

Ge/ Si(100) 量子点生长与形态分布的研究

周志玉¹, 周志文¹, 李 成¹, 陈松岩¹, 余金中^{1,2}, 赖虹凯¹

(1. 厦门大学 物理系 半导体光子学研究中心, 福建 厦门 361005;

2. 中国科学院半导体研究所 集成光电子国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 利用超高真空化学气相淀积系统, 通过控制淀积量、温度、流量等生长参数, 在 n 型 Si(100) 衬底上自组装生长了一系列 Ge 量子点样品, 用原子力显微镜进行了表征与分析。系统地研究了生长参数对 Ge 岛形态分布的影响并分析了有序、高密度 Ge 岛的生长机理。结果表明, 从二维向三维岛跃迁后, 最初形成的高宽比(高度与底宽的比值)在 0.04 ~ 0.06 之间的小岛是一种在低温下可以与圆顶岛共存的稳定岛, 两种岛的分布随淀积参数的变化而变化。在高温下小岛几乎消失, 流量的变化对小岛的密度影响较小。实验中获得小岛的密度最高为 $2.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, 圆顶岛的密度最高为 $4.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。

关键词: Ge 量子点; 超高真空化学气相淀积; S-K 生长模式

中图分类号: TN304.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001 - 5868(2008)02 - 0220 - 06

Study on Growth and Morphology Properties of Ge/ Si(100) Quantum Dots

ZHOU Zhi-yu¹, ZHOU Zhi-wen¹, LI Cheng¹, CHEN Song-yan¹, YU Jin-zhong^{1,2}, LAI Hong-kai¹

(1. Dept. of Physics, Semiconductor Photonics Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, CHN;

2. State Key Lab. of Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, CHN)

Abstract: Ge quantum dots were grown on n-type Si(100) substrates through ultra-high vacuum chemical vapor deposition. The aim is to study the growth mechanism of uniform Ge islands. The shape, the density, and the size of Ge islands are dominated by the growth parameters such as growth temperature, Ge coverage, GeH_4 flux. The morphology properties of Ge islands are obtained by atomic force microscopy. The results indicated that the Ge islands formed at the early stages after growth mode transition from 2D to 3D are stable and have the ratio of height to base length between 0.04 ~ 0.06. They can coexist with dome islands at low temperature while disappear at high temperature. The change of GeH_4 flux has little impact on the density of small-sized islands. The highest density of $2.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ and $4.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ corresponding to small-sized islands and dome islands are obtained.

Key words: Ge quantum dots; UHV-CVD; S-K growth mode

1 引言

自从 1990 年 Eaglesham 等人^[1]发现无位错的

三维 Ge/ Si 岛以来, 人们对自组装生长 Ge/ Si 量子点的研究越来越多。由于 Ge 与 Si 之间 4.2% 的晶格失配且 Ge 的表面能比 Si 低, 使得 Ge 在 Si 上外延是以典型的 Stranski-Krastanow (S-K) 模式^[2]进行的, 当浸润层超过临界厚度约 3.7 ML (1 ML = $6.3 \times 10^{14} \text{ Ge 原子/cm}^2$) 时, 就开始形成三维岛以释放弹性能, 三维岛的演化路径一般是从预金字塔岛

收稿日期: 2007 - 08 - 13.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60336010, 60676027); 福建省工业科技重点项目 (2006H0036); 福建省自然科学基金项目 (A0410008); 国家“973”计划资助项目 (2007CB613404).

