

AFM and Raman Spectra Study on Ge/Si Nanoislands Grown by Magnetron Sputtering

Zhi-quan Lu¹, Chong Wang¹, Jie Yang^{1,2}, Xue-gui Zhang¹, Hong-xing Pan¹, Liang Li¹, Yu Yang¹

¹Institute for Optoelectronic Information Materials, Yunnan University, Kunming 650091, China

² Faculty of Metallurgical and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Email: luzhiquan@163.com

Abstract: A series of Ge/Si (100) nanoislands samples with different Ge deposited amount, Ge growth temperature and Si buffer layer growth temperature grown by magnetron sputtering were studied by AFM and Raman spectra. The results showed that with Ge deposited amount increasing, the size of Ge nanoislands increased, their size distribution broaden and their density decreased; with Ge growth temperature increasing, Ge nanoislands became larger and less uniform in shape and their density became smaller; with Si buffer layer growth temperature increasing, Ge nanoislands became smaller and more uniform and their density became bigger. The reason for these results was discussed.

Keywords: Magnetron sputtering; Ge nanoislands; AFM; Raman spectra

磁控溅射生长 Ge/Si 纳米岛的 AFM 和 Raman 光谱研究

鲁植全¹, 王莞¹, 杨杰^{1,2}, 张学贵¹, 潘红星¹, 李亮¹, 杨宇¹

¹ 云南大学 光电信息材料研究所, 云南 昆明, 650091;

² 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093

Email: luzhiquan@163.com

摘要: 采用 AFM 和 Raman 光谱对磁控溅射生长的一系列 Ge/Si(100)纳米岛样品进行了研究, 具体分析了 Ge 的沉积量、Ge 的生长温度及 Si 缓冲层的生长温度等对 Ge 岛的影响。结果表明, 在我们研究的范围内, 随着沉积量增加 Ge 岛的尺寸增大、分布变宽、密度减小; 随着 Ge 生长温度升高 Ge 岛尺寸增大、分布变宽、密度减小; 随缓冲层生长温度的升高 Ge 岛尺寸减小、分布变窄、密度增大。结合 AFM 和 Raman 光谱对出现这种变化的原因做了分析。

关键词: 磁控溅射; Ge 纳米岛; AFM; Raman 光谱

1 引言

自组装 Ge/Si 量子点由于对载流子具有三维限制效应, 而且与传统 Si 基电路相兼容, 因此在光电子器件中具有巨大的应用潜力, 已成为当今材料科学界的研究热点之一。目前 Ge/Si 量子点的制备主要是采用分子束外延(MBE)^[9,15,17,18]、化学气相沉积(CVD)^[14]等, 相对于这些方法而言, 磁控溅射具有简单、低成本及易于工业化生产等优势, 而将其应用到 Ge/Si 量子点的生长的研究的报道相对较少, 因此具有重要的研究

意义。N.Radić 等采用磁控溅射直接在 Si 衬底上溅射 Ge 得到了尺寸均匀的圆锥形 Ge 岛^[1]; K.Das 等采用射频磁控溅射对 Si(001)衬底上 Ge 岛的制备进行了研究, 指出磁控溅射 Ge 岛在 Si 上的生长仍是 S-K 生长模式^[2]; 此外夏中高等利用磁控溅射对 Ge/SiO₂/Si 纳米点进行了研究得到了密度为 $3.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、直径介于 42~62 nm、高度介于 6~8 nm 的 Ge 纳米点^[3]。本文对磁控溅射制备的系列 Ge/Si(100)纳米岛样品进行了 AFM 和 Raman 光谱研究。

2 实验

Ge 岛样品的制备采用 FJL560III 型超高真空磁控

基金项目: 国家自然科学基金项目 (NO.10964016); 云南省自然科学基金重点项目(2008CC012); 教育部科学技术研究重点项目 (NO.2010ME208)。

