

溅射沉积自诱导混晶界面与 Ge 量子点的生长研究*

熊飞^{1)2)†} 潘红星¹⁾ 张辉²⁾ 杨宇¹⁾

1) (云南大学工程技术研究院, 昆明 650091)

2) (昆明理工大学光电子新材料研究所, 昆明 650093)

(2010年10月2日收到; 2011年1月7日收到修改稿)

在不同的沉积温度下采用离子束溅射技术, 在 Si 基底上生长得到分布密度高、尺寸单模分布的圆顶形 Ge 量子点. 研究发现: 随沉积温度的升高 Ge 量子点的分布密度增大, 尺寸减小, 当沉积温度升高到 750 °C 时, 溅射沉积 15 个单原子层厚的 Ge 原子层, 生长得到高度和底宽分别为 14.5 和 52.7 nm 的 Ge 量子点, 其分布密度高达 $1.68 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; Ge 量子点的形貌、尺寸和分布密度随沉积温度的演变规律与热平衡状态下气相凝聚的量子点不同, 具有稳定形状特征和尺寸分布的 Ge 量子点是在热力学平衡条件限制下表面原子动态演变的结果. 拉曼光谱证实, 高能表面原子在溅射生长过程中形成晶态和非晶态共存的 Ge/Si 混晶界面, 溅射原子在混晶边界优先形核是获得高密度的自组装 Ge 量子点的重要原因. Ge 量子点密集生长导致量子点之间的弹性作用增强, 弹性排斥促使表面原子沿高指数晶面生长, 使得在高温下采用离子束溅射的方法容易获得高宽比大、尺寸小、分布均匀的 Ge 量子点.

关键词: Ge 量子点, 离子束溅射沉积, 表面原子行为, 混晶界面

PACS: 81.07. Ta, 68.38. Md, 68.37. Ps, 78.30.-j

1. 引言

在 Si 基底上采用外延技术可以自组装获得无位错应变 Ge 量子点^[1]. 这种以 Stranski-Krastanow (S-K) 模式生长的三维共格岛, 由于其具有量子限制效应和载流子局域的性质, 可以实现 Si 材料的高效发光和在中远红外波段的光电响应^[2-4], 已经成为研制新型 Si 基发光器件和中远红外光电探测器的材料基础. 研究 Ge 量子点的异质外延生长具有重要的意义.

目前, 采用分子束外延 (MBE)、化学气相沉积 (CVD) 等方法均可以在 Si 基底上实现 Ge 量子点的自组织生长^[5-8], 沉积到基底表面的原子在热平衡状态下气相凝聚, 当浸润层的厚度超过约为 4 个单原子层 (ML) 的临界值时, 首先形成由 4 个 (105) 晶面围成的底边为正方形的金字塔形 Ge 量子点, 随体积增大演变成由多个 (105), (113) 或 (15 3 23) 等高指数晶面围成的底边为圆形的圆顶形量子点, 表面原子过生长会导致弛豫的大尺寸圆顶形量子

点形成^[6, 7]. 量子点的体积随沉积温度的升高而增大, 分布密度随沉积温度的升高而减小^[6, 8]. 在量子点弛豫生长之前, 如果 Ge 原子层的沉积厚度在 8—20 ML 的范围内, 可以观察到两种形状的 Ge 量子点共存, 且在各自的尺寸范围内保持各自的形状特征; 在最大的金字塔形量子点和最小的圆顶形量子点之间出现分布间隙, Ge 量子点的尺寸表现出不连续的双模分布特征, 量子点形状的不同被证明是导致尺寸双模分布的重要原因^[9, 10].

Ge 量子点的尺寸、分布密度和形貌特征及其演变规律是自组织生长过程中热力学和动力学条件共同作用的结果^[6-12]. Shchukin 等^[11]认为, 量子点的形态和稳定的尺寸分布决定于热力学条件, 热力学平衡状态下量子点的尺寸分布可用 Boltzmann 方程描述, 是体系自由能处于最低状态的体现. Ross 等^[7]采用 CVD 生长 Ge 量子点, 低能电子显微镜实时观察到大尺寸 Ge 量子点的生长是以小尺寸 Ge 量子点的消失为代价, 证实在 Ge 量子点的生长过程中存在 Ostwald 熟化效应驱动下的动力学过程. Kamins 等^[12]在 550 °C 下对 Ge 量子点进行退火, 观

* 云南省应用基础研究基金 (批准号: 2008CC012, 2009CD003)、云南省教育厅科学研究基金重点项目 (批准号: 09C008) 和云南大学科研基金 (批准号: 2009E28Q) 资助的课题.

† E-mail: f_xiong888@yahoo.com.cn

观察到量子点尺寸的变化随退火时间的增加而减缓,最终趋于稳定,表明 Ge 量子点的演化是在热力学平衡条件限制下的动态过程.

离子束溅射沉积 (IBSD) 同样是一种可以在 Si 基底上实现 Ge 薄膜外延生长的方法^[13-16]. 与热平衡状态下的气相凝聚过程相比,在 IBSD 生长薄膜的过程中沉积到基底表面的溅射原子具有很高的动能,导致薄膜溅射生长的过程远离热平衡状态. 较高的动能明显改变薄膜生长的动力学和热力学条件^[13, 14],形成不同的薄膜生长界面^[16],表面原子行为将不同于气相凝聚的过程. 这意味着采用 IBSD 技术自组织生长的 Ge 量子点的形貌、尺寸、分布密度会表现出不同的演变规律. 与 MBE, CVD 等薄膜生长方法相比较,采用 IBSD 方法在 Si 基底上生长 Ge 量子点,设备要求低,是一种低成本、可产业化的量子点生长方法. 研究 IBSD 生长 Ge 量子点具有一定的应用价值.

对于光电器件应用而言,量子点的形状和尺寸分布是重要的参数. 尺寸小、密度高、分布均匀的量子点可以获得较高的量子效率,并且改变量子点的尺寸是调节材料能带结构的重要途径,有效控制量子点的尺寸和分布是量子点光电器件实用化的前提^[17]. 有关 IBSD 生长 Ge 量子点的表面原子行为, Ge 量子点的分布密度、形状以及尺寸的演变规律,国内外报道较少,值得深入研究. 本文采用 IBSD 方法在 Si 基底上生长分布密度高、尺寸小的 Ge 量子点,通过改变沉积温度,观察到 Ge 量子点的形貌、尺寸和分布密度随沉积温度的演变特征不同于热平衡状态下气相凝聚的 Ge 量子点;观察到高动能的溅射原子自诱导形成晶态和非晶态共存的 Ge/Si 混晶界面,这是影响 Ge 量子点自组织生长的重要因素.

2. 实验方法

采用 IBSD 的方法在 Si 基底上生长 Ge 量子点的过程包括 Si 基片的清洗和预处理、Si 缓冲层和 Ge 量子点的生长以及样品的分析表征.

