

CHẾ TẠO THANH/ DÂY NANO BÁN DẪN InAs TRÊN ĐỂ Si (111) BẰNG PHƯƠNG PHÁP HƠI LỎNG RẮN (VLS)

GROWTH OF SEMICONDUCTOR INAS NANO WIRES/ RODS ON Si (111) SUBSTRATE
BY THE VAPOR LIQUID SOLID (VLS) METHOD

Trần Hữu Toàn¹, Nguyễn Tiến Đại^{2,3,*}, Vũ Thị Bích²,
Nguyễn Hải Lý², Nguyễn Thanh Bình⁴,
Nguyễn Cao Khang⁵, Nguyễn Bạch Hải⁶

DOI: <http://doi.org/10.57001/huih5804.2025.135>

TÓM TẮT

Dây/ thanh nano InAs được chế tạo thành công trên đế Si (111) bằng phương pháp hơi lỏng rắn (VLS) sử dụng xúc tác hạt nano Au. Đường kính của các thanh/ dây nano InAs từ vài chục nano đến vài trăm nano mọc thẳng đứng trên đế tại nhiệt độ 480°C, thời gian 30 phút, giúp tăng cường hiệu suất chuyển đổi quang - điện trong các linh kiện quang điện - điện tử. Dây/thanh nano InAs chỉ thể hiện các thành phần In, As và một lượng nhỏ Au xúc tác thông qua phổ nhiễu xạ phân tán năng lượng tia X (EDS), điều này chứng tỏ dây/ thanh chế tạo có độ tinh khiết cao. Cấu trúc tinh thể của InAs thể hiện pha lập phương tâm mặt (zinc-blende-ZB) được xác định thông qua phương pháp nhiễu xạ điện tử X-ray (XRD). Phổ phát xạ huỳnh quang tại nhiệt độ phòng của thanh/ dây nano InAs thể hiện sự không đối xứng với đỉnh huỳnh quang tại bước sóng 2696nm (0,46eV), điều này có thể khẳng định được thanh/ dây nano InAs có đường kính không đồng đều. Kết quả nghiên cứu hướng đến khả năng chế tạo các dây/thanh nano InAs chế tạo bằng phương pháp VLS hướng tới ứng dụng chế tạo linh kiện nano quang điện tử hiệu năng cao.

Từ khóa: Dây/ thanh nano InAs, hạt nano Au, Si(111), phương pháp hơi lỏng rắn (VLS), linh kiện quang điện tử

ABSTRACT

InAs nanowires/ rods have been grown on Si(111) substrate via the vapor liquid solid (VLS) method, using an Au nanoparticle catalyst. InAs nanowires/ rods are grown vertically on the Si substrate over a large area, with the length in the region conforming from a few hundred nano to a few micrometers at 480°C and 30 mins for enhancing optoelectronic properties. The diameter of InAs nanowires/ rods ranges from several tens of nm to a few hundred nanometers. The InAs nanowires/ rods only show In and As elements with a small amount of Au element using the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) technique, which confirms the high quality of as-grown InAs nanostructures. The InAs nanostructures exhibit the cubic phase crystal (zinc blende) through the XRD technique. The photoluminescence spectra of InAs show an asymmetric shape and good emission peak at 2696nm, confirming the non-uniform diameter of the nanostructure. As a result, we propose the potential fabrication of high-efficiency optoelectronic devices through the synthesis of InAs nanowires/ rods using the VLS method.

Keywords: Nanowires/ rods InAs, Au nano nanoparticle, Si (111) wafer, vapor liquid solid (VLS) method, Optoelectronics devices splitting

¹Trường Điện - Điện tử, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng (ITAR), Đại học Duy Tân

³Khoa Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân

⁴Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

⁵Trung tâm Khoa học và Công nghệ Nano, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

⁶Trường Trung học Phổ thông Lý Tự Trọng, TP. Nha Trang, Khánh Hòa, Việt Nam

*Email: nguyentien Dai@duytan.edu.vn

Ngày nhận bài: 01/3/2025

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 20/4/2025

Ngày chấp nhận đăng: 28/5/2025

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm qua, nghiên cứu trên hệ bán dẫn InAs cấu trúc nano vẫn đang phát triển rộng trong nhiều ứng dụng khác nhau như đầu thu quang [1], la-ze [2], pin mặt trời [3, 4] và linh kiện phát quang (LED) [5] dựa vào các tính chất lý hóa thú vị như: hiệu ứng giam giữ lượng tử, ổn định cấu trúc và hóa học, tăng cường hiệu ứng tán xạ điện tử và phonon, tăng năng lượng liên kết exciton, mật độ khuyết tật thấp, tỷ số bề mặt/ thể tích lớn, có thể thay đổi được độ dẫn điện và hệ số hấp thụ thông qua điều khiển được kích thước và hình thái học [6, 7]. Trong đó cấu trúc dây/ thanh nano InAs [1-3, 5, 8] được lựa chọn hơn cả bởi tính ưu việt như dễ chế tạo, hệ số hấp thụ ánh sáng lớn, mật độ hạt tải cao, điện tử bị giam giữ hai chiều nên tốc độ chuyển mức điện tử nhanh hơn các vật liệu dạng hạt và màng mỏng nano [7, 9, 10]. Các loại đầu thu quang dựa trên vật liệu dây/ thanh nano có nhiều ưu điểm hơn các cấu trúc màng mỏng nano và hạt nano [6, 7, 9]. Khả năng nhạy ánh sáng và tốc độ chuyển điện tử nhanh khi được hấp thụ ánh sáng tới do điện tử có thể bị giam giữ theo hai chiều, dễ chế tạo đơn linh kiện quang điện tử, độ linh động và độ dẫn tăng. Dựa vào hiệu ứng thất nghẽn phonon [10, 11], các linh kiện quang điện tử có thể hoạt động tốt do thời gian đáp ứng / hồi phục hạt tải nhanh ngắn ($25\mu\text{s}/24\mu\text{s}$) [1] so với linh kiện chế tạo từ cấu trúc hạt và màng mỏng nano. Pin mặt trời chế tạo sử dụng đơn dây/ thanh nano InAs cũng cho thấy hiệu suất đạt 1,4%, cao gấp gần 4 lần pin mặt trời chế tạo từ vật liệu khối với cùng diện tích chiếu sáng [3, 4] thông qua sự phân tách cặp điện tử-lỗ trống và thu hạt tải ở điện cực lớn, giảm dòng rò thông qua tiếp xúc giữa các lớp p-i-n [4]. Linh kiện phát quang sử dụng cấu trúc dây nano n-InAs có khả năng giảm điện trở nối tiếp, điện trở mặt, điện dung thông qua chế tạo điện cực tiếp xúc nhỏ dẫn tới tăng cường thời gian sống hạt tải tới nano giây (ns) [5].

