

离子束溅射 Ge 量子点的应变调制生长*

杨杰¹⁾²⁾ 王莞¹⁾ 靳映霞¹⁾ 李亮¹⁾ 陶东平²⁾ 杨宇^{1)†}

1) (云南大学工程技术研究院光电信息材料研究所, 昆明 650091)

2) (昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

(2011年3月14日收到; 2011年4月6日收到修改稿)

采用离子束溅射技术制备了单层和双层 Ge 量子点, 通过原子力显微镜对比了不同 Si 隔离层厚度和不同掩埋量子点密度情况下表层量子点的尺寸和形貌差异, 系统研究了掩埋 Ge 量子点产生的应变对表层量子点的浸润层及形核的影响, 并用埋置应变模型对其进行解释. 实验结果表明, 覆盖 Ge 量子点的 Si 隔离层中分布着的应变场, 导致表层量子点浸润层厚度的降低, 从而增大点的体积; 应变强度随隔离层厚度的减小而增加, 造成表层量子点形状和尺寸的变化; 此外, 应变还调控了表层量子点的空间分布.

关键词: Ge 量子点, 埋层应变, 离子束溅射

PACS: 68.55.-a, 81.15.Cd, 81.16.Dn

1 引言

由于量子点在光电器件中的巨大应用前景^[1,2], 其尺寸和空间分布的调控已经成为研究的重点. Ge 量子点的自组织生长是基于 Si 与 Ge 之间 4.2% 的晶格失配, 因此控制应变释放、表面吸附原子的扩散长度和成核中心的间距, 可以调控量子点的尺寸和分布. 对于单层量子点来说, 已经在适当的参数下采用断续沉积 Ge 的方法获得了尺寸均匀性非常好的量子点^[3]; 采用应变的 SiGe 合金缓冲层可以改善 Ge 量子点的空间有序性^[4]. 另外一种有效操控量子点生长的方法是通过多层量子点中 Si 隔离层积累的应变^[5,6]来调制量子点的尺寸和分布, 制备自组织紧密层排与垂直排列的量子点超晶格, 提高发光强度^[7-10], 因此更利于应用到器件中. 在量子点上覆盖一层 Si 后, Si 层中分布着不均匀的应变, 而且这些应变的特性随着掩埋量子点的尺寸大小和形状以及 Si 隔离层的差异而变化^[11]. 当 Ge 原子沉积到该层 Si 表面时, 吸附原子将在最小晶格失配位置优先成核^[12]. 通过控制 Si 隔离层厚度和生长的层数, 调节了量子点的分布间距和尺寸, 获得了尺寸均匀性小于 $\pm 7\%$ 的 Ge 量子

点^[13].

制备 Ge 量子点的主流方法是分子束外延 (MBE)^[14] 和化学气相沉积 (CVD)^[15], 近年来也出现了使用离子束溅射方法制备 Ge 量子点的报道^[16-18]. 由于离子束溅射具有易于产业化的优点和薄膜生长处于非平衡态的特点, 使其制备出的 Ge 量子点具有特殊的状态^[16-18]. 如高能粒子的轰击会使溅射生长的 Ge 量子点在生长初期就呈现较为特殊的扁平圆形形貌, 而量子点顶端存在的 (001) 面将对 Si 层表面的势阱起着重要影响^[19].

本文使用离子束溅射分别研究了 Si 隔离层厚度和掩埋层量子点密度对表层 Ge 量子点生长的影响. 结果表明, 在应变作用下, 由于浸润层厚度和优先成核位置的改变, 表层 Ge 量子点的尺寸变大, 密度随之被调节. 通过应变调制, 可以获得不同形状和尺寸的量子点.

2 实验

采用 FJL560 III 型超高真空离子束溅射仪生长 Ge/Si 量子点, Si 基片选取 Si(001) p 型单晶

* 国家自然科学基金 (批准号: 10964016, 10990103)、云南省社会发展自然科学基金 (批准号: 2008CC012)、教育部科学技术研究重点项目 (批准号: 210207) 和云南大学校基金 (批准号: 2010YB030) 资助的课题.

