

# InAs/GaAs 和 InAs/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs 纳米线异质结构的生长研究\*

叶显 黄辉<sup>†</sup> 任晓敏 郭经纬 黄永清 王琦 张霞

(北京邮电大学,信息光子学与光通信教育部重点实验室,北京 100876)

(2010年1月11日收到;2010年10月12日收到修改稿)

利用金辅助金属有机化学气相沉淀法(MOCVD)在GaAs(111)B衬底上分别制备了InAs/GaAs和InAs/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs(0≤x≤1)纳米线异质结构.实验结果显示,直接生长在GaAs纳米线上的InAs纳米线生长方向杂乱或者沿着GaAs纳米线侧壁向衬底方向生长,生长的含有In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As组分渐变缓冲段的InAs/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs三段式纳米线异质结构在轴向上串接生长而形成双异质结构.通过插入三元化合物In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As渐变缓冲段可以有效的克服界面能差异和晶格失配带来的负面影响,提高纳米线的晶体质量和生长可控性.

**关键词:** 纳米线异质结构, In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, 组分渐变缓冲层, 金属有机化学气相沉淀法

**PACS:** 61.46.Hk, 68.37.-d, 68.37.Lp

## 1. 引言

半导体纳米线结构在新一代电子器件和光电器件中有着巨大的应用前景<sup>[1-3]</sup>.在这些应用中,半导体纳米线材料的合成技术和控制生长方法对纳米线结构器件的发展有着举足轻重的作用,利用自下而上(bottom-up)外延生长的自支撑(free standing)纳米线具有更高的晶体质量、生长方向更易于控制、更易于集成<sup>[4-7]</sup>.近年来,应用气-液-固(VLS)金属有机化学气相沉淀法(MOCVD)生长的III-V族半导体纳米线、纳米线异质结构(如GaSb/GaAs, InGaP/GaAs, GaAs/InAs等)的生长特点和异质界面结构以及光学电学特性是当前研究热点之一<sup>[8-11]</sup>.纳米线结构可以在径向和轴向上同时有效容忍一定程度的应变,但是直径超过某一临界直径(在GaAs(111)B衬底上生长InP纳米线的典型临界直径为96nm,在Si(111)衬底上生长InAs纳米线的典型临界直径为26nm,在Si(111)衬底上生长InP纳米线的典型临界直径为36nm,InAs/GaAs的临界直径为44nm)<sup>[12,13]</sup>,纳米线的径向形变无法容

纳晶格失配位移,于是产生了晶体缺陷和残余应力,这导致纳米线的扭曲生长<sup>[13]</sup>.并且,晶格常数相差较大的纳米线轴向上串接不同晶格常数的材料时,由于晶格失配、界面能的不同等原因而导致纳米线生长方向改变<sup>[10,14]</sup>.

本文利用金辅助MOCVD法分别生长了InAs/GaAs和InAs/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs(0≤x≤1)纳米线异质结.对制备的纳米线异质结构进行了表征,并分析了生长和结构特点.

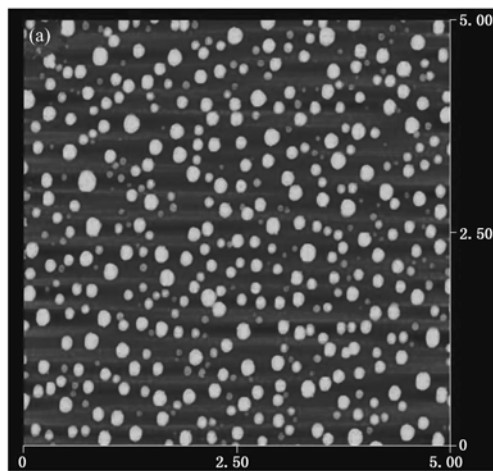
## 2. 实验

纳米线异质结构的制备采用低压金属有机化学气相沉淀法(Thomas Swan CCS-MOCVD)完成.三甲基镓(TMGa)、三甲基铟(TMIn)和砷烷(AsH<sub>3</sub>)分别作为III族和V族源,载气为H<sub>2</sub>,总流量为12L/min,反应室总压力为100Torr(1Torr=1.33322×10<sup>2</sup>Pa).先在GaAs(111)B衬底上磁控溅射一层约4nm厚的金薄膜.然后分别生长样品1<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>,其具体工艺流程如下:样品1<sup>#</sup>:把覆盖有4nm厚金薄膜的GaAs衬底放入MOCVD反应器中,在AsH<sub>3</sub>