Bên cạnh đó, nghiên cứu về hệ lai giữa dây/ thanh nano InAs với các vật liệu quang điện tử khác có độ rộng khe năng lượng vùng cấm lớn hơn nhằm tăng cường hiệu suất quang học đối với ứng dụng quang điện-điện tử đang thu hút nhiều nhà khoa học trên khắp thế giới [3, 4, 6, 7]. Trong đó vật liệu dị thể InAs/Si, InAs/InP, InAs/GaAs [3, 4, 12] có cấu trúc nano được ứng dụng nhiều trong quang điện-điện tử đang thể hiện được những tính chất ưu việt như hiệu suất phân tách cặp hạt tải lớn, thời gian sống của hạt tải lâu hơn, mật độ khuyết tật, bền nhiệt và hóa học, hình thành thể hiệu nội tại giữa hai tiếp giáp dị thể và thân thiện với môi trường [6, 7]. Tuy nhiên hiệu suất chuyển đổi quang - điện của InAs vẫn còn thấp (dưới

35%) [13, 14]. Nguyên nhân là do một số yếu tố ảnh hưởng như tốc độ tái hợp cặp hạt tải nhanh, thời gian sống của hạt tải nhỏ, sự thay đổi hệ số hấp thụ ánh sáng của tinh thể InAs phụ thuộc lớn vào kích thước tinh thể, sự thất thoát điện tử, độ linh động điện tử thấp và sự nóng lên của linh kiện do chưa hoàn toàn tiếp xúc Shottky [3-7, 13-15]. Cấu trúc và phương pháp tổng hợp vật liệu InAs chưa được tối ưu hóa, vật liệu chế tạo không đồng đều hình thái, mật độ bẫy các điện tử trong quá trình tái hợp lớn do khuyết tật cao, mật độ dòng rò giữa các tiếp giáp lớn. Những hạn chế trên đang được các nhà khoa học trên khắp thế giới giải quyết để tiệm cận đến giá trị hiệu suất chuyển đổi quang-điện tính toán lý thuyết. Đến nay đã có nhiều nhóm nghiên cứu đang tập trung tìm kiếm phương pháp tổng hợp thành công vật liệu dây/ thanh InAs có độ linh động hạt tải và độ dẫn cao [1-3, 5, 7-10, 16], mật độ khuyết tật thấp [17-19], tăng cường hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt [20], tăng cường hệ số hấp thụ ánh sáng [1, 12, 13] và có thể điều khiển được hình thái cấu trúc vật liệu [19, 20]. Đóng góp trong việc tìm kiếm phương pháp tổng hợp dây/ thanh nano InAs ứng dụng trong linh kiện nano quang điện - điện tử hiệu năng cao. Nghiên cứu này chúng tôi tổng hợp dây/ thanh nano InAs trên đế Si (111) bằng phương pháp hơi lỏng rắn (VLS) sử dụng xúc tác hạt nano Au. Nghiên cứu các đặc trưng về hình thái học, thành phần hóa học và đặc tính cấu trúc, tính chất quang học vật liệu chế tạo. Thông qua cấu trúc dây/ thanh nano đã chế tạo, chúng tôi mong đợi hiệu suất chuyển đổi quang - điện trong các linh kiện quang điện tử sẽ được cải thiện đáng kể. Kết quả nghiên cứu có thể là nguồn tài liệu tham khảo cung cấp giải pháp hữu ích nhằm khắc phục những hạn chế về hiệu suất chuyển đổi quang học vẫn còn tồn tại đối với ứng dụng quang điện-điện tử của vật liệu InAs trong tương lai.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu và hóa chất

Bia Au (đường kính 2inch, dày 5nm, dạng khối) và đế bán dẫn đơn tinh thể Si không pha tạp (hướng (111), độ hạt tải $4500\text{cm}^2/\text{V.s}$, điện trở $1,5 \times 10^8 \Omega.\text{cm}$, hai mặt đánh bóng, dày $500\mu\text{m}$) được cung cấp bởi công ty Shanghai (Trung Quốc). Bột Indium (In, 99,9999%), Arsenic (As, 99,999%) được cung cấp bởi hãng Sigma Aldrich (Đức). Acetone (CH_3COCH_3 , 99,5%), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,5%) và axit hydrofluoric (HF, 52,5%) được cung cấp bởi hãng hóa chất Samchu (Trung Quốc).

