材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.20250126001

Si衬底上立式AlSb纳米线分子束外延与表征

文炼均[1,2]，潘　东[2*]

（1. 重庆光电技术研究所，重庆 400060；2. 中国科学院半导体研究所
半导体芯片物理与技术全国重点实验室，北京 100083）

摘　要： 锑化铝（AlSb）因其优异的光电性能在高能粒子探测器、太阳能电池等领域具有重要应用前景。文章利用分子束外延技术，在Si衬底上制备了立式AlSb纳米线。研究发现，纳米线的外延生长无需外来金属催化剂辅助，制得的AlSb纳米线具有小的直径。生长温度和Ⅴ/Ⅲ束流比对纳米线形貌具有明显的调控效应；提高生长温度可提升纳米线的轴向生长速率。微结构分析表明，所得AlSb纳米线呈闪锌矿结构，易在空气中发生潮解反应。该研究为制备Si基集成的AlSb半导体提供了参考。

关键词： 半导体；纳米线；分子束外延；锑化铝；闪锌矿；潮解

中图分类号： TN304.2；O782　**文章编号：** 1001－5868(2025)03－0493－05

Growth of freestanding AlSb nanowires on Si substrates via molecular beam epitaxy and their characterization

WEN Lianjun[1,2], PAN Dong[2]

(1. Chongqing Optoelectronics Research Institute, Chongqing 400060, CHN; 2. State Key Laboratory of Semiconductor Physics and Chip Technologies, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, CHN)

Abstract: Aluminum antimonide (AlSb) shows broad application prospects in the fields ofhigh-energy particle detectors and solar cells because of its outstanding optoelectronic properties. Here, we report the growth of freestanding AlSb nanowires on Si substrates via molecular beam epitaxy. The epitaxial growth of AlSb nanowires does not require foreign metal catalysts, and the obtained freestanding nanowires have small diameters. In addition, the growth temperature and Ⅴ/Ⅲ flux ratios have an obvious effect on the morphology of the nanowires, and the axial growth rate of the nanowires can be improved by increasing the growth temperature. Results of detailed structural investigations confirm that the AlSb nanowires exhibit a zinc-blende phase and are easily susceptible to deliquescence in air. This paper presents a new method for synthesizing AlSb semiconductors on Si substrates.

Key words: semiconductors; nanowires; molecular beam epitaxy; aluminum antimonide; zinc-blende; deliquescence

0　引言

锑化铝（AlSb）是一种具有闪锌矿结构的Ⅲ-Ⅴ族半导体材料，室温下能隙为1.62 eV，该能带结构与可见光光谱匹配，可用作太阳能电池中的光吸收层，理论上光电转化效率可达27%[1]。同时，AlSb兼具较高载流子迁移率、高电阻率以及长载流子寿命等优点，被认为是研制室温高能粒子探测器的理

收稿日期：2025－01－26.
基金项目：国家自然科学基金项目（12374459，61974138）.
*通信作者：潘　东

想材料[2]。为了研制具有良好可靠性的高性能AlSb光电子器件,发展高质量半导体材料生长工艺十分重要。然而,Al易氧化且熔融AlSb半导体又易和坩埚材料发生反应,因此高质量AlSb半导体材料的可控制备尤为困难。如Allred等利用热处理技术制备的AlSb块体中存在大量Cu,C等非易挥发性杂质,这会降低器件性能[2-4]。解决此难题的常用策略是采用薄膜材料生长技术,该技术可以降低杂质浓度、提高晶体质量[5-8]。如Vaughan等利用分子束外延技术成功制备了闪锌矿结构的AlSb单晶薄膜,基于该材料研制的高能粒子器件成功探测到了α粒子[9]。尽管利用薄膜材料生长技术可提高AlSb薄膜的纯度,但AlSb薄膜与外延衬底(如Si和GaAs)之间存在较大的晶格失配和热失配等,导致外延薄膜中存在大量位错、层错等缺陷[9],影响器件的性能和可靠性。相较于平面型薄膜结构,立式纳米线是一种准一维的纳米结构,在外延生长时更容易释放晶格应力,可以显著降低材料中的缺陷密度。利用该技术,研究者已成功在Si衬底上制备了立式的高质量$InAs_{1-x}Sb_x$和$GaAs_{1-x}Sb_x$纳米线,并研制了高性能纳米线电子和光电子器件[10-15]。采用立式纳米线结构有望于实现高质量AlSb半导体材料的可控制备。

