

Influence of the Growth Temperature of Si Buffer Layers on Ge Quantum Dots

Hong-xing Pan¹, Chong Wang¹, Fei Xiong¹, Xue-gui Zhang¹, Jie Yang^{1,2}, Tian-xin Li³,
Yu Yang¹

(1. Institute of Optoelectronic Information Materials, Academy of Engineering and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China;

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

3. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Email: phxly123@163.com

Abstract: A series of Ge quantum dot samples were grown on Si(100) substrates with a Si buffer layer by ion beam sputtering. The surface morphology and structure were studied with AFM and Raman spectra. The topography as well as the evolution of the size and density of Ge quantum dots was observed with changing the growth temperature of Si buffer layers. It is indicated that the topography of Ge quantum dots as well as their size and density could be controlled by the growth temperature of Si buffer layers. Consequently, Ge quantum dots with narrow size distribution and high density can be obtained by the ion beam sputtering technique. The effects of Si buffer layers which manipulate the growth and shape of the Ge quantum dots were well discussed.

Keywords: Si buffer layer; Ge quantum dots; Ion beam sputtering

缓冲层生长温度对量子点生长的影响

潘红星¹, 王莞¹, 熊飞¹, 张学贵¹, 杨杰^{1,2}, 李天信³, 杨宇¹

(1. 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;

2 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093; 3 中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

Email: phxly123@163.com

摘要:采用离子束溅射技术,在生长了Si缓冲层的硅基底上制备了一系列Ge量子点样品。利用Raman光谱和AFM对样品进行表征,系统研究了随着缓冲层生长温度的改变,量子点的面密度和尺寸的演变规律。实验结果表明:通过控制缓冲层的生长温度,可以实现对Ge量子点形貌和尺寸的控制,从而获得高密度和小尺寸的Ge量子点。本文还尝试解释了Si缓冲层在Ge量子点生长过程中的作用。

关键词: 硅缓冲层; 锗量子点; 离子束溅射

1 引言

由于半导体量子点具有独特的光电特性,国内外的研究人员对半导体量子点进行了大量的研究。近来,在不同衬底上自组织生长半导体量子点已引起了人们

越来越多的兴趣^[1-4],尤其在硅衬底上自组织生长Ge量子点,但直接在Si衬底上外延Ge往往易引入缺陷。另外,还有来自界面态和热膨胀差异的影响,这些因素常常导致Si衬底上直接生长的Si、Ge纳米结构很难应用到光电器件上。为解决此问题,引入缓冲层是一种非常理想的方法^[5-7]。国内外已有利用缓冲层来改善外延生长的研究,吴小山等研究了不同温度下生长的Si缓冲层对SiGe组分结构的影响;康朝阳等对SiC缓冲层如何影响Si表面生长的ZnO薄膜结构的改善

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10964016和10990101); 云南省自然基金重点资助项目(2008CC012); 教育部科学技术研究重点资助项目(210207)

通讯作者: 杨宇

作者简介: 潘红星(1982-),男,河南濮阳人,在读硕士,师承杨宇教授从事光电薄膜材料研究

进行了研究等^[8-9]。通常认为缓冲层对外延层的生长质量和表面形貌起决定作用^[10]，但关于缓冲层影响量子点的生长鲜有报道，尤其是采用离子束溅射方法。截止目前，探索了离子束溅射制备量子点的工艺仅有少量报道^[11-12]。本研究则通过改变缓冲层生长温度总结了量子点的演变规律，从而探索出了生长量子点的新工艺。并通过 Raman 光谱和原子力显微镜(AFM)对所制备的一系列样品进行了表征和分析，尝试讨论了缓冲层不同生长温度条件下量子点生长的演变规律及机理。

2 实验

采用 FJL560III 型超高真空磁控和离子束联合溅射设备的离子束溅射室制备了样品。基片为 n 型 Si(100)抛光片，基片采用标准的 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^{-4} Pa，溅射真空度 2.0×10^{-2} Pa，首先在小于 3.0×10^{-4} Pa 的真空中将 Si 基片加热至生长温度并保持了 10 min 进行脱气处理。在硅基底上溅射厚度为 50 nm 的 Si 缓冲层，然后在 700℃ 下溅射厚度为 2.5 nm 的 Ge，自然降温冷却至室温。缓冲层的生长温度分别为 550、600、650、700、800℃，样品依次标记为 A、B、C、D 和 E。