2.2. Chế tạo dây nano InAs/Si

Đế Si (111) sau khi được xử lý sạch bề mặt để loại bỏ các chất theo quy trình chuẩn [22-24]: rung siêu âm phiến

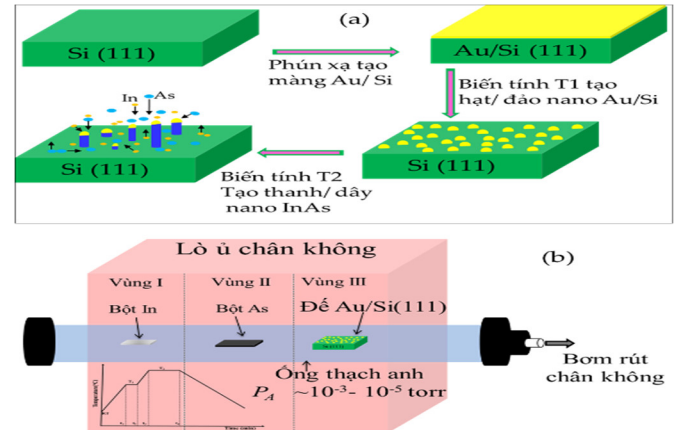
để trong dung dịch acetone 10 phút, methanol 10 phút, nước khử ion 20 phút (5 lần), tiếp theo để được sấy khô bằng khí N_2 tại nhiệt độ phòng. Màng mỏng Au (độ dày 10 nm) được lắng đọng lên đế Si (111) bằng phương pháp phún xạ magnetron nguồn một chiều theo điều kiện sau: khoảng cách bia Au đến đế Si 10 cm, công suất phún xạ (A) 10W, áp suất làm việc (P) 3×10^{-3} Torr, thời gian phún xạ (t) 15 giây, nhiệt độ đế (T_s) 25 °C. Phiến đế Au/Si(111) sau đó được làm lạnh xuống nhiệt độ phòng và cắt nhỏ theo kích thước $1,0 \times 2,0$ cm để phục vụ nuôi dây/ thanh nano InAs. Đế Au/Si (111) được chuyển vào buồng chân không cao ($P \sim 10^{-6}$ Torr) chứa hai nguồn tiền chất In và As đã được gia nhiệt tới nhiệt độ bay hơi. Đế Au/Si được gia nhiệt theo hai chu trình, đầu tiên, nhiệt độ tăng từ nhiệt độ phòng tới nhiệt độ $T_1 = 300^\circ\text{C}$ và giữ ở nhiệt độ đó trong 30 phút, tốc độ gia nhiệt $3^\circ\text{C}/\text{phút}$. Tại T_1 , màng mỏng Au được tiếp tục chia nhỏ thành các hạt/ đảo nano Au trên bề mặt đế Si. Kích thước của các hạt/ đảo nano Au sẽ quyết định tới đường kính của dây/ thanh nano InAs sau này. Tiếp đó, nhiệt độ đế Au/Si tiếp tục tới nhiệt độ T_2 , cùng tốc độ gia nhiệt. Trong khi nhiệt độ đế từ T_1 đến T_2 nguồn tiền chất As luôn được cung cấp tới đế. Khi nhiệt độ đế tại T_2 ổn định, nguồn tiền chất In được cung cấp đồng thời cùng với As trong thời gian 30 phút để tham gia tổng hợp dây/ thanh nano InAs. Nhiệt độ T_2 có thể thay đổi trong dải từ $350 - 550^\circ\text{C}$ (xem bảng 1) để tìm điều kiện phù hợp tổng hợp dây/ thanh nano InAs/Si.

2.3. Đặc trưng vật liệu

Cấu trúc, hình thái học, thành phần hóa học được khảo sát thông qua các phương pháp nhiễu xạ điện tử tia X (XRD), $\lambda = 1,54\text{\AA}$, Rigaku), kính hiển vi điện tử phát xạ trường (FE-SEM, S-4800, Nhật Bản), phổ kế phân tán năng lượng tia X (EDS). Thanh/dây nano InAs/Si(111) được rung siêu âm trong dung dịch nước khử ion (DI), thời gian 30

phút (3 lần), sau đó ly tâm và thu cặn InAs chuyển sang để thủy tinh, để khô tự nhiên để khảo sát tính chất quang của vật liệu. Tính chất quang của mẫu được khảo sát thông qua phương pháp phổ hấp thụ sử dụng hệ phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR, Nicolet 5700) và phổ huỳnh quang (hệ Specx MSD 2).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1. (a) Sơ đồ mô tả quy trình lắng đọng màng mỏng Au/ Si (111) bằng phương pháp phún xạ và (b) Hình ảnh lò nung ủ chân không ba vùng với hai chu trình gia nhiệt (T_1 , T_2) để nuôi dây nano InAs

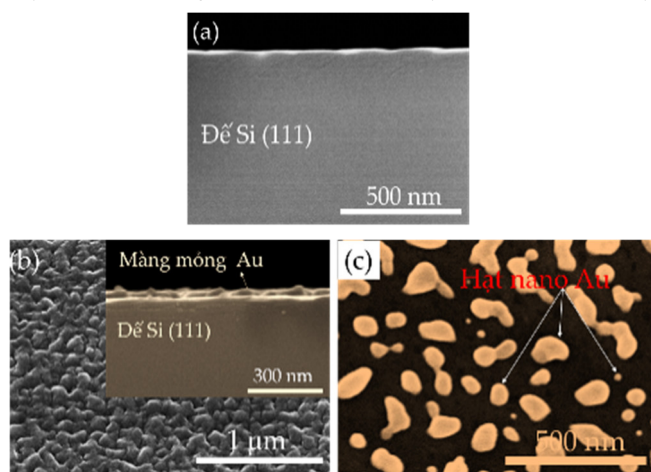
Hình 1(a) sơ đồ quy trình tổng hợp dây/ thanh nano InAs/Si(111) bằng phương pháp VLS, được lý giải như sau: (1) ban đầu, lớp màng mỏng Au được lắng đọng lên đế Si; (2) dưới điều kiện biến tính nhiệt độ thấp T_1 , màng Au được chia nhỏ và co cụm thành các hạt/ đảo nano nhưng chưa xúc tác tạo dây nano InAs vì chưa cung cấp đồng thời hai tiền chất In và As; (3) thanh nano được hình thành khi có mặt đồng thời hai nguồn tiền chất In và As và nhiệt độ phù hợp; (4) tại xung quanh điểm nhiệt độ cùng tinh (T_e , eutectic point) của hợp chất In-Au [25], thanh nano được hình thành và mọc thẳng đứng trên đế với cấu trúc hạt nano Au trên đầu. Thanh nano tiếp tục được phát triển theo thời gian trở thành dây nano. Cấu trúc dây/ thanh nano đồng thời được hình thành trên đế Si do tốc độ kết tinh và hướng tinh thể ưu tiên khác nhau.