基片选择 n 型 Si(001) 抛光片,电阻率为 1—2 Ωcm ,厚度为 0.50 mm. 基片采用标准的 Shiraki 方法清洗后,在浓度为 2.5% 的 HF 酸溶液中漂洗 30 s,去除表面的自然氧化层,同时实现基片表面的氢钝化. 清洗后的基片经高纯氮气吹干后转入离子束

溅射系统的高真空生长室,在 700 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温脱气 30 min,生长室的真空度优于 3.0×10^{-4} Pa. 此后,采用 IBSD 的方法在基片上生长厚度为 30 nm 的 Si 缓冲层,原位退火 10 min 后,分别在不同的沉积温度下在 Si 缓冲层上溅射生长厚度为 15 ML (约为 2.1 nm) 的 Ge 原子层,样品经过原位退火 5 min 后自然冷却至室温. 实验分别在 $T = 600, 650, 700, 750$ $^{\circ}\text{C}$ 的沉积温度下采用 IBSD 的方法生长 Ge 原子层,获得不同的 Ge 量子点样品.

用于生长 Si 缓冲层和 Ge 量子点层的离子束溅射系统为 FJL560 III 型高真空离子束溅射仪. 从考夫曼离子枪发射出来的 Ar^+ 束,通过 100 V 的加速电场后以 45° 的入射角轰击靶材,溅射出来的原子在靶材正上方的 Si 基片上沉积,离子枪的工作气压为 2.0×10^{-2} Pa. 溅射原子通量决定于 Ar^+ 束流和束流电压^[15],实验选择 Ar^+ 的束流为 6 mA,束流电压为 1 kV,溅射沉积 Si 缓冲层和 Ge 量子点层的生长速率分别为 4.2 和 4.6 ML/min. 溅射系统采用紧贴于基片背面的热电偶探测薄膜的沉积温度,测温误差为 ± 2 $^{\circ}\text{C}$.

实验通过在不同沉积温度下生长 Ge 量子点,观察样品的表面形貌、Ge 量子点的尺寸、分布以及 Ge/Si 界面结构随沉积温度的演变规律,研究在 IBSD 生长 Ge 量子点的过程中表面原子的行为特征. 采用 SPA-400 SPM 型原子力显微镜 (AFM) 在轻敲模式下观察样品的表面形貌. 采用 inVia 显微共焦型拉曼光谱仪在室温下测量样品的拉曼光谱,光谱仪采用 Ar^+ 激光的 514.5 nm 线作为激发光源,激光能量为 30 mW,光谱仪的分辨率为 1 cm^{-1} ,拉曼光谱在 (001) 晶面背散射配置下测得.

3. 结果及讨论

在不同沉积温度下采用 IBSD 方法沉积厚度为 15 ML 的 Ge 原子层,生长得到的 Ge 量子点的表面形貌如图 1 所示,底边为圆形的圆顶形 Ge 量子点在 Si(001) 表面呈网络状分布,随沉积温度的升高,量子点的分布密度明显增加,当沉积温度为 750 $^{\circ}\text{C}$ 时, Ge 量子点的面密度高达 $1.68 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Ge 量子点的平均底宽 D 和高度 h 的分布如图 2 所示. 从图 2 可以看出,采用 IBSD 方法在 Si 基底上生长的 Ge 量子点的尺寸呈现出单模分布特征,这与 MBE, CVD 等在热平衡态下生长 Ge 量子点尺寸双模分布特征不同. 对 Ge 量子点的尺寸分布采用高斯函数

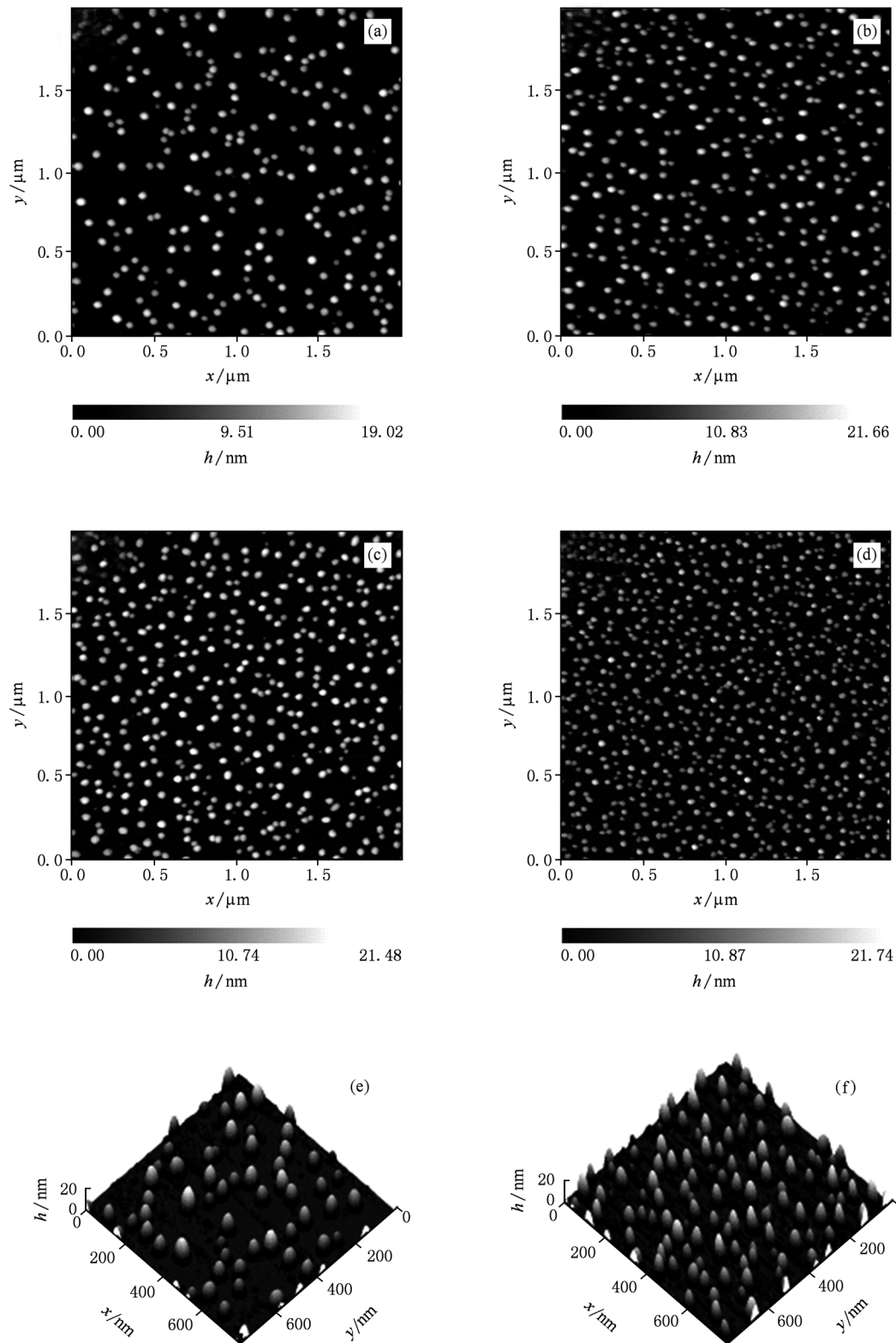


图1 在不同沉积温度 T 下 IBSD 生长的 Ge 量子点的 AFM 像 (a) $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ge 量子点的 AFM 二维图; (b) $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ge 量子点的 AFM 二维图; (c) $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ge 量子点的 AFM 二维图; (d) $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ge 量子点的 AFM 二维图; (e) $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ge 量子点的 AFM 三维图; (f) $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ge 量子点的 AFM 三维图

