

# 原子轰击调制离子束溅射沉积 Ge 量子点的生长演变\*

熊飞<sup>1)†</sup> 杨杰<sup>1)</sup> 张辉<sup>2)</sup> 陈刚<sup>1)</sup> 杨培志<sup>3)‡</sup>

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)

3) (云南师范大学可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 昆明 650092)

(2012年3月19日收到; 2012年5月15日收到修改稿)

采用离子束溅射沉积的方法在 Si 衬底上生长 Ge 量子点, 观察到量子点的生长随 Ge 原子层沉积厚度  $\theta$  的增加经历了两个不同的阶段. 当  $\theta$  在 6—10.5 个单原子层 (ML) 范围内时, 量子点的平均底宽和平均高度随  $\theta$  增加同时增大, 生长得到高宽比较小的圆顶形 Ge 量子点, 伴随着量子点的生长, 二维浸润层的厚度同时增大, 量子点的分布密度缓慢增加; 当  $\theta$  在 11.5—17 ML 范围内时, 获得高宽比较大的圆顶形 Ge 量子点, 量子点以纵向生长为主导, 二维浸润层的离解促进量子点的成核和长大, 量子点的分布密度随  $\theta$  的增加快速增大; 量子点在  $\theta$  由 10.5 ML 增加到 11.5 ML 时由一个生长阶段转变到另一个生长阶段, 其分布密度同时发生 6.4 倍的增加. 离子束溅射沉积 Ge 量子点的生长演变与在热平衡状态下生长的量子点不同, 在量子点的不同生长阶段, 其表面形貌和分布密度的变化特点是在热力学条件限制下表面原子动态演变的结果,  $\theta$  的变化是引起系统自由能改变的主要因素. 携带一定动能的溅射原子对生长表面的轰击促进表面原子的扩散迁移, 同时压制量子点的成核, 在浸润层中形成超应变状态, 因而, 改变体系的能量和表面原子的动力学行为, 对量子点的生长起重要作用.

**关键词:** Ge 量子点, 离子束溅射沉积, 表面形貌, 表面原子行为

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

## 1 引言

在 Si 衬底上外延生长 Ge 薄膜, 晶格失配应力的弛豫可以诱导无位错 Ge 量子点的自组织生长<sup>[1]</sup>. 这种以 Stranski-Krastanow (S-K) 模式生长的三维 (3D) 共格岛具有量子限制效应和载流子局域的性质, 可以通过改变量子点的形状、尺寸和分布来调节材料的能带结构, 实现 Si 材料的高效发光和在中远红外波段的光电响应, 用来研制新型 Si 基发光器件和中远红外光电探测器件<sup>[2-5]</sup>. 因此, 研究 Ge 量子点的自组织生长及其结构控制对实现硅

基光电集成具有重要的意义.

明确量子点自组织生长的机制及其影响因素, 是实现量子点控制生长的基础. 采用分子束外延 (MBE)、化学气相沉积 (CVD) 等方法生长 Ge 量子点, 通常观察到量子点的生长演变是: 沉积到衬底表面的 Ge 原子首先形成二维 (2D) 的浸润层, 当其厚度超过 4 个单原子层 (ML) 的临界值时, 表面原子由 2D 层状生长向 3D 岛状生长转变, 形成由四个 (105) 晶面围成的金字塔形 Ge 量子点, 随着体积增大, 量子点演变成由多个 (105), (113) 和 (15 3 23) 等晶面围成的圆顶形量子点<sup>[6,7]</sup>; 当 Ge 原子沉积量在 8—20 ML 范围变化时, 可以观察到两

\* 国家自然科学基金云南联合基金 (批准号: U1037604)、云南省应用基础研究基金 (批准号: 2009CD003)、云南省教育厅科学研究基金重点项目 (批准号: 09C008)、云南大学科研基金 (批准号: 2009E28Q, 2010YBV47) 资助的课题.

† E-mail: f\_xiong888@yahoo.com.cn

‡ E-mail: pzYang@hotmail.com

种形状的量子点共存,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,量子点的尺寸呈现不连续的双模分布<sup>[8,9]</sup>.热力学理论认为,量子点具有稳定的形态和尺寸分布是自由能处于最低状态的体现<sup>[10]</sup>.Ross等<sup>[7]</sup>在CVD生长Ge量子点的过程中观察到Ostwald熟化效应驱动下的动力学过程.Kamins等<sup>[11]</sup>观察到量子点的尺寸变化随退火时间的增加而减缓,最终趋于稳定;增强动力学条件使表面原子更容易达到自由能最低的状态,获得尺寸单模分布的量子点.这表明量子点的生长是在热力学条件限制下的动态过程.

在原子尺度范围内,表面原子的动力学行为可以用平均场理论描述<sup>[12-14]</sup>.量子点的成核、长大需要考虑表面原子由2D生长向3D生长的转变、量子点对表面原子的捕获以及在表面应力驱动下原子从量子点的脱离<sup>[12,13]</sup>.由于分布在2D浸润层中的应力较大,衬底表面的2D结构是影响量子点生长的主要因素之一.Vailionis等<sup>[15]</sup>观察到表面Ge原子由层状生长向岛状生长转变时首先形成2D岛状的原子团簇,这种结构被证明是生长3D量子点的前驱体.Chen等<sup>[16]</sup>的实验研究指出,2D浸润层在量子点成核时的厚度要比最终达到生长平衡时的厚度大,由此产生的超应变状态导致部分浸润层分解,同时促进3D量子点的成核和长大,对量子点的生长演变起重要作用.

与MBE,CVD等方法不同,离子束溅射沉积(IBSD)是一种在非热平衡状态生长外延薄膜的方法<sup>[17-20]</sup>.采用IBSD同样可以在Si衬底上以S-K模式实现Ge量子点的自组织生长,获得尺寸小、分布密度高、高宽比较大的Ge量子点<sup>[21]</sup>,其形貌和结构特征与热平衡状态下气相凝聚的量子点不同,这被证明与溅射原子具有较高的动能有关<sup>[21,22]</sup>.在Ge量子点的溅射生长过程中,携带一定能量的溅射原子轰击薄膜生长表面,可以促进表面原子的迁移,同时压制3D量子点的成核,容易在2D浸润层中形成较大的超应变状态<sup>[17-19]</sup>.因此,调制2D结构的形成和分解,这意味着溅射原子的轰击将对Ge量子点的生长演变产生重要的影响.与MBE,CVD等方法相比较,采用IBSD生长Ge量子点,设备要求不高,成本低,容易实现大面积均匀量子点的生长.因此,研究IBSD生

长Ge量子点的演变、实现量子点生长的可控具有重要的应用价值.本文采用IBSD方法在Si衬底上自组织生长Ge量子点,研究量子点的形貌、尺寸和分布密度随Ge原子沉积量的演变规律,观察到量子点的生长经历了两个不同的阶段,表面原子在不同生长阶段表现出不同的动力学行为特征.