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2010CB327600),“111”计划项目(批准号:B07005),国家高技术研究发展计划(批准号:2009AA03Z405,2009AA03Z417),中央高校基本科研业务费专项资金(批准号:BUPT2009RC0409, BUPT2009RC0410)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: huihuang@bupt.edu.cn

气氛下将温度升高到 650℃,原位退火 300 s 以形成 Au-Ga 合金颗粒作为催化剂,然后在 AsH<sub>3</sub> 气氛下冷却至 250℃. 样品 2#:把覆盖有 4 nm 厚金薄膜的 GaAs 衬底放入 MOCVD 反应器中,在 AsH<sub>3</sub> 气氛下将温度升高到 650℃,原位退火 300 s,然后在 AsH<sub>3</sub> 气氛下冷却至 470℃,待稳定后再将 AsH<sub>3</sub> 和 TMGa 切换进反应室生长 GaAs 纳米线,然后关闭 TMGa 源,在 AsH<sub>3</sub> 气氛下升温至 500℃,待稳定后再将 TMIn 切换进反应室生长 InAs 纳米线,外延生长 GaAs 和 InAs 纳米线的输入 V/Ⅲ 比分别为 70 和 140,生长时间分别为 100 s 和 120 s. 整个外延结构生长完毕后,在 AsH<sub>3</sub> 气氛下冷却至 250℃ 以保护生长的纳米线. 样品 3#:Au-Ga 合金颗粒形成步骤同样品 2#,然后在 AsH<sub>3</sub> 气氛下冷却至 470℃,待稳定后再将 TMGa 切换进反应室生长 GaAs 纳米线,输入 V/Ⅲ 比为 70,生长时间 400 s,然后在 AsH<sub>3</sub> 气氛下升温至 500℃,再将 TMIn 切换进反应室生长 InGaAs 纳米线,生长时间为 120 s,接着将 TMGa 源切换出反应室,保持 TMIn 和 AsH<sub>3</sub> 的 V/Ⅲ 比为 140 进行 InAs 纳米线的生长,生长时间为 300 s. 其中,在生长 InGaAs 纳米线段时, TMIn/(TMIn + TMGa) 的摩尔比由 0.01 线性增加到 0.99. 整个外延结构生长完毕后,需要在 AsH<sub>3</sub> 气氛下冷却至 250℃ 以下保护生长的纳米线.



利用原子力显微镜 (AFM) 对金薄膜高温退火形成的 Au-Ga 合金颗粒进行了颗粒分布和表面形貌表征. 纳米线异质结形貌、成份和晶体结构分别由场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM: JSM 5500) 和透射电子显微镜 (TEM, FEI-30) 来表征.

### 3. 实验结果与分析

图 1(a) 所示为样品 1# Au 薄膜退火形成的 Au-Ga 合金颗粒表面形貌的 AFM 显微镜图. 图 1(b) 所示为 Au-Ga 合金颗粒的直径分布统计图. 可以看到,溅射在 GaAs(111)B 上的 4 nm 厚的 Au 薄膜经过高温退火之后形成的 Au-Ga 合金颗粒的直径绝大多数落在 20 nm 至 200 nm 之间的范围内,不同直径的合金颗粒分散分布在衬底上,颗粒的密度大约是  $2.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ [15]. Au 薄膜在退火过程中, Au 原子与衬底中的 Ga 原子形成低共熔合金小岛,随后 Au-Ga 合金小岛的随机合并而形成直径离散分布的合金颗粒[16,17]. 在气-液-固 (VLS) 生长机理下,合金颗粒的大小、直径分布和密度对纳米线的生长起着重要的作用,纳米线只在被催化剂激活的表面生长,并且他们的直径也主要是由催化剂颗粒的直径决定[4,5]. 直径离散分布的催化剂合金颗粒有助于研究异质外延的临界直径和生长特点.