本试验中，Raman 光谱的测量是英国 Renishaw 公司生产的 invia 共焦型显微拉曼光谱仪室温下进行的，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^{-1} 。样品的表面形貌用型号为 SPA-400 SPM 的原子力显微镜(AFM)观测，并通过 AFM 截面分析软件统计获得量子点尺寸和接触角的大小。

3 实验结果与讨论

3.1 样品的 AFM 形貌分析

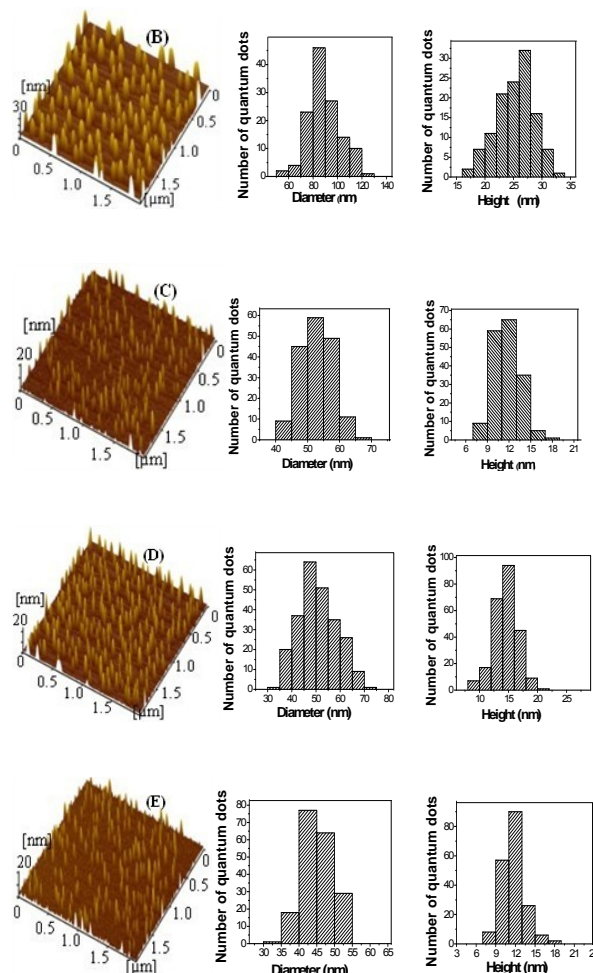
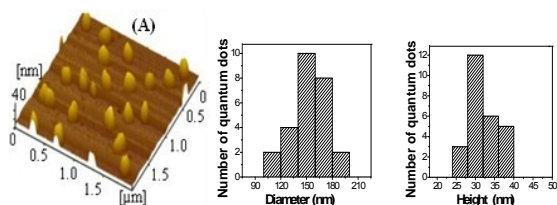


Fig. 1. The AFM (left), dimension distribution (middle) and height distribution (right) of Ge QDs grown under different substrate temperatures (550℃, 600℃, 650℃, 700℃ and 800℃)

图 1 缓冲层生长温度为(550℃、600℃、650℃、700℃、800℃)时的 AFM 及直径和高度分布图

图 1 为样品 A-E 的 AFM 照片及样品中量子点的直径和高度分布图。从图 1 中的 AFM 照片可以直观地看出，Ge 量子点随着缓冲层生长温度的升高，其尺寸和面密度都发生了明显的变化。从图 1 中量子点的直径和高度分布统计图可以看出样品 A 中的 Ge 量子点直径主要分布在 120-170 nm 范围，高度主要分布在 30-40 nm 范围；样品 B 中的 Ge 量子点直径主要分布在 70-120 nm 范围，高度主要分布在 20-30 nm 范围；与样品 B 相比，样品 C、D、E 的 Ge 量子点直径尺寸进一步变小，其中，样品 E 中的 Ge 量子点的直径减小到 35-52 nm，高度仅为 10-14 nm。从图 2 中可以进一步清晰地看到 Ge 量子点面密度随缓冲层温度的演变情况，缓冲层生长温度为 550℃ 时面密度仅为 6

$\times 10^8/\text{cm}^2$ ，而随着缓冲层温度的升高量子点面密度增加，700℃时达到最高为 $6.1 \times 10^9/\text{cm}^2$ ，然而到 800℃时 Ge 量子点的面密度有开始减小的趋势。由此可见，在缓冲层生长温度 600℃-800℃范围内易生长出高密度，小尺寸的量子点。

