



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Rapporto Tecnico: Definizione e collaudo di procedure di caratterizzazione per i materiali TE inorganici

Nicola Lovergine



UNIVERSITÀ
DEL SALENTO

Rapporto Tecnico: Definizione e collaudo di procedure di caratterizzazione per i materiali TE inorganici

Prof. Nicola Lovergine, Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto 1.3: "Materiali di frontiera per usi energetici"

Workpackage: Sviluppo di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di generatori termoelettrici e piroelettrici

Linea di attività: Determinazione delle proprietà fisiche e del ruolo dei difetti in materiali termoelettrici tramite metodi di microscopia elettronica e scanning probe

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Responsabile del Work package: Francesca Di Benedetto, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Determinazione delle proprietà fisiche e del ruolo dei difetti in materiali termoelettrici tramite metodi di microscopia elettronica e scanning probe*"

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Francesca Di Benedetto

Responsabile scientifico: Prof. Nicola Lovergine

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE: NANOWIRE DI SEMICONDUTTORI INORGANICI PER APPLICAZIONI TERMO-ELETTRICHE.....	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 ARRAY DENS DI NANOWIRE CORE-(MULTI)SHELL A BASE DI (Al)GAAS	5
2.2 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DI NANOWIRE CORE-SHELL MEDIANTE FE-SEM	6
2.3 DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI GEOMETRICI DI NANOWIRE CORE-MULTISHELL DA DATI FE-SEM.....	8
2.4 MISURE DI CATODOLUMINESCENZA (CL) SU SINGOLI NANOWIRE CORE-SHELL	10
2.5 DETERMINAZIONE DELLA DEFORMAZIONE ELASTICA IN NANOWIRE CORE-SHELL DA MISURE DI CL	11
2.6 EFFETTO DEI CAMPI ELETTRICI ALL'ETERO-INTERFACCIA CORE-SHELL GAAS/AlGAAS.....	12
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	14
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	16

Sommario

In questa relazione sono presentati i risultati della caratterizzazione morfologico-strutturale e ottica/elettroniche di *array* di nanowire *core-(multi)shell* a base di GaAs-AlGaAs mediante metodiche di microscopia elettronica a scansione ad alta risoluzione (FE-SEM) e spettroscopia di catodo-luminescenza (CL) a bassa temperatura. Tali strutture sono di grande interesse per le applicazioni termoelettriche (TE). I nanowire qui studiati sono stati sintetizzati mediante tecnologia MOVPE utilizzando processi di auto-assemblaggio assistito da nano-catalizzatore metallico (meccanismo VLS). In particolare, sono stati studiati *array* densi (10^8 nanowire/cm²) di nanowire costituiti da un *core* centrale di GaAs (con diametro tipicamente intorno ai 60-70 nm e lunghezze di pochi micron) ed una o più *shell* di (Al)GaAs (con spessori da pochi nm fino a qualche decina di nm).

La combinazione di analisi FE-SEM e misure di CL hanno permesso di (i) correlare in modo quantitativo le dimensioni nanometriche apparenti (lunghezza, diametri, densità, ecc.) e la struttura interna (ovverosia lo spessore delle singole *shell*) dei nanowire con le proprietà radiative ed elettroniche a livello del singolo nanocristallo, e (ii) determinare le proprietà medie di tali nano-strutture all'interno di ciascun *array* e la loro variabilità statistica. Misure di spettroscopia CL a 7K hanno consentito per la prima volta di studiare lo spostamento a bassa energia (*red-shift*) dell'emissione eccitonica del *core* di GaAs nei nanowire in assenza di effetto Stark, ovverosia il contributo al *red-shift* causato dai campi di *strain* elastico presenti all'interno dei nanowire e dovuto al *mismatch* reticolare tra *shell* e *core*. Il confronto tra misure di CL e PL (queste ultime realizzate in precedenza dal gruppo di ricerca) ha consentito di determinare la presenza negli spettri di PL di un *red-shift* addizionale dell'emissione eccitonica indotto da campi elettrici associati ad una carica spaziale all'interfaccia GaAs/AlGaAs; tale carica è dovuta all'incorporazione di impurezze non-intenzionali nel *core* (accettori di Carbonio) e nella *shell* (donori di Silicio) durante il processo MOVPE. E' stato infine, realizzato una primo set di simulazioni quanto-meccanico mediante calcoli auto-consistenti Schrödinger-Poisson agli elementi finiti per stimare il *bending* delle bande elettroniche all'interfaccia *core-shell* in funzione della concentrazione di accettori (N_A) e donori (N_D) e l'ammontare previsto per il *red-shift* eccitonico dovuto all'effetto Stark; le analisi mostrano che il *red-shift* addizionale osservato in PL può essere spiegato assumendo $N_A=7 \times 10^{14}$ cm⁻³ nel GaAs e $N_D \approx (1-2) \times 10^{17}$ cm⁻³ nel AlGaAs. Ciò suggerisce che il *core* di GaAs nei nanowire sintetizzati via MOVPE è essere un ottimo canale conduttivo per il trasporto di carica elettrica. Viceversa, una maggiore concentrazione di donori nella *shell* rispetto a quanto stimato per i nanowire qui studiati potrebbe portare alla formazione di un gas di elettroni bidimensionale (*two-dimensional electron gas*, 2DEG) all'interfaccia *core-shell* che agisca da canale di conduzione elettrica preferenziale lungo il nanowire.

Il presente studio suggerisce che la fabbricazione con tecnologia MOVPE di nanostrutture *core-(multi)shell* a base di GaAs-AlGaAs ed in forma di *array* densi è possibile in modo controllato e può rappresentare una alternativa industrialmente scalabile e più conveniente rispetto alla sintesi via MBE per la realizzazione di materiali TE basati su semiconduttori III-V nano-strutturati.

1 Introduzione: Nanowire di Semiconduttori Inorganici per Applicazioni Termo-Elettriche

L'attività di ricerca descritta nel presente Rapporto Tecnico è focalizzata sulla caratterizzazione di eterostrutture quasi uni-dimensionali (i cosiddetti nanofili o *nanowire*) di semiconduttori inorganici mediante metodi di microscopia elettronica. Recenti studi in letteratura mostrano che tali nano-materiali (sia come singoli nanofili, sia in forma di *array* densi e cristallograficamente allineati su un opportuno substrato) sono candidati molto interessanti per le applicazioni termo-elettriche (TE) e foto-TE [1,2]; infatti, una caratteristica generale mostrata da tali sistemi è la forte riduzione della conduzione termica (lungo l'asse del nanowire) rispetto al materiale *bulk*, a fronte di una più facile conduzione dei portatori di carica nella stessa direzione [2-4]. Ciò è particolarmente evidente nel caso di nano-strutturazione del nanowire mediante l'introduzione di interfacce coerenti, come nelle eterostrutture *core-shell* e *core-multishell*, un effetto associato alla *scattering* dei fononi di più bassa frequenza (e lunghezze d'onda molto superiori alle dimensioni caratteristiche del cristallo) in corrispondenza di tali interfacce. In letteratura, le proprietà TE (o foto-TE) sono state studiate per nanowire sia di semiconduttori elementari (ad es. Si [1]), sia di composti III-V [3,4] e nitruri del III-gruppo [2,5].

La conducibilità termica a 300K di nanowire di Si ottenuti mediante processi di auto-assemblaggio VLS risulta dell'ordine di 18–22 W/mK [6], contro un valore di bulk del Si $\kappa=156$ W/mK; nanowire fabbricati mediante attacco chimico (*dry* o da soluzione umida) a partire da Si *bulk* mostrano invece, valori di conducibilità termica circa 1 ordine di grandezza inferiori (<2 W/mK) [7] e confrontabili con quelli del Si amorfo, un effetto attribuito all'elevato scattering dei fononi alla superficie dei nanowire ed associato alla maggior rugosità dei nanowire fabbricati mediante attacco chimico rispetto a quelli prodotti mediante self-assembly. Allo stesso tempo, il potere termoelettrico ($S=0.16$ mV/K) dei nanowire di Si sembra essere in linea con quanto atteso per il Si bulk [8]. Generatori TE di qualche mm² fabbricati a partire da *array* densi di nanowire di Si drogato *p-type* mostrano densità di potenza dell'ordine dei 10⁻² W/m²K² [7].

Le proprietà termoelettriche dei nanowire di semiconduttori composti III-V (ad es. GaAs [2], InAs e InSb) sono ad oggi meno studiate in letteratura e le previsioni teoriche circa la conducibilità termica di tali nanocristalli sono limitate al solo GaAs [9]; per questi nanowire i modelli indicano valori di κ decrescenti con il diametro del nanocristallo [3]. D'altra parte, l'elevata velocità di ricombinazione dei portatori alla superficie del GaAs richiede che il cristallo venga passivato mediante processi chimici o attraverso l'introduzione di uno strato di *capping* costituito da un semiconduttore a più larga gap (tipicamente AlGaAs o GaAsP), pena il rapido degrado delle proprietà ottiche, elettriche e termoelettriche del materiale. La passivazione ha lo scopo di ridurre/sopprimere la formazione di stati di superficie, altrimenti indotti dalla ossidazione, che agiscono da trappole per i portatori. Nel caso dei nanowire III-V ciò richiede di considerare eterostrutture di tipo *core-shell*, in cui il materiale della *shell* ha funzione di passivazione ed il trasporto dei portatori avviene prevalentemente nel *core*, con l'ulteriore vantaggio di introdurre una interfaccia coerente per lo scattering dei fononi. Recentemente, nanowire *core-shell* a base di GaAs-AlAs sintetizzati mediante processo VLS hanno dimostrato una sostanziale riduzione della conducibilità elettrica ($\kappa\sim 6$ W/mK contro un valore di 47 W/mK per GaAs bulk) con la geometria dei nanowire [3]: in particolare, i valori di conducibilità termica dipendono in modo non monotono dallo spessore della shell di AlAs con un minimo di ~ 1 W/mK per shell di AlAs intorno ai 30 nm, dimostrando che la conducibilità dipende in modo non banale dai meccanismi di trasporto dei fononi in queste eterostrutture: mentre la presenza di una interfaccia core/shell localizza i modi vibrazionali di bassa frequenza del materiale di *core*, un eccessivo aumento di spessore della *shell* può introdurre un canale aggiuntivo di conduzione termica; al contempo, ci si aspetta che il minimo di κ venga ulteriormente approfondito dalla rugosità dell'interfaccia, che induce uno scattering dei fononi di alta frequenza [10]. L'effetto di una riduzione del diametro dei *core* di GaAs sul trasporto termico e di carica elettrica è stato studiato da Faust *et al.* [4] in nanowire *core-shell* di GaAs-AlGaAs a modulazione di drogaggio (di tipo-n) ottenuti per auto-assemblaggio VLS: in questo caso, il drogaggio (δ -doping) delle *shell* di AlGaAs consente la creazione di un gas di elettroni confinato nel canale conduttivo (ad elevata mobilità elettronica) dei *core* di GaAs, questi ultimi con diametri nell'intervallo