Hình 2 mô tả ảnh hiển vi điện tử phát xạ trường (FE-SEM) của đế Si (111) trước và sau màng mỏng Au lắng đọng lên bằng phương pháp phún xạ. Trong ảnh mặt cắt ngang của đế Si (hình 2(a)), khi chưa lắng đọng màng Au, bề mặt đế Si tương đối nhẵn phẳng. Điều này chứng tỏ đế không bị phá hủy bề mặt cũng

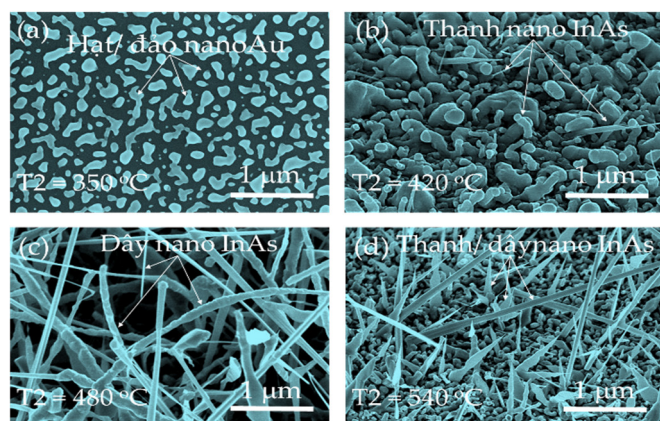
Bảng 1. Một số thông số chế tạo và đặc trưng vật liệu

Mẫu	Các thông số chế tạo vật liệu						Các đặc trưng vật liệu			
	Tốc độ gia nhiệt ($^\circ\text{C}/\text{phút}$)	Nhiệt độ biến tính ($^\circ\text{C}$)		Thời gian biến tính (phút)		Áp suất làm việc (torr)	Ảnh hiển vi điện tử	Nhiều xạ điện tử	Tán xạ Raman (cm^{-1})	Huỳnh quang
		T_1	T_2	t_1	t_2					
IA01	5	300	—	20	—	$\sim 10^{-3}$	X	—	—	—
IA02	5	300	350	20	60	$\sim 10^{-4}$	X	—	—	—
IA03	5	300	420	20	60	$\sim 10^{-4}$	X	—	—	—
IA04	5	300	480	20	60	$\sim 10^{-4}$	X	X	X	X
IA05	5	300	540	20	60	$\sim 10^{-4}$	X	—	—	—

như bị ăn mòn hóa học trong suốt quá trình xử lý loại bỏ các tạp chất. Khi lắng đọng 20nm Au lên Si, bề mặt để trở lên gồ ghề, xốp, xuất hiện các hạt nano Au. Trong hình 2(b), bề mặt Au/Si vẫn ở dạng màng mỏng, chưa hoàn toàn tách riêng thành các hạt/ đảo nano, hình được chèn vào trong hình 2(b). Khi gia nhiệt tới nhiệt độ T_1 , trên bề mặt để xuất hiện các hạt/ đảo nano Au riêng lẻ với kích thước khoảng 120 - 150nm. Nguyên nhân được cho rằng dưới tác dụng của nhiệt độ và cơ chế khuếch tán bề mặt, màng Au có xu hướng co cụm và chia nhỏ thành các cấu trúc hạt nano [22, 26]. Các hạt nano Au sẽ tiếp tục được chia nhỏ và giảm kích thước nếu tiếp tục tăng nhiệt độ và giữ thời gian biến tính lâu hơn. Đây là phương pháp chế tạo các hạt nano kim loại bằng phương pháp biến tính nhiệt truyền thống. Các hạt nano Au sẽ là mầm xúc tác cho quá trình nuôi thành/ dây nano, đây là một tham số quyết định đường kính của thanh/ dây nano InAs sau này.



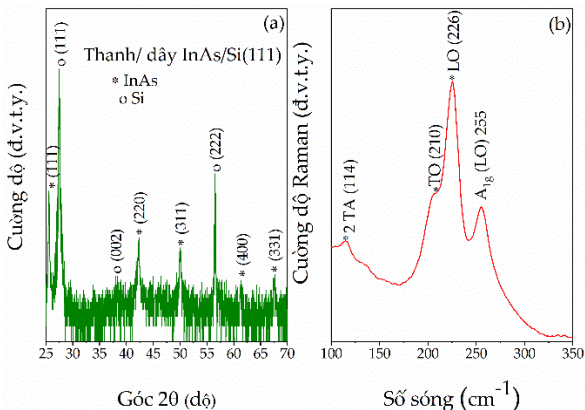
Hình 2. Ảnh hiển vi điện tử phát xạ trường (FE-SEM) của (a) Mặt cắt ngang đế Si (111), (b) Ảnh nhìn từ trên xuống và ảnh chèn mặt cắt ngang màng mỏng Au/Si (111) và (c) Đế Au/Si(111) sau khi biến tính 20 phút tại nhiệt độ $T_1 = 300^\circ\text{C}$, mẫu IA01



Hình 3. Ảnh FE-SEM trình bày các mẫu thanh/ dây nano InAs/Si (111) được tổng hợp tại các nhiệt độ T_2 khác nhau (a) 350°C - mẫu IA02, (b) 420°C - mẫu IA03 (c) 480°C - mẫu IA04 và (d) 540°C - mẫu IA05 với thời gian 60 phút và thông lượng dòng tiền chất In, As không đổi