到金字塔岛,再发展为多面的圆顶岛及位错岛^[3]。在一定的条件下,还会出现金字塔岛和圆顶岛共同分布的现象^[4]。这种以S-K模式生长的共格岛由于其三维结构,具有量子限制效应、载流子局域化等性质,使得在光电子器件具有广泛的应用前景^[5,6]。但是Ge岛是自组装形成的,具有随机分布、尺寸不一致的特点,这种不均匀性会对光电子器件的性能产生很大的影响,如Ge量子点发光二极管的发光峰很宽;另外,不满足单电子晶体管器件所要求尺寸和形状一致的量子点阵列等。为此,一些研究小组提出不同的方法用于调节Ge量子点的结构和形态分布。如在固态源分子束外延(SS-MBE)系统中通过改变淀积率以获得不同分布的Ge岛^[7],利用多层结构的应力相关性,获取均匀分布的岛阵列^[8,9],引入杂质如C来控制Ge量子点的成核位置等^[10,11]。

因为自组装生长的Ge/Si岛是一个复杂的热力学和动力学共同作用的结果,影响其生长的因素是多方面的^[12]。其中包括材料本身的性质,如衬底晶向的选择;还有不同的生长系统会得到不同的结果^[13];另外,同一系统中生长参数的制定对Ge量子点生长的影响也是很关键的^[14]。与SS-MBE系统相比,UHV-CVD系统具有超高真空背景,生长温度较高,生长速率较快,适合工业生产,利用此系统进行Ge量子点的研究具有一定的应用价值。另外,气相生长要通过化学反应进行,其涉及的生长参数比SS-MBE系统要复杂得多,而且淀积速率同时受温度、流量等参数的控制。本文采用UHV-CVD系统在不同的淀积量、温度及流量条件下自组装生长了Si基Ge量子点,利用AFM进行了观测,通过分析发现了一种可以与圆顶岛共存的底部不规则的小尺寸Ge岛。同时研究了气相生长系统中三个基本的淀积参数对Ge量子点尺寸和分布的影响,获得控制Ge量子点形成一致性分布的机制。

2 实验

利用UHV-CVD在n型Si(100)($\rho = 0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^{-1}$)衬底上自组装生长了Ge量子点。纯Si₂H₆和纯GeH₄作为气源,未生长时系统的压强可达10⁻⁷ Pa量级。系统配有原位的反射高能电子衍射仪(RHEED),用于实时地观察样品表面的生长情况。Si衬底经过化学清洗,再放入预处理室在200

下进行热处理,除去水汽;接着传到生长室开始生长。在870 K下脱氧,用RHEED观测到2×1条纹,说明已经脱氧完成。在750 K生长300 nm的Si缓冲层,Si₂H₆的流量为6 sccm,最后淀积Ge,并通过RHEED观察Ge生长时的表面状况。Ge的具体生长参数见表1,总共7个样品,其中样品A、