立式半导体纳米线的外延生长可分为外来金属催化和无外来金属催化生长两种方式。对于无外来金属催化生长方法,纳米线生长过程中不会引入外来金属,有利于制备高纯半导体纳米线。本文采用无外来金属催化生长方法,首次在Si衬底上制备了立式AlSb纳米线。通过对样品形貌分析研究,确定了AlSb纳米线的生长窗口。结构研究表明,AlSb纳米线为闪锌矿结构,易在空气中发生潮解反应。此研究为制备高质量AlSb纳米线提供了重要参考。

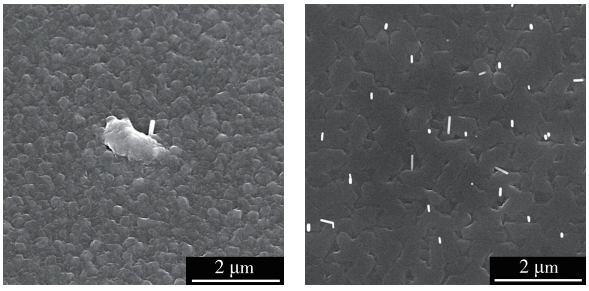
1 实验方法

利用VG V80H固态源分子束外延系统生长AlSb纳米线,商用p型Si(111)晶圆用作衬底。在生长纳米线之前,需要先对Si衬底进行预处理,具体操作方法如下:(1)将Si衬底浸入在H_2SO_4与H_2O_2(体积比为1∶4)的混合溶液中进行氧化处理;(2)将Si衬底浸入HF溶液中除去表面氧化层;(3)再次用H_2SO_4与H_2O_2的混合溶液对Si衬底进行氧化处理。实验在不同的生长温度和Ⅴ/Ⅲ束流比下进行。生长完成后,利用扫描电子显微镜(SEM,FEI NanoSEM 650)对样品进行形貌表征;利用透射电子显微镜(TEM,JEOL 2200)对AlSb纳米线进行结构表征。TEM配有X射线能谱仪(EDS),可以研究纳米线中的元素组成。

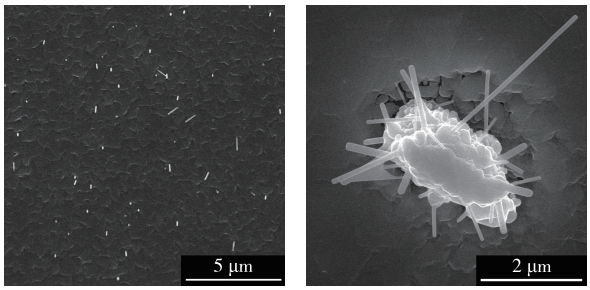
2 结果与讨论

2.1 生长温度对AlSb纳米线生长的影响

立式纳米线一般以气-液-固或气-固机制进行外延生长,生长温度对其可控生长有显著影响。图1给出了不同生长温度下制备的AlSb纳米线的SEM图像(Ⅴ/Ⅲ束流比为114,生长时间为3小时)。可以看出,纳米线生长对温度十分敏感,垂直纳米线的生长温度窗口较窄。如图1(a)所示,在较低的生长温度(590℃)下,AlSb半导体在Si(111)衬底表面上主要以岛状方式生长形成薄膜,很难获得立式AlSb纳米线。随着生长温度增加到610~630℃(图1(b)和(c)),衬底表面上可以观察到大量AlSb纳米线。同时,衬底表面上仍存在明显的伴生薄膜。AlSb纳米线与伴生薄膜之间存在竞争生长关系,因此伴生薄膜的存在通常不利于立式纳米线的外延生长,这可能是AlSb纳米线密度较低的原因。如图1(d)所示,当生长温度达到650℃时,具有超高纵横比的倾斜AlSb纳米线在合金岛上呈发射状生长。事实上,在无外来金属催化生长的GaSb纳米线中也报道过相似的结果[16-18]。在较高的生长温度下,由于奥斯瓦尔德熟化效应(Ostwald Ripening),Ⅲ族元素可以迅速汇聚形成大的催化剂纳米颗粒,随后以该催化剂和其他气相分子作为源材料,通过气-液-固生长机制使纳米线呈发射状生长。上述结果表明,生长温度对AlSb纳米线的外延生长具有显著影响,无需外来金属催化剂辅助可以成功制备出立式AlSb纳米线。