Hình 3 mô tả ảnh FE-SEM của các mẫu dây/ thanh nano InAs sau khi chế tạo tại nhiệt độ T_2 khác nhau từ $350 - 540^\circ\text{C}$, với cùng thời gian 60 phút. Tại nhiệt độ T_2 thấp (350°C), thanh/ dây nano chưa hình thành trên đế Si, các hạt nano Au tiếp tục được chia nhỏ hơn hoặc khuếch tán ra ngoài nằm phân tán trên bề mặt đế, một số khu vực còn kết tụ lại thành cấu trúc đảo nano với kích thước lớn hơn (hình 3a, mẫu IA02). Nhiệt độ T_2 nêu trên thấp hơn điểm nhiệt độ cùng tinh (T_e) của hợp chất In-Au [25], do đó chưa hình thành mầm tinh thể InAs để phát triển thành thanh/ dây nano trên đế. Thanh/ dây nano được chế tạo bởi phương pháp VLS chỉ có thể được hình thành xung quanh nhiệt độ T_e này, do năng lượng hoạt hóa (E_a) của hợp chất In-Au tại đây là thấp nhất, các nguyên tử In và As cũng tập trung tại vị trí trên là nhiều nhất để hình thành thanh nano. Tuy nhiên khi tăng nhiệt độ biến tính từ 420 gần điểm T_e (hình 3(b), mẫu IA03), thanh/ dây nano bắt đầu hình thành và mọc chậm với các mầm thanh nano ngắn và thanh nano có đường kính nhỏ dần về phía trên đầu thanh. Trong hình 3(c), mẫu IA04, khi nhiệt độ để $T_2 = 480^\circ\text{C}$, thanh/ dây nano phát triển mạnh, mọc nhiều và bao phủ toàn bộ bề mặt đế Si [27]. Các hạt nano Au vẫn xuất hiện trên đầu mỗi dây, điều này chứng tỏ thanh/ dây nano InAs được hình thành theo cơ chế VLS (hình 1(a)). Đường kính của thanh/ dây thay đổi từ $50 - 120\text{nm}$, chiều dài từ vài chục nm đến vài trăm μm với mặt của thanh/ dây nano phẳng nhẵn. Cấu trúc của InAs xuất hiện các thanh/ dây mọc thẳng đứng trên đế với bề mặt nhẵn phẳng, một số dây xuất hiện cấu trúc dị thường nguyên nhân được cho là thông lượng dòng tiền chất As lớn kết đám trên bề mặt thanh nano sau khi được hình thành. Nếu nhiệt độ để tăng lên 540°C (mẫu IA05) cao hơn điểm cùng tinh ($T_e = 480 - 520^\circ\text{C}$, hình 3(d)), thanh/ dây nano InAs vẫn hình thành, tuy nhiên mật độ thanh/ dây nano thưa hơn, các thanh nano cũng ngắn và có đường kính nhỏ hơn so với khi tổng hợp tại nhiệt độ thấp (480°C , hình 3(c)). Kết quả trên được cho là nhiệt độ để cao, các phân tử tiền chất (As, In) tuân theo cơ chế hấp phụ/ giải hấp mạnh tại bề mặt đế làm giảm quá trình hình thành cấu trúc. Lượng tiền chất tham gia và quá trình tổng hợp ít, do đó thanh/ dây nano hình thành với tốc độ chậm hơn. Tại một số vị trí trên đế vẫn xuất hiện điểm thăng giáng nhiệt độ phù hợp để tổng hợp thanh/ dây nano InAs. Điểm nhiệt độ này gần tiệm cận với giá trị nhiệt độ để tại $T_2 = 480^\circ\text{C}$, nên tốc độ mọc thanh nano lớn hình thành cả hai cấu trúc thanh và dây nano (hình 3c và 3(d)). Kết quả nghiên cứu mẫu thanh/ dây nano InAs/ Si (111) chế tạo tại nhiệt độ để 480°C (mẫu IA04) cho phép lựa chọn mẫu

InAs tại điều kiện này để khảo sát các đặc tính tiếp theo của vật liệu.

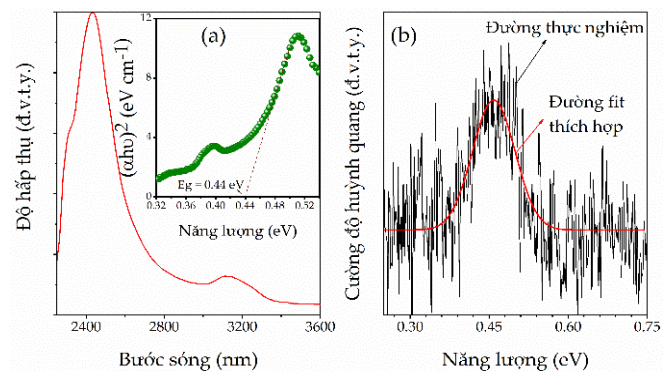


Hình 4. (a) Giản đồ nhiễu xạ điện tử tia X (XRD) và (b) Phổ Raman của mẫu thanh/ dây nano InAs/Si (111) được chế tạo tại nhiệt độ để 480°C - Mẫu IA04, thời gian 60 phút

