

Si 纳米量子点的 LPCVD 自组织化形成 及其生长机理研究*

彭英才^{1,2)} 池田弥央³⁾ 宫崎诚³⁾

¹⁾ 河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

²⁾ 中国科学院半导体研究所半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

³⁾ 广岛大学电气工学系, 大学院先端物质科学研究科, 日本广岛)

(2002 年 11 月 14 日收到, 2003 年 3 月 12 日收到修改稿)

采用低压化学汽相沉积(LPCVD)方法, 依靠纯 SiH_4 气体分子的表面热分解反应, 在由 Si—O—Si 键和由 Si—OH 键终端的两种 SiO_2 表面上, 自组织生长了 Si 纳米量子点. 实验研究了所形成的 Si 纳米量子点密度随 SiO_2 表面的反应活性位置数、沉积温度以及反应气压的变化关系. 依据 LPCVD 的表面热力学过程, 定性地分析了 Si 纳米量子点的形成机理. 研究结果对具有密度分布均匀和晶粒尺寸可控的 Si 纳米量子点的自组织生长, 以及 Si 基新型量子电子器件的制备具有重要的实际意义.

关键词: Si 纳米量子点, LPCVD, 自组织化形成, 生长机理

PACC: 6146, 8115H, 8240

1. 引言

Si 基纳米薄膜的制备、结构与物性的研究一直是材料物理学家近年所广泛关注的一个热点课题^[1-4]. 其中 Si 纳米量子点的自组织生长是一个重要的研究侧面. 采用低压化学汽相沉积(LPCVD)方法自组织生长 Si 纳米量子点, 是近年发展起来的一项新工艺, 它是以固体表面上具有一定能量的价键状态作为反应活性位置或优先成核中心为生长前提的. 1997 年, Nakagawa 等^[5]首先采用这项技术, 利用纯 SiH_4 气体分子的表面热分解反应, 在由 Si—O—Si 键终端的 SiO_2 表面上, 自组织生长了密度约为 10^{10} cm^{-2} 和尺寸约为 5 nm 的半球状 Si 纳米量子点. 其后, Miyazaki 等^[6]又采用浓度为 0.1% 的 HF 溶液对热生长的 SiO_2 表面进行化学腐蚀, 以使其形成由 Si—OH 键终端的 SiO_2 活性表面, 然后采用 LPCVD 工艺自组织生长了具有更高密度(约为 10^{11} cm^{-2}) 和更小尺寸(约为 2 nm) 的 Si 纳米量子点. 前不久, Yasuda 等^[7]也利用含 Cl 化合物的 SiH_2Cl_2 气体对超薄层 SiO_2 进行表面处理, 并利用纯 Si_2H_6 气

体分子的 LPVCD 表面热分解反应, 自组织生长了密度为 $1.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si 纳米量子点.

人们不仅利用 LPCVD 方法成功地进行 Si 纳米量子点的自组织生长, 而且还对其所具有的新颖物理性质(如共振隧穿特性、单电子存储效应以及光致发光(PL)特性等)进行了富有成效的研究^[8-11]. 然而, 对于 Si 纳米量子点的 LPCVD 自组织生长机理, 目前尚没有进行深入的分析与探讨. 基于此, 本文依据我们的实验结果, 并借助于 LPCVD 的表面热力学过程, 定性地分析了 SiH_4 热分解形成 Si 纳米量子点的生长机理. 本研究对实现具有密度分布均匀和晶粒尺寸可控 Si 纳米量子点的生长以及新型 Si 基量子电子器件的制作具有重要的实际意义.

2. 实验方法

2.1. 具有不同价键终端 SiO_2 表面的制备

为了考察不同 SiO_2 表面上 Si 纳米量子点的形成机理, 我们制备了由两种不同价键终端的 SiO_2 表面. 一种是由 Si—O—Si 键终端的 SiO_2 表面, 另一

* 河北省自然科学基金(批准号 503125, 500084)资助的课题.

