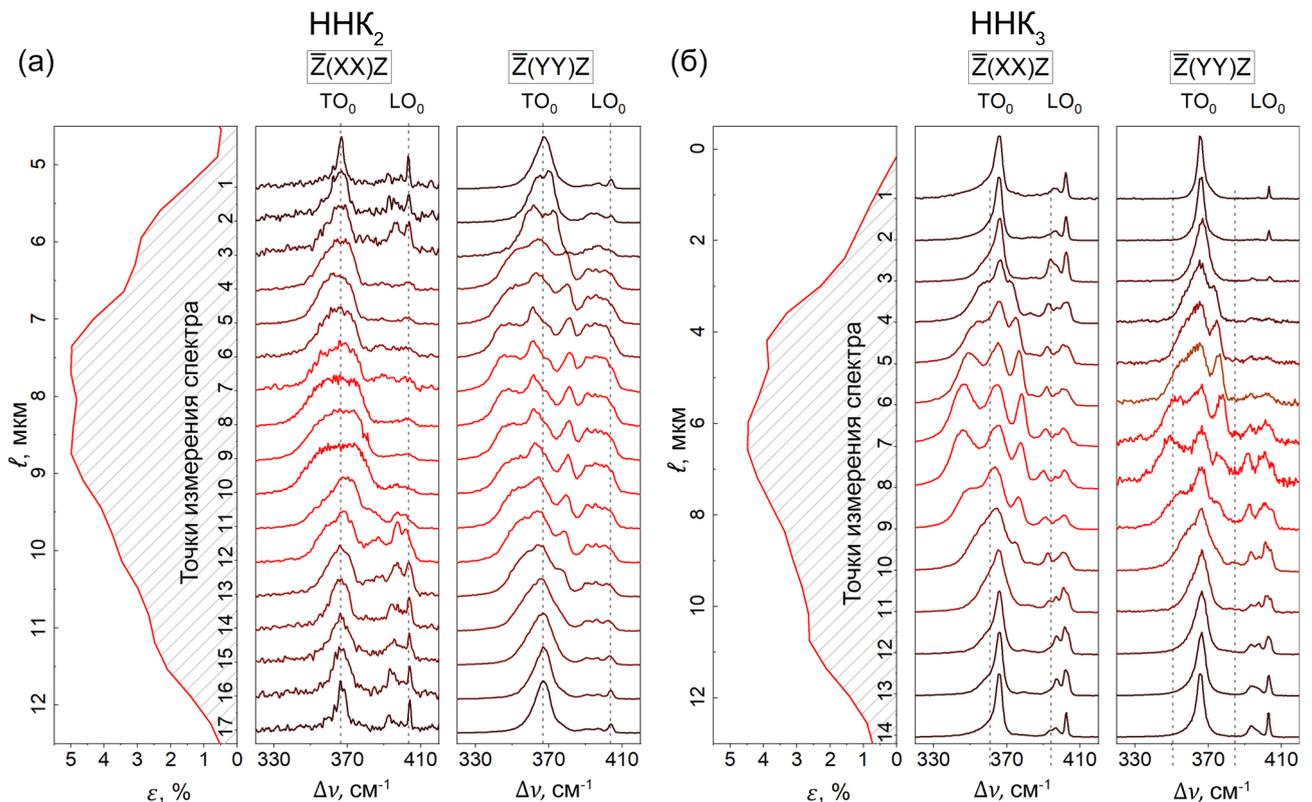


Рисунок 6.5 – Спектры КР, полученные вдоль изогнутых ННК: (а) распределение деформации и соответствующие спектры КР в  $\bar{Z}(XX)Z$  и  $\bar{Z}(YY)Z$  поляризация вдоль  $ННК_2$ . Нумерация точек измерения спектров соответствует зеленым кружкам на рис. 6.3 и г. (б) То же для  $ННК_3$ .

В случае  $\text{ННК}_3$  тройное расщепление наблюдается в обеих поляризациях, но наиболее выражено в  $\bar{Z}(XX)Z$ . Три компоненты –  $\text{TO}_-$ ,  $\text{TO}_0$ ,  $\text{TO}_+$  – имеют положения 346, 364 и 378  $\text{см}^{-1}$ . Эффект расщепления мод обнаружен впервые и не был ранее описан в литературе. Три наблюдаемых пика можно отнести к областям с разным знаком деформации: компонента  $\text{TO}_-$  соответствует растяжению,  $\text{TO}_+$  – сжатию,  $\text{TO}_0$  нулевой деформации в районе центра  $\text{ННК}$ .

Для более детального понимания эффекта расщепления было проведено дополнительное 1D профилирование спектров с шагом 80 нм в направлении  $Y$  вдоль поперечного сечения  $\text{ННК}$  в области максимальной деформации. Схема эксперимента представлена на рис. 6.6 а.

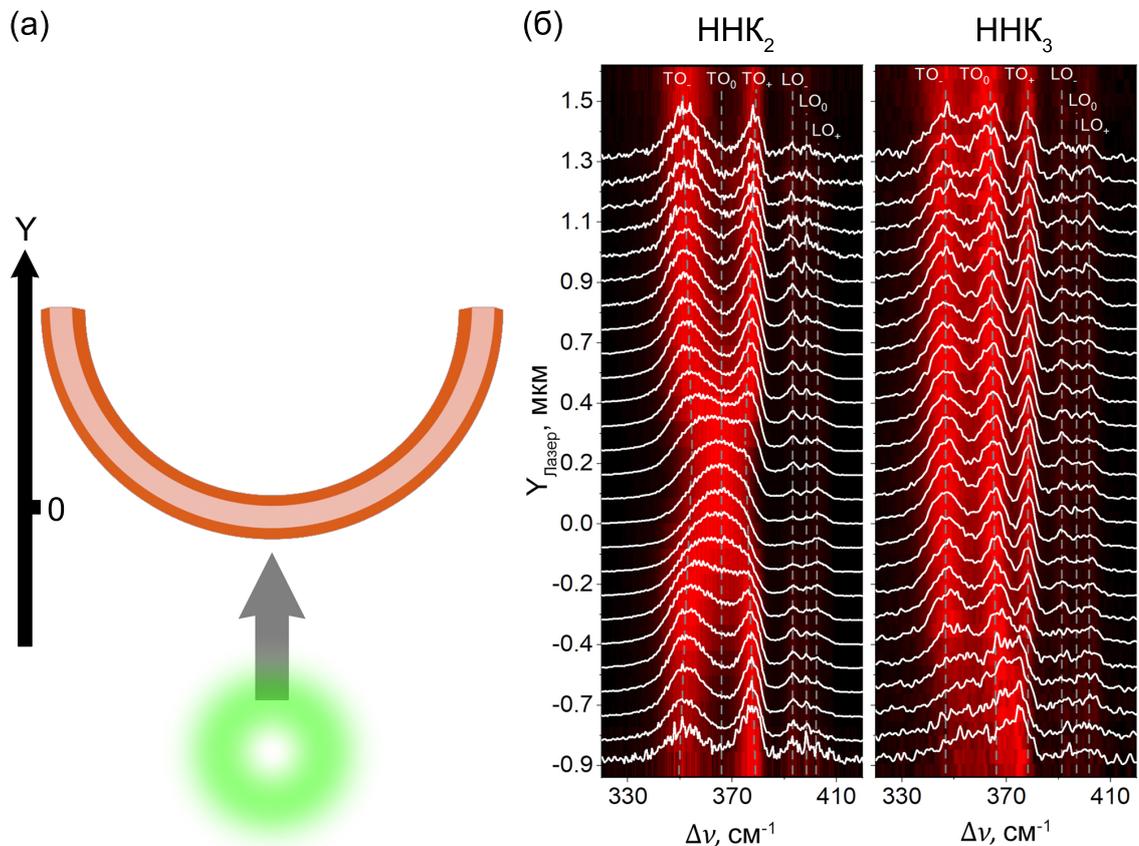


Рисунок 6.6 – (а) Схема взаимного расположения пятна накачки и напряженно-го  $\text{ННК}$  во время одномерного профилирования спектров КР (вид сверху), (б) наборы спектров, полученные на  $\text{ННК}_2$  и  $\text{ННК}_3$  в поляризации  $\bar{Z}(XX)Z$ .

Координата  $Y=0$  соответствует центру сечения  $\text{ННК}$ . Измерения проводились для  $\text{ННК}_2$  и  $\text{ННК}_3$  в поляризации  $\bar{Z}(XX)Z$  (см. рис. 6.6 б). Полученные профили для  $\text{ННК}_2$  подтвердили не только тройное расщепление в  $\text{ННК}_3$ , но и зависимость формы спектра от положения лазера. При установке лазера в положение  $Y_{\text{лазер}}=0$  наблюдается однородное уширение моды  $\text{TO}$  до 24  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует рис. 6.5 а и данным работы [100], согласно которым при 5% де-

формации GaP ТО ширина пика на полувисоте составляет  $21 \text{ см}^{-1}$ . Однако, когда координата пятна накачки смещается в сторону растянутой ( $Y < -0.5 \text{ мкм}$ ) или сжатой ( $Y > +0.5 \text{ мкм}$ ) стороны ННК, появляются два хорошо разрешенных пика на  $351$  и  $380 \text{ см}^{-1}$ , обозначенные как  $\text{ТО}_-$  и  $\text{ТО}_+$ . Независимо от  $Y$  эти пики имеют примерно одинаковую интенсивность друг относительно друга. В случае ННК<sub>3</sub>, напротив, спектры демонстрируют тройное расщепление независимо от положения лазера. Профилирование воспроизводит результаты рис. 6.5, а также показывает двукратное ТО-расщепление ННК<sub>2</sub>. Примечательно, что наблюдается тройное расщепление моды LO.

Подводя итог экспериментальной части главы, можно заключить, что в зависимости от материала подложки, поляризации возбуждения, диаметра ННК и пространственного положения пятна накачки относительно центра ННК, наблюдаются следующие эффекты: уширение ТО моды, двукратное и трехкратное расщепление ТО и LO.