Để xác định chất lượng tinh thể thanh/ dây nano InAs sau khi chế tạo, phương pháp không phá hủy mẫu gồm nhiễu xạ tia X (XRD) và tán xạ Raman được sử dụng. Hình 4 (a) trình bày giản đồ nhiễu xạ điện tử của thanh/ dây nano InAs (mẫu IA04) trong phạm vi góc nhiễu xạ từ 25 - 70°, tại nhiệt độ phòng. Mẫu xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc $2\theta = 25,5; 42,3; 50; 61,4$ và $67,4^\circ$ được xác định tương ứng với các mặt mạng tinh thể (111), (220), (311), (400) và (331) của tinh thể lập phương tâm khối InAs (theo thẻ chuẩn JCPDS No 0-15-0869) [27-29]. Trong khi các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc $2\theta = 27,5; 38,25$ và $56,53^\circ$ được xác định tương ứng với các mặt mạng tinh thể (111), (002) và (222) của Si (111). Phổ XRD cho chúng ta thấy các mặt mạng tinh thể phù hợp với cấu trúc lập phương tâm khối (ZB) của InAs [27-29]. Cường độ và đỉnh nhiễu xạ lớn, độ bán rộng phổ hẹp và đối xứng, điều này chứng tỏ thanh/ dây nano InAs được chế tạo có độ tinh khiết cao, ít tạp chất. Trong đó cường độ nhiễu xạ của mặt (111) và (222) của Si (111) là tương đối lớn, gấp gần hai lần cường độ nhiễu xạ mặt (111) của InAs, do đó chúng lấn át các mặt mạng khác của tinh thể InAs. Mặc dù vậy, cường độ nhiễu xạ của các mặt tinh thể InAs vẫn không chênh lệch quá nhiều so với Si và có thể quan sát được cùng với phổ nhiễu xạ của Si (111), điều này càng khẳng định chất lượng tốt của thanh/ dây nano InAs đã chế tạo thành công. Bên cạnh đó, chất lượng của thanh/ nano InAs (mẫu IA04) cũng được kiểm tra thông qua phương pháp phổ tán xạ Raman (hình 4(b)). Từ phổ Raman cho thấy, vị trí tâm dao động các phonon ở số sóng 210 và 226cm^{-1} tương ứng là các mode dao động phonon quang ngang (TO) và quang dọc (LO) của tinh thể InAs [28, 30, 31]. Các tần số dao động yếu ở vị trí tần số 114 và 255cm^{-1} được

xác định tương ứng là mode dao động hoạt động của phonon quang âm bị nhiễu loạn (2TA) và [28, 31] và mode A_{1g} của As. So với các công bố trước [28-31], sự xuất hiện của hai dao động 2TA và A_{1g} của tinh thể InAs A_{1g} được xuất hiện trong phổ Raman khẳng định tinh thể chế tạo hoàn hảo với chất lượng tốt và trường tinh thể hỗn loạn [31]. Các mode dao động của thanh/ dây nano InAs có sự thay đổi trong khoảng từ 2 - 3cm^{-1} so với tính toán lý thuyết [32]. Tuy nhiên các vị trí dao động phonon này vẫn không bị ảnh hưởng nhiều bởi cấu trúc cũng như tính chất hóa - lý của vật liệu.

Hình 5 trình bày các kết quả nghiên cứu tính chất quang của thanh/ dây nano InAs (mẫu IA04) chế tạo tại nhiệt độ 480°C, thời gian 60 phút. Từ kết quả trên chúng ta thấy phổ hấp phụ (hình 5(a)) thể hiện một đỉnh hấp thụ mạnh tại vị trí bước sóng 2433nm và một vị trí hấp thụ yếu tại vị trí 3127nm. Đây là dạng phổ hấp thụ đặc trưng cho vật liệu thanh/ dây nano InAs với đường kính nằm trong khoảng từ 60 - 500nm [28, 33, 34].



Hình 5. (a) Phổ hấp thụ và hình chèn vào tính toán độ rộng khe năng lượng vùng cấm từ phổ hấp thụ sử dụng phương pháp Tau's và (b) Phổ huỳnh quang của thanh/dây nano InAs chế tạo tại nhiệt độ 480°C, đo tại nhiệt độ phòng

Bờ hấp thụ nằm trong vùng hồng ngoại có bước sóng từ 2550 - 2650 nm và thoải. Độ rộng khe năng lượng vùng cấm E_g của InAs là 0,44eV được tính toán từ phổ hấp thụ bằng phương pháp đồ thị Tauc (hình chèn vào của hình 5(a)). Phổ kích thích huỳnh quang (PL) tại nhiệt độ phòng trong hình 5(b) xuất hiện vị trí đỉnh phát xạ tại bước sóng 2696nm (0,46 eV). Vị trí đỉnh phát xạ được xác định thông qua phương pháp khớp đường phù hợp (đường đỏ) bằng phương pháp Gauss. Phổ PL tại nhiệt độ phòng cho thấy phổ rộng, không sắc nét. Nguyên nhân do hiện tượng nhiễu, quá trình tái hợp và hồi phục điện tử-lỗ trống nhanh, do đó không gây ra các chuyển mức rõ rệt trong vật liệu. Phổ PL cũng cho thấy sự bất đối xứng trong phổ thông qua sự phân bố đường kính thanh/ dây nano InAs tổng hợp được là không đồng đều. Cường độ huỳnh quang của thanh/ dây nano InAs thấp tương ứng với với

xác suất chuyển dời nhỏ, các điện tử kích thích bị xác suất bẫy cao trong quá trình hồi phục do thời gian sống của hạt tải lớn và chạm vào nhau dẫn tới làm suy giảm cường độ kích thích. Các điện tử chuyển dời, hồi phục và chạm vào nhau do độ linh động lớn gây ra hiện tượng nhiễu lớn trong phổ PL tại nhiệt độ phòng. Để khắc phục hiện tượng nhiễu trong phổ PL chúng ta sử dụng phương pháp đo huỳnh quang tại nhiệt độ thấp (77K). Bên cạnh đó, nghiên cứu xác suất chuyển dời cũng như thời gian sống điện tử chúng ta có thể sử dụng phương pháp đo PL theo nhiệt độ, công suất kích thích khác nhau và thời gian phân rã. Tuy nhiên trong nghiên cứu này chúng tôi mới bước đầu tập trung nghiên cứu phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu tại nhiệt độ phòng. Các nghiên cứu sâu hơn về thời gian sống, tăng cường huỳnh quang sẽ được tiếp tục nghiên cứu trong thời gian tới. Từ kết quả nghiên cứu đặc tính quang của vật liệu nano InAs trên giúp khắc phục và cải thiện nâng cao hiệu suất chuyển đổi quang điện trong các linh kiện nano quang điện - điện tử.