† E-mail: yuyang@ynu.edu.cn

片, 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, 以去除基片表面的自然氧化层, 同时完成了对 Si 片表面的氢钝化.

真空溅射系统的本底真空度小于 3.0×10^{-4} Pa. 从 Kaufman 离子枪发射出的 Ar 离子束与靶面成 45° 角轰击靶材, 溅射出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. 溅射的原子通量决定于离子枪的束流和束流电压, 实验选择离子枪的束流为 7 mA, 束流电压为 1 kV.

在 Ge 量子点生长前, 首先在小于 3.0×10^{-4} Pa 的真空下将 Si 基片加热至 700°C 并保持 10 min 进行脱气处理. 然后, 在 700°C 下生长厚度为 50 nm 的 Si 缓冲层, 接着在不同条件下生长单层和双层 Ge 量子点. 具体参数如下: 1) 在 700°C 下生长 Ge 沉积量为 2 nm 的单层 (样品编号 A) 和双层样品, 其中双层样品中 Si 隔离层厚度分别为 16 nm, 32 nm 和 48 nm (对应样品 B—D); 2) 在 700°C 下生长 Ge 沉积量为 1.6 nm 的单层 (样品 E) 和双层样品 (样品 F), 其中双层样品中隔离层厚度为 48 nm; 3) 在 650°C 下生长 Ge 沉积量为 2 nm 的单层 (样品 G) 和双层样品 (样品 H), 其中双层样品中隔离层厚度为 48 nm.

采用原子力显微镜 (AFM) 在轻敲模式下观察样品的表面形貌. 原子力显微镜的型号为 SPA-400 SPM. 通过 AFM 截面分析软件统计获得量子点尺寸和接触角的大小.

3 实验结果与分析

Ge/Si 量子点自组织生长的源动力普遍认为是两种材料之间晶格失配导致的应变^[20]. 因此在生成的 Ge 量子点上覆盖一层 Si 薄膜后, 即使平整的 Si 表面也分布着不均匀的应变场, 这些应变场将会调制下一层 Ge 量子点的形状和尺寸分布. 图 1 显示了直接在 Si 缓冲层上生长的掩埋层 Ge 量子点和在不同厚度 Si 隔离层上生长的表面层 Ge 量子点的高度和直径统计分布以及 AFM 照片. 从柱状统计图中可以看出, 表面层 Ge 量子点的直径都比掩埋层的要大, 而且当 Si 隔离层厚度达到 16 nm 时, 表面层 Ge 量子点的高度和直径是最大的; 随着隔离层厚度的持续增大, 表面量子点的直径逐渐减小, 最终稳定在 50—70 nm 之间, 而量子点的高度却在持续减小, 这反映出 Si 隔离层厚度对 Ge 量子点的

生长起到了明显的调制作用. 从 AFM 照片中也可以清楚看到, Si 隔离层厚度越小, 表面层 Ge 量子点的直径越大, 而且量子点间的合并长大现象越明显. 当隔离层厚度较小时, 直径的变化与文献 [21] 报道的结果不同, 这可能与量子点形状和生长层数的差异有关.

由于 Si 的晶格常数小于 Ge, 因此当覆盖 Si 层以后, 掩埋量子点上方 Si 覆盖层的晶格常数随着其厚度的增加而逐渐由近似于 Ge 的晶格常数转变为近似 Si 的晶格, 导致 Si 隔离层中存在着张应变. 由于张应变的存在, 导致在其表面上生长下一层 Ge 时所产生的晶格失配降低, 从而使表层 Ge 量子点的直径增大. 晶格失配的增大可以减小量子点的尺寸, 比如 InAs/GaAs 量子点的尺寸通常小于 Ge/Si 量子点, 是因为 InAs 与 GaAs 有 7% 的失配, 而 Si 与 Ge 只有 4.2% 的失配.