## 2 实验

采用FJL560 III型高真空离子束溅射仪在n型Si(001)单晶衬底上生长Ge量子点,衬底的电阻率为 $1-2\ \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ,厚度为0.50 mm.衬底经过标准的Shiraki方法清洗后,在浓度为2.5%的HF酸溶液中漂洗30 s,以去除表面的自然氧化层,同时对表面进行氢钝化.清洗后的衬底经高纯氮气吹干后转入离子束溅射系统的高真空生长室,生长室的本底真空度优于 $3.0\times 10^{-4}\ \text{Pa}$ ,衬底在800 °C恒温脱气30 min,然后将温度调节到700 °C,采用IBSD方法在衬底表面生长厚度为50 nm的Si缓冲层.从考夫曼离子枪发射出来的 $\text{Ar}^+$ 经200 V的加速电场后,以45°的入射角轰击靶材,被溅射出来的原子在位于靶材正上方的衬底表面沉积,离子枪的工作气压为 $2.0\times 10^{-2}\ \text{Pa}$ .溅射产生的原子通量决定于 $\text{Ar}^+$ 束流和束流电压,实验选择 $\text{Ar}^+$ 束流为6 mA,束流电压为1 kV,溅射生长Si缓冲层的速率为4.2 ML/min.Si缓冲层在700 °C原位退火10 min后,将温度调节到650 °C,沉积Ge量子点层.同样选择 $\text{Ar}^+$ 束流为6 mA,束流电压为1 kV,Ge原子的沉积速率为4.6 ML/min.溅射沉积的Ge量子点经过原位退火一段时间后自然冷却到室温.实验在沉积温度和沉积速率相同的条件下生长Ge量子点,改变Ge原子层的沉积厚度 $\theta$ 和Ge量子点的原位退火时间 $t$ 生长不同的量子点样品;观察量子点的分布、尺寸以及形貌特征的演变规律,研究在IBSD生长Ge量子点的过程中表面原子的动力学行为.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,通过AFM截面分析方法获得量子点沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向的横截面轮廓线,计算量子点的接触角,分析量子点表面的晶面构成;在 $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$ 的平面范围内统计Ge量子点的分布密度和尺寸.

### 3 结果与讨论

图 1 所示为溅射沉积不同厚度的 Ge 原子层

生长得到的 Ge 量子点样品的 AFM 图, 生长温度为 650 °C, 沉积速率为 4.6 ML/min, 溅射沉积后样品经过 5 min 原位退火. 实验观察到, 沉积到 Si 衬

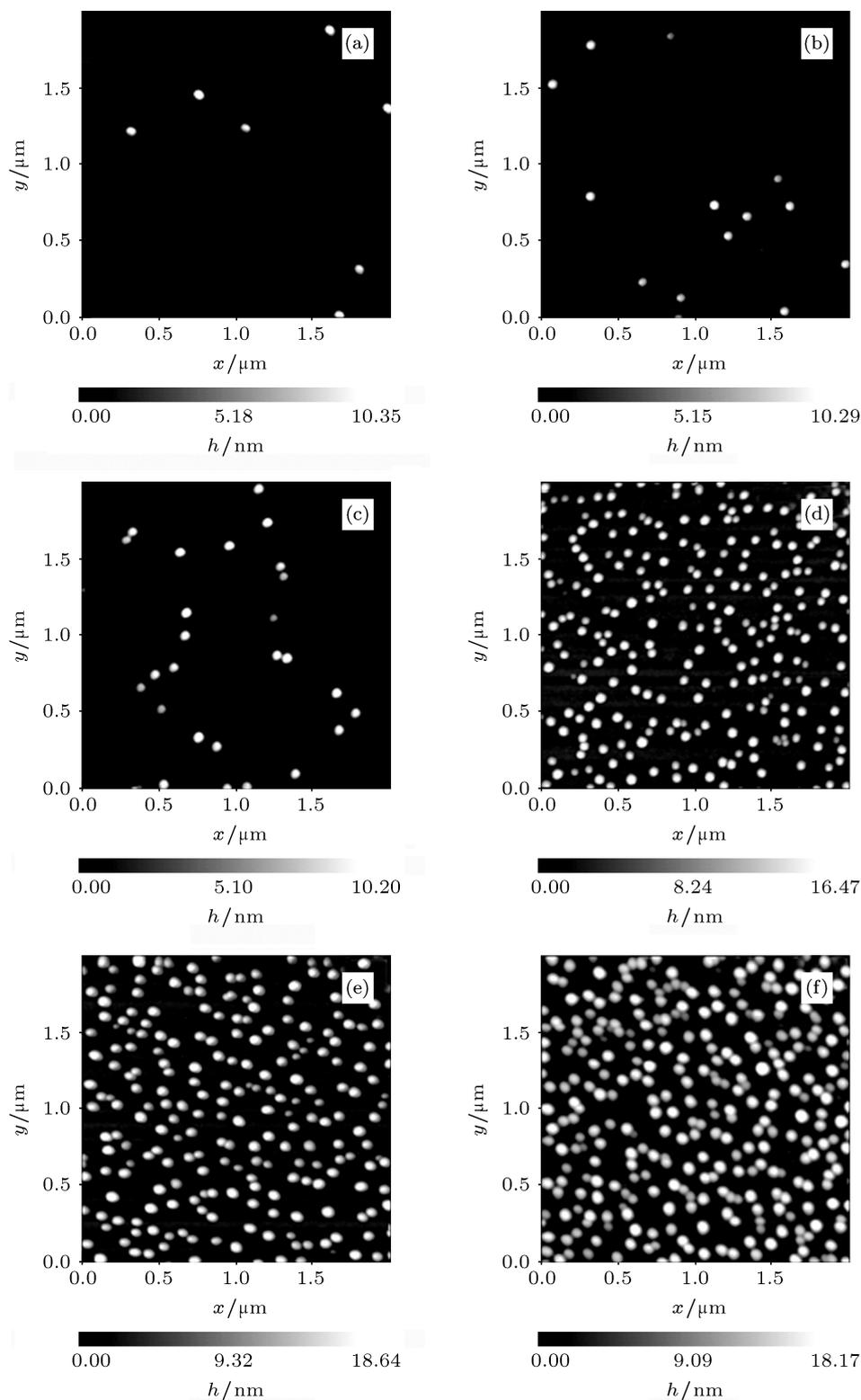


图 1 离子束溅射沉积不同厚度的 Ge 原子层, 生长得到的 Ge 量子点样品的 AFM 二维图 量子点的沉积温度为 650 °C, 沉积速率为 4.6 ML/min, 样品原位退火时间为 5 min, Ge 原子层的沉积厚度  $\theta$  分别为 (a)  $\theta = 8.3$  ML; (b)  $\theta = 9.5$  ML; (c)  $\theta = 10.5$  ML; (d)  $\theta = 11.5$  ML; (e)  $\theta = 12.5$  ML; (f)  $\theta = 14.5$  ML

底表面的 Ge 原子以 S-K 模式自组织形成量子点, 整个溅射生长过程分为 2D 浸润层的生长, 3D 量子点的生长和有位错量子点的形成及量子点的成熟. 当  $\theta$  大于 6 ML 时可以观察到 3D 量子点的形成, 与 MBE 等方法相比, IBSD 生长 Ge 量子点由 2D 生长向 3D 生长转变的浸润层临界厚度较大. 当  $\theta$  在 6—17 ML 范围内时生长得到无位错的 Ge 量子点, 样品的表面形貌特征反映量子点随 Ge 原子沉积量的生长演变.