种则是由 Si—OH 键终端的 SiO_2 表面. 前者的制备方法是, 首先对 c-Si(100) 衬底进行常规化学清洗, 然后于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下和由 N_2 稀释的 2% 氧气中, 在其表面上热生长一层厚度约为 2.3 nm 的 SiO_2 膜. 由于所形成的 SiO_2 膜表面是非极性的硅-氧烷 (Si—O) 结构, 所以称之为由 Si—O—Si 键终端的 SiO_2 表面, 如图 1(a) 所示. 后者的制备方法是, 对

由 Si—O—Si 键终端的 SiO_2 表面, 用浓度为 0.1% 的 HF 溶液, 在严格控制时间的条件下对其表面进行化学腐蚀. 经化学处理后的 SiO_2 表面因布满了硅烷醇 (Si—OH) 键, 因此称之为由 Si—OH 终端的 SiO_2 表面, 如图 1(b) 所示. SiO_2 表面的 Si—OH 键密度可以通过改变腐蚀时间加以控制.

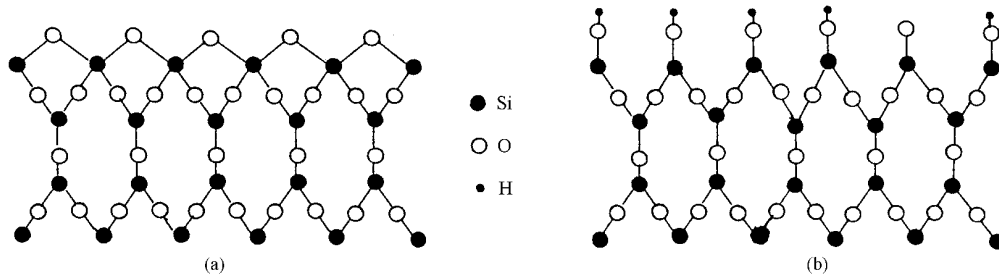


图 1 具有不同价键终端的 SiO_2 表面结构示意图 (a) Si—O—Si 键终端 (b) Si—OH 键终端

2.2. Si 纳米量子点的 LPCVD 自组织化形成

本实验中的 Si 纳米量子点样品, 是通过纯 SiH_4 气体分子的表面热力学分解反应, 在由 Si—O—Si 键和 Si—OH 键终端的两种 SiO_2 表面上自组织化形成的. 其常规工艺条件如下: 沉积温度为 550—

$700\text{ }^\circ\text{C}$, 反应气压为 $2.6\text{—}26\text{ Pa}$, 生长时间为 1 min . Si 纳米量子点密度由原子力显微镜 (AFM) 测定. 为了对所生长的 Si 纳米量子点表面进行保护, 最后再生长一层厚度约为 1.8 nm 的 SiO_2 膜. 图 2 是在由两种价键形式终端 SiO_2 表面上自组织形成的 Si 纳米量子点的 AFM 像.

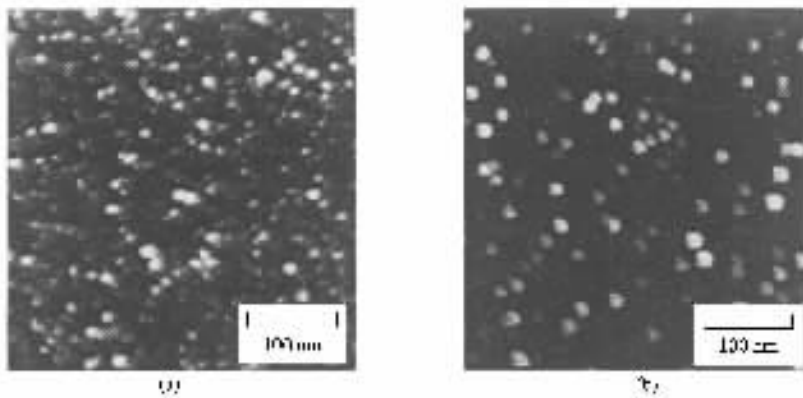


图 2 在不同价键终端的 SiO_2 表面上自组织生长 Si 量子点的 AFM 像 (a) Si—OH 键终端 (b) Si—O—Si 键终端

3. 结果及讨论

3.1. Si 纳米量子点密度与 SiO_2 表面反应活性位置数的关系

同任何衬底上生长薄膜的原理一样, SiO_2 表面上 Si 纳米量子点的自组织化形成, 本质上也是一个固体表面上各种能量相互作用与竞争的一个直接结

果. 如前所述, 如果利用 LPCVD 方法在 SiO_2 表面上自组织生长具有高密度和小尺寸的 Si 纳米量子点, 其必要条件是表面上必须具有适合于 Si 纳米量子点形成的反应活性位置, 由它们充当成核中心, 即生长点. 因此, SiO_2 表面上反应活性位置数的多寡便直接影响着 Si 纳米量子点的密度与分布. 图 3 示出了 $570\text{—}600\text{ }^\circ\text{C}$ 沉积温度下, 在 Si—OH 键终端的 SiO_2 表面上形成的 Si 纳米量子点密度随表面上反应活性位置数的变化. 显而易见, 所形成的 Si 纳米

量子点密度与 SiO_2 表面的反应活性位置数成正比关系.