从已有的文献可知，可以通过接触角的大小来分析判断 Ge 量子点的形貌^[13]。当接触角为 11° 时主要是 {105} 晶面，此时量子点是金字塔形；而 25° 时晶面主要是由 {113} 面构成，量子点为圆顶形^[14]。由 AFM 截面分析软件得到样品 A-E 中 Ge 量子点的接触角分别在 $23 \pm 4^\circ$ ， $33 \pm 5^\circ$ ， $25 \pm 5^\circ$ ， $38 \pm 6^\circ$ 和 $25 \pm 8^\circ$ 的范围内，因此，可以初步判断该系列量子点形貌主要为圆顶形。其中可以看出样品 D 和 E 的接触角的分布范围比较大，表明此时量子点的尺寸和形状相对不均匀。

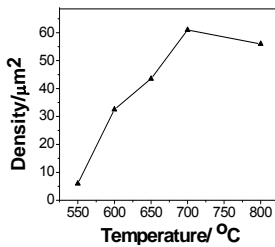


Fig.2. The density distribution of Ge QDs grown with different buffer temperatures of 550℃, 600℃, 650℃, 700℃, and 800℃, respectively.

图 2 为 Si 缓冲层生长温度和 Ge 量子点密度的关系

3.2 样品的共聚焦显微 Raman 光谱分析

为了进一步研究缓冲层对量子点的影响，我们对样品进行了共聚焦显微 Raman 测试。如图 3 所示为缓冲层生长温度分别为 550℃、600℃、650℃、700℃、800℃时样品的拉曼光谱图，从图 3 中可以看到： 386cm^{-1} 附近处出现一强度很弱的峰，被确认为 Ge-Si 振动峰^[15]，这主要是界面 Ge-Si 原子互扩散所致，且当缓冲层生长温度升高时 Ge-Si 振动峰强度有所减弱，表明互混程度降低。 520cm^{-1} 处出现单晶 Si-Si 振动峰，来自 Si 衬底。 467cm^{-1} 附近处出现一波包状峰，主要是来源于缓冲层的非晶 Si-Si 振动峰。如图 4 所示为非晶 Si-Si 振动峰洛仑兹拟合后的中心峰位，随着 Si 缓冲层生长温度的升高，非晶 Si-Si 振动峰对应的中心峰位向 520cm^{-1} 处 Si 单晶体材料峰位移动，由 464.7cm^{-1} 逐渐增加到 468.9cm^{-1} ，即发生蓝移。已有实验证明，拉曼特征峰越强，半高宽越窄且峰形对称，则材料的结晶性越好^[16]。从图 3 中拉曼光谱看出

随着缓冲层生长温度升高，非晶 Si-Si 振动峰强逐渐减弱，表明缓冲层的晶化率提高了。这可能是因为缓冲层生长温度升高后，溅射出来的粒子从衬底获得的能量相对增加，在衬底表面的迁移和扩散能力提高，有利于 Si 缓冲层的择优晶化生长。此时粒子运动到能量较低的位置凝结成核，形成相对稳定的结晶形态。所以缓冲层生长温度的提高有利于 Si 缓冲层晶化。

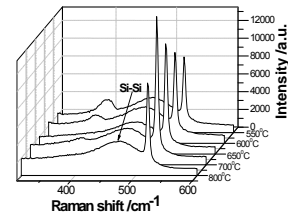


Fig. 3. Raman spectra of Ge/Si quantum dots with different buffer grown temperatures(550, 600, 650, 700, and 800℃)

图 3 为缓冲层生长温度为 550℃、600℃、650℃、700℃、800℃ 时的 Ge/Si 拉曼图

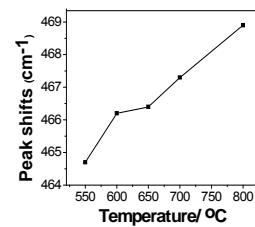


Fig. 4. Peak shift of the samples with different buffer temperatures (550, 600, 650, 700,and 800℃).

