

高剂量离子注入直接形成 Ge 纳米晶 的物理机理^{*}

胡 强¹ 卢铁城^{1,4} 敦少博¹ 张松宝^{1,2} 唐 彬²
代君龙² 朱 莎³ 王鲁闽³

(1 四川大学物理系 教育部辐射物理及技术重点实验室, 成都 610064)

(2 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

(3 Department of Nuclear Engineering and Radiological Sciences, University of Michigan, MI 48109, USA)

(4 中国科学院国际材料物理研究中心, 沈阳 110015)

摘要: 研究了单束双能高剂量 Ge 离子注入、不经过退火在非晶态 SiO₂ 薄膜中直接形成镶嵌结构 Ge 纳米晶的物理机制. 实验中利用不加磁分析器的离子注入机, 采用 Ge 弧光放电电离化自动形成的 Ge⁺ 和 Ge²⁺ 双电荷离子并存的单束双能离子注入方法, 制备了 10¹⁶ ~ 10¹⁸ cm⁻² 多种剂量 Ge 离子注入的 Si 基 SiO₂ 薄膜样品. 用 GIXRD 表征了 Ge 纳米晶的存在, 并仔细分析得到了纳米晶形成的阈值剂量. 通过 TEM 分析了 Ge 纳米晶的深度分布和晶粒尺寸. 用 SRIM 程序分别计算了双能离子在 SiO₂ 非晶层的射程和深度分布, 与实验结合, 得到纳米晶形成的物理机制, 即纳米晶的形成与单束双能离子注入时 Ge⁺ 和 Ge²⁺ 相互碰撞产生的能量沉积在 SiO₂ 中形成的局域高温有关.

关键词: Ge 纳米晶; 阈值剂量; 单束双能离子注入

PACC: 6470; 7830; 6110M

中图分类号: TN304. 11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)08-1543-06

1 引言

自上世纪 80 年代底 90 年代初起, Si, Ge 纳米晶室温下的光致发光(PL)和电致发光(EL)现象被发现以来, 它们一直是低维半导体材料研究的热点之一. 由于 Ge 的 Bohr 半径(24. 3nm)远大于 Si(4. 9nm)^[1], Ge 纳米晶的量子尺寸效应也比 Si 纳米晶显著, 所以 Ge 纳米晶的研究引起了相当的重视. 最近, Si, Ge 纳米晶的器件应用也得到进展, 国内外的一些研究组报道了利用含有 Si, Ge 纳米晶的 SiO₂ 薄膜制造 MIS^[2] 或 MOS^[3] 器件, 探索它在高速、低能耗逻辑和存储器件上的应用.

目前 Ge 纳米晶的制备方法有几种, 如化学气相沉积^[4]、射频磁控溅射后退火、射频共溅射后退火^[5]、等离子体化学汽相沉积后退火、溶胶-凝胶法^[6]和离子注入后退火处理^[7, 8]等. 但是, 迄今

为止, 在有关嵌入 SiO₂ 膜中 Ge 纳米晶(nc-Ge)的制备方法的报道中, 都认为必须经过至少 600 以上的退火才可形成 Ge 纳米晶. 在退火中非晶态的 Ge 原子获得迁移能, 重新排列从而形成 Ge 纳米晶^[9]. 近年来我们科研组首先报道了不需经过退火过程, 高剂量 Ge 离子注入可在非晶 SiO₂ 薄膜中直接形成 Ge 纳米晶的新现象^[10, 11], 提出了 Ge 纳米晶的新制备方法, 这种方法可以避免基底在退火的高温中变形, 对制备硅基大规模集成光电子电路有一定的实际意义. 然而, Ge 纳米晶形成的物理机理及阈值剂量还不清楚, 需深入研究.

本文通过对离子注入样品的断面的透射电子显微(TEM)分析和掠入射 X 射线衍射(GIXRD)物相表征, 结合 SRIM 计算结果, 讨论了离子注入不经过退火直接形成 Ge 纳米晶的物理机理, 并在文献[10]的基础上, 在 1 × 10¹⁶ ~ 3 × 10¹⁷ cm⁻² 注入剂量

^{*} 国家自然科学基金和中国工程物理研究院联合基金资助项目(批准号: 10376020)

胡 强 男, 1979 年出生, 硕士研究生, 目前研究方向是半导体纳米晶的制备与物性研究.

