

激光照射下的低温氧化生成锗的纳米结构及其特性*

黄伟其¹⁾ 刘世荣²⁾

¹⁾ 贵州大学物理系, 光电子实验室, 贵阳市 550026)

²⁾ 中国科学院地化所电镜室, 贵阳市 550003)

(2004 年 4 月 14 日收到, 2004 年 7 月 16 日收到修改稿)

在高精度椭偏仪(HPE)系统中, 采用激光照射硅锗合金衬底助氧化的新方法, 在 SiO₂ 层中生成锗的双纳米面结构, 并在样品生长过程中, 用 HPE 同步测量样品的纳米结构. 用 Raman 光谱仪测量样品的横断面, 发现很强的 PL 发光谱峰. 用量子受限模型和改进的量子从头计算(UHFR)方法分析了 PL 光谱的结构.

关键词: 高精度椭偏仪, 锗的纳米结构, PL 光谱, 量子受限

PACC: 7860F, 7280E

1. 引 言

最近有报道^[1-3], 用分子束外延法制备出各种不同组分的硅锗合金衬底, 氧化后析出的锗原子在 SiO₂ 层与硅锗合金衬底之间能生成一个纳米厚的锗膜. 但是, 在高温下 (> 800°C) 长时间氧化 (> 60 min) 生成的锗纳米层的边缘较模糊, 我们采用较低温度下的快氧化法生成质量较高的锗纳米结构^[4-6]. 在 SiO₂ 层上方和下方分别生成 1nm 厚的锗原子双层阱结构. 由于其自由能的不同, 锗原子从氧化态中被析出, 然后, 由自组织过程凝聚生成锗原子团簇, 最后, 被排斥出氧化层, 凝聚到氧化层的上方和下方形成纳米锗膜.

本文介绍一种在低温下用激光助氧化的新方法. 在高精度椭偏仪(HPE)系统中, 直接用激光源(功率 5mW、波长 632.8nm)照射在硅锗合金衬底上干氧化. 并用 HPE 对不断长出的氧化层进行同步检测. 硅锗合金衬底上的激光照射处的温度控制在大约 400°C. 激光照射有明显的光能量助氧化作用和促凝聚作用. 最后, 生成多层的 Oxide-Ge-SiO₂-Ge-SiO-SiGe 纳米结构.

在用 HPE 检测样品时, 我们采用了多层模型; 在模拟样品的纳米结构时, 采用了自洽迭代方法, 特别是对纳米层状结构的边缘过渡区域, 在光学性质

上进行了仔细的模拟.

我们在高分辨率扫描透射显微镜上进行分层 x 射线能谱成分分析(XPS), 给出的锗原子分布结构与 HPE 检测结果基本一致.

我们用量子受限模型和改进的量子从头计算方法(UHFR)分析了该纳米样品的 PL 光谱.

2. 实验和模拟

我们在实验中采用的样品衬底是未掺杂的 Si_{1-x}Ge_x 合金(采用分子束外延技术(MBE)生成的硅锗衬底, 其中的 x 分别为 0.005, 0.02, 0.05, 0.15 和 0.25). 氧化前的样品预处理包含: 先用酒精将样品表面清洗干净, 然后用氢氟酸溶液(NH₄F 49%):HF = 10:1)清除样品表面在大气中生成的天然氧化物, 用去离子水浸泡 30s. 吹干后, 立即送进 HPE(德国制造的 ELX-02C 型)的样品室. 用 HPE 的激光源(功率 5mW、波长 632.8nm)分别以 60°, 70°和 80°入射角照射在硅锗合金衬底上, 将各种组分的 Si_{1-x}Ge_x 合金样品分别氧化加工 6h, 12h, 24h, 48h 和 72h. 激光照射有明显的光能量助氧化作用和促凝聚作用. 在样品生长过程中, 用 HPE 同步测量样品的氧化硅层厚度和锗原子纳米层厚度.

HPE 通过测量样品表面和介面反射光的偏振度变化给出样品电介质中介面的深度信息. 通常, 在

* 贵州省自然科学基金(批准号 00193029)资助的课题.