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã nuôi thành công cấu trúc thanh/ dây nano bán dẫn InAs/Si (111) bằng phương pháp VLS. Nghiên cứu tính chất hình thái học, cấu trúc thanh/ dây nano InAs theo nhiệt độ để khác nhau, chỉ ra vật liệu InAs có hình thái học dạng thanh và dây nano, đường kính từ 50 - 120nm mọc thẳng đứng trên bề mặt đế Si (111), chiều dài từ vài chục nm đến vài trăm μm , bề mặt của thanh/ dây nano phẳng nhẵn, với cấu trúc lập phương tâm khối (ZB). Thanh/ dây nano InAs phát huỳnh quang tại nhiệt độ phòng trong vùng hồng ngoại, đỉnh tại vị trí bước sóng 2696nm. Phổ huỳnh quang cũng cho cấu trúc thanh/ dây nano InAs chế tạo có sự phân bố đường kính không đồng đều và có chất lượng tốt trên bề mặt đế Si (111). Vật liệu InAs cấu trúc nano phát huỳnh quang và hấp thụ hồng ngoại trong vùng bước sóng ngắn có tiềm năng ứng dụng lớn trong các linh kiện quang điện-điện tử hồng ngoại bước sóng ngắn. Các thiết bị quang điện tử hồng ngoại bước sóng ngắn có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực an ninh, quốc phòng và chuẩn đoán hình ảnh trong y học.

THÔNG TIN TÀI TRỢ

Bài báo này được thực hiện dưới sự tài trợ của Trường Đại học Duy Tân (đề tài mã số: Đ24-25 VIEN6-1)

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ về trang thiết bị của Phòng Thí nghiệm Công nghệ Nano ứng dụng (LAN), Đại học Duy Tân.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Li Z., Azimi Z., Li Z., Yu Y., Huang L., Jin W., Tan H.H., Jagadish C., Wong-Leung J., Fu L., "InAs nanowire arrays for room-temperature ultra-broadband infrared photodetection," *Nanoscale*, 15 (23)10033-10041, 2023.
- [2]. Sumikura H., Zhang G., Takiguchi M., Takemura N., Shinya A., Gotoh H., Notomi M., "Mid-Infrared Lasing of Single Wurtzite InAs Nanowire," *Nano Lett.*, 19 (11)8059-8065, 2019.
- [3]. Mallorquí A.D., Alarcón-Lladó E., Russo-Averchi E., Tütüncüoglu G., Matteini F., Rüffer D., Morral, A.F.i., "Characterization and analysis of InAs/p-Si heterojunction nanowire-based solar cell," *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 47 (39)394017, 2014.
- [4]. Zhang G., Tateno K., Sasaki S., Tawara T., Hibino H., Gotoh H., Sanada H., "Improving optoelectronic properties of InP/InAs nanowire p-i-n devices with telecom-band electroluminescence," *Optics Continuum*, 3 (2)176-186, 2024.
- [5]. Takiguchi M., Zhang G., Sasaki S., Nozaki K., Chen E., Tateno K., Tawara T., Shinya A., Gotoh H., Notomi M., "Direct modulation of a single InP/InAs nanowire light-emitting diode," *Appl. Phys. Lett.*, 112 (25), 2018.
- [6]. Raymo F.M., "Nanomaterials Synthesis and Applications: Molecule-Based Devices," in *Springer Handbook of Nanotechnology*, B. Bhushan (Editor), Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 9-38, 2004.
- [7]. Cui Y., Lieber C.M., "Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled Using Silicon Nanowire Building Blocks," *Science*, 291 (5505)851-853, 2001.
- [8]. Haggren T., Khayrudinov V., Dhaka V., Jiang H., Shah A., Kim M., Lipsanen H., "III-V nanowires on black silicon and low-temperature growth of self-catalyzed rectangular InAs NWs," *Scientific Reports*, 8 (1)6410, 2018.
- [9]. Bhushan Bharat D.L., Schricker R.S., Sigmund W., Zauscher S., "Semiconducting nanowires & nanorods: synthesis, properties & applications," in *Handbook of Nanotechnology*, B. Bhushan (Editor), New York: Springer, 1222, 2024.
- [10]. Benisty H., Sotomayor-Torres C.M., Weisbuch C., "Intrinsic mechanism for the poor luminescence properties of quantum-box systems," *Phys. Rev. B*, 44 (19)10945-10948, 1991.
- [11]. Heitz R., Born H., Guffarth F., Stier O., Schliwa A., Hoffmann A., Bimberg D., "Existence of a phonon bottleneck for excitons in quantum dots," *Phys. Rev. B*, 64 (24)241305, 2001.
- [12]. Beznasyuk D.V., *Axial GaAs/InAs nanowire heterostructures for photonic applications on Si*. Université Grenoble Alpes, 2018.
- [13]. Srimurugan V., Sundheep R., Haverkort J.E.M., Prasanth R., "Investigation of size and barrier dependent efficiency in InAs quantum dot solar cells," *Mater. Today Proc.*, 80 2602-2609, 2023.
- [14]. Farhadipour F., Olyae S., Kosarian A., "Theoretical Investigation and Improvement of Characteristics of InAs/GaAs Quantum Dot Intermediate Band Solar Cells by Optimizing Quantum Dot Dimensions," *Symmetry*, 16 (4)435, 2024.

