

文章编号: 0253-2239(2010)s100107

# 温度对基于金辅助金属有机物化学气相沉积生长的 GaAs 纳米线影响

郭经纬 黄辉 叶显 任晓敏 蔡世伟 王伟 王琦 黄永清 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)

**摘要** 利用金辅助的金属有机物化学气相沉积法(MOCVD)在汽-液-固(VLS)生长机制下 GaAs (111) B 衬底上生长了 GaAs 纳米线。研究了三个生长温度(500 °C, 530 °C, 560 °C)对纳米线形貌及晶体质量的影响。在较低生长温度时,纳米线生长速率与纳米线直径无关,且纳米线上下直径分布均匀。随着温度的增高,纳米线成明显的圆锥状。当温度升高时,相对较粗的纳米线,长度缩短,这是因为在高温时 VLS 生长被抑制;对于相对较细的纳米线,长度是先减少后增大,这是由于在温度升高时 Ga 原子的扩散作用增大。温度的升高还导致了纳米线晶体质量的下降。低温时只有少量缺陷在相对较细的纳米线中出现;对于相对较粗的纳米线,其晶体结构为纯的闪锌矿结构。温度增高导致了 Au-Ga 合金纳米颗粒的不稳定,从而造成了缺陷的增加。

**关键词** 材料;纳米线;汽-液-固机制;砷化镓;金属有机物化学气相沉积

**中图分类号** O471.4; O782<sup>+</sup>.9; O784 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201030.s100107

## Effect of Growth Temperature on GaAs Nanowires Formed by Au-Assisted MOCVD

Guo Jingwei Huang Hui Ye Xian Ren Xiaomin Cai Shiwei  
Wang Wei Wang Qi Huang Yongqing Zhang Xia

(Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications Ministry of Education,  
Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

**Abstract** The effect of temperature on GaAs nanowires (NWs) growth is investigated. Three samples are grown on GaAs (111) B substrate by Au-assisted metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) using vapor-liquid-solid (VLS) mechanism at 500 °C, 530 °C and 560 °C, respectively. It is found that all samples are vertical to the substrate. Their length growth at low temperature are independent with their diameters, and the NWs are straight from base to top. The growth rate of thick NWs increase reversely with growth temperature. That is because the VLS mechanism growth is suppressed at high temperature. For thin NWs, the growth is induced by Ga atom diffusion at high temperature. The NWs growth at high temperature tapers. That ascribes to lateral growth on NWs sidewalls. It is revealed that crystalline structure of NWs grown at low temperature is pure zinc blende (ZB) and there is no defect in thick NWs. At high temperature, there are many defects in NWs, such as stacking faults and twins.

**Key words** materials; nanowires; vapor-liquid-solid mechanism; GaAs; metalorganic chemical vapor deposition

**OCIS codes** 160.2100; 160.4236; 160.6000; 180.5810

收稿日期: 2010-08-23; 收到修改稿日期: 2010-10-19

**基金项目**: 国家 973 计划(2010CB327600)、国家 863 计划(2009AA03Z405, 2009AA03Z417)、高等学校学科创新引智计划(B07005)、国际科技合作重点项目计划(2006DFB11110)、新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0736)、长江学者和创新团队发展计划(IRT0609)和中央高校基本科研业务费专项(BUPT2009RC0409, BUPT2009RC0410)资助课题。

**作者简介**: 郭经纬(1981—),男,博士研究生,主要从事半导体纳米线生长方面的研究。E-mail: guojingwei666@163.com

**导师简介**: 任晓敏(1958—),男,博士,教授,主要从事半导体材料生长及器件等方面的研究。E-mail: xmren@bupt.edu.cn

## 1 引 言

近年来,随着纳米科技的不断发展,人们加快了对半导体纳米线生长的研究。由于半导体纳米线特有的物理性质使其在纳米电子学,纳米光电子学以及生命科学中有着广泛的应用前景<sup>[1~3]</sup>。基于半导体纳米线的器件,如谐振隧道二极管<sup>[4]</sup>、发光二极管(LED)<sup>[5]</sup>、单电子三极管<sup>[6]</sup>、红外探测器<sup>[7]</sup>和半导体激光器<sup>[8]</sup>等均已实现。采用分子束外延(MBE)<sup>[9]</sup>、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)<sup>[10]</sup>,化学束外延(CBE)<sup>[11]</sup>等方法制备半导体纳米线已成为纳米技术领域研究热点。