确定的光波长和入射角条件下,检测反射光场矢量中的垂直与平行分量的相移 Δ 和相对衰减参量 ψ ,再给出各介质的折射率 N_i ,便可确定出中间介层的厚度.对于多层结构的测量和模拟,将是一项很复杂的工作.

我们工作的特点是,先用高分辨率扫描透射电子显微镜(HRSTEM,日电制造的JEM-2000FXII)观察样品的纳米结构(锗的纳米团簇和纳米层),我们发现锗原子分别在氧化层的上部和下部堆积成两层纳米膜,在SiO₂氧化层中有疏散分布的锗原子团簇.再用卢瑟福背散射谱仪(RBS)测量样品的纳米结构和成分分布,并采用美国威斯康新州立大学开发的Rump模拟软件对RBS中的CHANNEL谱和RANDOM谱分别进行结构模拟,给出氧化层与锗的纳米薄膜尺寸.然后,用上面的结果数据作为初值代入HPE的多层模型模拟的迭代过程中,分别设定某一层为变量层(固定其他层的值),分别依次对各层进行自洽迭代模拟,直到模拟线与实验测量点最佳拟合.多层模型包含七个光学介质层:1)空气层;2)表面氧化层;3)次表面纳米锗原子层;4)氧化硅层;5)介面纳米锗原子层;6)氧化硅过渡层;7)硅锗衬底.

图1为氧化12h后样品横断面的透射电镜显微像(TEM).

图2是氧化12h后样品的RBS谱和模拟图.

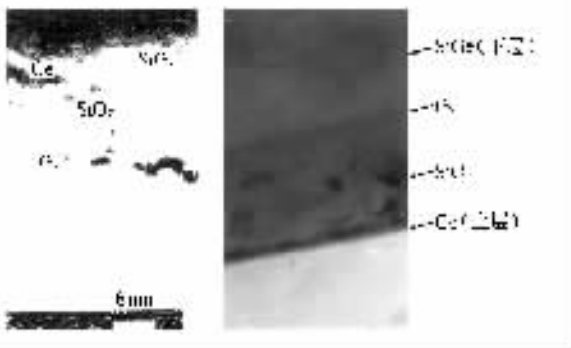


图1 氧化12h后样品横断面的TEM

参考RBS测量所得的样品成分的分布,改变激光入射的角度并结合最小光程原理可以给出各层介质的有效复光学指数 $N_i + jF_i$ (N_i 为第*i*层的光学折射率, F_i 为第*i*层的消光系数).我们注意到,由于SiO₂中存有锗原子团簇,故实际的有效复光学指数 $N_i + jF_i$ 与理论值有一定偏差.

图3显现了氧化12h后的样品的HPE检测和模

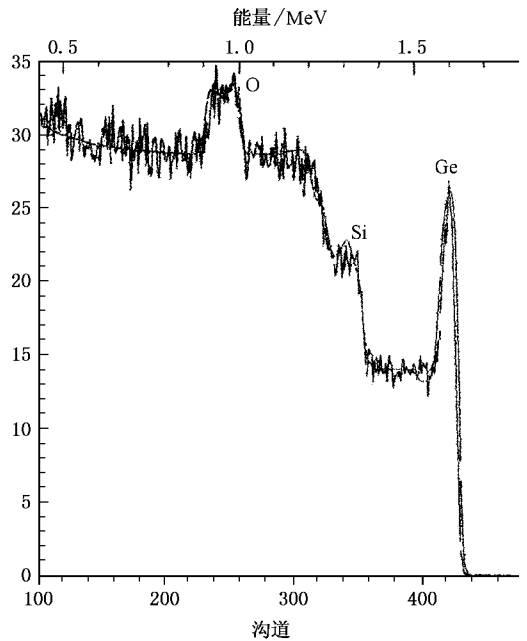


图2 氧化12h后样品的RBS谱和模拟图

拟结果.