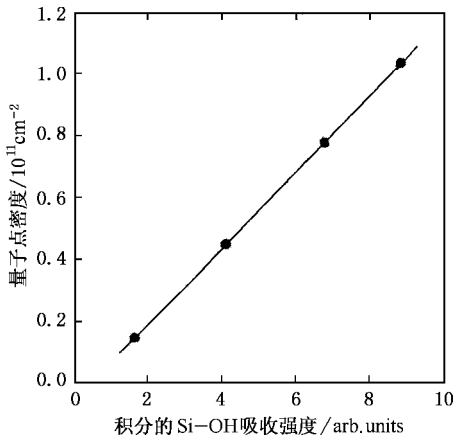


图 3 Si 量子点密度与反应活性位置数的关系

我们的研究还指出, 与由 Si—O—Si 键终端的 SiO_2 表面相比, 在由 Si—OH 键终端的 SiO_2 表面上可以形成具有更高密度(约为 10^{11} cm^{-2}) 的 Si 纳米量子点. 这由以下两个方面的原因造成: 一是经 0.1% HF 溶液腐蚀的 SiO_2 表面, 几乎布满了 Si—OH 键, 这一事实可以通过傅里叶红外吸收光谱 (FTIRATR) 测定的、由 Si—OH 键的伸缩振动而导致的吸收积分强度所证实. 二是该表面具有低达 1.75 eV 的反应激活能, 此值远小于由 Si—O—Si 键终端 SiO_2 表面所具有的 4.8 eV 反应激活能, 因此易导致成核过程的发生. 这一物理事实已由 SiH_4 气体分子表面热分解形成的 SiH_2 等前驱物与 SiO_2 表面的 Si—OH 键反应的实验结果而确认. 1.75 和 4.8 eV 反应激活能的物理含义, 是表示为产生一个 Si 纳米量子点的反应活性位置, 而使 SiO_2 表面的 Si—OH 键和 Si—O 键被打开的离解能^[5, 12, 13]. 换言之, 只有 Si—OH 键和 Si—O 键在一定沉积温度下被离解而形成反应活性位置后, 才能使 Si 纳米量子点进行自组织生长. 此外还需要指出的是, 随着由 Si—OH 键终端 SiO_2 表面上 Si 纳米量子点密度的增加, 其晶粒尺寸将进一步减小. 这是由于衬底表面上反应活性位置数的增加使得它们之间的距离缩短, 由此使得 SiH_4 气体分子的反应前驱物 SiH_2 或 Si 原子的表面扩散受到不同程度的抑制. 图 4 是在由两种价键终端的 SiO_2 表面上, 在 565°C 温度下由 LPCVD 自组织生长的 Si 纳米量子点密度随量子点高度的变化关系.