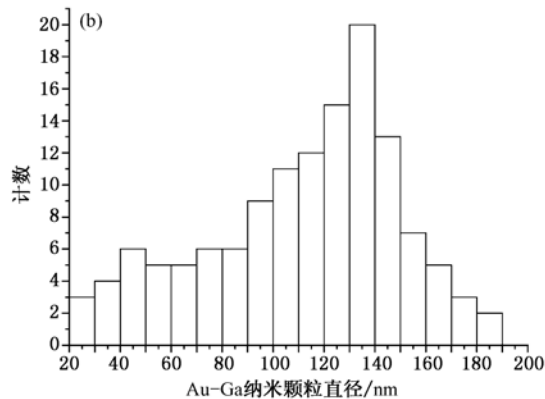


图 1 (a) Au-Ga 合金颗粒的 AFM 图像(扫描面积:  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ); (b) Au-Ga 合金颗粒直径分布统计图

图 2 所示为样品 2# InAs /GaAs 异质结纳米线的 SEM 像. 从图 2(a) 可以看出,生长的纳米线具有三角形柱状形貌,直径分布在 30 到 200 nm 之间,只有少数纳米线能看到催化剂颗粒在纳米线的顶端,大部分纳米线的催化剂颗粒沿着侧壁向衬底方向

生长或者扭曲生长(见图 2 箭头处). 从图 2(b) 可以看出,所生长的纳米线由两段组成,与衬底表面直接相连垂直生长的下部分约  $1 \mu\text{m}$ ,超过这个长度之后,纳米线生长出现异常,催化剂颗粒滑向纳米线的侧壁,并且沿着侧壁向衬底方向生长. 在之前

我们生长 GaAs 纳米线的实验中,生长温度为  $470^{\circ}\text{C}$ ,  $V/\text{III}$  比等于 70 的生长条件下, GaAs 纳米线的生长速率约  $10\text{ nm/s}$  [15,18,19], 由此推断,在衬底面上垂直生长的  $1\text{ }\mu\text{m}$  的纳米线段是 GaAs 纳米线. 既然之前我们生长的 GaAs 纳米线的 Au 催化剂一直保留在顶端 [19,20], 因此 InAs/GaAs 纳米线异质结这种奇怪的生长现象一定发生在 InAs 生长过程中. 这个现象与 Paladugu 等人报道的结果一致 [10]. 在 GaAs 纳米线上直接生长 InAs 纳米线, InAs 纳米线倾向于纤锌矿结构, 而 GaAs 纳米线倾向于闪锌矿结构, 由于 GaAs 与 InAs 材料的晶格失配较大 (6.7%), 在两者生长交界面处, 由晶格失配引起的失配应变沿着 InAs  $\langle 111 \rangle$  方向不会完全弛豫. 并且 Au/GaAs 的界面能比 Au/InAs 的界面能低, 导致

催化剂与 InAs 的接触面积最小化以保证系统能最低, 因此 InAs 会积累在 Au/GaAs 界面的一侧而形成一种楔形状生长界面, 导致 GaAs 纳米线上的 InAs 纳米线段向衬底方向生长或者扭曲生长 [10,21]. 另外, 从图 2(a), (b) 可以看到, 在 InAs-GaAs 交界面处, 纳米线的直径比催化剂颗粒的直径略大. 既然 GaAs 纳米线的生长是一个几乎可以忽略扩散影响的过程 [19,20], 那这种现象也一定发生在 InAs 生长过程中. 在生长 InAs 纳米线过程中, 催化剂颗粒向衬底方向滑动, 导致生长界面不稳定, 气相扩散 In 原子和从衬底或者侧壁扩散的 In 原子随催化剂的移动在纳米线侧壁沉积而导致 InAs-GaAs 交界面处 InAs 的沉积和径向生长.

