

文章编号: 1000-7032(2010)05-0767-06

Si 衬底上 InP 纳米线的晶体结构和光学性质

于淑珍^{1,2}, 缪国庆¹, 金亿鑫¹, 张立功¹, 宋航¹,
蒋红¹, 黎大兵¹, 李志明¹, 孙晓娟¹

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用金属有机化学气相沉积技术, 利用自催化法, 在 Si(100)、(111) 衬底上成功生长了 InP 纳米线。利用扫描电镜观察样品表面, 在 Si(100)、(111) 衬底上生长的纳米线形貌相似, 纳米线面密度不同。利用 X 射线衍射和透射电镜研究纳米线的生长取向和晶体结构, 结果显示纳米线具有闪锌矿结构, 生长方向 $\langle 111 \rangle$, 并且具有层状孪晶结构。与 InP 体材料相比, 纳米线的光致发光峰位蓝移, 半峰全宽增大, 拉曼散射 TO 和 LO 峰向低波数频移, 频移随激发光功率减弱而减小。

关键词: InP 纳米线; 金属有机化学气相沉积

中图分类号: O472.3 PACS 78.67.-n 81.15.Gh PACC: 610Q, 7865K 文献标识码: A

1 引 言

为了把基于 III-V 族半导体纳米线的高性能的纳米器件, 例如发光器件^[1]、高速高频器件^[2-4]、单电子器件^[5,6]、垂直栅门场效应晶体管^[7]等与标准 Si 集成技术相整合, 迫切需要研究 III-V 族半导体纳米线在 Si 衬底上的生长特性及其纳米线的光电特性。近年来, 有关 Si 衬底上 III-V 族半导体纳米线的生长及其表征的研究已有不少报道^[8-10]。InP 是 III-V 族半导体中的一种重要材料, 其优良的光电特性适合研制高速、高频光电器件、红外光电器件等。常见的 InP 纳米线的制备技术有金属有机化学气相沉积^[8]、激光剥蚀法^[11]、化学束外延^[12]和分子束外延^[13]。这些方法制备的 InP 纳米线, 生长机理一般为气液-固 (V-L-S)。利用这种生长机理生长 InP 纳米线需要金属纳米颗粒作为催化剂, 如 Au, Ni, Fe 其中 Au 是最常用的催化剂。利用 Au 催化剂已经在 Si 衬底上生长各种 III-V 族半导体纳米线^[10,14-20]。但是, 催化剂法会把催化剂原子引入纳米线, 对纳米线的性质造成不可控的影响。Allen^[21]和 Oh^[22]利用扫描透射电子显微镜高角

环行暗场像在 Au 催化剂生长的纳米线中探测到了 Au 原子。为了消除催化剂金属对纳米线性质的影响, Novotny^[23]采用自催化法, 先在衬底上生长一层 In 纳米点, 再利用 In 纳米点作为生长点生长出了 InP 纳米线。

本文利用自催化法在 Si(111)、(100) 衬底上生长了 InP 纳米线, 并采用扫描电子显微镜、X 射线衍射、透射电子显微镜、光致发光、拉曼散射对 InP 纳米线的形貌、生长取向、晶体结构和光学性质进行了分析。光致发光 (PL) 激发光波长为 488 nm, 样品测试温度使用液氮封闭循环低温保持系统控制。室温下纳米线的拉曼散射光谱的激发光波长为 830 nm, 测试装置采用背散射配置。

2 实 验

InP 纳米线的生长是在具有水平式反应室的低压 MOCVD 系统上进行, 衬底由高频感应炉加热。生长过程中反应室压强为 10 kPa, 三甲基镓 (TMGa) 和磷烷 (PH₃) 分别作为 III 族、V 族源。衬底 Si(100)、(111) 分别用有机溶剂超声清洗, 去离子水冲洗干净, 再用高纯氮气吹干后放置在旋转石墨舟上。衬底温度升到 330 °C 时, 先通入

收稿日期: 2010-01-20 修订日期: 2010-06-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50972141, 50632060) 资助项目