卢铁城 男, 1970 年出生, 教授, 目前研究方向是低维半导体材料与器件的物性研究.

2004-12-20 收到, 2005-03-13 定稿

下对 Ge 纳米晶形成的阈值剂量进行了仔细研究.

2 实验

实验中采用 (111) 晶向、厚度为 0.5mm 的 p-Si 片作为衬底,在 1180 °C 下,采用常用的干氧-湿氧-干氧热氧化法生长 500nm 厚的非晶态 SiO₂ 膜.利用 JZD-800 多功能离子注入机对样品注入 Ge 离子,加速电压为 40kV,未使用磁分析器,使得注入的 Ge 离子中有 Ge⁺ 和 Ge²⁺,Ge⁺ 的能量是 40keV,Ge²⁺ 的能量为 80keV,Ge⁺ 和 Ge²⁺ 的离子数比率是 6:4.分别选用 1 × 10¹⁶,1 × 10¹⁷,5 × 10¹⁷ 和 1 × 10¹⁸ cm⁻² 注入剂量得到四个样品,剂量率保持在 7 × 10¹³ cm⁻² · s⁻¹.为了保持离子注入中基底不升温,样品被放在下面有水冷装置的铜板上,并在样品与铜板间用导电胶涂覆连接,以提高样品导电性;同时采用脉冲式注入,每注入 300s 就停顿 300s.利用 GIXRD 来分析这四个样品中 Ge 存在的物相,设备是 PHILIPS X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪,工作功率为 40kV × 30mA,使用 Cu 靶的 K (0.154056nm) X 射线,步长 0.06°,扫描速度 0.2°/s,掠入射角为 0.5°.利用美国 Michigan 大学的 JEOL 2010 FEG 型透射电镜对这四个样品进行了断面 TEM 分析.为了确定单束双能高剂量离子注入直接生成纳米晶的阈值剂量,实验中采用同样方法制备了离子注量分别为 1 × 10¹⁶,2 × 10¹⁶,3 × 10¹⁶,4 × 10¹⁶,5 × 10¹⁶ 和 3 × 10¹⁷ cm⁻² 的样品,在相同射线衍射仪上用 GIXRD 分析样品中 Ge 的物相.

3 结果与讨论

3.1 用 GIXRD 表征样品中 nc-Ge 的存在

为了检验四个不同剂量的样品中是否含有 nc-Ge,分别对其进行了 GIXRD 测试,结果如图 1 所示.曲线 a 中没有观察到晶态峰,这与文献[12]报道一致,即在剂量为 1 × 10¹⁶ cm⁻² 的 Ge 离子注入的 SiO₂ 样品不经过 600 °C 以上的退火不会形成 Ge 纳米晶.曲线 b 显示在 26.1° 衍射角出现晶态小峰,在 40°~60° 之间出现 Ge 的非晶态漫散射峰,在 58.5° 衍射角出现一个小的可能为中间相的晶态峰,形成了 Ge 的非晶峰和晶态峰相叠加的复合峰.曲线 c 中,26.1° 附近的晶态峰的峰高增强,并在 44.2°,52.5°,64.9°,71.7° 和 82.9° 出现晶态峰,从晶体粉

末衍射卡片(JCPDS)可查明为晶态 Ge 的一组 XRD 峰.曲线 d 中 Ge 的晶态峰进一步增强.显然,一定剂量离子注入可在 SiO₂ 薄膜中直接形成 nc-Ge.

