

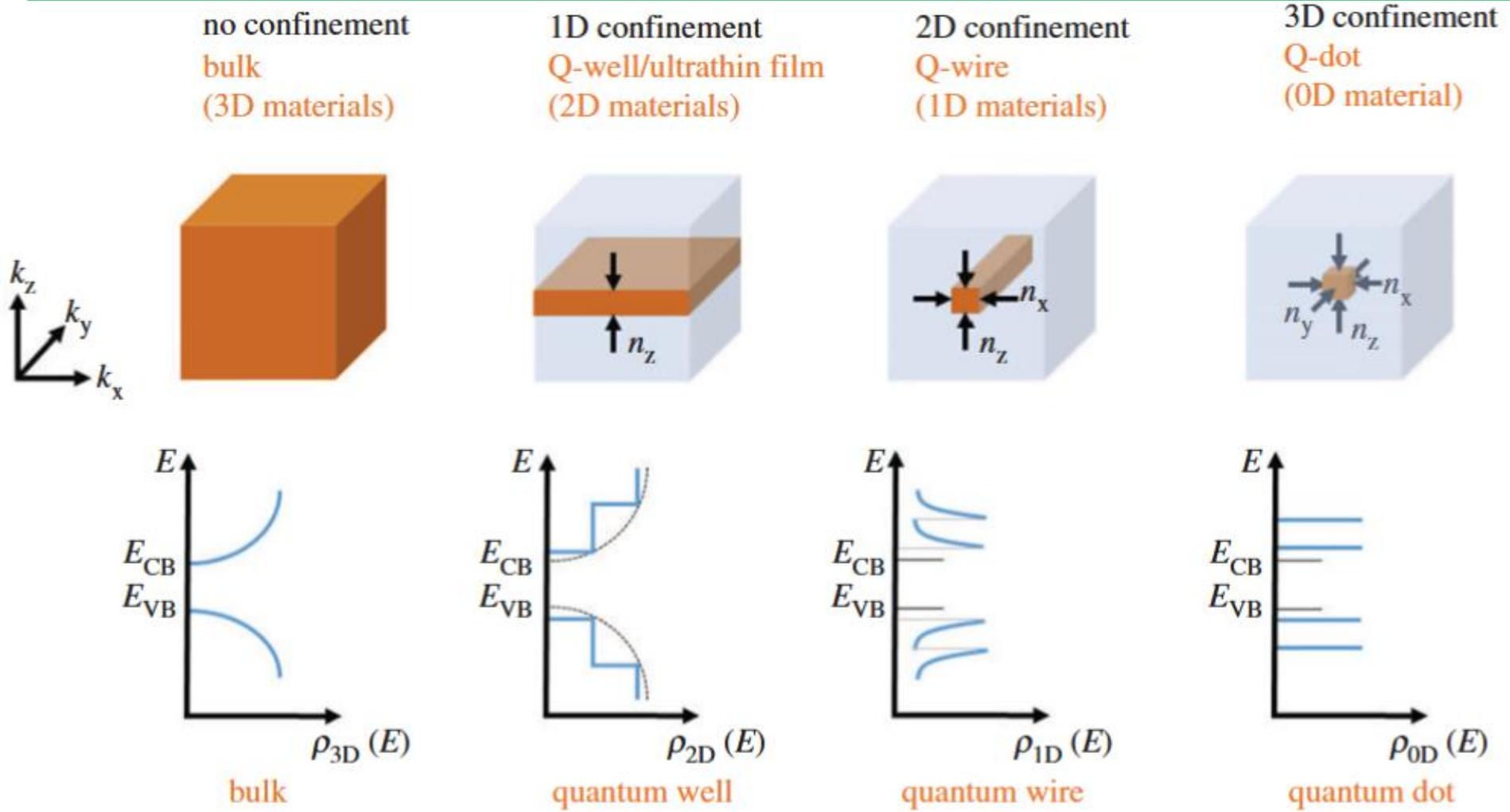
Тема семинара:  
**«Формирование и области применения нитевидных  
нанокристаллов»**

Аспирантка 2 года обучения  
**Янцер Арина Андреевна**

12.02.2026

# Введение

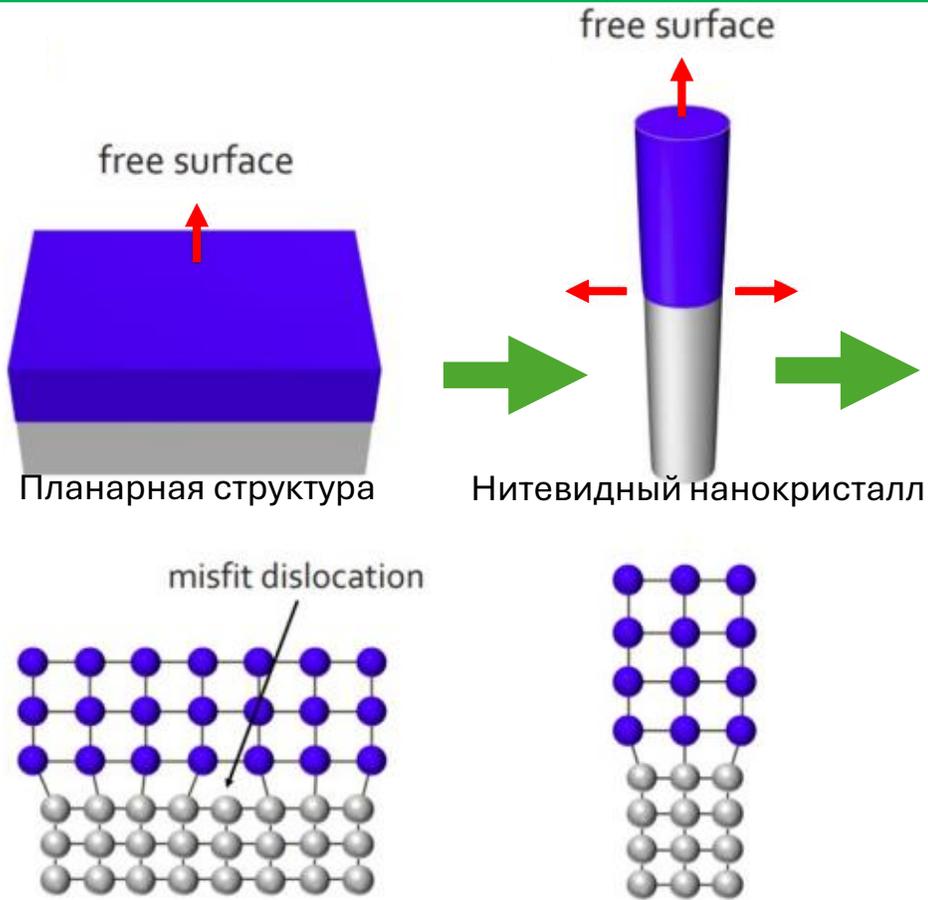
Плотности состояний в одномерных, двумерных и трехмерных низкоразмерных системах



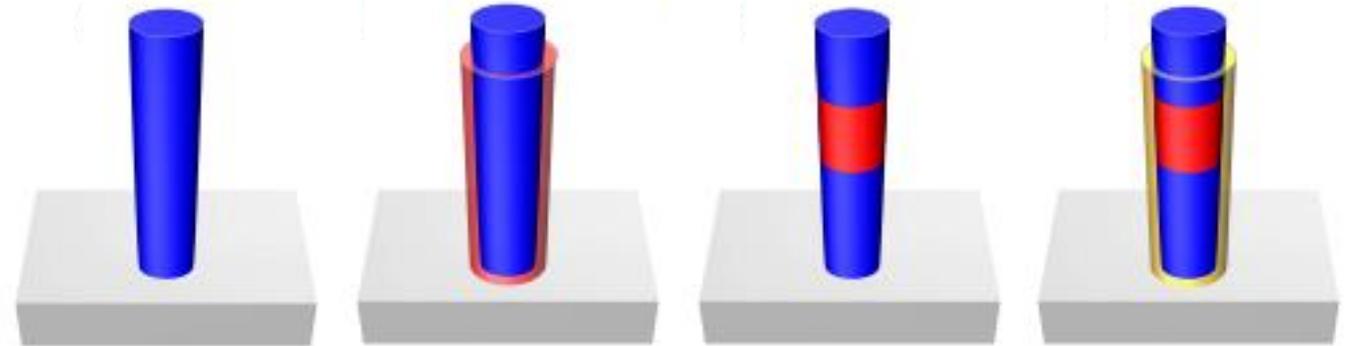
\*T. Edvinsson. Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures. Royal Society Open Science 5(9),180387 (2018). DOI: 10.1098/rsos.180387

# Преимущества нитевидных нанокристаллов (ННК)

При гетероэпитаксии **рассогласование** постоянных решеток приводит к формированию различного рода дислокаций



**Эффективная релаксация упругих напряжений** на гранях ННК позволяет синтезировать высококачественные кристаллы



- Синтез на кремниевых подложках

- Создание нового вида гетероструктур различной геометрии, включая «КТ в ННК», «ядро-оболочка» и т.д.
- Создание новых материалов - труднодостижимых в «классических» условиях роста

- Высокое отношение площади поверхности к объему

# Краткий курс истории ННК

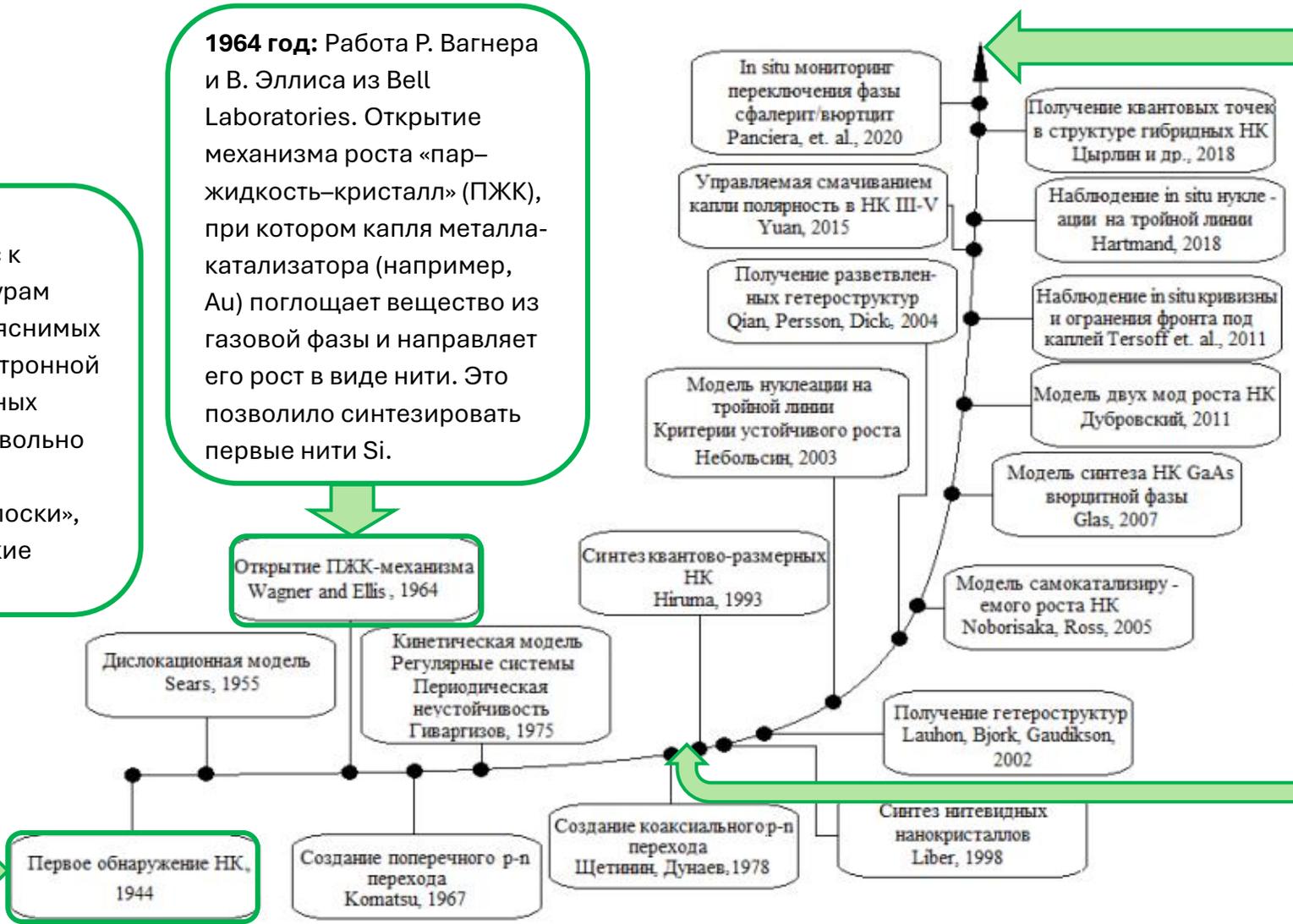
# Основные вехи достижений в росте ННК на шкале времени

**1940-е — 1950-е:** Системный интерес к нитевидным структурам возник из-за необъяснимых поломок радиоэлектронной техники. На оловянных припоях самопроизвольно вырастали тонкие металлические «волоски», вызывавшие короткие замыкания.

