

# Research on Wetting Layer of Self-Assembled Quantum Dots Grown by Ion Beam Sputtering

Xue-gui Zhang<sup>1</sup>, Chong Wang<sup>1</sup>, Jie Yang<sup>1,2</sup>, Hong-xing Pan<sup>1</sup>, Zhi-quan Lu<sup>1</sup>, Liang Li<sup>1</sup>, Yu Yang<sup>1</sup>

 <sup>1</sup> Institute of Optoelectronic Information Materials, Academy of Engineering and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China;
 <sup>2</sup> Faculty of Metallurgical and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China Email:zhangxuegui12345@163.com

**Abstract**: A serials of self-assembled Ge islands samples with different deposited amount and temperature were grown by Ion Beam Sputtering on Si (100) substrate. The morphology and surface structure were characterized using AFM and Raman spectra, which showed that the wetting layer thickness is 8-11ML, but not theoreial 4-6ML. At lower temperature the wetting layer is thicker, and quantum dots are lager and denser than those at higher temperature.

Keywords: Ion beam sputtering; quantum dots; wetting layer thickness; surface morphology; Raman spectra

# 离子束溅射自组装生长 Ge/Si 量子点浸润层的研究

张学贵<sup>1</sup>,王茺<sup>1</sup>,杨杰<sup>1,2</sup>,鲁植全<sup>1</sup>,潘红星<sup>1</sup>,李亮<sup>1</sup>,杨宇<sup>1</sup>

<sup>1</sup>云南大学 工程技术研究院光电信息材料研究所,云南 昆明 650091; <sup>2</sup>昆明理工大学冶金与能源工程学院,云南 昆明 650093 Email:zhangxuegui12345@163.com

摘要:本文采用离子束溅射技术,通过控制沉积量、温度等参数,在n型Si(100)衬底上自组装生长了 一系列Ge量子点样品,利用AFM和Raman光谱对样品表面形貌和结构进行表征,并研究浸润层随 生长参数的变化情况。结果表明,在离子束溅射方法生长Ge/Si量子点的过程中,浸润层的厚度并非 理论上的4-6ML,而是约为8-11ML;而且低温下生长的浸润层厚度要大于高温下生长的浸润层厚度。 当Ge从二维生长转变为三维生长后,在相同的Ge沉积量条件下,高温生长的量子点密度要远大于低 温生长的密度,且高温生长量子点的尺寸要小于低温生长的量子点尺寸。

关键词:离子束溅射;Ge量子点;浸润层;表面形貌;Raman光谱

# 1 引言

由于优越的光电特性,Si基 Ge (Ge/Si)量子点材 料已成为实现 Si 材料发光的重要途径之一,已经在光 电子信息、国防、医疗影像、工业生产以及气象预报 等众多领域显示出巨大的应用潜力,近年来成为半导 体光电材料的研究热点<sup>[1-3]</sup>。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 外延是典型的 S-K 模式<sup>[4]</sup>。即在量子点生长过程中将 分为二维生长、三维生长和岛的成熟三个阶段<sup>[5]</sup>。其 中二维生长阶段为浸润层形成过程,当浸润层厚度达 到一个临界值时,由于应力的作用将转变为三维生长。 而浸润层的生长情况对量子点形成有很大的影响,研 究者已对其进行了大量研究。H.J. Kim 等人<sup>[6]</sup>研究了 浸润层对量子点大小的影响; S. A. Teys<sup>[7]</sup>研究了浸润 层在 Ge 量子点形成中的作用; Walther<sup>[8]</sup>和 Cullis<sup>[9]</sup> 针对 In<sub>x</sub>Ga<sub>Lx</sub>As / GaAs 系统在实验上测量了量子点和 浸润层的成分。离子束溅射生长的方法具有设备简单、 使用和维护成本低以及易于产业化推广等优点,利用 溅射技术开展高密度、小尺寸 Ge/Si 纳米点的生长研 究具有重要现实意义。然而现在量子点材料生长的研 究中,离子束溅射方法很少受到关注,这样就使得离 子束溅射方法生长量子点的机理成为一片空白。本课