作者简介: 于淑珍 (1982-), 女, 山东济宁人, 主要从事半导体光电子材料生长与结构的研究。

E-mail: emileys@163.com, Tel: (0431) 86176326

*: 通讯联系人; E-mail: miaoguo@cimp.ac.cn Tel: (0431) 84627073

TM In 在衬底上生长一层 In 纳米点, 然后保持衬底温度不变, TM In 和 PH₃ 同时通入, 生长 InP 纳米线。为了研究纳米线顶端颗粒随 PH₃ 量的变化, 一些样品在纳米线生长结束后切断 TM In 源, 继续通 PH₃ 保护样品降温至 250 °C。实验中 TM In 的流量保持不变, PH₃ 的流量由 TM In 的流量和 V/III 比决定。实验中所有 InP 纳米线生长时间均为 7 min, 而 In 纳米点的生长时间是变化的。

3 结果与讨论

图 1(a)和(c)分别是 Si(100)、(111)衬底上生长的 In 纳米点的 SEM 图像, In 纳米点的生长温度均为 330 °C, 生长时间 2 min。从图中可以看出大部分 In 纳米点沿垂直衬底方向对称, 成球形; 部分 In 纳米点沿垂直衬底方向不对称。In 纳米点的平均直径为 120 nm。实验中发现生长温度、TM In 的流量和 In 纳米点的生长时间都影响 In 纳米点的直径。生长温度升高、TM In 的流量增加、生长时间变长, 均可引起 In 纳米点直径变大, 并引起纳米线直径变大。图 1(b)和(d)是以 In 纳米点作为生长点生长的 InP 纳米线的 SEM 图像。纳米线生长温度 330 °C, 生长时间 7 min, 生长过程中 V/III 比保持 15 不变。从图 1(b)和(d)中可以看到纳米线与衬底成各种角度; 少数纳米线根部弯曲; 纳米线粗细均匀; 平均直径为 100 nm; 平均长度为 1 μm; Si 衬底晶向只影响纳米线的面密度。

Si 衬底和 III-V 族半导体材料在晶格常数、晶体结构和热膨胀系数等方面存在很大差异, 所以在 Si 衬底上外延生长 III-V 族半导体薄膜时, 薄膜超过临界层厚度后, 会释放应力, 形成各种缺陷。同样在 Si 衬底上生长 III-V 族纳米线也面临这些问题。不同的是, 由于纳米线直径很小, 在纳米线生长初期的几个原子层内, 应力完全释放^[24-25], 所以在 Si 衬底上生长的 III-V 族纳米线具有很高的晶体质量^[14, 16, 17]。但是, 纳米线的形貌却不是很好, 这可能是由 Si 衬底表面的氧化层引起的。利用稀释的 HF 腐蚀并钝化 Si 衬底表面可以改善所生长的纳米线的形貌^[16, 19, 20]。

图 1(b)和(d)显示纳米线顶端有球状端点, 金属 In 具有很低的熔点 (156.6 °C), 故在 330 °C 的生长温度条件下, In 纳米点为液相状态。在纳

米线生长初期, 气态源 TM I 和 PH₃ 同时通入反应室后, 通过质量运输和扩散作用, 到达衬底表面附近, 并发生热分解反应。其热分解出的 In 和 P 原子扩散进入 In 纳米点, 形成 In 和 P 原子的共熔体。

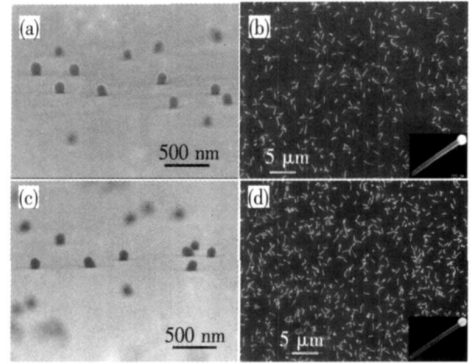


图 1 在 Si(100)、(111)衬底上生长的 In 纳米点和 InP 纳米线。(a) Si(100)衬底上 In 纳米点; (b) Si(100)衬底上 InP 纳米线; (c) Si(111)衬底上 In 纳米点; (d) Si(111)衬底上 InP 纳米线。

Fig 1 SEM images of In droplets and InP nanowires which were grown at Si(100) and Si(111). (a) In droplets grown on Si(100); (b) InP nanowires grown on Si(100); (c) In droplets grown on Si(111); (d) InP nanowires grown on Si(111).