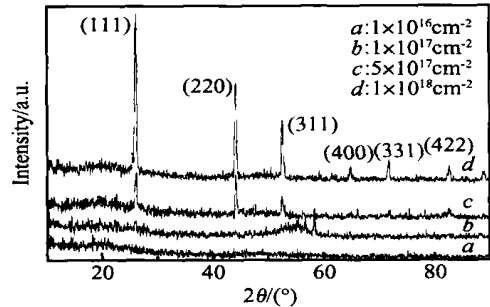


图 1 不同注量的 Ge 离子注入样品的 GIXRD 图

Fig. 1 GIXRD spectra of samples implanted by Ge ions with different dose

3.2 样品的断面 TEM 分析

图 2(a), (b), (c) 和 (d) 分别是注入剂量为 1 × 10¹⁶, 1 × 10¹⁷, 5 × 10¹⁷ 和 1 × 10¹⁸ cm⁻² 的样品的断面 TEM 照片.可以看到,在图 2(a) SiO₂ 膜中没有 Ge 纳米晶,在图 2(b), (c) 和 (d) 中有 Ge 纳米晶层,这和 GIXRD 分析结果是一致的.随着剂量增加,纳米晶的尺寸从图 2(b), (c) 到 (d) 不断增大,而纳米晶层的宽度不仅没有增加,反而有变窄的趋势.图 2(b) 中纳米晶粒较小并且均匀,图 2(c) 中纳米晶粒大小不均,从薄膜表面到体内,纳米晶粒表现出逐渐减小的趋势,图 2(d) 中的纳米晶的均匀度又明显好于图 2(c) 中的.四种剂量注入样品中的纳米晶分布情况对比如表 1 所示.

表 1 不同剂量 Ge 离子注入形成的 nc-Ge 的大小和分布

Table 1 Average size and distribution of nc-Ge fabricated by Ge ions implantation with different dose

Implantation dose of Ge ions / cm ⁻²	Thickness of nc-Ge layer / nm	Average size of nc-Ge / nm	Distribution situation of nc-Ge
1 × 10 ¹⁶	nc-Ge is not found		
1 × 10 ¹⁷	45	~ 5	uniform
5 × 10 ¹⁷	40	5 ~ 15	not uniform, decreasing from surface to the inner of film
1 × 10 ¹⁸	35	~ 10	uniform

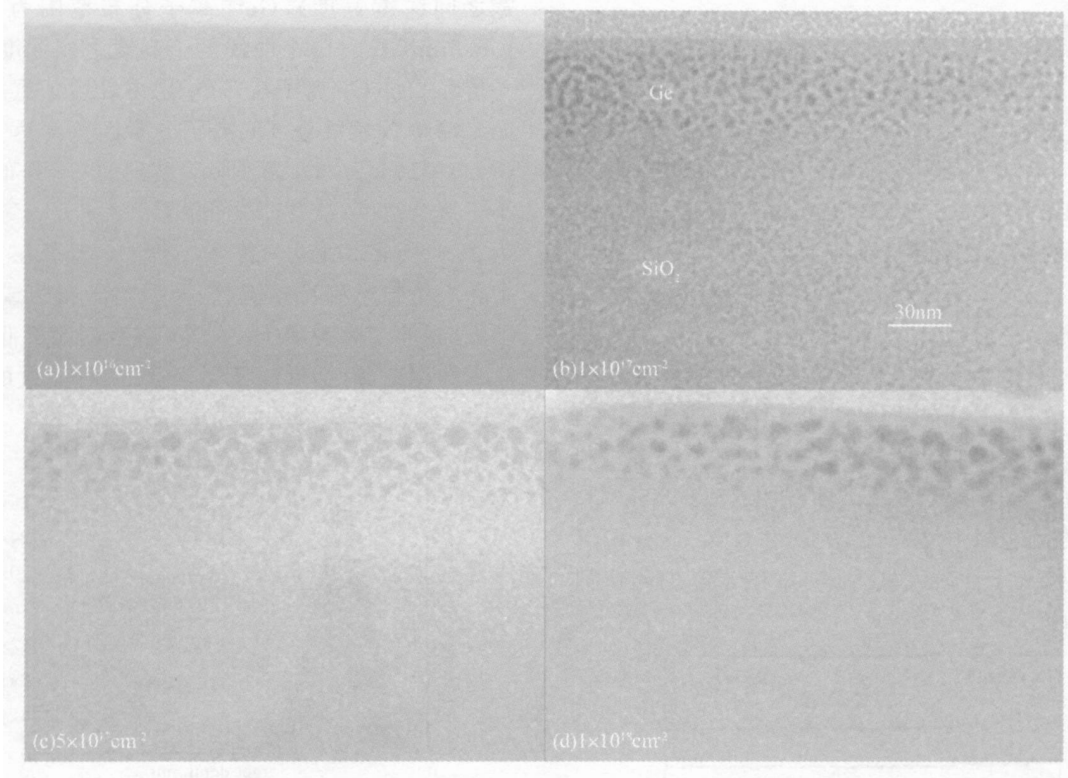


图 2 不同剂量 Ge 离子注入样品的断面 TEM 照片

Fig. 2 Cross-section TEM images of samples implanted by Ge ions with different dose