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

题组经过对离子束溅射方法生长量子点进行了长期的 研究,不久前在 750℃时生长出密度为 1.85×10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>, 高宽比为 1:4 的细密均匀的量子点<sup>[10]</sup>。使离子束溅射 方法生长的量子点满足量子点器件需要成为可能,但 对离子束溅射方法生长量子点的生长机理还需深入研 究。

在本文中,我们在 Si(100)衬底上生长了一系列不 同参数 Ge 样品,通过 AFM 观察表面形貌和 Raman 光谱结构表征,来研究 Ge 量子点生长过程中浸润层 随 Ge 溅射量增加以及随衬底温度的变化情况,为探 索离子束溅射自组装量子点的生长规律、生长机理提 供有益的参考。

#### 2 实验

实验采用 FJL560III 型超高真空磁控与离子束联 合溅射设备的离子束溅射室内制备样品,基片为 n 型 Si(100)抛光晶体,其电阻率在 0.001-0.005 Ω·cm 的范 围,厚度为 0.40 mm,Si 衬底的预处理是使用标准 Shiraki 方法进行清洗,然后在浓度为 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,用高纯氮气吹干后将衬底 放入真空腔。

生长过程中本底真空度优于 3.0×10<sup>4</sup> Pa, 溅射真 空度为 2.0×10<sup>-2</sup> Pa, 束流电压为 1 kV,所有样品的 Si 缓冲层都是在 700 ℃生长,厚度约 50 nm。缓冲层生 长完后保持温度和真空度 10 分钟; 然后进行 Ge 的生 长,Ge 生长速率为 0.012 nm/s,样品分别标记为 A-F, Ge 具体的生长参数如表 1 所示。

Table 1. The growth parameter of Ge sample	e
表 1.Ge 样品的生长参数	

Ge 层生长厚度(ML)	Ge 生长温度(℃)
6	600
6	700
11	600
10	700
16	600
16	700
	Ge 层生长厚度(ML) 6 6 11 10 16 16

样品的表面形貌表征是在 SPA-400SPM 型原子 力显微镜(AFM) 上进行,通过 AFM 截面分析软件统 计获得量子点尺寸大小。Raman 测试是在 invia 共焦 显微拉曼光谱仪上进行,范围是 100-600 cm<sup>-1</sup>,用 514.52 nm 激光作为光源,入射到样品的功率为 20 mW,光谱分辨率为1 cm<sup>-1</sup>。所有测试都是在室温下进行。

## 3 结果与讨论

#### 3.1 AFM 表面形貌研究

图 1 给出了不同生长参数下 Ge 样品的 AFM 观察 结果,图1中(a)-(f)分别对应样品A-F。其中样品A、 C 和 E 中 Ge 的生长温度为 600 ℃, 样品 B、D 和 F 中 Ge 的生长温度为 700 ℃。从图中可以观察到, Ge 溅射厚度都为6 ML 的样品 A 和 B, 由于生长温度的 不同,样品表面的起伏也不相同: 600 ℃生长样品 A 的表面比较平滑,表面均方根粗糙度仅为 0.84 nm,没 有观察到有成岛的趋势;样品 B 与样品 A 相比,表面 均方根粗糙度增大,为1.61 nm,尽管未观察到岛的出 现,但可以看到有岛形成的趋势。在样品 A 和 B 中都 没有观察到岛的出现,这说明在Si缓冲层上沉积6ML 的 Ge, 还没有达到浸润层转变的临界厚度, Ge 是以 二维方式生长。增加 Ge 沉积量到 11 ML 时, 从图 1(c) 可以看到,此时样品 C 中开始有 Ge 岛形成,说明此 时 Ge 开始由二维生长向三维生长转变,但岛的高度 和密度都比较小,分别在6 nm和 $5.4 \times 10^8 \text{ cm}^2$ 以下, 只是岛的直径较大。

样品 D 的尺寸统计如图 2 所示,其量子点平均高 度为 10.61 nm,且分布在 8-15 nm 的范围;平均直径 则为 47 nm,且分布在 44-63 nm 的范围;密度达到 1.87×10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>,与样品 C 相比提高了一个数量级。然 而,以上样品 D 的结果却是在溅射沉积量仅有 10 ML 的情况下获得的,这说明 700 ℃生长时 Ge 比 600 ℃ 生长时能够较快达到临界厚度,提前从二维向三维生 长方式转变,意味 700 ℃生长的浸润层的厚度要薄于 600 ℃生长的浸润层厚度。