**1964 год:** Работа Р. Вагнера и В. Эллиса из Bell Laboratories. Открытие механизма роста «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК), при котором капля металла-катализатора (например, Au) поглощает вещество из газовой фазы и направляет его рост в виде нити. Это позволило синтезировать первые нити Si.

**2026 год:** Основные исследования в этой области проводятся в Санкт-Петербурге (ИТМО, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, АУ, СПбГУ)

**1987 год:** первая наноразмерная квантовая проволока.  
**1989–1991 года:** впервые синтезировали ННК соединений III-V (например, GaAs) диаметром 10–100 нм.



# Методы и механизмы роста ННК

# Методы роста:

- Молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ);
- Газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС).

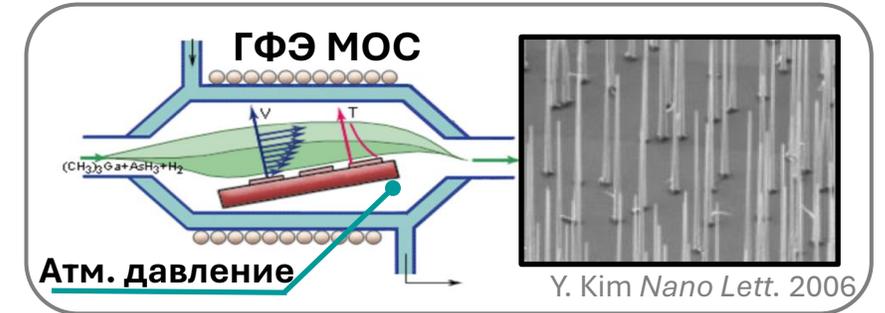
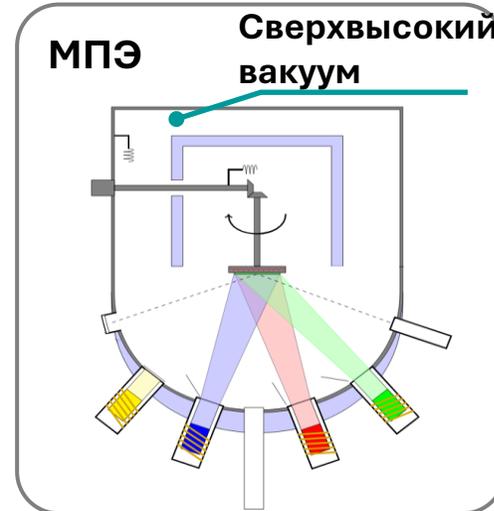
## «+» МПЭ:

- Возможность контроля толщины и состава слоев;
- Работа в сверхвысоком вакууме ( $<10^{-10}$  торр);
- Контролируемое легирование и получение сложных структур;
- Возможность контроля структуры поверхности в процессе роста.

## «-» МПЭ:

- Малая скорость роста → метод не подходит для массового производства.

МПЭ чаще всего используется в научных исследованиях и для производства высокочастотных транзисторов, лазеров и квантовых структур, где качество слоя важнее скорости производства.



## «+» ГФЭ МОС:

- Высокая скорость роста;
- Подходит для выращивания широкого спектра полупроводниковых соединений;
- Возможность выращивания на нескольких пластинах одновременно;

## «-» ГФЭ МОС :

- Фоновое легирование атомами С;
- Работа при атмосферном давлении;
- Сложно достичь атомарной резкой границы по сравнению с методом МПЭ.

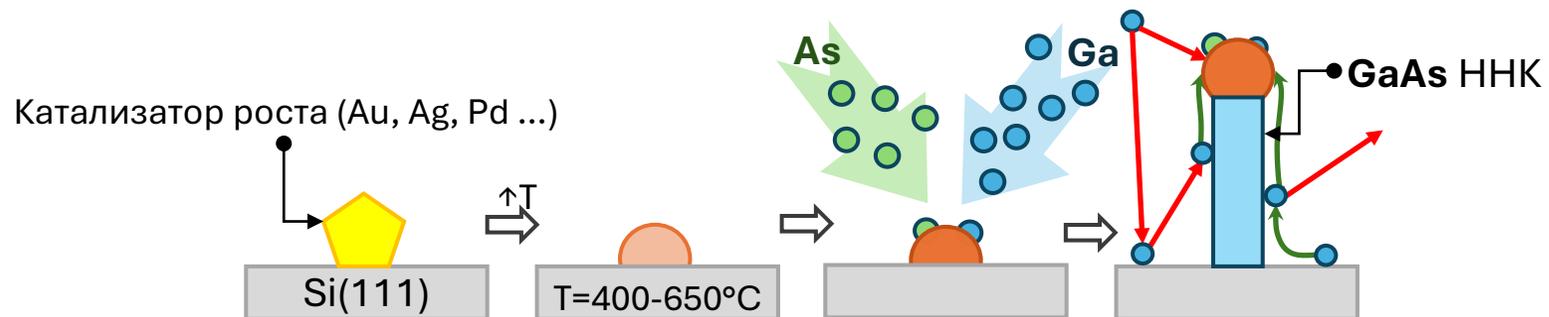
ГФЭ МОС используется для промышленного производства.

# Синтез ННК

## Механизмы:

- Пар-жидкость-кристалл (ПЖК)
- Пар-кристалл-кристалл (ПКК)
- Самоиндуцированный рост

## Пар-жидкость-кристалл



### «+» ПЖК:

- Использование разных подложек;
- Контроль размера и положения ННК.

### «-» ПЖК:

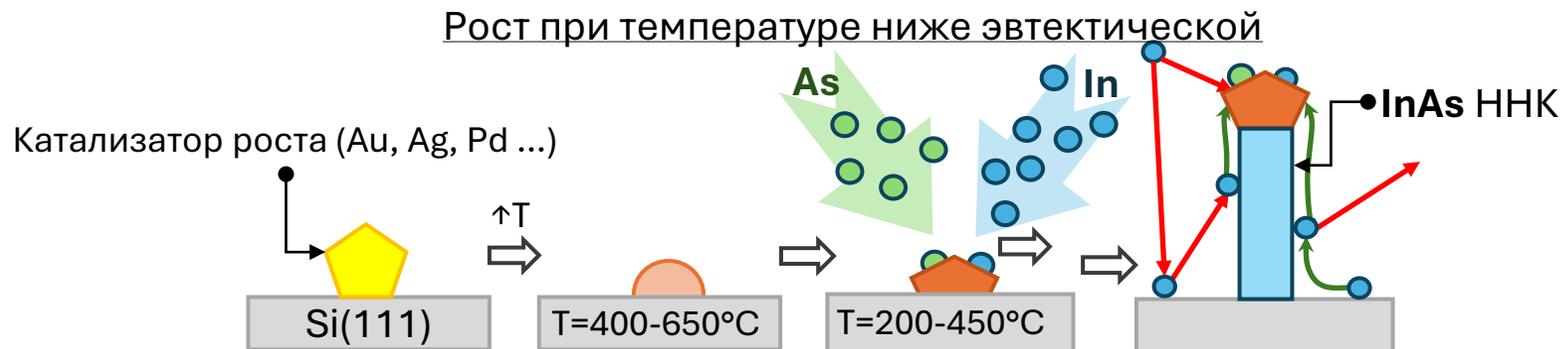
- Загрязнение примесями катализатора подложки;
- Сложность управления процессом.

# Синтез ННК

## Механизмы:

- Пар-жидкость-кристалл (ПЖК)
- Пар-кристалл-кристалл (ПКК)
- Самоиндуцированный рост

## Пар-кристалл-кристалл



### «+» ПКК:

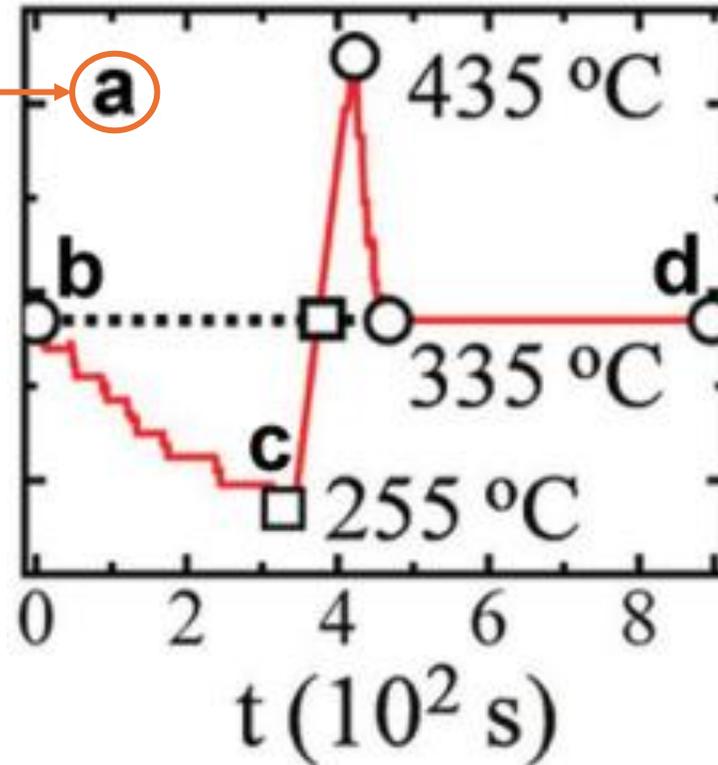
- Отсутствие жидкой фазы катализатора  $\rightarrow$  кристаллы получаются более однородными по диаметру;
- Растворимость полупроводника в кристалл снижена  $\rightarrow$  рост вертикальных гетеропереходных ННК с резкими границами раздела;
- Рост возможен при температурах ниже точки эвтектики системы «катализатор–материал», что важно для интеграции с термочувствительными подложками.

### «-» ПКК:

- Скорость роста меньше, чем в механизме ПЖК;
- Механизм сильно зависит от малейших изменений температуры и давления.

# Переход от механизма пар-жидкость-кристалл к пар-кристалл-кристалл

Рост ННК начинался с нагрева выше эвтектической температуры (361 °C)



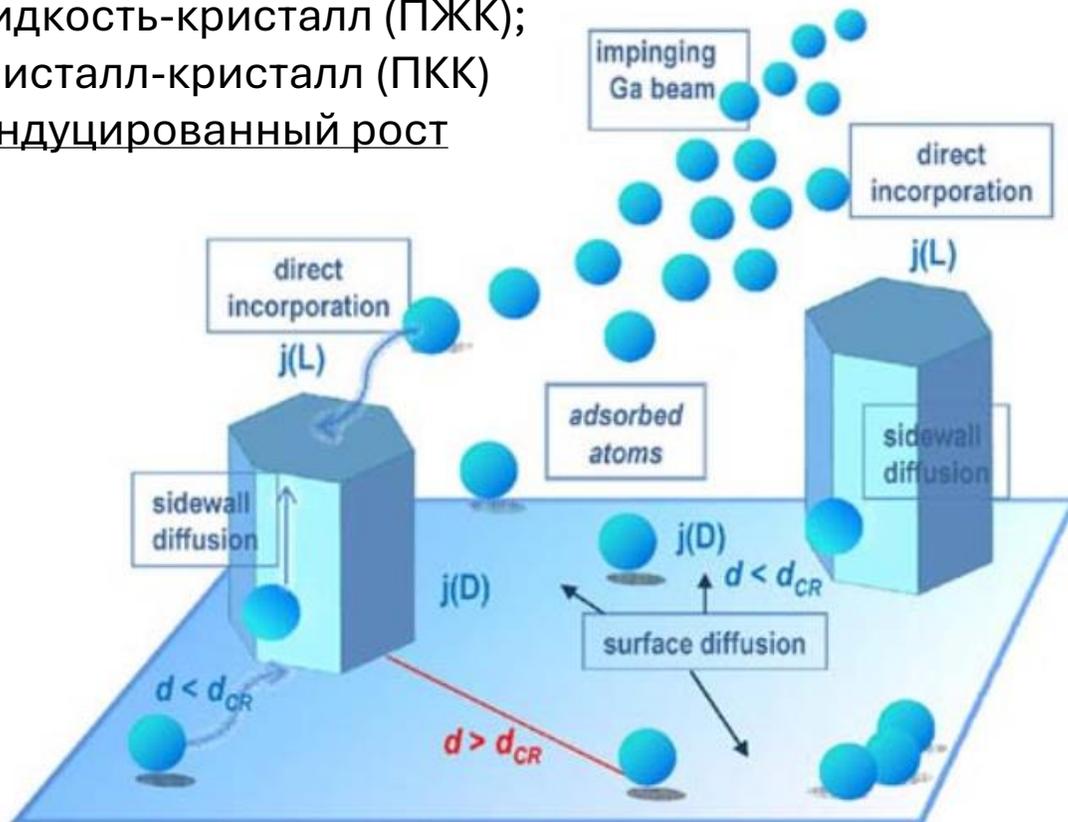
Рост нанопроволок Ge ниже эвтектической температуры с помощью наночастиц Au. В течение всего процесса роста от точки (a) до точки (d) давление  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  поддерживалось постоянным на уровне  $1,6 \times 10^{-6}$  Торр.