与离子束联合溅射设备的磁控溅射室。溅射所需靶材为高纯圆柱形 Si 靶(纯度 99.99%)、Ge 靶(纯度 99.99%)。试验中选用 N 型单晶 Si(100)作为衬底。衬底按标准 Shiraki 方法进行清洗, 再在浓度为 2.5%的 HF 溶液中漂洗 30 s, 最后用高纯氮气吹干后放入磁控溅射生长室内。真空腔系统的本底真空度低于 3.0×10^{-4} Pa, 工作气体为高纯 Ar 气(纯度 99.999%), 溅射过程中工作气压保持在 0.5 Pa。在溅射 Ge 之前先用射频溅射设备溅射 1260s 的 Si 缓冲层(厚度约 48nm), 其靶基距为 63mm, 工作功率为 40 W; Ge 薄膜的生长采用直流溅射, 其靶基距为 70mm, 溅射功率为 40 W。

子力显微镜(AFM)进行表征。Raman 测试是在美国雷尼绍公司的 invia 共焦显微拉曼光谱仪上进行, 用 514.52 nm 激光作为光源, 入射到样品的功率为 2.5 W, 光谱分辨率为 1cm^{-1} 。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 Ge 沉积量对 Ge 岛的影响

A、B、C 三个样品的 AFM 照片及其 Ge 岛的尺寸分布如图 1 所示。由图可知, 样品 A 中 Ge 岛的平均直径约为 60.4nm, 分布在 45~85nm 之间, 高度约为 7.2nm, 密度约为 $2.7 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$; 样品 B 中 Ge 岛的平均直径约为 64.2nm, 分布在 20~120nm, 高度约为 8.8nm, 密度约为 $1.69 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$; 样品 C 中 Ge 岛的直径约 112.7nm, 分布在 60~200nm 之间, 高度约为 13.3nm, 密度约为 $6.4 \times 10^9\text{cm}^{-2}$ 。

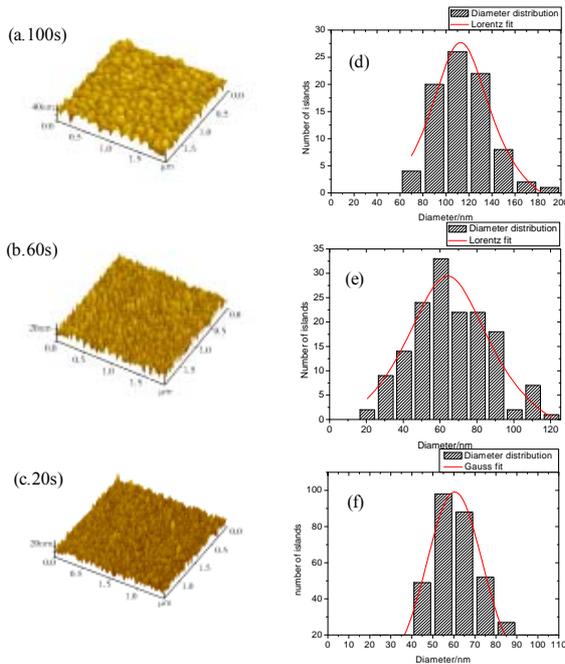


Figure 1. AFM images(left) and size distribution(right) of the Ge island samples with different time of depositing Ge:100s(a and c), 60s(b and d), 20s(e and f)

图 1. 具有不同 Ge 沉积时间的 Ge 岛样品的 AFM 照片(左)及其直径分布图(右): 100s(a 和 c), 60s(b 和 d), 20s(c 和 f)

A、B、C 三个样品通过改变 Ge 的溅射时间来研究 Ge 的沉积量对 Ge 岛形貌的影响, 其 Ge 溅射时间分别为 20s、60s、100s(对应的 Ge 薄膜的厚度约为 0.48nm、1.44nm、2.40nm), 其生长温度均恒定在 650°C , Si 缓冲层的生长温度均为 650°C 。D 样品 Ge 的生长温度是 750°C , 其他生长参数与样品 B 一样。此外, 样品 E 是在 D 基础上将 Si 缓冲层的生长温度提高到 750°C 。所有样品生长完之后就立即降温。

