

氧化硅层中的锗纳米晶体团簇量子点^{*}

刘世荣²⁾ 黄伟其^{1)†} 秦朝建²⁾

1) 贵州大学理学院光信息物理实验室, 贵阳 550025)

2) 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550003)

3) 贵州教育学院物理系, 贵阳 550003)

(2005 年 4 月 20 日收到, 2005 年 8 月 1 日收到修改稿)

采用氧化和析出的方法在氧化硅中凝聚生成锗纳米晶体量子点结构. 其形成的锗晶体团簇没有突出的棱角和支晶结构, 锗晶体团簇的轮廓较圆混, 故可以用球形量子点模型来模拟实际的锗晶体团簇. 对比了在长时间退火氧化条件下和在短时间退火用激光照射氧化条件下所生成的锗纳米晶体结构的 PL 光谱和对应的锗纳米晶体团簇的尺寸分布. 短时间退火氧化条件下生成的锗纳米晶体较小(3.28—3.96nm), 长时间退火用激光照射氧化条件下所生成的锗纳米晶体较大(3.72—4.98nm); 其分布结构显示某些尺寸的锗纳米晶体团簇较稳定. 适当的氧化条件可以得到尺寸分布范围较窄的锗纳米晶体团簇. 用量子点受限模型计算了锗纳米晶体团簇的能隙结构, 用 Monte Carlo 方法模拟了 PL 光谱和对应的锗纳米晶体团簇的尺寸分布, 分别与实验结果符合较好.

关键词: 锗晶体团簇, 纳米晶体, 量子点, 激光照射

PACC: 7280E, 7860F

1. 引 言

半导体纳米材料的生成与特性研究是很前沿性的工作, 特别是利用巧妙的自组织过程构造半导体低维纳米结构^[1-3], 在物理层面上有很多原创性工作可做. 我们的注意力集中在硅锗合金氧化后能析出锗原子凝聚生成纳米晶体量子面和量子点结构^[4-6], 曾采用该方法将锗原子凝聚到 SiO₂ 与硅锗合金衬底之间生成锗纳米晶体膜, 并用快速氧化法和激光诱导法在氧化硅表层生成锗纳米晶体膜^[7-12].

本工作侧重于采用氧化和析出的方法在氧化硅中凝聚生成锗纳米晶体量子点结构. 先用分子束外延(MBE)方法生成硅锗合金衬底, 由于结合自由能的差别, 锗原子从氧化态中被析出, 在氧化硅层中生成锗纳米晶体团簇. 我们研究了短时间退火氧化条件下和在长时间退火用激光照射条件下所生成的锗纳米晶体结构的 PL 光谱, 并给出对应的锗纳米晶体团簇的尺寸分布. 我们注意到, 适当的氧化条件能够将氧化硅中的锗纳米晶体团簇的尺寸分布控制

在较窄的范围. 在物理层面解决氧化硅层中生成锗纳米晶体团簇的机理上的问题, 可以指导半导体纳米材料加工的实际工作. 用量子点受限模型和改进的量子从头计算方法(UHFR)计算了锗纳米晶体团簇的能隙结构, 用 Monte Carlo(MC)方法模拟了光致荧光谱(PL)和对应的锗纳米晶体团簇的尺寸分布. 理论计算与实验结果相结合给出一些有用的规律.

2. 实 验

在实验中, 我们采用未掺杂的 Si_{1-x}Ge_x 合金(用应力 MBE 技术生成, 其中 $x = 0.02, 0.05, 0.15, 0.25$ 和 0.30)作样品衬底. 氧化前, 先作样品的预处理: 用酒精清洁样品表面, 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, 再用去离子水浸泡 30s. 吹干后, 送进氧化炉以两种方式加工样品. 其一, 将样品在 800℃ 温度下退火氧化加工 15min, 30min 和 60min; 其二, 使样品处于 600℃ 的温度下, 用激光(波长 519nm, 功率 20mW)照射样品, 氧化加工样品 6h, 12h 和 24h.

用高分辨率扫描透射电子显微镜(HRSTEM), 日

^{*} 贵州省自然科学基金(批准号 00193067)资助的课题.

[†] E-mail: WQHuang2001@yahoo.com

电制造的 JEM-2000FXII) 观察和分析样品氧化层中的锗纳米晶体结构, 用 X 射线能谱和卢瑟福背散射谱(RBS) 仪测量其纳米结构的成分分布, 并采用美国康奈尔大学(CORNELL UNIVERSITY) 开发的 RUMP 模拟软件对卢瑟福背散射谱(RBS) 中的 CHANNEL 谱和 RANDOM 谱分别进行纳米结构模拟. 然后用英国 RENISHAW 公司的 RAMAN 光谱仪测量氧化层中锗纳米晶体结构对应的 PL.