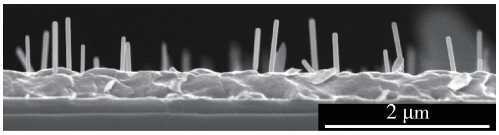
(a) 590℃ (b) 610℃



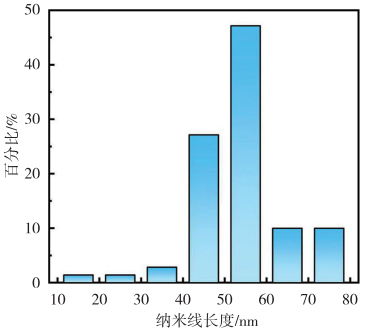
（c）630℃　　（d）650℃

图 1　不同生长温度下制备样品的SEM图像

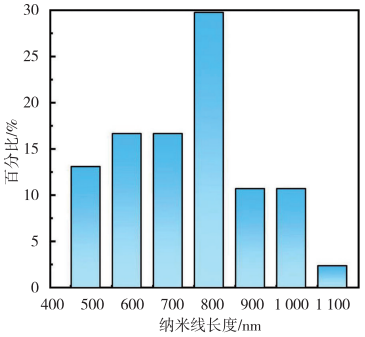
为了提取AlSb纳米线的形貌特征参数，利用SEM进一步对样品截面进行详细表征。图2(a)给出了610℃时制备的AlSb纳米线的截面SEM图像。可以清晰地看到，AlSb纳米线与薄膜共存于衬底表面，且大部分AlSb纳米线都垂直于衬底表面，即AlSb纳米线的生长方向为[111]方向。从图2(b)可以看到，AlSb纳米线具有小的直径，平均直径为(53.2±11.4) nm。纳米线长度分布范围广，平均长度为(736.4±157.8) nm(见图2(c))。



（a）610℃时制备的AlSb纳米线的截面SEM图像



（b）AlSb纳米线的直径统计分布图

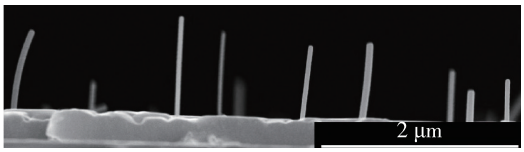


（c）AlSb纳米线的长度统计分布图

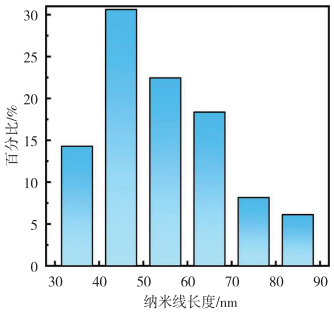
图 2　610℃时制备的AlSb纳米线的截面SEM图像、直径和长度统计分布图

经计算可以得出，AlSb纳米线与薄膜的平均生长速率分别为(4.1±0.9) nm/min和(1.9±0.1) nm/min。纳米线生长速率略高于薄膜生长速率，两者之间存在明显的竞争生长关系。AlSb纳米线较慢的生长速率可能与Sb的表面活性剂效应有关[10-12]。