20–40 nm al fine di favorire un comportamento quasi-1d nel trasporto dei portatori di carica attraverso il canale e ridotte sezioni trasversali dei nanowire. La conducibilità termica ed il coefficiente Seebeck (S) ed il potere termoelettrico $S^2\sigma$ riportati per tali eterostrutture sono risultati rispettivamente intorno ai 3 W/mK, 65–85 $\mu\text{V/K}$ e 60 $\mu\text{W/mK}^2$. La formazione di un gas di elettroni 2-dimensionale (2DEG) o 1-dimensionale (1DEG) è prevista [11] anche nel caso di nanowire core-multishell a base di GaAs-AlGaAs a confinamento quantico (i cosiddetti *quantum well tube*, cfr. 1° Rapporto Tecnico: Stato dell'arte dei metodi di caratterizzazione di materiali termoelettrici) e tali strutture potrebbero quindi risultare altrettanto interessanti per le applicazioni TE, ma al momento studi che focalizzino sulle proprietà TE di nanowire di tipo core-multishell a confinamento quantico sono assenti in letteratura.

Molti degli studi sulle proprietà TE di nanowire di semiconduttori si sono concentrati sull'analisi di nanostrutture ottenute mediante metodiche di auto-assemblaggio (quali il meccanismo VLS) sfruttando processi tecnologici avanzati come l'epitassia da fase vapore mediante metallorganici (MOVPE) [3] o l'epitassia da fascio molecolare (MBE) [4]. Tali tecnologie possono differire in diversi aspetti del processo di auto-assemblaggio dei nanowire e nel regime di crescita [12]; conseguentemente, le proprietà morfologico-strutturali ed elettriche/elettroniche delle eterostrutture a nanowire ottenibili sono strettamente correlate alle modalità di sintesi impiegate. Ciò è particolarmente importante nel caso di eterostrutture *core-shell* e *core-multishell*, dove il controllo e l'omogeneità di spessore delle *shell* influenzano, per quanto illustrato più sopra, le proprietà TE della nanostruttura.

La futura applicazione dei nanowire alla realizzazione di generatori TE macroscopici passa necessariamente attraverso l'impiego di *array* densi di tali nanostrutture [7], dove le performance del generatore finale sono determinate dalle proprietà TE medie dei nanowire costituenti l'*array*. Un impiego efficace dei nanowire richiede dunque, l'ingegnerizzazione del nano-materiale secondo gli esempi su discussi e lo sviluppo di una tecnologia di fabbricazione affidabile, ovvero sia in grado di controllarne agevolmente la struttura interna (dimensioni medie del core e delle eventuali shell, lunghezza totale, ecc.), la loro dispersione statistica all'interno dell'*array*, l'omogeneità della loro distribuzione (densità areale) sul substrato di supporto, nonché di conoscerne le proprietà elettroniche di base.

Come discusso più sopra, nanowire a base di GaAs e loro eterostrutture hanno dimostrato proprietà TE interessanti, ma manca un'analisi sistematica delle loro caratteristiche in riferimento alla particolare tecnologia di sintesi utilizzata. Il lavoro svolto all'interno dell'Accordo di Programma è riportato qui di seguito si è dunque, focalizzato sullo studio delle proprietà morfologico-strutturali, ottiche ed elettroniche di nanowire omogenei di GaAs e di nanostrutture *core-shell* a base di GaAs-AlGaAs sintetizzate mediante tecnologia MOVPE. Tale tecnologia rappresenta lo standard a livello mondiale per la produzione di massa dei dispositivi a semiconduttore per l'optoelettronica ed il fotovoltaico; una sua validazione garantirebbe quindi, la futura implementazione industriale della tecnologia dei nanowire per le applicazioni TE qui discusse. L'obiettivo specifico del presente lavoro è stato stabilire, per le diverse tipologie di nanowire III-V sintetizzate, la rispondenza dei loro parametri fisici (ottici, elettronici) e dimensionali con i valori che in letteratura appaiono più promettenti per le proprietà TE.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Array densi di nanowire core-(multi)shell a base di (Al)GaAs

Sono stati studiati diversi campioni in forma di *array* densi di nanowire *core-shell*, costituiti da un *core* centrale di GaAs e da una sottile *shell* di $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (con frazione di Al $x=0.33$ nella lega [13]), quest'ultima in funzione di passivazione del *core*, al fine di sopprimere il *trapping* e la ricombinazione dei portatori di carica alla superficie del GaAs. In alcuni casi la *shell* di AlGaAs è stata ricoperta con una sottilissima *cap layer* di GaAs (pochi nm) al fine di evitare l'ossidazione della lega di alluminio, una volta che il campione venga esposto all'aria. I nanowire erano stati precedentemente sintetizzati presso il Lab. di Fisica e tecnologia dei Semiconduttori del Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione dell'Università del Salento, tramite sintesi "bottom-up" utilizzando il metodo MOVPE assistito da catalizzatore metallico (meccanismo VLS). In particolare, il processo di auto-assemblaggio dei *core* di GaAs è stato ottenuto a 400°C utilizzando

nanoparticelle (NP) di Au colloidale in soluzione acquosa con diametri nell'intervallo 50–70 nm, ed opportunamente disperse sul substrato di crescita; quest'ultimo è costituito da un wafer monocristallino di GaAs orientato nella direzione (111)B che garantisce l'allineamento dei nanowire nella stessa direzione. Le *shell* di (Al)GaAs sono invece, ottenute mediante epitassia convenzionale a 650°C. I nanowire così fabbricati sono nominalmente non drogati: sebbene il drogaggio del canale di trasporto elettrico del nanowire (*core*) sia indispensabile alle applicazioni TE (elevato potere termoelettrico), in questo studio preliminare si è scelto di analizzare *nanowire* non drogati intenzionalmente, al fine di determinarne il livello di impurezze e la concentrazione dei portatori di *background* del materiale. Ulteriori dettagli sulla preparativa dei campioni e le condizioni di crescita utilizzate sono riportati in Ref. [13,14]. In Figura 1 è riportata una fotografia che illustra l'aspetto di un *array* denso di *nanowire* di GaAs (solo *core*) a confronto con il substrato di GaAs di partenza. La ridotta riflettività ottica dell'*array* è dovuta all'effetto di *scattering* multiplo e *trapping*/assorbimento dei fotoni del spettro visibile all'interno dell'*array*.

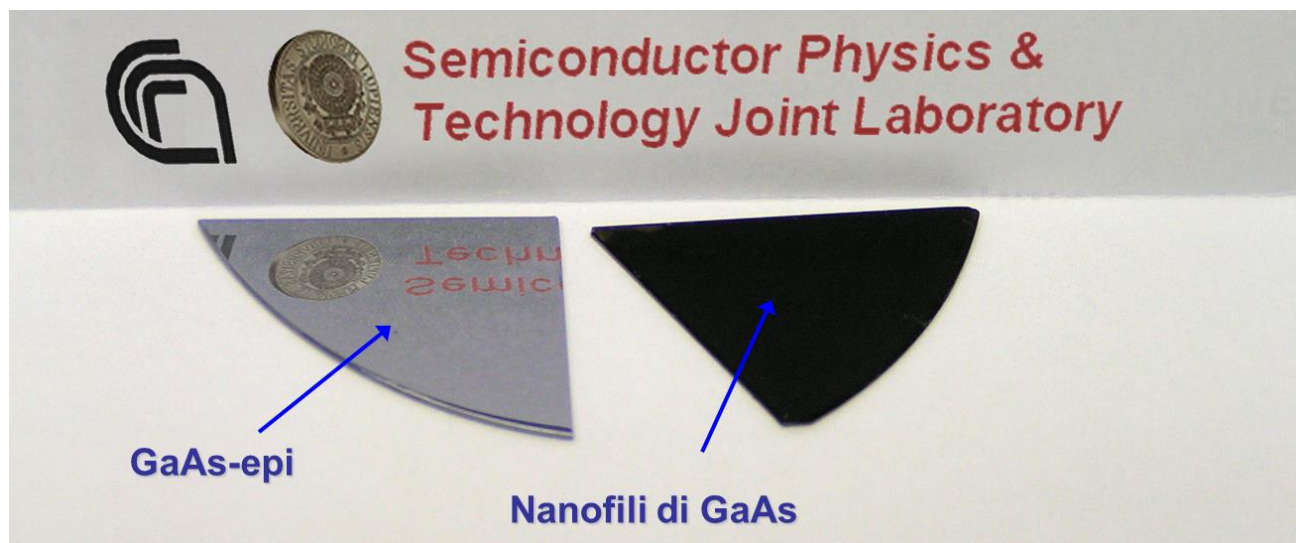


Figura 1. Confronto tra un campione di nanowire di GaAs in forma di *array* denso (a destra) ed il substrato di GaAs (a sinistra) utilizzato come supporto per la crescita dei nanowire. Le dimensioni lineari dei campioni sono ca. 2 cm.

2.2 Caratterizzazione morfologica di nanowire core-shell mediante FE-SEM

Sono stati osservati campioni di nanowire *as-grown* (ovverosia ancora sul substrato di crescita). Per ciascun campione di *nanowire* la morfologia e le dimensioni medie, nonché la loro dispersione statistica e la distribuzione (densità areale) sul substrato sono state studiate mediante osservazioni FE-SEM utilizzando il Microscopio Zeiss Sigma VP in dotazione al Lab. di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori. Il microscopio è dotato di una colonna elettronica Gemini 1 e di un rivelatore di elettroni secondari *in-lens* (risoluzione spaziale massima certificata 0.8 nm a 15 keV).