当 P 达到过饱和时, In 和 P 原子结合成键, 并进入衬底 S 晶格点阵, 形成 InP, 由于 InP 的熔点为 1 070 °C, 比生长温度高很多, 所以形成 InP 晶体, 于是在衬底和 In 和 P 共熔体之间生长出纳米线, 这种生长过程的生长机理为气液固 (V-L-S) 机理。因此, InP 纳米线直径由最初的 In 纳米点直径决定。这一规律与 Au 催化剂颗粒的直径决定 InP 纳米线的直径一致^[26]。

图 2 是在 Si(100)衬底上生长的 InP 纳米线的 X 射线衍射谱。纳米线的生长温度 330 °C 和 370 °C, 生长时间 30 s, 纳米线生长时间 7 min, V/III 比为 30。图 2(c)中的纳米线生长结束后, 切断 TM I 源, 保持生长温度不变, 继续通 PH₃ 15 min 并用 PH₃ 保护衬底降温至 250 °C。图 2(a)和(b)中两个衍射峰分别标定为 InP(111)和 InP(220)。图 2(c)中四个衍射峰分别标定为 InP(111)、InP(200)、InP(220)和 InP(311)。

图 3 为图 2(b)和(c)样品的扫描电镜图像, 观察纳米线顶端颗粒形状, 分析 PH₃ 的量的差别, 我们可以分析出纳米线顶端颗粒由 InP 共熔

体凝固后的固体 [图 3 (b)] 变为 InP 晶体 [图 3 (d)]。因为, 纳米线生长结束后, 保持生长温度不变, 切断 TM I 源, 继续通 PH_3 15 min, 使纳米线生长源的 V/III 比由 30 增加至无穷大, 粗细均匀的纳米线生长环境中 P 原子的量突增, 破坏了纳米线的原有生长条件, 使 InP 共熔体快速生长成

颗粒状 InP 晶体。因此, 我们认为图 2 (a) 和 (b) 中 InP (220) 峰来自于纳米线顶端的 InP 共熔体凝固后的固体颗粒, 而图 2 (c) 中 InP (200)、InP (220) 和 InP (311) 峰来自于纳米线顶端的 InP 晶体颗粒。只有 InP (111) 峰来自于纳米线, 这一结论在后面的透射电镜和电子衍射测试中得到了验证。

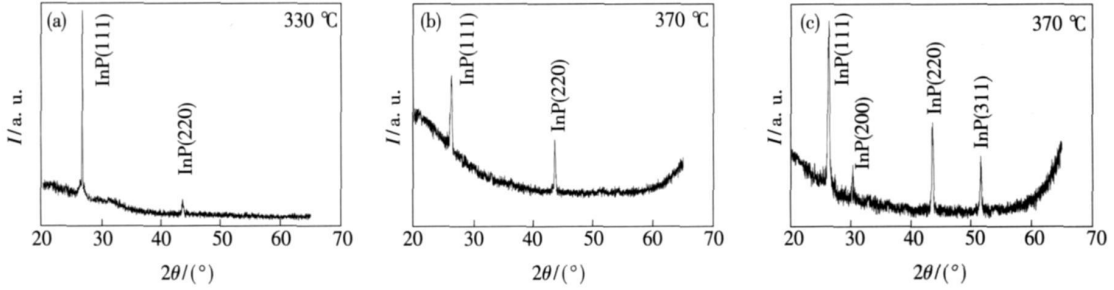


图 2 Si(100) 衬底上生长的 InP 纳米线的 X 射线衍射谱

Fig. 2 The X-ray diffraction patterns of the InP nanowires grown on Si(100)