## 6.5 Моделирование деформационных эффектов в спектрах КР ННК GaP

Для описания наблюдаемых явлений экспериментальные спектры анализировались, используя теорию деформационного потенциала. Деформации растяжения и сжатия вызывают соответствующие красные и синие сдвиги фононных мод с определенными скоростями  $\xi_{\text{ТО}}$  и  $\xi_{\text{ЛО}}$  – скоростями фононного сдвига. Распределение деформации по поперечному сечению изогнутого нанопровода считается линейным, с максимальными значениями по бокам и нулевыми значениями в центре. С учетом положения мод и их полуширины, а также распределения деформации и скоростей фононного сдвига спектры КР изогнутых ННК можно вычислить.

Для количественного описания спектров была разработана модель, в рамках которой рассматривались две моды – ТО и LA+TA – которые в отсутствие деформации имеют известные положения и ширины, а соответствующие им пики описываются функциями Лоренца. Учет LA+TA был добавлен для улучшения сходимости с экспериментом. Поперечное сечение изогнутого ННК делилось на секторы малой толщины, внутри которых деформация  $\varepsilon$  полагалась постоянной, одноосной и упругой. Сдвиг спектрального положения мод  $\omega^i$  относительно их положения при нулевой деформации  $\omega_0$  полагался линейным:  $\omega^i = \omega_0^i - \xi_i \cdot \varepsilon$ ,

$i=TO, LA+TA$ . Коэффициент сдвига  $\xi_{TO}$  и  $\xi_{LA+TA}$  уникален для каждой моды. Результатом моделирования для каждого сектора спектра КР в виде суммы двух зависящих от деформации функций Лоренца является двумерный массив  $\omega(Y, E)$ , компоненты которого отражают зависимость интенсивности КР от энергии  $E$  и поперечной координаты  $Y$ .

Далее координатная часть массива умножалась на некоторую функцию  $Q(Y)$ , отражающую внутреннее распределение оптической мощности в ННК. Для экспериментальных данных, полученных на ННК<sub>1</sub>, это распределение было в первом приближении принято независимым от координаты  $Y$ . Далее проводилась пространственная конволюция результата умножения с функцией Гаусса  $G(Y) = \exp(-\frac{(Y-Y_0)^2}{2\sigma^2})$ , необходимая для учета конечного размера пятна лазерной накачки:  $((\omega^{TO}(Y) + \omega^{LA+TA}(Y)) \cdot Q(Y)) * G(Y)$ . Параметр  $\sigma = 120$  нм отражает латеральный размер лазерного пятна, его значение было получено путем аппроксимации интегральной интенсивности на рис. 6.4 г. Коэффициенты  $\xi_{TO}$  и  $\xi_{LA+TA}$  подбирались, основываясь на результатах работы [98] таким образом, чтобы смоделированный спектр ННК<sub>1</sub> показал наилучшее совпадение с экспериментальным:  $\xi_{TO} = -4.5 \pm 0.2$  и  $\xi_{LA+TA} = -3.4 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}$  на 1% деформации.

Описанная модель хорошо описывала неоднородное уширение ТО моды, наблюдаемое при картировании ННК<sub>1</sub>, однако не воспроизводила двойное и тройное расщепление пика, наблюдаемое на ННК<sub>2</sub> и ННК<sub>3</sub>.

Более корректное описание экспериментов потребовало рассмотрения рамановского тензора и внутреннего распределения электрического поля в ННК. Теория КР в ННК была подробно рассмотрена в работах [194, 195] Сигнал КР зависит от частоты  $\omega_i$  и интенсивности возбуждения  $I_i$ , а его интенсивность может быть записана как:

$$I_{Raman} \sim \omega_i^4 \cdot |\hat{e}_s \cdot \mathfrak{R} \cdot \hat{e}_i|^2 \cdot Q^4 \cdot I_i \quad (6.2)$$

где  $\hat{e}_i$  и  $\hat{e}_s$  – поляризация падающего и рассеянного света,  $\mathfrak{R}$  – рамановский тензор,  $Q \sim E_{int}/E_i$  – коэффициент усиления электрического поля, необходимый для учета оптического ограничения в ННК, а  $E_{int}$  и  $E_i^2 = I_i$  – напряженность электрического поля внутри и снаружи ННК.

Для ННК со сфалеритной кристаллической структурой компоненты рамановского тензора  $\mathfrak{R}$  вдоль направлений  $[111]$ ,  $[11\bar{2}]$  и  $[1\bar{1}0]$  равны:

$$\mathfrak{R}^{[111]} = \begin{pmatrix} \frac{2}{\sqrt{3}} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}, \mathfrak{R}^{[11\bar{2}]} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \end{pmatrix}, \mathfrak{R}^{[1\bar{1}0]} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

Интенсивность моды ТО зависит от компонент  $\mathfrak{R}^{[11\bar{2}]}$  и  $\mathfrak{R}^{[111]}$ , которые соответствуют фононам со смещениями атомов, перпендикулярными волновому вектору возбуждающего света:

$$I_{TO} \sim |\hat{e} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \mathfrak{R}^{[11\bar{2}]} \cdot \hat{e}|^2 + |\hat{e} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \mathfrak{R}^{[111]} \cdot \hat{e}|^2 \quad (6.4)$$

В применяемой геометрии обратного рассеяния  $\hat{e}_i$  и  $\hat{e}_s$  можно представить в виде

$$\hat{e}_i = \hat{e}_s = \hat{e} = \begin{pmatrix} 0 \\ \cos(\vartheta) \\ \sin(\vartheta) \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

Здесь  $\vartheta$  – угол между осью роста НК и поляризацией лазера. С учетом уравнений 6.3–6.5 интенсивность КР может быть выражена как:

$$I_{Raman} \sim |\hat{e} \cdot \mathfrak{R} \cdot \hat{e}|^2 \cdot Q^4 \cdot I_i = (\mathfrak{R}_{22} \cos^2 \vartheta + (\mathfrak{R}_{23} + \mathfrak{R}_{32}) \cos \vartheta \sin \vartheta + \mathfrak{R}_{33} \sin^2 \vartheta)^2 \cdot Q^4 \cdot I_i \quad (6.6)$$

где  $\mathfrak{R}_{ij}$  – матричный элемент рамановского тензора. С учетом уравнений 6.4 – 6.6 выражение для интенсивности ТО упрощается до:

$$I_{\bar{Z}(XX)Z} \sim \mathfrak{R}_{22}^2 \cdot Q^4 \cdot I_i \quad (6.7)$$

$$I_{\bar{Z}(YY)Z} \sim \mathfrak{R}_{33}^2 \cdot Q^4 \cdot I_i \quad (6.8)$$

В литературе и в приведенном выше моделировании спектров НК<sub>1</sub> фактор  $Q$  не зависит от пространственных координат, что плохо работает для спектров, полученных на никелевой подложке на НК<sub>2,3</sub>. Логично предположить, что металлическая подложка индуцирует неоднородную локализацию электрического поля в НК. Для подтверждения этой гипотезы было проведено численное моделирование модовой структуры системы в пакете Comsol Multiphysics. Моделирование проводилось с помощью 2D-модели, содержащей гексагональный НК,

лежащий на плоской никелевой подложке, окруженной воздушной средой. Радиус ННК варьировался в диапазоне от 10 до 150 нм, применялись граничные условия Зоммерфельда. Оптические константы фосфида галлия и никеля были взяты из недавних экспериментальных работ [196, 197]. Полученные значения эффективного показателя преломления волноводных мод  $n_{eff}(r)$ , а также соответствующие этим модам профили интенсивности электрического поля, представлены на рис. 6.7.

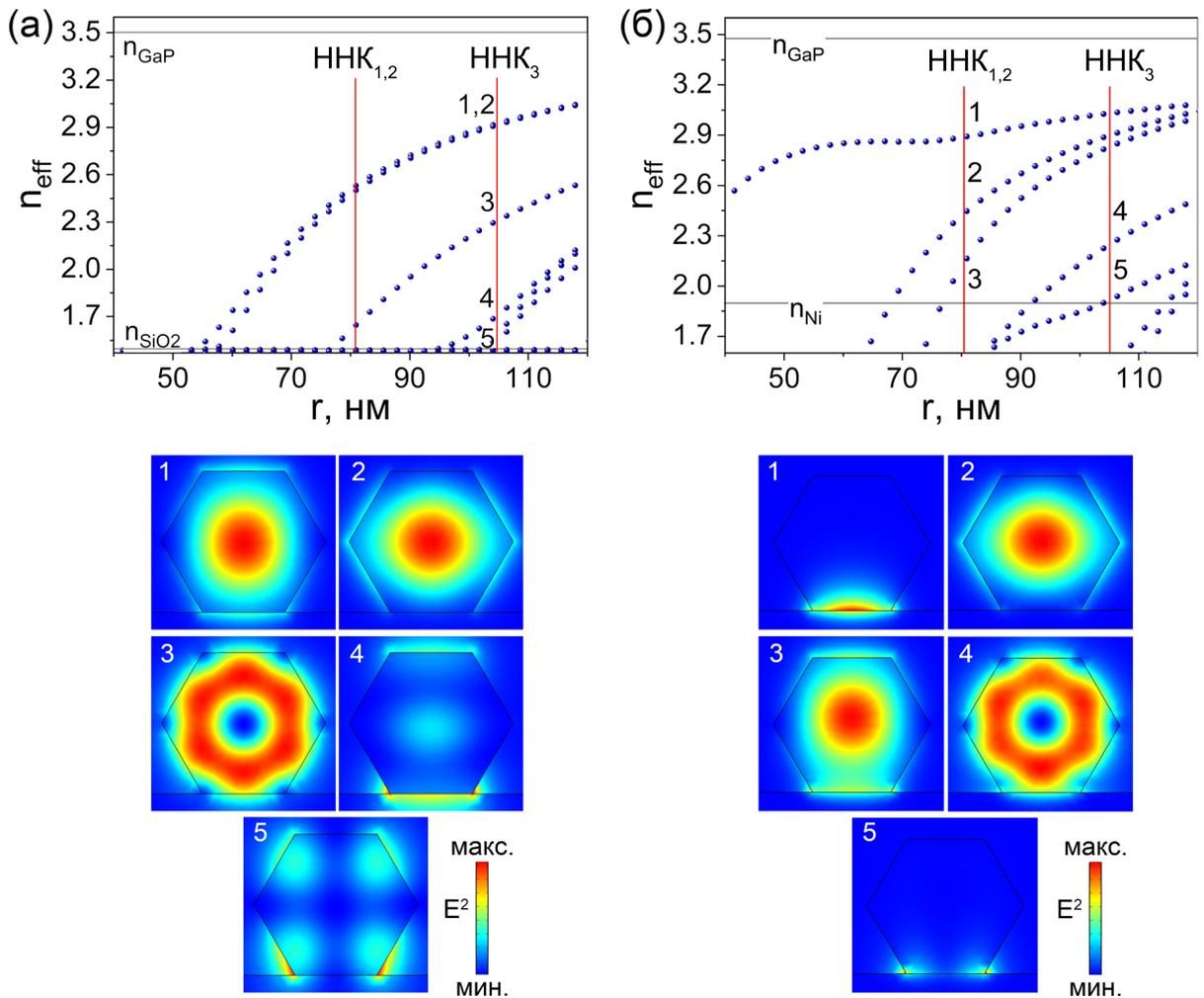


Рисунок 6.7 – Расчет собственных мод для GaP ННК, лежащих на стеклянной (а) и никелевой (б) подложке. Сверху – коэффициент преломления эффективной моды в зависимости от радиуса ННК  $r$ . Снизу – профили интенсивности для каждой моды, существующие диаметру ННК<sub>3</sub>.