基于连续弹性模理论, 埋置量子点上方 Si 隔离层表面的应变积累可由下式给出^[12,19]:

$$\varepsilon = CV(r^2 + H^2)^{-3/2} \left(1 - \frac{3H^2}{r^2 + H^2} \right), \quad (1)$$

其中, H 是 Si 隔离层的厚度, $r^2 = x^2 + y^2$ 是埋置量子点在平面中的位置, V 是点的体积, C 与弹性常量有关. 从 (1) 式可以看出, Si 隔离层中应变的强度随着其厚度的减小而增加. 应变强度的变化会影响表层 Ge 点的浸润层厚度, 从而改变 Ge 点的尺寸. 由于 Si 隔离层中不仅仅只存在张应变, 而是分布着不均匀的应变场, 即掩埋 Ge 点上方存在着张应变并且点周围存在着压应变, 沉积原子会在张应变区域优先成核, 从而降低了表层 Ge 点浸润层厚度^[8,22]. 而浸润层的厚度随着隔离层中应变强度的增加而下降, 造成多出的部分 Ge 原子加入到量子点的生长中, 增加了 Ge 点的总体积. 因此, 浸润层的改变可以通过量子点总体积的变化反映出. 如图 2(a) 所示, 表层 Ge 量子点的密度随着 Si 隔离层厚度的增加而呈现少量增长, 但量子点的总体积却先减小后逐渐趋于稳定; 与掩埋层量子点的密度和体积相比, 当 Si 隔离层厚度为 16 nm 时, 表层 Ge 量子点的密度比掩埋层低, 其体积远大于掩埋层; 当厚度继续增加时, 表层 Ge 点的密度和体积稍大于掩埋层. 隔离层厚度越小, 量子点体积越大; 当隔离层厚度大于 32 nm 时, 量子点的总体积趋于稳定, 说明此时浸润层的厚度变化不大.

对于量子点的形状可以从图 1 的 AFM 照片和图 2(b) 的高宽比看出, 随着 Si 隔离层厚度的增大,

量子点的高宽比分布逐渐减小,当厚度达到 48 nm 时,表面层 Ge 点的高宽比与掩埋层 Ge 点的基本一致,掩埋层 Ge 点可以被有效复制. 这表明隔离层厚度的变化也调节了量子点的形状. 但是当量子点的

高宽比为 0.1 左右时,其形状并没有呈现金字塔形,即 0.1 左右的高宽比和由接触角大约为 11.4° 的 4 个 $\{105\}$ 面构成 [23-25],而且在较低高宽比时也没有呈四边形的预金字塔形点.