图 3 所示为样品 3# InAs/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs 纳米

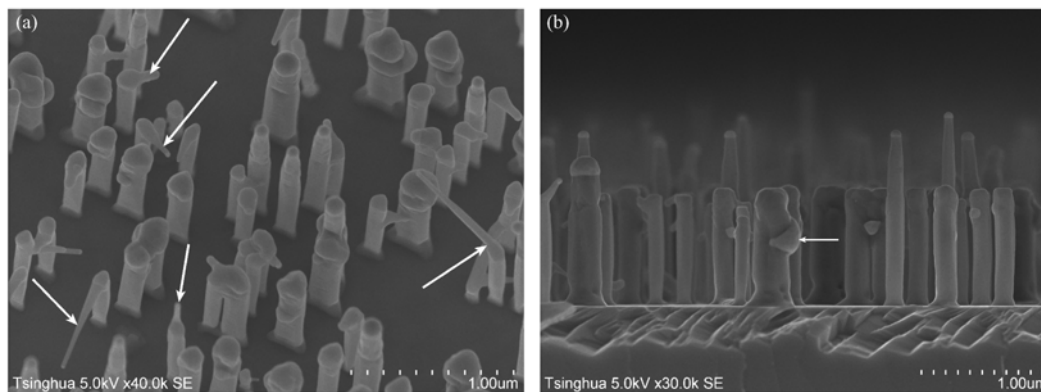


图 2 InAs/GaAs 纳米线 SEM 图像 (a) 倾角为  $20^{\circ}$  平面 SEM 图; (b) 截面 SEM 图

线异质结构的 SEM 像, 图 3(a) 是 SEM 平面观察图, 垂直于衬底平面生长的纳米线异质结构刮倒以观察形貌 (见图 3(a) 箭头处), 图 3(b) 是刮倒部分纳米线异质结构局部放大图. 从图 3(b) 可以看到, 所生长的纳米线由两段组成 (分界面见图 3(b) 箭头处), 总长度约为  $5.2\text{ }\mu\text{m}$ , 与衬底直接相连的下半部分纳米线段是 GaAs 纳米线部分, GaAs 纳米线部分的长度约为  $4\text{ }\mu\text{m}$ , 在靠近催化剂的上半部分是 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 和 InAs 纳米线段, 长度约为  $1.2\text{ }\mu\text{m}$ , 并且在两部分的串接部分直径比两端略大. 与图 2 所示的 GaAs 纳米线上直接生长 InAs 纳米线的形貌不同, 图 3 所示的纳米线串接生长在一起, 形成轴向双异质结构.

图 4(a) 是样品 3# 一根催化剂直径为  $125\text{ nm}$  的异质结构纳米线的高角度散射环形暗场的扫描透射电子显微图像 (HAADF STEM). 为了确定 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 缓冲段的确切位置、组分和结构, 应用 X 射线能量色散光谱仪 (EDX) 在纳米线径向和轴向

上进行了线扫描. 如图 4(a) 所示: 径向线扫描从 E 点开始, 到 F 点结束; 轴向 EDX 线扫描从 A 点开始, 到 D 点结束, 对应的元素组分分布分别如图 4(b), (c) 所示. 由图 4(b) 可以看出, 在径向上是“核/壳”结构, 其中 GaAs“核”的直径为  $125\text{ nm}$ , 而“壳”层厚度约为  $25\text{ nm}$ . 由图 4(c) 可以看出, 在 AD 线扫描区间内, 从 A 点开始扫描的  $300\text{ nm}$  范围的 I 区内, Ga, As, In 的摩尔比保持常数; 在长约  $175\text{ nm}$  的 II 区之间, As 原子摩尔比保持不变, 而 Ga 原子摩尔比线性减小, In 原子摩尔比线性增加; 在 III 区, Ga 原子几乎消失, 而 In 原子比例保持常数. 从图 4(c) 可以看出, II 区正是 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 组分渐变段, 在该部分纳米线生长中, In 的摩尔比逐渐增加, Ga 的摩尔比逐渐减小, 与生长过程中  $\text{TMIIn}/(\text{TMIIn} + \text{TMGa})$  的摩尔比线性增加相对应.