进行拟合,可以获得量子点的平均尺寸和分布离散度,结果如表1所列.当沉积温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 IBSD

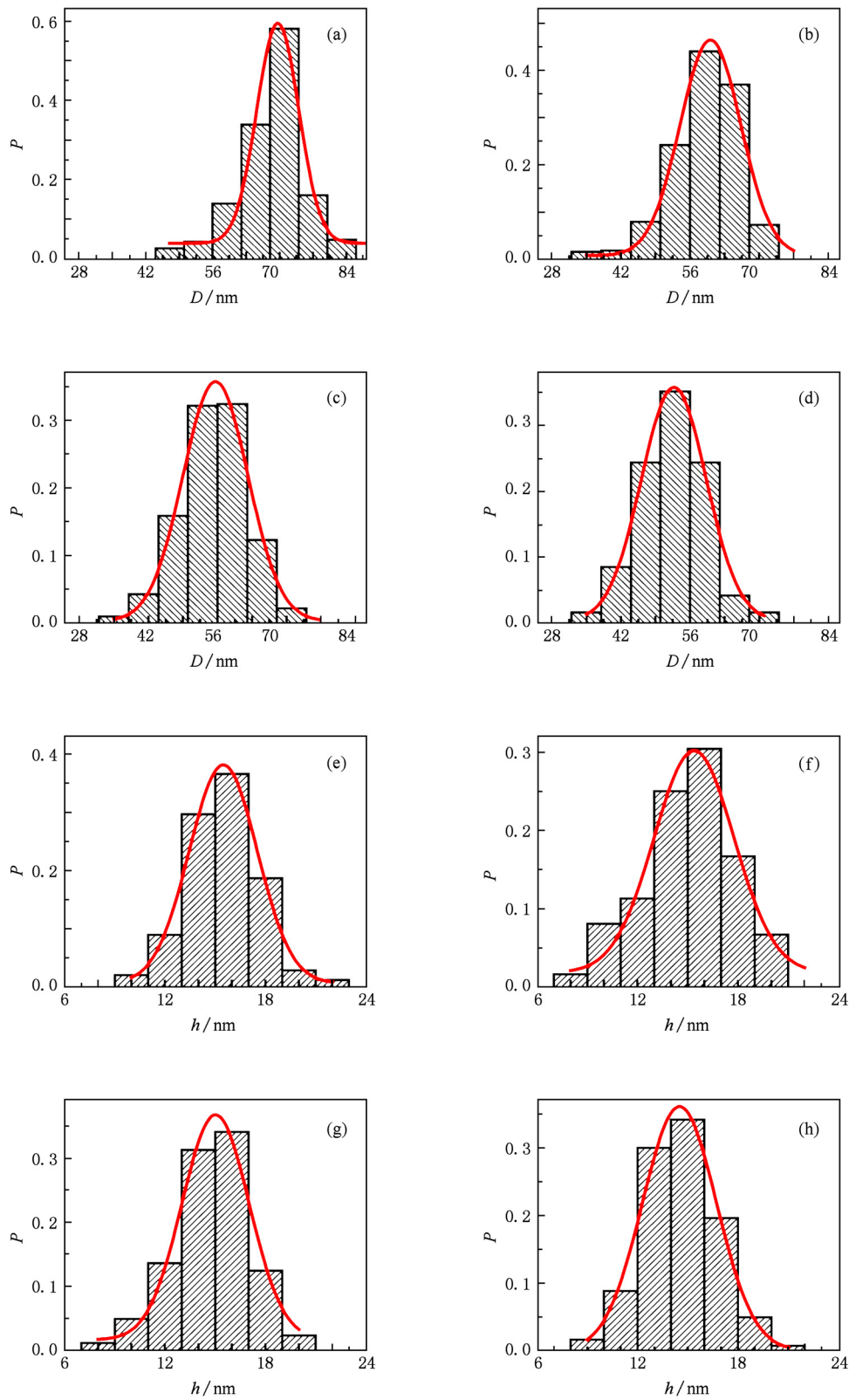


图2 在不同沉积温度 T 下 IBSD 生长的 Ge 量子点的底宽 D 和高度 h 的分布概率 P 的直方图 图中的实曲线通过采用高斯函数拟合得到. (a) $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 底宽 D ; (b) $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 底宽 D ; (c) $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 底宽 D ; (d) $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 底宽 D ; (e) $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 高度 h ; (f) $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 高度 h ; (g) $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 高度 h ; (h) $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 高度 h

生长的 Ge 量子点的 D 和 h 分别为 69.6 和 15.5 nm. 随着沉积温度的升高, Ge 量子点的尺寸减小,

分布离散度略微增加. 当沉积温度升高到 750 °C 时, Ge 量子点的 D 和 h 分别减小到 52.7 和 14.5 nm.

表 1 在不同沉积温度 T 下 IBSD 生长的 Ge 量子点的尺寸分布参数及分布密度

$T/^\circ\text{C}$	底宽分布		高度分布		分布密度/ 10^{10}cm^{-2}
	平均底宽/nm	底宽分布离散度/%	平均高度/nm	高度分布离散度/%	
600	69.6	7.4	15.5	15.4	0.62
650	60.2	11.9	15.4	16.5	0.97
700	55.6	13.7	15.0	15.7	1.07
750	52.7	14.7	14.5	16.6	1.68

在 Ge/Si 应变体系中, Ge 量子点的自组织生长是晶格应变能弛豫的结果^[1]. 如果与体积相关的能量弛豫方式占据主导地位, 原子的能量随量子点体积的增大而减小, 那么量子点的生长通过表面粗化来降低能量, 量子点的形态和分布受动力学条件控制. 在这种情况下提高沉积温度, 表面原子的扩散长度增大, 量子点的形核率较小, 并且原子由小尺寸量子点向大尺寸量子点迁移而消失的过程(即 Ostwald 熟化)随沉积温度的升高变得更为剧烈, 这会导致量子点的分布密度减小而尺寸增大, 量子点不具有稳定的尺寸分布^[18]. 与之不同, 在受热力学平衡条件控制的量子点生长过程中, 量子点的尺寸存在一个最佳值, 使得量子点的能量最小. 提高量子点的沉积温度会使表面原子的扩散能力增强, 整个量子点体系趋于热力学平衡的稳定状态. 此时, 量子点的尺寸分布可用 Boltzmann 方程描述, 峰值位于最佳值, 热涨落是影响尺寸分布离散度的重要原因^[11]. 采用 IBSD 方法生长得到具有尺寸稳定分布的 Ge 量子点, 并且随着沉积温度的升高, 生长的 Ge 量子点的分布密度增大、尺寸减小, 这意味着较高的沉积温度可以促进量子点的形核, 在 IBSD 生长 Ge 量子点的过程中受动力学条件控制的 Ostwald 熟化并不明显. Wagner 等^[19]依据量子点分布状态的热力学平衡理论计算得到, 当 Ge/Si 体系的能量最小时 Ge 量子点的底宽约为 67.4 nm. Jin 等^[8]采用 MBE 技术在 Si 基底上生长 Ge 量子点, 观察到 Ge 量子点在 550 °C 原位退火 5 min 可以达到尺寸分布的稳定状态, 并且当沉积温度为 600 °C 时, 具有稳定尺寸分布的 Ge 量子点的平均底宽 D 和高度 h 分别为 70 和 15 nm. 这与我们的实验结果一致, 表明 IBSD 生长的 Ge 量子点的密度和尺寸分布特征以及随沉积温度的演变规律是一种稳定的热力学平衡状态的体现.