样品的表面形貌采用日本精工 SPA-400SPM 型原

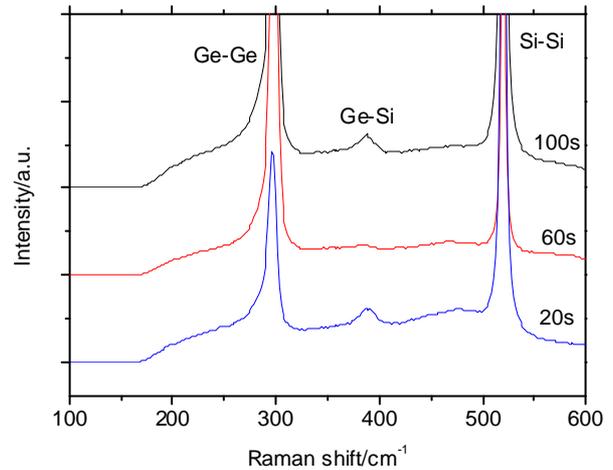


Figure 2. Raman spectra of Ge samples with different Ge deposited time

图 2. 具有不同 Ge 沉积量的 Ge 岛样品的 Raman 光谱图

可见随着沉积量的增加 Ge 岛尺寸变大、密度减小, 这说明 Ge 岛在生长的同时还发生了合并^[4]。对比三个样品可知, Ge 岛尺寸在后期的增大速率迅速变大, 这可能是由于 Ge 岛中存在位错。由图 1(e)可知, 样品 B 中少部分岛的尺寸已经达到 110nm 以上, 明显偏离正常 Ge 岛, 说明其中存在位错^[5-6]。位错的引入会使得这些岛的化学势相对于应变岛迅速较小, 因而在进一步的生长过程中, 位错岛周围以及应变岛中的 Ge 原子就会向位错岛中迁移, 从而引起位错岛迅速长大, 同时其周围岛的尺寸有所减小^[6]。这也正是样品 B、C 中 Ge 岛的尺寸分布相对于样品 A 明显展宽的原因

所在^[7]。为了进一步弄清楚 Ge 岛尺寸随沉积量变化的原因，我们对样品进行了 Raman 测试，结果如图 2 所示。由图可知，三个样品的 Raman 光谱均在 300cm⁻¹ 及 520cm⁻¹ 附近有明显的两个峰，前者是 Ge-Ge 键的 TO 峰，后者是 Si 衬底的 TO 峰。此外，位于 387cm⁻¹ 附近的弱峰是来自于 Ge-Si 键的振动膜，此峰的出现表明样品中出现了不同程度 Si-Ge 界面互混；此峰相对于常规的 Ge-Si 峰(位于 400cm⁻¹ 附近)有较大偏移，是由于 Ge 层中 Si 的含量很少，Si 原子被两个以上的 Ge 原子包围^[8]。

对 Raman 光谱做高斯拟合发现，A、B、C 三个样品的 Ge-Ge 峰分别位于 295.7cm⁻¹、297.7cm⁻¹ 和 297.4cm⁻¹，相对于体 Ge (300.5cm⁻¹) 均产生了红移。引起 Ge-Ge 峰红移的因素主要有三个：量子限域效应、硅锗互混及张应力^[9]。声子限域效应只有在 Ge 岛的尺寸小于 2~3 nm 时才明显^[10-12]，而我们的样品尺寸较大，可以忽略其影响。Raman 光谱显示三个样品均有不同程度的互混，为了更清楚样品中的合金化程度，我们利用公式

$$\frac{I_{Ge-Ge}}{I_{Ge-Si}} = \frac{Bx_{Ge}}{2(1-x_{Ge})} \quad (1)$$

来计算样品的 Ge 组分，式中 I_{Ge-Ge} 和 I_{Ge-Si} 分别是 Raman 光谱中 Ge-Ge 峰和 Ge-Si 峰的积分强度， x_{Ge} 是 Ge 的组分；B 为一常数，与仪器的条件相关，根据我们的了解，B 一般取 3.2^[10]。计算可知，样品 A、B、C 中 Ge 组分分别为 0.71、0.90、0.88。对于完全弛豫的 Si_{1-x}Ge_x 合金，其 Raman 光谱中 Ge-Ge 峰的峰位与 Ge 组分 x 的关系为^[13]