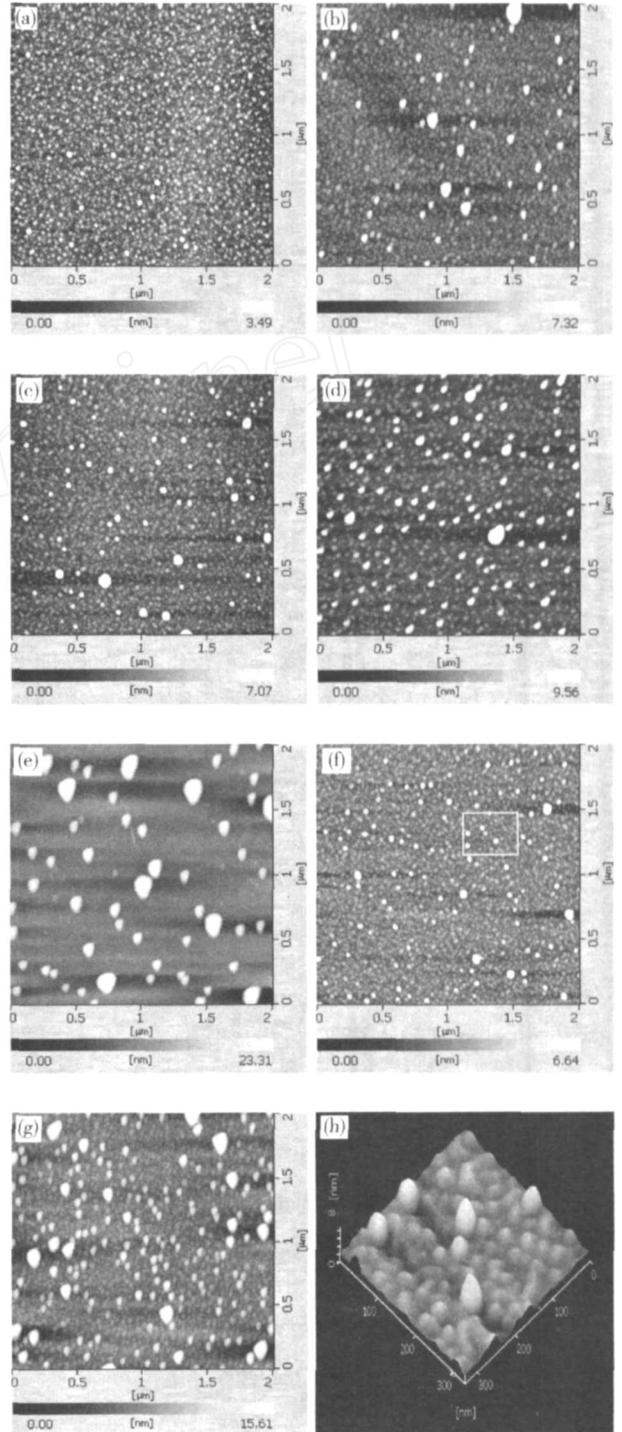


图1 Ge/Si岛的AFM图像

B、C属于淀积时间变化,样品 A、D、E属于温度变化,样品 A、F、G属于流量变化。淀积完 Ge 后,样品自然降温。从生长室传出后,利用 AFM (SPA400)进行测试,图 1(a) ~ (g)分别是样品 A ~ G测得的 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 二维图像,图 1(h)为样品 F 的 $340\text{nm} \times 340\text{nm}$ 三维图像(对应图 1(f)中方框划出的区域)。

表 1 Ge/Si 岛样品的淀积条件

样品编号	生长温度/ 度/	GeH ₄ 流 量/sccm	淀积时 间/min
A	500	1.0	4
B	500	1.0	5
C	500	1.0	6
D	550	1.0	4
E	600	1.0	4
F	500	1.5	4
G	500	2.0	4

3 结果与讨论

从图 1(a) ~ (g) 二维图像可看出,在不同的淀积条件下,Ge 岛的生长表现出不同的形貌。但是,大部分样品中除了包含一些高度较高的圆顶岛外,还分布着很多小尺寸的 Ge 岛,如图 1(h)所示,即图 1(f)中用框划出的区域的放大扫描图。前面提到的双模分布一般是长方形基岛(hut 岛)^[15]跟金字塔岛或者金字塔岛跟圆顶岛,甚至三者共存^[16],而图 1(h)中的小尺寸 Ge 岛的底座表现出不规则的形状,有的偏向圆形,有的偏向长方形,而没有发现正方形,应该是圆顶岛和 hut 岛的前身,将其先称为小岛,说明它们在一定条件下也是稳定的。通过分析,它们的高度分布在 1.5 ~ 4 nm 范围,而底宽分布在 30 ~ 60 nm 范围,这样高宽比在 0.04 ~ 0.06 之间。A. Vailionis^[17]通过扫描隧道显微镜 (STM) 观察 Ge 岛的演化路径,发现当 Ge 层厚为 3.5 ML 时,最开始会形成一种具有圆底,高宽比约 0.04 的三维岛。从高宽比推断,我们观察到的小岛应该就是这种三维岛。这种岛的底宽分布较宽,可能与刚成岛时的表面应力分布有关。相对于小岛,将高度大于 5 nm 的圆顶岛称为大岛。下面分别从三个淀积条件的变化对 Ge 岛形态分布的影响进行分析。