Волноводные моды характеризуются значением эффективного показателя преломления, лежащего в диапазоне  $n_{substrate} < n_{eff} < n_{GaP}$ . Модель предсказывает три моды для  $HNK_{1,2}$  и пять мод для  $HNK_3$ . В случае стеклянной подложки Моды №1 и №2 имеют одинаковые показатели преломления и соответствуют двум компонентам моды  $HE_{11}$ , мода №3 соответствует моде  $TE_{01}$  (рис.

6.7 а). Наличие никелевой подложки приводит к появлению гибридных плазмонных мод №1 и №5 с концентрацией электрического поля вблизи границы раздела ННК/подложка (рис. 6.7 б). С учетом наличия локализованных мод в случае планаризации ННК на металлической подложке, можно предположить, что их суперпозиция приводит к более сложному распределению поля, которое может объяснить наблюдаемое расщепление спектров КР. В частности, мода №5 имеет максимумы вблизи боковых границ ННК, где деформация максимальна.

Далее было напрямую рассчитано внутреннее распределение электрического поля в изогнутом ННК, облученным гауссовым пучком с длиной волны 532 нм. Для этого была построена трехмерная модель, содержащая ННК в виде изогнутой шестиугольной призмы, помещенной на плоскую никелевую подложку, окруженную воздушной средой. Были использованы граничные условия рассеяния второго порядка на всех внешних границах, включая концы ННК. Падающая волна имела вид гауссова пучка, распространяющегося вдоль оси  $Z$  и фокусирующегося в плоскости подложки. Полученное распределение четвертой степени поля внутри ННК, пропорциональной фактору  $Q$ , приведено на рис. 6.8.

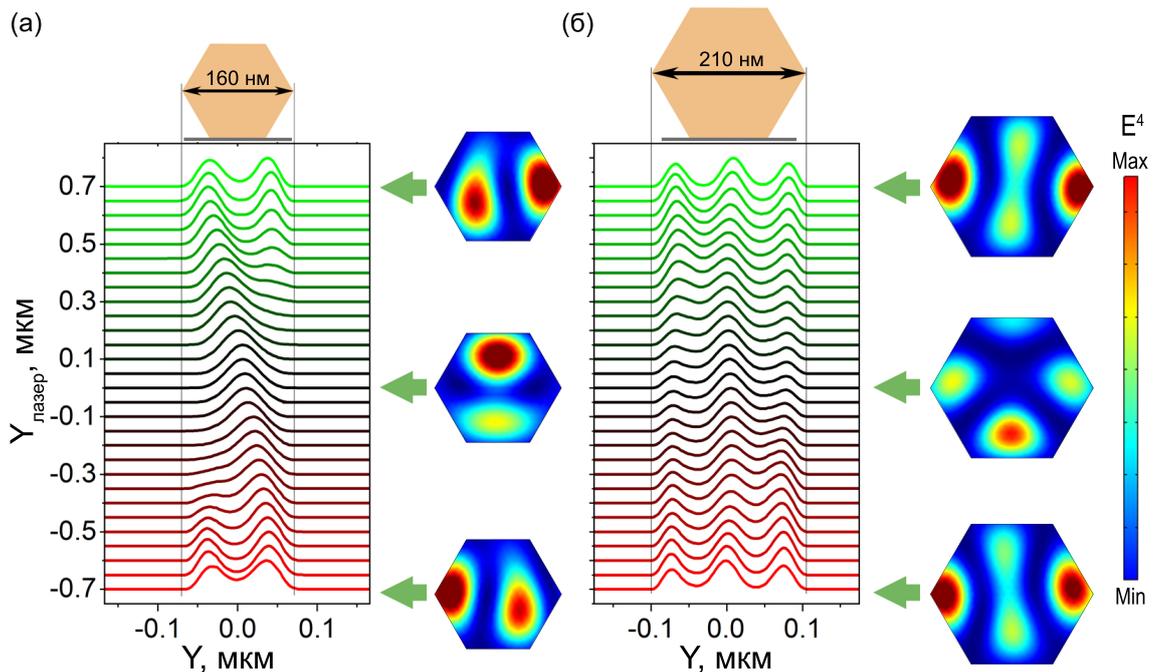


Рисунок 6.8 – Расчетная зависимость распределения оптической мощности вдоль поперечного сечения от  $Y$  координаты накачки в случае ННК<sub>2</sub> (а) и ННК<sub>3</sub> (б). На вставках показано распределение поля в поперечном сечении ННК для  $Y_{\text{лазер}} -700, 0$  и  $700$  нм.

Приведенные графики рассчитаны для  $\bar{Z}(XX)Z$  поляризации в случае латерального размера, соответствующего ННК<sub>2</sub> и ННК<sub>3</sub>. Для ННК<sub>2</sub> и  $Y_{\text{лазер}}=0$  поле локализовано в центре сечения нанопровода. Смещение лазера по  $Y$  в любую

сторону приводит к появлению дополнительного пика и локализации поля у боковой поверхности. Для ННК<sub>3</sub> распределение поля характеризуется тремя максимумами интенсивности, расположенными вблизи боковых граней и центра ННК независимо от положения лазера.

С учетом полученных распределений были смоделированы спектры КРС:  $I = ((\omega_\varepsilon^{\text{TO}}(Y) + \omega_\varepsilon^{\text{LA+TA}}(Y)) \cdot E^4(Y)) * G(Y)$ . Результаты моделирования для ННК<sub>2</sub> и ННК<sub>3</sub> в поляризации  $\bar{Z}(XX)Z$  показаны на рис. 6.9. Верхняя панель соответствует случаю, когда лазер расположен в центре ННК<sub>2</sub>. Моделирование воспроизводит наблюдаемое в эксперименте равномерное уширение ТО моды, хотя дает ширину пика немного уже, чем в эксперименте. Это несоответствие может объясняться неучтенными эффектами геометрии ННК, такими как боковое скручивание, которые приводят к ошибкам в определении величины деформации. Соответствующее распределение поля в поперечном сечении ННК представлено в правой части рисунка. Средняя панель соответствует случаю, когда лазер находится в стороне от центра ННК<sub>2</sub>. Двукратное расщепление ТО, наблюдаемое в эксперименте, воспроизводится моделью. Нижняя панель относится к ННК<sub>3</sub>, где воспроизводится тройное расщепление.

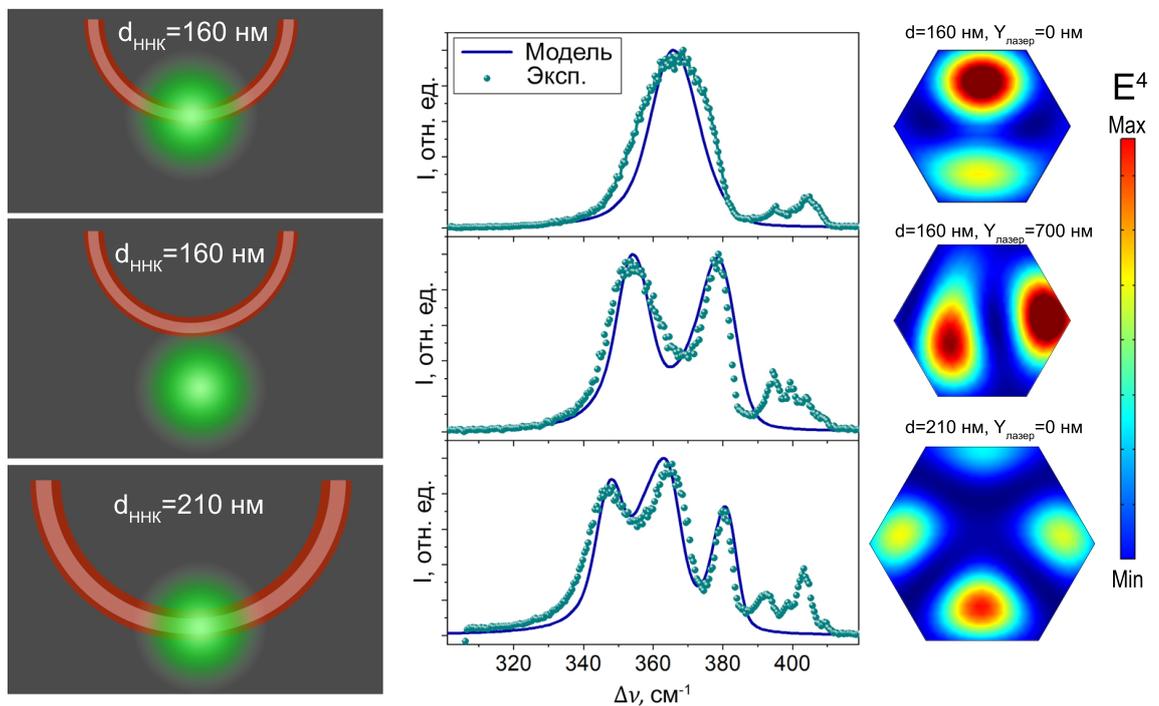


Рисунок 6.9 – Экспериментальные и смоделированные спектры комбинационного рассеяния напряженных ННК. Показано три случая, соответствующих разному диаметру ННК и положению возбуждающего лазера. Соответствующие профили внутреннего распределения электрического поля в четвертой степени, полученные с помощью численного моделирования, приведены справа.