\*Kodambaka S. et al, Germanium nanowire growth below the eutectic temperature, Science 316(5825),729-32 (2007).  
DOI:10.1126/science.1139105

# Синтез ННК

## Механизмы:

- Пар-жидкость-кристалл (ПЖК);
- Пар-кристалл-кристалл (ПКК)
- Самоиндуцированный рост



Необходимые условия для самоиндуцированного роста:

рассогласование решёток между растущим материалом и подложкой / наличие дефектов.

«+» самоиндуцированного роста:

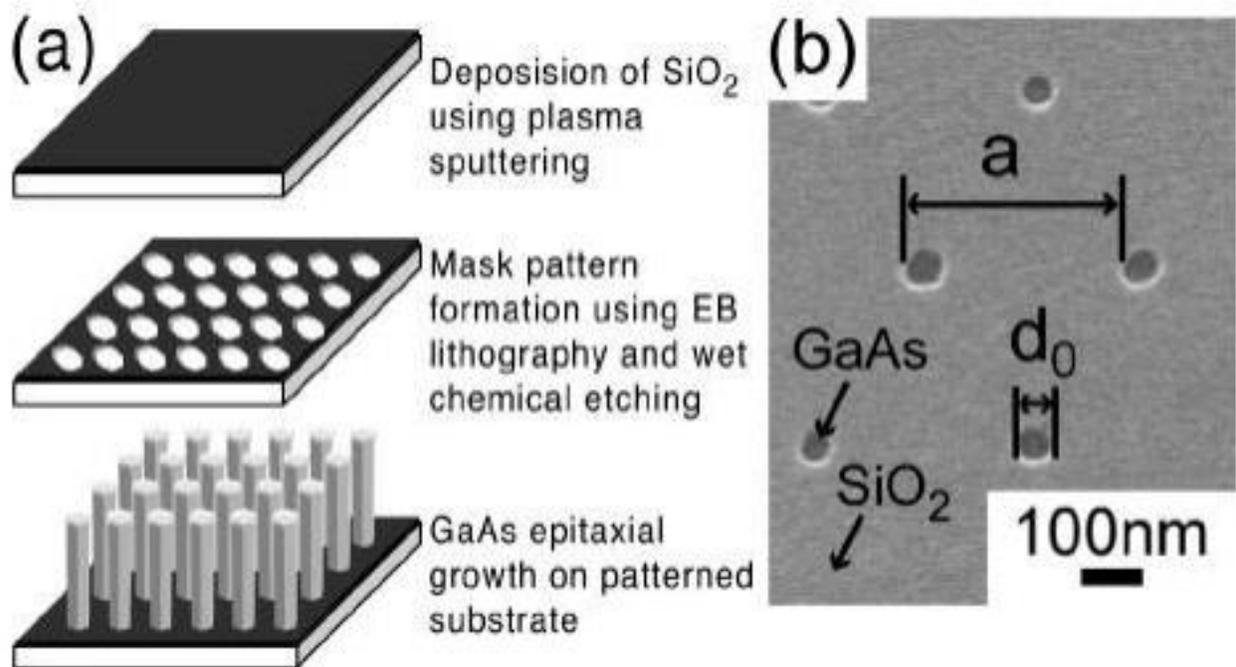
- высокая чистота (нет золота/металлов);
- отличная совместимость с кремнием.

«-» самоиндуцированный рост:

- сложный контроль диаметра;
- положение не контролируется;
- высокая чувствительность к параметрам процесса.

Удлинение ННК: 1) прямое включение из падающего потока Ga ( $j(L)$ ); 2) диффузия атомов Ga по поверхности подложки ( $j(D)$ ) через вертикальные боковые стенки ННК к их вершине.

# Метод селективной эпитаксии



Изображение основных стадий селективной эпитаксии НКК (a) и электронно-микроскопическое изображение поверхности с отверстиями (b).

На поверхность GaAs(111)В наносится слой SiO<sub>2</sub>



С помощью электронной литографии и жидкофазного химического травления на поверхности создаются упорядоченные расположенные отверстия



Осаждение GaAs на поверхность с отверстиями осуществляется стандартным методом ГФЭМОС

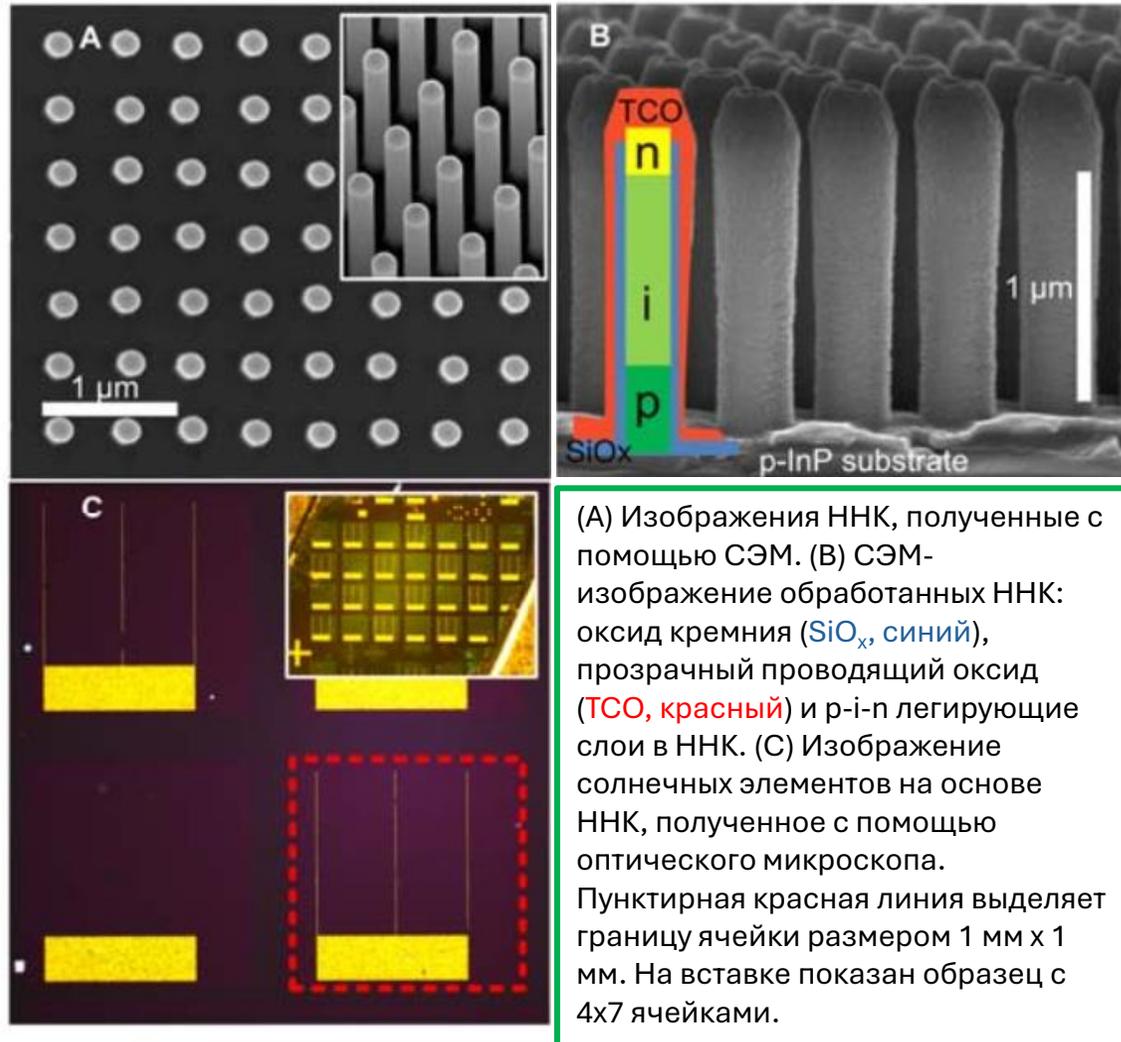
\*J. Noborisaka, J. Motohisa, and T. Fukui. Catalyst-free growth of GaAs nanowires by selective-area metalorganic vapor-phase epitaxy. Appl. Phys. Lett. **86**, 213102 (2005)

# Области применения ННК

# Потенциальные области применения ННК

Область применения	Конкретное использование	Ключевые преимущества ННК
<b>Энергетика</b>	Солнечные батареи, литий-ионные аккумуляторы.	Высокая площадь поглощения света при малом расходе материала; устойчивость к деформациям при циклах зарядки/разрядки (в АКБ).
<b>Электроника</b>	Транзисторы нового поколения (FinFET, NWFET), логические элементы.	Минимизация размеров устройств, высокая подвижность носителей заряда и эффективное управление током («затвор вокруг канала»).
<b>Фотоника и оптика</b>	Нанолазеры, светодиоды (LED), волноводы, приёмники.	Прямозонная структура (для полупроводников III-V), малый объем активной среды и способность работать как естественный резонатор.

# Солнечные элементы на основе ННК фосфида индия (InP)



Диаметр ННК варьируется от **130 до 190 нм**, расстояние между ними 470 – 500 нм.

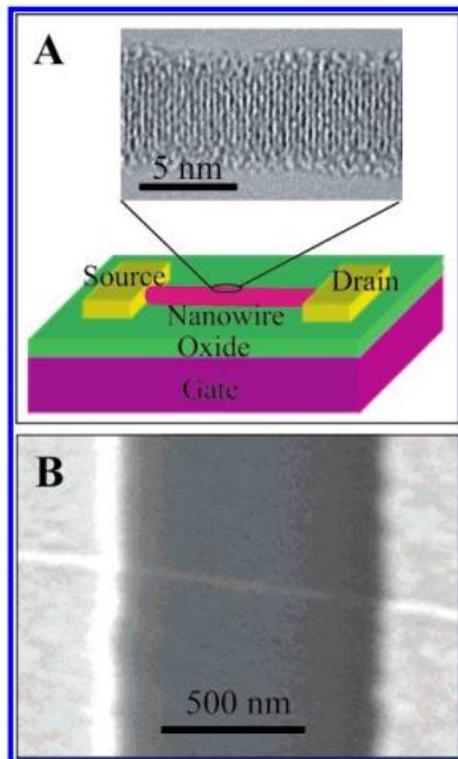
Механизм роста с катализатором (Au), который после роста ННК удаляется.

Основные результаты и выводы статьи:

- Эффективность 13,8%.
- Использовались InP ННК диаметром 180 нм, которые покрывают лишь 12% площади поверхности.
- Доля солнечного света, преобразованного в фототок (71%), в шесть раз превышает предел, описанный в простой лучевой оптике.
- Производительность ячеек зависит от ключевых параметров: диаметра ННК и длины n-легированного участка.

Конструкция может быть полезна для фотодетекторов.

# Транзистор на основе ННК



(A) Схема полевого транзистора на основе кремниевых ННК (SiNW FET), показывающая металлические электроды истока и стока, а также нанопроволоку и контакты на поверхности подложки SiO<sub>2</sub>/Si. (вставка) Высокорастворяющая ПЭМ кремниевой ННК диаметром 5 нм; масштабная линейка 5 нм. (B) СЭМ-изображение полевого транзистора на основе кремниевых ННК (SiNW FET).

Материал: монокристаллические легированные бором (р-тип) кремниевые ННК диаметром **10–20 нм**.

Механизм роста с катализатором.

Контакты их Ti.

Методы улучшения характеристик:

- Термический отжиг контактов исток-сток (source-drain) при температуре 300–600 °С для улучшения контакта металл-SiNW и пассивации дефектов интерфейса Si-SiO<sub>x</sub>.
- Химическая пассивация дефектов оксида на поверхности ННК.