3.1 淀积量(时间)的影响

样品 A、B、C 是在相同温度和流量,不同时间下生长的。从图 1(a) ~ (c) 中的二维图观察,这三个

样品都是双模分布。根据图 2(a)所示密度随时间的变化,可得小岛的密度先增大后减小,而大岛的密度逐渐增加。与密度的变化相对应,从图 2(b)所示高度与底宽分布可观察到在 5、6 min 时,出现了大岛。关于岛形状演化的一个主要原因是岛的应力能和表面能之间的竞争,对于小岛,表面能占主导,趋向于形成高宽比很小的岛,以减小表面能;而大岛是应力能占主导,要通过增加高宽比,以增大表面能的代价来释放应力能^[18]。因此,小岛在达到一定的密度后开始合并形成大岛,使大岛的密度增加,以释放增加的应力能。对样品 C 中 4 个不同高度的岛进行横截面扫描,如图 3(a) ~ (d)所示。从图中接触角(岛的侧面与浸润层的夹角)及形状的改变,可看出最初形成的小岛是由简单的小角面构成,随高度的增加,包围岛的面变多了;且靠近底部的面的接触角变化较大,可推断大岛可能是通过在小岛的基部形成新的面逐步发展来的,这与 Y. W. Zhang^[18]的模拟结果是一致的。

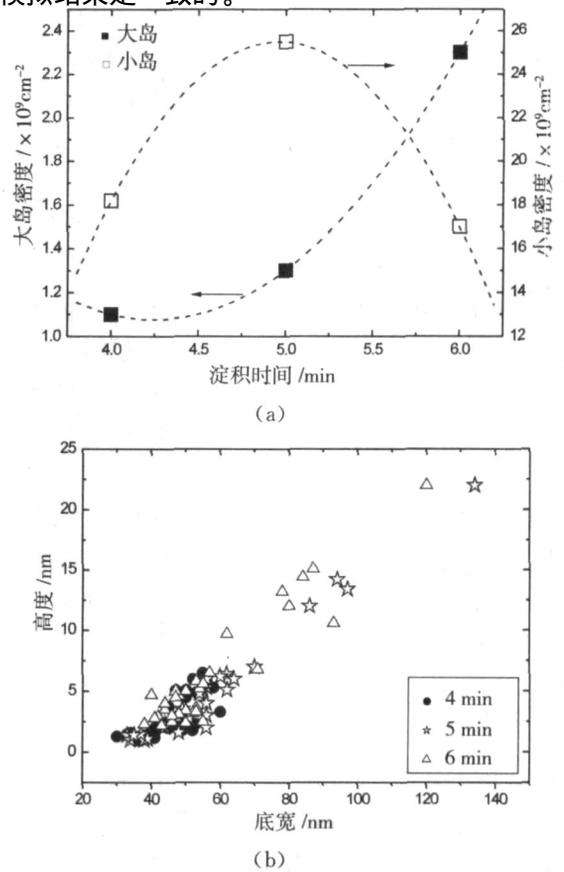


图 2 Ge 岛中大岛(高度大于 5 nm)和小岛(高度小于 5 nm)的密度(a)及底宽和高度(b)随淀积时间变化的分布图(图中曲线是根据变化趋势所画,下同)