进一步增加 Ge 的溅射量到 16 ML 时,生长获得 了样品 E 和 F。可以得到,在相同的沉积量下,样品 F 的量子点密度明显高于样品 E。从图 2 和图 3 的统 计图得到,600℃生长 16 ML 的 E 样品的量子点平均 高度为 15.6 nm,且高度分布在 11-21 nm 之间;平均 直径为 67.2 nm,分布在 56-77 nm 之间;密度为 4.41×10<sup>9</sup> cm<sup>-</sup>

<sup>2</sup>。而相同生长厚度在 700℃时生长的样品 F 量 子点平均高度为14.4 nm,高度分布在9-19 nm 的范围, 平均直径为 56.4 nm,分布在 46-68 nm 的范围,密度 为 9.68×10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>。这表明从二维生长向三维岛状生长 过渡完成后,低温生长量子点的尺寸要大于高温生长 的量子点尺寸,但是高温生长的量子点密度要大于低 温生长的密度。

通过改变 Ge 的生长量和生长温度,结合以上的 观察分析,从总的来看可知:一方面,在离子束溅射 方法生长 Ge/Si 量子点时,浸润层的临界厚度不是 Matthews - Blakeslee 等人<sup>[11]</sup>理论计算的 4-6 ML, 而是 需要约 8-10 ML。这是由于在 Ge 量子点生长过程中, 应变分布在浸润层的形态变化中起着关键的作用,而 应变的产生是由于 Si 与 Ge 之间的晶格失配引起的, 用离子束溅射方法生长的 Si 缓冲层和 Ge 层,在生长 过程中不完全生长成单晶,而是伴随有多晶和非晶形 态,这样 Si 与 Ge 之间的晶格失配也不再是理论上的 4.2%, 而应该是小于 4.2%, 应变就会减小。在实际生 长过程上浸润层的表面能和浸润层与衬底间的界面能 是跟浸润层厚度有很强关系<sup>[12]</sup>,要使浸润层中有足够 的应变能由二维生长向三维生长的转变, 就只有增加 Ge 的沉积厚度,从而积累应力达到生长转变所需的临 界能,所以离子束溅射生长量子点的浸润层的临界厚 度就变成比理论计算厚,约需要 8-10 ML。另一方面, 随着温度的升高,浸润层厚度变薄。分析认为由以下 两个方面原因: 首先, Ge 的生长温度升高使得 Ge 的 结晶性得到改善, Si 与 Ge 之间的晶格失配向理论值 4.2%靠近,应变增加,浸润层厚度变薄;其次,应变 薄膜的驰豫过程一般有两种形式,产生失配位错和成 岛,故在较低温度下在 Si 衬底上生长 Ge 由于结晶性 不理想并且表面原子迁移率较低,一部分应变将是通 过增加位错缺陷来释放,故要在较低温度下使应变积 累的临界能,将通过增加浸润层的临界厚度。





Fig 2. 2×2µm<sup>2</sup> AFM images of samples with different sputtering parameter .(a) - (f) respectively correspondence the samples A-F 图 1. 不同 Ge 沉积条件下样品的 AFM 照片,图中(a) - (f)分别对应 样品 A-F,扫描范围 2×2µm<sup>2</sup>

由图 2 尺寸统计图和图 3 密度变化可以得到,在相同的沉积量下 600 ℃生长的量子点尺寸要大于 700 ℃ 生长量子点尺寸,但 700℃生长的量子点密度要大于 600 ℃生长的量子点密度。我们认为,量子点生长过 程分为浸润层形成、量子点的生长、量子点熟化三个 阶段。很明显量子点尺寸和密度的形成主要是由量子 点生长阶段决定的,前面说过,在较低温度下应变一 部分是通过增加位错缺陷来释放,这就是量子点的成 核几率降低;而高温下应变全部已成岛的方式释放就 使得成核几率增加,这样就使得高温生长的量子点密 度大于低温生长的密度。且在生长温度相对低时,吸 附在浸润层的原子能量较低,扩散距离短,原子将停 留在岛周围,这样使岛很快长大,结果尺寸明显大于 生长温度较高的量子点。