Таким образом, предложенная модель воспроизводит наблюдаемые в эксперименте эффекты уширения и расщепления моды при деформации, а их объяснение заключается в неоднородном распределении оптической мощности в ННК. Локализация поля при этом зависит от диаметра нанопровода и положения лазерного пятна относительно его центра. Измерение спектров КР может использоваться для определения характера локализации поля в ННК.

Можно оценить степень локализации электрического поля в исследованных ННК. Для ННК<sub>2</sub> диаметром 160 нм на рис. 6.8 хорошо различимы два максимума поля, расстояние между которыми не превышает 80 нм. Для ННК<sub>3</sub> с диаметром 210 нм разрешаются три пика, расстояние между которыми 70 нм. С учетом показателя преломления  $n_{GaP} = 3,5$ , показанное в эксперименте пространственное разрешение соответствует критерию Рэля  $\lambda/2n_{GaP}N.A. \approx 85$  нм.

## 6.6 Выводы

Пространственное картирование сигнала КР от планаризованных на никелевой подложке напряженных ННК GaP с уровнем деформации 4-5% выявило новые индуцированные деформацией спектральные эффекты: двойное и тройное расщепление пиков КР, а также зависимость формы спектра от пространственного положения возбуждающего лазера. Эффект расщепления пиков КР объясняется неоднородным распределением внутреннего электрического поля, характер которого зависит от латерального размера ННК. Наблюдаемые эффекты были количественно объяснены с помощью численной модели, основанной на теории деформационного потенциала. Полученные результаты позволили напрямую оценить влияние геометрии ННК на его оптические характеристики, что важно для проектирования ННК волноводов: предложенный подход может стать первым доступным экспериментальным способом измерения локализации поля в субволновых ННК. Были показаны 2 типа распределения поля в зависимости от диаметра нанопровода. Управление характером локализации с помощью изменения диаметра ННК важно также для повышения эффективности источников излучения с оптической накачкой на основе радиально-гетероструктурированных ННК, в которых необходима локализация оптической мощности в активной области вблизи поверхности. Полученные в данной главе результаты опубликованы в статьях [A14–A16].

## Заключение

В рамках диссертации были исследованы электрофизические и оптические свойства напряженных нитевидных нанокристаллов  $A^{III}B^V$ . Основные результаты работы заключаются в следующем:

- Развита методика исследования электрофизических свойств вертикальных одиночных ННК при контролируемой деформации, основанная на атомно-силовой микроскопии. Показана возможность записи вольтамперных характеристик напряженного 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. Амплитуда импульсов может быть увеличена путем уменьшения аспектного отношения ННК, что откроет путь для разработки гибридных наногенераторов на основе GaAs.
- Установлено влияние упругих напряжений на эффективность фотообразования ННК p-GaAs, синтезированного на кремниевой подложке. Показано, что решеточное рассогласование GaAs/Si и вызванная им одноосная деформация GaAs индуцируют появление фиксированных зарядов в области ростового контакта за счет пьезоэлектрической поляризации. Наличие этих зарядов вносит вклад в форму ВАХ ННК, в частности меняя полярность фотоэдс. По этой причине, эффекты деформации необходимо учитывать при проектировании солнечных элементов на основе ННК  $A^{III}B^V$ , выращенных 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 сжа-

тие приводит к увеличению эффективности фотопреобразования на 6%. Необходимо дальнейшее экспериментальное изучение этого эффекта.

- Получены серии ВАХ вюрцитных ННК  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с различным содержанием индия при деформации. Установлено, что при  $x > 0,85$  в ННК возникает поверхностный канал проводимости, вызванных закреплением 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 при меньших значениях  $x$ , что выражается в увеличении проводимости на 4 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. Показано, что характером локализации можно управлять, изменяя диаметр ННК и пространственное положение возбуждения.

Полученные результаты указывают на перспективность применения упругих деформаций для управления характеристиками нитевидных нанокристаллов. В продолжение работы необходимо экспериментальное исследование солнечных элементов на основе напряженных политипических ННК GaAs, а также более подробное исследование влияния локализации электрического поля на фотолюминесценцию сильно-напряженных вюрцитных ННК GaAs.

## Список публикаций автора по теме диссертации

- [A1] V. A. Sharov, P. A. Alekseev, B. R. Borodin *u dp.*. 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 dp.*. 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 dp.*. 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. — Т. 52. № 5. — С. 609–611.
- [A5] V. Sharov, P. Alekseev, M. Dunaevskiy *u dp.*. Surface state density in wurtzite inp nanowires // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2019. — Т. 1199. — С. 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. — Т. 2015. — С. 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. — Т. 19. № 7. — С. 4463–4469.
- [A8] P. Alekseev, V. Sharov, M. Dunaevskiy *u dp.*. Electromechanical switch based on inxgal-xas nanowires // *Semiconductors*. — 2018. — Т. 52. № 14. — С. 1833–1835.
- [A9] V. Sharov, P. Alekseev, M. Dunaevskiy *u dp.*. Composition-dependent conductivity of inxgal-xas nanowires // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2018. — Т. 1124. — С. 081023.
- [A10] V. Sharov, P. Alekseev, V. Fedorov *u dp.*. Work function tailoring in gallium phosphide nanowires // *Applied Surface Science*. — 2021. — Т. 563. — С. 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. — Т. 699. — С. 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. — Т. 2086. — С. 012207.
- [A13] V. Sharov, P. Alekseev, V. Fedorov *u dp.*. Work function of polytypic gallium phosphide nanowires // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2021. — Т. 2103. — С. 012231.

- [A14] V. A. Sharov, A. D. Bolshakov, V. V. Fedorov *и др.*. Deep-subwavelength raman imaging of the strained gap nanowires // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2020. — Т. 124. № 25. — С. 14054–14060.
- [A15] V. Sharov, A. Bolshakov, V. Fedorov и I. Mukhin. Raman spectroscopy of strained gap nanowires // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2020. — Т. 1695. — С. 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. — Т. 2015. — С. 012138.

Я благодарю своего научного руководителя Прохора Анатольевича Алексева за постановку научной задачи, чуткое руководство, передачу ценного опыта в области атомно-силовой микроскопии и воодушевления от занятий экспериментальной физикой, без которого выполнение работы было бы невозможно.

Благодарю коллег по Физико-Техническому институту и Академическому университету за совместную научную работу, ценные советы и плодотворные обсуждения на семинарах. Особенно благодарю Ивана Сергеевича Мухина – за организацию научной работы и помощь в подготовке статей, ростовые группы Владимира Викторовича Федорова и Георгия Эрнстовича Цырлина – за обеспечение образцами НК, Михаила Олеговича Нестоклона, Андрея Андреевича Богданова и Алексея Михайловича Можарова – за помощь в теоретическом описании полученных результатов и построении численных моделей.

Благодарю преподавателей СПбПУ и СПбАУ за высокое качество обучения в области физики полупроводников. Благодарю свою семью за формирование предрасположенности к занятию наукой и свою жену Татьяну – за заботу, понимание и поддержку.

## Список сокращений и условных обозначений

- FWHM – ширина на половине высоты
- WZ – wurtzite (вюрцит)
- ZB – zinc blende (цинковая обманка)
- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- ВАХ – вольтамперная характеристика
- ВОПГ – высоко-ориентированный пиролитический графит
- ВР-ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- ГКЗМ – градиентная Кельвин-зондовая микроскопия
- ГФЭ – газофазная эпитаксия
- КЗМ – Кельвин-зондовая микроскопия
- КРС – комбинационное рассеяние света
- МПЭ – молекулярно-пучковая эпитаксия
- ННК – нитевидный нанокристалл
- ПЖК – пар-жидкость-кристалл
- ПКК – пар-кристалл-кристалл
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- ПЭНГ – пьезоэлектрический наногенератор
- РЭМ – растровая электронная микроскопия
- СИД – светоизлучающий диод
- СЭ – солнечный элемент
- ФЛ – фотолюминесценция

## Литература

- [1] S. E. Thompson и S. Parthasarathy. Moore's law: the future of si microelectronics // *Materials today*. — 2006. — Т. 9. № 6. — С. 20–25.
- [2] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco *и др.*. Quantum cascade laser // *Science*. — 1994. — Т. 264. № 5158. — С. 553–556.
- [3] V. Wood и V. Bulović. Colloidal quantum dot light-emitting devices // *Nano reviews*. — 2010. — Т. 1. № 1. — С. 5202.
- [4] J. Han, S. Luo, X. Yin *и др.*. Hybrid pbs quantum-dot-in-perovskite for high-efficiency perovskite solar cell // *Small*. — 2018. — Т. 14. № 31. — С. 1801016.
- [5] E. R. Johnson и J. A. Amick. Formation of single crystal silicon fibers // *Journal of Applied Physics*. — 1954. — Т. 25. № 9. — С. 1204–1205.
- [6] a. R. Wagner и s. W. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // *Applied physics letters*. — 1964. — Т. 4. № 5. — С. 89–90.
- [7] M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo *и др.*. Gas sensing properties of defect-controlled zn-nanowire gas sensor // *Applied physics letters*. — 2008. — Т. 93. № 26. — С. 263103.
- [8] J.-P. Colinge, C.-W. Lee, A. Afzalіan *и др.*. Nanowire transistors without junctions // *Nature nanotechnology*. — 2010. — Т. 5. № 3. — С. 225–229.
- [9] D. Teng, K. Wang и Z. Li. Graphene-coated nanowire waveguides and their applications // *Nanomaterials*. — 2020. — Т. 10. № 2. — С. 229.
- [10] C. Jia, Z. Lin, Y. Huang и X. Duan. Nanowire electronics: from nanoscale to macroscale // *Chemical reviews*. — 2019. — Т. 119. № 15. — С. 9074–9135.
- [11] S. W. Eaton, A. Fu, A. B. Wong *и др.*. Semiconductor nanowire lasers // *Nat. Rev. Mater.*. — 2016. — Т. 1. № 6. — С. 1–11.
- [12] R. Könenkamp, R. C. Word и C. Schlegel. Vertical nanowire light-emitting diode // *Applied Physics Letters*. — 2004. — Т. 85. № 24. — С. 6004–6006.
- [13] C. J. Barrelet, A. B. Greytak и C. M. Lieber. Nanowire photonic circuit elements // *Nano Letters*. — 2004. — Т. 4. № 10. — С. 1981–1985.
- [14] H. Wei, D. Pan, S. Zhang *и др.*. Plasmon waveguiding in nanowires // *Chemical reviews*. — 2018. — Т. 118. № 6. — С. 2882–2926.
- [15] B. Tian, T. J. Kempa и C. M. Lieber. Single nanowire photovoltaics // *Chemical Society Reviews*. — 2009. — Т. 38. № 1. — С. 16–24.
- [16] Z. Li, H. H. Tan, C. Jagadish и L. Fu. III–V semiconductor single nanowire solar cells: a review // *Adv. Mater. Technol. (Weinheim, Ger.)*. — 2018. — Т. 3. № 9. — С. 1800005.
- [17] O. Landré, D. Camacho, C. Bougerol *и др.*. Elastic strain relaxation in gan/aln nanowire superlattice // *Physical Review B*. — 2010. — Т. 81. № 15. — С. 153306.
- [18] S. A. Dayeh, W. Tang, F. Boioli *и др.*. Direct measurement of coherency limits for strain relaxation in heteroepitaxial core/shell nanowires // *Nano letters*. — 2013. — Т. 13. № 5. — С. 1869–1876.