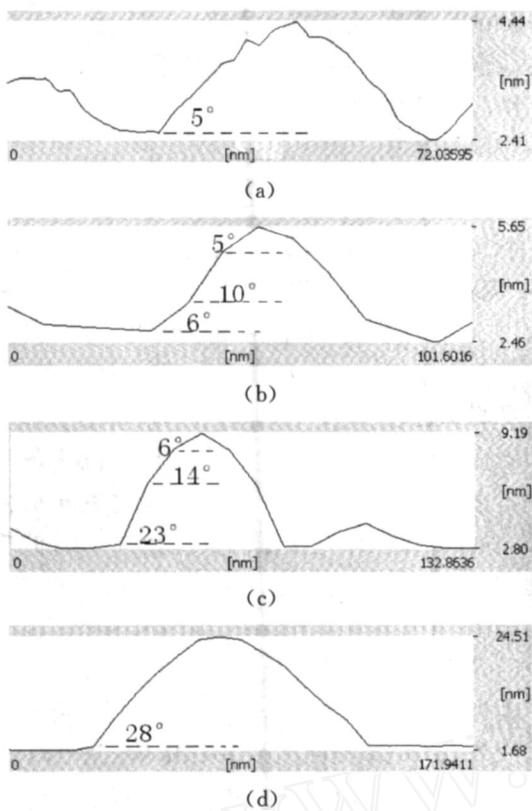


图3 样品C中4个岛的横截面图(图中所标的角度对应于面的接触角)

3.2 温度的影响

样品A、D、E对应的是生长温度的改变。从图4(a)所示密度的变化可看出,在同样的流量和淀积时间下,温度从500增加到600的过程中,大岛的密度先增大后减小,而小岛的密度逐渐减小,对样品E小岛几乎消失。这主要是因为温度与Ge吸附原子的扩散长度有关,而密度又与扩散长度相关。如果用 n 表示Ge岛的密度,则 n 与扩散长度 l 的关系可由下式表示^[19]:

$$n \propto l^{-2} \propto (D/F)^{-2} \quad (1)$$

式中, F 为淀积速率,为一常数, D 为表面原子的扩散系数,可表述为:

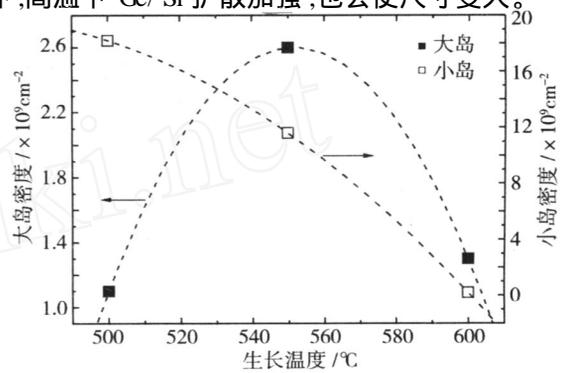
$$D = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

其中, D_0 为一常数, E_a 为表面原子扩散的激活能, T 为生长温度, k 为玻尔兹曼常数。将式(2)带入式(1)中,就可得到密度与温度的关系,如下式所示:

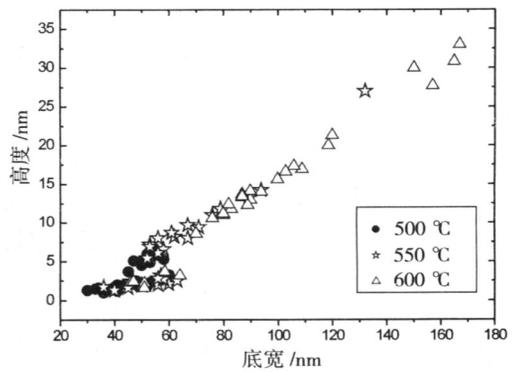
$$n \propto D_0^{-2} F^2 \exp(2E_a/kT) \quad (3)$$

可见,在淀积速率一定的情况下,密度与温度成指数反比。因为在气相生长中,淀积速率会随着温度的升高而增大,因此密度与温度的关系就变得比较复杂。

但实验中选取的温度差100,可以忽略淀积率对密度的影响。当温度较低时,扩散系数小,扩散长度也短,Ge吸附原子容易聚集成核,形成大量的小岛;随着温度的升高,扩散长度变长,使得Ge吸附原子会迁移到已成核的岛上,使聚集形成新岛的几率变小^[20],同时部分岛发生合并,导致小岛密度降低。相对于小岛,大岛在550之后密度开始下降,说明大岛比小岛更加稳定。从图4(b)高度对应底宽的分布可看出,低温下小岛的尺寸分布较窄,高温下,大岛的尺寸分布变宽,底宽最大可达165nm,高度达32nm,但是高宽比保持在0.18附近。另外,高温下Ge/Si扩散加强,也会使尺寸变大。