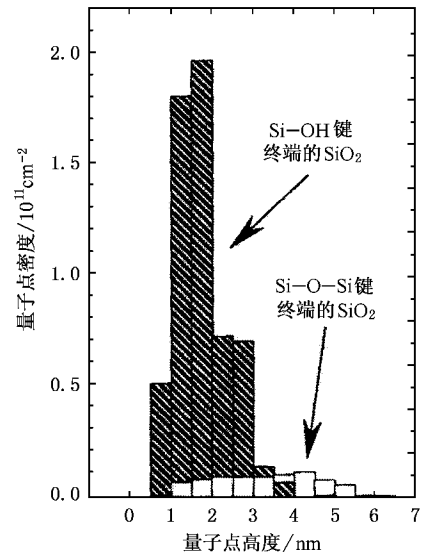


图 4 Si 纳米量子点密度随量子点高度的变化关系

3.2. Si 纳米量子点密度与沉积温度的关系

图 5 示出了反应气压为 26 Pa 时, 在由 Si—O—Si 键和 Si—OH 键终端的两种 SiO_2 表面上, 自组织生长的 Si 纳米量子点密度随沉积温度的变化. 由图 5 可见, 在 560—650 °C 的范围内, 随着沉积温度升高, Si 纳米量子点密度呈近似线性增加趋势. 当沉积温度为 580 °C 时, 在由 Si—O—Si 键终端的 SiO_2 表面上所形成的 Si 量子点密度约为 $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. 而在由 Si—OH 键终端的 SiO_2 表面上所形成的 Si 量子点密度则为 10^{11} cm^{-2} . 显而易见, Si—OH 键终端的 SiO_2 表面上高密度 Si 量子点的形成, 是高密度反应活性位置数和低表面反应激活能所导致的一个必然结果. 由图 5 还可以看出, 前者曲线的斜率大于后者. 这是由于随着沉积温度的不断增加, 由 Si—O—Si 键终端的 SiO_2 表面上不断有 Si—O 键被离解, 进而形成反应活性位置的缘故. 按照薄膜的化学汽相沉积原理^[14], 在较高的沉积温度下, 由汽相质量转移系数 h_c 制约着薄膜生长过程. 在较低的沉积温度下, 其薄膜形成过程则由表面化学反应速率常数 K_s 所支配. 但由于 LPCVD 使用的沉积温度一般较低 (500—700 °C) 故 $h_c \gg K_s$, 因此其薄膜生长过程将主要由表面化学反应速率常数 K_s 所控制. 由于 K_s 灵敏地依赖于沉积温度, 所以在一定的反应气压下, 沉积温度的变化会显著影响 SiH_2 等前驱物的吸附速率, 从而制约着 Si 纳米量子点的成核过程.

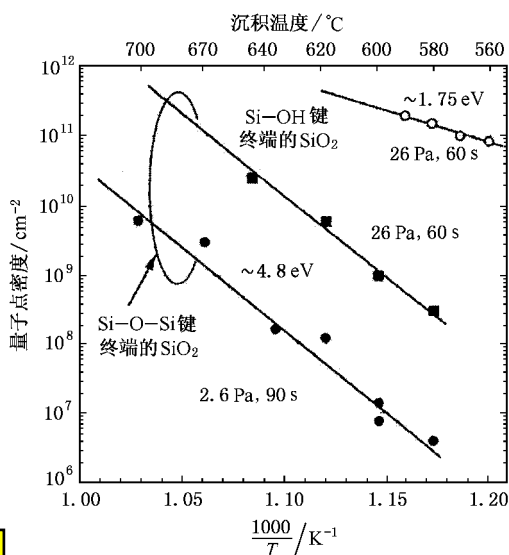


图5 Si 纳米量子点密度随沉积温度的变化

3.3. Si 纳米量子点密度与反应气压的关系

Si 纳米量子点密度与反应气压的关系如图 6 所示。由图 6 可知,当沉积温度为 560 °C 时,在 1.3—13 Pa 的气压范围内,随着反应气压的增加, Si 纳米量子点密度也随之增加。这是由于生长系统中反应气压越高,反应前驱物 SiH_2 等的平均自由程亦越小,汽相反应则越强烈,所以沉积速率越快,从而使 Si 的成核速率也因此而加快^[15]。而当反应气压高于 13 Pa 之后, Si 纳米量子点密度将不再发生明显变化,呈现出一种与反应气压无关的饱和状态。这是因为系统中的气压偏高,会使得汽相反应加剧。与此

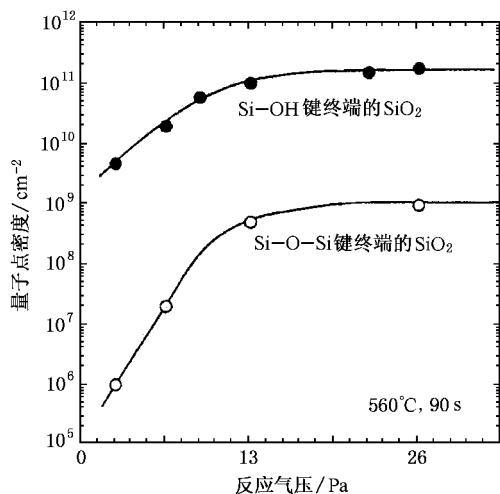
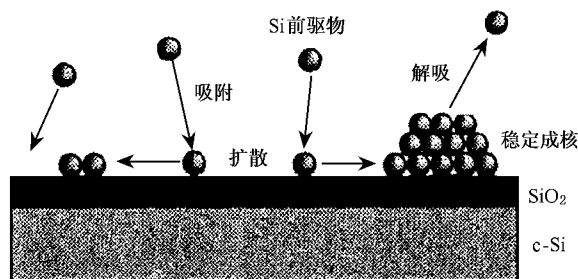