Результаты:

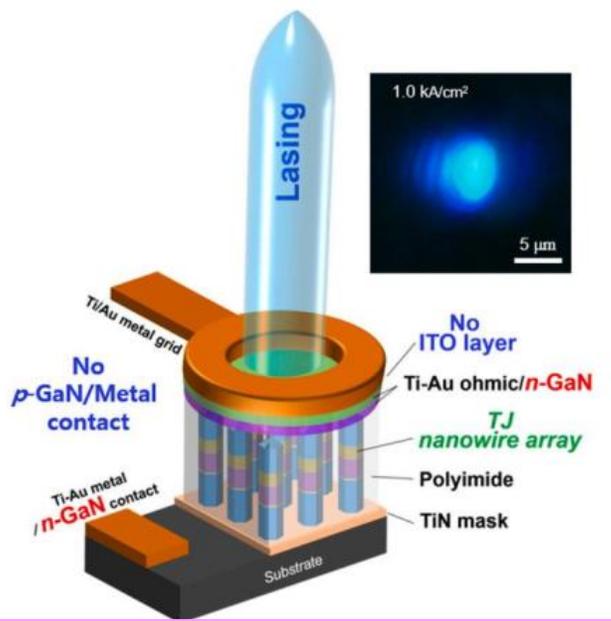
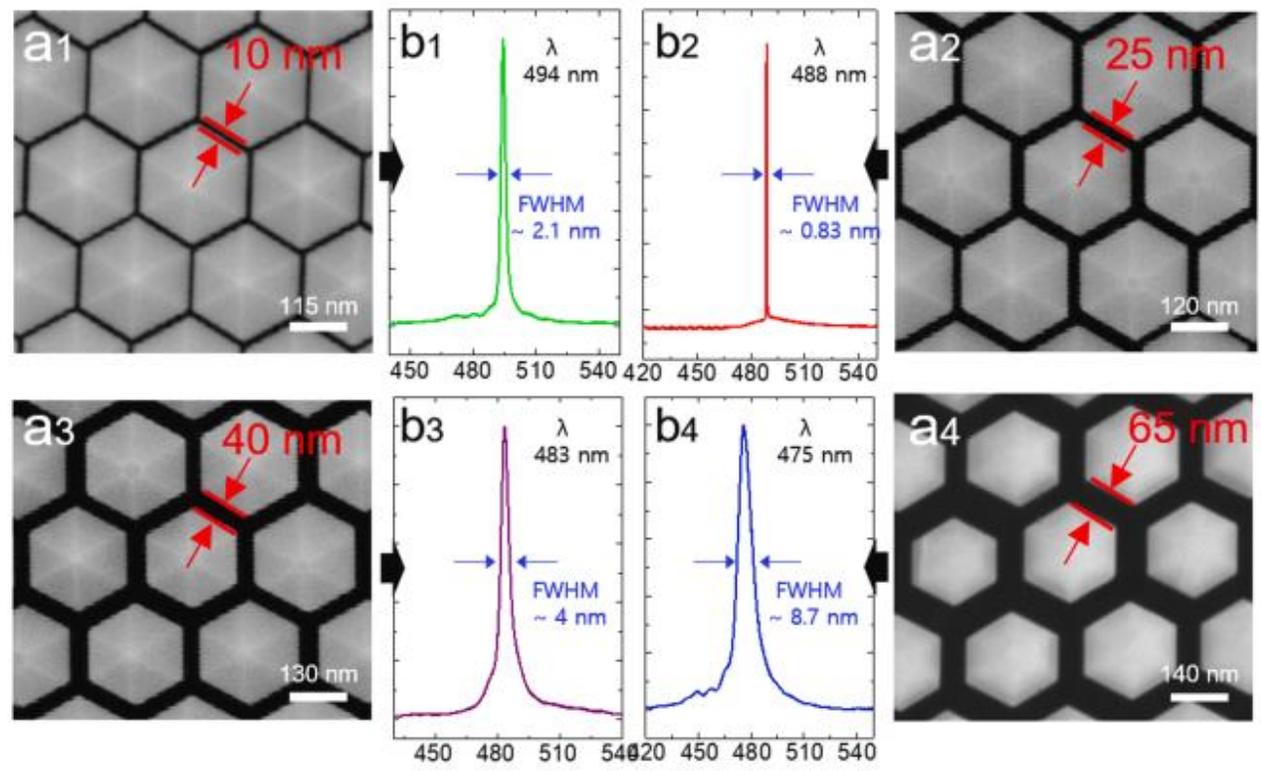
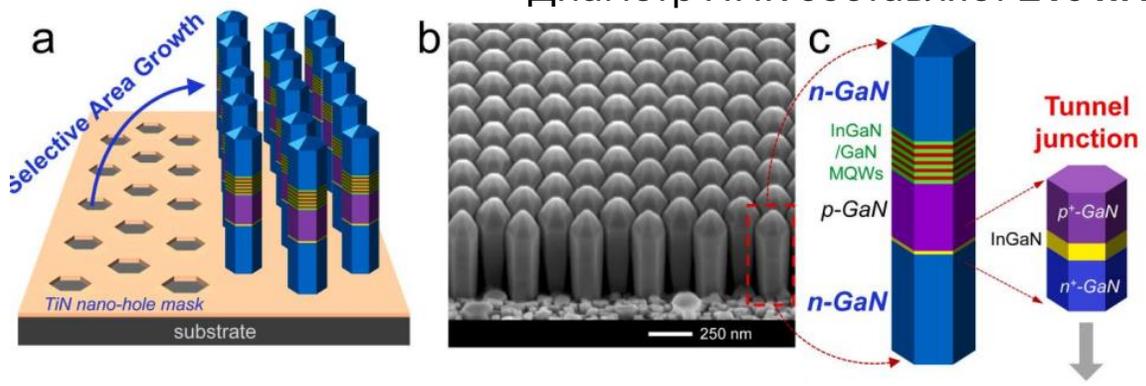
- Средняя подвижность носителей заряда (дырок) увеличилась с 30 до 560 см<sup>2</sup>/В·с (пиковое значение 1350 см<sup>2</sup>/В·с).

Для сравнения: подвижность объёмного Si р-типа ~40 см<sup>2</sup>/В·с *при схожей концентрации легирования* (в настоящее время подвижность объёмного Si р-типа при комнате ~450 см<sup>2</sup>/В·с).

Область применения: для интегрирования с более сложными планарными кремниевыми схемами, но нужно будет решить ряд проблем связанных с производительностью устройства и воспроизводимостью.

# Светодиод на основе ННК

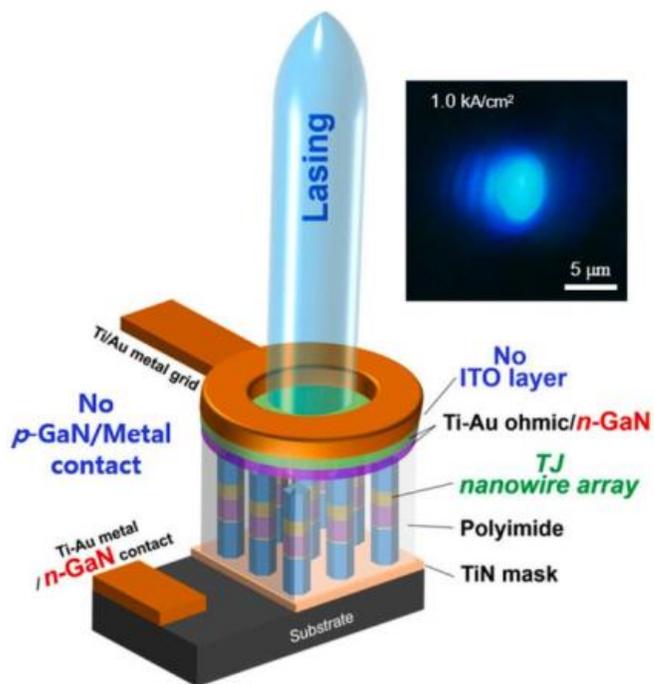
Метод: МПЭ, селективная эпитаксия (титановая маска) на сапфировой подложке.  
Диаметр ННК составляет **210 нм**



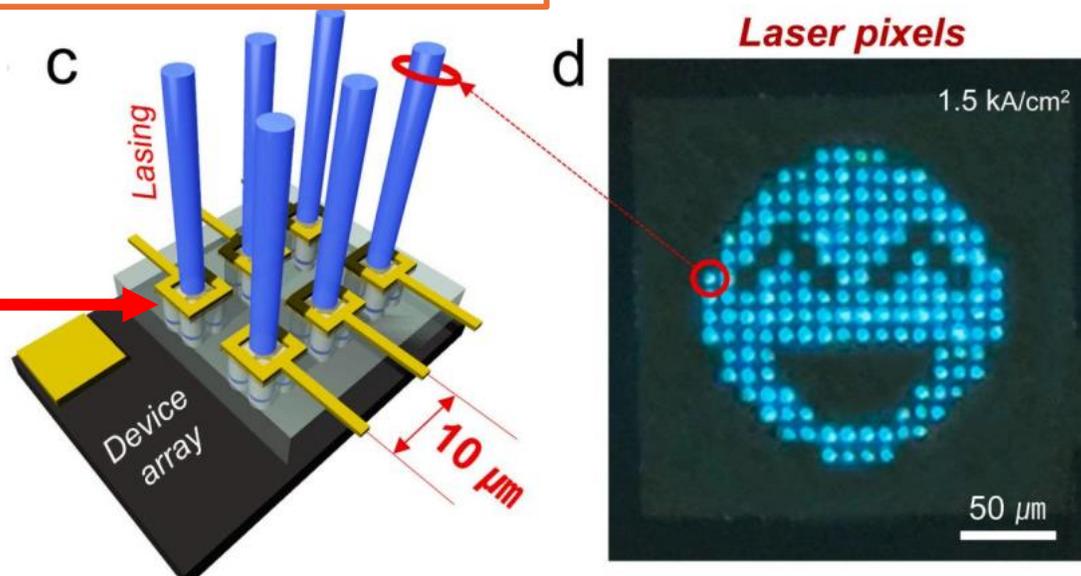
Спектр электролюминесценции массива ННК

\*Yong-Ho Ra, Cheul-Ro Lee. Ultracompact display pixels: Tunnel junction nanowire photonic crystal laser. *Nano Energy*, 84, 105870 (2021). DOI:10.1016/j.nanoen.2021.105870

# Светодиод на основе ННК



Диаметр ННК составляет **210 нм**

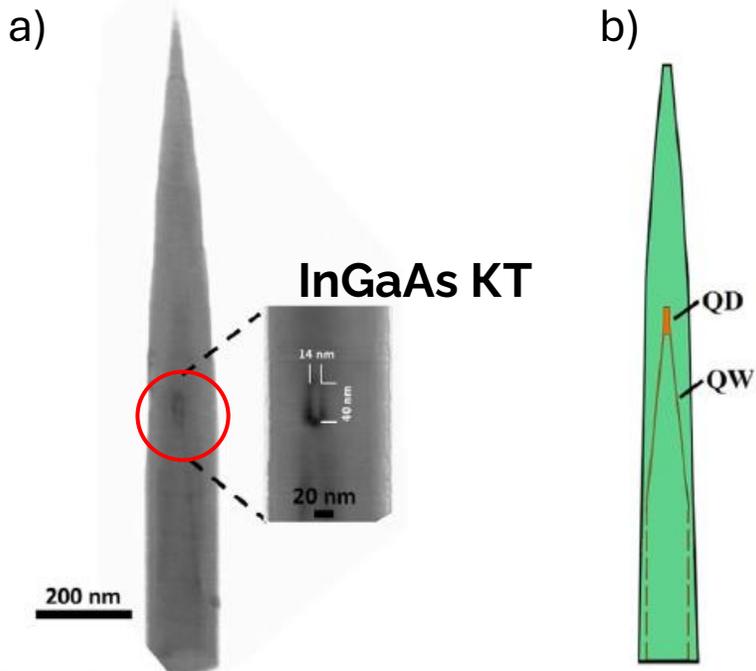


Микросветоизлучающие диоды RGB диапазона на основе ННК GaN/InGaN с лазерным излучением

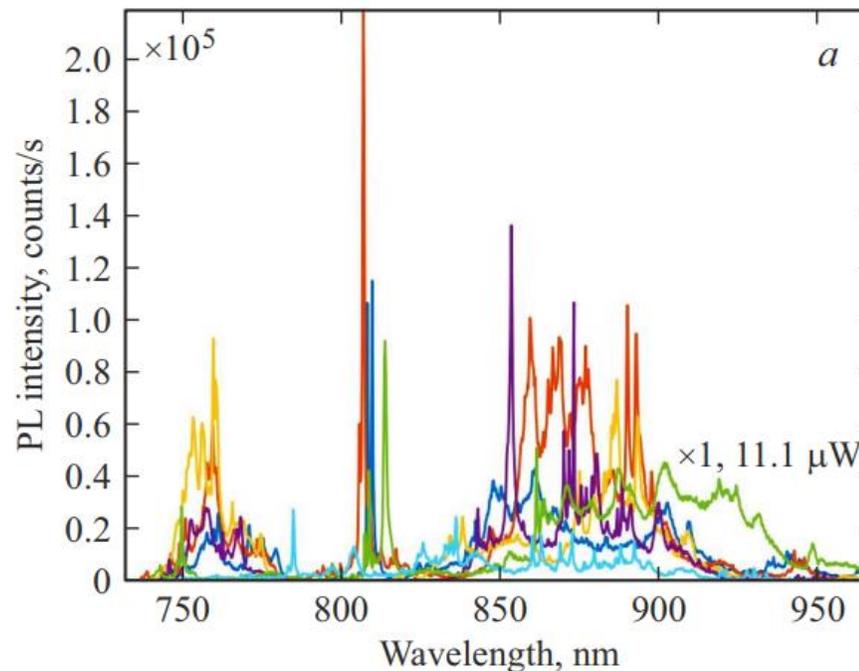
- Разработанные лазерные пиксели демонстрируют узкую ширину спектральной линии ( $\sim 0,83$  нм) и высокую стабильность цвета в широком диапазоне температур (12–375 К), что критически важно для точности цветопередачи в дисплеях.
- На основе этой технологии был создан прототип сверхкомпактного микродисплея с шагом пикселя 10 мкм и размером пикселя 4 мкм<sup>2</sup>.

# AlGaAs ННКс InGaAs КТ

AlGaAs ННК с InGaAs КТ – телекоммуникационный диапазон длин волн



В теле ННК одновременно формируются два типа структур InGaAs: КТ (вследствие аксиального роста) и КЯ (вследствие радиального роста)



Наборы типичных спектров микро-ФЛ при температуре 4 К от AlGaAs ННК стоящих на поверхности Si с InGaAs КТ.