La Figura 2 mostra alcune micrografie FE-SEM ottenute per un campione di *nanowire core-multishell* di GaAs-AlGaAs-GaAs. I nanowire crescono nella direzione [111] in forma di segmenti (prevalentemente) verticali alla superficie del substrato e con sezione esagonale delimitata da 6 faccette parallele alle tre direzioni cristallograficamente equivalenti $\langle 110 \rangle$ (Figura 1(b)) [13]. Le Figure 1(c-e) mostrano che la densità dei nanowire (δ) varia da zona a zona del campione, come risultato di una distribuzione non omogenea delle NP di Au sulla superficie del substrato. La resa dei nanowire orientati verticalmente rispetto al substrato è superiore al 99%, tranne che per densità areali molto elevate ($>10^9 \text{ cm}^{-2}$, Figura 1(e)); nanowire molto lunghi e sottili possono peraltro piegarsi e congiungersi in gruppi (Figura 1(d)) come risultato dell'azione attrattiva delle forze dielettroforetiche indotte dall'azione del fascio elettronico primario durante l'osservazione SEM [15].

Al fine di misurare i parametri geometrici di ciascun nanowire (diametro e lunghezza totale, diametro del *core*, ecc.), le immagini FE-SEM ottenute per ciascun campione sono state analizzate mediante un software di analisi digitale sviluppato dal gruppo di ricerca presso l'Università del Salento. Il software si basa su una

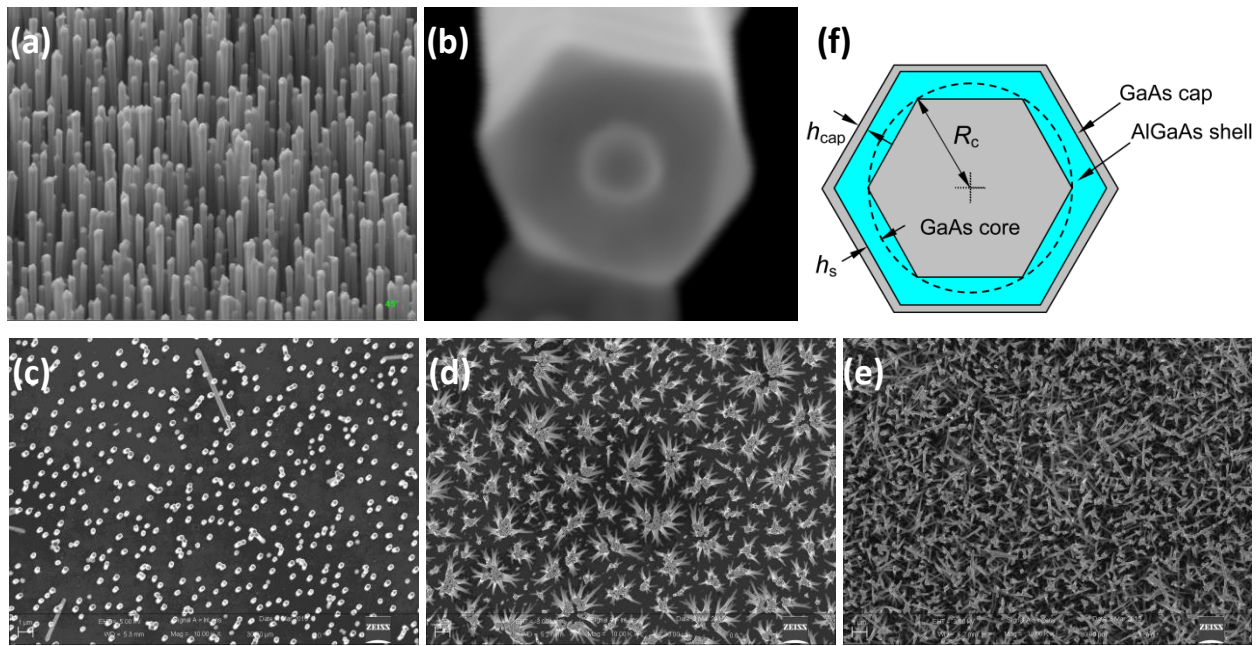


Figura 2. Micrografie FE-SEM (diversi ingrandimenti) di un campione di nanowire *core-shell* GaAs-AlGaAs ancora sul substrato di crescita. (a) Vista inclinata a 45° dell'*array*; (b) immagine in-piano ad alto ingrandimento di un singolo nanowire tra quelli mostrati in (a); (c-e) immagini in-piano dei nanowire in corrispondenza di diverse posizioni sul substrato (nel seguito denominate rispettivamente A, B e C); (f) rappresentazione in sezione della struttura *core-multishell* dei nanowire; R_c rappresenta il semidiametro (raggio) del core di GaAs, mentre h_s e h_{cap} sono gli spessori della shell di AlGaAs e del cap di GaAs.

analisi dei livelli di grigio di ciascun pixel lungo una particolare linea di scansione dell'immagine (ad esempio, lungo la sezione del nanowire mostrato in Figura 1(b)). Le dimensioni geometriche dell'oggetto visualizzato nell'immagine sono determinate con l'usuale criterio del 20%-80% nella variazione dei livelli di grigio. I diametri complessivi dei nanowire D_{NW} e quelli del core D_{Au} sono stati determinati attraverso l'analisi di immagini "in-piano" (ovverosia con angolo di *tilt* $\theta=0^\circ$ della superficie del campione rispetto alla direzione del fascio elettronico primario) di ciascun nanowire, adottando quale misura del diametro la lunghezza della diagonale nella direzione normale alle 6 facette (110) del nanowire (Figura 1f), mentre il diametro del *core* centrale di GaAs è usualmente assunto pari a quello della NP di Au (catalizzatore metallico) visibile alla sua estremità (Figura 1b). Le lunghezze dei nanowire L_{NW} sono invece determinate attraverso immagini con un angolo di tilt del campione $\theta=30^\circ-45^\circ$ ed a più basso ingrandimento, in modo da poter visualizzare l'intero nanowire. Nella determinazione di L_{NW} si tiene conto di un fattore $\cos \theta$ dovuto al tilt del campione (e del nanowire) rispetto al fascio primario, al fine di compensare la contrazione apparente delle dimensioni del nanowire nel piano dell'immagine. Per ciascun campione le misure dei diametri e delle lunghezze sono state realizzate per nanowire appartenenti alla stessa area – in media $\sim 100 \mu m^2$ – del campione (corrispondenza garantita dal movimento compucentrico dello stage porta-campioni del microscopio durante le variazioni dell'angolo di tilt) e per diverse posizioni sulla superficie del campione, ciascuna caratterizzata da densità dei nanowire sufficientemente omogenee. Questa modalità di misura garantisce una perfetta correlazione tra densità, lunghezza e diametri dei nanowire sulla stessa area.

Un esempio di questo tipo di misurazione è riportato nella Figura 3 per un *array* di nanowire *core-shell* di GaAs-AlGaAs. In questo caso il *core* di GaAs è ricoperto da una singola *shell* di AlGaAs e consente quindi, un'analisi diretta dell'accrescimento della lega ternaria intorno al core. I diagrammi delle Figure 3(a,c) riportano gli istogrammi dei valori del diametro totale e del *core* centrale misurati per una popolazione di nanowire selezionati casualmente tra quelli all'interno di un'area di $\sim 100 \mu m^2$ dell'*array*, e corrispondenti ad una densità $\delta \approx 2.54 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ($\pm 10\%$). La definizione geometrica di tali diametri è mostrata in Figura 3(d)). La lunghezza media dei nanowire sulla stessa area è risultata invece di $L_{NW}=3.6 \pm 0.3 \mu m$. La Figura 3(b)

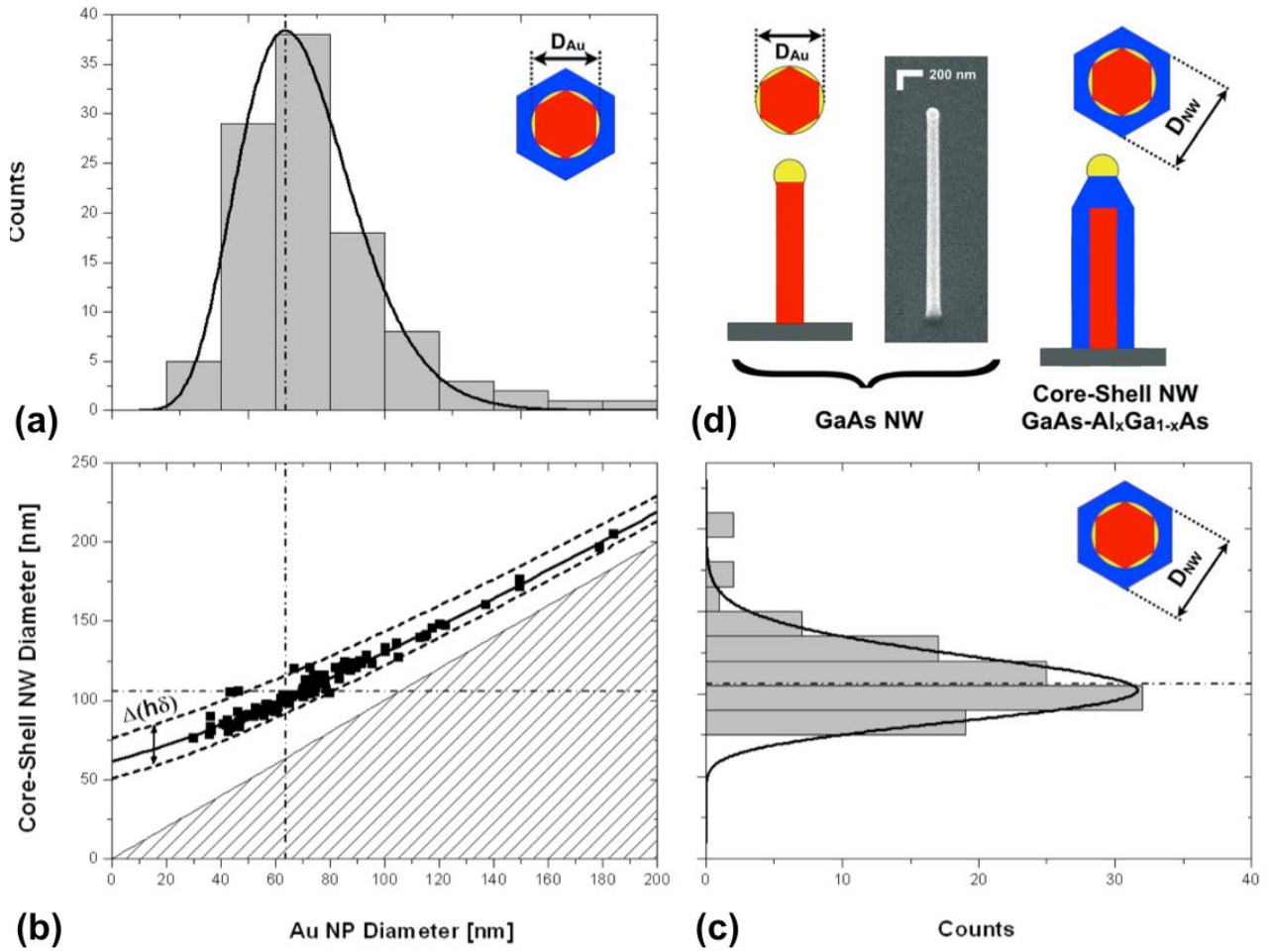


Figura 3. Istogramma dei diametri (a) delle NP di Au (D_{Au}) all'estremità dei nanowire e (c) dei corrispondenti nanowire (D_{NW}) misurati mediante FE-SEM secondo lo schema in (d). Le curve continue rappresentano la funzione di distribuzione Γ di Eulero (eq. (5.16)) di *best-fit* dei dati sperimentali. (b) Valori di D_{NW} (■) in funzione di D_{Au} per i diversi nanowire selezionati. La curva continua in (b) rappresenta il *best-fit* dei dati sperimentali con l'eq. (2) con $\alpha=1.3\pm0.4$ quale parametro di fit.