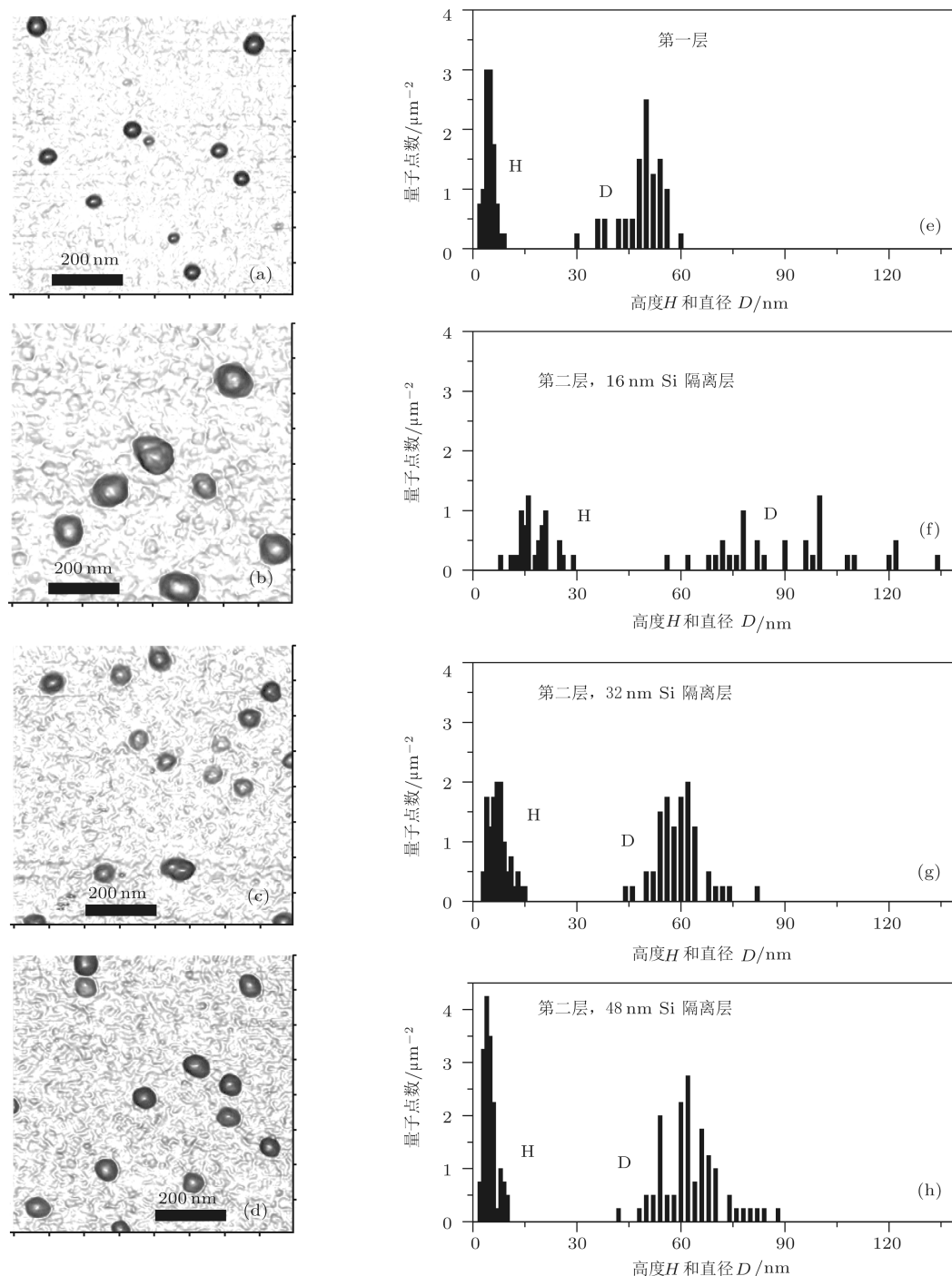


图 1 不同隔离层厚度下量子点的尺寸统计图 (e)–(h) 和 AFM 照片 (a)–(d), (a) 为第一层量子点; (b)–(d) 分别是在厚度为 16, 32 和 48 nm 的 Si 隔离层上生长的第二层量子点

图 3 给出了具有代表性的量子点的 AFM 放大照片以及过量子点顶端沿 $[110]$ 方向的扫描线图.

图 3(a) 和 (b) 给出高宽比分别为 0.073 和 0.095 的量子点 AFM 照片, 它们的形状都不是四方的, 而

且从扫描线图看出量子点的顶端都存在倾斜度较低(低指数)的面. 这与使用 MBE 或者 CVD 方法生长出的初期量子点形貌不同, 因为顶端为低指数面的量子点一般出现在高宽比远大于 0.1 的圆顶形量子点中 [24]. 离子束溅射生长高宽比为 0.073 的量子点已经具有 10.4° 的接触角, 随着量子点长大, 其高宽比和接触角都在不断增加, 因此, 量子点由扁平的小圆点逐渐转变为大圆点, 这可能与离子束溅射下动力学和热力学联合控制量子点生长有关. 类似的结果也在 Chung 等的实验中发现 [16-18]. 由于溅射生长的量子点的顶端一直存在 (001) 面或者低指数面, 因此 Si 隔离层厚度的变化将导致埋置应变分布区域的改变. Marchetti 等 [19] 使用 (1) 式对顶端存在 (001) 面的掩埋量子点产生的应变场进行计算, 表明当隔离层厚度较小时, 张应变分布在掩埋量子点上方 (001) 面的 4 个顶角区域; 而厚度较大时, 张应变分布在量子点中心正上方. Ge 原子将在张应变存在的区域优先成核 [12]. 因此, 当隔离层厚度较低时, 掩埋量子点上方形成 4 个或多个成核中