图 4 为缓冲层生长温度为 550℃、600℃、650℃、700℃、800℃ 时的峰位频移

采用离子束溅射的方法在 Si 基底上自组织生长 Ge 量子点是以典型的先层状后岛状生长模式进行的。本试验是在长有 Si 缓冲层的衬底上生长 Ge，Si 先向 Ge 层内扩散形成浸润层，随着厚度的增加而应变能增加，当外延层厚超过临界厚度时，即完成所谓的浸润层生长之后，就开始形成三维岛以释放应变。以上对图 3 中 Raman 光谱分析得知，随 Si 缓冲层生长温度的升高，其结晶质量变好，这时 Ge-Si 之间的互混减弱，表明 Si 原子进入 Ge 层的量减少，使得浸润层变薄。所以，随着缓冲层生长温度的升高，Ge 量子点形成时的临界厚度逐渐减小。外延同样的 Ge 层要释放应力，就会产生更多的晶核，进而形成岛，从而随缓冲层生长温度的升高，在应力弛豫的作用下，量子点的尺寸变小^[17]，面密度增加，正如图 1 中样品 A-E 的 AFM 照片所示。

为了对量子点的变化做进一步解释，我们首先考虑到在不同的缓冲层上生长了同样厚度的 Ge 层。在

生长过程中量子点内的 Ge 原子和衬底中 Si 原子会在应力的驱动下发生迁移, Ge 的引入必然会通过对衬底的应力来影响岛下的物质的稳定性, 在一定条件下也会发生迁移。但是在此过程中, 由于 Ge 原子在 Si 衬底中的热扩散相对于 Si 原子在 Ge 层中的热扩散速率慢很多^[18], 所以一般我们只考虑后者的影响。根据质量守恒, 生长同样厚的 Ge 层, 形成的 Ge 量子点面密度增加的同时, 其尺寸会相应的减小^[19]。

此外, 随着硅缓冲层生长温度升高, 其晶化率提高, 非晶硅的晶格结构得到进一步调整, 晶格常数与单晶硅的逐渐接近, 则缓冲层内应力相应的减小, 进而影响 Ge 层的生长^[20], 这可能也是影响 Ge 量子点生长的因素之一。所以, 随着 Si 缓冲层生长温度的升高, 晶化率提高, 内应力减小, Ge 和 Si 之间的应变得到调制, 形成稳定的成核中心, 从而生长出了高密度小尺寸的量子点。以上讨论与实验结果相一致。由以上分析说明, 要获得高密度, 小尺寸的 Ge 量子点, 可以通过控制 Si 缓冲层生长温度来实现。

4 结论

本文主要研究了缓冲层生长温度对量子点生长的影响。一方面, 用 AFM 对不同缓冲层生长温度下的样品形貌和尺寸进行分析, 结果表明随着缓冲层生长温度的升高, 量子点的面密度逐渐增大, 量子点的尺寸逐渐减小。600°C–800°C 是比较理想的生长温度范围, 其中 700°C 时面密度达到最大为 $6.1 \times 10^9/\text{cm}^2$ 。另一方面, 用 Raman 对样品进一步分析, 并初步从理论上尝试解释了缓冲层的作用。实验分析表明通过控制缓冲层的生长温度, 可以有效地控制量子点的形貌和尺寸。然而, 对于全面和系统的 Si 缓冲层在量子点形成过程中的作用机制, 还需要进一步深入和细致的研究。

References (参考文献):