(a)



(b)

图4 Ge岛中大岛和小岛的密度(a)及底宽和高度(b)随生长温度变化的分布图

3.3 流量的影响

比较样品A、F、G,它们变化的条件是GeH₄的流量。流量的变化对应于Ge淀积速率的改变。按式(3)显示的关系,在温度不变的情况下,密度与淀积率成正比。从图5(a)密度对应流量变化的关系看,大岛密度的变化与上述相符;而小岛的密度随流量变大先是轻微的增加,后又减少,说明大流量下部分小岛发生了合并,形成大岛。图5(b)中高度与底宽的变化显示了在1.5 sccm时,出现了底宽在25

nm 左右的小岛,只出现个别大岛;但到 2 sccm 流量时,出现较多的大岛,岛的尺寸分布也变宽了。这与 G. Capellini^[21]的观察结果不同,他们发现随淀积速率的增加,Ge 岛的尺寸变小,且分布变窄,认为是动力学限制生长。主要的区别应该在控制淀积量上,他们在改变淀积速率时,保持相同的淀积量;而本实验中淀积速率改变的同时淀积量也是变化的,因此还有待进一步的实验证实。这也说明了 Ge 岛的形态分布受淀积条件的影响很大。

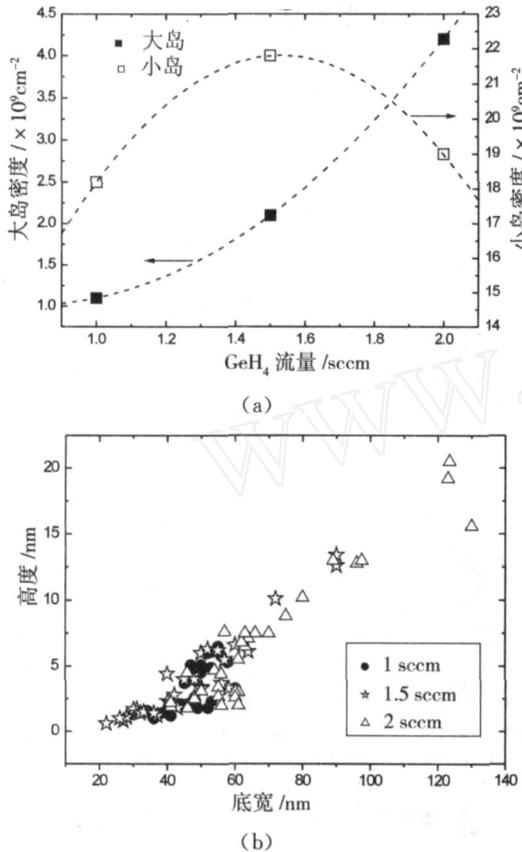


图 5 Ge 岛中大岛和小岛的密度 (a) 及底宽和高度 (b) 随流量变化的分布图

综合比较 7 个样品,虽然它们的表面形貌不一致,但从三个不同的条件所获得的底宽与高度的关系来看,岛长大的过程很类似。当浸润层达到临界厚度后,开始形成高宽比为 0.04 ~ 0.06 的小岛,它们的底宽分布较宽;随后底宽基本不变,高度增加,高宽比变为 0.1 左右;接着岛的底宽和高度都变大,形成高宽比在 0.18 附近的圆顶形大岛。岛形状的演化是为了降低系统的应力能,因此岛的尺寸和形状跟岛边缘的应力相关。而岛的分布还受具体的淀积条件控制。根据上面的分析,在低温和大流量下是动力学限制生长,当超过一定的淀积量后,会发生