$$\omega_{Ge-Ge} = 280.5 + 20x \quad (2)$$

利用此式分析样品 A 可知，如果样品中没有应变，其 Ge-Ge 峰应位于 294.7cm⁻¹，但其实际峰位却在 295.7cm⁻¹，因而在样品中必然存在应力。再利用应变 Si_{1-x}Ge_x 的 Ge-Ge 峰峰位 ω_{Ge-Ge} 与完全弛豫 Si_{1-x}Ge_x 的 Ge-Ge 峰峰位 ω_{Ge-Ge}^0 及应力 $\epsilon_{//}$ 之间的关系^[14]

$$\omega_{Ge-Ge} = \omega_{Ge-Ge}^0 - 400\epsilon_{//} (x > 0.5) \quad (3)$$

可以计算样品 A 中应力 $\epsilon_{//}$ 为 -0.0025，负号表明 Ge 薄膜是受到压应力的。因此样品 A 的 Ge-Ge 峰相对于体 Ge 红移是硅锗互混与应力的共同作用引起的。同理，对于样品 B，如果只考虑互混的影响，则其 Ge-Ge 峰应位于 298.5cm⁻¹，而实际峰位却红移到 297.7cm⁻¹。由于压应力会引起峰位的蓝移，因此此处不会是应力的影响，而只可能是位错引起的^[15]。这正说明了在 B 样

品中部分 Ge 岛存在位错。对样品 C，Ge-Ge 峰的红移同样是硅锗互混和位错引起的。

因而此处随着 Ge 沉积量的增加 Ge 岛尺寸增大、分布展宽、密度减小，是由 Ge 岛的生长过程中 Ge-Si 之间的互混和岛的合并共同引起的，当 Ge 的沉积量增大到一定程度时部分位错岛的引入加剧了岛的合并。这与 F.M.Ross 等研究所发现的在 Ge 岛的生长过程中就伴随有岛的合并现象是一致的^[16]。

3.2 Ge 层的生长温度对 Ge 岛的影响

样品 D 的 AFM 照片及其 Ge 岛的尺寸分布如图 3 所示。对比 B 和 D 两个样品可知，将 Ge 层的生长温度从 650℃ 提高到 750℃ 后，所得 Ge 岛的平均直径从 64.2nm 增大到 98.4 nm，尺寸分布展宽(在 20~200 nm)，平均高度从 8.8nm 增大到 22.5 nm，密度从 1.69×10¹⁰cm⁻² 减小到 8.1×10⁹cm⁻²。

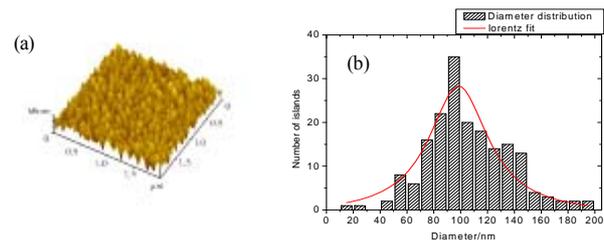


Figure 3. AFM image and diameter distribution of the Ge islands sample D grown at 750℃

图 3. 750℃ 下生长的 Ge 岛样品 D 的 AFM 照片(a)及其 Ge 岛的直径分布图(b)

此处 Ge 岛的尺寸随着温度的升高而增大，这可能是由两方面的原因引起的。一方面，由于温度的升高，Ge 原子的扩散速率及扩散长度均增大。当 Ge 原子的扩散距离与已成核的岛之间的距离相当时，新沉积的原子就会迁移到已存在的岛上，而不形成新的岛，新岛的形成受到抑制^[17]。因此在 750℃ 生长 Ge 时，Ge 原子的扩散速率大于其成核速率，引起 Ge 岛的密度降低、尺寸变大。另一方面，在温度较高时，由于热激发和应力驱动的共同作用，Si-Ge 之间发生互混，使得 Ge 浸润层是不均匀的 SiGe 层，其表面的应力场不再均匀分布。在 Ge 组分较低的地方，应力较小，就容易形成尺寸较大的岛；而在 Ge 组分较高的地方则易形成尺寸较小的 Ge 岛。因而在温度较高时，Ge 岛的尺寸分布变得更加不均匀，分布展宽^[18]。