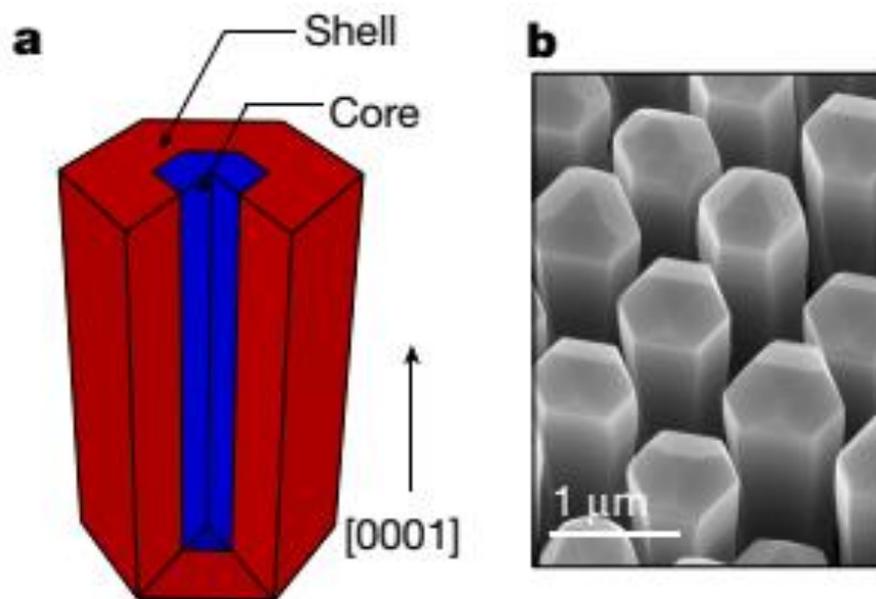
(a) Типичное изображение одиночной ННК AlGaAs с КТ InGaAs, выращенной при 510 °С, полученное с помощью ПЭМ. (b) Схематическое представление структуры.

Применение: создание однофотонного источника для интеграции прямозонных полупроводников с кремниевой платформой для приложений в фотонике и квантовой связи.

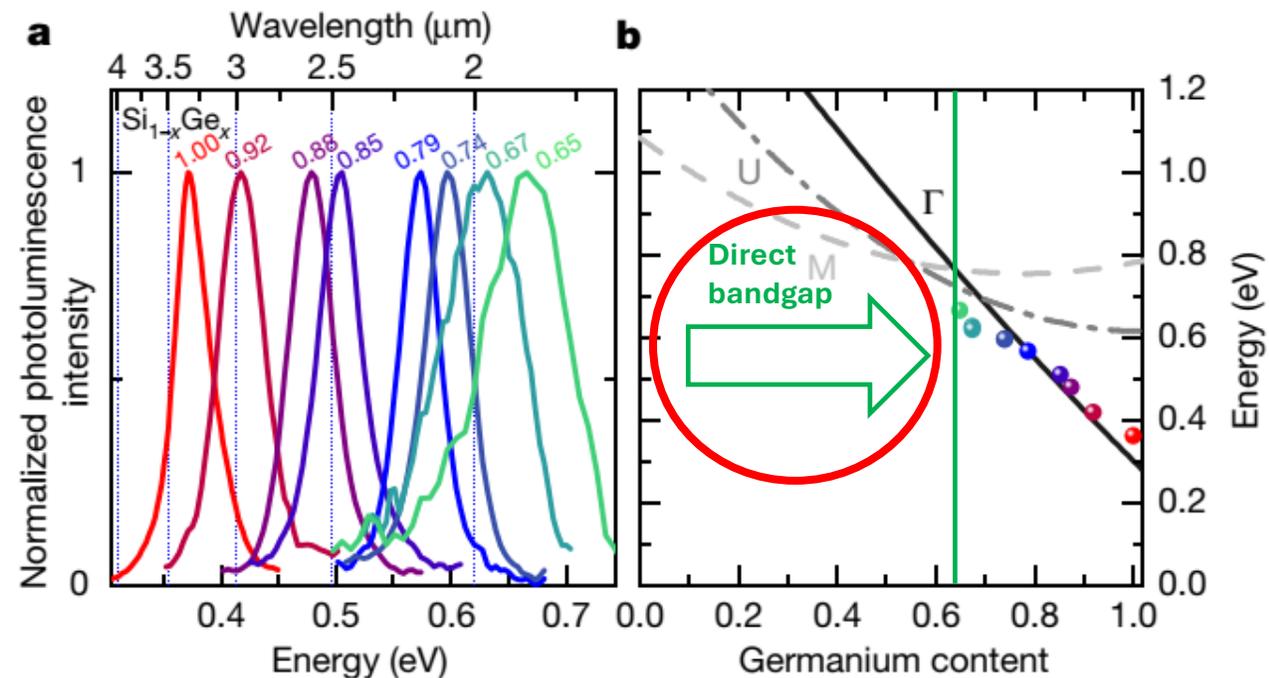
\*Р.Р. Резник и др. Формирование InGaAs-квантовых точек в теле AlGaAs-нитевидных нанокристаллов при молекулярно-пучковой эпитаксии. ФТП. 56(7), 689-692 (2022)

\*Rodion R. Reznik et al, InGaAs/AlGaAs nanowires on silicon substrates. semiconductor TODAY Compounds&AdvancedSilicon. 17(5), 56-57 (2022) [Phys. Status Solidi RRL, 2200056 (2022)]

# Излучение прямозонных гексагональных растворов Ge и SiGe



а) Схематическое изображение гексагональных ННК GaAs/Ge с сердцевинкой и оболочкой, обозначенных синим и красным цветами соответственно. б) СЭМ под углом массива эпитаксиальных ННК GaAs/Ge, выращенных на подложке GaAs (111)В в кристаллографическом направлении [0001].

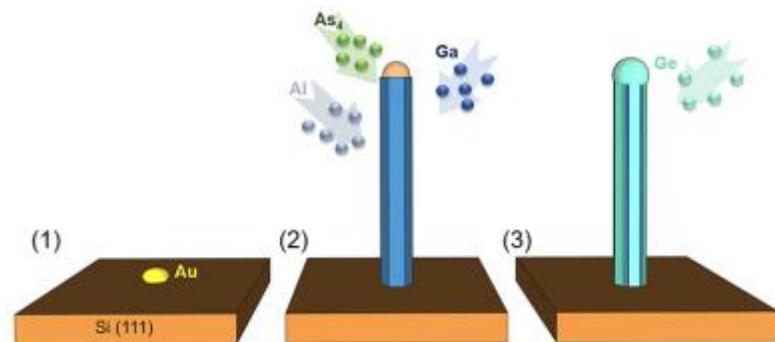


а) Спектры фотолюминесценции при  $T=4$  К для различных составов. б) Сравнение измеренной положение пика в зависимости от содержания Ge с рассчитанными энергиями межзонных оптических переходах в разных точках симметрии.

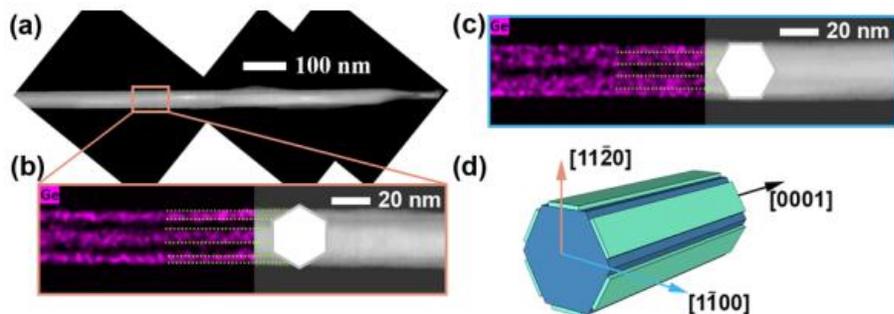
# Гексагональный SiGe на ННК

Авторы использовали МПЭ при низкой температуре (320 °C) для выращивания Ge-оболочек на боковых гранях нитевидных ННК AlGaAs с кристаллической структурой вюрцита. ННК AlGaAs выступали в качестве шаблонов, переносящих свою гексагональную фазу на Ge.

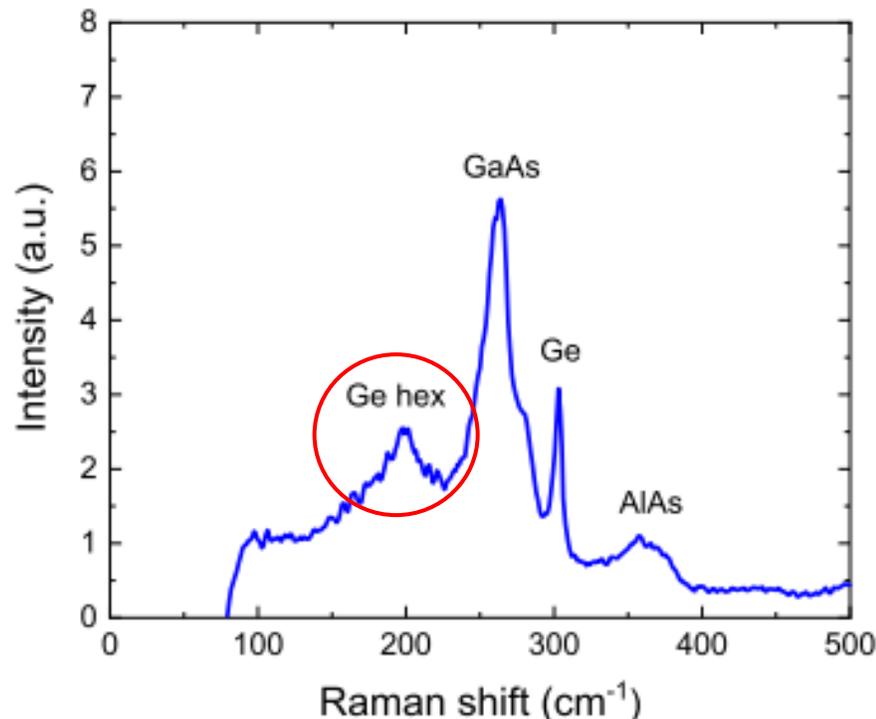
Вместо ожидаемой сплошной оболочки, Ge сформировался в виде отдельных гексагональных полосок шириной 17 нм и высотой 6 нм на гранях ННК AlGaAs. Этот эффект объясняется энергетической моделью, показывающей, что гексагональный Ge не смачивает поверхность AlGaAs ННК так же хорошо, как поверхность GaAs ННК.



Схематическое изображение роста ННК с Ge



Результаты ПЭМ измерений от ННК с гексагональным Ge



Спектр рамановского излучения, подтверждающий наличие Ge в гексагональной фазе

\*Igor V. Ilkiv et al. Formation of Hexagonal Ge Stripes on the Side Facets of AlGaAs Nanowires: Implications for Near-Infrared Detectors. ACS Applied Nano Materials. 4(7), 7289-7294(2021)

# Наши исследования

# Исследованные ННК

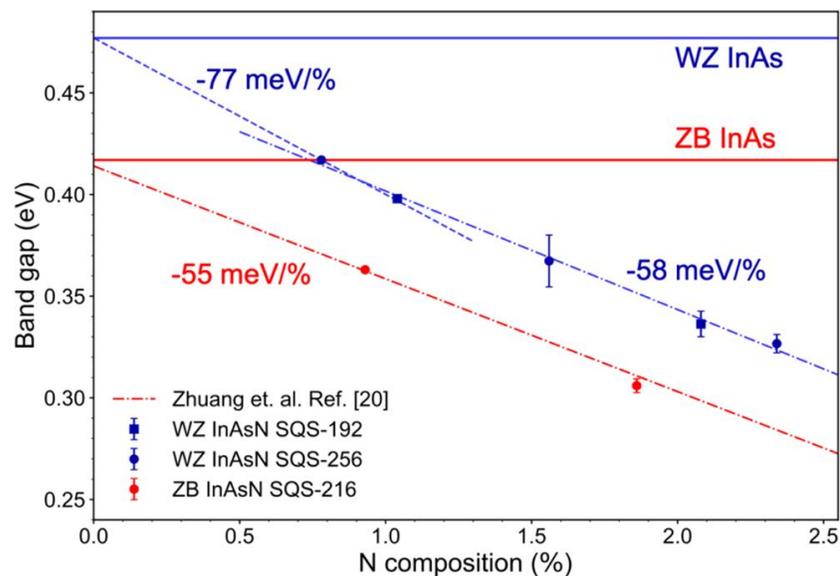
- Задачи: синтезирование нового материала, ННК на основе InAsNBi; создание матриц на основе ННК для приёмников
- Изготовитель ННК: лаб. Возобновляемых источников энергии СПбАУ РАН (руководитель д.ф.-м.н. Мухин И.С.)
- Метод роста: МПЭ на подложках Si(111)
- Механизм роста: с затравкой, самоиндуцированный рост
- ННК: InAsN, InAsBi, InAsNBi
- Диаметр ННК **от 200 до 500 нм**
- Исследования: спектры ФЛ