实验中 GaAs 半导体纳米线是在 MOCVD 系统中利用金催化的汽-液-固(VLS)机制生长。VLS 生长机制是 20 世纪 70 年代发展起来的一种用于制备纳米线的生长技术,它借助于另一种熔融态的金属(如 Au, Fe, Ni 等)作为纳米线生长的催化剂<sup>[12,13]</sup>。首先,在 GaAs 衬底表面沉淀一层金薄膜。然后,在高温下退火,Au 原子与 Ga 原子形成 Au-Ga 合金纳米颗粒(ANP)。在生长温度下,ANP 为液态,向反应系统中连续通入含有 Ga 和 As 的前驱物,被还原了的 Ga 原子蒸汽就溶解在 ANP 中,这是因为 Ga 原子蒸汽直接沉积在衬底表面需要较高的激活能,而从气相转变成液相所需的激活能相对较低,且液相表面较粗糙能有效地吸附 Ga 原子蒸汽。当 ANP 中的 Ga 含量达到过饱和时,Ga 就在液固相界面沉积下来,与 As 原子形成化合物从而生长出固态的纳米线。纳米线的直径由 ANP 的直径决定。由于 GaAs 纳米线的生长对温度非常敏感,本文研究了不同生长温度对基于金辅助金属有机物化学气相沉积生长的 GaAs 纳米线影响,为 GaAs 基纳米线器件的制备打下基础。

## 2 实 验

实验是在压强为  $10^4$  Pa 的 Thomas Swan (CCS) MOCVD 系统中进行的。GaAs 纳米线的生长过程如图 1 所示。由于 GaAs 纳米线的生长方向为  $\langle 111 \rangle$ ,所以实验选用的衬底材料为 GaAs(111)B。实验中,III 族源和 V 族源分别为三甲基镓(TMGa)和砷烷( $\text{AsH}_3$ ),载气为氢气( $\text{H}_2$ )。

首先,在 GaAs (111)B 衬底磁控溅射一层 4 nm 厚的金薄膜。将镀有金膜的衬底置于 MOCVD 反应室中,在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  下, $\text{AsH}_3$  的气氛中退火形成 Au-Ga 合金纳米颗粒。生长温度分别为样品  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 、样品

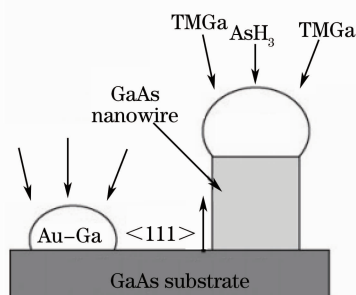


图 1 纳米线生长示意图

Fig. 1 Sketch of nanowires growth process

$2530\text{ }^\circ\text{C}$  以及样品  $3560\text{ }^\circ\text{C}$ , 生长时间均为 500 s, V/III 族比为 70, 在  $\text{AsH}_3$  的气氛中冷却至室温。

纳米线表面形貌观察采用 HITACHI 公司 S-5500 型场发射扫描电子显微镜(SEM), 结构分析采用的是 FEI TECNAI 公司 F30 型和 JEOL 公司 2100F 型场发射透射电子显微镜(TEM)。TEM 的样品制备是将长有纳米线的衬底放入酒精溶液中超声 2 min, 将超声的溶液滴入覆有碳膜的微栅铜网上烘干。