我们发现, 在样品的氧化层中分布有各种尺寸的锗纳米晶体团簇(如图 1 所示), 其对应的 PL 谱如图 2 所示. 我们采用了样品横截面倾斜扫描的方法使 RAMAN 光谱仪的激光束能定位于氧化层中^[11-13].

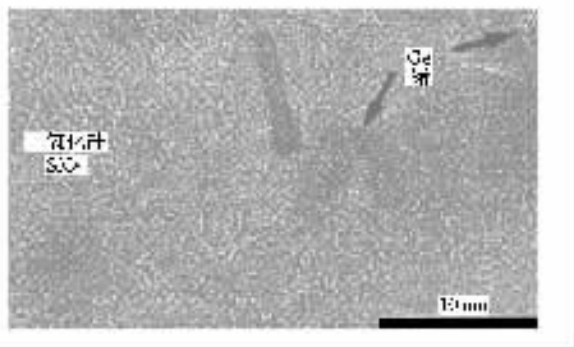


图 1 氧化后的样品横截面的透射电镜高分辨率像

3. 讨 论

实验结果显示, 样品在短时间(60min 以下) 退火氧化条件下加工后, 氧化层中分布有很多线径为 3nm 至 4nm 的锗晶体团簇. 在长时间退火用激光辐照的条件下氧化加工样品 6h 以上, 氧化层中所生成的锗晶体团簇线径为 4nm 至 5nm. 实验分析得出其形成机理如下: 氧原子扩散进入硅锗合金后, 先生成 SiO_2 和 GeO_2 非晶体, 然后, 由于 SiO_2 的结合自由能(732kJ/mol O_2) 显著大于 GeO_2 的结合自由能(376kJ/mol O_2), 当 GeO_2 接触到硅原子时, 便有如下反应: $\text{Si} + \text{GeO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Ge}$, 析出的锗原子逐渐凝聚而形成锗晶体团簇. 激光辐照样品有所谓的“诱导”作用, 即通过光子传递给锗原子能量, 使其运动到氧化层上方凝聚成锗晶体团簇.

我们注意到, 氧化硅对锗原子有明显的排斥作用, 促进了锗原子的凝聚和锗晶体团簇的球形收缩. 在图 1 中, 高分辨率透射电子显微图像显示, 这种自

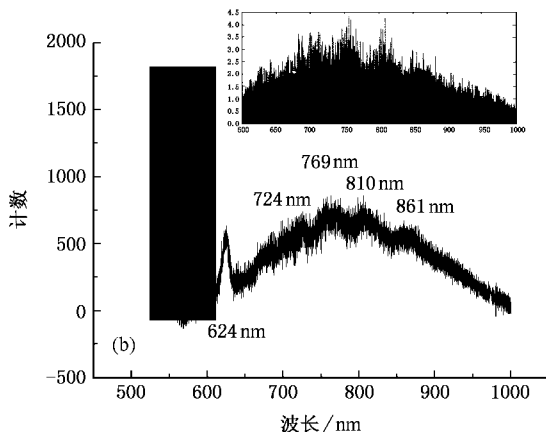
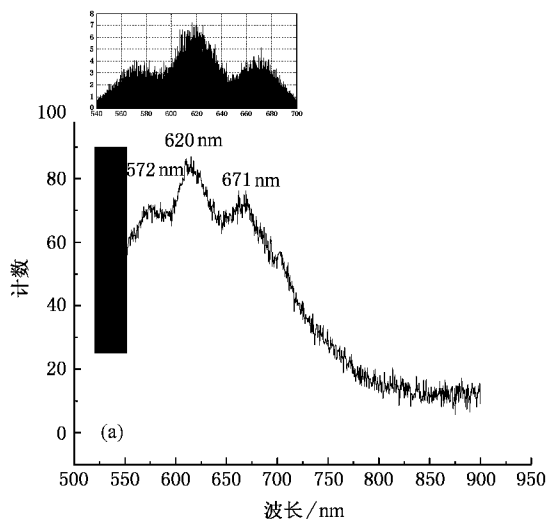


图 2 样品横截面氧化层区域的 PL 谱. 小窗口中为 MC 法数值模拟结果 (a) 短时间退火氧化条件下加工的样品 (b) 在长时间退火用激光辐照的条件下氧化加工的样品

组织凝聚过程不同于气相沉积和离子溅射过程, 其形成的锗晶体团簇没有突出的棱角和支晶结构, 锗晶体团簇的轮廓较圆混. 故可以用球形量子点模型来模拟实际的锗晶体团簇.