## Growth, Crystal Structure, and Photoluminescent Properties of Dilute Nitride InAsN Nanowires on Silicon for Infrared Optoelectronics

Andrey K. Kaveev,\*<sup>||</sup> Vladimir V. Fedorov,\*<sup>||</sup> Alexander V. Pavlov, Dmitry V. Miniv, Ratmir V. Ustimenko, Aleksandr Goltaev, Lilia N. Dvoretckaia, Alexey M. Mozharov, Sergey V. Fedina, Demid A. Kirilenko, Maxim Ya. Vinnichenko, Karim J. Mynbaev, and Ivan S. Mukhin

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsnm.3c06295>

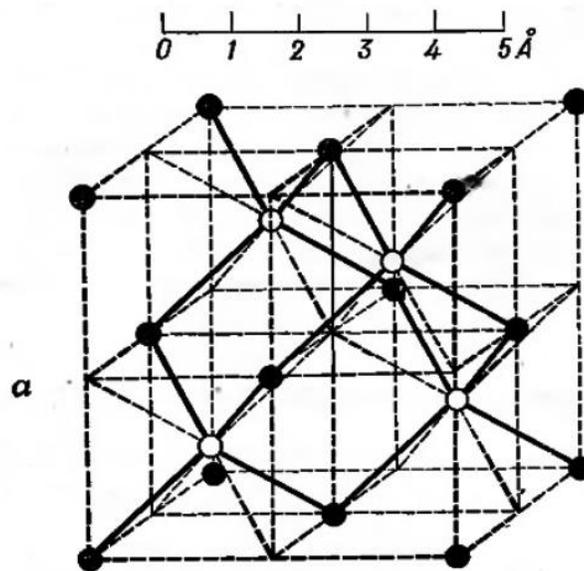
Read Online



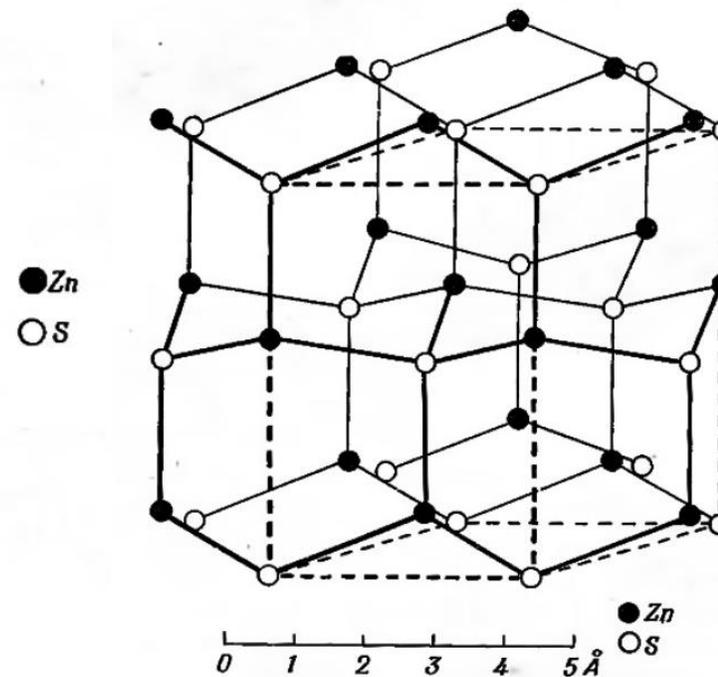
Рассчитанная энергия запрещенной зоны InAsN для образцов SQS-192 (синие квадраты), SQS-256 (синие круги) и SQS-216 (красные круги). Синяя (красная) горизонтальная линия отмечает значение ширины запрещенной зоны для объемного InAs с вюрцитной (ZB) структурой, равное 477 мэВ (417 мэВ).

### Следствия внедрения N в InAs:

- **N** уменьшает постоянную решётки;
- **N** уменьшает ширину запрещенной зоны, смещает спектры фотолюминесценция (ФЛ) в более длинноволновую область



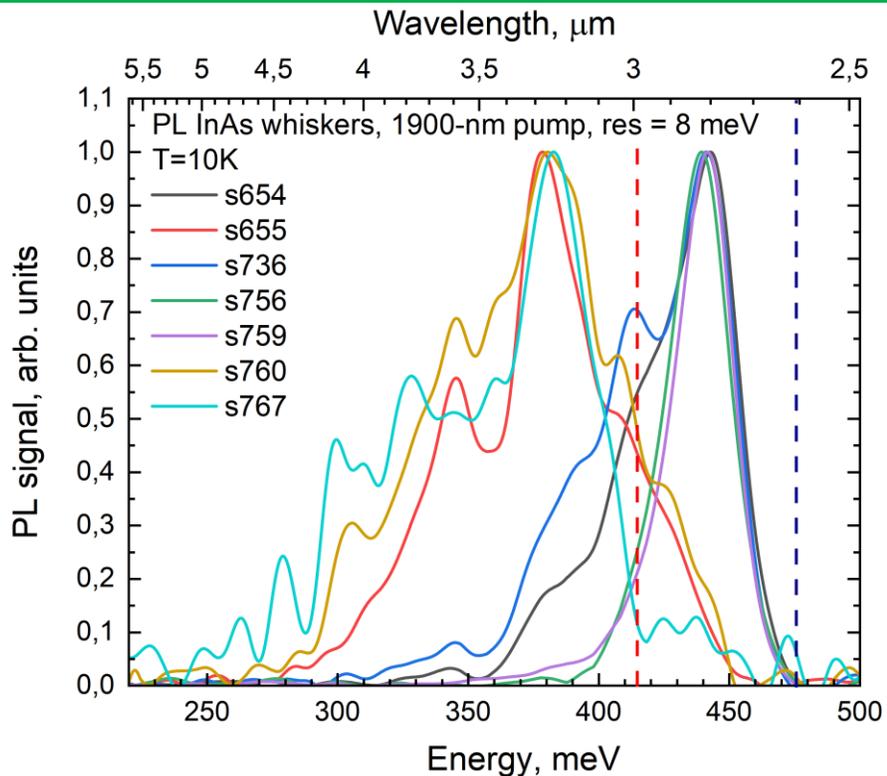
Структура цинковой обманки



Структура вюрцита

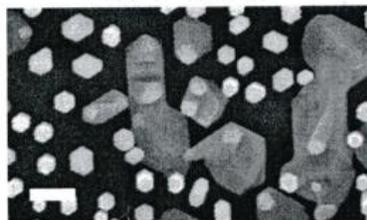
# Исследуемые структуры InAsN

Нормированные спектры ФЛ исследованных образцов

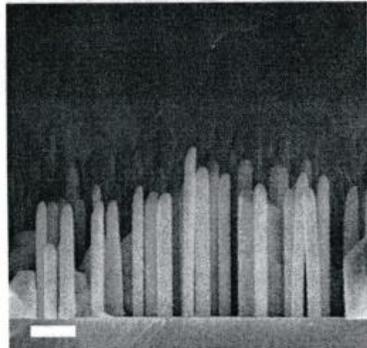
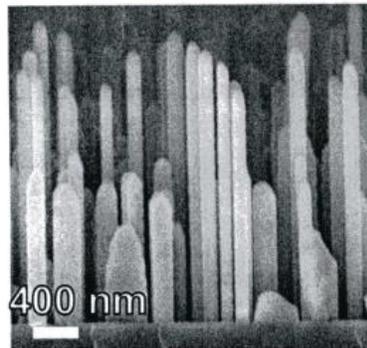
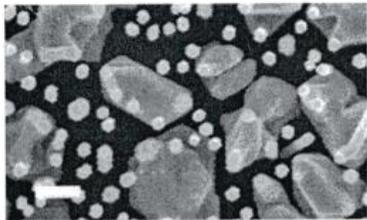


№	Высота ННК, мкм	Толщина ННК, нм	Структура
654	2-2.5	150	InAs
655	1-1.25	114	InAsN
736	2	130	InAs
760	2-2.2	190	InAs покрытые оболочкой из InAsN
767	2-2.2	190	InAs покрытые оболочкой из InAsN
756	6-12	490	InAs
759	5-10	640	InAs

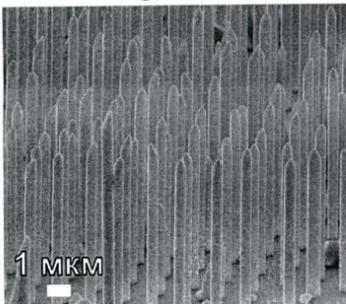
654- InAs



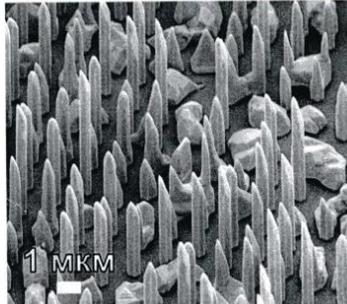
655- InAsN



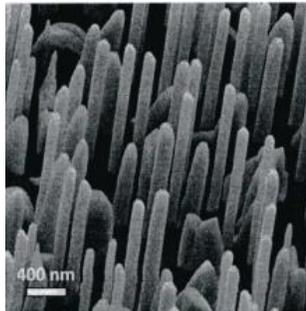
756 – InAs @ 550 C V/III=180



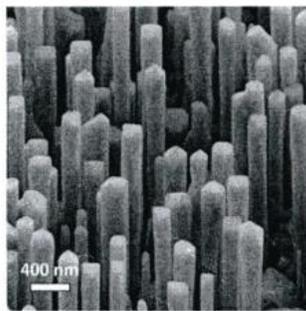
759 InAs @580 C V/III=360



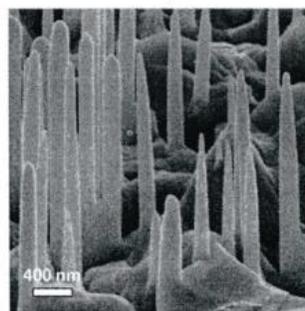
736 – HI-T InAs core



760 – InAsN-shell/InAs-core



767 – InAsN-shell/HI-T InAs-core



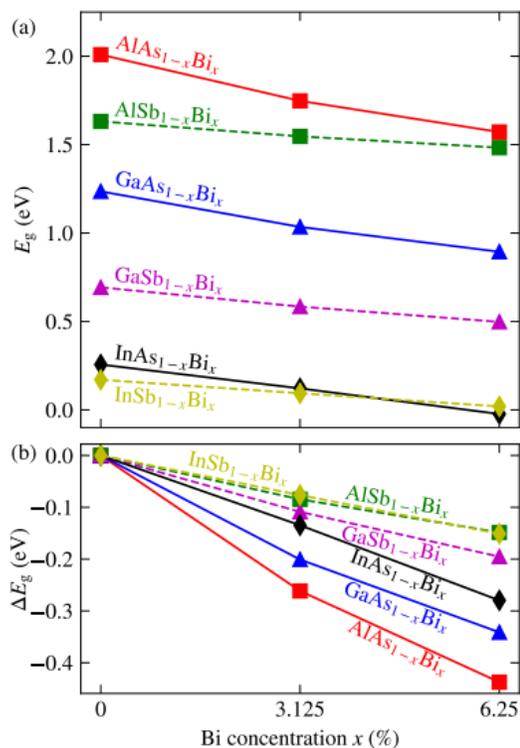
## Physical Review Materials

### Band-gap reduction and band alignments of dilute bismide III-V alloys

Abdul Saboor<sup>1,2</sup>, Shoaib Khalid<sup>3</sup>, and Anderson Janotti<sup>1,2</sup>

Phys. Rev. Materials **10**, 014603 – Published 16 January, 2026

DOI: <https://doi.org/10.1103/y4bm-k9y4>

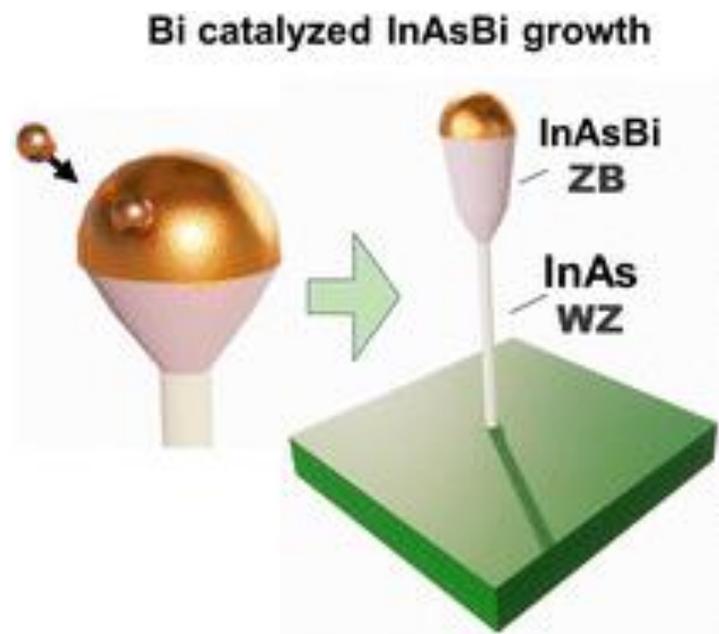


Зависимость  $E_g$  от концентрации Bi в разбавленных сплавах на основе III-(V,Bi)