在热力学平衡状态下, 量子点的尺寸分布特征反映量子点最终的能量状态. 根据 Medeiros-Ribeiro 等^[9]的研究, 在晶格失配基底上外延生长量子点, 如果不考虑熵值变化的影响, 由于量子点生长所引起的能量变化 ΔE 可表示为

$$\Delta E(n) = Cn + Bn^{2/3} + An^{1/3} \ln \frac{a_c}{n^{1/3}}, \quad (1)$$

式中 n 为量子点中沉积的原子数, 与量子点的尺寸相对应; a_c 为弹性截止系数; 系数 A 和 C 分别决定于量子点的边界能和弹性能; 系数 B 决定于量子点的表面能和界面能. 对于 Ge/Si 体系而言, B 为负值, 这意味着存在一个使量子点能量最小的最佳尺寸 n_0 , 并且满足 $\Delta E(n_0) = \Delta E_{\min}$. 当量子点的能量状态处于稳定的热力学平衡状态时, 量子点的尺寸符合 Boltzmann 分布, 即^[9]

$$P(n) = \frac{n_0}{n} P(n_0) \exp \left[\frac{\mu(n) - \frac{\Delta E(n_0)}{n_0}}{k_B T} \right], \quad (2)$$

式中 k_B 为 Boltzmann 常数; $P(n)$ 为包含 n 个原子的量子点的分布概率; T 为量子点的沉积温度; $\mu(n)$ 为原子的化学势, 在热平衡状态下生长量子点, $\mu(n) = \Delta E(n)/n$. 量子点的平均尺寸决定于 $\Delta E(n_0)$, 尺寸分布决定于系统的自由能. 如果考虑熵排斥作用^[19]的影响, 由于熵值的增大可以使系统的能量减小, 因此在受热力学平衡条件控制的量子点生长过程中, 提高沉积温度, 熵排斥作用增强^[20], 有利于促进量子点的形核生长, 可得到高密度、细小的量子点; 同时, 热涨落会导致量子点的尺寸分布范围略微展宽, 这与我们的实验观察一致. 熵排斥效应对高密度 Ge 量子点的形成起到了重要作用.

量子点的形状是影响其尺寸分布的重要因素. 在气相凝聚生长 Ge 量子点的过程中, Ge 量子点的形状随体积的演变是导致尺寸双模分布的原

因^[9, 10]. 基于量子点尺寸分布的热力学理论, 生长一定体积的量子点, 由于生长不同晶面的能量不同, 优先生长的晶面使得单个 Ge 量子点的能量最低, 因而在不同的体积范围内 Ge 量子点的形状不同^[9, 10]. 量子点形状的改变是在不同的能量状态下表面原子沿不同晶面生长的结果. 由于不同晶面与基底表面的接触角不同, 因此不同形状的量子点的高宽比 a 不同, a 的大小是判断量子点形状的重要依据. 对于 MBE, CVD 等在热平衡状态下气相凝聚生长的 Ge 量子点, 金字塔形 Ge 量子点的 a 值在 0.05—0.17 的范围内, 随体积增大 a 值增大, 圆顶形 Ge 量子点的 a 值在 0.17—0.5 的范围内, 量子点的过生长会导致 a 值减小^[10]. 我们在不同沉积温度下采用 IBSD 方法生长得到的 Ge 量子点的 a 值随体积的变化如图 3 所示, 体积的计算公式为 $V =$

$pD^2h/12$, 图中采用虚线标出了采用 MBE, CVD 等方法生长的 Ge 量子点由金字塔形向圆顶形转变的 a 临界值(约为 0.17)和临界体积(约为 6000 nm^3). 由于 IBSD 生长得到尺寸单模分布的圆顶形 Ge 量子点, 因此量子点的 a 值均在 0.17 以上. 从图 3 可以看出: 当沉积温度为 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, IBSD 生长的 Ge 量子点的 a 值在 0.17—0.27 的范围内. 随沉积温度升高, a 值增大, 当沉积温度达到 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 尽管 Ge 量子点的尺寸减小, 但是 Ge 量子点的 a 值增大到 0.20—0.36 的范围内, 并且观察到体积较小的圆顶形 Ge 量子点. 另外, 对于在相同的沉积温度下生长的 Ge 量子点, 图 3 显示 a 值随 Ge 量子点体积的增大稳定在一个较小的范围内, 没有观察到 a 随体积的演变特征, 表明 IBSD 生长的 Ge 量子点具有稳定的尺寸和形态.

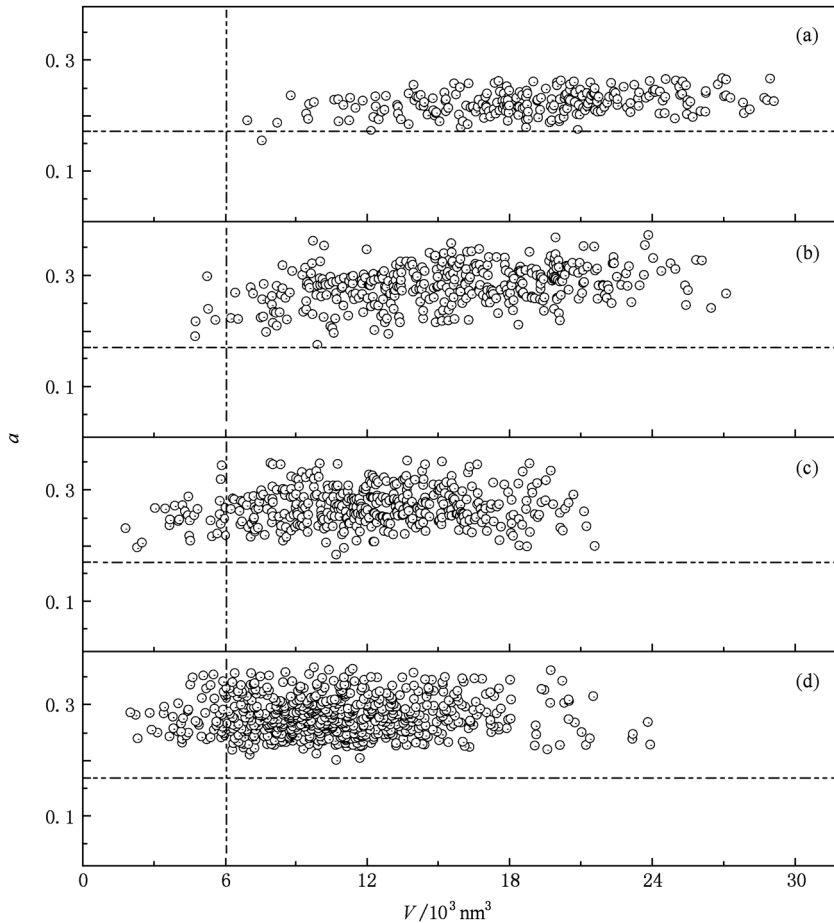


图3 在不同沉积温度 T 下 IBSD 生长的 Ge 量子点的高宽比 a 与体积 V 的关系. 虚线标出了采用 MBE, CVD 等方法生长的 Ge 量子点由金字塔形向圆顶形转变的 a 临界值和临界体积. (a) $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, (d) $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$