## 3 结果与讨论

图 2 为纳米线的扫描电镜图, 其中图 2(a)~(c) 为截面图, 图 2(d)~(f) 为倾斜了  $20^\circ$  的表面图, 所生长的纳米线绝大多数垂直于衬底表面。从图 2(a) 中可以看出, 样品 1 纳米线的长度为  $2.6\text{ }\mu\text{m}$ , 生长速率为  $5.2\text{ nm/s}$ , 纳米线从底到顶直径一致, 且纳米线的长度与直径无关, 长度基本一致。从图 2(b) 中可以看出, 样品 2 纳米线的长度与直径有关, 粗的纳米线(直径大于  $120\text{ nm}$ ) 长度为  $1.2\text{ }\mu\text{m}$ , 生长速率为  $2.4\text{ nm/s}$ , 细的纳米线(直径小于  $100\text{ nm}$ ) 长度为  $1.5\text{ }\mu\text{m}$ , 生长速率为  $3\text{ nm/s}$ , 且所有纳米线都成圆锥形, 即底部直径大于顶部直径。从图 2(c) 中可以看出, 样品 3 纳米线的长度与直径的关系更为明显, 粗的纳米线长度为  $1.1\text{ }\mu\text{m}$ , 生长速率为  $2.2\text{ nm/s}$ , 细的纳米线长度为  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ , 生长速率为  $5\text{ nm/s}$ , 所有纳米线圆锥形更为明显。从图 2(d)~(f) 可以看出, 纳米线的疏密程度是随着温度的增高越来越稀疏的, 样品 1 的纳米线最密, 样品 3 的纳米线最稀。所得的实验结果与 Hiruma 等<sup>[14]</sup> 和 Borgström 等<sup>[15]</sup> 的基本一致。

从图 2 可以得到, 随着温度的增高, 直径大的纳米线被抑制生长, 直径小的纳米线先被抑制生长随后被促进生长。这是因为温度低时, 纳米线的生长

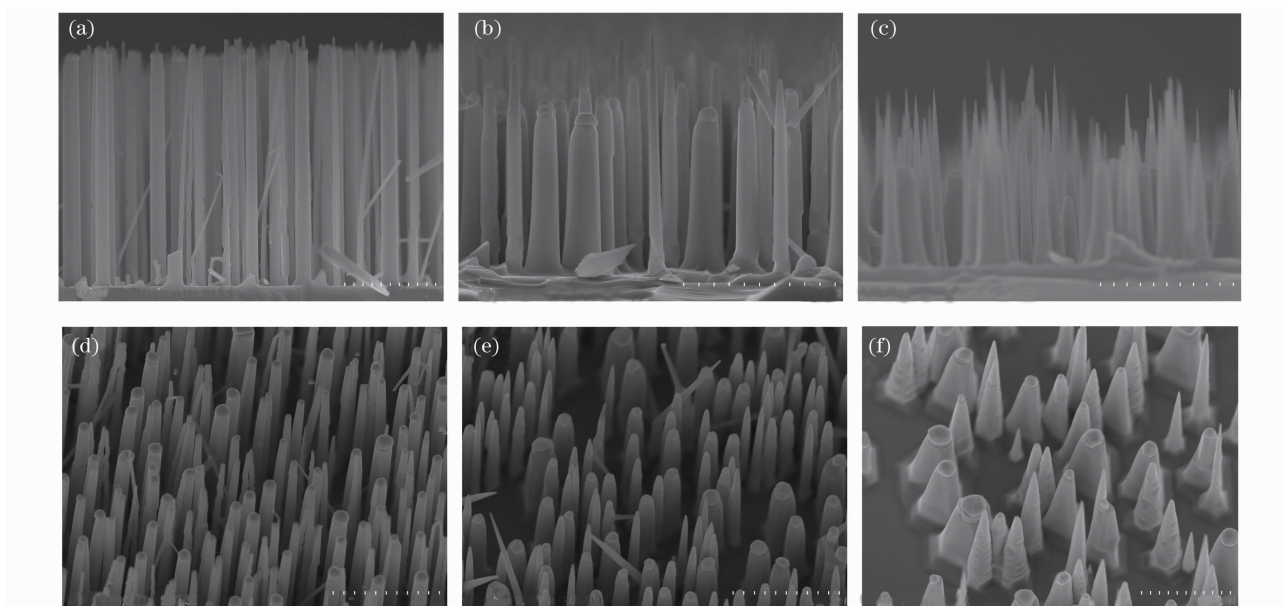


图 2 纳米线扫描电镜图。(a)样品 1 截面图,(b)样品 2 截面图,(c)样品 3 截面图,  
(d)样品 1 表面图,(e)样品 2 表面图,(f)样品 3 表面图