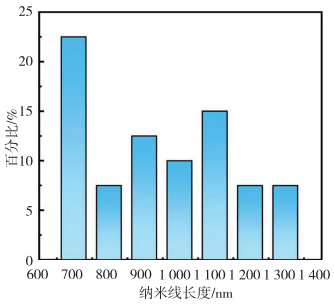
适当的增加生长温度可以增加Ⅲ族元素的扩散长度，从而增强纳米线轴向生长速率[13,15]。图3(a)给出了630℃时制备的AlSb纳米线截面SEM图像。可以看到，AlSb纳米线仍沿[111]方向生长，且具有小直径。如图3(b)和(c)所示，随着生长温度增加，纳米线直径没有显著变化(54.1±13.7) nm，但纳米线长度明显增加(862.4±243.0) nm。在该生长条件下，AlSb纳米线和薄膜的平均生长速率分别为(4.8±1.3) nm/min和(1.9±0.1) nm/min。这表明升高温度可以增强纳米线的轴向生长速率。



（a）630℃时制备的AlSb纳米线的截面SEM图像



（b）AlSb纳米线的直径统计分布图



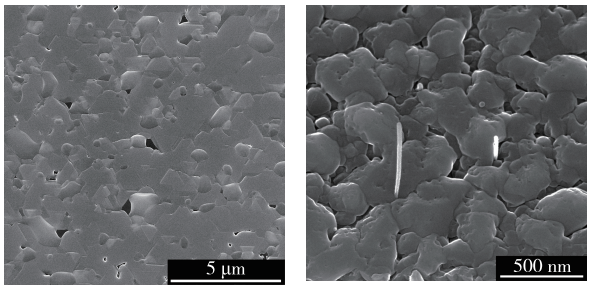
（c）AlSb纳米线的长度统计分布图

图 3　630℃时制备的AlSb纳米线的截面SEM图像、直径和长度统计分布图

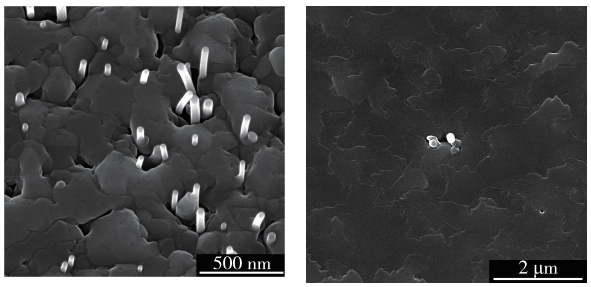
2.2　Ⅴ/Ⅲ束流比对AlSb纳米线生长的影响

对于立式纳米线，Ⅴ/Ⅲ束流比会影响吸附原子在衬底表面上的动力学过程，进而影响纳米线的

可控生长。图4给出了不同Ⅴ/Ⅲ束流比时制备的样品SEM图像(生长温度为620℃)。可以看出,立式AlSb纳米线的外延生长需要很高的Ⅴ/Ⅲ束流比。如图4(a)所示,当Ⅴ/Ⅲ束流比为70时,AlSb半导体在Si衬底表面上以岛状方式生长形成不连续薄膜。随Ⅴ/Ⅲ束流比增加到87,AlSb薄膜均匀性变差,同时衬底表面出现了立式AlSb纳米线(见图4(b))。当Ⅴ/Ⅲ束流比进一步增加到109时,立式AlSb纳米线密度明显增加(见图4(c))。另外,与图1相比,由于生长时间更短(1小时),可以清晰地看到AlSb纳米线生长在Si衬底上,而不是在薄膜上进行的二次生长[19]。当Ⅴ/Ⅲ束流比达到148时,衬底表面上没有观察到立式AlSb纳米线(见图4(d))。