为了进一步分析量子点表面的晶面构成, 我们采用 AFM 的截面分析方法, 获得在 600 和 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 下

生长的 Ge 量子点沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向的横截面轮廓线,结果如图 4(a)和(b)所示.由此可知,圆顶形 Ge 量子点的外表面主要由四种晶面构成,除了顶部的(001)晶面外,还包括(105),(113),(15 3 23)晶面,其对应的接触角分别为 11.3° , 25.2° 和 33.6° ,

Ge 量子点表面的晶面构成如图 4(c)所示.对于在相同的沉积温度下生长的 Ge 量子点,其外表面的晶面构成几乎相同,因此, a 值随体积的变化稳定在一定的范围内.当沉积温度升高时,高指数晶面所占有的面积比例增加,因此 a 值较大.

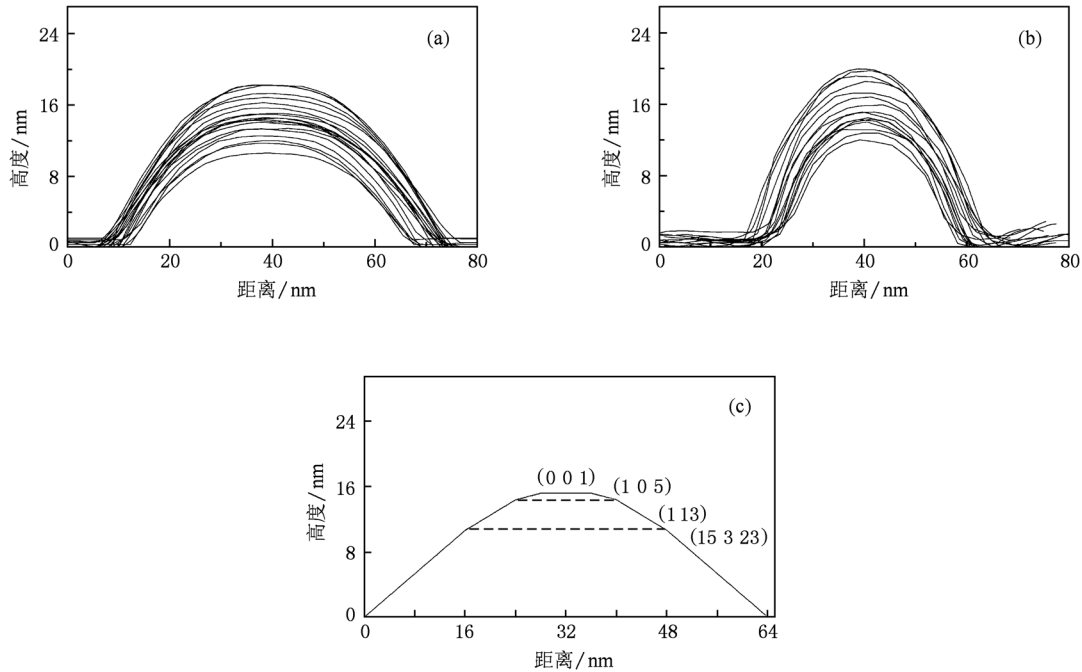


图 4 IBSD 生长的 Ge 量子点的表面结构 (a)600 °C 下生长的 Ge 量子点沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向的横截面轮廓线,(b)750 °C 下生长的 Ge 量子点沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向的横截面轮廓线,(c)Ge 量子点表面的晶面构成示意图,图中的水平虚线为晶面分界线

采用 IBSD 方法在 Si 基底上生长的 Ge 量子点的形状随沉积温度的演变规律反映量子点生长过程中表面原子的行为特征.在应变体系中,量子点的生长影响表面应变的分布,弹性应变在量子点的底部边缘处积累,导致在量子点的底边缘处弹性应变能较大^[21],在弹性应变能的作用下,表面原子容易从量子点的底边缘脱离^[22].因此,量子点的生长决定于表面原子在量子点上沉积和从量子点的底边缘脱离.在一定的热力学条件下,这两种表面原子行为相互作用,使得系统的能量趋向最低,两种原子行为达到平衡,量子点表现出稳定的尺寸分布和形状特征^[23].表面原子运动的平衡态受热力学平衡条件的限制,由于在量子点底边缘处的弹性应变能增加,表面原子优先沿高指数晶面生长有利于体系自由能的降低^[7, 23],因此会表现出原子从量子点的底边缘脱离的概率增大.在热平衡状态下,在 Si 基底上气相凝聚沉积 Ge 量子点,小尺寸的金字塔形量子点和大尺寸的圆顶形量子点对应于量子点

能量随体积而变化的局部最小值^[9],Ge 量子点形状的改变是在不同能量状态下表面原子运动平衡态的体现.与气相凝聚沉积 Ge 量子点不同,在生长条件相当的情况下,IBSD 容易生长得到外表面由高指数晶面构成的圆顶形 Ge 量子点,表明溅射沉积到量子点的 Ge 原子具有较高的弹性应变能,这可能与溅射原子相对高的动能有关.溅射沉积与气相凝聚沉积相区别的重要特征是溅射原子到达生长表面时具有相对较高的动能,高动能原子的沉积在薄膜中造成压缩内禀应力,导致量子点的弹性应变能增大,使得溅射原子沿高指数晶面生长更稳定,容易溅射沉积得到圆顶形的 Ge 量子点.由此推断,如果降低溅射原子的能量,可以生长得到外表面由低指数晶面构成的金字塔形 Ge 量子点,这与 Chung 等^[24]的实验结果一致.

基于量子点生长过程中表面原子行为特征的分析,在较高的沉积温度下采用 IBSD 方法可以生长得到 a 值较大的 Ge 量子点,表明高温下表面原

子更容易沿高指数晶面生长, Ge 量子点的弹性应变能更大, 这可能是量子点之间存在弹性排斥作用的结果. 根据 Floro 等^[25]的研究, 基底表面的每个量子点会在其周围基底中诱导产生一个应力场, 并且随着量子点之间间距 d 的减小, 量子点之间的相互作用使得应力场增强, 产生强大弹性排斥作用. 采用 IBSD 方法在较高的沉积温度下生长 Ge 量子点, 量子点的形核率大, d 值较小. 由于量子点之间相互作用所产生的弹性应变能按照 d^{-3} 衰减^[26], 量子点密集生长使得量子点之间的弹性相互作用增强, 弹性应变能增大, 原子从量子点的底边缘脱离的概率增大, 因此量子点容易沿高指数晶面生长, 从而获得 a 值较大的 Ge 量子点. 弹性排斥对生长 Ge 量子点所产生的另一个作用是降低量子点在热力学平衡状态下的能量^[10, 25], 因此有利于生长得到尺寸小、分布均匀的量子点, 这与我们实验观察到的结果一致.