### Следствия внедрения Bi в InAs:

- **Bi** увеличивает постоянную решетки;
- **Bi** уменьшает ширину запрещенной зоны, смещает спектры фотолюминесценция (ФЛ) в более длинноволновую область

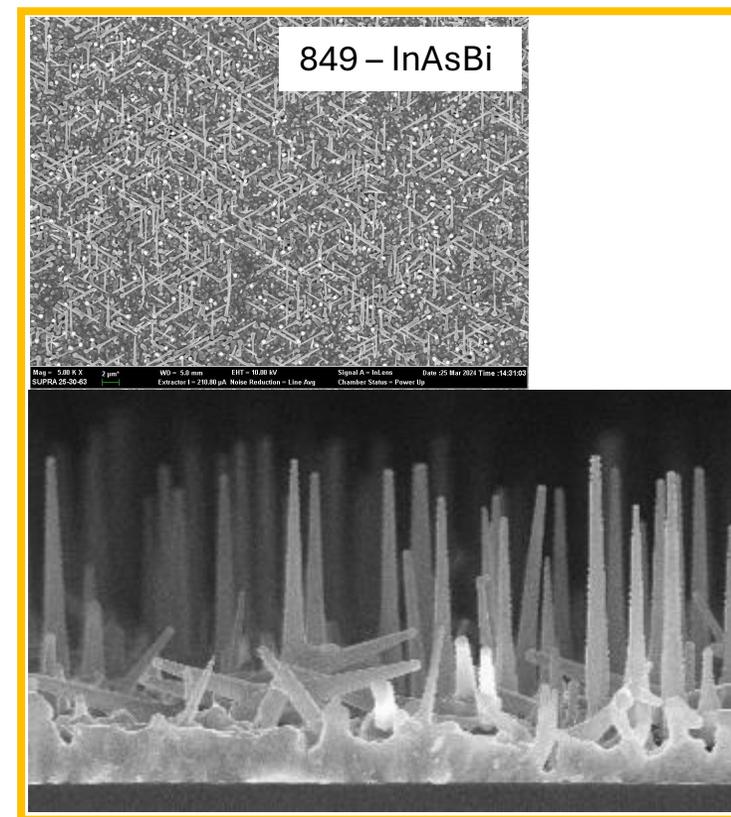
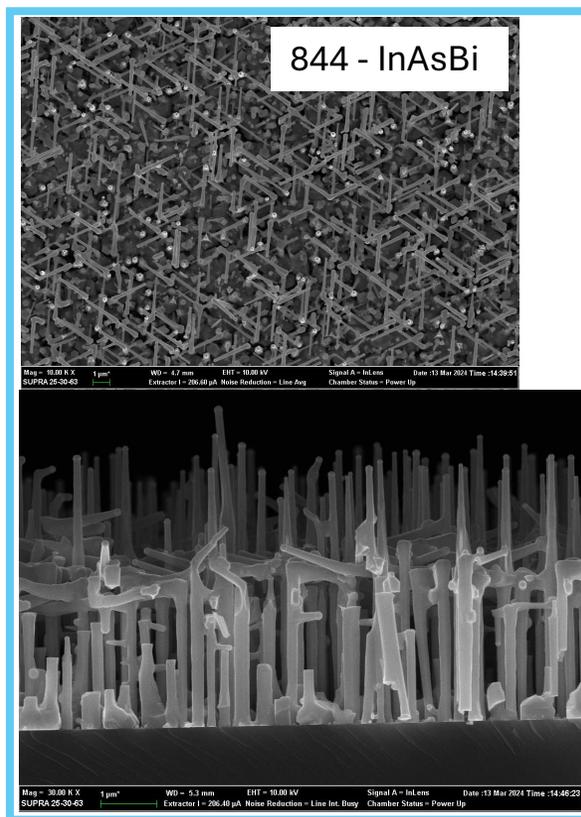
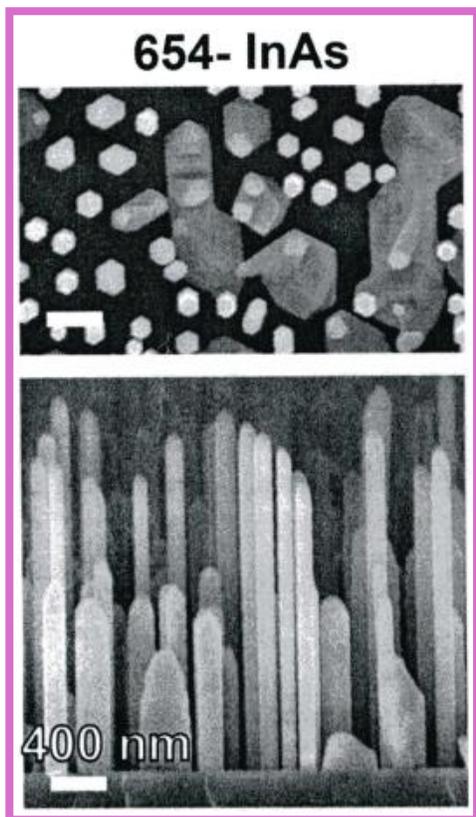
- В работе ННК InAsBi выращены методом МПЭ.
- Низкая и прерывистая подача Bi → фазовые переходы в ННК InAs от структуры вюрцита к структуре цинковой обманки.
- Высокая и непрерывная подача Bi → концентрацию Bi ↑ в сплаве InAsBi → трехмерные древовидные.



\*Bijun Zhao et al, The roles of Bi in InAs and InAsBi nanostructure growth, J. Mater. Chem. C, 12, 10437-10446 (2024). DOI: 10.1039/D4TC00887A

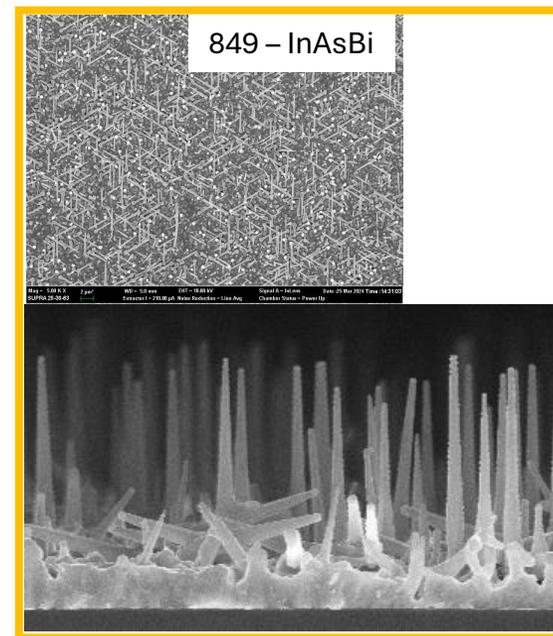
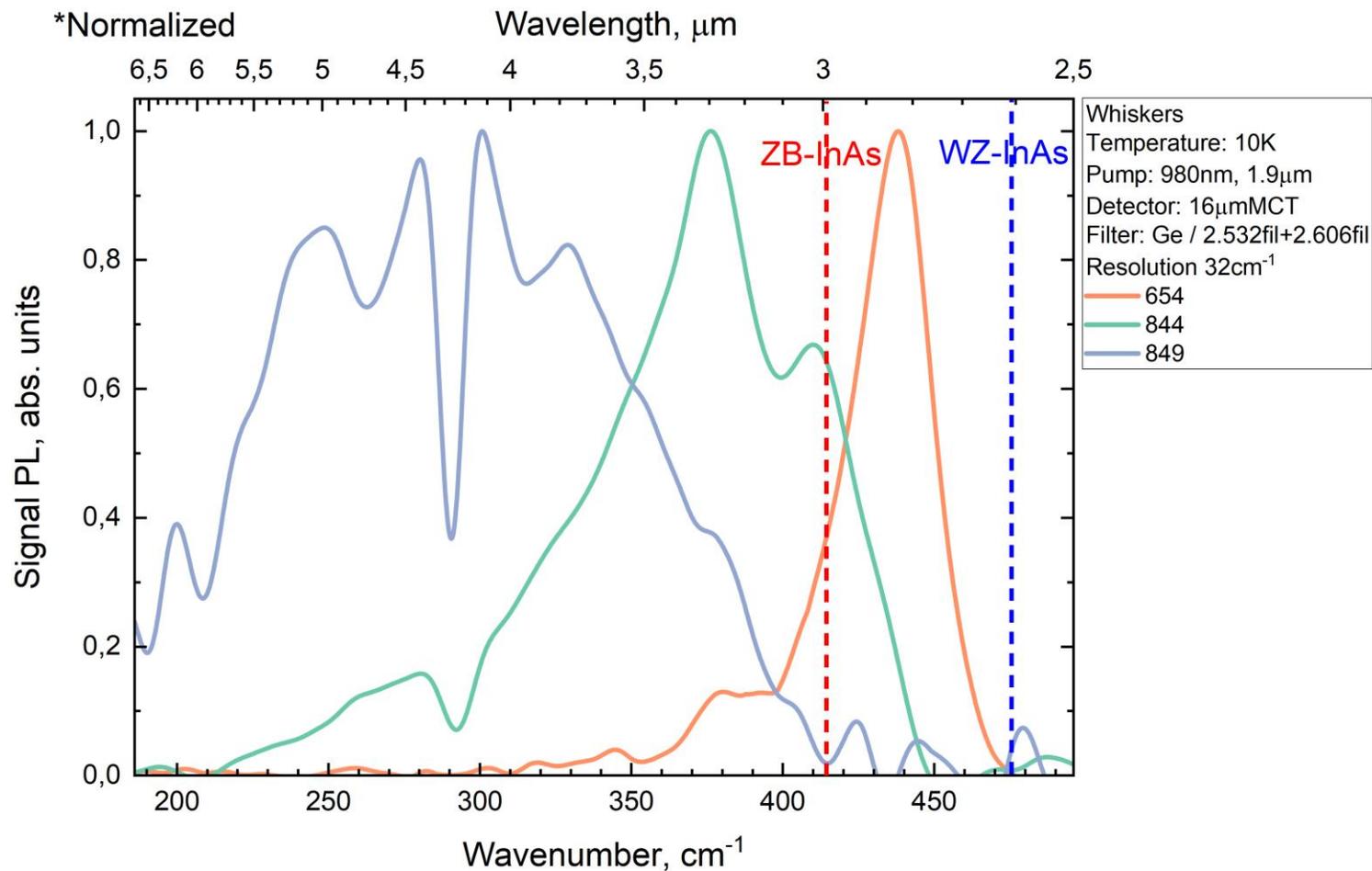
# Исследуемые структуры InAsBi

№	Поток висмута	t° роста оболочки, °C	Соотношение потоков As/In в оболочке	Структура	Комментарий
654	-	-	-	InAs	Условный репер без Bi; по ПЭМ фаза цинковой обманки (ЦО) Дефект упаковки в каждом 4-5 монослое (МС).
844	8.5e-9	350	12	InAsBi	Затравка 120 мин, длина тела 120 мин.
849	8.6e-9	350	12	InAsBi	Короткая затравка (30 мин), удлиненное тело (210 мин). Рост почти без затравки. Короткая затравка позволяет делать длинные малодефектные кубические ННК InAsBi.