Fig. 2 SEM figures of as-grown nanowires. (a) cross view of sample 1, (b) cross view of sample 2,

(c) cross view of sample 3, (d) top view of sample 1, (e) top view of sample 2, (f) top view of sample 3

贡献来自于 TMGa 在金表面的裂解,没有 Ga 原子的扩散作用,即只有 VLS 模式生长。当温度高时 VLS 模式生长被抑制,Ga 原子的扩散效应引起的生长占主导地位,从而导致细的纳米线要比粗的纳米线生长的快。而形成圆锥形是因为在纳米线纵向生长的同时有横向的侧壁生长。低温时没有侧壁生长,随着温度的升高,侧壁生长变得明显,所以样品 3 的圆锥状最为明显。同样,温度对纳米线的分布造成了影响,这是由于温度的升高导致了 ANP 分布密度的变化。低温时 ANP 受温度影响较小不会二次合并,随着温度的增高,ANP 二次合并的几率增大,造成纳米线随温度的升高变的稀疏。

图 3 是纳米线的透射电镜图。图 3(a)为样品 1

中一根直径为 153 nm 的纳米线中间部分的高分辨透射图(HRTEM),电子束入射方向为 $\langle 0 -1 1 \rangle$ ,从图中可以看出纳米线的晶体结构为纯的闪锌矿结构,没有缺陷,对于整根纳米线从底到顶也是如此。图 3(a)中的插入图为该部分的选区电子衍射花样,从图中可以看出纳米线的生长方向为 $\langle -1 -1 -1 \rangle$ 。图 3(b)为样品 1 中一根直径为 75 nm 的纳米线,从图中可以清晰的发现存在有层错缺陷,但纳米线大部分的晶体质量是好的,缺陷只是在晶体少量存在。图 3(c)为样品 2 中的一根纳米线,从图中可以清楚的看出存在着很多缺陷。图 3(d)为样品 3 中的一根纳米线,缺陷非常多。从 TEM 结果中发现,随着温度的升高,纳米线的缺陷增多,出现层错及孪晶,晶体质量变差。这

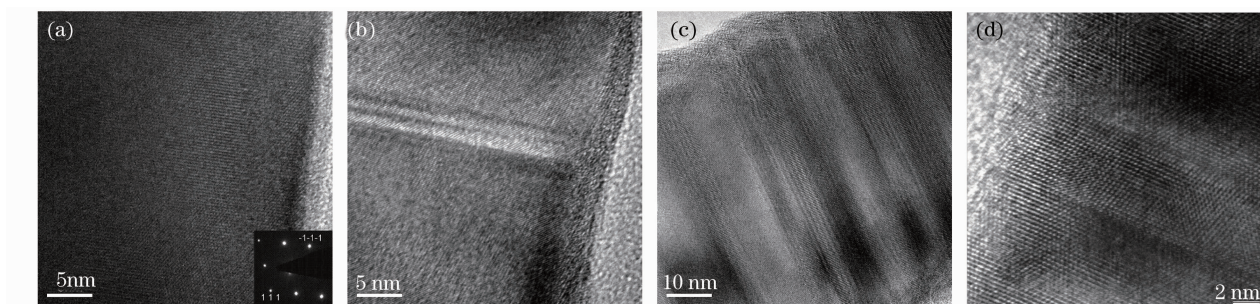


图 3 纳米线高分辨透射电镜图。样品 1 中直径为(a)153 nm, (b)75 nm 的纳米线,  
(c) 样品 2 中的纳米线, (d)样品 3 中的纳米线

Fig. 3 High-resolution TEM (HRTEM) figures of as-grown nanowires. one nanowire with diameter of (a) 153 nm,  
(b) 75 nm from sample 1, (c) one nanowire from sample 2, (d) one nanowire from sample 3