AFM 观察结果表明: 采用 IBSD 方法可以在 Si 基底上生长得到尺寸单模分布的圆顶形 Ge 量子点, 量子点的尺寸随沉积温度的升高而减小, 量子点的分布密度随沉积温度的升高而增加; 在较高的沉积温度下, 表面原子容易沿高指数晶面生长, 获得 a 值较大的 Ge 量子点. 量子点具有稳定的形态和尺寸分布是在热力学平衡条件限制下表面原子动态演变的结果. 量子点的密集形核、长大, 不仅与高温下强烈的熵排斥作用和弹性排斥作用有关, 还决定于量子点生长的界面状态. 我们通过 Ge 量子点样品的拉曼光谱, 分析量子点生长界面的结晶性, 量子点的成分、缺陷和由于纳米尺度所引起的声子限域效应.

图 5 所示为不同沉积温度下 IBSD 生长的 Ge 量子点样品的室温拉曼光谱. 峰位在 520 cm^{-1} 的最强峰对应于晶态 Si 的横向光学 (TO) 振动模, 中心峰位在 192 和 477 cm^{-1} 的两个波包源于非晶 Si 的类横向声学声子和类 TO 声子的振动. 图 5 表明, 样品中 Si 的晶态和非晶态共存. 由于 Si—Si 的拉曼振动来源于单晶 Si 基底和 IBSD 生长的 Si 缓冲层, 因此结构无序的非晶 Si 只能存在于缓冲层, 这与 Sasaki 等^[16]的研究结果一致. 为了便于比较, 图 5 同时给出了在 Si (001) 基底上仅生长厚度为 30 nm 的 Si 缓冲层样品的拉曼光谱, 位于 301 cm^{-1} 的振动峰归因于晶态 Si 的横向声学声子的倍频振动模 (即 2TA 峰), 放大后的 2TA 峰如图 6 所示. 与 Si 缓冲层的拉曼光谱相比较, Ge 量子点样品在 300 cm^{-1} 附近

的振动峰和中心峰位在 274 cm^{-1} 附近的波包来源于 Ge—Ge 的拉曼振动, 分别对应于晶态 Ge 的 TO 振动模和非晶 Ge 的类 TO 振动模. 由此可知, 在 IBSD 生长的 Ge 原子层中同样是晶态和非晶态的 Ge 共存.

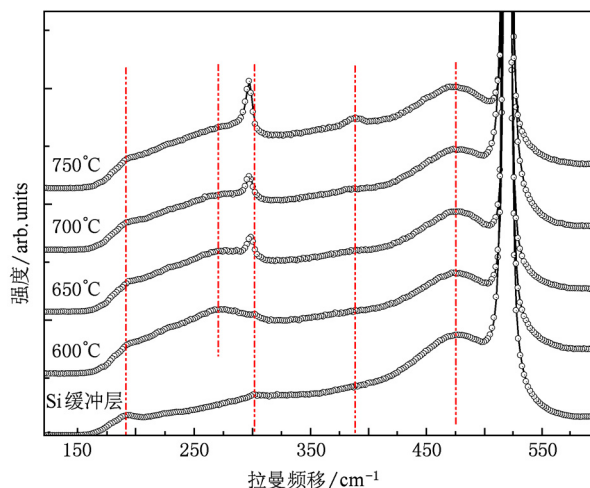


图 5 IBSD 生长的 Si 缓冲层和不同沉积温度下生长的 Ge 量子点样品的室温拉曼光谱 垂直虚线为峰位指示线

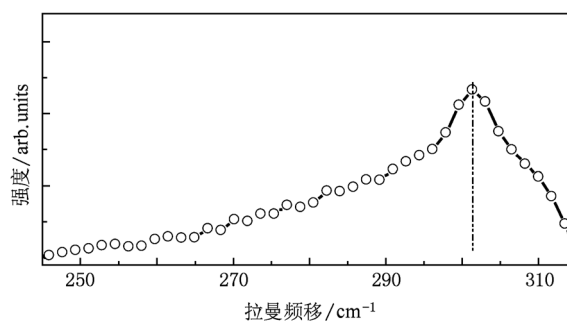


图 6 IBSD 生长的 Si 缓冲层中晶态 Si 的 2TA 峰的拉曼光谱 垂直虚线为峰位指示线

对于在不同沉积温度下 IBSD 生长的 Ge 量子点样品, 晶态 Ge 的 TO 峰和非晶 Ge 的类 TO 峰的放大如图 7 所示. 尽管晶态 Si 在 301 cm^{-1} 的 2TA 峰与晶态 Ge 的 TO 峰的峰位非常靠近, 但是从拉曼峰的线型、线宽及其随薄膜沉积温度不同的变化特征看, 两峰区别明显. 受动量选择定则的限制, 对于 Si, Ge 晶体而言, 只有位于布里渊区中心的 G 声子 ($\kappa = 0$) 参与拉曼散射, 具有理想晶体结构的 Ge 晶体的一阶拉曼散射峰具有 Lorentz 线型, 室温下的半峰宽约为 3 cm^{-1} . 我们采用 Lorentz 函数对晶态 Ge 的 TO 峰和非晶 Ge 的类 TO 峰进行拟合, 结果如图 7

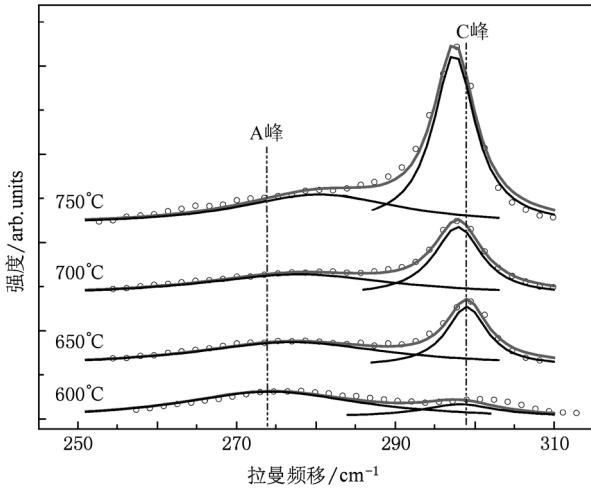


图7 在不同沉积温度下IBSD生长的Ge量子点样品中晶态Ge的TO峰(C峰)和非晶Ge的类TO峰(A峰)的拉曼光谱 实线为采用Lorentz函数对拉曼振动峰拟合的结果,垂直虚线为峰位指示线

所示.从图7可以看出,实验测量的结果与拟合曲线相符合,样品中晶态Ge的TO峰为具备高对称性的Lorentz线型.与之不同,晶态Si的2TA峰表现出低频

展宽的非对称特征(图6).由于二阶声子的散射概率较小,并且声子通过上层薄膜时部分被吸收,因此在我们的拉曼光谱仪的灵敏度范围内,在Ge量子点样品中几乎探测不到晶态Si的2TA峰(图7).