- [1] Marzin J Y, Gerard J M, Izrael A, et al. Photoluminescence of Single InAs Quantum Dots Obtained by Self-Organized Growth on GaAs [J]. Phys Rev Lett, 1994, 73: 716.
- [2] 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.
- [3] Tersoff J, Teichert C, Lagally M G. Self-organization in growth of quantum dot superlattices [J]. Phys Rev Lett, 1996, 76(10): 1675-1678
- [4] Le Thanh V. Mechanisms of self-organization of Ge/ Si(001) quantum dots [J]. Physica E, 2004, 23 (3): 401-409.
- [5] People R. Indirect band gap of coherently strained $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ bulk alloys on <001> silicon substrates [J]. Appl Phys Lett, 1985, B32: 1405.
- [6] Lang D V, People R, Bean J C, et al. Measurement of the band gap of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures [J]. Appl Phys Lett, 1985, 47: 1333.
- [7] Vander Walle C G, Martin R M. Theoretical study of Si/Ge interfaces [J]. J Vac Sci Technol, 1985, B3: 1256.
- [8] WU Xiao-shan, CAI Hong-ling, TAN Wei-shi, et al. Effects of Growth Temperature of Si Buffer Layer on Structure and Composition in GeSi Epitaxy Layers on Si Wafer [J]. High energy physics and nuclear physics, 2005, 29 (Supp): 24-27. 吴小山, 蔡宏灵, 谭伟石等. Si 缓冲层的生长温度对 SiGe 组分、结构的影响 [J]. 高能物理与核物理, 2005, 29(Supp): 24-27.
- [9] KANG Chao-yang, ZHAO Chao-yang, LIU Zheng-rong, et al. Improvement of the Structure and Photoelectrical Properties of ZnO Films Based on SiC Buffer Layer Grown on Si(111) [J]. Chinese journal of luminescence, 2009, 30(6): 807-811. 康朝阳, 赵朝阳, 刘峥嵘等. SiC 缓冲层对 Si 表面生长的 ZnO 薄膜结构和光电性能的改善 [J]. 发光学报, 2009, 30(6): 807-811.
- [10] Zhang B S, Wu M, Shen X M. Influence of high-temperature, AlN buffer thickness on the properties of GaN grown on Si (111) [J]. J. Crystal Growth, 2003, 258 (1): 34-40.
- [11] Hung-Chin Chung, Wen-Huei Chu, Chuan-Pu Liu. Electron transport through individual Ge self-assembled quantum dots on Si [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89: 082105.
- [12] Hung-Chin Chung, Chuan-Pu Liu, Yen-Lin Lai. Formation of coherent Ge shallow dome islands on Si (001) by ultra-high-vacuum ion beam sputter deposition [J]. Appl Phys, 2008, A91: 267-271.
- [13] Huang C J, Zuo Y H, Li D Z, et al. Shape Evolution of Ge/Si(001) Island Induced by Strain-driven Alloying [J]. Appl Phys, 2001, 78: 3881
- [14] Zela V, Pietzonka I, Sass T, et al. Unimodal dome-shaped island population of Ge/Si (001) by step-wise growth in UHV-CVD [J]. Physica E, 2002, 13: 1013.
- [15] Shen X C. Semiconductor optics. [M]. Science Press, 1992. 沈学础. 半导体光学性质 [M]. 科学出版社, 1992.
- [16] Tiong K K, Amiratharaj P M, et al. Effects of As⁺ ion implantation on the Raman spectra of GaAs: "spatial correlation" interpretation [J]. Appl Phys Lett, 1984, 44: 122.
- [17] WANG Xiao-Dong, WANG Hui, et al. Study of self-assembled InAs quantum dots grown on low temperature GaAs epi-layer [J]. J. Infrared Millim. Waves, 2000, 19 (3): 178-179. 王晓东, 汪辉等. 低温 GaAs 外延层上生长 InAs 量子点的研究 [J]. 红外与毫米波学报, 2000, 19 (3): 178-179.
- [18] PAN Zhi-yun, WANG Ke-fan, LIU Jin-feng, et al. Thermal diffusion effect of self-assembled Ge quantum dots probed by fluorescence X-ray absorption fine structure [J]. Journal of university of science and technology of China, 2007, 37(4-5): 551-552. 潘志云, 王科范, 刘金峰等. 自组装 Ge 量子点热扩散效应的 XAFS 研究 [J]. 中国科学技术大学学报, 2007, 37 (4-5): 551-552.
- [19] HUANG Chang-jun, YU Jin-zhong, WANG Qi-ming. Progress in study of self-assembled Ge/Si quantum dots [J]. Progress in Natural Science, 2004, 14 (1): 29-31. 黄昌俊, 余金中, 王启明. 自组装 Ge/Si 量子点的研究进展 [J]. 自然科学进展, 2004, 14 (1): 29-31.
- [20] WANG Jing-rui, YE Zhi-zhen, ZHAO Bing-hui, et al. Influence of AlN Buffer Layer on GaN Film Growth on Si (111) Substrates [J]. Journal of vacuum science and technology, 2006, 26 (4): 308-310. 王敬蕊, 叶志镇, 赵炳辉等. AlN 缓冲层对提高硅基 GaN 薄膜质量的作用机理及其研究进展 [J]. 真空科学与技术学报, 2006, 26 (4): 308-310.