心; 随着生长的进行, 各个成核中心不断长大, 最终合并在一起, 因此在图 1(b) 和 (c) 中可以看到量子点合并的现象.

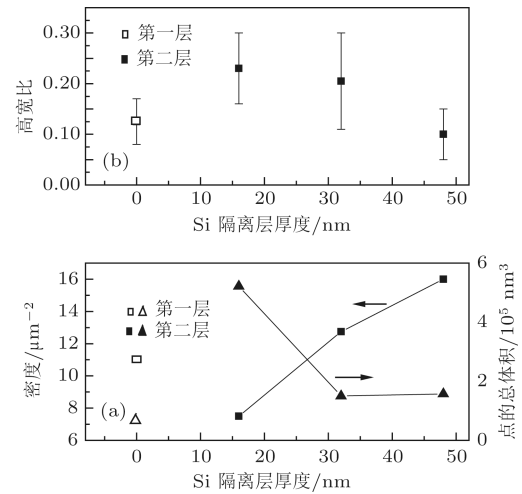


图 2 (a) 为量子点的密度(方框)和总体积(三角)随着隔离层厚度的变化; (b) 为量子点的高宽比随隔离层厚度的变化. 其中, 第一层量子点用空心点在隔离层厚度为零的位置表示, 第二层量子点用实心点表示