Ostwald^[22]成熟,使岛的尺寸变大。因此,要获得高密度、小尺寸的 Ge 岛,可选择在低温,较大流量及合适的时间条件下生长。

4 结论

利用 UHV-CVD 系统,系统地研究了淀积量、温度、流量等生长参数对 Si 基 Ge 量子点形貌、密度和尺寸分布的影响。AFM 测试结果表明,在低温下岛的分布呈现出双模特征,其中除了圆顶岛外,还有一种高宽比在 0.04 ~ 0.06 之间,底部形状不规则的小岛;两种岛在不同的淀积量、温度、流量条件下表现出不同的分布。从动力学出发,这主要是由于 Ge 岛的密度和尺寸直接受表面吸附原子的扩散长度的控制,而扩散长度又与温度和流量有关。当 Ge 的淀积条件为 500 °C, GeH₄ 流量 1 sccm,淀积 5 min 时,获得的小岛密度最高为 2.6 × 10¹⁰ cm⁻²,平均高度为 3 nm,底宽为 40 ~ 60 nm。因此,通过优化生长参数对 Ge 岛密度和尺寸的影响,就可以获取最佳的生长条件,来生长高密度、均匀分布的 Ge 量子点,使其更好地达到光电子器件的应用要求。

参考文献:

- [1] Eaglesham D J, Cerullo M. Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100) [J]. Phys. Rev. Lett., 1990, 64(16): 1943-1946.
- [2] Stranski I N, Krastanow L. Theorie der orientation ausscheidung von ionenkristallen aufeinander [J]. Math.-Naturwiss Kl Abt. IIB, 1938, 146: 797.
- [3] 黄昌俊. Ge/Si 材料系自组装 Ge 量子点的研究[D]. 北京:中国科学院半导体研究所, 2002.
- [4] Jin G, Liua J L, Wang K L. Temperature effect on the formation of uniform self-assembled Ge dots [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 83(14): 2847-2849.
- [5] 魏榕山, 邓宁, 王民生, 等. Si 基 Ge 量子点光电探测器的研究[J]. 半导体光电, 2006, 27(4): 379-382.
- [6] Yu J, Kasper E. 1.55-μm resonant cavity enhanced photodiode based on MBE grown Ge quantum dots[J]. Thin Solid Films, 2006, 508(1): 396-398.
- [7] Yakimov A I, Nikiforov A I, Dvurechenskii A V, et al. Effect of the growth rate on the morphology and structural properties of hut-shaped Ge islands in Si(001) [J]. Nanotechnology, 2006, 17(18): 4743-4747.
- [8] Tersoff J, Teichert C, Lagally M G. Self-organization in growth of quantum dot superlattices [J]. Phys. Rev. Lett., 1996, 76(10): 1675-1678.