图6 Si 纳米量子点密度与反应气压的关系

同时,气体分子之间的碰撞过程将会频繁发生,致使 SiH_4 气体分子的表面热分解以及 Si 原子的沉积速率等不再随反应气压而变化。进一步则是 SiO_2 表面的晶核形成过程变得与反应气压无关,这就是 Si 纳米量子点密度在较高反应气压下渐趋饱和的主要原因。从图 6 还可以看出,在由 Si—OH 键终端的 SiO_2 表面比在由 Si—O—Si 键终端的 SiO_2 表面上所形成的 Si 纳米量子点密度约高两个数量级,这与 Si 纳米量子点密度与沉积温度依赖关系的实验结果相符。

3.4. Si 纳米量子点形成的机理解释

固体表面上薄膜的化学汽相沉积原理指出,薄膜的成核与长大过程相当复杂,它包括一系列的热力学与动力学过程。首先是原子沉积到衬底表面,而后在表面上进行迁移扩散,进而导致晶核形成,最后晶核不断长大并连续成膜。在 SiO_2 表面上 Si 纳米量子点的自组织生长,存在着与上述过程相类似的生长模式。现以由 Si—OH 键终端 SiO_2 表面上 Si 纳米量子点的自组织生长为例进行简要描述。可以认为,整个反应过程大体分为如下几步:首先是纯 SiH_4 气体分子在汽相分解成 SiH_2 等反应前驱物,接着这些前驱物由汽相运输到 SiO_2 表面,并在其表面通过扩散寻找具有最小表面能量的 Si—OH 键反应活性位置,然后在此处进行成核反应。这包括 Si—OH 键的离解, Si 原子的嫁接以及反应副产物 H_2 或 H_2O 的表面解吸等。当一个稳定的 Si 晶核形成后,再由接踵而来的 Si 原子嫁接到 Si 晶核上,而使其逐渐长大,最终形成 Si 纳米量子点,如图 7 所示。其中 Si 纳米量子点的密度、分布、形状和大小可以通过具体的工艺条件,如沉积温度、反应气压以及生长时间等进行控制。

图7 SiO_2 表面 Si 量子点的形成过程

在整个 Si 纳米量子点的形成过程中, Si 晶核的形成是一个至关重要的环节。在一定的沉积温度和

反应气压下,随着生长时间的增加,沉积在 SiO_2 表面上的 Si 原子数将会不断增多,这些 Si 原子经扩散或迁移,有可能在反应活性位置处相遇,并聚合在一起而形成 Si 晶核. 而由于形成的 Si 晶核中所包含的 Si 原子数具有不确定性,因此该晶核可以处于亚稳定晶核、临界晶核和稳定晶核三种状态^[16],且三种状态之间可以相互转化. 如果将包含有 i 个 Si 原子的晶核视为临界晶核,那么它再吸收一个 Si 原子就可以构成一个稳定的晶核,反之当它释放出一个 Si 原子后又可以变为亚稳定晶核. 对于由 SiH_4 气体分子的 LPCVD 热分解反应,在 SiO_2 表面上形成 Si 纳米量子点的情形而言,是一个随着沉积温度的增加或反应气压的升高,在一定生长时间内由 Si 原子的不断聚集形成亚稳定晶核,再经过临界晶核变成稳定晶核,进而使 Si 晶粒不断长大且密度不断增

加的连续表面热力学过程. 当然也存在着上述过程的逆过程,不过在 Si 纳米量子点的整个形成过程中,这一逆反应过程显然不会起主导作用.