根据 AFM 测试的结果, 对  $\theta$  不同的各样品分别统计量子点的底宽  $W$ , 高度  $H$  和分布密度  $D$ , 获得  $W$  和  $H$  的概率分布如图 2 所示,  $D$  与  $\theta$  的依赖关系如图 3 所示. 当  $\theta$  由 6 ML 增加到 10.5 ML 时,  $W$  和  $H$  的平均值 (记为:  $\bar{W}$  和  $\bar{H}$ ) 分别增大到 75.73 nm 和 10.43 nm,  $D$  逐渐增加到  $0.09 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ ; 当  $\theta$  增加到 11.5 ML 时,  $\theta$  增加 1 ML 导致  $D$  有 6.4 倍的增大, 达到  $0.58 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ ,  $\bar{W}$  和  $\bar{H}$  分别增加到 76.41 和 12.65 nm; 当  $\theta$  继续增加

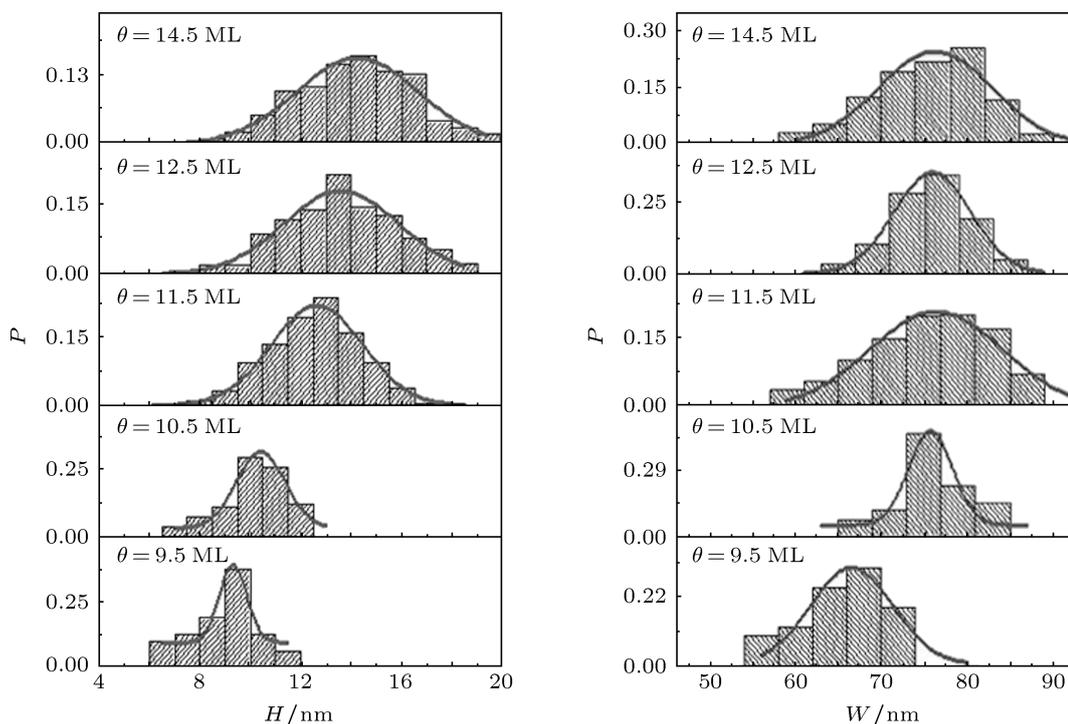


图 2 离子束溅射沉积不同厚度的 Ge 原子层生长得到的 Ge 量子点的高度  $H$  和底宽  $W$  的分布概率  $P$  的直方图 (图中实曲线采用高斯函数拟合得到, Ge 原子层的沉积厚度  $\theta$  标于图中, 量子点的沉积温度为  $650^\circ\text{C}$ , 沉积速率为  $4.6 \text{ ML/min}$ , 样品的原位退火时间为  $5 \text{ min}$ )

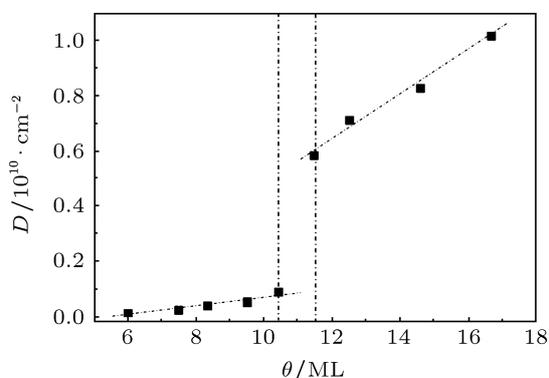


图 3 IBSD 生长的 Ge 量子点的分布密度  $D$  与 Ge 原子层沉积厚度  $\theta$  的依赖关系 (Ge 量子点的沉积温度为  $650^\circ\text{C}$ , 沉积速率为  $4.6 \text{ ML/min}$ , 原位退火时间为  $5 \text{ min}$ , 图中虚线指示  $D$  的变化趋势)

到 14.5 ML,  $D$  达到  $0.83 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ ,  $\bar{H}$  继续增加到  $14.24 \text{ nm}$ ,  $\bar{W}$  为  $76.30 \text{ nm}$ ; 随着  $\theta$  进一步增加到  $17 \text{ ML}$ ,  $D$  增加到  $1.02 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ , 伴随  $\bar{H}$  继续增加的同时  $\bar{W}$  几乎保持不变.

图 2 和图 3 的结果表明, 采用 IBSD 方法生长 Ge 量子点, 随着  $\theta$  增加其生长演变经历了两个不同的阶段, 即当  $\theta$  在 6—10.5 ML 范围内时,  $\theta$  增加  $D$  缓慢增大,  $\bar{W}$  和  $\bar{H}$  同时增大, 并且  $\bar{W}$  的变化更为明显, 量子点以横向生长为主导; 当  $\theta$  在 11.5—17 ML 范围内时,  $\theta$  增加  $D$  增大较快,  $\bar{H}$  增大的同时  $\bar{W}$  却变化不大, Ge 点以纵向生长为主导. 量子点在  $\theta$  由 10.5 ML 增加到 11.5 ML 时由一个生长

阶段向另一个生长阶段转变,  $D$  发生跃变,  $\bar{H}$  明显增加,  $\bar{W}$  变化不大. Leonard 等<sup>[23]</sup> 采用 MBE 方法在 GaAs 衬底上生长 InAs 量子点时, 也观察到类似的实验现象, 指出在应变量子点的生长演变过程中  $\theta$  的改变是引起自由能变化的主要因素<sup>[23,24]</sup>.