Fig 2. (a)The statistical distribution of quantum dots height (b) The statistical distribution of quantum dots diameter 图 2. (a)Ge 量子点高度的分布图; (b)直径的分布图





quantum dots. 图 3.Ge 量子点密度随温度的变化图

#### 3.2 Raman 光谱结构分析

图 4 是室温下测量得到不同沉积温度下样品的 Raman 谱图。其中E的沉积温度为 600 ℃, F 的沉积 温度为 700 ℃, 两个样品 Ge 沉积量都是 16 ML。从 谱图中可以看到, 600 ℃沉积的 E 样品 Raman 谱线中 只观察到处于 301.12 cm<sup>-1</sup>的 Ge-Ge 峰和处于 450 cm<sup>-1</sup> 附近的缓冲层 Si-Si 键光学振动模的包峰两个峰位: 700 ℃生长的 F 样品可以观察到由处于 295.47 cm<sup>-1</sup> 的 Ge-Ge 峰<sup>[13]</sup>和处于 398.54 cm<sup>-1</sup>的 Si-Ge 互混峰, 而处 于450 cm<sup>-1</sup>附近的缓冲层 Si-Si 键光学振动模已消减为 一个很小的峰。对比两条谱线,首先观察 Ge-Ge 峰位, 样品 E 峰强度较小,并且可以观察到非晶导致的振动 峰包存在,表明样品中有非晶和晶体同时存在;而样 品 F 的峰强较强,峰形对称,非晶包较弱,说明样品 F的Ge结晶性强于样品E。再观察处于450 cm<sup>-1</sup>附近 的缓冲层 Si-Si 键光学振动模, E 中观察到一个包峰, 应该是部分结晶的多晶峰<sup>[14]</sup>, F 中包峰已经消失而成 为一个小峰,这说明样品F缓冲层的结晶程度也强于 样品 E 的缓冲层结晶程度,这样一来,就得到了 700 ℃ 生长的样品 Si 和 Ge 的结晶性都强于 600 ℃生长的样 品, 使得生长的 Si 和 Ge 之间的晶格失配 700 ℃大于 600 ℃,也因此导致 700 ℃生长的样品浸润层应力先 达到由二维向三维生长的临界值,从而使 700 ℃生长 的浸润层厚度比 600 ℃生长的薄。这点与前面 AFM 观察所得的结果一致。



图 4 不同生长温度下量子点的拉曼图谱

峰位处于 398.54cm<sup>-1</sup>的 Si-Ge 互混峰,是由于 Ge 和 Si 之间有晶格失配使得 Ge 浸润层内存在很大的应 变能,这样就使 Si 原子向浸润层累扩散,当 Si 原子 周围有三个 Ge 原子与其成键时就会出现 Si-Ge 振动模 <sup>[15]</sup>。Si 原子扩散距离与温度有关<sup>[16]</sup>,所以在 600℃时 扩散较小,在谱线上就不易观察到互混峰;而 700℃ 扩散比较剧烈,使得合金化程度加剧,这也能是导致 Ge-Ge 峰相对 300.5 cm<sup>-1</sup>的 Ge-Ge 晶峰发生红移的原 因之一。

## 4 结论

本文采用离子束溅射技术在n型Si(100)衬底上自 组织生长一系列 Ge 样品,用 AFM 和 Raman 光谱对 样品的表面形貌和结构进行表征。研究了自组装生长 量子点过程中浸润厚度以及厚度随温度变化的情况。 结果表明:离子束溅射生长量子点浸润层的临界厚度 由于溅射过程 Si、Ge 的晶格失配改变, 其厚度不再是 理论上算出的 4-6 ML, 而约是更厚的 8-10 ML; 在高 温生长时由于溅射的薄膜结晶性得到改善,在低温生 长时浸润层中部分应变通过位错释放,使得浸润层的 临界厚度高温时要比低温生长的薄。从二维生长转变 为三维生长后,由于应变、衬底表面扩散等原因,在 相同的 Ge 沉积量条件下,高温生长的量子点密度要 远大于低温生长的密度,且高温生长量子点的尺寸要 小低温生长的量子点尺寸。因此,通过对离子束溅射 浸润层的研究可以为离子束溅射方法生长量子点的机 理研究提供有益的参考。