(a) Ⅴ/Ⅲ约为70　(b) Ⅴ/Ⅲ约为87



(c) Ⅴ/Ⅲ约为109　(d) Ⅴ/Ⅲ约为148

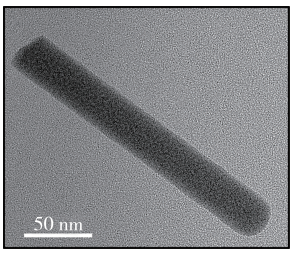
图4　不同Ⅴ/Ⅲ束流比时制备的样品的SEM图像

2.3　AlSb纳米线的晶体结构与潮解反应

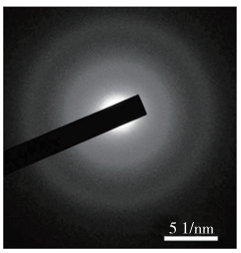
为了确定纳米线的微结构,利用TEM和EDS对其进行了详细表征。如图5(a)所示,与SEM结果一致,AlSb纳米线具有均匀的形貌和小的直径。从图5(b)可以看到,选区电子衍射(SAED)呈现出环状衍射花样,表现为非晶的结构特征。实际上,在部分纳米线样品中也观察到了多晶衍射斑点(见图5(c))。该衍射点对应的晶面间距约为0.34 nm,与AlSb的{111}晶面间距一致,即AlSb纳米线为闪锌矿晶体。AlSb纳米线表现出的这些晶体学特征可能与其在空气中发生的氧化反应或潮解反应有关。如图5(d)所示,除了Al和Sb的X射线特征峰外,纳米线中还存在明显的O的X射线特征峰。定量EDS结果表明,Al,Sb和O的原子百分比分别为25.15%,21.66%和53.19%。通常,氧化反应只发生在锑化物半导体材料表面[10-15],不会导致纳米线非晶化以及具有如此高的氧含量[20-23]。因此,潮解反应可能是导致AlSb纳米线具备上述晶体学特征的主要原因。AlSb在空气中的潮解反应过程如下[20]:

$$AlSb + 2H_2O \rightarrow AlSbO \cdot H_2O + H_2 \uparrow$$

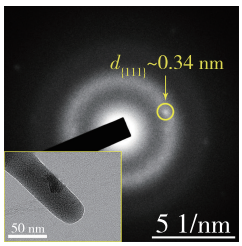
可以看到,Al,Sb和O的原子比和EDS结果一致,表明AlSb纳米线确实发生了潮解反应。对于立式纳米线,原位生长钝化壳层可以避免AlSb纳米线潮解[24]。



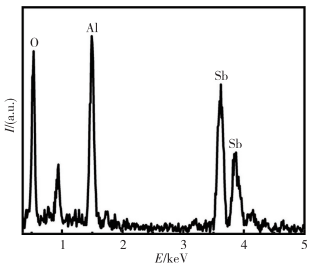
(a) AlSb纳米线的TEM图像



(b) AlSb纳米线的SAED花样



(c) 另一根AlSb纳米线的TEM图像和SAED花样



(d) 图(a)中AlSb纳米线的EDS能谱图

图5　利用TEM和EDS对纳米线微结构的详细表征

3　结论

本研究采用无外来金属催化方法,利用分子束外延技术首次在Si衬底上制备出了立式AlSb纳米线。研究发现,生长温度和Ⅴ/Ⅲ束流比对纳米线形貌具有显著影响,增加生长温度可提高纳米线轴向生长速率。微结构表征结果证实,闪锌矿结构的AlSb纳米线具有小的直径,易在空气中发生潮解反应。利用原位钝化技术有望解决AlSb纳米线的潮解问题。

参考文献:

[1] Fonash S J. Solar Cell Device Physics [M]. Amsterdam: Elsevier, 2010.

[2] Yee J H, Swierkowski S P, Sherohman J W. AlSb as a high-

energy photon detector[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1977, 24(4): 1962-1967.

[3] Allred W P, Mefferd W L, Willardson R K. The preparation and properties of aluminum antimonide[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1960, 107(2): 117-122.

[4] Lordi V, Åberg D, Erhart P, et al. First principles calculation of point defects and mobility degradation in bulk AlSb for radiation detection application[J]. Proc. SPIE, 2007: 67060O.

[5] Chang C A, Takaoka H, Chang L L, et al. Molecular beam epitaxy of AlSb[J]. Applied Physics Letters, 1982, 40(11): 983-985.

[6] 姚菲菲. 用于薄膜太阳电池的新型半导体薄膜[D]. 成都：四川大学, 2007.
Yao Feifei. The new semiconductor thin films used for thin film solar cells[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.

[7] Singh T, Bedi R K. Growth and properties of aluminium antimonide films produced by hot wall epitaxy on single-crystal KCl[J]. Thin Solid Films, 1998, 312(1/2): 111-115.

[8] Tang P, Li B, Feng L, et al. Structural, electrical and optical properties of AlSb thin films deposited by pulsed laser deposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 692: 22-25.