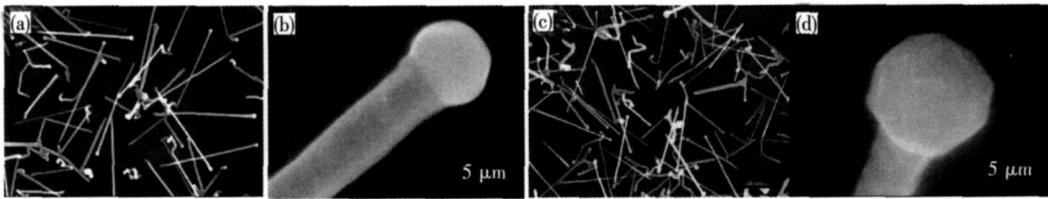


图 3 (a) 和 (b) 370 °C 生长的 InP 纳米线; (c) 和 (d) 370 °C 生长的 InP 纳米线, 纳米线生长结束后, 继续通 PH_3 15 min。

Fig. 3 Both (a) and (b) are InP nanowires grown at 370 °C and for 30 s; (c) and (d), InP nanowires grown at 370 °C.

After nanowire growth, we continue to supply PH_3 for 15 min.

图 4 (a) 是单根 InP 纳米线的透射电子显微镜 (TEM) 图像, 沿生长方向纳米线由明暗交替的层状结构组成, 这种结构是 III-V 族半导体纳米线最常见的结构^[24 25 27]。目前为止, 利用自催化法在 InP (111) A、(111) B、(110) 衬底上生长的 InP 纳米线均为这种结构^[28]。图 4 (b) 中电子衍射 (TED) 图像表明 InP 纳米线是单晶闪锌矿结构,

两套衍射斑点起源于相邻的层状闪锌矿结构, 即纳米线具有孪晶缺陷, 相邻两层闪锌矿结构相互转过 180° 的角度, 在两层闪锌矿之间形成一原子层纤维锌矿结构。

图 5 (a) 和 (b) 分别是掺 Fe: InP 晶体和 InP 纳米线的变温 PL 光谱。当测量温度从 80 K 升高到 300 K 时, 掺 Fe: InP 晶体发光峰从 1.413 eV 移到 1.349 eV, InP 纳米线发光峰从 1.425 eV 移到 1.379 eV。可见纳米线发光峰相对体材料晶体发生了蓝移。对于纳米材料, 当某一维度方向的尺寸小于体材料的激子波尔半径时, 在这一维度方向上就会具有量子尺寸效应。Wang 研究组^[29] 报道当 InP 纳米线的直径小于 20 nm 时, 发光峰才随着直径的减小发生蓝移。InP 体材料的激子波尔半径为 20 nm, 而图 4 样品纳米线的平均直径 35 nm, 所以 PL 峰位的蓝移不是由量子尺寸效应引起的。许多研究结果^[30 31] 表明: PL 峰位的蓝移是由纳米线的孪晶缺陷引起的。从图 5 中还可以看

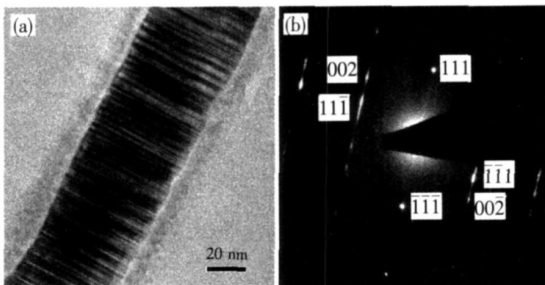


图 4 (a) Si(100) 衬底上生长的单根 InP 纳米线的 TEM 图像; (b) 纳米线的电子衍射图像。

Fig 4 (a) The TEM image of the single InP nanowire and (b) the corresponding TED pattern