- [15]. Dat N.N., Hien N.T.T., "Dielectric function and impurity-limited mobility of semiconductor quantum wires: effects of dielectric mismatch and finite confining potential," *Eur. Phys. J. B*, 95 (2)31, 2022.
- [16]. Rieger T., Grützmacher D., Lepsa M.I., "Si substrate preparation for the VS and VLS growth of InAs nanowires," *Phys. Status Solidi RRL*, 7 (10)840-844, 2013.
- [17]. Wook Shin H., Jun Lee S., Gun Kim D., Bae M.H., Heo J., Jin Choi K., Jun Choi W., Choe J.W., Cheol Shin J., "Short-wavelength infrared photodetector on Si employing strain-induced growth of very tall InAs nanowire arrays," *Sci. Rep.*, 5 (1)10764, 2015.
- [18]. Nikolaevich Klochkov A., Nikolaevich Vinichenko A., Alekseevich Samolyga A., Mihailovich Ryndya S., Viktorovich Poliakov M., Ivanovich Kargin N., Sergeevich Vasil'evskii I., "Growth by molecular beam epitaxy and characterization of n-InAs films on sapphire substrates," *Appl. Surf. Sci.*, 619 156722, 2023.
- [19]. Liao D., Zhong Q., Hou X., Wei D., Pan D., Zhao J., "High-quality thickness-tunable InAs nanowire crosses grown by molecular-beam epitaxy," *Vacuum*, 230 113657, 2024.
- [20]. Fang M., Han N., Wang F., Yang Z.X., Yip S., Dong G., Hou J.J., Chueh Y., Ho J.C., "III-V Nanowires: Synthesis, Property Manipulations, and Device Applications," *J. Nanomater.*, 2014 (1)702859, 2014.
- [21]. Gomes U.P., Ercolani D., Zannier V., Beltram F., Sorba L., "Controlling the diameter distribution and density of InAs nanowires grown by Au-assisted methods," *Semicond. Sci. Technol.*, 30 (11)115012, 2015.
- [22]. Ngo V.D., Nguyen T.D., Nguyen T.T., Kim E.T., Nguyen V.C., Raj M., Lee S.J., "Field-Effect Transistor Behavior of Synthesized $\text{In}_2\text{O}_3/\text{InP}$ (100) Nanowires via the Vapor-Liquid-Solid Method," *J. Electron. Mater.*, 50 (1)59-64, 2021.
- [23]. Nguyen T.D., Kim E.T., Dao K.A., "Ag nanoparticle catalyst based on $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$ semiconductor nanowire growth by VLS method," *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, 26 (11)8747-8752, 2015.
- [24]. Nguyen T.D., Kim E.T., Kim J.O., Lee S.J., Hoang V.V., Dao K.A., "Formation of GeO_2 complex composed nanostructures by the vapor liquid solid method," *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, 28 (13)9338-9343, 2017.
- [25]. Escobar Steinvall S., Johansson J., Lehmann S., Tornberg M., Jacobsson D., Dick K.A., "Visualizing the Mechanism Switching in High-Temperature Au-Catalyzed InAs Nanowire Growth," *Cryst. Growth Des.*, 23 (9)6228-6232, 2023.
- [26]. Nguyen T.D., Kim E.T., Dao K.A., "Ag nanoparticle catalyst based on $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$ semiconductor nanowire growth by VLS method," *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, 26 (11)8747-8752, 2015.
- [27]. Ihn S.G., Song J.I., "InAs nanowires on Si substrates grown by solid source molecular beam epitaxy," *Nanotechnology*, 18 (35)355603, 2007.
- [28]. Bujňáková Z., Baláž P., Čaplovičová M., Čaplovič L., Kováč J., Zorkovská A., "Mechanochemical synthesis of InAs nanocrystals," *Mater. Lett.*, 159 474-477, 2015.
- [29]. Devi C., Singhal R., Silva K.d., Paschoal W., Pettersson H., Kumar S., "Electrical transport properties of InAs nanowires synthesized by a solvothermal method," *Nanotechnology*, 31 (23)235709, 2020.
- [30]. Majumdar D., Basu A., Dev Mukherjee G., Ercolani D., Sorba L., Singha A., "Raman scattering study of InAs nanowires under high pressure," *Nanotechnology*, 25 (46)465704, 2014.
- [31]. Grodecki K., Murawski K., Michalczewski K., Budner B., Martyniuk P., "Raman scattering of InAsSb," *AIP Adv.*, 9 (2), 2019.
- [32]. Möller M., de Lima M.M., Cantarero A., Dacal L.C.O., Madureira J.R., Iikawa F., Chiaramonte T., Cotta M.A., "Polarized and resonant Raman spectroscopy on single InAs nanowires," *Phys. Rev. B*, 84 (8)085318, 2011.
- [33]. Anyebe E.A., Kesaria M., "Photoluminescence Characteristics of Zinc Blende InAs Nanowires," *Sci. Rep.*, 9 (1)17665, 2019.
- [34]. Möller M., de Lima Jr M.M., Cantarero A., Chiaramonte T., Cotta M.A., Iikawa F., "Optical emission of InAs nanowires," *Nanotechnology*, 23 (37)375704, 2012.

AUTHORS INFORMATION

Tran Huu Toan¹, Nguyen Tien Dai^{2,3}, Vu Thi Bich², Nguyen Hai Ly², Nguyen Thanh Binh⁴, Nguyen Cao Khang⁵, Nguyen Bach Hai⁶

¹School of Electrical and Electronic Engineering, Hanoi University of Industry, Vietnam

²Institute of Theoretical and Applied Research (ITAR), Duy Tan University, Vietnam

³Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Vietnam

⁴Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

⁵Center for Nano Science and Technology, Hanoi National University of Education, Vietnam

⁶Ly Tu Trong High School, Nha Trang City, Khanh Hoa Province, Vietnam