图 3 是 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 注入剂量的样品的断面 TEM 的明场像 (a) 和高角环形暗场像 (b) 照片, 从 TEM 图像中可以清楚地看到 Ge 纳米颗粒在尺寸和空间上的分布. Ge 纳米颗粒形状基本是球形的,

颗粒大小不均匀, 空间分布密集. 显然高剂量离子注入可以在 SiO_2 非晶层中形成密集排列的纳米晶, 并不是形成简单的网格状的非晶层.

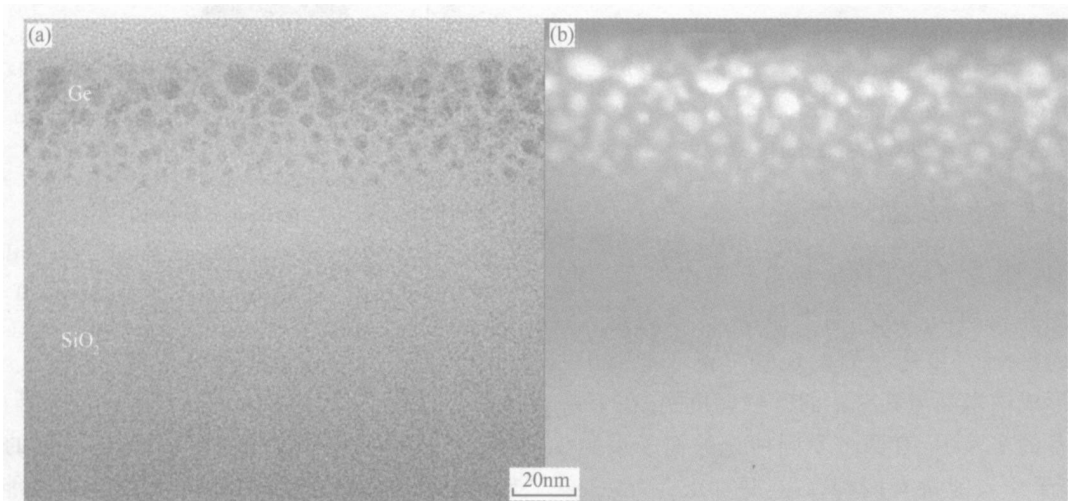


图 3 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 剂量 Ge 离子注入非晶 SiO_2 薄膜样品的明场像 (a) 和高角环形暗场像 (b)

Fig. 3 Bright-field image (a) and high-angle annular dark-field (HAADF) image (b) of sample implanted by Ge ions with the dose of $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$

3.3 阈值剂量的实验

为了确定单束双能离子注入直接形成 Ge 纳米晶的阈值剂量,本文作了仔细的实验研究,图 4 中 *a, b, c, d, e* 和 *f* 曲线分别为 1×10^{16} , 2×10^{16} , 3×10^{16} , 4×10^{16} , 5×10^{16} 和 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 剂量 Ge 离子注入样品的 GIXRD 谱. *a* 和 *b* 曲线中没有 Ge 的晶态峰出现,曲线 *c* 中开始出现衍射角为 27.3° 的 Ge 的 (111) 晶面衍射峰,证明从此时开始有 Ge 纳米晶析出,此时剂量为 $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. 随着剂量增加, *c, d* 和 *e* 曲线中 27.3° 处晶态峰进一步增强,曲线 *e* 中又出现了衍射角分别为 45.3° 和 53.8° 处的 Ge (220) 和 (311) 晶面的衍射峰,最后 *f* 曲线中 $27.3^\circ, 45.3^\circ$ 和 53.8° 处的衍射峰强度明显增强. 由 GIXRD 分析可得单束双能离子注入直接生成 Ge 纳米晶的阈值剂量是 $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$.