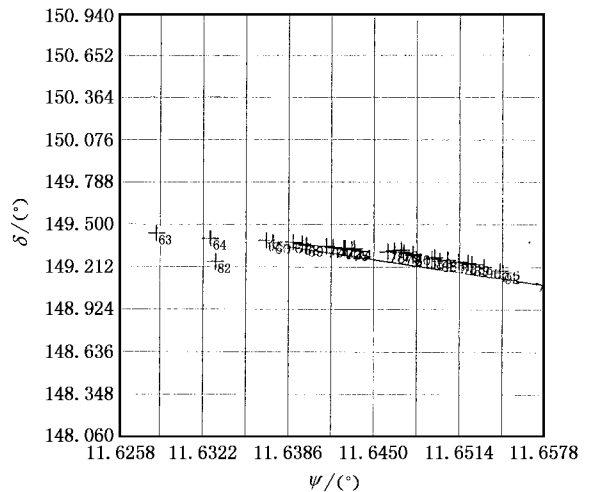


图3 400°C温度下激光助氧化12h后样品氧化硅层的HPE检测和模拟结果(十字符号是实验检测数据点,连续实线为迭代模拟线)

我们用离子束减薄手段加工样品,使样品形成约10°的斜面,在厚度每隔1nm处作分层x射线能谱成分检测,经解卷运算去除积累效应,获得锗原子的分布结构如图4所示.

我们采用RENISHAW公司的Raman光谱仪测量样品的横断面,发现很强的锗纳米层的PL发光谱峰.图5显示了1nm厚的锗纳米层对应的541nm

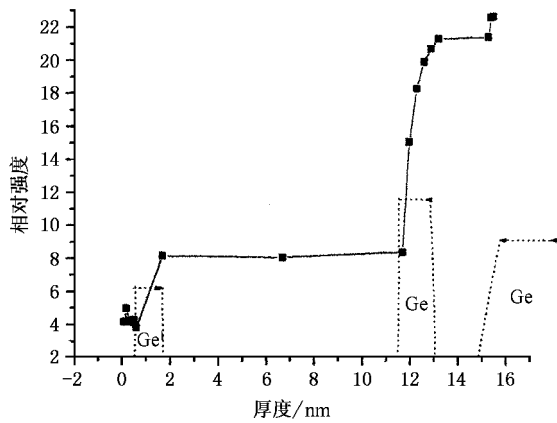


图 4 在图 1 的样品中,于厚度每隔 1nm 处作 XPS 谱成分检测, 锗的相对成分(含积累效应)分布(实线所示);经解卷运算去除积累效应,获得锗原子的分布结构(虚线所示)

波长处的 PL 发光谱峰(激发光波长为 514nm).

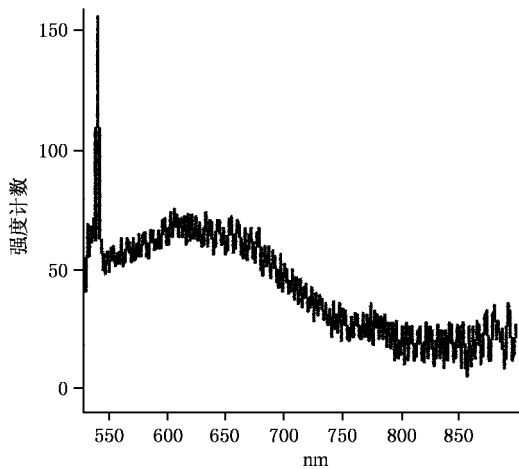


图 5 400°C 温度下激光助氧化 12h 后纳米样品的 PL 光谱

3. 结果与讨论

表 1(成分分布为 RBS 测量与模拟的结果)给出了氧化 12h 后样品的多层 Oxide-Ge-SiO₂-Ge-SiO-SiGe 纳米结构的 HPE 测量结果.样品的表面是覆盖在锗纳米层上的氧化硅和氧化锗构成的钝化层.