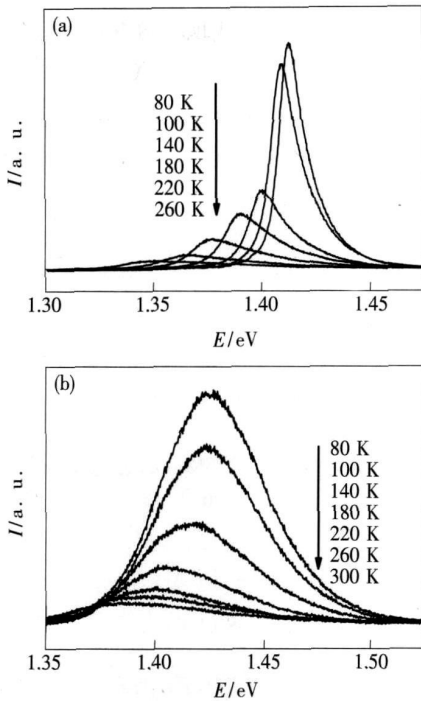


图 5 (a) 掺 Fe InP 晶体 PL 光谱; (b) Si(100) 衬底上生长的 InP 纳米线的 PL 光谱。

Fig 5 (a) Temperature dependent PL spectra of Fe doped InP substrate (b) Temperature dependent PL spectra of InP nanowires grown on Si(100).

到, 纳米线发光光谱的半峰全宽与 InP 晶体的发光光谱的半峰全宽相比, 明显展宽。我们认为这种展宽是由孪晶缺陷引起纳米线表面缺陷增加而引起的。

图 6 是 Si(100) 衬底上生长的 InP 纳米线的归一化拉曼散射光谱。光谱 A、B 和 C 的激发光功率分别为 25、2.5、0.125 mW。从图中可以看到

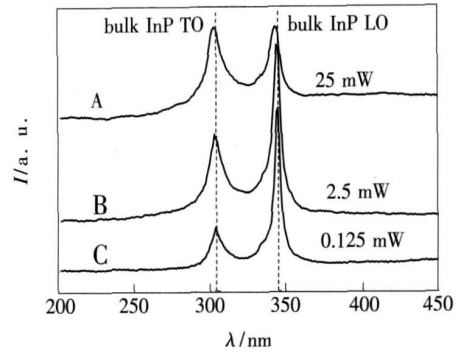


图 6 室温下 Si(100) 衬底上 InP 纳米线的变激发功率的拉曼光谱

Fig 6 Room-temperature Raman spectra of the InP nanowires grown on Si(100)

光谱 A、B 和 C 的横向光学模 (TO) 散射峰的位置分别为 302、302、303 cm^{-1} , 纵向光学模 (LO) 散射峰的位置分别为 343、344、345 cm^{-1} , 与室温下 InP 体材料的拉曼散射峰 303 cm^{-1} (TO) 和 345 cm^{-1} (LO) 相比, TO 峰位分别向低波数方向移动了 1、1、0 cm^{-1} , 而 LO 峰位分别向低波数方向移动了 2、1、0 cm^{-1} 。说明随着激发光功率的变化, 纳米线拉曼频移发生变化, 当功率减小到一定值 0.125 $\text{mW}/\mu\text{m}^2$ 时, 拉曼频移消失, 所以激光的热效应引起了纳米线拉曼频移。

4 结 论

利用金属有机化学气相沉积技术, 采用自催化法, 我们成功地在 Si(100)、(111) 衬底上生长出了 InP 纳米线, 并研究了 Si(100) 衬底上 InP 纳米线的生长取向、晶体结构和光学性质, 为制作 Si 基 InP 纳米线光电器件奠定了基础。

参 考 文 献:

- [1] Gudksen M S, Lathon L J, Wang J, *et al*. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics [J]. *Nature*, 2002, **415**(6872): 617-620
- [2] Dayeh S A, Applin D P R, Zhou X T, *et al*. High electron mobility InAs nanowire field-effect transistors [J]. *Small*, 2007, **3**(2): 326-332
- [3] Parkinson P, Lbyd Hughes J, Gao Q, *et al*. Transient terahertz conductivity of GaAs nanowires [J]. *Nano Lett*, 2007, **7**(7): 2162-2165
- [4] Logeeswaran V J, Sarkar A, Islam M S, *et al*. A 14-ps full-width at half-maximum high-speed photoconductor fabricated with intersecting InP nanowires on an amorphous surface [J]. *Appl Phys A: Mater Sci Process*, 2008, **91**(1): 1-5.
- [5] Kasai S, Hasegawa H. GaAs and InGaAs single electron hexagonal nanowire circuits based on binary decision diagram logic architecture [J]. *Physica E*, 2002, **13**(2-4): 925-929.
- [6] Thelander C, Martensson T, Bjork M T, *et al*. Single-electron transistors in heterostructure nanowires [J]. *Appl Phys*

- Lett*, 2003, **83**(10): 2052-2054
- [7] Bryllert T, W emesson L E, Frøberg L E, *et al* Vertical high mobility wrap gated InAs nanowire transistor [J]. *IEEE Electron Device Lett*, 2006, **27**(5): 323-325.
- [8] Roest A L, Verheijen M A, Wunnicke O, *et al* Position controlled epitaxial III-V nanowires on silicon [J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**(11): S271-S275.
- [9] Zhao Z, Yadavalli K, Hao Z, *et al* Direct integration of III-V compound semiconductor nanostructures on silicon by selective epitaxy [J]. *Nanotechnology*, 2009, **20**(3): 035304-1-7.
- [10] Tateno K, Hino H, Gotoh H, *et al* Vertical GaP nanowires arranged at atomic steps on Si(111) substrates [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **89**(3): 033114-1-3
- [11] Bakkers E P A M, Verheijen M A. Synthesis of InP nanotubes [J]. *J. Am. Chem. Soc*, 2003, **125**(12): 3440-3443
- [12] Poole P J, Lefebvre J, Fraser J. Spatially controlled, nanoparticle free growth of InP nanowires [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, **83**(10): 2055-2057.
- [13] Comet D M, Mazzetti V G M, LaPierre R R. Onset of stacking faults in InP nanowires grown by gas source molecular beam epitaxy [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(1): 013116-1-3
- [14] Watanabe Y, Hino H, Bhunia S, *et al* Site-controlled InP nanowires grown on patterned Si substrates [J]. *Physica E*, 2004, **24**(1-2): 133-137
- [15] Ihn S G, Song J I, Kim T W, *et al* Morphology- and orientation controlled gallium arsenide nanowires on silicon substrates [J]. *Nano Lett*, 2007, **7**(1): 39-44
- [16] Mrtensson T, Patrik C, Svensson T, *et al* Epitaxial III-V nanowires on silicon [J]. *Nano Lett*, 2004, **4**(10): 1987-1990
- [17] Tomikawa K, Motokisa J, Hara S, *et al* Control of InAs nanowire growth directions on Si [J]. *Nano Lett*, 2008, **8**(10): 3475-3480
- [18] Ihn S G, Song J I, Kim Y H, *et al* GaAs nanowires on Si substrates grown by a solid source molecular beam epitaxy [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **89**(5): 053106-1-3
- [19] Bao X Y, Soci C, Susac D, *et al* Heteroepitaxial growth of vertical GaAs nanowires on Si(111) substrates by metal organic chemical vapor deposition [J]. *Nano Lett*, 2008, **8**(11): 3755-3760
- [20] Detz H, Kang P, Andrews A M, *et al* Growth of one-dimensional III-V structures on Si nanowires and pre-treated planar Si surfaces [J]. *J. Cryst. Growth*, 2009, **311**(7): 1859-1862
- [21] Allen J E, Rhenesath E, Perea D E, *et al* High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires [J]. *Nat Nanotechnology*, 2008, **3**(3): 168-173.
- [22] Oh S H, Benthon K V, Molina S I, *et al* Point defect configurations of supersaturated Au atoms inside Si nanowires [J]. *Nano Lett*, 2008, **8**(4): 1016-1019.
- [23] Novotny C J, Yu P K L. Vertically aligned, catalyst free InP nanowires grown by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **87**(20): 203111-1-3
- [24] Bhunia S, Kawamura T, Fukawa S, *et al* Vapor-liquid-solid growth of vertically aligned InP nanowires by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **464-465**(1): 244-247.
- [25] Xu X, Wei W, Qiu X, *et al* Synthesis of InAs nanowires via a low-temperature solvothermal route [J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**(14): 3416-3420
- [26] Gudixsen M S, Wang J, Lieber C M. Synthetic control of the diameter and length of single crystal semiconductor nanowires [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**(19): 4062-40644
- [27] Hinuma K, Yazawa M, Katsuyama T, *et al* Growth and optical properties of nanometer scale GaAs and InAs whiskers [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(2): 447-462
- [28] Mattila M, Hakkarainen T, Jiang H, *et al* Effect of substrate orientation on the catalyst-free growth of InP nanowires [J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**(15): 155301-155304
- [29] Wang J, Gudixsen M S, Duan X, *et al* Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires [J]. *Science*, 2001, **293**(5534): 1455-1457
- [30] Woo R L, Xiao R, Kobayashi Y, *et al* Effect of twinning on the photoluminescence and photoelectrochemical properties of