mostra che il diametro totale del nanowire aumenta con il diametro del *core* centrale di GaAs. I valori medi dei diametri sono stati stimati attraverso *best-fit* delle distribuzioni in (a,c) con la funzione di distribuzione Γ di Eulero [16]

$$\Gamma(D) = \frac{1}{\Gamma(M)} \left(\frac{M}{D_0}\right)^M D^{M-1} e^{\left(-\frac{M}{D_0}D\right)} \quad (1)$$

dove D_0 è il diametro medio ed M il *parametro di forma* della distribuzione. Il *best-fit* dell'istogramma in Figura 3(a) dà come risultato per il diametro medio dei *core* $D_{Au}=70.3\pm0.8$ nm ed un parametro di forma $M=10.6\pm0.7$, corrispondente ad una deviazione standard $\delta D_{Au}=D_{Au}/M=21.6$ nm (variazione relativa: 30%). Per il diametro medio complessivo dei nanowire si è ottenuto invece, $D_{NW}=105.9\pm1.2$ nm con una deviazione standard $\delta D_{NW}=19.9$ nm (18.8%). Si è potuto quindi, stimare uno spessore medio della *shell* di AlGaAs pari a $h_s=(D_{NW}-D_{Au}\cdot\sin\beta)/2=44.2\pm0.3$ nm (con $\beta\approx127^\circ$, angolo di contatto Au-NP/GaAs).

2.3 Determinazione dei parametri geometrici di nanowire core-multishell da dati FE-SEM

Nel processo di sintesi MOVPE di nanowire gli spessori delle singole *shell* sono correlati alla densità e lunghezza dei nanowire attraverso l'accrescimento delle *shell*, la cui velocità di deposizione dipende dal trasporto di massa in fase vapore delle specie atomiche del gruppo-III (Ga e Al): nel caso di *array* densi, il flusso di atomi del gruppo-III fornito dalla fase vapore nutriente (J_0) si ripartisce in due contributi, uno proporzionale alla superficie totale dell'*array* di nanowire (J_{NW}) e che genera l'accrescimento del materiale della *shell*, ed uno che contribuisce alla crescita planare sulla superficie del substrato (J_{2D}); tali flussi sono

legati tra loro attraverso un *coefficiente di conformalità* $\alpha \equiv J_{2D}/J_{NW} > 0$ ($\alpha=1$ se la crescita del materiale è perfettamente conforme). Il gruppo di ricerca presso il Lab. di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori dell'Università del Salento ha dimostrato che questo meccanismo induce un accrescimento delle *shell* che dipende non-linearmente dai parametri geometrici dell'*array* (densità e lunghezza dei nanowire, diametro iniziale del core, ecc.) e dal tempo di crescita del materiale [12] e, noti che siano tali parametri, consente di prevedere con precisione la ripartizione degli spessori medi delle diverse *shell* all'interno di una eterostruttura *core-multishell*, nonché la loro distribuzione statistica nell'*array*.

Il diametro D_{NW} e la sua velocità di accrescimento nel tempo dD_{NW}/dt di ciascun nanowire dell'*array* sono regolati dalla equazione differenziale [12]:

$$\frac{1}{2} \frac{dD_{NW}}{dt} = \frac{R_{2D}}{\alpha + 2\sqrt{3}\delta L_{NW}D_{NW}} \quad (2)$$

dove R_{2D} rappresenta la velocità di crescita planare del materiale della *shell* (0.358 nm/s per il AlGaAs e 0.122 nm/s per il GaAs nelle condizioni di sintesi utilizzate per i campioni studiati). La derivazione matematica di tale equazione e le sue possibili soluzioni sono state discusse in Ref. [12,16]. L'eq. (2) richiede di conoscere il coefficiente α , che dipende dal particolare processo di crescita epitassiale utilizzato per la sintesi dei *nanowire*. Un confronto dei punti sperimentali in Figura 3 con l'andamento atteso sulla base dell'eq. (2), ha consentito di determinare per α un valore di *best-fit* (curva continua in Figura 3(b)) pari a 1.3 ± 0.4 ; quindi, entro gli errori sperimentali, la crescita MOVPE delle *shell* segue un regime di perfetta conformalità ($\alpha=1$).

Il modello di accrescimento delle *shell* qui descritto è stato recentemente esteso e validato al caso di nanowire *core-multishell* ed i dettagli sono riportati in Ref. [17]. Nella Tabella 1 sono riportati i risultati delle analisi (realizzate secondo quanto descritto sopra) per i nanowire *core-multishell* GaAs-AlGaAs di Figura 2(c,d). Tali dati sono stati confrontati con le previsioni del modello di crescita multi-shell prendendo $\alpha=1$ ed il prodotto $L_{NW}\delta$ che compare nella eq. (2) come parametro di *best-fit*; i valori di $L_{NW}\delta$ in Tabella I risultano prossimi a quelli stimati mediante le osservazioni FE-SEM. Si osservi che i valori di spessore della *shell* di AlGaAs ottenuti per la zona B (densità di nanowire $\sim 4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$) del campione sono confrontabili con quelli necessari (ca. 30 nm) ad ottenere un minimo nella conducibilità termica in nanowire *core-shell* GaAs-AlAs [3]; nel nostro caso però, l'impiego della lega ternaria AlGaAs al posto del composto binario AlAs dovrebbe approfondire ulteriormente tale minimo, a causa del maggior *scattering* dei fononi indotto dal disordine di lega nel AlGaAs.

Tabella 1. Valori medi del diametro di core (D_{Au}), del diametro totale (D_{NW}), delle lunghezze (L_{NW}) e densità areali (δ) di nanowire *core-multishell* GaAs-AlGaAs ottenuti dall'analisi delle immagini FE-SEM per le zone del campione mostrate in Figura 2. Gli spessori medi della *shell* di AlGaAs (h_s) e del *cap layer* di GaAs (h_{cap}) sono ottenuti dal *best-fit* dei dati con l'eq. (2) utilizzando $L_{NW}\delta$ come parametro libero.

Sample Area	FESEM measurements				Shell growth model best-fit		
	D_{Au} (nm)	D_{NW} (nm)	L_{NW} (μm)	δ (cm^{-2})	$L_{NW}\delta$ (nm^{-1})	h_s (nm)	h_{cap} (nm)
A	74.64 ± 1.94	276.85 ± 2.23	6.39 ± 0.06	8.20×10^7	5.45×10^{-3}	99.9	1.2
B	70.19 ± 1.78	159.18 ± 1.61	7.13 ± 0.10	3.99×10^8	2.30×10^{-2}	41.7	0.5

I dati in Tabella 1 consentono di calcolare il volume complessivo di GaAs per unità di superficie presente nei nanowire per ciascuna delle zone del campione analizzate mediante FE-SEM. Data la distribuzione log-normale dei diametri dei nanowire (Figura 3) si dimostra che il volume di GaAs per unità di superficie dell'*array* può essere calcolato come

$$\frac{V_{GaAs}^{TOT}}{S} = \frac{\sqrt{3}}{2} (\sin \beta)^2 \frac{(M+1)(M+2)}{M^2} \cdot D_{Au}^2 L_{NW} \delta \approx \frac{\sqrt{3}}{2} (\sin \beta)^2 \cdot D_{Au}^2 L_{NW} \delta$$

dove l'ultima uguaglianza è valida se i diametri dei nanowire nell'*array* sono ben mono-dispersi ($M \gg 1$), e quindi $(M+1)(M+2)/M^2 \approx 1$. Il *volume fill fraction* (f), ovverosia la frazione di volume di GaAs dei *core* rispetto ad uno strato compatto di spessore L_{NW} , è quindi calcolato attraverso la relazione

$$f = \frac{V_{GaAs}^{TOT}}{SL_{NW}} = \frac{\sqrt{3}}{2} (\sin \beta)^2 \frac{(M+1)(M+2)}{M^2} \cdot D_{Au}^2 \delta . \quad (3)$$

Per le zone A e B del campione in Tabella 1 il valore di f calcolato dall'eq. (3) sulla base dei dati FE-SEM risulta rispettivamente pari al 0.55% e 2.0% (corrispondente a spessori equivalenti di GaAs di ca. 35 nm e 144 nm), mentre i valori dedotti dal modello di crescita rimangono mediamente al disotto (ca. il 30%) dei primi. Il motivo di questa discrepanza potrebbe essere legato alla incertezza sperimentale nella misura della densità media dei nanowire nelle aree di analisi FE-SEM del campione.

2.4 Misure di catodoluminescenza (CL) su singoli nanowire core-shell

I nanowire singoli di tipo *core-shell* del tipo illustrato nel precedente paragrafo sono stati studiati mediante misure di catodoluminescenza (CL) a bassa temperatura al fine di determinarne la qualità ottica complessiva, il livello di drogaggio non-intenzionale e gli eventuali campi di deformazione elastica indotti dal *mismatch* reticolare tra GaAs e AlGaAs all'interno della eterostruttura.