HPE 直接测量得到的物理量是反射光场矢量中的垂直与平行分量的相移 Δ 和相对衰减参量 ψ . 由此根据 Fresnel 方程和最小光程原理,在多层模型中,变换介层和激光入射角反复迭代模拟,才能得到与实际情况相近的各层的厚度 d_i 和光学指数 $N_i + jF_i$. 我们从 RBS 和 HRSTEM 测量中给出样品的模

拟结构雏形和迭代初值.在实际情况中,我们注意到:有些介层里是混合物,其光学指数应该仔细修正.如 SiO₂ 层中分布有锗原子团簇、表面钝化层中含 GeO₂ 和 SiO₂;另外,各层之间的介面有时是复杂过渡的,如 SiGe 衬底表面是 SiO 和富锗成分的过渡层.对这些连续变化的复杂过渡层,我们采用细分该区域介层来逼近连续变化的过渡层(如表 2 成分分布为 RBS 测量与模拟结果)所示).

表 1 Si_{0.85}Ge_{0.15} 样品 400°C 激光助氧化 12h 后的 RBS 与 HPE 检测和模拟结果

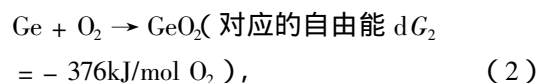
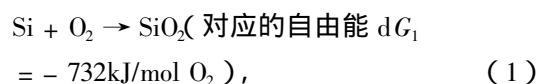
层	厚度/nm	成分
钝化层	0.6	SiO ₂ -GeO ₂
纳米层	1.0—1.4	Ge
氧化层	14.0	SiO ₂
纳米层	0.8—1.2	Ge
氧化层	0.8	SiO
SiGe 衬底	2000	Si : 85% , Ge : 15%

表 2 细分介层模型

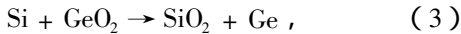
层	厚度/nm	成分
钝化层:		
	0.2	SiO ₂ -GeO ₂
	0.4	SiO ₂ -Ge
纳米层	1.0—1.4	Ge
氧化层	14.0	SiO ₂
纳米层	0.8—1.2	Ge
氧化层	0.8	SiO
SiGe 衬底:		
富锗层 L ₁	1.4	Si : 20% , Ge : 80%
富锗层 L ₂	10	Si : 70% , Ge : 30%
衬底	1988	Si : 85% , Ge : 15%

在厚度每隔 1nm 处作分层 x 射线能谱成分检测.样品中的锗原子分布结构基本与 HPE 的检测结果一致.

对硅锗合金的氧化机理模型和锗纳米结构形成模型分析如下.硅和锗氧化生成氧化硅和氧化锗的反应为



所以,如果 GeO_2 接触到 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x < 0.3$),则有如下反应:



其全过程可分为几步,1)硅和锆同时氧化生成(Si, Ge) $_2$ 或 SiO_2 - GeO_2 - Ge 混合的纳米表面层. 2)由(3)式可知,氧化层逐渐由 SiO_2 所占据. 锆原子被析出后,凝聚成原子团簇. 3)不同大小的锆原子团簇被排斥向氧化层外运动,分别堆积在 SiO_2 层的上部和下部. 最终在次表面层和氧化硅下部的介层分别形成 1nm 厚的锆量子面.

在 Raman 光谱仪中,我们用波长为 514nm 的激光照射样品,发现很强的 PL 光谱. 从图 5 中可见,在波长 541nm 处,有一很强且很尖锐的发射谱峰(尚未见报道). 其发射光子的能量为 2.29eV,这比硅的本征能隙 1.12eV 和锆的本征能隙 0.67eV 要大得多,而且其能量分布很窄,故很可能是锆纳米结构的二维量子受限效应所致. 事实上,在样品的斜交截面上,激光探针可以将激发荧光的位置确定在氧气层的区域,该尖锐的发射谱峰在样品的其他位置消失.

在波长 620nm 邻域的发射谱峰带对应了锆纳米团簇的分布.