- [9] Le Thanh V. Mechanisms of self-organization of Ge/Si (0 0 1) quantum dots[J]. Physica E, 2004, 23(3) :401-409.
- [10] Eberl K, Schmidt O G, Duschl R, et al. Self-assembling SiGe and SiGeC nanostructures for light emitters and tunneling diodes[J]. Thin Solid Films, 2000, 369(1) :33-38.
- [11] Bernardi A, Osso J O, Alonso M I, et al. Influence of Si interdiffusion on carbon-induced growth of Ge quantum dots: a strategy for tuning island density[J]. Nanotechnology, 2006, 17(10) :2 602-2 608.
- [12] 杨红波,俞重远,刘玉敏,等.影响半导体量子点生长因素的分析[J].人工晶体学报,2004,33(6) :1 018-1 021.
- [13] 吴军,顾书林,施毅,等.生长温度对Si基Ge量子点VLP-CVD自组织生长的影响[J].高技术通讯,2000,10(4) :34-36.
- [14] Hartmann J M, Bertin F, Rolland G, et al. Effects of the temperature and of the amount of Ge on the morphology of Ge islands grown by reduced pressure-chemical vapor deposition[J]. Thin Solid Films, 2005, 479(1) :113-120.
- [15] Mo Y W, Savage D E. Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001) [J]. Phys. Rev. Lett., 1990, 65(8) :1 020-1 023.
- [16] Balle J, Hansen J L, Larsen A N, et al. Trimodal island distribution of Ge nanodots on (001) Si[J]. J. Appl. Phys., 2006, 100(1) :066104. 1-3.
- [17] Vailionis A, Cho B, Glass G, et al. Pathway for the strain-driven two-dimensional to three-dimensional transition during growth of Ge on Si(001) [J]. Phys. Rev. Lett., 2000, 85(17) :3 672-3 675.
- [18] Zhang Y W, Bower A F. Three-dimensional analysis of shape transitions in strained - heteroepitaxial islands[J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 78(18) :2 706-2 708.
- [19] Balandin A A, Wang K L. Handbook of Semiconductor Nanostructure and Nanodevices[M]. USA: American Scientific Publishers, 2006.
- [20] Kamins T I, Carr E C, Williams R S, et al. Deposition of three-dimensional Ge islands on Si(001) by chemical vapor deposition at atmospheric and reduced pressures[J]. J. Appl. Phys., 1997, 81(1) :211-219.
- [21] Capellini G, De Seta M, Evangelisti F. Ge/Si(100) islands: Growth dynamics versus growth rate[J]. J. Appl. Phys., 2003, 93(1) :291-295.
- [22] Ross F M, Tersoff J, Tromp R M. Coarsening of self-assembled Ge quantum dots on Si(001) [J]. Phys. Rev. Lett., 1998, 80(5) :984-987.

作者简介:

周志玉(1983 -),女,福建莆田人,硕士研究生,主要从事硅基材料的研究。

E-mail: hklai@jingxian.xmu.edu.cn

(上接第 219 页)

5 结论

通过以上研究,可以看出,反应物质的摩尔浓度比、反应温度、反应时间,对形成纳米 ZnS 晶粒均有影响。通过控制适当的反应温度及反应时间,降低摩尔浓度配比,可以制备分散性较好、粒径较小且分布均匀的 ZnS 纳米颗粒。反应物硫化钠与醋酸锌的配比为 0.25 mol/L : 0.25 mol/L,反应温度为 150、反应时间为 10 h 条件下,合成的 ZnS 晶体为最佳。该方法合成工艺简单、成本低廉、易于工业化生产,有较大的实用价值。

参考文献:

- [1] 王鹏飞,袁媛,刘华,等.纳米硫化锌的制备及其研究进展[J].化学世界,2003,44(8) :441-444.
- [2] 李义和,王本根,傅圣利.掺杂 ZnS 半导体纳米微晶材料的研究进展[J].化学研究与应用,2000,12(1) :5-8.

- [3] 王之建,张海明,张立功,等. ZnS Mn 纳米荧光粉的制备[J].发光学报,2002,23(4) :364-368.
- [4] Lu Hao-ying, Chu Sheng-yuan, Tan Song-seng. The characteristics of low-temperature-synthesized ZnS and ZnO nanoparticles [J]. J. Crystal Growth, 2004, 269(2-4) :385-391.
- [5] 汤浩,徐国跃.球形 ZnS 纳米粒子的制备和光学性质[J].南京航空航天大学学报,2004,36(6) :778-783.
- [6] Dahman H, Khalifa M, Brunel M, et al. Iron prepared by sulfur vapor transport [J]. Thin Solid Films, 1996, 280(1-2) :56-60.
- [7] 叶超,宁兆元,程珊华,等.氟化非晶碳薄膜的光学带隙分析[J].物理学报,2002,51(11) :2 640-2 643.

作者简介:

周向玲(1966 -),女,山东金乡县,副教授,主要从事理论力学、力学、热学、热力学与统计物理学的教学和研究工作。

E-mail: zhouxl - yx@tom.com