- [19] H. Y. Kim, J. Park и H. Yang. Synthesis of silicon nitride nanowires directly from the silicon substrates // *Chemical Physics Letters*. — 2003. — Т. 372. № 1-2. — С. 269–274.
- [20] J. Wu, A. Ramsay, A. Sanchez *u dp.*. Defect-free self-catalyzed gaas/gaasp nanowire quantum dots grown on silicon substrate // *Nano letters*. — 2016. — Т. 16. № 1. — С. 504–511.
- [21] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson *u dp.*. Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite gaas nanowire heterostructures // *Physical Review B*. — 2009. — Т. 80. № 24. — С. 245325.
- [22] A. Senichev, P. Corfdir, O. Brandt *u dp.*. Electronic properties of wurtzite gaas: A correlated structural, optical, and theoretical analysis of the same polytypic gaas nanowire // *Nano Research*. — 2018. — Т. 11. № 9. — С. 4708–4721.
- [23] S. Assali, I. Zardo, S. Plissard *u dp.*. Direct band gap wurtzite gallium phosphide nanowires // *Nano lett.*. — 2013. — Т. 13. № 4. — С. 1559–1563.
- [24] H.-J. Chu, T.-W. Yeh, L. Stewart и P. D. Dapkus. Wurtzite inp nanowire arrays grown by selective area mocvd // *physica status solidi c*. — 2010. — Т. 7. № 10. — С. 2494–2497.
- [25] N. Akopian, G. Patriarche, L. Liu *u dp.*. Crystal phase quantum dots // *Nano letters*. — 2010. — Т. 10. № 4. — С. 1198–1201.
- [26] S. Wang, Z. Shan и H. Huang. The mechanical properties of nanowires // *Advanced Science*. — 2017. — Т. 4. № 4. — С. 1600332.
- [27] Y. Zhang, Y. Liu и Z. L. Wang. Fundamental theory of piezotronics // *Advanced Materials*. — 2011. — Т. 23. № 27. — С. 3004–3013.
- [28] A. A. Bukharaev, A. K. Zvezdin, A. P. Pyatakov и Y. K. Fetisov. Straintronics: a new trend in micro-and nanoelectronics and materials science // *Physics-Uspekhi*. — 2018. — Т. 61. № 12. — С. 1175.
- [29] G. Signorello, S. Karg, M. T. Björk *u dp.*. Tuning the light emission from gaas nanowires over 290 meV with uniaxial strain // *Nano letters*. — 2013. — Т. 13. № 3. — С. 917–924.
- [30] G. Signorello, E. Lörtscher, P. Khomyakov *u dp.*. Inducing a direct-to-pseudodirect bandgap transition in wurtzite gaas nanowires with uniaxial stress // *Nature communications*. — 2014. — Т. 5. № 1. — С. 1–8.
- [31] G. Signorello, S. Sant, N. Bologna *u dp.*. Manipulating surface states of iii–v nanowires with uniaxial stress // *Nano letters*. — 2017. — Т. 17. № 5. — С. 2816–2824.
- [32] B. Bauer, A. Rudolph, M. Soda *u dp.*. Position controlled self-catalyzed growth of gaas nanowires by molecular beam epitaxy // *Nanotechnology*. — 2010. — Т. 21. № 43. — С. 435601.
- [33] V. Dhaka, T. Haggren, H. Jussila *u dp.*. High quality gaas nanowires grown on glass substrates // *Nano letters*. — 2012. — Т. 12. № 4. — С. 1912–1918.
- [34] A. M. Morales и C. M. Lieber. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires // *Science*. — 1998. — Т. 279. № 5348. — С. 208–211.
- [35] C. B. Maliakkal, M. Tornberg, D. Jacobsson *u dp.*. Vapor–solid–solid growth dynamics in gaas nanowires // *Nanoscale Advances*. — 2021. — Т. 3. № 20. — С. 5928–5940.

- [36] M. Tchernycheva, J. Harmand, G. Patriarche *и др.*. Temperature conditions for gaas nanowire formation by au-assisted molecular beam epitaxy // *Nanotechnology*. — 2006. — Т. 17. № 16. — С. 4025.
- [37] H. Y. Peng, Z. W. Pan, L. Xu *и др.*. Temperature dependence of si nanowire morphology // *Advanced Materials*. — 2001. — Т. 13. № 5. — С. 317–320.
- [38] С. М. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Рипол Классик. — 1973.
- [39] M. Wei, D. Zhi и J. L. MacManus-Driscoll. Self-catalysed growth of zinc oxide nanowires // *Nanotechnology*. — 2005. — Т. 16. № 8. — С. 1364.
- [40] A. Koryakin, S. Kukushkin и N. Sibirev. On the mechanism of the vapor–solid–solid growth of au-catalyzed gaas nanowires // *Semiconductors*. — 2019. — Т. 53. № 3. — С. 350–360.
- [41] K. A. Bertness, A. Roshko, L. Mansfield *и др.*. Nucleation conditions for catalyst-free gan nanowires // *Journal of crystal growth*. — 2007. — Т. 300. № 1. — С. 94–99.
- [42] X.-L. Han, G. Larrieu и C. Krzeminski. Modelling and engineering of stress based controlled oxidation effects for silicon nanostructure patterning // *Nanotechnology*. — 2013. — Т. 24. № 49. — С. 495301.
- [43] C. Li, J. B. Wright, S. Liu *и др.*. Nonpolar ingan/gan core–shell single nanowire lasers // *Nano letters*. — 2017. — Т. 17. № 2. — С. 1049–1055.
- [44] J. M. Redwing, X. Miao и X. Li. Vapor-liquid-solid growth of semiconductor nanowires // *Handbook of crystal growth*. — 2015. — С. 399–439.
- [45] V. Fedorov, A. Bolshakov, L. Dvoretckaja *и др.*. Self-catalyzed mbe-grown gap nanowires on si (111): V/iii ratio effects on the morphology and crystal phase switching // *Semiconductors*. — 2018. — Т. 52. № 16. — С. 2092–2095.
- [46] K. Ikejiri, T. Sato, H. Yoshida *и др.*. Growth characteristics of gaas nanowires obtained by selective area metal–organic vapour-phase epitaxy // *Nanotechnology*. — 2008. — Т. 19. № 26. — С. 265604.
- [47] J. Lahmann, A. Ajay, M. I. Den Hertog и E. Monroy. Near-infrared intersubband photodetection in gan/aln nanowires // *Nano letters*. — 2017. — Т. 17. № 11. — С. 6954–6960.
- [48] R. T. Velpula, B. Jain, H. Q. T. Bui и H. P. T. Nguyen. Full-color iii-nitride nanowire light-emitting diodes. // *J. Adv. Eng. Comput.*. — 2019. — Т. 3. № 4. — С. 551–588.
- [49] A. Bykhovski, B. Gelmont и M. Shur. Elastic strain relaxation and piezoeffect in gan-aln, gan-algan and gan-ingan superlattices // *Journal of Applied Physics*. — 1997. — Т. 81. № 9. — С. 6332–6338.
- [50] E. Ertekin, P. A. Greaney, D. Chrzan и T. D. Sands. Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — Т. 97. № 11. — С. 114325.
- [51] M. McMahon и R. Nemes. Observation of a wurtzite form of gallium arsenide // *Physical review letters*. — 2005. — Т. 95. № 21. — С. 215505.