Le misure di CL sono state realizzate mediante un sistema Gatan MonoCL4 installato sul Microscopio Zeiss Sigma VP in dotazione al Lab. di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori; i nanowire sono stati rimossi dal substrato di crescita mediante sonicazione del campione in alcool isopropilico e la soluzione colloidale prodotta è stata versata su un film di Au evaporato su Silicio. I campioni così ottenuti sono stati montati su uno *stage* criogenico Gatan CF302 raffreddato ad He liquido in grado di raggiungere una temperatura di misura <7K. Le misure di CL sono state realizzate utilizzando un fascio primario con energia di 5–10 keV e con la colonna Gemini in modalità *high-current*. La penetrazione di un fascio di elettroni primario all'interno di un semiconduttore, il cosiddetto *range* elettronico di Grün (R_G), è funzione della densità (ρ) del semiconduttore e della tensione di accelerazione del fascio (E_{acc}); se ρ è espressa in g/cm^3 e E_{acc} in keV, R_G è espressa dalla formula $R_G \sim \left(\frac{0.0398}{\rho} \right) \times E_{acc}^{1.75}$ (in μm). Per il GaAs $\rho=5.317 g/cm^3$, e prendendo $E_{acc}=5-10$ keV, si ottiene $R_G \approx 125-421$ nm, confrontabile con i diametri dei nanowire *core-shell* analizzati. Ciò garantisce che il fascio elettronico primario interagisce principalmente all'interno del volume del nanowire.

Nell'apparato CL i fotoni di luminescenza emessi dal materiale sono dispersi attraverso un monocromatore di lunghezza focale 30-cm e rivelati mediante un tubo fotomoltiplicatore dotato di un fotocatodo multi-alcalino Hamamatsu RS374 con una risposta spettrale nell'intervallo 185-850 nm. Per ciascun nanowire le misure sono state realizzate selezionando la larghezza delle fenditure d'ingresso e d'uscita del monocromatore al fine di ottimizzare il rapporto segnale-rumore (luminosità) e la risoluzione spettrale delle misure.

In Figura 4 è riportata l'immagine FE-SEM di uno dei nanowire GaAs-AlGaAs tra quelli selezionati ed il corrispondente spettro di CL a 7K: quest'ultimo consiste di un singolo picco di emissione a 1.504 eV, attribuibile a ricombinazione eccitonica del *core* di GaAs [18]; il *best-fit* con una curva Gaussiana indica una larghezza FWHM della riga di emissione $\Delta E_{FWHM} = (0.0241 \pm 0.0007)$ eV. Tale *broadening* è la convoluzione dell'allargamento intrinseco (ΔE_{intr}) e di quello strumentale (ΔE_{str}), secondo la relazione

$$\Delta E_{FWHM} = \sqrt{\Delta E_{intr}^2 + \Delta E_{str}^2} . \quad (4)$$

Per lo spettro in Figura 4(c) $\Delta E_{str}=0.0025$ eV: dalla eq. (4) si può dunque, stimare un contributo sostanzialmente intrinseco ($\Delta E_{intr}=0.0240$ eV) al *broadening* del picco. La Figura 4(b) riporta un'immagine pancromatica dell'intensità di emissione: appare evidente la presenza di un gradiente lungo l'asse del nanowire, un effetto dovuto a disomogeneità della ricombinazione eccitonica lungo il nanocristallo.

Misure elettriche realizzate in precedenza su singoli nanowire dal gruppo di ricerca presso l'Università del Salento hanno dimostrato che il GaAs del *core* è di tipo-*p* (a causa del drogaggio non-intenzionale con carbonio durante il processo MOVPE), ma con una concentrazione di lacune molto ridotta [19]. In effetti, la posizione spettrale del picco in Figura 4(c) non coincide con l'emissione di eccitoni legati sull'accettore carbonio (attesa intorno a 1.496 eV) per cristalli di GaAs con drogaggio intermedio ($p \sim 10^{17} cm^{-3}$), ma piuttosto con una ricombinazione da eccitone libero [18], sebbene questa risulti spostata a più bassa energia (*red-shift*) rispetto a quanto atteso in GaAs bulk. Un simile *red-shift* è stato in precedenza osservato

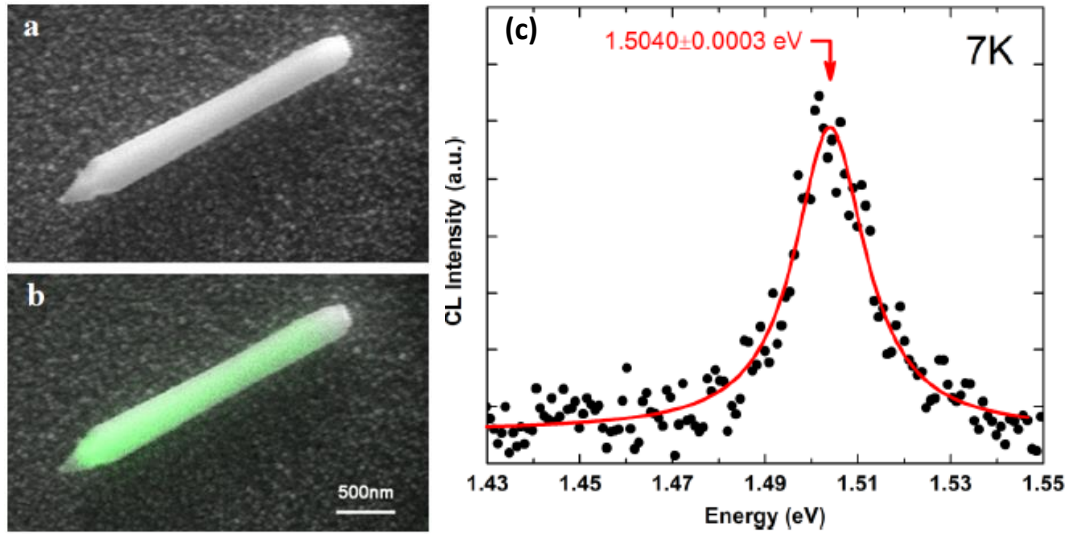


Figura 3. (a) Micrografia FE-SEM da elettroni secondari (rivelatore “*in lens*”) di nanowire core-shell a base di GaAs-AlGaAs riportato su film di Au; (b) mappa dell’emissione pancromatica di CL (in verde) sovrapposta all’immagine FE-SEM del nanowire; (c) spettro di CL misurato a 7K (punti neri) e curva Gaussiana di *best-fit* (linea rossa).

in misure di fotoluminescenza (PL) realizzate sugli stessi campioni ed attribuito allo spostamento in energia delle bande di conduzione e valenza a seguito della deformazione elastica (tensile) indotta nel *core* di GaAs dalla *shell* di AlGaAs, sebbene la presenza di campi elettrici associati ad una carica spaziale all’interfaccia GaAs/AlGaAs possa contribuire in modo sostanziale all’effetto [18].

2.5 Determinazione della deformazione elastica in nanowire core-shell da misure di CL

Nelle misure di CL l’intensità di corrente e l’energia del fascio primario di elettroni generano nel volume del nanowire un plasma di coppie elettrone-buca sufficientemente denso da schermare eventuali campi elettrici (dovuti all’effetto piezoelettrico o a della carica spaziale) all’interno del materiale; è così possibile studiare l’effetto della sola deformazione elastica sulla posizione delle bande elettroniche del materiale.

Il campo di deformazione elastica (*strain*) all’equilibrio del nanowire può essere stimato assumendo (i) perfetta coerenza reticolare all’interfaccia, (ii) deformazione assiale (ϵ_{zz}) omogenea del *core* e della *shell* nel volume del nanowire, e (iii) deformazione trascurabile nelle direzioni normali all’asse del nanowire. Lo *strain* ϵ_{zz} , calcolato minimizzando l’energia elastica del nanowire [18], risulta esprimibile come

$$\epsilon_{zz} = \left[\frac{\left(\frac{h_s}{R_c}\right)^2 + 2\left(\frac{h_s}{R_c}\right) + \frac{1}{4}}{\left(\frac{h_s}{R_c}\right)^2 + \left(\frac{h_{cap}}{R_c}\right)^2 + 2\left(\frac{h_{cap}}{R_c}\right)\left(1 + \frac{h_s}{R_c}\right) + 2\left(\frac{h_s}{R_c}\right) + 1} \right] \cdot f \quad (5)$$

dove R_c , h_s e h_{cap} sono definiti come in Figura 2(f). L’eq. (5) mostra che lo *strain* di *core* e *shell* dipende dai valori dei rapporti h_s/R_c e h_{cap}/R_c . Nei semiconduttori lo spostamento in energia delle bande elettroniche con lo *strain* e lo *split* delle bande di valenza delle buche leggere e pesanti è descritto dall’Hamiltoniana di Bikus e Bir [20] e, nel caso dello *strain* assiale ϵ_{zz} in *core* di GaAs sono stati calcolati in dettaglio in Ref. [18].

La posizione in energia del picco eccitonico del *core* di GaAs è stata dunque, misurata per 2 dozzine di nanowire *core-shell* selezionati casualmente a partire da diversi campioni e caratterizzati da differenti valori del diametro totale e della NP di catalizzatore. Per ciascun nanowire gli spessori delle *shell* e quindi, i rapporti h_s/R_c e h_{cap}/R_c sono stati al contempo determinati mediante misure FE-SEM come descritto nel Paragrafo 2.3. Per i nanowire selezionati i valori di h_s e h_{cap} sono risultati compresi rispettivamente negli intervalli 10–220 nm and 3–9 nm; conseguentemente, il rapporto h_s/R_c varia tra 0.32 e 5.40, mentre $h_{cap}/R_c \approx 0.10$. La Figura 4 riporta l’energia dei picchi di emissione eccitonica a 7K del GaAs in funzione del rapporto h_s/R_c ; si osservi che l’energia del picco si sposta a più bassa energia all’aumentare del rapporto h_s/R_c . Le cur-