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<sup>[1]</sup>, 量子点的形状和尺寸分布体现弹性应变能、表面能和界面能的相互作用和竞争<sup>[8]</sup>. 对于受热力学条件控制的量子点生长过程, 单个量子点的尺寸存在一个最佳值, 使得量子点的能量最小, 量子点的尺寸符合 Boltzmann 分布, 峰值位于最佳值<sup>[10]</sup>; 根据 Medeiros-Ribeiro 等的研究, 在晶格失配基底上量子点外延生长所引起的能量变化  $\Delta E$  可以表示为<sup>[8]</sup>

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

式中  $n$  是在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界面能和弹性能; 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, 存在一个使量子点能量最小的最佳尺寸  $n_0$ , 满足  $\Delta E(n_0) = \Delta E_{\min}$ . 当量子点的能量处于稳定的热力学状态时, 量子点的尺寸分布用 Boltzmann 方程描述, 即<sup>[9]</sup>

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

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. 量子点的平均尺寸和形状决定于  $\Delta E(n_0)$ , 尺寸分布决定于系统的自由能. 基于此, 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, 因此, 在不同的体积范围内 Ge 量子点的形状不同. 采用 MBE, CVD 等方法在热平衡状态下生长 Ge 量子点, 对应于量子点的能量随尺寸变化的局部最小值, 可以观察到金字塔形和圆顶形两种形状的 Ge 量子点共存, 量子点尺寸呈现双模分布的特征<sup>[8,9]</sup>. 与之不同, 图 1 和图 2 的结果显示, 对于  $\theta$  不同的各个样品, IBSD 生长得到的均为圆顶形的量子点, 其尺寸分布符合 Boltzmann 方程, 呈现单模分布的特征. Jin 等<sup>[25]</sup> 的研究证实, 增强表面原子的扩散迁移, 体系的能量更容易达到热力学的

稳定状态, 获得尺寸单模分布的量子点. 因此, 量子点的尺寸分布和形状特征不仅反映量子点的能量状态, 还反映表面原子的迁移能力. 采用 IBSD 生长得到尺寸单模分布的圆顶形 Ge 量子点, 表明生长过程中表面原子的迁移能力较强, 量子点尺寸分布特征是量子点处于稳定的热力学状态的体现.

量子点形状随尺寸的变化是在热力学条件限制下表面原子沿不同晶面生长的结果, 反映量子点的能量状态. 由于不同晶面与衬底表面的接触角不同, 因此不同形状的量子点的高宽比  $\alpha$  不同. 根据 Capellini 等<sup>[9]</sup> 的报道, 对于采用 CVD 生长的 Ge 量子点, 当  $\theta$  较小时, 容易生长得到由四个 (105) 晶面围成的金字塔形 Ge 量子点, 对应的  $\alpha$  值为 0.10; 随量子点尺寸的增大, 生长出 (113) 等晶面, 同时  $\alpha$  值由 0.10 跃变为 0.17, 形成圆顶形 Ge 量子点; 随尺寸的增大, 圆顶形量子点的  $\alpha$  值在 0.17—0.5 的范围内变化, 量子点过生长则会导致  $\alpha$  值减小. 由于 Ge 原子沿接触角较大的晶面生长时所弛豫的弹性应变能更多, 相应的  $\alpha$  值较大. 因此,  $\alpha$  值的大小可以反映量子点表面的晶面构成、表面原子各向异性的生长和弛豫弹性应变能的能力. 我们采用 IBSD 在 650 °C 生长 Ge 量子点, 没有观察到金字塔形的量子点; 当  $\theta$  在 6—10.5 ML 范围内变化时, 量子点以横向生长为主导, 获得  $\alpha$  值小于 0.17 的圆顶形量子点, 通过 AFM 的截面分析, 可以确定这种量子点主要由 (001), (105), (113) 晶面构成. 在 Chung 等<sup>[22]</sup> 的实验研究中也同样观察到小尺寸的圆顶 Ge 量子点, 溅射原子具有较大的动能被证明是在小尺寸量子点中诱导 (113) 晶面生长的主要原因. 当  $\theta$  增加到 11.5—17 ML 范围内时, 在量子点的底部生长出 (15 3 23) 晶面, 量子点的纵向生长更为明显,  $\alpha$  值较大. 图 4 和图 5 所示分别对应  $\theta$  为 10.5, 11.5 和 12.5 ML 的 Ge 量子点的三维 AFM 图和量子点沿  $\langle 100 \rangle$  晶向的横截面轮廓线. 当  $\theta$  由 10.5 ML 增加到 11.5 ML 时, 可以观察到  $\alpha$  值较小的圆顶型量子点转变为  $\alpha$  值较大的圆顶型量子点.  $\alpha$  值随  $\theta$  的增大而增大, 表明在  $\theta$  较大时表面 Ge 原子所具有的弹性应变能更大.

对量子点表面形貌的观察表明, 采用 IBSD 方法生长得到尺寸单模分布的圆顶形 Ge 量子点, 随  $\theta$  的增加, 量子点的生长演变经历了两个阶段, 这是系统能量变化的结果,  $\theta$  的改变是导致自由能变化的主要因素. 量子点最终的尺寸、结构以及分布特

征是在热力学条件限制下表面原子动态演变的结果. 在 Ge 量子点的两个不同生长阶段, 量子点的分布密度、尺寸和形状表现出不同的演变特征, 表明

溅射沉积到生长表面的原子具有不同的动力学行为, Ge 量子点的生长演变还需要考虑表面原子的迁移、聚集、成核等过程.

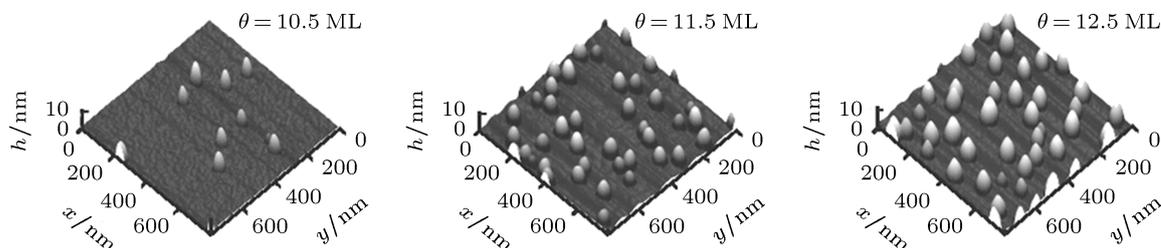


图4 离子束溅射沉积 Ge 原子层厚度  $\theta$  分别为 10.5, 11.5 和 12.5 ML 的 Ge 量子点的 AFM 三维图 (量子点的沉积温度为  $650^\circ\text{C}$ , 沉积速率为  $4.6\text{ ML/min}$ , 原位退火时间为  $5\text{ min}$ )