通过拟合获得Ge量子点样品中晶态Ge的TO峰和非晶Ge类TO峰的特征参数列于表2.对非晶Ge的类TO峰而言,随沉积温度的升高,中心峰位蓝移,半峰宽变窄,表明样品中的非晶Ge趋于晶化.与之相反,晶态Ge的TO峰随沉积温度的升高发生红移,半峰宽相对展宽,这种变化特点可能与Ge量子点的声子限域效应^[27, 28]有关.与AFM观察到的结果相对应,采用IBSD技术在较高的沉积温度下生长得到尺寸更小的Ge量子点.理论上,随晶体尺寸的减小,声子限域效应的作用使得光学声子振动定域化,导致动量弛豫使其他声子可以参与拉曼散射过程,表现为光学振动峰的红移和展宽^[27, 28].这与我们的实验观察一致,由此可以推断晶态Ge的TO峰主要源自量子点的拉曼振动.晶态Ge的TO峰具有Lorentz线型的高对称性,表明在IBSD生长的Ge量子点中晶格缺陷较少^[27].

表2 在不同沉积温度下IBSD生长的量子点样品中晶态Ge的TO峰和非晶Ge的类TO峰的特征参数

T/°C	非晶Ge的类TO峰(A峰)		晶态Ge的TO峰(C峰)		C峰与A峰的积分强度比 I_C/I_A
	中心峰位/cm ⁻¹	半峰宽/cm ⁻¹	中心峰位/cm ⁻¹	半峰宽/cm ⁻¹	
600	275	32	302	6.0	0.18
650	277	30	299	6.2	0.52
700	278	29	298	6.3	0.80
750	280	25	297	7.3	1.44

Ge量子点的拉曼散射具有和纯Ge晶体一致的选择定则^[27, 28].事实上,除了声子限域效应之外,影响Ge—Ge的TO振动峰的因素还包括局部应力效应和Ge,Si互混合金化的作用.相对于纯Ge晶体(其TO峰位于300 cm⁻¹)而言,由于在Si基底上生长的Ge量子点受压应力的作用,导致拉曼峰的正向频移;相反,高温下Ge,Si原子互混则导致拉曼振动峰频移为负^[5, 28, 29].图5显示,在沉积温度为750 °C时IBSD生长的Ge量子点的Ge—Si的振动峰位于392 cm⁻¹,根据Duan等^[29]的实验测量,此时在Ge,Si原子互混的Ge_δSi_{1-δ}量子点中Ge含量δ≈0.94.Ge量子点的Ge—Si振动峰会随Ge,Si原子的互混程度的不同而变化^[29, 30].在同样的测试条件下,我们在较低沉积温度生长的Ge量子点中几乎探测不到Ge—Si的拉曼峰,表明Ge,Si原子互混的

程度较小,量子点的Ge含量更高.如果不考虑声子限域效应的作用,根据文献^[31, 32]可以估算得到,在δ > 0.7的Ge_δSi_{1-δ}或者Ge的应变薄膜中,Ge—Ge的TO峰的峰位应在306 cm⁻¹以上.由此可知,由于Ge量子点的尺寸减小所产生的声子限域效应可以较大地缓解局部压应力诱导产生的拉曼振动峰的正向频移.

拉曼光谱分析的结果表明:采用IBSD技术在Si(001)基底上生长的Si缓冲层中存在结构无序的非晶成分,在缓冲层上生长的Ge薄膜中晶态和非晶态的Ge共存,并且在晶态的Ge量子点中晶格缺陷较少.Ge量子点的形成是晶格失配应力弛豫的结果,Ge原子在晶态Si表面以S-K模式外延生长^[1],首先在Si基底上共格生长二维的Ge浸润层,随着厚度增加到临界厚度以上,二维层状结构向三维岛

演变. 文献[14]指出:与 MBE, CVD 等薄膜沉积方法相比,尽管在 IBSD 过程中 Ge 薄膜由二维生长向三维生长转变的临界厚度较大(约为 6 ML),但是在结构无序的非晶表面上不能实现 Ge 量子点的生长. 非晶 Ge 膜和晶态 Ge 量子点同时形成,表明溅射生长的 Si 缓冲层表面同样是晶态和非晶态共存,溅射沉积在晶态 Si 表面的 Ge 原子以 S-K 生长模式演变为三维的 Ge 量子点,同时,沉积在非晶 Si 表面的 Ge 原子则形成非晶的 Ge 薄膜. 由此可知,在 IBSD 生长 Ge 量子点的过程中,高能表面原子在溅射生长过程中自发形成晶态和非晶态共存的 Ge/Si 混晶界面. Sasaki 等^[16]采用 IBSD 技术在 Si (001) 表面同质外延生长 Si 薄膜,通过透射电子显微镜观察到“楔形”结构的非晶 Si 嵌在晶态 Si 的外延层中,并且非晶 Si 和晶态的外延层之间边界清晰,在一定的厚度范围内形成混晶表面,这与我们采用拉曼光谱分析的结果一致. Sasaki 等^[16]认为,混晶结构的形成可能与衬底表面存在难以去除的终端 H 原子有关,由于在 Si 薄膜的生长过程中,到达基底表面的溅射原子在这些 H 原子占据的表面难以外延,从而形成无序的非晶组织嵌在晶态的外延层中. 另外,我们的实验还观察到,如果到达衬底表面的溅射原子的能量降低,就可以使存在于 Si 缓冲层中的非晶成分减少,其内在原因还有待进一步的研究.

采用 IBSD 的方法在 Si 基底上生长 Ge 量子点,混晶界面的形成对量子点的生长起重要作用. Ge 量子点在 Si 缓冲层表面生长,缓冲层表面的非晶组织和晶态外延层的边界成为溅射生长 Ge 量子点的优先形核中心,量子点沿混晶边界优先形核导致 Ge 量子点在 Si 基底表面呈网络状分布(图 1). 溅射原子在混晶边界优先形核、生长是获得高密度的 Ge 量子点的重要原因. 拉曼散射峰的积分强度比可以反映样品中不同成分、不同组织结构的相对含量^[30]. 表 2 列出了晶态 Ge 的 TO 峰和非晶 Ge 类 TO 峰的积分强度比,比值随薄膜沉积温度的升高而增

大,表明样品中晶态 Ge 的相对含量增加. 这意味着在较高的沉积温度下生长 Ge 量子点,吸附在非晶 Si 表面的 Ge 原子向混晶边界迁移、结晶形核,这有利于提高 Ge 量子点的分布密度. 另外,在高温沉积过程中原位退火会导致部分非晶 Si 晶化,使得量子点的形核中心增加,这可能是 Ge 量子点的分布密度随沉积温度升高而增大的一个重要因素.