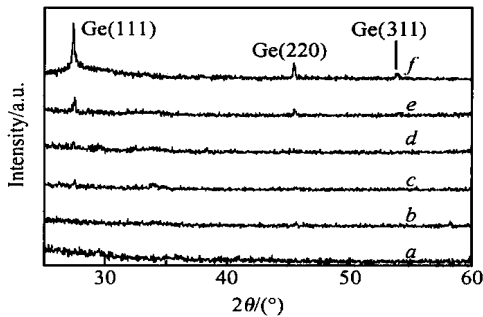


图 4 1×10^{16} (曲线 *a*), 2×10^{16} (曲线 *b*), 3×10^{16} (曲线 *c*), 4×10^{16} (曲线 *d*), 5×10^{16} (曲线 *e*) 和 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ (曲线 *f*) 剂量的 Ge 离子注入样品的 GIXRD 谱

Fig. 4 GIXRD spectra of samples implanted by Ge ions with dose of 1×10^{16} (curve *a*), 2×10^{16} (curve *b*), 3×10^{16} (curve *c*), 4×10^{16} (curve *d*), 5×10^{16} (curve *e*) and $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ (curve *f*), respectively

3.4 nc-Ge 形成的物理机理的讨论

文献[13]报道了用不同能量离子多次注入,退火之后得到颗粒均匀的 Ge 纳米晶,未见报道退火前形成 Ge 纳米晶,显然我们发现的单束双能离子注入直接形成纳米晶与其有不同的物理机制. 在 Ge 纳米晶制备的实验中,有两个不同能量的离子束同时注入,离子注入能量有两种, Ge^+ 是 40keV , Ge^{2+} 是 80keV , Ge^+ 和 Ge^{2+} 的离子数比率是 6:4. 由程序 SRIM-2003 计算可知, Ge^+ 和 Ge^{2+} 在 SiO_2 层中随深度的分布情况如图 5 所示. Ge^+ 离子在 SiO_2 层中分布范围为 $24.3 \sim 59.8 \text{nm}$ (图 5 (a) 曲线的半高

宽之间深度宽度), Ge^{2+} 离子分布范围为 $46.7 \sim 106.5 \text{nm}$ (图 5 (b) 中曲线的半高宽之间深度宽度), 一价和二价 Ge 离子在 SiO_2 层中发生了重叠,二者如果简单数学重叠, Ge 离子分布区宽度达 82.2nm ($24.3 \sim 106.5 \text{nm}$). 而实际观察到的 Ge 分布情况远小于这个宽度,从 TEM 图像看到 Ge 分布宽度范围为 $35 \sim 45 \text{nm}$. 所以一价和二价 Ge 离子在 SiO_2 层中和大量粒子相互碰撞,碰撞后离子减速或改变运动方向,能量高的离子注入深度变浅,能量低的离子注入深度变深,结果注入层变窄. 两种能量的 Ge 离

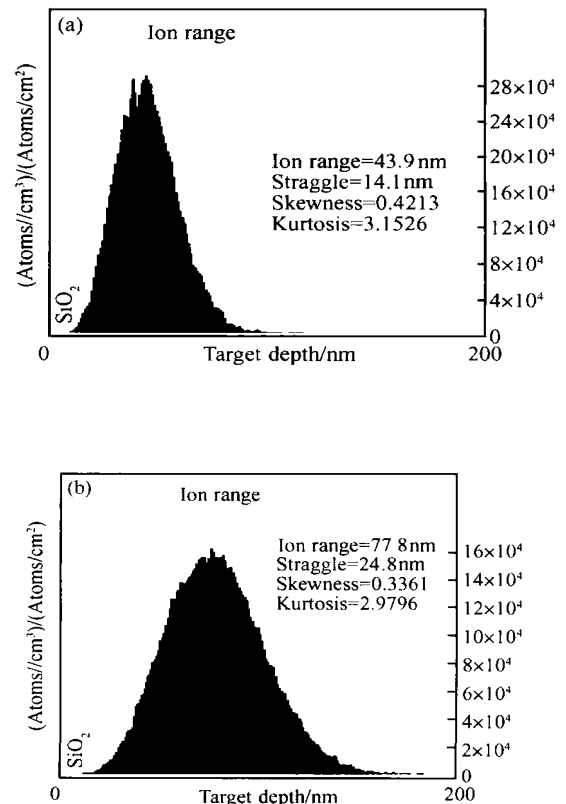


图 5 能量为 40keV 的 Ge^+ 离子 (a) 和能量为 80keV 的 Ge^{2+} 离子 (b) 在非晶 SiO_2 薄膜中的射程和分布

Fig. 5 Ranges and distributions of Ge^+ ion with energy of 40keV (a) and Ge^{2+} ion with energy of 80keV (b) in amorphous SiO_2 film, calculated by SRIM-2003