锆原子团簇分别堆积在 SiO_2 层中的上部和下部形成二维双量子势阱,该系统的电子的哈密顿量 H 为(Rydberg 单位制)

$$H = \sum_i \{-[\nabla_i^2 + V(R_i)]\} + \sum_i \sum_j (1/R_{ij}), \quad (4)$$

R_i 是第 i 个电子的位置矢量、 R_{ij} 是第 i 个电子与第 j

个电子的距离,其量子受限势为 $V(R_i) = 0$ (在锆原子层中); $V(R_i) = \infty$ (在锆原子层外的氧化硅中). 在势阱和势垒介面对有效质量和电容率作近似处理后,我们采用改进的量子从头计算方法求解了单电子和多电子的 Schrödinger 方程. 电子在该二维双量子势阱中的基态的量子受限能隙 $E_{\text{confined gap}}$ 可表为^[5,6](SI 单位制)

$$E_{\text{confined gap}} = E_{\text{bulk gap}} + 3h^2/8(1/d^2), \quad (5)$$

h 是普朗克常数, d 是锆原子层的厚度, $E_{\text{bulk gap}}$ 是锆的本征能隙.

较强的 PL 发光谱可能由两方面原因所致:1)二维双量子势阱受限结构的能带折叠效应使间接带隙变成准直接带隙结构;2)锆原子团簇堆积在纳米层中使表面积增加^[7].

4. 结 论

我们用 HPE 的激光源直接照射助氧化样品,并同步用 HPE 对样品氧化后生成的纳米结构进行检测. 用这种新方法在氧化硅层的上、下部获得锆的双量子势阱结构. 我们给出了锆原子从氧化层中析出的机理模型. 我们用 Raman 光谱仪测量出样品很强的 PL 谱峰(541nm 处),并用量子受限模型结合改进的 UHFR 算法合理解释了样品的双量子势阱结构的受激发光机理及其该光谱结构. 改变样品的硅与锆的组分比例和氧化加工条件,可以获得不同尺寸的双量子势阱结构,从而实现发射光频率的调谐.

[1] Kang S K and Ko D H J 2001 *Vac. Sci. Technol. A* **19** 68

[2] Tetelin C Wallart X and Nys J P J. *Appl. Phys.* **83** 2842

[3] Madsen J M Zhenjiang C and Takoudis C G 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2046

[4] Huang W Q 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1734

[5] Huang W Q et al 2004 *Chinese Journal of Quantum Electronics* **21**

84 (in Chinese) 黄伟其等 2004 量子电子学报 **21** 84

[6] Zhu Y and Huang W Q 2003 *Chinese Journal of Quantum Electronics* **20** 362 (in Chinese) 祝 亚、黄伟其 2003 量子电子学报 **20** 362

[7] Zhao L J et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1381 (in Chinese) [赵丽娟等 1999 物理学报 **48** 1381]

Optical constants of Ge nanolayers in oxidation of SiGe alloys determined by ellipsometry^{*}

Huang Wei-Qi¹⁾ Liu Shi-Rong²⁾

¹⁾(Department of Physics , Guizhou University , Guiyang 550026 ,China)

²⁾(Department of Electron microscope , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550003 ,China)

(Received 14 April 2004 ; revised manuscript received 16 July 2004)

Abstract

We investigate the oxidation behavior of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys ($x = 0.005, 0.02, 0.05, 0.15$ and 0.25). A new ellipsometric method is used for the generating and measuring Ge nanostructures in oxidation of SiGe alloys. The fundamental optical constants of Ge nanolayers in the sample were determined by ellipsometry. The thickness and origin of the Ge bi-nanolayer were found. A new peak in photoluminescence PL spectra was discovered, which is related to the Ge bi-nanolayer (thickness: 0.8—1.4 nm). Some suitable model and calculating formula can be provided with the UHFR method and quantum confinement analysis to interpret the PL spectrum and the nanostructure mechanism in the oxide.

Keywords : ellipsometry , Ge nanostructures , PL spectra , quantum confinement

PACC : 7860F , 7280E

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Guizhou Province , China (Grant No. 00193029).