对于单电子和多电子的锗晶体团簇, 建立起球对称量子点受限系统. 其有效质量的哈密顿量为 (Rydberg 单位制)

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

式中的 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. 其中的

$$V(R_i) = \infty, (R_i > \text{球形锗晶体团簇半径 } R_0), \\ V(R_i) = 0, (\text{球形锗晶体团簇内}).$$

在上述球阱势垒边界条件下, 用改进的量子从头计算方法(UHFR)可求解 Schrödinger 方程, 给出单

电子和多电子系统的结果.

我们算出锆晶体团簇的球形量子点受限系统的跃迁能隙 $E_{\text{confined gap}}$ (SI 单位制)

$$E_{\text{confined gap}} = E_{\text{bulk gap}} + A(1/R_0^2), \quad (2)$$

式中 $E_{\text{bulk gap}}$ 为锆晶体的本征跃迁能隙, A 是球形锆晶体团簇的受限参数(含导带有效质量 $m_c = 0.22m_e$ 和价带有效质量 $m_v = 0.32m_e$, m_e 是静止电子质量). 为了拟合实验的结果, 我们将总的有效质量取为 $m = (m_c + m_v)/2 = 0.27m_e$, 由此给出的受限参数 A 使计算结果(如图 3 示)与实际的锆晶体团簇线径的分布吻合较好. 这种有效质量的取法说明, 实际的光谱跃迁是非激子化的.

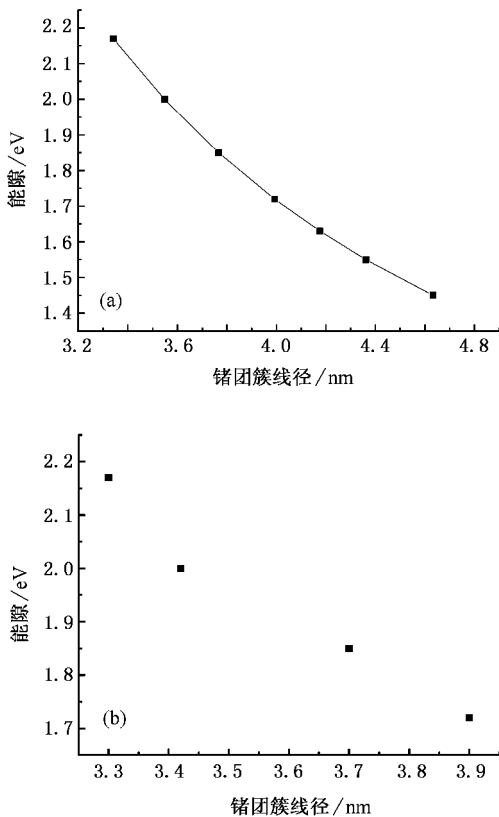


图 3 量子跃迁能隙与锆纳米晶体团簇的线径的函数关系图 (a)用锆量子点受限方法计算出的曲线 (b)实验结果

对比不同条件下加工所得样品的锆纳米晶体结构的 PL(如图 2 示), 可发现几点: 1)在短时间退火

氧化条件下, 氧化层中分布的锆晶体团簇较小 (3.28—3.96nm, 3.72—4.98nm), 对应的 PL 波带的波长较短 (550—720nm, 650—900nm); 在长时间退火用激光辐照的条件下氧化加工样品 6h 以上, 氧化层中分布的锆晶体团簇较大, 且尺寸的分布较分散. 图 2(b)中的 624nm 波长处的 PL 峰对应堆积在 SiO_2 表层的锆晶体团簇膜. 2)比较图 2(a)与(b), 显然, 线径小的锆纳米晶体团簇的 PL 发光较强, 这是纳米晶体团簇的表面效应所致. 3)确定的氧化加工条件下, 氧化层中所生成的锆晶体团簇线径分布范围宽度小于 1nm. 短时间退火氧化条件下的锆晶体团簇线径分布范围宽度较窄. 4)PL 波带上显示某些尺寸的锆纳米晶体团簇较稳定.

我们采用 MC 方法, 按以上的模型来计算, 模拟了 PL 结构和对应的锆纳米晶体团簇的尺寸分布. 在 MC 运算过程中, 每种分布随机投点一千万次. 在高温氧化条件下, 对线径为 3.32nm, 3.54nm 和 3.76nm 的锆纳米晶体团簇进行 MC 法数值模拟; 在低温加辐照氧化条件下, 对线径为 3.98nm, 4.17nm, 4.35nm 和 4.62nm 的锆纳米晶体团簇进行 MC 法数值模拟. 模拟结果与实际情况符合得相当好(见图 2 中的小窗口里的模拟图形). 这验证了理论模型是合理的.