4. 结 论

采用 IBSD 方法可以在 Si 基底上实现 Ge 量子点的自组织生长,获得密集、细小、高宽比大、尺寸单模分布的圆顶形 Ge 量子点. 量子点的形貌、尺寸和分布密度随沉积温度的演变规律与热平衡状态下气相凝聚的 Ge 量子点不同. 随沉积温度的升高,IBSD 生长的 Ge 量子点的分布密度增大,尺寸减小. 当沉积温度升高到 750 °C 时,溅射沉积 15 ML 的 Ge 原子层,可以生长得到平均高度和底宽分别为 14.5 和 52.7 nm 的 Ge 量子点,量子点的面密度高达 $1.68 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. 拉曼光谱显示,量子点中 Ge, Si 原子互混的程度较小. 具有稳定形状特征和尺寸分布的 Ge 量子点是在热力学平衡条件限制下表面原子动态演变的结果. 高温下,熵排斥作用是形成高密度、小尺寸 Ge 量子点的重要原因. 拉曼光谱证实高能表面原子在溅射生长过程中形成晶态和非晶态共存的 Ge/Si 混晶界面,表面原子在混晶边界优先形核对高密度的自组装 Ge 量子点的形成起重要作用. 量子点的生长决定于表面原子在量子点上沉积和从量子点的底边缘脱离,弹性应变能是改变表面原子行为的内在原因. 高温下,Ge 量子点在混晶界面密集生长导致量子点之间的弹性作用增强,高动能溅射原子所引起的内禀应力和量子点间强烈的弹性排斥促使表面原子沿高指数晶面生长,溅射沉积得到具有高宽比大、尺寸小、分布均匀的 Ge 量子点.

- [1] Eaglesham D J, Cerullo M 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 1943
 [2] Larsson M, Elfving A, Holtz P O, Hnsson G V, Ni W X 2003 *Surf. Sci.* **532**—**535** 832
 [3] Rokhinson L P, Tsui D C, Benton J L 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2413

- [4] Tong S, Lee J Y, Kin H J, Liu F, Wang K L 2005 *Opt. Mater.* **27** 1097
 [5] Wang X, Jiang Z M, Zhu H J, Lu F, Huang D M, Kiu X H, Hu C W, Chen Y F, Zhu Z Q, Yao T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3543

- [6] Kamins T I, Carr E C, Williams R S, Rosner S J 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 211
- [7] Ross F M, Tromp R M, Reuter M C 1999 *Science* **286** 1931
- [8] Jin G, Liu J L, Wang K L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2847
- [9] Medeiros-Ribeiro G, Bratkovski A M, Kamins T I, Ohlberg D A A, Williams R S 1998 *Science* **279** 353
- [10] Capellini G, De Seta M, Evangelisti F 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 291
- [11] Shchukin V A, Ledentsov N N, Kopev P S, Bimberg D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 2968
- [12] Kamins T I, Medeiros-Ribeiro G, Ohlberg D A A, Williams R S 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 1159
- [13] Sasaki K, Nabetani Y, Miyashita H, Hata T 2000 *Thin Solid Films* **369** 171
- [14] Sasaki K, Takahashi Y, Ikeda T, Hata T 2002 *Vacuum* **66** 457
- [15] Sasaki K, Nakata K, Hata T 1997 *Appl. Surf. Sci.* **113/114** 43
- [16] Sasaki K, Nagai H, Hata T 2000 *Vacuum* **59** 397
- [17] Vescan L, Stoica T, Chretien O, Goryll M, Mateeva E, Muck A 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7275
- [18] Ross F M, Tersoff J, Tromp R M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 984
- [19] Wagner R J, Gulari E 2005 *Surf. Sci.* **590** 1
- [20] Shchukin V A, Ledentsov N N, Hoffmann A, Bimberg D, Soshnikov I P, Volovik B V, Ustnov V M, Litvinov D, Gerthsen D 2002 *Phys. Stat. Sol. B* **224** 503
- [21] Barabá A L 1999 *Mater. Sci. Eng. B* **67** 23
- [22] Koduvely H M, Zangwill A 1999 *Phys. Rev. B* **60** R2204
- [23] Zhang Y W, Brower A F 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2706
- [24] Chung H C, Liu C P, Lai Y L 2008 *Appl. Phys. A* **91** 267
- [25] Floro J A, Lucadamo G A, Chason E, Freund L B, Sinclair M, Twisten R D, Hwang R Q 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4717
- [26] Rickman J M, Srolovitz D J 1993 *Surf. Sci.* **284** 211
- [27] Gonzalez-Hernandez J, Azarbayejani G H, Tsu R, Pollak F H 1985 *Appl. Phys. Lett.* **47** 1350
- [28] Liu J L, Jin G, Tang Y S, Luo Y H, Wang K L, Yu D P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 586
- [29] Duan B X, Yang Y T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7114 (in Chinese) [段宝兴、杨印堂 2009 物理学报 **58** 7114]
- [30] Cai Q J, Zhou H, Lu F 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 4792
- [31] Brya W J 1973 *Solid State Commun.* **12** 253
- [32] Cerdeira F, Pinczuk A, Bean J C, Batlogg B, Wilson B A 1984 *Appl. Phys. Lett.* **45** 1138

Growth of Ge quantum dot at the mix-crystal interface self-induced on the ion beam sputtering deposition*

Xiong Fei^{1)2)†} Pan Hong-Xing¹⁾ Zhang Hui²⁾ Yang Yu¹⁾

1) (Research Institute of Engineering and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

2) (Institute of Advanced Materials for Photo-electronics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(Received 2 October 2010; revised manuscript received 7 January 2011)

Abstract

The dense domes of Ge quantum dots on Si (001) substrate with a monomodal morphology distribution are deposited at different temperatures by ion beam sputtering (IBS). The areal density of the Ge quantum dots is observed to increase with elevating temperature, but the dots size to decrease. As the deposition temperature increases to 750 °C, the smaller Ge quantum dots each with a height of 14.5 nm and base width of 52.7 nm are obtained by sputtering 15 monolayer Ge coverage, and the dots areal density is up to $1.68 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ at the same time. Thus the evolution of Ge quantum dot prepared by IBS is very different from that by vapor deposition at thermal equilibrium condition. The stable shape and the size distribution are demonstrated to result from the kinetic behavior of the surface atoms which is restricted by the thermodynamic limitations. A mix-crystal interface including amorphous and crystal components is revealed by Raman spectrum, and this special interface is demonstrated to contribute to the high density of Ge quantum dots, since the boundaries between the two different components can provide more preferential centers for the nucleation. As the density increases at high deposition temperature, the elastic repulsion between islands is enhanced, resulting in the surface atoms growing along the orientation of high index during the IBS deposition, and inducing the increase in aspect ratio and the reduction in island size.

Keywords: Ge quantum dot, ion beam sputtering deposition, behavior of surface atoms, mix-crystal interface

PACC: 81.07. Ta, 68.38. Md, 68.37. Ps, 78.30.-j

* Project supported by the Applied Basic Research Foundation of Yunnan Province, China (Grant Nos. 2008CC012, 2009CD003), the Key Programs of the Scientific Research Foundation of the Education Bureau of Yunnan Province, China (Grant No. 09C008) and the Scientific Research Foundation of Yunnan University, China (Grant No. 2009E28Q).

† E-mail: f_xiong888@yahoo.com.cn