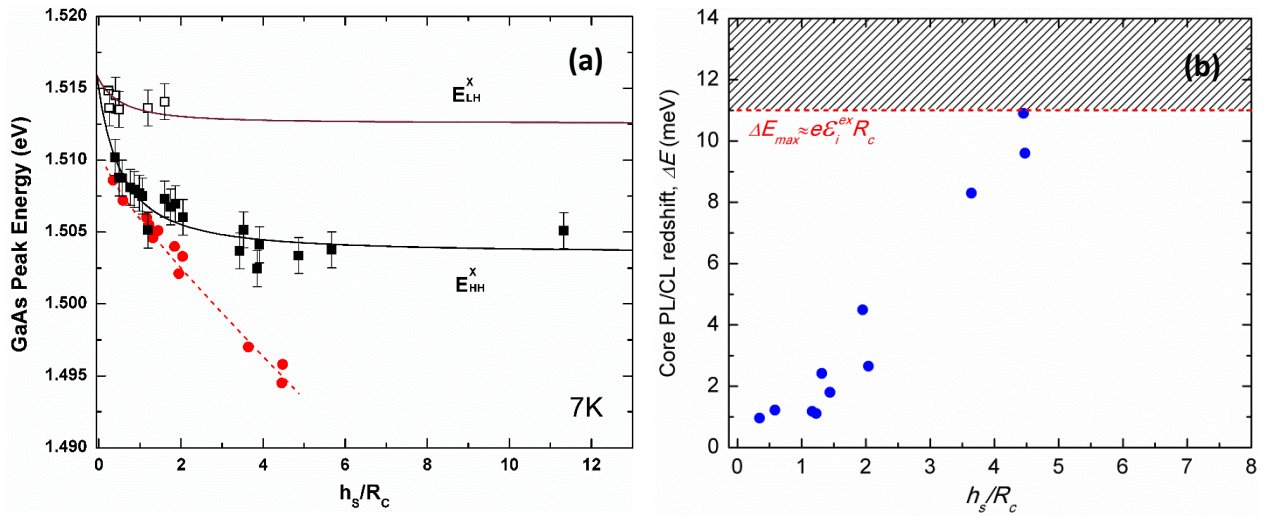


Figura 4. (a) Energia del picco di emissione del *core* di GaAs in nanowire *core-shell* GaAs-AlGaAs misurato a 7K mediante CL (■, □) e PL (●) in funzione di h_s/R_c . Le curve continue rappresentano i valori di *best-fit* dei dati di CL con l'andamento atteso per eccitoni LH e HH in nanowire con *strain* elastico assiale descritto dall'eq. (5). I parametri di *best-fit* – energia dell'eccitone libero per GaAs free-standing (E_{ex}) e *mismatch* reticolare f_{7K} tra GaAs e AlGaAs – sono riportati nel testo. (b) *Red-shift* in energia del picco di emissione di *core* negli spettri di PL rispetto agli spettri di CL in funzione di h_s/R_c .

ve continue in Figura 4 rappresentano il *best-fit* dei dati sperimentali con l'andamento teorico atteso per le posizioni in energia dell'eccitone da buche pesanti (*heavy-hole*, HH) e da buche leggere (*light-hole*, LH), calcolato sulla base dello *strain* assiale ϵ_{zz} del nanowire secondo l'eq. (5); nel *fit* sono stati utilizzati come parametri liberi l'energia dell'eccitone per GaAs *free-standing* (E_{ex}) ed il *mismatch* reticolare f_{7K} tra GaAs e AlGaAs, ottenendo i valori di *best-fit* $E_{ex} = (1.516 \pm 0.001)$ eV e $f_{7K} = (1.53 \pm 0.18) \times 10^{-3}$. Il valore ottenuto per E_{ex} coincide, entro gli errori sperimentali, con quello atteso per eccitoni liberi in GaAs bulk [21], mentre f_{7K} ha il corretto ordine di grandezza per il *mismatch* reticolare del sistema GaAs-Al_{0.33}Ga_{0.67}As. Le curve teoriche riproducono bene l'andamento dei punti sperimentali con l'aumento del rapporto h_s/R_c e consentono di discriminare tra l'emissione dovuta agli eccitoni LH (a più alta energia e poco sensibile allo *strain*) da quelli HH (a più bassa energia). L'eq. (5) indica inoltre che f_{7K} rappresenta anche il massimo valore di *strain* assiale nel nanowire, atteso per *shell* di AlGaAs molto spesse o diametri di *core* molto piccoli ($h_s/R_c > 3$). Comunque, i valori di *mismatch* ottenuti e gli spessori delle *shell* in gioco sono tali da non indurre rilassamento plastico nella nanostruttura: si può dunque assumere che l'interfaccia GaAs/AlGaAs sia sostanzialmente coerente.

2.6 Effetto dei campi elettrici all'etero-interfaccia core-shell GaAs/AlGaAs

In Figura 4(a) è riportata, per confronto con i dati di CL, l'energia di picco dell'emissione eccitonica del *core* di GaAs ottenuta da spettri di PL misurati per *array* densi di nanowire *core-shell* ancora sul substrato di crescita [18]. In questo caso, i valori dei rapporti h_s/R_c sono stati determinati a partire da osservazioni FE-SEM di nanowire nella stessa zona delle misure di PL. Si osserva che l'energia dell'eccitone nelle misure di PL è sistematicamente al di sotto della corrispondente emissione di CL (curve calcolate per HH) ed aumenta con il rapporto h_s/R_c dei nanowire. Il *red-shift* risultante è mostrato in Figura 4(b) e può essere attribuito alla presenza di campi elettrici (effetto Stark) associati alla presenza di una carica spaziale all'interfaccia *core-shell*, quest'ultima dovuta al drogaggio non-intenzionale (da accettori Carbonio nel *core* di GaAs e donori Silicio nella *shell* di AlGaAs – Figura 5(a)) durante il processo di sintesi MOVPE. E' interessante notare che il massimo *red-shift* osservato è pari a 11 meV per nanowire con $h_s/R_c \approx 4.5$, mentre l'emissione eccitonica scompare del tutto per valori di h_s/R_c superiori. Il campo di ionizzazione dell'eccitone in GaAs bulk è stimato dell'ordine di $\mathcal{E}_i = 3.5$ kV/cm; prendendo $R_c \approx 30$ nm come raggio medio del *core*, il massimo *red-shift* atteso per l'eccitone prima della sua ionizzazione è proprio pari a $e\mathcal{E}_i R_c \approx 11$ meV.

In Fig. 5(b) è mostrato l'allineamento delle bande elettroniche in una etero-struttura GaAs-AlGaAs ottenuto mediante calcoli auto-consistenti Schrödinger-Poisson, utilizzando il software di simulazione agli elementi finiti sviluppato da Snider [22,23]: nel diagramma la sequenza dei materiali, il diametro del *core* e

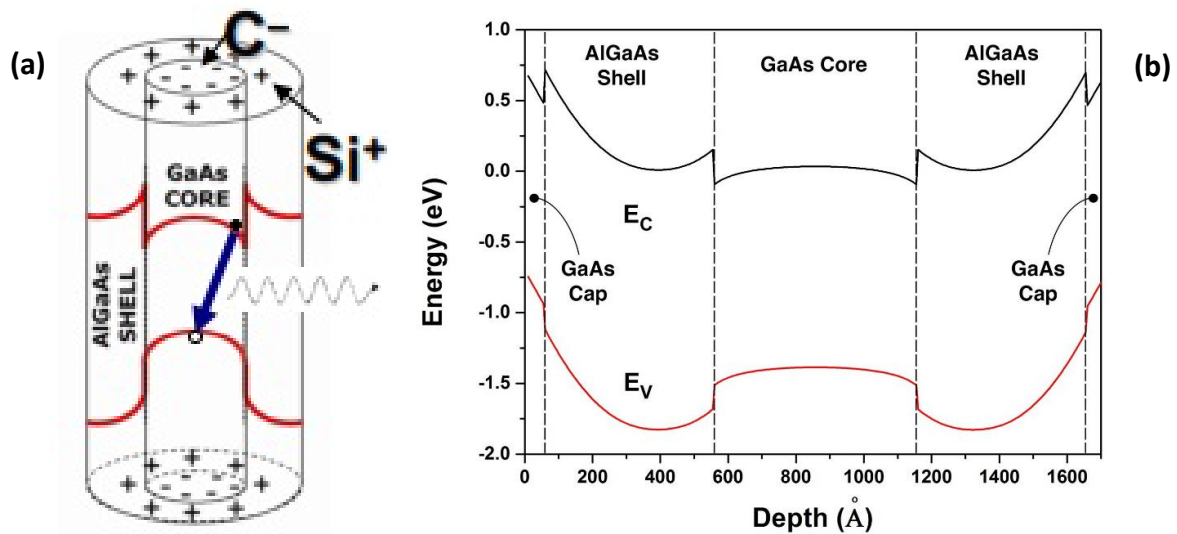


Figura 5. (a) Schema della carica spaziale dovuta a drogaggio non-intenzionale da C (nel core) e Si (nella shell) ed effetto del piegamento delle bande di conduzione e di valenza sul canale di ricombinazione elettrone-lacuna nel core; (b) simulazione agli elementi finiti mediante calcoli auto-consistenti Schrödinger-Poisson dell'allineamento di banda GaAs-AlGaAs nella direzione radiale del nanowire, assumendo $N_C=1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ nel core e nel cap layer, $N_{Si}=1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ nella shell.

la combinazione di spessori delle *shell* corrisponde a quella di un nanowire tra quelli di Figura 3, mentre la concentrazione di accettori nel *core* (e nel *cap layer*) e di donori nella *shell* è stata assunta rispettivamente, pari a $N_C=1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e $N_{Si}=1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. E' evidente che la compensazione elettrica degli accettori genera una carica spaziale all'interfaccia *core/shell* che piega le bande di conduzione e valenza del *core* e della *shell*, inducendo una localizzazione degli elettroni del *core* in prossimità dell' interfaccia GaAs/AlGaAs; ciò a sua volta riduce l'energia di ricombinazione elettrone-buca (canale eccitonico) nel GaAs proporzionalmente al piegamento delle bande.

Sono state infine, completate una serie preliminare di simulazioni auto-consistenti Schrödinger-Poisson in funzione della concentrazione di accettori (N_A) e donori (N_D) per diverse eterostrutture *core-shell* come in Figura 5(b), corrispondenti a valori di h_s/R_c nell'intervallo $0 < h_s/R_c < 5$; il piegamento delle bande elettroniche ottenuto è stato confrontato con i risultati dei valori sperimentali del *red-shift* eccitonico. L'analisi mostra che i dati in Fig. 4(b) possono essere spiegati assumendo che $N_A=7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ nel *core* di GaAs e $N_D \approx (1-2) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ nella *shell* di AlGaAs.