- [52] G. A. Сапунов. Молекулярно-пучковая эпитаксия наноструктур нитрида, арсенида и фосфида галлия на кремнии //
- [53] I. Zardo, S. Conesa-Boj, F. Peiro *u dp.*. Raman spectroscopy of wurtzite and zinc-blende gaas nanowires: polarization dependence, selection rules, and strain effects // *Phys. rev. B*. — 2009. — Т. 80. № 24. — С. 245324.
- [54] M. Bouwes Bavinck, K. D. Jöns, M. Zielinski *u dp.*. Photon cascade from a single crystal phase nanowire quantum dot // *Nano letters*. — 2016. — Т. 16. № 2. — С. 1081–1085.
- [55] W. A. Harrison. Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond. Courier Corporation. — 2012.
- [56] D. Sidor, G. Savich и G. Wicks. Surface conduction in inas and gasb // *Nanophotonics and Macrophotonics for Space Environments IX*. — 2015. — Т. 9616. — С. 242–248.
- [57] V. Schmidt, S. Senz и U. Gösele. Influence of the Si/SiO<sub>2</sub> interface on the charge carrier density of Si nanowires // *Appl. Phys. A*. — 2007. — Т. 86. № 2. — С. 187–191.
- [58] C.-C. Chang, C.-Y. Chi, M. Yao *u dp.*. Electrical and optical characterization of surface passivation in gaas nanowires // *Nano letters*. — 2012. — Т. 12. № 9. — С. 4484–4489.
- [59] P. A. Alekseev, M. S. Dunaevskiy, V. P. Ulin *u dp.*. Nitride surface passivation of gaas nanowires: impact on surface state density // *Nano letters*. — 2015. — Т. 15. № 1. — С. 63–68.
- [60] P. Geydt, P. A. Alekseev, M. S. Dunaevskiy *u dp.*. Influence of surface passivation on electric properties of individual gaas nanowires studied by current–voltage afm measurements // *Lithuanian Journal of Physics*. — 2016. — Т. 56. № 2.
- [61] I. A. Goldthorpe, A. F. Marshall и P. C. McIntyre. Synthesis and strain relaxation of ge-core/si-shell nanowire arrays // *Nano letters*. — 2008. — Т. 8. № 11. — С. 4081–4086.
- [62] E. Fitzgerald и N. Chand. Epitaxial necking in gaas grown on pre-pattered si substrates // *Journal of electronic materials*. — 1991. — Т. 20. № 7. — С. 839–853.
- [63] K. L. Kavanagh. Misfit dislocations in nanowire heterostructures // *Semiconductor Science and Technology*. — 2010. — Т. 25. № 2. — С. 024006.
- [64] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni и P. Yang. Complete composition tunability of ingan nanowires using a combinatorial approach // *Nature materials*. — 2007. — Т. 6. № 12. — С. 951–956.
- [65] V. O. Gridchin, K. P. Kotlyar, R. R. Reznik *u dp.*. Multi-colour light emission from ingan nanowires monolithically grown on si substrate by mbe // *Nanotechnology*. — 2021. — Т. 32. № 33. — С. 335604.
- [66] V. O. Gridchin, R. R. Reznik, K. P. Kotlyar *u dp.*. Mbe growth of ingan nanowires on sic/si (111) and si (111) substrates // *Pisma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*. — 2021. — Т. 47. № 21. — С. 32–35.
- [67] B. Monemar, B. J. Ohlsson, N. F. Gardner и L. Samuelson. Nanowire-based visible light emitters, present status and outlook // *Semiconductors and Semimetals*. — 2016. — Т. 94. — С. 227–271. Elsevier.

- [68] M. A. Johar, H.-G. Song, A. Waseem *u dp.*. Universal and scalable route to fabricate gan nanowire-based led on amorphous substrate by mocvd // *Applied Materials Today*. — 2020. — T. 19. — C. 100541.
- [69] V. V. Fedorov, A. Bolshakov, O. Sergaeva *u dp.*. Gallium phosphide nanowires in a free-standing, flexible, and semitransparent membrane for large-scale infrared-to-visible light conversion // *ACS nano*. — 2020. — T. 14. № 8. — C. 10624–10632.
- [70] P. Trofimov, A. P. Pushkarev, I. S. Sinev *u dp.*. Perovskite–gallium phosphide platform for reconfigurable visible-light nanophotonic chip // *ACS nano*. — 2020. — T. 14. № 7. — C. 8126–8134.
- [71] P. Krogstrup, H. I. Jørgensen, M. Heiss *u dp.*. Single-nanowire solar cells beyond the shockley–queisser limit // *Nature photonics*. — 2013. — T. 7. № 4. — C. 306–310.
- [72] D. van Dam, N. J. van Hoof, Y. Cui *u dp.*. High-efficiency nanowire solar cells with omnidirectionally enhanced absorption due to self-aligned indium–tin–oxide mie scatterers // *ACS nano*. — 2016. — T. 10. № 12. — C. 11414–11419.
- [73] I. Åberg, G. Vescovi, D. Asoli *u dp.*. A gaas nanowire array solar cell with 15.3% efficiency at 1 sun // *IEEE Journal of photovoltaics*. — 2015. — T. 6. № 1. — C. 185–190.
- [74] M. Heurlin, P. Wickert, S. Fält *u dp.*. Axial inp nanowire tandem junction grown on a silicon substrate // *Nano letters*. — 2011. — T. 11. № 5. — C. 2028–2031.
- [75] L. Hrachowina, Y. Chen, E. Barrigon *u dp.*. Realization of axially defined gainp/inp/inasp triple-junction photovoltaic nanowires for high performance solar cells // *Materials Today Energy*. — 2022. — C. 101050.
- [76] J. Olson, R. Ahrenkiel, D. Dunlavy *u dp.*. Ultralow recombination velocity at ga0.5in0.5p/gaas heterointerfaces // *Applied physics letters*. — 1989. — T. 55. № 12. — C. 1208–1210.
- [77] I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau и T. Gmitter. Ultrahigh spontaneous emission quantum efficiency, 99.7% internally and 72% externally, from algaas/gaas/algaas double heterostructures // *Applied physics letters*. — 1993. — T. 62. № 2. — C. 131–133.
- [78] A. Higuera-Rodriguez, B. Romeira, S. Birindelli *u dp.*. Ultralow surface recombination velocity in passivated ingaas/inp nanopillars // *Nano letters*. — 2017. — T. 17. № 4. — C. 2627–2633.
- [79] G. F. Taylor. A method of drawing metallic filaments and a discussion of their properties and uses // *Physical Review*. — 1924. — T. 23. № 5. — C. 655.
- [80] Q. Sun и W. Li. Inorganic-whisker-reinforced polymer composites: synthesis, properties and applications. CRC Press. — 2015.
- [81] P. Xu, B. Cui, Y. Bu *u dp.*. Elastic ice microfibers // *Science*. — 2021. — T. 373. № 6551. — C. 187–192.
- [82] L. T. Ngo, D. Almécija, J. E. Sader *u dp.*. Ultimate-strength germanium nanowires // *Nano letters*. — 2006. — T. 6. № 12. — C. 2964–2968.
- [83] X. Li, X. Wei, T. Xu *u dp.*. Mechanical properties of individual inas nanowires studied by tensile tests // *Applied Physics Letters*. — 2014. — T. 104. № 10. — C. 103110.

- [84] H. Zhang, J. Tersoff, S. Xu *u dp.*. Approaching the ideal elastic strain limit in silicon nanowires // *Science advances*. — 2016. — T. 2. № 8. — C. e1501382.
- [85] J. Käsewieder, S. Kajari-Schröder, T. Niendorf и R. Brendel. Failure stress of epitaxial silicon thin films // *Energy Procedia*. — 2013. — T. 38. — C. 926–932.
- [86] N. Chauvin, A. Mavel, G. Patriarche *u dp.*. Pressure-dependent photoluminescence study of wurtzite inp nanowires // *Nano Letters*. — 2016. — T. 16. № 5. — C. 2926–2930.
- [87] E. Yablonovitch и E. Kane. Band structure engineering of semiconductor lasers for optical communications // *Journal of lightwave technology*. — 1988. — T. 6. № 8. — C. 1292–1299.
- [88] A. Adams. Band-structure engineering for low-threshold high-efficiency semiconductor lasers // *Electronics Letters*. — 1986. — T. 5. № 22. — C. 249–250.
- [89] C. Zah, R. Bhat, K. Cheung *u dp.*. Low-threshold ( $\leq 92$  a/cm<sup>2</sup>) 1.6  $\mu$  m strained-layer single quantum well laser diodes optically pumped by a 0.8  $\mu$  m laser diode // *Applied physics letters*. — 1990. — T. 57. № 16. — C. 1608–1609.
- [90] L. Balaghi, G. Bussone, R. Grifone *u dp.*. Widely tunable gaas bandgap via strain engineering in core/shell nanowires with large lattice mismatch // *Nat. Commun.*. — 2019. — T. 10. № 1. — C. 1–10.
- [91] Z. L. Wang и J. Song. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays // *Science*. — 2006. — T. 312. № 5771. — C. 242–246.
- [92] T.-J. Hsueh, C.-H. Peng и W.-S. Chen. A transparent zno nanowire mems gas sensor prepared by an ito micro-heater // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2020. — T. 304. — C. 127319.
- [93] G. Zhu, R. Yang, S. Wang и Z. L. Wang. Flexible high-output nanogenerator based on lateral zno nanowire array // *Nano letters*. — 2010. — T. 10. № 8. — C. 3151–3155.
- [94] S. M. A. Z. Shawon, A. X. Sun, V. S. Vega *u dp.*. Piezo-tribo dual effect hybrid nanogenerators for health monitoring // *Nano Energy*. — 2021. — T. 82. — C. 105691.
- [95] G. C. Yoon, K.-S. Shin, M. K. Gupta *u dp.*. High-performance hybrid cell based on an organic photovoltaic device and a direct current piezoelectric nanogenerator // *Nano Energy*. — 2015. — T. 12. — C. 547–555.
- [96] J.-H. Lee, K. Y. Lee, M. K. Gupta *u dp.*. Highly stretchable piezoelectric-pyroelectric hybrid nanogenerator // *Advanced Materials*. — 2014. — T. 26. № 5. — C. 765–769.
- [97] V. V. Lysak, I. P. Soshnikov, E. Lahderanta и G. E. Cirlin. Piezoelectric effect in wurtzite gaas nanowires: Growth, characterization, and electromechanical 3d modeling // *physica status solidi (a)*. — 2016. — T. 213. № 11. — C. 3014–3019.
- [98] M. Yashinski, H. Gutiérrez и C. Muhlstein. On the origins of anomalous elastic moduli and failure strains of gap nanowires // *Nanotechnology*. — 2017. — T. 28. № 6. — C. 065703.
- [99] S. Y. Ryu, J. Xiao, W. I. Park *u dp.*. Lateral buckling mechanics in silicon nanowires on elastomeric substrates // *Nano letters*. — 2009. — T. 9. № 9. — C. 3214–3219.
- [100] H. S. Im, K. Park, J. Kim *u dp.*. Strain mapping and raman spectroscopy of bent gap and gaas nanowires // *ACS Omega*. — 2018. — T. 3. № 3. — C. 3129–3135.