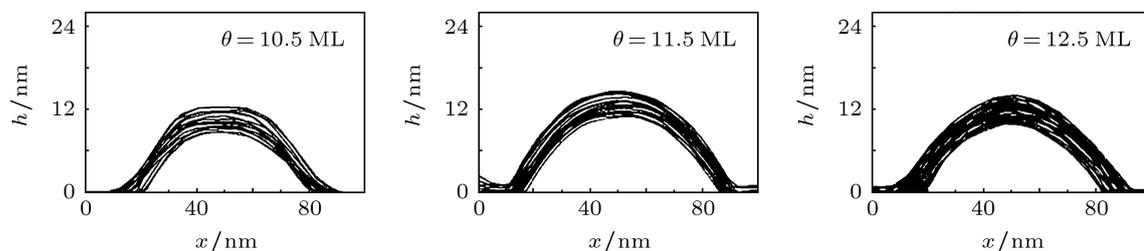


图5 离子束溅射沉积 Ge 原子层厚度  $\theta$  分别为 10.5, 11.5 和 12.5 ML 的 Ge 量子点沿  $\langle 100 \rangle$  晶向的横截面轮廓线 (量子点的沉积温度为  $650^\circ\text{C}$ , 沉积速率为  $4.6\text{ ML/min}$ , 原位退火时间为  $5\text{ min}$ )

应变量子点自组织生长的平均场理论通过建立表面原子密度、量子点分布密度等随时间变化的速率方程, 可以获得在不同沉积条件下量子点的生长演变规律, 用来描述应变外延体系以 S-K 模式生长的动力学过程<sup>[12-14]</sup>. 该理论认为, 当浸润层厚度达到由 2D 生长向 3D 生长转变的临界厚度时, 沉积到浸润层表面的原子通过表面扩散、迁移, 首先形成 2D 的原子团簇, 这种 2D 结构只有当其尺寸大于临界值  $i$  时, 才能处于热力学稳定状态, 成为生长 3D 量子点的前驱体, 因此被称为 2D 临界岛; 尺寸小于  $i$  的原子团簇, 由于不稳定很快解离. 2D 岛通过捕获表面原子长大, 同时吸附在岛底部边缘的原子在表面应力的驱动下从 2D 岛脱离, 并向岛的顶部迁移, 趋向 3D 生长. 当有足够多的原子在 2D 临界岛上聚集, 2D 岛迅速转变为 3D 生长的应变量子点. 在沉积速率较小、沉积温度较高的情况下, 量子点的分布密度决定于 2D 临界岛向 3D 量子点

转变的速率  $\gamma_0$ , 如下式<sup>[12]</sup>:

$$\gamma_0 = \pi r^2 D_0 \exp \left[ \frac{E_i - (i+1)E_d(r)}{K_B T} \right], \quad (3)$$

式中  $r$  为 2D 岛的半径,  $D_0$  为表面原子的扩散系数,  $E_i$  为临界岛的键合能,  $E_d$  为原子从 2D 岛脱离的势垒. 由此, 只有当 2D 岛达到一定尺寸时才可以转变为 3D 量子点, 此时量子点的分布密度随之急剧增加. (3) 式表明, 量子点的生长需要考虑表面原子在量子点上聚集和从量子点脱离, 由于量子点的形成会弛豫掉一部分弹性应变能, 使得原子从量子点脱离的势垒减小, 因此, 量子点随  $\theta$  增加不断长大, 迅速达到热力学条件限制下形状和尺寸; 量子点不仅捕获沉积到薄膜表面的原子, 同时还捕获从 2D 岛解离出来的原子, 使得 2D 临界岛的尺寸和密度减小,  $\gamma_0$  随之减小, 因此, 在由 2D 生长向 3D 生长转变的过程完成后, 随  $\theta$  增加量子点分布密度的变

化趋缓, 最终达到饱和. 量子点形状、尺寸和密度的这些演变规律与我们的实验观察一致.

与 MBE, CVD 等生长的量子点相比较, IBSD 生长的 Ge 量子点随  $\theta$  演变的不同特征, 可能与溅射到衬底表面的原子具有较大的动能有关. 采用 MBE 等方法生长 Ge 量子点, 沉积到生长表面的原子所具有的动能约为 0.2 eV, 这样的能量大小对表面原子行为的影响不大, 量子点在热平衡状态下成核、长大. 与之不同, 采用 IBSD 方法生长 Ge 量子点, 溅射原子到达生长表面时所具有的动能在 10—50 eV 的范围内<sup>[20]</sup>, 携带一定动能的溅射原子轰击量子点的生长表面, 与吸附在生长表面的原子相互作用, 会改变整个系统的能量状态和表面原子的行为特征, 从而调制量子点的

生长演变. 溅射原子对表面 2D 岛的轰击可以通过图 6 进行说明<sup>[17,19]</sup>. 依赖于溅射原子的能量大小和碰撞参数, 具有较高动能的溅射原子与表面吸附原子碰撞进行能量交换, 表面原子获得向前 (图 6(a)) 和向两侧 (图 6(b)) 的动量, 向前的动量使 2D 岛更稳定, 横向的动量则促使原子的表面迁移能力增强, 这有利于达到量子点最终的能量状态, 获得量子点尺寸的单模分布. 由于溅射原子所具有的动能远大于表面吸附原子离开 2D 岛的能量阈值 (约为 5 eV), 溅射原子的轰击容易使表面吸附原子脱离, 使 2D 岛的尺寸减小到临界值以下, 变得不稳定而自发离解, 这意味着溅射原子的轰击给 3D 量子点的成核增加了一个额外的势垒.

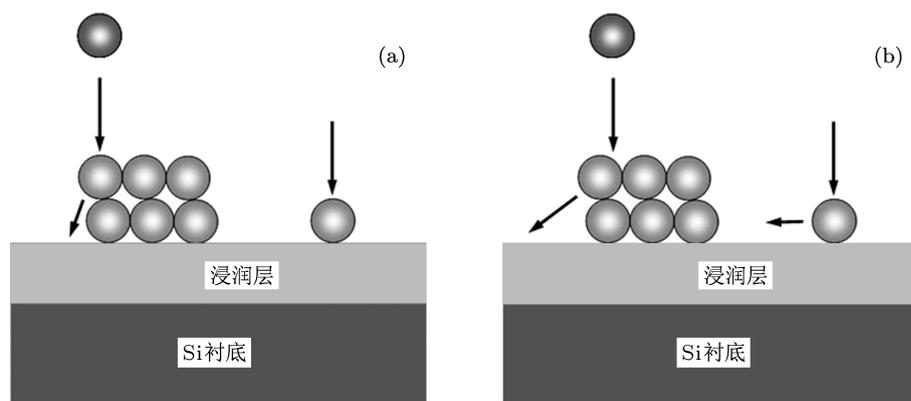


图 6 溅射原子轰击薄膜表面原子团簇的示意图 (a) 当碰撞参数较小时, 溅射原子轰击使表面原子主要获得向前的动量; (b) 当碰撞参数较大时, 溅射原子轰击使表面原子主要获得横向的动量; 箭头表示动量方向