3 Conclusioni

L'attività di caratterizzazione fisica di materiali TE di tipo inorganico realizzata presso l'Università del Salento si è focalizzata prevalentemente sui materiali nano-strutturati e, in particolare, sullo studio delle proprietà morfologico-strutturali e radiative/elettroniche di nanowire *core-shell* a base di GaAs-AlGaAs sintetizzate mediante processi di auto-assemblaggio VLS con tecnologia MOVPE. In particolare, sono stati considerati *array* densi di nanowire di tipo *core-shell* e *core-multishell*, costituiti da un *core* centrale di GaAs (di diametri tipicamente intorno ai 60-70 nm e lunghezze di pochi micron) ed una o più *shell* di (Al)GaAs (da pochi nm fino a qualche decina di nm di spessore). Tali strutture sono di forte interesse per le applicazioni TE, come dimostrato da alcuni studi preliminari in letteratura [3,4].

Gli studi si sono concentrati sull'uso combinato di metodiche di caratterizzazione basate sulla microscopia elettronica a scansione ad alta risoluzione spaziale (FE-SEM) e la spettroscopia CL a bassa temperatura; ciò ha consentito (i) di correlare in modo quantitativo le dimensioni nanometriche e la struttura interna di questi nano-cristalli con le proprietà radiative ed elettroniche a livello del singolo nanowire, e (ii) di poter determinare le proprietà medie di tali nano-strutture all'interno dell'*array* e la loro variabilità statistica.

Lo studio quantitativo delle immagini FE-SEM ha permesso l'analisi statistica dettagliata dei nanowire, overosia la determinazione della distribuzione/dispersione delle loro dimensioni apparenti (lunghezza,

diametri, densità, ecc.), così come sintetizzati all'interno dell'*array*. E' stato possibile dimostrare che la tecnologia MOVPE consente di ottenere nanowire con dimensioni statisticamente poco disperse (entro un 25-30% del valore medio). I dati FE-SEM sono stati quindi, utilizzati all'interno di un modello di crescita da fase vapore di nanowire *multi-shell*, precedentemente sviluppato e validato dal gruppo di ricerca, per estrarre la struttura interna dei nanowire (ovverosia lo spessore delle singole *shell*), nonché le frazioni di volume del GaAs nell'*array* (comprese tipicamente nell'intervallo 0.5–2.0% per gli *array* qui studiati) rispetto al materiale bulk equivalente; tali dati sono indispensabili ai fini della futura modellazione della conducibilità elettrica e termica di materiali TE basati su *array* di nanowire.

Misure di spettroscopia CL a 7K hanno consentito per la prima volta nel campo di studiare lo spostamento (*red-shift*) dell'emissione eccitonica del *core* di GaAs nei nanowire in assenza di effetto Stark, ovverosia il solo contributo al *red-shift* causato dai campi di *strain* elastico presenti all'interno dei nanowire e dovuto al *mismatch* reticolare tra *shell* e *core*. Le misure hanno consentito di validare un modello di deformazione elastica assiale del nanowire e di comprenderne la variazione in funzione delle dimensioni caratteristiche (diametro del *core*, spessori delle *shell*) di ciascun nanowire; il confronto tra dati sperimentali e modello ha altresì consentito di determinare il valore del *mismatch* efficace ($f_{7K}=1.53 \times 10^{-3}$) tra il *core* di GaAs e la/*le shell* di (Al)GaAs, suggerendo che l'interfaccia *core/shell* rimanga in condizioni di coerenza reticolare anche per *shell* molto spesse.

Il confronto tra misure di CL e PL (queste ultime realizzate precedentemente dal gruppo di ricerca) ha consentito di verificare la presenza negli spettri di PL di un *red-shift* addizionale dell'emissione eccitonica del *core* di GaAs, quest'ultimo indotto da campi elettrici (effetto Stark) associati ad una carica spaziale presente all'interfaccia GaAs/AlGaAs; tale carica è probabilmente dovuta all'incorporazione di impurezze non-intenzionali nel *core* (accettori di Carbonio) e nella *shell* (donori di Silicio) durante il processo MOVPE. Il *red-shift* addizionale dipende dallo spessore della *shell* di AlGaAs e raggiunge un valore massimo di ca. 11 meV, oltre il quale l'eccitone del GaAs si ionizza. E' stato infine, realizzato una primo set di simulazioni quanto-meccanico mediante calcoli auto-consistenti Schrödinger-Poisson agli elementi finiti per stimare il *bending* delle bande elettroniche all'interfaccia *core-shell* in funzione della concentrazione di accettori (N_A) e donori (N_D). L'analisi mostra che il *red-shift* addizionale dell'eccitone può essere spiegato assumendo che $N_A=7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ nel *core* di GaAs e $N_D \approx (1-2) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ nella *shell* di AlGaAs.

I risultati sintetizzati nei due paragrafi precedenti evidenziano che il *core* di GaAs nei nanowire sintetizzati via MOVPE può essere un ottimo canale conduttivo (alta mobilità elettronica) per il trasporto di carica, ma che l'interfaccia *core-shell*, benché reticularmente coerente, può essere sede di campi elettrici che possono fare da *scattering* ai portatori di carica. Viceversa, una maggiore concentrazione di donori nella *shell* rispetto a quanto osservato nei nanowire qui studiati potrebbe portare alla formazione di un gas di elettroni bidimensionale (*two-dimensional electron gas*, 2DEG) all'interfaccia *core-shell* che agisca da canale di conduzione elettrica preferenziale lungo il nanowire. Questo tipo di approccio è stato già tentato per nanowire prodotti mediante MBE, realizzando etero-strutture a modulazione di drogaggio (*δ -doped*) con proprietà TE molto interessanti, sebbene ancora al livello di singolo nanowire [4]. La fabbricazione via MOVPE di questo tipo di nanostrutture è quindi, di grande interesse.

Il presente studio suggerisce che, in generale, la fabbricazione attraverso la tecnologia MOVPE di nanostrutture *core-(multi)shell* a base di GaAs-AlGaAs a modulazione di drogaggio ed in forma di *array* densi è possibile in modo controllato e può rappresentare una alternativa industrialmente scalabile e più conveniente rispetto alla sintesi via MBE per la realizzazione di materiali TE basati su semiconduttori III-V nano-strutturati.

4 Riferimenti bibliografici

1. A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard, J. R. Heath, "Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials", *Nature* 451 (2008) 168–171.
2. F. Léonard, E. Song, Q. Li, B. Swartzentruber, J. A. Martinez, G. T. Wang, "Simultaneous thermoelectric and optoelectronic characterization of individual nanowires", *Nano Lett.* 15 (2015) 8129–81351.

3. T. Juntunen, T. Koskinen, V. Khayrudinov, T. Haggren, H. Jiang, H. Lipsanen, I. Tittonen, "Thermal conductivity suppression in GaAs-AlAs core-shell nanowire arrays", *Nanoscale* 11 (2019) 20507-20513.
4. S. Fust, A. Faustmann, D. J. Carrad, J. Bissinger, B. Loitsch, M. Döblinger, J. Becker, G. Abstreiter, J. J. Finley, G. Koblmüller, "Quantum-confinement-enhanced thermoelectric properties in modulation-doped GaAs-AlGaAs core-shell nanowires", *Adv. Mater.* 32 (2019) Article no. 1905458.
5. P. Tchoulfian, F. Donatini, F. Levy, B. Amstatt, A. Dussaigne, P. Ferret, E. Bustarret, J. Pernot, "Thermoelectric and micro-Raman measurements of carrier density and mobility in heavily Si-doped GaN wires", *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 202101.
6. S. Karg, P. Mensch, B. Gotsmann, H. Schmid, P. Das Kanungo,; H. Ghoneim, V. Schmidt, M. Bjork, V. Troncale, H. Riel, "Measurement of thermoelectric properties of single semiconductor nanowires", *J. Electron. Mater.* 42 (2013) 2409.
7. S. Elyamny, E. Dimaggio, S. Magagna, D. Narducci, G. Pennelli, "High power thermoelectric generator based on vertical silicon nanowires", *Nano Lett.* 20 (2020) 4748-4753.
8. S. Bux, R. Blair, P. Gogna, H. Lee, G. Chen, M. Dresselhaus R. Kaner, J. Fleurial, "Nanostructured bulk silicon as an effective thermoelectric material", *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2445-2452.
9. S. Barman, G. P. Srivastava, "Thermal conductivity of suspended GaAs nanostructures: Theoretical study", *Phys. Rev. B* 71 (2006) 205308.
10. J. Chen, G. Zhang, B. Li, "Impacts of atomistic coating on thermal conductivity of germanium nanowires", *Nano Lett.* 12 (2012) 2826-2832.
11. M. Fickenscher, T. Shi, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, C. Zheng, P. Miller, J. Etheridge, B. M. Wong, Q. Gao, S. Deshpande, H. H. Tan, and C. Jagadish, "Optical, structural, and numerical investigations of GaAs/AlGaAs core-multishell nanowire quantum well tubes", *Nano Lett.* 13 (2013) 1016-1022.
12. P. Prete, N. Lovergine, "Dilute nitride III-V nanowires for high-efficiency intermediate-band photovoltaic cells: Materials requirements, self-assembly methods and properties", *Progr. Cryst. Growth Character. Mater.* 66, Iss. 4 (2020) Article no. 100510.
13. P. Prete, F. Marzo, P. Paiano, N. Lovergine, G. Salviati, L. Lazzarini, T. Sekiguchi "Luminescence of GaAs/AlGaAs core-shell nanowires grown by MOVPE using tertiarybutylarsine", *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 5114-5118.
14. P. Paiano, P. Prete, N. Lovergine, A. M. Mancini, "Size and shape control of GaAs nanowires grown by metalorganic vapor phase epitaxy using tertiarybutylarsine", *J. Appl. Phys.* 100 (2006) Article no. 094305.
15. B. Chang, D. Zhao, "Direct assembly of nanowires by electron beam-induced dielectrophoresis", *Nanotechnol.* 32 (2021) Article no. 415602.
16. I. Miccoli, P. Prete, N. Lovergine, "Mass-transport driven growth dynamics of AlGaAs shells deposited around dense GaAs nanowires by metalorganic vapor phase epitaxy", *CrystEngComm* 17 (2015) 5998-6005.
17. P. Prete, D. Wolf, F. Marzo, N. Lovergine, "Nano-scale spectroscopic imaging of GaAs-AlGaAs quantum well tube nanowires: correlating luminescence with nanowire size and inner multi-shell structure", *Nanophotonics* 8 (2019) 1567-1577.
18. P. Prete, I. Miccoli, F. Marzo, N. Lovergine, "Built-in elastic strain and localization effects on GaAs luminescence of MOVPE-grown GaAs-AlGaAs core-shell nanowires", *Phys. Status Sol. RRL* 7 (2013) 874-877.
19. G. Chen, E. M. Gallo, J. Burger, B. Nabert, A. Cola, P. Prete, N. Lovergine, J. E. Spanier, "On direct-writing methods for electrically contacting GaAs and Ge nanowire devices", *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) Article no. 223107.
20. G. L. Bir, G. E. Pikus, "Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors" (1974), Wiley (New York).
21. J. Jimenez, J. W. Tomm, "Spectroscopic Analysis of Optoelectronic Semiconductors" (2016), Springer (New York, Berlin).