- [101] G. Conache, S. Gray, M. Bordag *u dp.*. Afm-based manipulation of inas nanowires // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2008. — T. 100. — C. 052051.
- [102] M. Bordag, A. Ribayrol, G. Conache *u dp.*. Shear stress measurements on inas nanowires by afm manipulation // *small*. — 2007. — T. 3. № 8. — C. 1398–1401.
- [103] G. Stan, S. Krylyuk, A. V. Davydov и R. F. Cook. Bending manipulation and measurements of fracture strength of silicon and oxidized silicon nanowires by atomic force microscopy // *Journal of Materials Research*. — 2012. — T. 27. № 3. — C. 562–570.
- [104] H.-Z. Liu, S. Wu, J.-M. Zhang *u dp.*. Strategies for the afm-based manipulation of silver nanowires on a flat surface // *Nanotechnology*. — 2017. — T. 28. № 36. — C. 365301.
- [105] J. Song, X. Wang, E. Riedo и Z. L. Wang. Elastic property of vertically aligned nanowires // *Nano letters*. — 2005. — T. 5. № 10. — C. 1954–1958.
- [106] C.-L. Hsin, W. Mai, Y. Gu *u dp.*. Elastic properties and buckling of silicon nanowires // *Advanced Materials*. — 2008. — T. 20. № 20. — C. 3919–3923.
- [107] P. Alekseev, P. Geydt, M. Dunaevskiy *u dp.*. I–v curve hysteresis induced by gate-free charging of gaas nanowires' surface oxide // *Applied Physics Letters*. — 2017. — T. 111. № 13. — C. 132104.
- [108] F. J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy // *Rev. Mod. Phys.*. — 2003. — T. 75. № 3. — C. 949–983.
- [109] V. L. Mironov. Fundamentals of scanning probe microscopy // *Nizhniy Novgorod*. — 2004. — C. 5.
- [110] Y. Nagornov, I. Yasnikov и M. Tyurkov. Methods for surface investigation by atomic force and electron microscopy, 58 // — 2012.
- [111] E. Meyer. Atomic force microscopy // *Progress in surface science*. — 1992. — T. 41. № 1. — C. 3–49.
- [112] A. Boisen, O. Hansen и S. Bouwstra. Afm probes with directly fabricated tips // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. — 1996. — T. 6. № 1. — C. 58.
- [113] J.-d. Li, J. Xie, W. Xue и D.-m. Wu. Fabrication of cantilever with self-sharpening nano-silicon-tip for afm applications // *Microsystem technologies*. — 2013. — T. 19. № 2. — C. 285–290.
- [114] H. T. Soh, K. W. Guarini и C. F. Quate. Scanning probe lithography. — T. 7. Springer Science & Business Media. — 2001.
- [115] S. T. Howell, A. Grushina, F. Holzner и J. Brugger. Thermal scanning probe lithography—a review // *Microsystems & nanoengineering*. — 2020. — T. 6. № 1. — C. 1–24.
- [116] R. Garcia, A. W. Knoll и E. Riedo. Advanced scanning probe lithography // *Nature nanotechnology*. — 2014. — T. 9. № 8. — C. 577–587.
- [117] Q. Sun и R. A. Wolkow. Three-dimensional displacement analysis of a piezoelectric tube scanner through finite element simulations of a tube assembly // *Review of scientific instruments*. — 2006. — T. 77. № 11. — C. 113701.

- [118] Z. J. Davis, G. Abadal, O. Hansen *u dp.*. Afm lithography of aluminum for fabrication of nanomechanical systems // *Ultramicroscopy*. — 2003. — Т. 97. № 1-4. — С. 467–472.
- [119] P. De Wolf, E. Brazel и A. Erickson. Electrical characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe microscopy // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2001. — Т. 4. № 1-3. — С. 71–76.
- [120] R. Izyumov, V. Kislitsyn и A. Svistkov. Semicontact afm mode for fast determining the subsurface structure of filled elastomers // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2021. — Т. 1945. — С. 012013.
- [121] A. Bukharaev, A. Mozhanova, N. Nurgazizov и D. Ovchinnikov. Measuring local elastic properties of cell surfaces and soft materials in liquid by atomic force microscopy // *PHYSICS OF LOW DIMENSIONAL STRUCTURES*. — 2003. № 3/4. — С. 31–38.
- [122] C. Thelander и L. Samuelson. Afm manipulation of carbon nanotubes: realization of ultra-fine nanoelectrodes // *Nanotechnology*. — 2002. — Т. 13. № 1. — С. 108.
- [123] Y.-J. Kim, K. Son, I.-C. Choi *u dp.*. Exploring nanomechanical behavior of silicon nanowires: Afm bending versus nanoindentation // *Advanced Functional Materials*. — 2011. — Т. 21. № 2. — С. 279–286.
- [124] S. Decossas, F. Mazen, T. Baron *u dp.*. Atomic force microscopy nanomanipulation of silicon nanocrystals for nanodevice fabrication // *Nanotechnology*. — 2003. — Т. 14. № 12. — С. 1272.
- [125] J. Moore, J. Ortiz, J. Xie *u dp.*. Study of leakage defects on gan films by conductive atomic force microscopy // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2007. — Т. 61. — С. 019.
- [126] T. Yang, S. Hertenberger, S. Morkötter *u dp.*. Size, composition, and doping effects on in (ga) as nanowire/si tunnel diodes probed by conductive atomic force microscopy // *Applied Physics Letters*. — 2012. — Т. 101. № 23. — С. 233102.
- [127] P. A. Alekseev, M. S. Dunaevskiy, G. E. Cirlin *u dp.*. Unified mechanism of the surface fermi level pinning in III-As nanowires // *Nanotechnology*. — 2018. — Т. 29. № 31. — С. 314003.
- [128] S. Wang, G. Cheng, K. Cheng *u dp.*. The current image of single sno2 nanobelt nanodevice studied by conductive atomic force microscopy // *Nanoscale research letters*. — 2011. — Т. 6. № 1. — С. 1–6.
- [129] M. Nonnenmacher, M. o'Boyle и H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy // *Applied physics letters*. — 1991. — Т. 58. № 25. — С. 2921–2923.
- [130] S. Kitamura и M. Iwatsuki. High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope // *Applied Physics Letters*. — 1998. — Т. 72. № 24. — С. 3154–3156.
- [131] K. Okamoto, K. Yoshimoto, Y. Sugawara и S. Morita. Kpfm imaging of si (1 1 1) 53 × 53-sb surface for atom distinction using nc-afm // *Applied surface science*. — 2003. — Т. 210. № 1-2. — С. 128–133.
- [132] Y. Calahorra, C. Ou, C. Boughey и S. Kar-Narayan. Piezoelectric semiconducting nanowires // *Semiconductors and Semimetals*. — 2018. — Т. 98. — С. 445–478. Elsevier.

- [133] Y. Calahorra и S. Kar-Narayan. Piezoelectricity in non-nitride iii–v nanowires: Challenges and opportunities // *Journal of Materials Research*. — 2018. — Т. 33. № 6. — С. 611–624.
- [134] F. Bernardini и V. Fiorentini. First-principles calculation of the piezoelectric tensor  $d_{33}$  of iii–v nitrides // *Applied physics letters*. — 2002. — Т. 80. № 22. — С. 4145–4147.
- [135] D. Berlincourt, H. Jaffe и L. Shiozawa. Electroelastic properties of the sulfides, selenides, and tellurides of zinc and cadmium // *Physical Review*. — 1963. — Т. 129. № 3. — С. 1009.
- [136] M. Minary-Jolandan, R. A. Bernal, I. Kuljanishvili *и др.*. Individual gan nanowires exhibit strong piezoelectricity in 3d // *Nano letters*. — 2012. — Т. 12. № 2. — С. 970–976.
- [137] M.-H. Zhao, Z.-L. Wang и S. X. Mao. Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope // *Nano Letters*. — 2004. — Т. 4. № 4. — С. 587–590.
- [138] R. Steinhausen, T. Hauke, H. Beige *и др.*. Properties of fine scale piezoelectric pzt fibers with different zr content // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2001. — Т. 21. № 10-11. — С. 1459–1462.
- [139] Z. Chen, J. Huang, Y. Yang *и др.*. Piezoelectric properties of rhombic linbo 3 nanowires // *Rsc Advances*. — 2012. — Т. 2. № 19. — С. 7380–7383.
- [140] S. Xu, G. Poirier и N. Yao. Pmn-pt nanowires with a very high piezoelectric constant // *Nano letters*. — 2012. — Т. 12. № 5. — С. 2238–2242.
- [141] K. Jenkins, V. Nguyen, R. Zhu и R. Yang. Piezotronic effect: an emerging mechanism for sensing applications // *Sensors*. — 2015. — Т. 15. № 9. — С. 22914–22940.
- [142] L. Wang и Z. L. Wang. Advances in piezotronic transistors and piezotronics // *Nano Today*. — 2021. — Т. 37. — С. 101108.
- [143] Z. Zhang, Q. Liao, X. Zhang *и др.*. Highly efficient piezotronic strain sensors with symmetrical schottky contacts on the monopolar surface of zno nanobelts // *Nanoscale*. — 2015. — Т. 7. № 5. — С. 1796–1801.
- [144] J. Zhao, G.-Y. Zhang и D.-X. Shi. Review of graphene-based strain sensors // *Chinese Physics B*. — 2013. — Т. 22. № 5. — С. 057701.
- [145] Y. Liu, Y. Zhang, Q. Yang *и др.*. Fundamental theories of piezotronics and piezophototronics // *Nano Energy*. — 2015. — Т. 14. — С. 257–275.
- [146] Y. Cho, P. Giraud, B. Hou *и др.*. Charge transport modulation of a flexible quantum dot solar cell using a piezoelectric effect // *Advanced Energy Materials*. — 2018. — Т. 8. № 3. — С. 1700809.
- [147] J. Sun, Q. Hua, R. Zhou *и др.*. Piezo-phototronic effect enhanced efficient flexible perovskite solar cells // *ACS nano*. — 2019. — Т. 13. № 4. — С. 4507–4513.
- [148] L. Zhu, L. Wang, F. Xue *и др.*. Piezo-phototronic effect enhanced flexible solar cells based on n-zno/p-sns core-shell nanowire array // *Advanced Science*. — 2017. — Т. 4. № 1. — С. 1600185.
- [149] L. Zhu, L. Wang, C. Pan *и др.*. Enhancing the efficiency of silicon-based solar cells by the piezo-phototronic effect // *ACS nano*. — 2017. — Т. 11. № 2. — С. 1894–1900.