由于溅射原子的轰击压制表面原子岛状生长的成核, 因此可以观察到 IBSD 生长 Ge 量子点由 2D 生长向 3D 生长转变的浸润层的临界厚度较大. 由于弹性应变能随着 2D 应变层的增加而不断积累, 浸润层厚度的增加使整个应变体系的能量增加. 对于以 S-K 模式外延生长的应变体系, 量子点的形成使得在量子点的底部边缘处弹性应变更大, 弹性应变能较大<sup>[26]</sup>, 弹性应变能的作用驱使表面原子从量子点的底边缘脱离<sup>[12,13]</sup>. 因此, 在沉积速率一定的情况下, 弹性应变能较大会改变表面原子的行为特征, 使量子点优先沿接触角较大的晶面生长, 这更有利于弹性应变能的弛豫<sup>[21,27]</sup>, 生长得到的量子点  $\alpha$  值较大. 因此, 量子点的生长需要考虑表面原子在量子点上的聚集和从量子点的底边缘脱离, 后者受到表面应力场分布的影响. 在一定的

热力学条件下, 量子点具有稳定的尺寸分布和形状特征是两种行为达到动态平衡的结果, 这种生长平衡受热力学条件的限制, 可以认为是两种原子行为相互作用使得系统的能量趋向最低<sup>[27]</sup>. 在 MBE 等方法生长 Ge 量子点的过程中, 小尺寸的金字塔形量子点和大尺寸的圆顶形量子点, 分别对应于量子点的能量随体积而变化的局部最小值, 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<sup>[8]</sup>. 采用 IBSD 生长 Ge 量子点, 由于溅射原子轰击的作用, 量子点生长的浸润层较厚, 弹性应变能较大, 浸润层处于超应变状态, 这使得表面原子沿 (113), (15 3 23) 等接触角相对较大的晶面生长更稳定, 在 Chung 等<sup>[22]</sup>的研究中也观察到同样的实验现象.

对于在热平衡状态下自组织生长应变量子点,

两个可能存在的过程是: 沉积到浸润层表面的原子直接迁移、聚集成核, 生长为量子点, 以及量子点成核、长大的同时还伴随着浸润层的分解<sup>[14]</sup>. 由于沉积到浸润层表面的原子首先形成 2D 结构, 然后再转变为 3D 的量子点, 因此这两个过程及其相互作用对量子点的生长演变有重要影响. 在 IBSD 生长量子点的过程中, 溅射原子对量子点生长表面的轰击虽然对量子点的成核有一定的抑制作用, 但对 2D 生长有利, 因此采用 IBSD 生长量子点可能还存在 2D 浸润层和 3D 量子点同时生长的过程. 图 2 和图 3 的结果显示, 在 IBSD 生长的 Ge 量子点的两个不同的阶段, 当  $\theta$  小于 10.5 ML 时, 生长的 Ge 量子点的尺寸较小, 量子点的分布密度随  $\theta$  增加缓慢增大; 与之不同, 当  $\theta$  大于 11.5 ML 时, 生长的 Ge 量子点的尺寸较大, 随  $\theta$  的增加, 量子点的分布密度快速增大. 另外, 在  $\theta$  由 10.5 ML 增加到 11.5 ML 时, 量子点在  $\bar{W}$  几乎不变并且  $\bar{H}$  明显增加的情况下, 分布密度急剧增加, 这意味着 Ge 量子点由一个生长阶段向另一个生长阶段转变需要消耗一定厚度的浸润层, 为新量子点的成核和长大提供 Ge 原子. 与之相应, 图 4 的结果显示, 当  $\theta$  由 10.5 ML 增加到 11.5 ML 时, 在量子点的底部生长出接触角较大的 (15 3 23) 晶面, 得到  $\alpha$  值较大的圆顶型量子点,  $\alpha$  值增大是弹性应变能增大的结果, 这意味着在之前的生长过程中积累的浸润层较厚. 由此推断, 采用 IBSD 生长 Ge 量子点, 当  $\theta$  在 6—10.5 ML 范围内时, 伴随着量子点的生长, 浸润层的厚度也在增加.

超应变的浸润层处于热力学的亚稳定状态, 容易分解<sup>[14,16]</sup>, 大量的原子从浸润层离解出来, 有利于新量子点的形成. 结合平均场理论和 Song 等的研究<sup>[14,28]</sup>, 浸润层的厚度增加可以增大量子点的成核激活能, 量子点的成核速率  $\gamma$  随浸润层厚度的增加而增大, 表示为

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(\frac{E\Delta\theta}{K_B T}\right), \quad (4)$$

式中  $E\Delta\theta$  为浸润层厚度增加对量子点成核激活能的贡献,  $E$  为常数. 因此, 在 IBSD 过程中, 量子点的成核需要考虑由于溅射原子轰击对 3D 岛状生长的抑制, 以及由于 2D 浸润层厚度增大对量子点成核的促进. 当  $\theta$  在 6—10.5 ML 范围内时, Ge 原子岛状生长的激活能较小, 溅射原子轰击对量子点的成核起主要作用, 2D 浸润层和 3D 量子点同时

生长, 浸润层的厚度和量子点的密度随  $\theta$  的增加同时缓慢增大, 弹性应变能和成岛激活能随着浸润层厚度的增加不断增大. 当系统的能量达到量子点由一个生长阶段向另外一个生长阶段转变的状态时, 浸润层的厚度较大, 成岛激活能也较大, 此时量子点的成核速率远大于热激发状态下的自然成核速率. 同时, 部分浸润层离解可以为新量子点成核和长大提供更多的 Ge 原子, 这可能是当  $\theta$  由 10.5 ML 增加到 11.5 ML 时 Ge 量子点的分布密度发生急剧增加的重要原因之一. 在无位错应变量子点的外延生长过程中, 尽管弹性应变能会随着量子点的生长而部分弛豫, 但是系统的总能量随着  $\theta$  增加仍然在增大, Ge 量子点的成核激活能随之增加, 这意味着当  $\theta$  在 11.5—17 ML 范围内时, 量子点的成核速率较前一生长阶段更大, 并且部分浸润层的离解进一步促进量子点形成, 因此可以观察到随着  $\theta$  增加量子点的分布密度增加较快. 这样的生长演变过程可以通过对 Ge 量子点样品的原位退火实验得到进一步的证实. 我们在同样的沉积条件下生长  $\theta$  为 10.5 和 11.5 ML 的 Ge 量子点样品, 观察样品的表面形貌随原位退火时间的变化, 如图 7 所示. 当  $\theta$  为 10.5 ML 时, 量子点的分布密度随  $t$  的延长而减小, 量子点的尺寸增大, 这样的变化特征与退火过程中的 Ge, Si 原子互混以及量子点的熟化有关<sup>[29]</sup>. 当  $\theta$  为 11.5 ML 时, 随着  $t$  延长, 量子点尺寸增大的同时分布密度也在增加, 此时, 形成新量子点所需要的 Ge 原子只能来源于浸润层的离解, 因此, 在这个生长阶段, 量子点的成核和长大要以部分 2D 浸润层的消耗为代价.