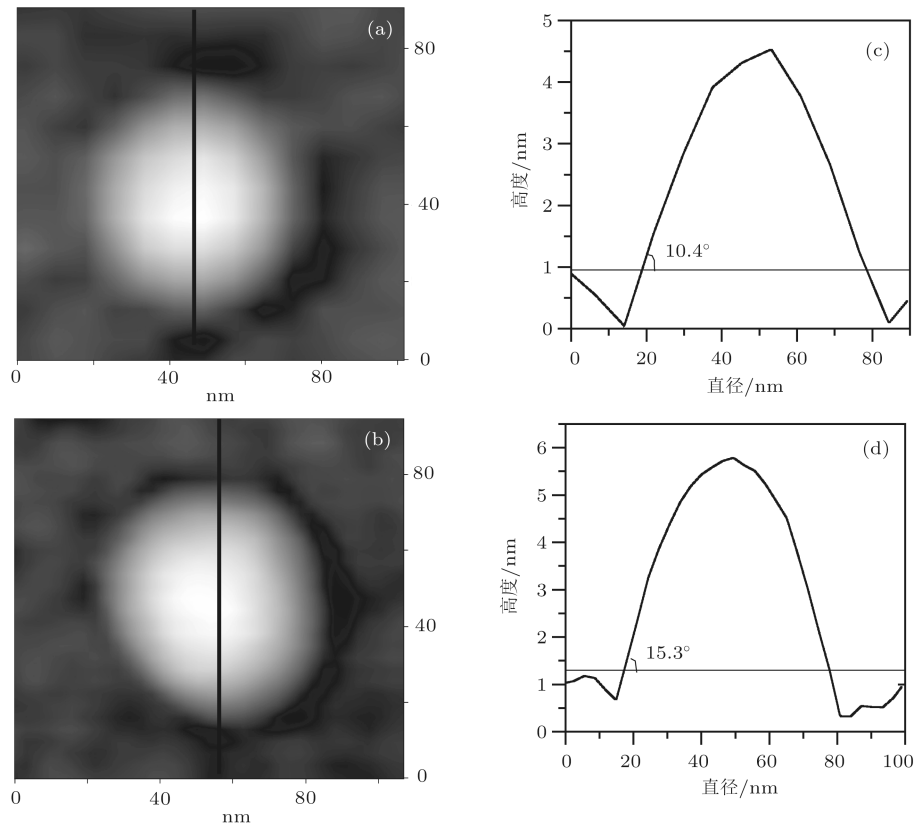


图 3 不同高宽比量子点的 AFM 放大照片以及线扫描图 (a) 和 (b) 是高宽比分别为 0.073 和 0.095 的量子点; (c) 和 (d) 为图 (a) 和 (b) 中沿直线方向的线扫描图

为研究不同的埋置量子点密度下 Si 隔离层对表面层 Ge 量子点生长的调制作用, 我们改变生长参数, 制备了较为稀疏和密集的量子点作为掩埋层量子点, 再在各自同样条件下生长表面层 Ge 量子点. 掩埋层和表面层 Ge 量子点的 AFM 照片和尺寸统计如图 4 所示. 左图中量子点的生长温度为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 右图中量子点的生长温度为 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. 可以看出, 当初始埋置量子点稀疏时, 表面层 Ge 量子点密度增大, 但是当掩埋量子点较为密集时, 表面层 Ge 量子点的数量与掩埋层相比较明显减少. 相同隔离层厚度下, 掩埋量子点密度适中时, 表面层量子点的密度变化不大, 如图 1(a) 和 (d) 所示. 不论初始密度如何, 表面层量子点的密度维持在 $1.4 \times 10^9\text{ cm}^{-2}$ 至 $3.4 \times 10^9\text{ cm}^{-2}$ 的范围内. 这表明 Si 隔离层有效调节了量子点的空间分布, 与文献 [12] 和 [22] 报道的结果一致.

同前面所述的研究结果一样, 表面层 Ge 量子点的直径和总体积都大于掩埋层, 但是其高度的变化有所不同. 对于密度增加的表面层 Ge 量子点

中, 高度成双模分布, 而且高度较低的量子点占绝大部分, 这表明此时出现了大量刚成核的纳米团簇, 其高宽比在 0.03—0.05 的范围. 从这些刚成核的纳米团簇的形状上看, 也没有出现类似四方形的预金字塔量子点, 该结果与前面分析的一致. Si 隔离层对量子点空间分布的调控也可以使用 (1) 式提出的埋置应变模型来解释. 对于掩埋量子点稀疏时, 由于空间分布间隔较大, 其量子点正上方的 Si 层中存在张应变的同时, 相邻点之间某个位置的晶格常数比其周围的压应变区域的晶格常数大, 即相邻点间也存在比掩埋量子点正上方应变强度小的张应变. 而 Ge 原子在晶格失配最小的位置优先成核, 导致表面层 Ge 生长时优先成核密度的增加; 并且由于埋置应变使表层 Ge 浸润层厚度的降低, 使得表面层 Ge 量子点密度增加. 当埋置量子点密集时, 邻近的量子点形成的应变将集中在一起, 在 Si 层表面形成一个张应变的效果, 导致表面层量子点的密度降低.