Si-Ge 之间的互混可以从 Raman 光谱中得到证实。

B 和 D 两个样品的 Raman 光谱图如图 4 所示。图谱中位于 300cm^{-1} 附近的峰来自于 Ge-Ge 键的 TO 振动膜，位于 386cm^{-1} 附近的峰来自于 Si-Ge 键的振动膜^[8]。对 Ge-Ge 峰进行 Gauss 拟合分析可知，样品 B、D 的 Ge-Ge 峰分别位于 297.7cm^{-1} 、 296.7cm^{-1} ，相对于体 Ge 的振动膜 (300.5cm^{-1}) 二者均有一定程度的红移。我们来分析此处引起 Ge-Ge 峰位红移的原因。如前分析，样品 D 的声子限域效应也可忽略不计^[10-12]。Raman 光谱中 Si-Ge 峰的出现表明两个样品均出现了 Si-Ge 互混，据式 (1) 可得样品 D 的 Ge 组分 x 为 0.87 (小于 650°C 的样品)，说明随着生长温度的升高，Si-Ge 互混加强。如果不考虑应变，由式 (2) 知，其 Ge-Ge 峰应位于 297.9cm^{-1} ，而实际峰位却相对此值进一步红移到了 296.7cm^{-1} 。由于 Ge 在 Si 上生长是受压应力，不会引起红移。因此这么大的红移量只可能是位错引起的^[15]。从图 3(b) 也可看到，样品 D 中很大部分 Ge 岛尺寸大于 100nm ，其尺寸明显偏离正常分布，说明这些岛中存在位错，从而迅速长大^{[5][6]}。

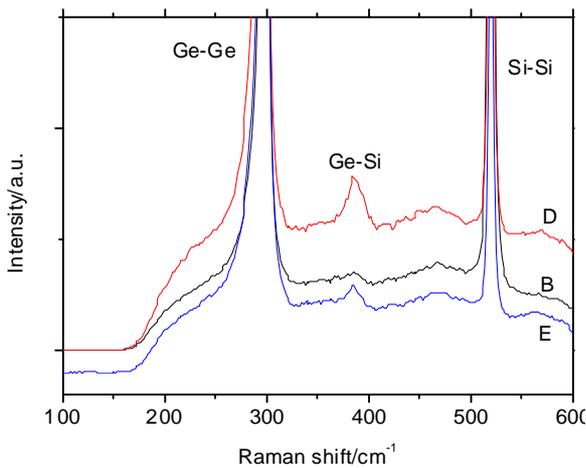


Figure 4. Raman spectra of sample B, D and E
图 4 B、D、E 三个样品的 Raman 光谱图

因此，Ge 层生长温度从 650°C 升高到 750°C 后 Ge 岛尺寸明显变大，这一方面是由于温度升高后，使得 Ge 原子的扩散速率增大了，另一方面是由于高温下部分 Si 原子扩散进入 Ge 岛，此外在 650°C 时部分岛中已经存在位错，位错蔓延引起更多的位错，从而使岛的尺寸迅速增大，也是其中的原因之一。

3.3 Si 缓冲层的生长温度对 Ge 岛的影响

样品 E 的 AFM 图及其 Ge 岛的尺寸分布图如图 5 所示。对比 D、E 两个样品可知，随着 Si 缓冲层生长

温度从 650°C 升高到 750°C ，所得 Ge 岛的平均直径从 98.4nm 减小到 84.7nm ，尺寸分布减小 (在 $40\sim 140\text{nm}$)；平均高度从 22.5nm 减小到 12.6nm ，密度从 $8.1\times 10^9\text{cm}^{-2}$ 增大到 $1.2\times 10^{10}\text{cm}^{-2}$ 。