GaAs 纳米线的生长在一个相当低的温度下进行, 在 GaAs 衬底和侧壁上, 生长受动力学限制, 而催化剂可以减少生长过程的激活势垒, TMGa 几乎

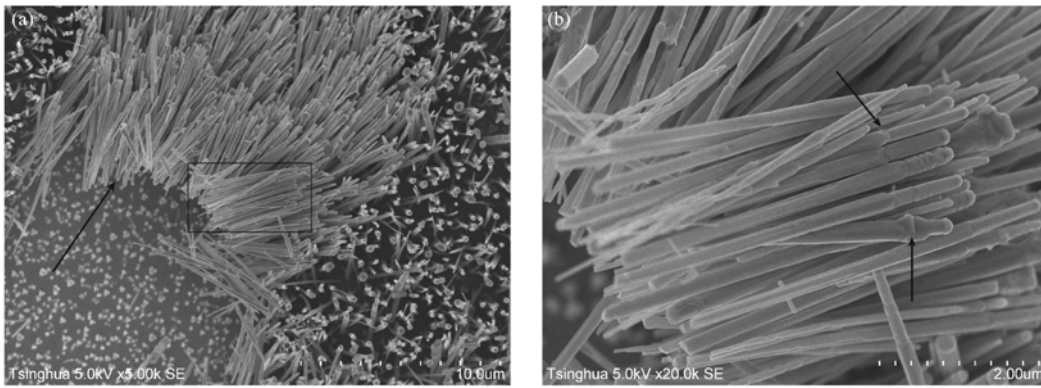


图3 InAs /In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/ GaAs 纳米线平面 SEM 图 (a) 低倍平面 SEM 图;(b) 局部放大图

只在 Au/vapor 界面选择性的裂解,因此 GaAs 纳米线部分的径向生长可以忽略<sup>[14,19,20]</sup>. 如图 4(b) 所示,既然 GaAs “核”径向生长可以忽略,那么“壳”层的形成一定发生在生长 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 和 InAs 生长过程中. 由图 4 可以看到,垂直生长的 InAs 纳米线的长度是约 1 μm,径向侧壁生长的 InAs “壳”层厚度为 25 nm,其生长速率分别 3.3 nm/s 和 0.1 nm/s. 生长 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 和 InAs 的过程中,TMIn 在催化剂与气态前躯体的界面裂解形成 In 原子溶解在 Au 液滴里

面,然后运输到生长界面;同时 TMIn 也在 GaAs 衬底和纳米线的侧壁裂解而形成吸附原子,这些吸附原子一部分扩散进入催化剂液滴然后输运到生长界面而贡献给了垂直生长,一部分在 GaAs 纳米线的侧壁形核而导致径向生长. 因此,对于 InAs 的纳米线轴向生长而言,其 In 原子来源于气相 In 原子、衬底和侧壁吸附原子扩散进入催化剂的 In 原子;而径向生长的“壳”层的生长所需的 In 原子全部由衬底和侧壁吸附原子提供,但是大部分从衬底和侧壁