#### References (参考文献)

- Denker U, Stoffel M, Schmidt O G. Probing the lateral composition profile of self-assembled islands [J]. *Phys. Rev. Lett.* 2003,90 :196102
- [2] Ross F M, Tromp R M, Reuter M C .Transition States Between

Pyramids and Domes During Ge/Si Island Growth .[J].Science, 1999, 286 :1931

- [3] Ning Deng, Pei Yi Chen, Zhi ian Li Influence of Si concentration on the evolution of shape and size of self-assembled Ge islands
   [J]. Acta Phys. Sin, 2004, 53: 3136(Ch)
   邓宁 陈培毅,李志坚.Si 组分对 SiGe 量子点形状演化的影响
   [J]. 物理学报, 2004, 53: 3136
- [4] Eaglesham D J, Cerullo M.Dislocation-freeStranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)[J].*Phys Rev Lett*, 1990,64(16):1943
- [5] Leonard D,KrishnamurthyM,Reaves C M ,et al .Direct formation of quantum - sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces[J].Appl Phys Lett, 1993,63:3203
- [6] Kim H J, Xie Y H .Influence of the wetting-layer growth kinetics on the size and shape of Ge self-assembled quantum dots on Si 001 [J].*Appl Phys Lett*,2001,79(2): 263-265
- [7] Teys S A,Talochkin A B,Olshanetsky B Z. Formation of Ge nanoislands before the completion of wetting layer in the Ge/Si(111) system[J].Journal of Crystal Growth,2009,06.021
- [8] Walther T,Cullis A ,GNorris D J. et al .Nature of the Stranski-Krastanow transition during epitaxy of InGaAs on GaAs, [J].*Phys. Rev. Lett.* 2001,86: 2381.
- [9] Cullis A C, Norris D J, Walther T, et al. Stranski, Krastanow transition and epitaxial island growth.[J].*Phys. Rev. B* ,2002,66: 081305.
- [10] Xue gui Zhang, Chong Wang, et al, The effect of temperature on the morphology of Ge/Si quantum dots grown by ion beam

sputtering[J].*Journal of functional materials*,2010(ch) 张学贵,王茺,杨杰等.温度对离子束溅射生长Ge/Si量子点 的形貌影响.[J].功能材料(已录用)

- [11] Matthews J W., Blakeslee A E.Defects and epitaxial multilayers Misfit dislocations.[J]. Cryst. Growth, 1974,27:118.
- [12] Chadi D J.Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces.[J].Phys. Rev. Lett. 1987,59: 1691.
- [13] Shu Kang Deng, Gang Chen, Yu Yang. Study on Crystallization of the Si/Ge Multilayer Films Prepared by Ion-beam-Sputtering[J]. Journal of synthetic crystals, 2005, 34(2): 288 邓书康,陈刚,杨宇等.离子束溅射制备 Si/Ge 多层膜 的结 晶研究.[J].人工晶体学报 2005, 34(2): 288
- [14] Yu Yang, Gang Chen, Shu Kang Deng. Crystallized silicon films grown at room temperature by ion beam epitaxy using optimized germanium content[J]. Journal of functional materials, 2004, 35:882(Ch)
  杨宇,陈刚,邓书康等.离子束沉积技术室温生长Si/Ge薄膜的 晶化研究 [J]. 功能材料, 2004, 35:882
- [15] Hang Xian Chen,Rui Dong Yang,et al . Research on the interfacial structure of Si / Ge multilayer films by ion-beam sputtering[J].Journal of functional materials,2008,39(5):731(Ch) 陈寒娴,杨瑞东,王茺,邓荣斌,杨宇.[J].功能材料 2008,39 (5):731
- [16] Brunner K, Si/Ge nanostructures. [J]. Rep. Prog. Phys, 2002, 65:27.