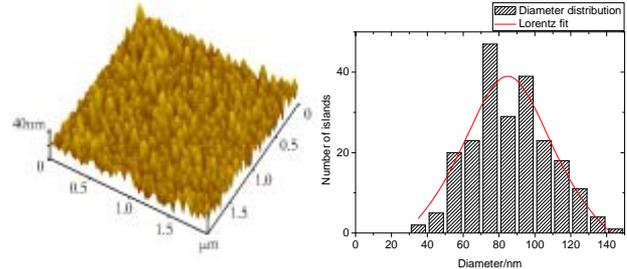


Figure 5. AFM image and diameter distribution of sample E
图 5. 样品 E 的 AFM 照片(左)及直径分布图(右)

从二者的 Raman 图谱(图 4)可以看到，当 Si 缓冲层生长温度从 650°C 提高到 750°C 时，位于 465cm^{-1} 附近的非晶 Si 峰强度有所减小，位于 384cm^{-1} 附近的 Ge-Si 键的振动峰也有所减小。表明 Si 缓冲层的质量提高了，而 Ge 层与 Si 缓冲层之间的互混程度减弱了。

采用 Gauss 拟合对样品 E 的 Ge-Ge 峰进行分析，发现其 Ge-Ge 峰位于 297.5cm^{-1} 。此峰相对于体 Ge 材料来说有所红移。为了分析其原因，我们利用公式 (1) 计算得样品 E 中的 Ge 组分为 0.91，如果没有应变，由式 (2) 可知其 Ge-Ge 峰应该位于 298.7cm^{-1} ，而实际峰位却进一步红移到了 297.5cm^{-1} 。跟前面的分析一样，这不会是量子限域效应和应力的影响，只可能是位错造成的^[10-12, 15]。对比样品 D、E 可知，当 Si 缓冲层的温度从 650°C 升高到 750°C 时，Ge-Ge 峰有所蓝移，原因可能是 Si 缓冲层温度升高之后，一方面样品中的 Ge 组分升高；另一方面，样品中的位错也减少，使得样品 E 相对于体 Ge 的红移量小于样品 D。

结合 AFM 和 Raman 光谱的分析可知，当 Si 缓冲层的温度从 650°C 升高到 750°C 后造成 Ge 岛的尺寸变小、分布变窄、密度增大的原因是，温度的升高使得 Si 缓冲层生长过程中 Si 原子具有更大的扩散迁移速率，从而更利于 Si 缓冲层的择优晶化生长，所以温度升高后所得到的 Si 缓冲层具有更好的结晶质量；进而使得所生长的 Ge 层在 Si-Ge 界面处的位错减少，这有利于提高 Ge 层的外延质量，从而使得 Ge 层受到更大的应力作用，只需要更薄的浸润层就可以发生从二维向三维生长的转变^[19-20]，而 Ge 层为了释放应力就会驱动更多的成岛；但这种浸润层厚度的变化不大，因而在 Ge 沉积量一定的情况下，岛密度增加的同时，

岛的尺寸就有所减小，这正体现了质量守恒。

4 结论

采用 AFM 和 Raman 光谱对磁控溅射生长的系列 Ge/Si(100)样品进行了研究。结果表明，在所研究的范围内，随着 Ge 沉积量的增加 Ge 岛的尺寸增大、尺寸分布展宽、密度减小，而且生长后期 Ge 岛变大的速率明显加快，这是由于在 Ge 岛的生长过程中伴随有硅锗互混、Ge 岛之间的合并、以及位错的引入；随 Ge 层的生长温度的升高 Ge 岛的尺寸增大、分布展宽、密度减小，这是由于高温下加剧了界面互混、Ge 岛合并及位错岛的生长；随 Si 缓冲层生长温度的升高，Ge 岛的尺寸减小、分布变窄、密度增加，这是由于生长温度的升高使得 Si 缓冲层的质量变好，较少了位错，增加了驱动 Ge 层成岛的应力。

References (参考文献)