采用 IBSD 生长 Ge 量子点, 当  $\theta$  在 11.5—17 ML 范围内时, 量子点的成核速率大, 对于密集生长的量子点, 其尺寸分布需要考虑量子点间的弹性相互作用. 在应变体系中, 每个量子点会在其周围诱导产生一个应力场, 其大小随着量子点之间的间距  $d$  的减小而增大, 量子点之间的相互作用使得应力场增强, 产生强大的“弹性排斥作用”, 限制量子点的横向生长<sup>[13,30]</sup>. 当  $\theta$  在 11.5—17 ML 范围内变化时, 可以观察到 IBSD 生长的 Ge 量子点的平均高度随着  $\theta$  的增加明显增大, 平均底宽却变化不大, 这是“弹性排斥作用”影响量子点尺寸分布的主要表现之一. 由于量子点之间的这种横向相互作用所产生的弹性应变能按照  $d^{-3}$  衰减<sup>[31]</sup>, 量子点密集生长使得量子点的弹性应变能进一步增大,

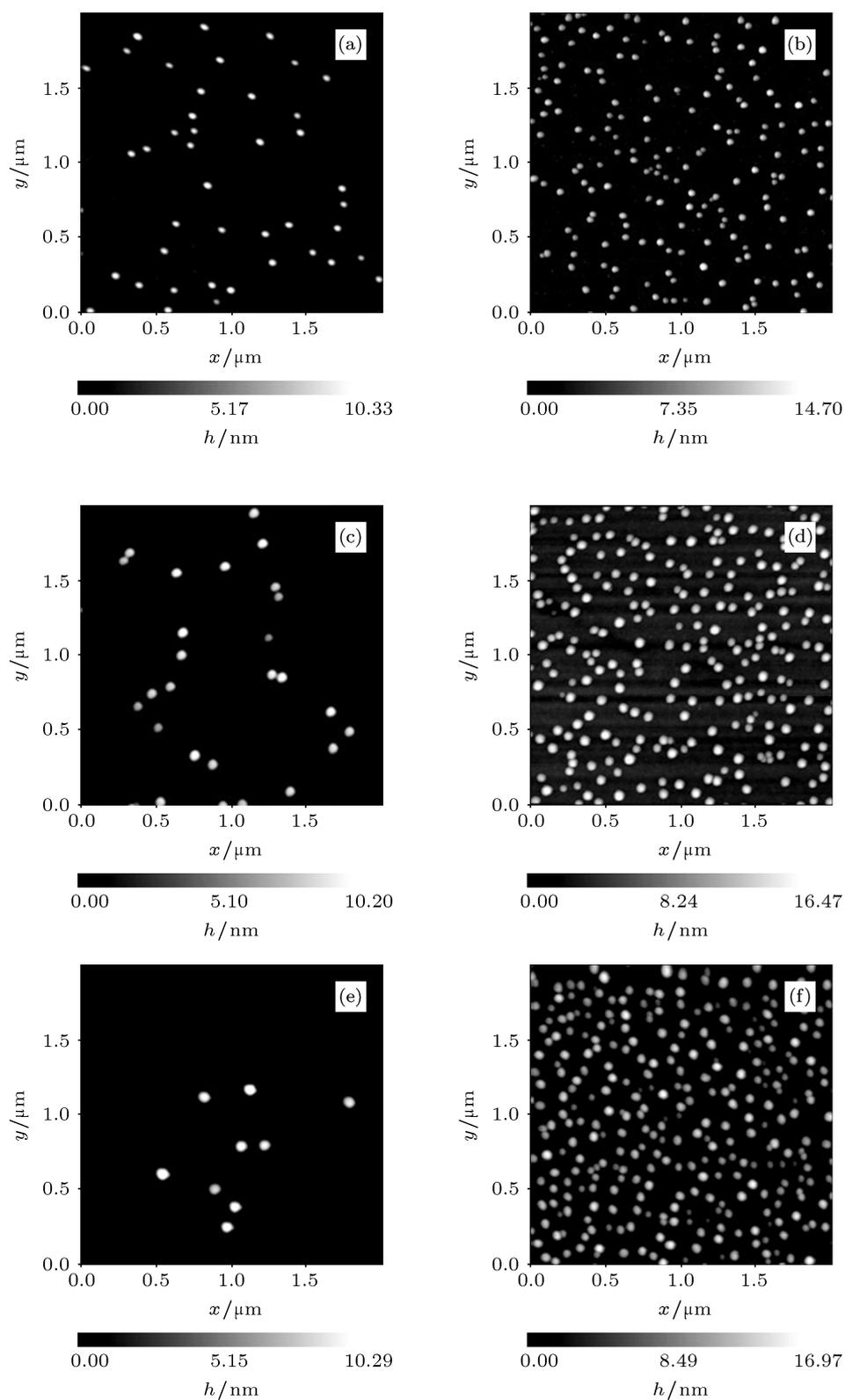


图 7 离子束溅射沉积 Ge 原子层厚度  $\theta$  分别为 10.5 和 11.5 ML 的 Ge 量子点经过不同时间  $t$  原位退火后的 AFM 二维图 (a)  $\theta$  为 10.5 ML,  $t$  为 0 min; (b)  $\theta$  为 11.5 ML,  $t$  为 0 min; (c)  $\theta$  为 10.5 ML,  $t$  为 5 min; (d)  $\theta$  为 11.5 ML,  $t$  为 5 min; (e)  $\theta$  为 10.5 ML,  $t$  为 10 min; (f)  $\theta$  为 11.5 ML,  $t$  为 10 min

原子从量子点的底边缘脱离的速率随之增大, 这可以增强对量子点横向尺寸的限制, 同时促使表面原子沿接触角较大的晶面生长, 因此, 通过控制  $\theta$  在 11.5—17 ML 范围内, 采用 IBSD 方法容易生长得到密度高、尺寸小、高宽比较大的 Ge 量子点. 另外, 增强“弹性排斥作用”有利于相邻量子点之间的横向耦合, 这可能会诱导相干量子点有序生长, 还有待进一步的实验研究.