4. 结 论

本工作采用 LPCVD 技术,在由 Si—O—Si 键和 Si—OH 键终端的两种 SiO_2 表面上,自组织生长了具有高密度和小尺寸的 Si 纳米量子点. 实验研究了 Si 纳米量子点密度与 SiO_2 表面反应活性位置数、沉积温度和反应气压的依赖关系,并根据固体表面上热力学原理,对 Si 纳米量子点的形成机制进行了定性分析. 这一结果对如何制备具有均匀分布和尺寸一致的 Si 纳米量子点结构具有一定的指导意义.

- [1] Peng Y C , Zhao X W , Fu G S 2002 *Chin. Sci. Bull.* **47** 721(in Chinese) [彭英才、Zhao X W、傅广生 2002 科学通报 **47** 721]
- [2] Ma S Y , Qin G G , You L P *et al* 2001 *Acta. Phys. Sin.* **50** 1580 (in Chinese) [马书懿、秦国刚、尤力平等 2001 物理学报 **50** 1580]
- [3] Zhu M F , Chen G , Xu H Z *et al* 1997 *Acta. Phys. Sin.* **46** 1645 (in Chinese) [朱美芳、陈 国、许怀哲等 1997 物理学报 **46** 1645]
- [4] Wang Y Q , Chen W D , Chen C Y *et al* 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 1564(in Chinese) [王永谦、陈维德、陈长勇等 2002 物理学报 **51** 1564]
- [5] Nakagawa K , Fukuda M , Miyazaki S *et al* 1997 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **425** 243
- [6] Miyazaki S , Hamamoto Y , Yoshida E *et al* 2000 *Thin Solid Films* **369** 55
- [7] Yasuda T , Nishizawa M , Yamasaki S *et al* 2000 *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 1752
- [8] Fukuda M , Nakazawa K , Miyazaki S *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2291
- [9] Kohno A , Murakami H , Ikeda M *et al* 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L721
- [10] Shiba K , Nakagawa K , Ikeda M *et al* 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L1279
- [11] Peng Y C , Takeuchi K , Inage X *et al* 2002 *Chin. J. Semicond.* **23** 267(in Chinese) [彭英才、竹内耕平、稻毛信弥等 2002 半导体学报 **23** 267]
- [12] Sanderson R T 1976 *Chemical Bonds and Bond Energy*(New York : Academic Press) p135
- [13] Miyazaki S , Nishimura H , Fukuda H *et al* 1997 *Appl. Surf. Sci.* **113/114** 585
- [14] Wang Y Y , Guan X D , Ma J R 1991 *Technological Basic of Integrated Circuits*(Beijing : Higher Education Publisher) p261(in Chinese) [王阳元、关旭东、马俊如 1991 集成电路工艺基础(北京 : 高等教育出版社) 第 261 页]
- [15] Chen G , Guo X X , Zhu M F *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2015 (in Chinese) [陈 国、郭晓旭、朱美芳等 1997 物理学报 **46** 2015]
- [16] Wu Z Q , Wang B 2001 *Growth of Thin Films*(Beijing : Science Press) p190(in Chinese) [吴自勤、王 兵 2001 薄膜生长(北京 : 科学出版社) 第 190 页]

Formation of self-assembly and the mechanism of Si nanoquantum dots prepared by low pressure chemical vapor deposition *

Peng Ying-Cai^{1 2)} M. Ikeda³⁾ S. Miyazaki³⁾

¹⁾ College of Electronic and Informational Engineering , Hebei University , Baoding 071002 , China)

²⁾ Key Laboratory of Semiconductor Material Science , Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China)

³⁾ Department of Electrical Engineering , Graduate School of Advanced Sciences of Matter , Hiroshima University , Hiroshima , Japan)

(Received 14 November 2002 ; revised manuscript received 12 March 2003)

Abstract

Si nanoquantum dots have been formed by self-assembled growth on the both Si—O—Si and Si—OH bonds terminated SiO₂ surfaces using the low-pressure chemical vapor deposition (LPCVD) and surface thermal decomposition of pure SiH₄ gas . We have experimentally studied the variation of Si dot density with Si—OH bonds density , deposition temperature and SiH₄ pressure , and analyzed qualitatively the formation mechanism of the Si nanoquantum dots based on LPCVD surface thermal dynamics principle . The results are very important for the control of the density and size of Si nanoquantum dots , and have potential applications in the new quantum devices .

Keywords : Si nanoquantum dots , LPCVD , self-assembled formation , growth mechanism

PACC : 6146 , 8115H , 8240

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province , China (Grant Nos. 503125 and 500084).