- [150] Y. Gao и Z. L. Wang. Electrostatic potential in a bent piezoelectric nanowire. the fundamental theory of nanogenerator and nanopiezotronics // *Nano letters*. — 2007. — Т. 7. № 8. — С. 2499–2505.
- [151] B. M. Kayes, H. Nie, R. Twist *u dp.*. 27.6% conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination // *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. — 2011. — С. 000004–000008.
- [152] M. Wanlass. Systems and methods for advanced ultra-high-performance in p solar cells // tech. rep.. National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States). — 2017.
- [153] M. T. Borgström, M. H. Magnusson, F. Dimroth *u dp.*. Towards nanowire tandem junction solar cells on silicon // *IEEE Journal of Photovoltaics*. — 2018. — Т. 8. № 3. — С. 733–740.
- [154] M. Yao, S. Cong, S. Arab *u dp.*. Tandem solar cells using gaas nanowires on si: design, fabrication, and observation of voltage addition // *Nano letters*. — 2015. — Т. 15. № 11. — С. 7217–7224.
- [155] R. LaPierre. Theoretical conversion efficiency of a two-junction iii-v nanowire on si solar cell // *Journal of applied physics*. — 2011. — Т. 110. № 1. — С. 014310.
- [156] Y.-B. Wang, L.-F. Wang, H. J. Joyce *u dp.*. Super deformability and young’s modulus of gaas nanowires // *Advanced Materials*. — 2011. — Т. 23. № 11. — С. 1356–1360.
- [157] X. Zhang, V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev и X. Ren. Analytical study of elastic relaxation and plastic deformation in nanostructures on lattice mismatched substrates // *Crystal growth & design*. — 2011. — Т. 11. № 12. — С. 5441–5448.
- [158] J. Freeouf и J. Woodall. Schottky barriers: An effective work function model // *Applied Physics Letters*. — 1981. — Т. 39. № 9. — С. 727–729.
- [159] K. Matsuzawa, K. Uchida и A. Nishiyama. A unified simulation of schottky and ohmic contacts // *IEEE Transactions on Electron Devices*. — 2000. — Т. 47. № 1. — С. 103–108.
- [160] A. Lin, J. N. Shapiro, P. N. Senanayake *u dp.*. Extracting transport parameters in gaas nanopillars grown by selective-area epitaxy // *Nanotechnology*. — 2012. — Т. 23. № 10. — С. 105701.
- [161] Z. Zhang, K. Yao, Y. Liu *u dp.*. Quantitative analysis of current–voltage characteristics of semiconducting nanowires: decoupling of contact effects // *Advanced functional materials*. — 2007. — Т. 17. № 14. — С. 2478–2489.
- [162] L. Zeng, C. Gammer, B. Ozdol *u dp.*. Correlation between electrical transport and nanoscale strain in inas/in<sub>0.6</sub>ga<sub>0.4</sub>as core–shell nanowires // *Nano letters*. — 2018. — Т. 18. № 8. — С. 4949–4956.
- [163] M. Speckbacher, J. Treu, T. J. Whittles *u dp.*. Direct measurements of fermi level pinning at the surface of intrinsically n-type InGaAs nanowires // *Nano Lett.*. — 2016. — Т. 16. № 8. — С. 5135–5142.
- [164] P. Alekseev, M. Dunaevskiy, D. Kirilenko *u dp.*. Observing visible-range photoluminescence in gaas nanowires modified by laser irradiation // *Journal of Applied Physics*. — 2017. — Т. 121. № 7. — С. 074302.

- [165] J. Bonet и R. D. Wood. Nonlinear continuum mechanics for finite element analysis. Cambridge university press. — 1997.
- [166] Y. A. Goldberg и N. Schmidt. Handbook series on semiconductor parameters // *vol.* — 1999. — Т. 2. — С. 1–36.
- [167] M. Hjort, S. Lehmann, J. Knutsson *u dp.*. Electronic and structural differences between wurtzite and zinc blende InAs nanowire surfaces: experiment and theory // *ACS Nano.* — 2014. — Т. 8. № 12. — С. 12346–12355.
- [168] M. Heiss, S. Conesa-Boj, J. Ren *u dp.*. Direct correlation of crystal structure and optical properties in wurtzite/zinc-blende GaAs nanowire heterostructures // *Physical Review B.* — 2011. — Т. 83. № 4. — С. 045303.
- [169] C. Hajlaoui, L. Pedesseau, F. Raouafi *u dp.*. First-principles density functional theory study of strained wurtzite InP and InAs // *Journal of Physics D: Applied Physics.* — 2013. — Т. 46. № 50. — С. 505106.
- [170] Y. Kanda. A graphical representation of the piezoresistance coefficients in silicon // *IEEE Transactions on electron devices.* — 1982. — Т. 29. № 1. — С. 64–70.
- [171] R. He и P. Yang. Giant piezoresistance effect in silicon nanowires // *Nature nanotechnology.* — 2006. — Т. 1. № 1. — С. 42–46.
- [172] V. Neplokh, V. Fedorov, A. Mozharov *u dp.*. Red gap/gap nanowire-based flexible light-emitting diodes // *Nanomaterials.* — 2021. — Т. 11. № 10. — С. 2549.
- [173] S. McNamee, D. Wagner, E. M. Fiordaliso *u dp.*. Gap nanowire betavoltaic device // *Nanotechnology.* — 2018. — Т. 30. № 7. — С. 075401.
- [174] S. Hasenöhrl, P. Eliáš, J. Šoltýs *u dp.*. Zinc-doped gallium phosphide nanowires for photovoltaic structures // *Applied surface science.* — 2013. — Т. 269. — С. 72–76.
- [175] A. Standing, S. Assali, L. Gao *u dp.*. Efficient water reduction with gallium phosphide nanowires // *Nat. Commun.* — 2015. — Т. 6. — С. 7824.
- [176] J. Derrien, F. A. d'Avitaya и A. Glachant. Leed, AES and work function measurements on clean and cesium covered polar faces of GaP // *Surf. Sci.* — 1975. — Т. 47. № 1. — С. 162–166.
- [177] M. V. Lebedev, P. A. Dementev, T. V. Lvova и V. L. Berkovits. Modification of the p-gap (001) work function by surface dipole bonds formed in sulfide solution // *J. Mater. Chem. C.* — 2019. — Т. 7. № 24. — С. 7327–7335.
- [178] L. Liu, Y. Diao и S. Xia. Tuning the electronic and optical properties of GaAs nanowire (10-10) surfaces by Zn doping: First-principles study // *Solid State Commun.* — 2019. — Т. 288. — С. 43–47.
- [179] L. Liu, Y. Diao и S. Xia. Cs and Cs-O co-adsorption on Zn-doped GaAs nanowire surfaces: A first-principles calculations // *Appl. Surf. Sci.* — 2019. — Т. 479. — С. 582–589.
- [180] M. Dunaevskiy, P. Alekseev, P. Girard *u dp.*. Analysis of the lateral resolution of electrostatic force gradient microscopy // *J. Appl. Phys. (Melville, NY, U. S.).* — 2012. — Т. 112. № 6. — С. 064112.

- [181] W. N. Hansen и G. J. Hansen. Standard reference surfaces for work function measurements in air // *Surf. Sci.*. — 2001. — Т. 481. № 1-3. — С. 172–184.
- [182] D. Gupta, N. I. Goktas, A. Rao *u dp.*. Stacking defects in GaP nanowires: Electronic structure and optical properties // *J. Appl. Phys. (Melville, NY, U. S.)*. — 2019. — Т. 126. № 8. — С. 084306.
- [183] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran *u dp.*. Wien2k: An apw+ lo program for calculating the properties of solids // *The Journal of Chemical Physics*. — 2020. — Т. 152. № 7. — С. 074101.
- [184] J. P. Perdew, K. Burke и M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple // *Physical review letters*. — 1996. — Т. 77. № 18. — С. 3865.
- [185] F. Tran и P. Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential // *Physical review letters*. — 2009. — Т. 102. № 22. — С. 226401.
- [186] D. Koller, F. Tran и P. Blaha. Improving the modified becke-johnson exchange potential // *Physical Review B*. — 2012. — Т. 85. № 15. — С. 155109.
- [187] S.-H. Wei и A. Zunger. Role of d orbitals in valence-band offsets of common-anion semiconductors // *Physical review letters*. — 1987. — Т. 59. № 1. — С. 144.
- [188] L. Kronik и Y. Shapira. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications // *Surface science reports*. — 1999. — Т. 37. № 1-5. — С. 1–206.
- [189] S. Assali, J. Lähnemann, T. T. T. Vu *u dp.*. Crystal phase quantum well emission with digital control // *Nano Lett.*. — 2017. — Т. 17. № 10. — С. 6062–6068.
- [190] F. Cerdeira, C. Buchenauer, F. H. Pollak и M. Cardona. Stress-induced shifts of first-order raman frequencies of diamond-and zinc-blende-type semiconductors // *Phys. Rev. B*. — 1972. — Т. 5. № 2. — С. 580.
- [191] L. M. Dorogin, S. Vlassov, B. Polyakov *u dp.*. Real-time manipulation of zno nanowires on a flat surface employed for tribological measurements: Experimental methods and modeling // *Physica Status Solidi (b)*. — 2013. — Т. 250. № 2. — С. 305–317.
- [192] D. L. Rousseau, R. P. Bauman и S. Porto. Normal mode determination in crystals // *J. Raman Spectrosc.*. — 1981. — Т. 10. № 1. — С. 253–290.
- [193] J. Chen, G. Conache, M.-E. Pistol *u dp.*. Probing strain in bent semiconductor nanowires with raman spectroscopy // *Nano lett.*. — 2010. — Т. 10. № 4. — С. 1280–1286.
- [194] G. Chen, J. Wu, Q. Lu *u dp.*. Optical antenna effect in semiconducting nanowires // *Nano lett.*. — 2008. — Т. 8. № 5. — С. 1341–1346.
- [195] J. Wu, D. Zhang, Q. Lu *u dp.*. Polarized raman scattering from single gap nanowires // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Т. 81. № 16. — С. 165415.
- [196] D. Khmelevskaia, D. Markina, V. Fedorov *u dp.*. Directly grown crystalline gallium phosphide on sapphire for nonlinear all-dielectric nanophotonics // *Applied Physics Letters*. — 2021. — Т. 118. № 20. — С. 201101.
- [197] W. S. Werner, K. Glantschnig и C. Ambrosch-Draxl. Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 2009. — Т. 38. № 4. — С. 1013–1092.