4. 结 论

通过实验研究和理论计算与模拟, 我们得出以下结论. 硅锆合金氧化后, 析出的锆原子在 SiO_2 层中自组织凝聚成晶体团簇, 其形状圆混, 很接近球形量子点模型; 由锆量子点受限方法计算出的能隙同锆纳米晶体团簇的线径的函数关系与实际情况符合得较好, 满意地解释了锆纳米晶体团簇的 PL 谱结构; Monte Carlo 方法模拟结果说明, 某些尺寸的锆纳米晶体团簇结构较稳定, 也许存在对应的锆纳米晶体团簇的“幻数”; 调整氧化温度和激光辐照条件可以控制氧化层中锆纳米晶体团簇的线径大小, 且能够将锆纳米晶体团簇的线径分布控制在较小的范围, 这是一项纳米光电子的关键技术.

- [1] Craciun V , Boyd I W 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1972
- [2] Hellberg P E , Zhang S L , Heurle F M *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 5779
- [3] Bongiorno A , Pasquarello A , Hybertsen M S *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 186101-1
- [4] Tetelin C , Wallart X , Nys J P *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2842
- [5] Madsen J M , Cui Z J , Takoudis C G 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2046
- [6] Zhang P , Xue Q K , Wang Y P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 286803-1
- [7] Huang W , Cai S 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1657
- [8] Huang W 1999 *Mater. Sci. Technol.* **15** 383
- [9] Huang W , Liu S 2004 *Chin. Phys.* **13** 1163
- [10] Huang W Q , Liu S R , Cai S H 2005 *Guizhou Science* **22** 15 (in Chinese) [黄伟其、刘世荣、蔡绍洪 2004 贵州科学 **22** 15]
- [11] Huang W Q , Liu S R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 459 (in Chinese) [黄伟其、刘世荣 2005 物理学报 **54** 459]
- [12] Liu R S , Dong K J , Liu F X 2004 *Science in China (A)* **34** 549 (in Chinese) [刘让书、董科军、刘凤翔 2004 中国科学 (A) **34** 549]
- [13] Zhao L J , Zhong G Z , Zhang G Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1381 (in Chinese) [赵丽娟、钟国柱、张光寅 1999 物理学报 **48** 1381]

Germanium quantum dots formed by oxidation of SiGe alloys^{*}

Liu Shi-Rong²⁾ Huang Wei-Qi^{1) B) †} Qin Zhao-Jian²⁾

1) *✉ Laboratory for Photoelectric Technology and Application , Guizhou University , Guiyang 550025 , China)*

2) *✉ Laboratory for STEM , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550003 , China)*

3) *✉ Department of Physics , Guizhou Educational College , Guiyang 550003 , China)*

(Received 20 April 2005 ; revised manuscript received 1 August 2005)

Abstract

We report the investigation on the oxidation behavior of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys ($x = 0.05, 0.15, \text{ and } 0.25$). In the PL spectra of Germanium quantum dots formed by the oxidation of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ substrate , at high oxidation temperature ($800^\circ\text{C}—1000^\circ\text{C}$) an emission band from 550nm to 720nm would originate from the diameter distribution of germanium nanoparticles (Ge clusters diameter : 3nm—4nm) ; and at low oxidation temperature ($400^\circ\text{C}—600^\circ\text{C}$) with Laser beam radiation , there is an emission band from 650nm to 900nm which may have come from the germanium clusters (diameter : 4nm—5nm). It is clearly seen that there are several peaks at 572nm , 620nm , 671nm , 724nm , 769nm , 810nm and 861nm wavelengths along the emission band , which are correlated to the quantum confinement effect with 3.32nm , 3.54nm , 3.76nm , 3.98nm , 4.17nm , 4.35nm and 4.62nm diameters of the germanium clusters , respectively. The simulation result with MC method demonstrates that the germanium clusters of the above diameters are more stable under the above conditions. A quantum confinement model has been set up , and calculations with the UHFR method and the quantum confinement analysis have been proposed to explain the PL spectra.

Keywords : germanium clusters , nanocrystal , quantum dots , laser irradiation

PACC : 7280E , 7860F

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Guizhou Province , China (Grant No. 00193067).

[†] E-mail : WQHuang2001@ yahoo. com