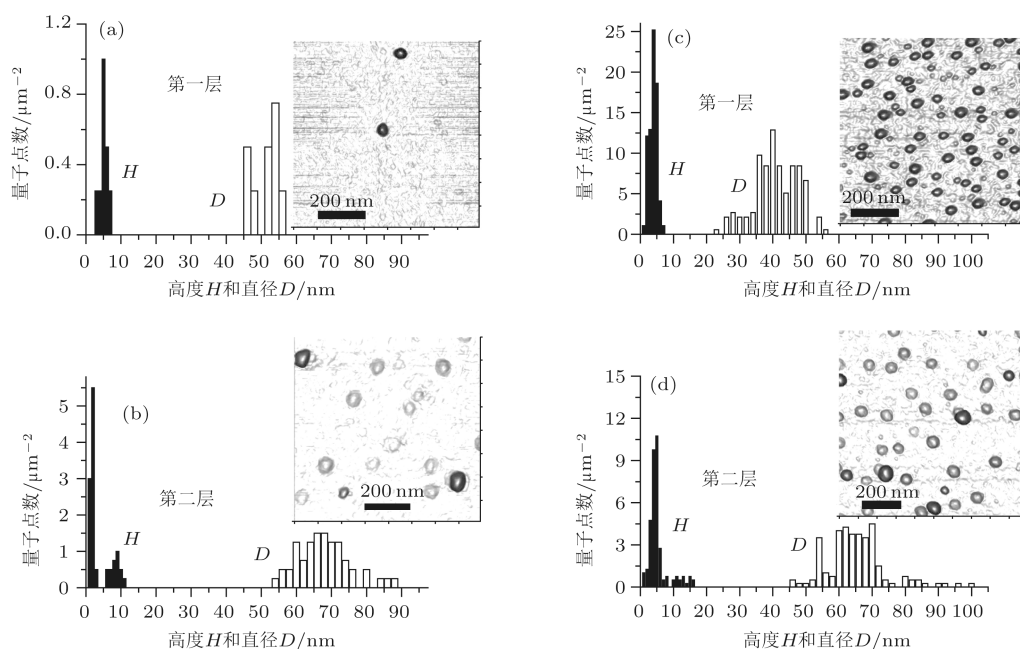


图 4 不同埋置量子点密度下, 量子点的尺寸统计图和 AFM 照片 (插图) 左图 (a) 和 (b) 中 Ge 的生长温度为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ge 层的沉积量为 1.6 nm ; 右图 (c) 和 (d) 中 Ge 的生长温度为 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ge 层沉积量为 2 nm ; (b) 和 (d) 是隔离层厚度为 48 nm 的双层样品

4 结论

采用离子束溅射技术在 700 和 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 于 Si 衬底上制备了单层和双层 Ge 量子点. 通过对比掩埋层和表面层 Ge 量子点的尺寸及形状并进行分

析, 发现掩埋量子点产生的应变影响着表面层量子点的浸润层厚度及成核位置. 由于 Si 隔离层中存在不均匀的应变场, 表面层 Ge 量子点的直径都比掩埋层大. 隔离层厚度影响着应变的大小和分布, 导致浸润层和成核位置的改变. 当 Si 隔离层厚度

为 16 nm 时, 表面层 Ge 量子点的体积最大; 当隔离层厚度为 48 nm 时, 掩埋层量子点被复制, 而且量子点总体积保持稳定. 无论初始密度如何, 埋置应

变调整了表面层 Ge 量子点的空间分布, 并维持在一定范围. 通过对双层量子点生长的研究, 为离子束溅射 Ge 量子点的应用奠定基础.