[9] Vaughan E I, Addamane S, Shima D M, et al. High-resistivity semi-insulating AlSb on GaAs substrates grown by molecular beam epitaxy[J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 45(4): 2025-2030.

[10] Wen L, Liu L, Liao D, et al. Silver-assisted growth of high-quality $InAs_{1-x}Sb_x$ nanowires by molecular-beam epitaxy[J]. Nanotechnology, 2020, 31(46): 465602.

[11] Wen L, Pan D, Liao D, et al. Foreign-catalyst-free GaSb nanowires directly grown on cleaved Si substrates by molecular-beam epitaxy[J]. Nanotechnology, 2020, 31(15): 155601.

[12] Wen L, Pan D, Liu L, et al. Large-composition-range pure-phase homogeneous $InAs_{1-x}Sb_x$ nanowires[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, 13(2): 598-605.

[13] Li L, Pan D, Xue Y, et al. Near full-composition-range high-quality $GaAs_{1-x}Sb_x$ nanowires grown by molecular-beam epitaxy[J]. Nano Letters, 2017, 17(2): 622-630.

[14] Yang Z X, Yip S, Li D, et al. Approaching the hole mobility limit of GaSb nanowires[J]. ACS Nano, 2015, 9(9): 9268-9275.

[15] Zhuo R, Wen L, Wang J, et al. Synthesis and optical properties of high-quality ultrathin homogeneous $GaAs_{1-x}Sb_x$ nanowires[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2024, 67(12): 127311.

[16] Kuczkowski A, Schulz S, Assenmacher W. Growth of GaSb whiskers by thermal decomposition of a single source precursor[J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11(12): 3241-3248.

[17] Schulz S, Schwartz M, Kuczkowski A, et al. Self-catalyzed growth of GaSb nanowires at low reaction temperatures[J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(9): 1475-1480.

[18] Burke R A, Weng X, Kuo M W, et al. Growth and characterization of unintentionally doped GaSb nanowires[J]. Journal of Electronic Materials, 2010, 39(4): 355-364.

[19] Liu L, Pan D, Wen L, et al. High-quality vertically aligned InAs nanowires grown by molecular-beam epitaxy using Ag-In alloy segregation[J]. Nanotechnology, 2023, 34(22): 225701.

[20] 贺剑雄, 武莉莉, 郑家贵, 等. AlSb多晶薄膜的制备及其潮解性研究[J]. 功能材料, 2010, 41(1): 173-176.
He Jianxiong, Wu Lili, Zheng Jiagui, et al. Prepare and deliquescence for AlSb polycrystalline films[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(1): 173-176.

[21] 夏庚培, 冯良桓, 武莉莉, 等. AlSb多晶薄膜物相结构的实验研究[J]. 计量与测试技术, 2011, 38(2): 4-5, 8.
Xia Gengpei, Feng Lianghuan, Wu Lili, et al. Experimental study on phase and structure of AlSb polycrystalline thin film[J]. Metrology & Measurement Technique, 2011, 38(2): 4-5, 8.

[22] 杜绍增, 方晨旭, 刘　婷, 等. Si(111)邻位面衬底上InSb薄膜的外延生长及其可见光电导特性[J]. 半导体光电, 2024, 45(5): 811-816.
Du Shaozeng, Fang Chenxu, Liu Ting, et al. Heteroepitaxial growth of InSb thin films on Si(111) vicinal substrates and their visible light photoconductive properties[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2024, 45(5): 811-816.

[23] Li H, Alradhi H, Jin Z, et al. Novel type-Ⅱ InAs/AlSb core-shell nanowires and their enhanced negative photocurrent for efficient photodetection[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(8): 1705382.

[24] Kindlund H, Zamani R R, Persson A R, et al. Kinetic engineering of wurtzite and zinc-blende AlSb shells on InAs nanowires[J]. Nano Letters, 2018, 18(9): 5775-5781.

作者简介：

文炼均(1995—)，男，重庆市人，博士，主要从事半导体材料外延与光电特性研究；

潘　东(1984—)，男，陕西省安康市人，博士，研究员，博士生导师，主要从事低维量子材料外延与输运性质研究。