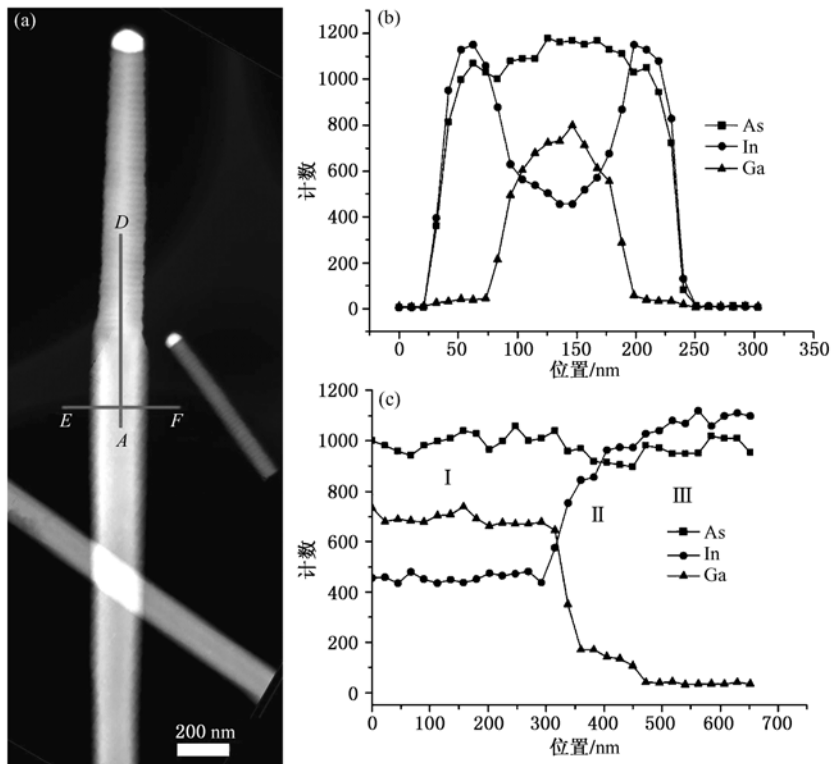


图4 高角度散射环形暗场的扫描透射电子显微图像与组分分布 (a) 高角度散射环形暗场的扫描透射电子显微图像;(b) 径向线扫描;(c) 轴向线扫描

扩散的吸附原子沿着纳米线侧壁向催化剂扩散而进入催化剂,最终形成轴向生长<sup>[14]</sup>. 因此导致其轴向和径向生长速率差异达 30 多倍.

在生长  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  组分渐变缓冲段时,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  纳米线段组分随着 In, Ga 摩尔比值的线性变化而变化. 在这个变化过程中,晶格常数随  $x$  的增加而线性增加,由晶格失配引起的应力随着晶格常数的线性变化而在径向和轴向上同时得到释放. 因此,组分线性变化的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  缓冲段可以有效的释放由 InAs 和 GaAs 晶格常数不同引起的失配应变. 在 GaAs 纳米线上生长 InGaAs 缓冲段的同时, Au/GaAs 界面不是突然跳变成 Au/InAs 界面,而是由 Au/GaAs 界面先变成 Au/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 界面,随着  $x$  由 0 线性增加到 1,最后形成 Au/InAs 界面,从而 InAs 的生长在 Au/InAs 界面上进行. 界面能的改变也是一个线性变化的过程,因此能有效的克服由于界面能不同而导致的生长方向混乱的现象.

## 4. 结 论

利用金辅助金属有机化学气相沉淀法在 GaAs (111) B 衬底制备了 InAs/GaAs 和 InAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs 纳米线异质结构. 在 GaAs 纳米线上直接生长 InAs 时, InAs 积累在 Au/GaAs 界面的一侧而形成一种楔形状生长界面,从而导致 GaAs 纳米线上的 InAs 段向衬底方向生长或者扭曲生长. 含有  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  缓冲段的 InAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs 纳米线异质结通过改变三元化合物  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  的 In 和 Ga 的摩尔比而线性改变晶格常数可以有效的克服界面能不同和晶格失配带来的负面影响. 通过插入  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  组分渐变缓冲段的方案可以解决纳米线轴向串接不同材料之间界面能差异和晶格失配所带来的问题,提高纳米线的晶体质量和生长可控性,同时形成的渐变双异质结构在未来光电子器件中有潜在的应用.