- [1] Zhang H, Zhai L X, Wang X, Zhang C Y, Liu J J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 037301
- [2] Jia B Y, Yu Z Y, Liu Y M, Han L H, Yao W J, Feng H, Ye H 2011 *Chin. Phys. B* **20** 027302
- [3] Deng N, Chen P Y, Li Z J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3136 (in Chinese) [邓宁, 陈培毅, 李志坚 2004 物理学报 **53** 3136]
- [4] Valakh M Y, Lytvyn P M, Nikolenko A S, Strelchuk V V, Krasilnik Z F, Lobanov D N, Novikov A V 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 141909
- [5] Zhou W M, Cai C Y, Wang C Y, Yin S Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5585 (in Chinese) [周旺民, 蔡承宇, 王崇愚, 尹姝媛 2009 物理学报 **58** 5585]
- [6] Makeev M A, Madhukar A 2006 *Nano Lett.* **6** 1279
- [7] Usami N, Araki Y, Ito Y, Miura M, Shiraki Y 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3723
- [8] Thanh V L, Yam V 2003 *Appl. Surf. Sci.* **212-213** 296
- [9] Yang Y, Wang C, Yang R D, Li L, Xiong F, Bao J M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4906
- [10] Wang C, Yang Y, Yang R D, Li L, Xiong F, Bao J M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 026802
- [11] Liu F, Davenport S E, Evans H M, Lagally M G 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2528
- [12] Tersoff J, Teichert C, Lagally M G 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1675
- [13] Schittenhelm P, Abstreiter G, Darhuber A, Bauer G, Werner P, Kosogov A 1997 *Thin Solid Films* **294** 291
- [14] Rastelli A, Stoffel M, Tersoff J, Kar G S, Schmidt O G 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 026103
- [15] Leite M S, Malachias A, Kycia S W, Kamins T I, Williams R S, Medeiros-Ribeiro G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 226101
- [16] Chung H C, Liu C P, Lai Y L 2008 *Appl. Phys. A* **91** 267
- [17] Yang J, Wang C, Xiong F, Tao D P, Yang Y 2012 *Mater. Technol. B* (in press)
- [18] Zhang X G, Wang C, Lu Z Q, Yang J, Li L, Yang Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 096101 (in Chinese) [张学贵, 王芑, 鲁植全, 杨杰, 李亮, 杨宇 2011 物理学报 **60** 096101]
- [19] Marchetti R, Montalenti F, Miglio L, Capellini G, Seta M D, Evangelisti F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 261919
- [20] Jiang Z M, Jiang X M, Jiang W R, Jia Q J, Zheng W L, Qian D C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3397
- [21] Deng N, Wang J L, Huang W T, Chen P Y, Li Z J 2003 *Chin. J. Semiconduct.* **24** 951 (in Chinese) [邓宁, 王吉林, 黄文韬, 陈培毅, 李志坚 2003 半导体学报 **24** 951]
- [22] Thanh V L, Yam V, Boucaud P, Fortuna F, Ulysse C, Bouchier D, Vervoort L, Lourtouz J M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 5851
- [23] Stoffel M, Rastelli A, Tersoff J, Merdzhanova T, Schmidt O G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 155326
- [24] Rastelli A, Kummer M, Känel H V 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 256101
- [25] Huang C J, Zuo Y H, Li D Z, Cheng B W, Luo L P, Yu J Z, Wang Q M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3881

Underlying strain-induced growth of the self-assembled Ge quantum-dots prepared by ion beam sputtering deposition*

Yang Jie¹⁾²⁾ Wang Chong¹⁾ Jin Ying-Xia¹⁾ Li Liang¹⁾ Tao Dong-ping²⁾ Yang Yu^{1)†}

1) (*Institute of Optoelectronic Information Materials, Academy of Engineering and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China*)

2) (*Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China*)

(Received 14 March 2011; revised manuscript received 6 April 2011)

Abstract

The quantum-dot samples with single Ge layer and twofold stacked Ge layers are prepared by ion beam sputtering deposition. The different sizes and morphologies of quantum-dots are characterized using atomic force microscope technique. The effects of strain from the capped Ge quantum-dots on the upper Ge wetting layer and the nucleation are also investigated by the buried strain model. The results show that the non-uniform strain in the Si spacing layer which caps the buried quantum-dot layer, leads to the decrease of Ge critical thickness in the upper layer, which increases the upper dot size. The strain intensity increases with the decrease of Si spacer thickness, which results in the changes of dot shape and size in the upper layer. Furthermore, the strain also modulates the distribution of upper quantum-dot layer.

Keywords: Ge quantum dots, strain, ion beam sputtering

PACS: 68.55.-a, 81.15.Cd, 81.16.Dn

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10964016, 10990103), the Natural Foundation for Social Development of Yunnan Province, China (Grant No. 2008CC012), the Foundation for Key Program of Ministry of Education, China (Grant No. 210207), and the Foundation of Yunnan University, China (Grant No. 2010YB030).

† E-mail: yuyang@ynu.edu.cn