子同时注入 SiO_2 层,由于电子阻止和核阻止作用,最终停止并被束缚在晶格中,能量比较低的 Ge^+ 首先被晶格束缚在 SiO_2 层的某个深度,此时能量比较大的 Ge^{2+} 就可能和静止的 Ge^+ 发生碰撞,由于二者质量相同,非弹性碰撞转移能量更多,碰撞中能量大量损失而转化为热能,热能局限在纳米尺度区域中. 因为 SiO_2 是热的非良导体,碰撞使 SiO_2 局部高温,

非晶态的 Ge 在局部高温效应作用下结晶,有纳米级的晶粒析出。当离子剂量比较低时,两种离子碰撞的几率比较小,能量沉积小,升温也小,纳米晶难以形成;当离子剂量比较大时,两种离子发生碰撞的几率大大增加,所以当离子剂量达到一定阈值时,才有 Ge 纳米晶析出。图 3(c) 中所示的尺寸不同的纳米晶有深度分布,是因为二价 Ge 离子和一价 Ge 离子碰撞有一定的几率,距表面越深,发生碰撞的 Ge 离子由于运动距离长,动能损失大,在碰撞中转化为热能就少,产生的局部高温就相对较低,析出的 Ge 纳米晶的晶粒就小,这和离子注入加后退火生成 Ge 纳米晶方法中纳米晶颗粒大小和退火温度成正比的实验结果是基本一致的^[13,14],这也印证了离子注入可直接形成纳米晶的结论。更高剂量,如剂量为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 的 Ge 离子注入下,由于近表面层中有相当密集的 Ge 纳米晶层,注入时离子散射严重,难以再注入,注入仅起到强的退火作用,反而使得 Ge 纳米晶尺寸更为均一。

4 结论

本文研究了单束双能高剂量 Ge 离子注入和不经退火在非晶态 SiO_2 薄膜中直接形成镶嵌结构的 Ge 纳米晶的物理机制。由 TEM 图像,发现纳米晶层厚度实际分布较窄,仅为 $30 \sim 45 \text{ nm}$,且接近表面;在一定注入剂量如 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时形成的纳米晶尺寸随深度增加而逐渐减小,表现出能量沉积由表面向体内逐渐减小的规律;更高剂量如 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 离子注入时又消除了这种梯度分布,呈现尺寸均一的纳米晶分布;此外纳米晶形成有一较低阈值剂量 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。种种实验结果表明,纳米晶的形成与单束双能离子注入时 Ge^+ 和 Ge^{2+} 相互碰撞产生高能量沉积在 SiO_2 中形成的局域高温有关。