- [1] Huang Y, Duan X, Cui Y, Lathon L J, Kim K H, Lieber C M 2001 *Science* **294** 1313
- [2] Bryllert T, Wernersson L E, Lowgren T, Samuelson L 2006 *Nanotechnol.* **17** S227
- [3] Li Y, Qian F, Xiang J, Lieber C M 2006 *Mater. Today* **9** 18
- [4] Wagner R S, Ellis W C 1964 *Appl. Phys. Lett.* **4** 89
- [5] Givargizov E I 1975 *J. Cryst. Growth* **31** 20
- [6] Yan R X, Gargas D, Yang P D 2009 *Nat. Photonics* **3** 569
- [7] Joyce H J, Gao Q, Tan H H, Jagadish C, Kim Y, Fickenscher M A, Perera S, Hoang T B, Smith L M, Jackson H E, Yarrison-Rice J M, Zhang X, Zou J 2009 *Nano Lett.* **9** 695
- [8] Guo Y N, Zou J, Paladugu M, Wang H, Gao Q, Tan H H, Jagadish C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 231917
- [9] Svensson C P T, Mårtensson T, Tragårdh J, Larsson C, Rask M, Hessman D, Samuelson L, Ohlsson J 2008 *Nanotechnol.* **19** 305201
- [10] Paladugu M, Zou J, Guo Y N, Auchterlonie G J, Joyce H J, Gao Q, Tan H H, Jagadish C, Kim Y 2007 *Small* **4** 1873
- [11] Paladugu M, Zou J, Guo Y N, Zhang X, Kim Y, Joyce H J, Gao Q, Tan H H, Jagadish C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 101911
- [12] Cirlin G E, Dubrovskii V G, Soshnikov I P, Sibirev N V, Samsonenko Y B, Bouravlev A D, Harmand J C, Glas F 2009 *Phys. Status Solidi Rapid Re. Lett.* **3** 112
- [13] Chuang L C, Moewe M, Crankshaw S, Chase C, Kobayashi N P, Chang H C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 043115
- [14] Seifert W, Borgström M, Deppert K, Dick K A, Johansson J, Larsson M W, Mårtensson T, Sköld N, Svensson C P T, Wacaser B A, Wallenberg L R, Samuelson L 2004 *J. Cryst. Growth* **272** 211
- [15] Ye X, Huang H, Guo J W, Ren X M, Huang Y Q, Wang Q 2010 *Journal of Semiconductors* **31** 073001
- [16] Park H D, Prokes S M, Cammarata R C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 063110
- [17] Pugh J H, Williams R S 1986 *J. Mater. Res.* **1** 343
- [18] Ren X M, Huang H, Ye X, Yang Y S, Wang Q, Huang Y Q, Zhang X 2009 *17th International Symposium Nanostructures: Physics and Technology*, Belarus, Minsk, June 22—26 2009 p121
- [19] Huang H, Ren X M, Ye X, Guo J W, Wang Q, Yang Y S, Cai S W, Huang Y Q 2010 *Nano Lett.* **10** 64
- [20] Ye X, Huang H, Ren X M, Yang Y S, Guo J W, Huang Y Q, Wang Q 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 046101
- [21] Koguchi M, Kakibayashi H, Yazawa M, Hiruma K, Katsuyama T, 1992 *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1* **31** 2061

# Growths of InAs/GaAs and InAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs nanowire heterostructures\*

Ye Xian Huang Hui<sup>†</sup> Ren Xiao-Min Guo Jing-Wei Huang Yong-Qing Wang Qi Zhang Xia

(Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications (Ministry of Education),

Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

(Received 11 January 2010; revised manuscript received 12 October 2010)

## Abstract

InAs/GaAs and InAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs nanowire heterostructures are grown by metal organic chemical vapor deposition via Au-assistant vapor-liquid-solid mechanism. We find that the InAs nanowires grow directly on GaAs nanowires in a random way, or they grow along the sidewall of the GaAs nanowires, and that InAs nanowires grow vertically on GaAs nanowires by using an  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) buffer segment. It can be concluded that the influences of crystal lattice mismatch and difference in interfacial energy can be eliminated by inserting a ternary compound semiconductor buffer segment, thereby improving the crystal quality and the capability to control the growth of nanowire heterostructure.

**Keywords:** nanowire heterostructure,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , buffer segment, metal organic chemical vapor deposition

**PACS:** 61.46.Hk, 68.37.-d, 68.37.Lp

---

\* Project supported by the Basic Research on Compatible Heterogeneous Integration and Functional-Microstructure Assemblage for the Development of Novel Optoelectronic Devices (Grant No. 2010CB327600), the 111 Program of China (Grant No. B07005), the National High Technology R&D Program of China (Grant Nos. 2009AA03Z405, 2009AA03Z417), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant Nos. BUPT2009RC0409, BUPT2009RC0410).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: huihuang@bupt.edu.cn