- [1] N.Radić, B.Pivac, P.Dubček, et al. Growth of Ge Islands on Si Substrates[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 752
- [2] K.Das, M.L.N.Goswami, A.Dhar, et al. Growth of Ge Islands and Nanocrystals Using RF Magnetron Sputtering and Their Characterization[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18: 175301
- [3] Zhonggao Xia, Cong Wang, Zhiquan Lu, et al. Effect of Growth Temperature on Growth Mode and Size of Ge Nanodots Prepared on SiO₂ Surface by Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Synthetic Crystal*, 2010, 39(4): 539
夏中高, 王丛, 鲁植全, 等. 生长温度对 SiO₂ 表面上磁控溅射制备 Ge 纳米点的影响[J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(4): 539
- [4] Yoshiaki Nakamura, Yasushi Nagadomi, Kaoru Sugie, et al. Formation of Ultrahigh Density Ge Nanodots on Oxidized Ge/Si(111) Surfaces[J]. *J Appl Phys*, 2004, 95: 5014
- [5] V.A.Yuryev, L.V.Arapkina. Defects of Ge Quantum Dot Arrays on the Si(0 0 1) Surface[J]. *Physica B*, 2009, 404: 4719
- [6] J.Drucker. Coherent Islands and Microstructural Evolution[J]. *Phys Rev B*, 1993, 48: 18203
- [7] P.Schittenhelm, G.Abstreiter, A.Darhuber, et al. Growth of Self-assembled Homogeneous SiGe-dots on Si(100)[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 394: 291
- [8] Shang-Fen Ren, Wei Cheng, Peter Y.Yu. Microscopic Investigation of Phonon Modes in SiGe Alloy Nanocrystals[J]. *Phys Rev B*, 2004, 69: 235327
- [9] Xun Wang, Zui-min Jiang, Hai-jun Zhu, et al. Germanium Dots with Highly Uniform Size Distribution Grown on Si[J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 3543
- [10] V.A.Volodina, M.D.Efremova, D.A.Orehovb, et al. Ge Dots on Si (1 1 1) and (1 0 0) Surfaces with SiO₂ Coverage Raman Study[J]. *Physica E*, 2004, 23: 320
- [11] C. E. Bottani, C. Mantini, P. Milani, et al. Raman, Optical-absorption, and Transmission Electron Microscopy Study of Size Effects in Germanium Quantum Dots[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 2409
- [12] S. Kanakaraju, A.K.Sood. In situ Raman Monitoring of Ultrathin Ge Films[J]. *J Appl Phys*, 1998, 84: 5756
- [13] Chi Sheng, Zuimin Jiang, Fang Lu, et al. Silicon-Germanium Superlattices and Low Dimensional Quantum Structures[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2004: 184-186
盛旒, 蒋敏, 陆昉, 等. 硅锗超晶格及低维量子结构[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2004: 184-186
- [14] A. V. Baranov, A. V. Fedorov, T. S. Perova, et al. Analysis of Strain and Intermixing in Single-layer Ge/Si Quantum Dots using Polarized Raman Spectroscopy[J]. *Phys Rev B*, 2006, 73: 075322
- [15] J. Qin, F. H. Li, Y. Q. Wu, et al. Mechanism for Coarsening of P-mediated Ge quantum Dots during in-situ Annealing[J]. *Surf Sci*, 2007, 601: 941
- [16] F. M. Ross, J. Tersoff, R. M. Tromp. Coarsening of Self-Assembled Ge Quantum Dots on Si(001)[J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 984
- [17] L. Zhang, H. Ye, Y.R. Huangfu, et al. Densely Packed Ge Quantum Dots Grown on SiO₂/Si Substrate[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 256: 768
- [18] G. Jin, J.L. Liu, K.L. Wang. Temperature Effect on the Formation of Uniform Self-assembled Ge Dots[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 2847
- [19] P.Schittenhelm, M.Gail, G.Abstreiter. Self-organized MBE growth of Ge-rich SiGe dots on Si(100)[J]. *J Cryst Growth*, 1995, 157: 260
- [20] R.People, J.C.Bean. Calculation of Critical Layer Thickness versus Lattice Mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si Strained-layer Heterostructures [J]. *Appl Phys Lett*, 1985, 47: 322