## 4 结论

采用 IBSD 方法在 Si 衬底上生长 Ge 量子点, 观察到量子点随 Ge 原子沉积量的生长演变可以分为两个阶段: 当  $6 \text{ ML} \leq \theta \leq 10.5 \text{ ML}$  时, 生长得到高宽比较小的圆顶形量子点, 当  $11.5 \text{ ML} \leq \theta \leq 17 \text{ ML}$  时, 生长得到高宽比较大的圆顶形量子点; 在  $\theta$  由 10.5 ML 增加到 11.5 ML 时, 量子点由一个生长阶段向另一个生长阶段转变, 在平均底宽变化不大的情况下, 平均高度快速增大, 分布密度同时发生 6.4 倍的增加. 与 MBE 等在热平衡状态下生长 Ge 量子点不同, 采用 IBSD 生长量子点, 没有

观察到 Ge 量子点的形状由金字塔形向圆顶形转变, 生长得到两种圆顶形的量子点, 并且在不同的生长阶段量子点的尺寸均呈现出单模分布的特征. 量子点的表面形貌和尺寸分布的特点是在热力学条件限制下表面原子动态演变的结果,  $\theta$  的变化是引起系统自由能改变的主要原因. 在 IBSD 过程中, 溅射原子具有较高的动能, 携带一定能量的溅射原子轰击量子点的生长表面, 调制 Ge 量子点的生长演变. 当  $\theta$  在 6—10.5 ML 范围内时, 溅射原子的轰击压制表面原子岛状生长的成核, 2D 的浸润层和 3D 的量子点同时生长, 量子点的密度随  $\theta$  的增加缓慢增大. 由于浸润层的厚度增加, 应变能增大, 表面原子容易沿接触角较大的晶面生长, 同时量子点成核速率随着浸润层厚度的增加而增大. 当  $\theta$  增加到 11.5—17 ML 范围内时, 从浸润层离解出来的原子同时参与新量子点成核和长大, 因此在这一生长阶段, 随  $\theta$  的增加量子点的密度增大较快. 溅射原子的轰击一方面增强表面原子的扩散迁移, 另一方面调节应变状态, 改变体系的能量和表面原子的动力学行为, 是调控 Ge 量子点生长演变的重要因素.

- [1] Eaglesham D J, Cerullo M 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 1943
- [2] Yang H B, Tao Z S, Lin J H, Lu F, Jiang Z M, Zhong Z Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 111907
- [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] Larsson M, Elfving A, Holtz P O, Hnsson G V, Ni W X 2003 *Surf. Sci.* **532–535** 832
- [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] Medeiros-Ribeiro G, Bratkovski A M, Kamins T I, Ohlberg D A A, Williams R S 1998 *Science* **279** 353
- [9] Capellini G, De Seta M, Evangelisti F 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 291
- [10] Shchukin V A, Ledentsov N N, Kopev P S, Bimberg D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 2968
- [11] Kamins T I, Medeiros-Ribeiro G, Ohlberg D A A, Williams R S 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 1159
- [12] Dobbs H T, Vvedebsky D D, Zangwill A, Johansson J, Carlsson N, Seifert W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 897
- [13] Koduvely H M, Zangwill A 1999 *Phys. Rev. B* **60** R2204
- [14] Song H Z, Usuki T, Nakata Y, Yokoyama N, Sasakura H, Muto S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 115327
- [15] Vailionis A, Cho B, Glass G, Desjardins P, Cahill D G, Greene J E 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3672
- [16] Chen K M, Jesson D E, Pennycook S J, Thundat T, Warmack R J 1997 *Phys. Rev. B* **56** R1700
- [17] Meyer F, Schwebel C, Pellet C, Gautherin G, Buxbaum A, Eizenberg M, Raizman A 1990 *Thin Solid Films* **184** 117
- [18] Mosleh M, Meyer F, Schwebel C, Pellet C, Eizenberg M 1994 *Thin Solid Films* **246** 30
- [19] Choi C H, Hultman L, Barnett S A 1990 *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 1587
- [20] Sasaki K, Takahashi Y, Ikeda T, Hata T 2002 *Vacuum* **66** 457
- [21] Xiong F, Pan H X, Zhang H, Yang Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 088102 (in Chinese) [熊飞, 潘红星, 张辉, 杨宇 2011 物理学报 **60** 088102]
- [22] Chung H C, Liu C P, Lai Y L 2008 *Appl. Phys. A* **91** 267
- [23] Leonard D, Pond K, Petroff P M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 11687
- [24] Daruka I, Tersoff J, Barabási A L 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2753
- [25] Jin G, Liu J L, Wang K L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 284
- [26] Barabási A L 1999 *Mater. Sci. Eng. B* **67** 23
- [27] Zhang Y W, Brower A F 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2706
- [28] Johansson J, Seifert W 2002 *J. Cryst. Growth* **234** 132
- [29] Zhang Y, Drucker J 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9583
- [30] 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
- [31] Rickman J M, Srolovitz D J 1993 *Surf. Sci.* **284** 211

# Growth evolution of Ge quantum dot modulated by the atom bombardment during ion beam sputtering deposition\*

Xiong Fei<sup>1)†</sup> Yang Jie<sup>1)</sup> Zhang Hui<sup>2)</sup> Chen Gang<sup>1)</sup> Yang Pei-Zhi<sup>3)‡</sup>

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)

3) (Key Laboratory of Education Ministry for Advance Technique and Preparation of Renewable Energy Materials, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

(Received 19 March 2012; revised manuscript received 15 May 2012)

## Abstract

The Ge quantum dots on Si substrate are prepared by ion beam sputtering deposition (IBSD). The growth evolution is observed to experience two stages with Ge coverage ( $\theta$ ) increasing. When  $\theta$  increases from 6 monolayers (ML) to 10.5 ML, the average base width and height of quantum dots both increase, and the dome shape dots with small aspect ratio values are obtained. As the dots grow up, Ge atoms are also accumulated in the wetting layer, which contributes to the observed quantum dot density increasing mildly during this stage. When  $\theta$  is in a range from 11.5 ML to 17 ML, vertical growth dominates the dot evolution. Another dome shape quantum dots are prepared with large aspect ratio values. Ge coverage gain results in the dot density increasing rapidly. A wetting layer decomposition process is demonstrated to give significant effect on that. The growth transition occurs as  $\theta$  increases from 10.5 ML to 11.5 ML, and the dot density is enhanced 6.4 times in this course. So it is concluded that the evolution of Ge quantum dot prepared by IBSD is very different from that deposited on the thermal equilibrium condition. The observed characters of the dot shape and size distribution result from the kinetic behaviors of the surface atoms which are restricted by the thermodynamic limitation. Ge coverage is the one of the most important factors which can change the free energy. On the other hand, the energetic sputtered atom bombardment enhances surface diffusion and defers nucleation of three-dimensional islands until the superstrain wetting layer is formed, which can also change the system free energy and the surface atom kinetic behaviors. So the growth evolution of Ge quantum dots prepared by IBSD is related so much with the effect of atom bombardment on the quantum dot growth.

**Keywords:** Ge quantum dot, ion beam sputtering deposition, surface morphology, behavior of surface atoms

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

\* Project supported by the Joint Fund of National Natural Science Foundation of China and Yunnan Province, China (Grant No. U1037604), the Applied Basic Research Foundations of Yunnan Province, China (Grant No. 2009CD003), the Key Programs for Scientific Research Foundation of Yunnan Educational Bureau, China (Grant No. 09C008) and the Scientific Research Foundation of Yunnan University, China (Grant Nos. 2009E28Q, 2010YBV47).

† E-mail: f\_xiong888@yahoo.com.cn

‡ E-mail: pzYang@hotmail.com