# Спектры ФЛ InAsBi

Нормированные спектры ФЛ исследованных образцов



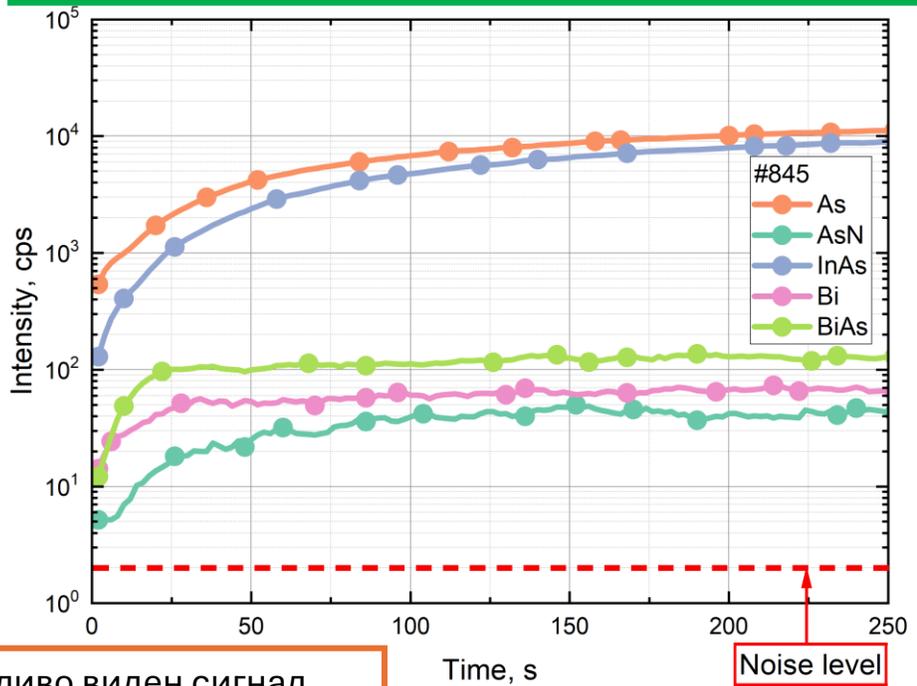
# ННК на основе InAsNBi

# Исследование НК на основе InAs с одновременным добавлением Bi и N для диапазона длина волн 3-5 мкм

№	Структура	Особенности
976	InAsBiN	выращен при отношении ВЕР $P_{As}/P_{In} = 9$ , $P_{Bi} = 1.4 \times 10^{-8}$ торр
654	InAs	WZ-фаза, механизм роста самоиндуцированный
981	InAsBi-ZB	ПЖК-механизм без затравки
955	InAsBi	ПЖК-рост на вюрцитовой InAs затравке, механизм роста которой самоиндуцированный
833	InAsN	WZ-фаза

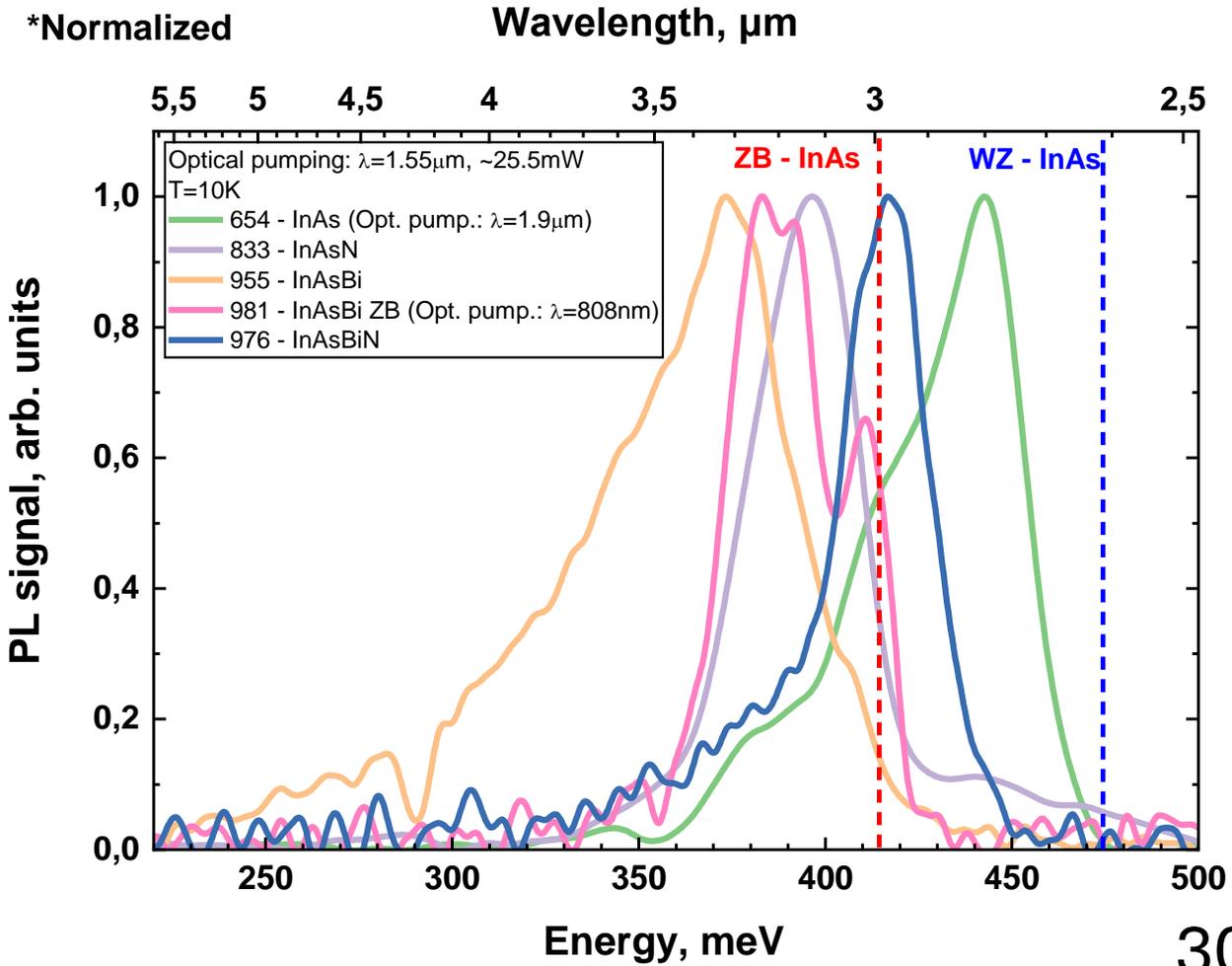
Сравнение низкотемпературной ФЛ спектров НК на основе InAs добавлением N и Bi и без.

Результаты измерений ВИМС образца InAsBiN/InAs



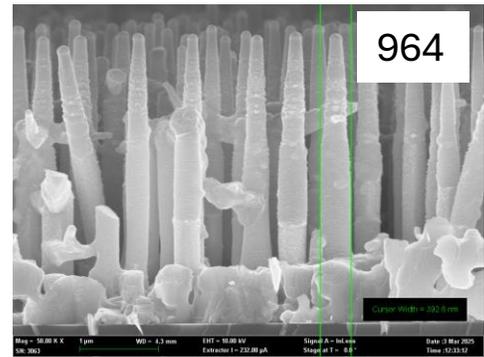
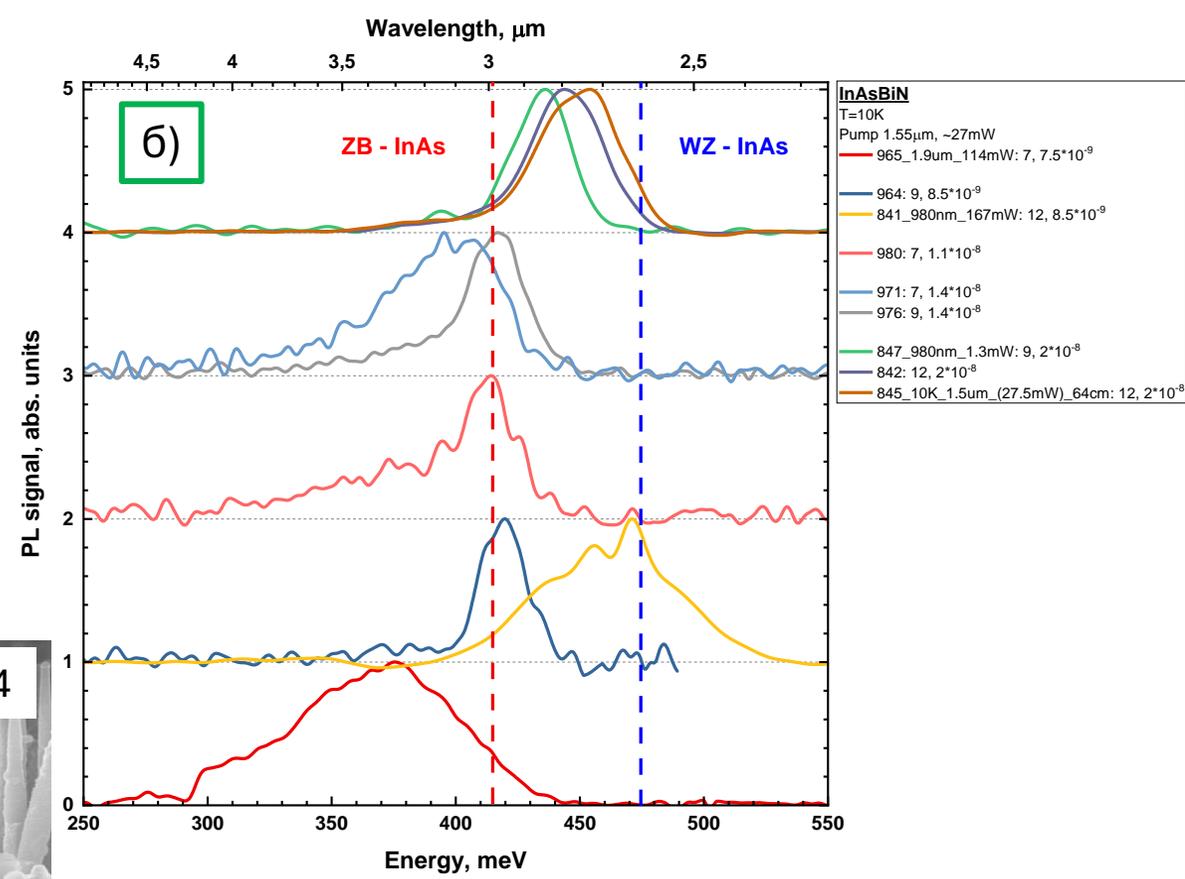
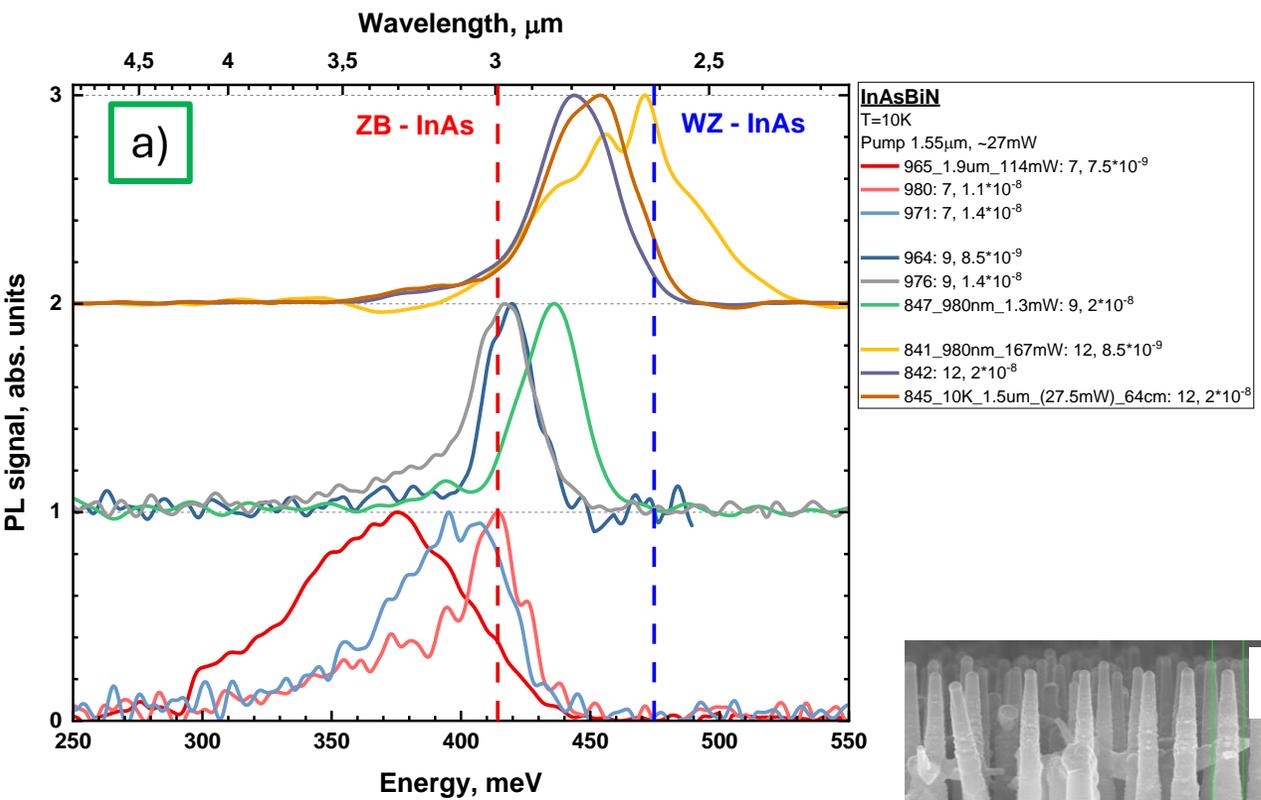
Отчетливо виден сигнал, соответствующий ионам, содержащим азот.

ИФМ РАН  
с.н.с., к.ф.-м.н. – Дроздов М.Н.



# Спектры ФЛ

(а) Распределение образцов НК InAsNBi на группы по значениям соотношения ВЕР  $P_{As}/P_{In}$ ;  
 (б) распределение образцов НК InAsNBi на группы по значениям ВЕР  $P_{Bi}$



## Резюме:

- За последние годы произошел значительный прогресс в технологии роста НКК, которые позволяют получать качественные структуры как объёмного, так и низкоразмерного типа.
- В настоящее время многие исследовательские группы изучают характеристики и свойств НКК на основе материалов групп  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$ , нитридов и IV группы. НКК могут быть использованы при создании транзисторов, солнечных батарей, матриц, лазеров, однофотонных источников и новых материалов для оптоэлектроники.
- НКК на основе  $InAsNBi$  являются новым материалом, публикации о котором ранее не были обнаружены в литературе. Данные НКК могут являться материалом матриц для создания фотодетекторов, работающих в диапазоне длин волн от 3 до 5 мкм.

Спасибо за внимание!