indium phosphide nanowires grown on silicon(111) [J]. *Nano Lett.*, 2008, **8**(12): 4664-4669.

[31] Yu S Miao G, Jin Y, *et al* Growth and optical properties of catalyst-free InP nanowires on Si(100) substrates [J]. *Physica E*, 2010, **42**(5): 1540-1543

The Crystal Structure and Optical Properties of InP Nanowires Grown on Si Substrate

YU Shu-zhen^{1,2}, MIAO Guo-qing¹, JIN Yixin¹, ZHANG Ligong¹, SONG H ang¹,
JIANG Hong¹, LI Da-bing¹, LI Zhim ing¹, SUN Xiao-jian¹

(1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Self-catalyzed InP nanowires were grown on Si(100) and Si(111) substrates by metalorganic chemical vapor deposition. Morphology, crystal structure and optical properties of the nanowires were investigated. Using scanning electron microscope (SEM), we found that the morphology of the InP nanowires grown on Si(100) was similar with that of the InP nanowires grown on Si(111). The only difference between them was the density of the nanowires. Most nanowires are long and straight, the angles between the nanowires and the Si substrate are diverse. This was attributed to the native oxide on Si substrates. The X-ray diffraction results showed that two peaks of InP(111) and InP(220) was able to be seen in the spectra. Two more peaks of InP(200) and InP(311) were observed if we continue to supply PH₃ for 15 min after the nanowires growth for 7 min. The InP(220), InP(311), and InP(200) originated from InP crystal on the tip of the nanowires. Only the InP(111) originated from the InP nanowires. The transmission electron microscope (TEM) and transmission electron diffraction (TED) results showed that the nanowires exhibit zinc-blende (ZB) crystal structure; the main growth direction of the nanowires was $\langle 111 \rangle$; the nanowire has twin stacking faults. Temperature-dependent photoluminescence (PL) spectra of Fe-doped InP substrate and InP nanowires grown on Si(100) were measured in the ranges of 80 to 300 K. The PL peak at 1.425 eV for 80 K, for InP nanowires shifted to 1.379 eV at 300 K, while the PL peak energy of InP substrate was 1.413 eV and 1.349 eV, respectively. The reasons for the blue-shift of the nanowires could be the existence of twin stacking faults. Due to laser-induced heating, the TO and LO phonon peaks of the nanowires revealed downshift and asymmetric broadening compared with those of bulk InP at room temperature.

Key words InP, self-catalyzed, nanowire, MOCVD

CLC number O472.3

PACS 78.67.-n, 81.15.Gh

PACC 6100, 7865K

Document code A