是因为,随着温度的升高 ANP 变得越来越不稳定,导致纳米线的生长产生很多的缺陷。相比之下,样品 1 的晶体质量最好,样品 3 的晶体质量最差。

## 4 结 论

利用金催化的 VLS 生长机制在 MOCVD 系统中成功的生长了 GaAs 纳米线,研究了生长温度对纳米线形貌及晶体结构的影响。从扫描电镜分析看,在较低温度时(500 °C)纳米线生长速率与纳米线直径无关,且此时的纳米线直径上下分布均匀,无明显圆锥形。随着温度的增高,纳米线成明显的圆锥状。纳米线的长度对温度的变化同样很敏感,对于相对较粗的纳米线而言,温度增高纳米线长度缩短,这是因为在高温时 VLS 生长被抑制;对于相对较细的纳米线,温度升高纳米线的长度是先减少后增大,这是由于在温度升高时 Ga 原子的扩散作用增大到占主导地位。从透射电镜分析看,温度的升高导致了纳米线晶体结构缺陷的增多。低温时只有少量缺陷在相对较细的纳米线中出现;对于相对较粗的纳米线,其晶体结构为纯的闪锌矿结构。温度增高导致了 ANP 的不稳定,从而造成了缺陷的增加。为了实现所有纳米线的无缺陷,可以在更低的生长温度下(500 °C 以下)生长。该研究为 GaAs 纳米线在纳米级电子及光电子器件方面的应用提供了一定的理论和实验基础。

## 参 考 文 献

- 1 X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal *et al.*. Single-nanowire electrically driven lasers [J]. *Nature*, 2003, **421** (6920): 241~245
- 2 H. Huang, X. Ren, X. Ye *et al.*. Growth of stacking-faults-free zinc blende GaAs nanowires on Si substrate by using AlGaAs/GaAs buffer layers [J]. *Nano Lett.*, 2010, **10**(1): 64~68
- 3 J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan *et al.*. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires [J]. *Science*, 2001, **293** (5534): 1455~1457
- 4 J. Wensorra, K. M. Indlekofer, M. I. Lepsa *et al.*. Resonant tunneling in nanocolumns improved by quantum collimation [J]. *Nano Lett.*, 2005, **5**(12): 2470~2475
- 5 F. Qian, S. Gradeak, Y. Li *et al.*. Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes [J]. *Nano Lett.*, 2005, **5**(11): 2287~2291
- 6 C. Thelander, T. Mårtensson, M. T. Björk *et al.*. Single-electron transistors in heterostructure nanowires [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(10): 2052~2054
- 7 H. Pettersson, J. Trägårdh, A. I. Persson *et al.*. Infrared photodetectors in heterostructure nanowires [J]. *Nano Lett.*, 2006, **6**(2): 229~232
- 8 M. H. Huang, S. Mao, H. Feick *et al.*. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, **292**(5523): 1897~1899
- 9 Z. H. Wu, X. Y. Mei, D. Kim *et al.*. Growth of Au-catalyzed ordered GaAs nanowire arrays by molecular-beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(27): 5177~5179
- 10 X. Ye, H. Huang, X. M. Ren *et al.*. Growth of pure zinc blende GaAs nanowires: effect of size and density of Au nanoparticles [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2010, **27**(4): 046101
- 11 B. J. Ohlsson, M. T. Björk, A. I. Persson *et al.*. Growth and characterization of GaAs and InAs nano-whiskers and InAs/GaAs heterostructures [J]. *Physica E*, 2002, **13**(2-4): 1126~1130
- 12 R. S. Wagner, W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **4**(5): 89~90
- 13 J. C. Harmand, M. Tcherynecheva, G. Patriarche *et al.*. GaAs nanowires formed by Au-assisted molecular beam epitaxy: effect of growth temperature [J]. *J. Cryst. Growth*, 2007, **301-302**: 853~856
- 14 K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi *et al.*. GaAs free-standing quantum-size wires [J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(5): 3162~3171
- 15 M. Borgström, K. Deppert, L. Samuelson *et al.*. Size- and shape-controlled GaAs nano-whiskers grown by MOVPE: a growth study [J]. *J. Cryst. Growth*, 2004, **260**(1-2): 18~22