- 22.G. L. Snider, I.-H. Tan, E. L. Hu, "Electron states in mesa-etched one-dimensional quantum well wires", J. Appl. Phys. 68 (1990) 2849-2853.
- 23.I.-H. Tan, G. L. Snider, E. L. Hu, "A self-consistent solution of Schrödinger-Poisson equations using a non-uniform mesh", J. Appl. Phys. 68 (1990) 4071-4076.

5 Abbreviazioni ed acronimi

CL	catodoluminescenza (cathodoluminescence)
FE-SEM	microscopia elettronica a scansione con sorgente elettronica ad effetto di campo (<i>field-effect emission gun SEM</i>)
MBE	epitassia da fascio molecolare (<i>molecular beam epitaxy</i>)
MOVPE	epitassia da fase vapore mediante metallorganici (<i>metalorganic vapor phase epitaxy</i>)
NP	nanoparticella
PL	fotoluminescenza (<i>photoluminescence</i>)
VLS	meccanismo di auto-assemblaggio Vapore-Liquido-Solido

APPENDICE

Curriculum Scientifico del Gruppo di Lavoro:

Il gruppo di lavoro presso l'Università del Salento è costituito dal *Prof. Nicola Lovergine* (ORCID id: <https://orcid.org/0000-0003-0190-4899>), Responsabile Scientifico del gruppo e Professore Associato (S.S.D. FIS/03 – Fisica della Materia) presso il Dip. di Ingegneria dell'innovazione, la *Dott.ssa Paola Prete* (ORCID id: <https://orcid.org/0000-0002-4948-4718>), Ricercatore Senior nel settore Fisica della Materia presso l'Istituto di Microelettronica e Microsistemi del CNR (IMM-CNR), SS di Lecce, e dal *Ing. Fabio Marzo*, Funzionario Tecnico di Laboratorio, Cat. D, presso il Dip. di Ingegneria dell'innovazione. Il Gruppo opera all'interno del Lab. di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori (Lab. FTS) presso il Dip. di Ingegneria dell'Innovazione dell'Università.

Il gruppo ha oltre 29 anni di esperienza nel settore della Fisica e Tecnologia delle etero- e nano-strutture (*quantum well, quantum dot, nanofili, ecc.*) di semiconduttori composti (III-V e II-VI) per la nano-/optoelettronica, la fotonica, l'energia (fotovoltaico), i rivelatori di radiazione X/Gamma e la sensoristica. A partire dal 2005, il gruppo studia lo sviluppo di nano-dispositivi a semiconduttori, quali nano-LED, nano-laser e nano-foto-rivelatori. L'attività si concentra sulla caratterizzazione fisica (morfologico-strutturale, elettronica, ottica) e funzionale dei nano-materiali e nano-dispositivi in relazione alle modalità di fabbricazione/sintesi degli stessi, il ruolo dello strain e dei difetti (intrinseci ed estrinseci) in strutture a semiconduttore, nonché lo studio degli stati elettronici in etero- e nano-strutture a confinamento quantistico. Le attività tecnologiche riguardano la sintesi (crescita cristallina) delle suddette strutture con metodi di epitassia da fase vapore (VPE) ed in particolare, mediante VPE da metallorganici (MOVPE), nonché lo sviluppo ed applicazione di metodiche di nano-epitassia. Più di recente, l'attività di ricerca si è estesa alla settore dei materiali 2-dimensionali, quali grafene e materiali '*graphene-like*', sintetizzati mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD), ed all'epitassia van der Waals (vdWE) degli stessi.

Le competenze scientifico-tecnologiche specifiche riguardano:

- sintesi da fase vapore e la caratterizzazione di semiconduttori composti II-VI e di loro etero-strutture;
- sintesi da fase vapore e la caratterizzazione di semiconduttori composti III-V e di loro etero- strutture;
- crescita mediante metodi bottom-up (self-assembly) di nano-strutture;
- eteroepitassia di composti III-V su Si;
- sintesi via CVD di grafene ed epitassia vdWE di eterostrutture di materiali 2d;
- modelling dei processi di crescita (MO)VPE di etero- e nano-strutture a semiconduttore;
- caratterizzazione morfologica, strutturale, elettrica ed ottica di strutture epitassiali a semiconduttore mediante metodiche fisiche convenzionali (microscopia elettronica, diffrazione-X, fluorescenza-X, fotoluminescenza/riflettività, Raman, misure elettriche I-V/C-V e misure di effetto Hall);
- caratterizzazione alla nano-scala ed alla scala atomica mediante scansione di micro- e nano-sonde (catodoluminescenza, μ -Raman, microscopia a forza atomica, microscopia e spettroscopia *scanning tunnelling* in condizioni UHV, EBIC, ecc.);
- fabbricazione e caratterizzazione di nano-dispositivi a base di nanofili di composti III-V.

Lo sviluppo delle attività di ricerca ha richiesto il concomitante potenziamento delle infrastrutture di ricerca del Lab. FTS, con l'implementazione (negli anni 2007-2008) di un Laboratorio di Spettroscopia Ottica e di un Laboratorio di Diffrazione di Raggi-X, che affiancano le 'facility' di crescita VPE/MOVPE del gruppo di ricerca attualmente costituite di n. 3 reattori dedicati all'epitassia dei semiconduttori composti III-V e II-VI, oltre a diverse apparecchiature di supporto.

Nell'anno solare 2012 il gruppo ha ottenuto l'approvazione di n. 2 progetti infrastrutturali da parte del MIUR (Progetto "*Center for Sustainable Energy, Environment and Mobility (CSEEM)*"), PON - Ricerca e Competitività 2007-2013) e della Regione Puglia (Progetto *Rete di Laboratori Pubblici di Ricerca 'PHASHYN'* in associazione con IMM-CNR ed ENEA CR Brindisi) a seguito di Bandi competitivi per un valore complessivo di ca. 2.5 M€, che hanno consentito al gruppo di ricerca di completare la dotazione strumentale dedicata alla caratterizzazione dei nano-materiali e di dotarsi, tra l'altro, di un innovativo Laboratorio di Microscopia

a Scansione di Sonda in condizioni UHV (UHV-SPM) per la caratterizzazione elettrica/foto-elettrica e chimico-fisica avanzata (con risoluzione alla nano-scala) di nano-materiali e nano-dispositivi.

Nel corso degli anni il gruppo ha pubblicato complessivamente oltre 150 lavori scientifici su rivista internazionale 'peer-reviewed' ed atti di conferenze (<https://publons.com/researcher/1454595/nico-lovergine/>). Di seguito, un elenco delle pubblicazioni scientifiche su rivista internazionale *peer-reviewed* degli ultimi 5 anni:

- [1] D. Wolf, A. Lubk, P. Prete, N. Lovergine, H. Lichte, "3D mapping of nanoscale electric potentials in semiconductor structures with electron-holographic tomography", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016) 364004.
- [2] M. Scuderi, P. Prete, N. Lovergine, C. Spinella, G. Nicotra, "Effect of VLS and VS mechanisms during shell growth of GaAs/AlGaAs core-shell nanowires investigated by transmission electron microscopy", *Mater. Sci. Semic. Process.* 65 (2017) 108–112.
- [3] V. Di Carlo, P. Prete, V.B. Dubrovskii, Y. Berdnikov, N. Lovergine, "CdTe nanowires by Au-catalyzed metalorganic vapor phase epitaxy", *Nano Lett.* 17 (2017) 4075–4082.
- [4] E. Garratt, P. Prete, N. Lovergine, and B. Nikoobakht, "Observation and impact of a 'surface skin effect' on lateral growth of nanocrystals", *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 14845–14853.
- [5] D. Wolf, R. Hübner, T. Niermann, S. Sturm, P. Prete, N. Lovergine, B. Büchner, A. Lubk, "Three-dimensional composition and electric potential mapping of III-V core-multishell nanowires by correlative STEM and holographic tomography", *Nano Lett.* 18 (2018) 4777–4784.
- [6] I. Miccoli, P. Prete, N. Lovergine, "Shape, size evolution and nucleation mechanisms of GaAs nanoislands grown on (111)Si by low temperature metalorganic vapor phase epitaxy", *Cryst. Growth Des.* 19 (2019) 5523-5530.
- [7] P. Prete, D. Wolf, F. Marzo, N. Lovergine, "Nano-scale spectroscopic imaging of GaAs-AlGaAs quantum well tube nanowires: correlating luminescence with nanowire size and inner multi-shell structure", *Nanophotonics* 8 (2019) 1567–1577.
- [8] S. Bettini, R. Pagano, P. Semeraro, M. Ottolini, L. Salvatore, F. Marzo, N. Lovergine, G. Giancane, L. Valli, "SiO₂-Coated ZnO Nanoflakes Decorated with Ag Nanoparticles for Photocatalytic Water Oxidation", *Chemistry - A European Journal* 25 (2019) 14123-14132.
- [9] R. Pagano, M. Ottolini, F. Marzo, N. Lovergine, S. Bettini, G. Giancane, and L. Valli, "Visible light promoted porphyrin-based metal-organic adduct", *J. Porphyrins & Phthalocyanines* 24, Iss. 05n07 (2020) 758-764.
- [10] P. Semeraro, S. Bettini, S. Sawalha, S. Pal, A. Licciulli, F. Marzo, N. Lovergine, L. Valli, G. Giancane, "Photocatalytic degradation of tetracycline by ZnO/ γ -Fe₂O₃ paramagnetic nanocomposite material", *Nanomaterials* 10, Iss. 8 (2020) Article no. 1458.
- [11] P. Prete, N. Lovergine, "Dilute nitride III-V nanowires for high-efficiency intermediate-band photovoltaic cells: materials requirements, self-assembly methods and properties", *Progr. Cryst. Growth Character. Mater.* 66, Iss. 4 (2020) Article no. 100510.