参考文献

- [1] Wan Q, Lin C L, Zhang N L, et al. Linear and third nonlinear optical absorption of amorphous Ge nanoclusters embedded in Al_2O_3 matrix synthesized by electron-beam coevaporation. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(19): 3162
- [2] Wan Q, Zhang N L, Liu W L. Memory and negative photoconductivity effects of Ge nanocrystals embedded in $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ gate dielectrics. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(1): 138
- [3] Das K, Nanda Goswami M, Mahapatra R, et al. Charge storage and photoluminescence characteristics of silicon oxide embedded Ge nanocrystal trilayer structures. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(8): 1386
- [4] Baron T, Pelissier B, Perniola L, et al. Chemical vapor deposition of Ge nanocrystals on SiO_2 . *Appl Phys Lett*, 2003, 83(7): 1444
- [5] Xu Huaizhe, Zhu Meifang, Hou Boyuan, et al. Multiple peak photoluminescence spectra and light-emitting mechanism for composite films of Ge nanocrystals embedden in glassy SiO_2 materices. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18(6): 417 (in Chinese) [许怀哲, 朱美芳, 侯伯元, 等. 纳米晶 Ge 颗粒镶嵌 SiO_2 复合膜的多峰光致发光及其机理. *半导体学报*, 1997, 18(6): 417]
- [6] Nogami M, Abe Y. Sol-gel method for synthesizing visible photoluminescent nanosized Ge-crystal-doped silica glasses. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(20): 2545
- [7] Shcheglov K V, Yang C M, Vahala K J, et al. Electroluminescence and photoluminescence of Ge-implanted $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structure. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(6): 745
- [8] Marstein E S, Gunnas A E, Serincan U, et al. Nanocrystals and nanocluster formation and oxidation in annealed Ge-implanted SiO_2 films. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 158/159: 544
- [9] Wang Yinyue, Yang Yinghu, Guo Yongping, et al. Optical, electrical properties and room-temperature visible photoluminescence from Ge nanocrystals embedded in SiO_2 thin films. *Acta Physica Sinica*, 1997, 46(1): 203 (in Chinese) [王印月, 杨映虎, 郭永平等. 埋入 SiO_2 薄膜中纳米 Ge 的光学、电学性质和室温可见光致发光. *物理学报*, 1997, 46(1): 203]
- [10] Zeng Yingqiu, Lu Tiecheng, Shen Liru, et al. Study on nanocrystalline Ge formed directly by high dose Ge ion implantation. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(4): 419 (in Chinese) [曾颖秋, 卢铁城, 沈丽如, 等. 高剂量 Ge 离子注入直接形成 nc-Ge 的研究. *半导体学报*, 2004, 25(4): 419]
- [11] Zeng Yingqiu, Lu Tiecheng, Zou Ping, et al. Ge nanocrystal formed directly by high-dose-ion-implantation and the related UV-VIS photoluminescence. *Mat Res Soc Symp Proc*, 2004, 792: 491
- [12] Wu X L, Cao T, Siu G, et al. Defect-related infrared photoluminescence in Ge⁺-implanted SiO_2 films. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(17): 2420
- [13] Yamamoto M, Koshikawa T, Yasue T, et al. Formation of size controlled Ge nanocrystals in SiO_2 matrix by ion implantation and annealing. *Thin Solid Films*, 2000, 369: 100
- [14] Zhang Jiayu, Bao Ximao, Ye Yonghong, et al. Synthesis of Ge nanocrystals in thermal SiO_2 films by Ge⁺ ion implantation. *Thin Solid Films*, 1998, 323(1/2): 68

Physical Mechanism of Ge Nanocrystals Formed by High-Dose Ion Implantation *

Hu Qiang¹, Lu Tiecheng^{1,4}, Dun Shaobo¹, Zhang Songbao^{1,2},
Tang Bin², Dai Junlong², Zhu Sha³, and Wang Lumin³

(1 Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(2 Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(3 Department of Nuclear Engineering and Radiological Sciences, University of Michigan, MI 48109, USA)

(4 International Center for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

Abstract : The formation mechanism of Ge nanocrystals (nc-Ge) embedded in a SiO₂ amorphous film is studied. The samples are prepared by Ge ion implantation of mono-beam with two kinds of energy (or charge), different doses from 1×10^{16} to 1×10^{18} cm⁻² and without subsequent annealing. The solid Ge is ionized to Ge⁺ and Ge²⁺ ions under arc discharge. Both Ge⁺ and Ge²⁺ ions are accelerated at the voltage of 40kV, without any magnetism analyzer, and implanted into an amorphous SiO₂ film at the same time. The nc-Ge existence is characterized and the threshold dose of the nc-Ge formation is studied by GIXRD. The size and distribution of the nc-Ge are observed by TEM. The Ge ion range and depth distribution in the amorphous SiO₂ film are calculated by an SRIM program. Combining experiment results with theoretical calculation, the physical mechanism of a nc-Ge formation is also obtained, i. e., it is related to the local high temperature induced by the energy deposition resulting from the collision of Ge⁺ and Ge²⁺ during ion implantation.

Key words : Ge nanocrystals; threshold dose; ion implantation of mono-beam with two kinds of energy

PACC : 6470; 7830; 6110M

Article ID : 0253-4177(2005)08-1543-06

* Project supported by the NSAF of NSFC-CAEP of China (No. 10376020)

Hu Qiang male, was born in 1979, graduate student. His research interests are in the preparation and physical properties of semiconductor nanocrystals.

Lu Tiecheng male, was born in 1970, professor. His research interests are in physical properties of low-dimensional semiconductor material and devices.

Received 20 December 2004, revised manuscript received 13 March 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics