

金属 Ni 诱导横向晶化 Ge 纳米点/Si 多层 异质薄膜的特性*

鄢 波[†] 张匡吉 施 毅 濮 林 韩 平 张 荣 郑有焯

(南京大学物理系, 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京 210093)

摘要: 研究了利用低压化学气相沉积(LPCVD)和金属诱导横向结晶技术制备高密度 Ge/Si 量子点多层异质结构. 首先在 SiO₂/Si(100)衬底上 LPCVD 生长了高密度 Ge/a-Si 量子点多层结构,然后在较低温度下(低于 550 °C),利用金属 Ni 诱导多层结构中的 a-Si 层横向结晶制备出高质量的 Ge/Si 量子点超晶格结构. 通过光学显微镜、电子显微镜和显微喇曼光谱等手段测量研究表明,与单一 a-Si 系统的金属 Ni 诱导相似,该多层结构中的各 Si 层退火后也具有(110)择优取向,同时晶粒的直径较大,约在 4~5μm 左右. Ge 点中的应力状态的变化揭示出诱导结晶后形成高质量的晶态 Si 与 Ge 纳米点界面.

关键词: Ge/Si 量子点多层结构; 低压化学气相沉积; 金属诱导横向结晶

PACC: 6855; 6630; 0565

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)04-0712-05

1 前言

半导体量子点结构由于载流子(如电子、空穴和激子)量子限制作用使得其电学和光学性质发生了很大的变化,使其在单电子器件、光电子器件以及热电器件等方面具有极为广阔的应用前景^[1~3]. 其中,由于其与大规模集成电路工艺的兼容性,Ge/Si 量子点体系一直是研究的热点. 尽管有关研究工作已经取得了很大的进展,但在高质量材料制备方面依然面临着很多的难题. 目前,获得 Ge/Si 量子点的思路主要有两个:一个是“自上而下”的方法,即利用微电子工艺技术,采用电子束曝光等先进的光刻技术和精细的干法刻蚀;另一个是自组织生长方法,即利用两种材料之间的晶格失配应力,当外延薄膜达到某一临界厚度时,在应力的作用下以岛状方式生长(S-K 模式). 前一种方法由于量子点尺寸受限于光刻精度,并且在光刻刻蚀过程中会引入损伤,在实际应用中受到一定的限制. 后一种方法虽摆脱了光刻精度的限制,利用材料本身的特性直接生长出量子点,但该方法较难控制. 虽然利用昂贵的分子束外延(MBE)技术制备出了高质量的多层 Ge/Si 量子点超晶格,但是利用化学气相沉积(CVD)制备 Ge/Si 量子点超晶格一直是个难题. 由于与应力相关,所以

通常在单晶 Si 表面自组织的 Ge 量子点存在尺寸分布,而且形貌一般为直径 40~80nm,高度数个 nm 的“碟状”,对载流子只在 Z 方向上有束缚作用. 最近有关研究表明^[4~6],在非晶或多晶 Si 表面沉积的 Ge 量子点具有小尺寸、高点密度特征,但非晶或多晶 Si 在制备高性能的器件应用方面是不利的.

与此同时,非晶 Si(a-Si)的金属诱导横向结晶(metal induced lateral crystallization, MILC)也已经被广泛地研究^[7~11]. 这种工艺在低温制备高迁移率的多晶硅薄膜方面有着巨大的优势. 这种方法在诱导 a-Si 单一系统与 a-SiGe 合金系统^[12]结晶中非常成功,但关于诱导 Ge/Si 复合多层体系的研究较少. 有少量的报道研究了 a-Ge/a-Si/Ni/SiO₂ 系统的结晶特征^[13,14],在这些报道中 Ge 以非晶层状薄膜形式参与结晶过程,其结晶特性与单一的 a-Si 系统显示了巨大的差别. 其中最大的优点是利用这种复合系统能有效地提高横向结晶的速率,同时 Ge, Si 之间的互扩散却很轻微.

本文报道了一种结合低压化学气相沉积和金属诱导结晶技术制备高密度 Ge/Si 量子点多层异质结构的方法. 通过对样品结晶特性的光学显微镜、显微喇曼谱和电子显微镜的测量表明,目前的方法成功地制备出了高质量的 Ge-dots/Si 多层异质结构. 这种方法将传统的低压化学气相沉积工艺与目前广泛

*国家自然科学基金(批准号:60225014,60390074 和 60206001),国家高技术研究发展计划(批准号:2003AA302740)和国家重点基础研究发展计划(批准号:G2001CB3095)项目资助

[†] 通信作者. Email:borisyan@263.net

2005-10-08 收到,2005-12-07 定稿

研究的低温制备多晶 Si 薄膜晶体管 (TFT) 的金属诱导结晶工艺有机地结合起来,为制造半导体量子点结构提供了另一种新的思路和途径.

2 实验

样品制备过程中,衬底为热氧化的 SiO₂ 的 (100) Si 单晶片.首先在 500 条件下在衬底上利用低压化学气相沉积 (low pressure chemical vapor deposition, LPCVD) 生长一层 a-Si 缓冲层,然后再生长数层被 a-Si 间隔层分隔开的自组织 Ge 量子点层.在外延生长结束后,样品表面再淀积 200nm 的低温氧化物 (low temperature oxide, LTO),并在此低温氧化物上刻蚀出图形窗口.最后,利用直流磁控溅射法在这些窗口上溅射一层厚度为 10nm 的金属 Ni.在传统的真空炉中完成薄膜的金属诱导横向结晶退火工艺.具体的退火温度为 550 ,时间为 1~20h.图 1 给出了金属诱导横向结晶后样品的横截面示意图.

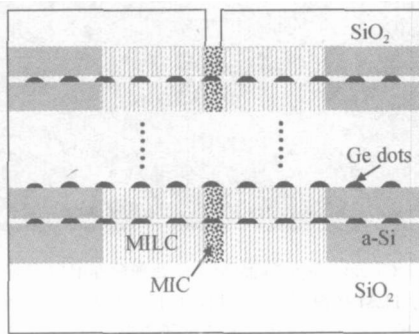


图 1 样品 MILC 过程后的横截面结构示意图

Fig.1 Cross-sectional schematic image of the sample after MILC processing

横向诱导结晶结束后所有样品都进行光学显微镜 (仪器型号:Orthoplan) 观察以评估横向结晶区的长度;同时利用扫描电镜 (SEM,LEO 1530VP) 和透射显微镜 (TEM,Tecnaï F20) 对样品的微结构进行表征;利用显微喇曼谱仪 (仪器型号:JY T64000,光斑大小 1μm,谱分辨率 0.5cm⁻¹) 对薄膜的结晶质量进行测量表征.上述所有这些测量均在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 样品的表面形貌

图 2 所示是 a-Si 表面沉积的 Ge 量子点表面形貌扫描电镜图.为了观察 Ge 点的形貌,该样品表面没有覆盖 a-Si 层 (cap layer) 与低温氧化物;同时为

避免引入干扰信息,在扫描电镜观测中样品表面未做喷金处理.从图中可以清楚地看到化学气相沉积的 a-Si 表面的 Ge 点近似半球形,点的平均直径约 10nm,点密度约为 5 ×10¹¹cm⁻².

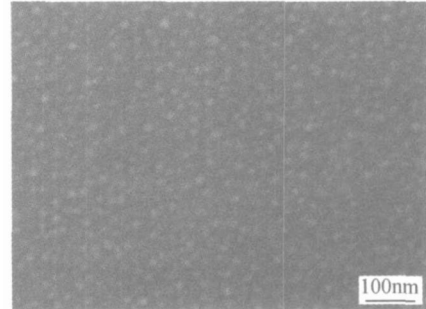


图 2 a-Si 表面沉积的 Ge 量子点的扫描电镜图 图中 Ge 点大小约为 10nm,点密度约为 5 ×10¹¹cm⁻².

Fig.2 SEM image of the Ge dots deposited on a-Si surface The average size of Ge dots is about 10nm and density of 5 ×10¹¹cm⁻².

图 3(a)和 (b)所示分别是多周期 Ge/a-Si 量子点异质结构与单一 a-Si 系统金属诱导横向结晶后的表面光学显微镜照片,可以看到金属诱导结晶工艺具有明显的横向生长特性.图中深色的线条为 Ni 的窗口区,宽度为 50μm.从图中可以看到经过 550 金属诱导横向晶化后,非晶硅分成明显的三个区域:其一是最初被 Ni 覆盖的地方 (区域 B),相对颜色最深;围绕其周边的 (区域 C) 是相对最亮的区域,其外边紧接着是一个较灰的区域 (区域 A).根据后面的显微喇曼分析可知,A,B,C 三个区域分别对应于非晶区、诱导结晶区以及横向诱导结晶区.从照片中可以得到,经过 16h 的退火后多周期 Ge/a-Si 量子点异质结构样品和单一 a-Si 样品的横向结晶长度分别到达了 34 和 16μm,也即多周期 Ge/a-Si 量子点异质结构样品的 MILC 横向生长速率约为 2μm/h,两倍于单一 a-Si 样品的横向生长速率,略低于 Kanno 等人^[16]报道的在 a-Ge/a-Si/Ni/SiO₂ 系统中的横向生长速率.

3.2 样品的显微结构分析

图 4(a)为 Ge dots/a-Si 样品 MILC 处理后非晶区与横向诱导结晶区的 TEM 平面形貌,图 4(b)为其选区电子衍射花样 (SAED),由衍射花样可以很明显地看到图 4(a)的 TEM 明场像由非晶和定向结晶区组成,分别对应衍射图中的宽化的衍射环和明锐的衍射斑点.从图上可以发现,与已经报道的单一 a-Si 系统金属诱导结晶一样,Ge dots/a-Si 样品 MILC 处理后横向结晶区也具有 (110) 的择优取向^[7-10].图中在横向结晶区可以明显地看到大的

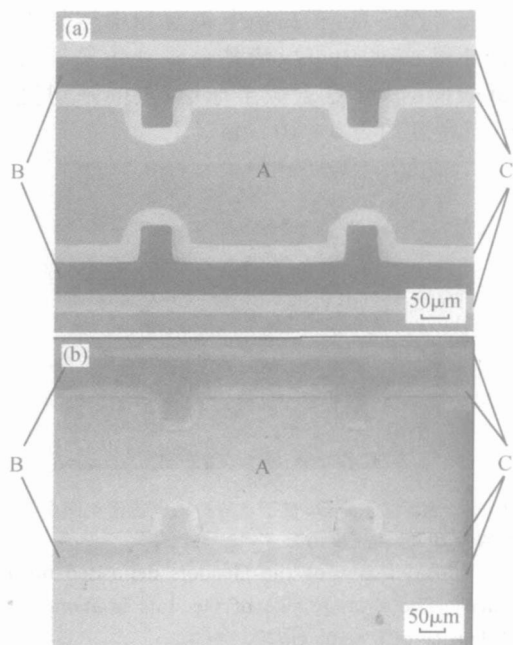


图 3 (a)三周期 Ge dots/a-Si 样品 550 °C MILC 处理 16h 后的表面光学显微照片;(b)单一 a-Si 样品 550 °C MILC 处理 16h 后的表面光学显微照片 图中放大倍数均为 200 倍,标尺为 50 μm ;A,B,C 分别对应经 MILC 处理后的非晶区域、诱导结晶区以及横向诱导结晶区。

Fig. 3 (a) Optical micrograph of three periods Ge/a-Si quantum dots structure after MILC at 550 °C for 16h; (b) Optical micrograph of unitary a-Si system after MILC. The bar is 50 μm . Capitals A, B, and C correspond to amorphous, MIC, and MILC region, respectively.

“叶片状”Si 晶粒(晶粒直径约 4 μm)。由于 a-Si 晶化后结构变得致密,所以在横向结晶区与非晶区之间出现裂缝。值得一提的是横向结晶区是平面推进的(plane growth),在我们的实验中未发现“枝状生长”(dendrite growth),通常枝状生长在 Si-Ge 合金的金属诱导结晶中会出现而且极坏地影响随后的结晶性能^[14]。

3.3 样品的喇曼光谱分析

金属横向诱导结晶后,利用显微喇曼光谱对样品的结晶性进行表征。对应于图 3(a)和(b)两种不同样品的喇曼谱分别如图 5(a)和(b)所示。每幅图中的三条曲线分别对应于样品中的三种不同的区域:非晶区域(A)、诱导结晶区(B)和横向诱导结晶区(C)。图 5(a)为有三个周期的样品的喇曼光谱。从图中可以看到对应区域 A 的谱线在 480 cm^{-1} 附近有一宽化的“包络”,以及在 297.5 cm^{-1} 处 Ge-Ge 键的峰。频率在 480 cm^{-1} 的包络是和 a-Si 的横向光学模相关的,这表明在我们实验中 CVD 沉积出来的

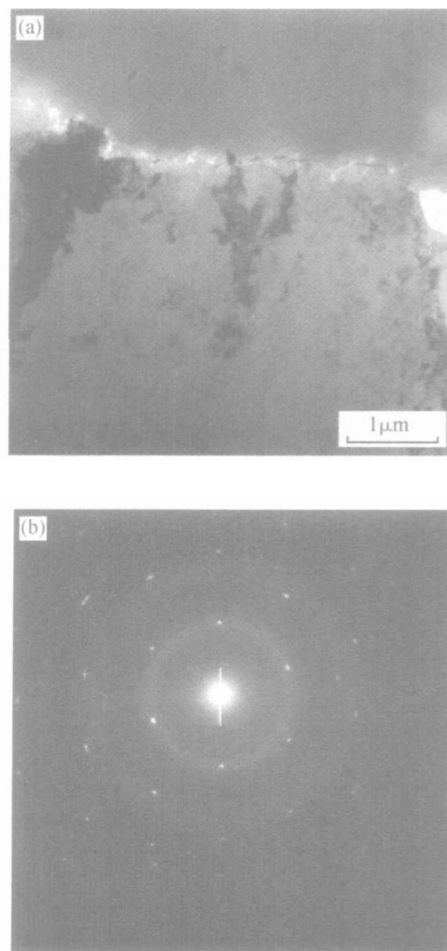


图 4 (a) Ge dots/a-Si 样品 MILC 处理后非晶区与横向诱导结晶区的 TEM 平面明场像 MILC 区中柱状晶粒大小约为 4 ~ 5 μm ; (b) 对应于该样品区域的电子衍射花样

Fig. 4 (a) Planar bright field TEM image of MILC and a-Si combined region. The diameters of Si grains are about 4 μm ; (b) SAED of the combined region

Si 是典型的非晶膜。而 Ge-Ge 峰的位置与峰形说明沉积的 Ge 点已经晶化。此外,在 MIC 与 MILC 区域能观察到在 520 cm^{-1} 处的明锐的 Si-Si 峰和 299 cm^{-1} 处的 Ge-Ge 峰。520 cm^{-1} 处 Si-Si 峰的半峰宽(FWHM)约为 6.5 cm^{-1} ,稍大于单晶 Si 的 Si-Si 峰的半峰宽(4 ~ 5 cm^{-1}),这表明经过退火 a-Si 已经被很好地晶化。值得一提的是 Ge-Ge 峰的位置向高频方向发生了移动(蓝移),这表明 Ge 点的应力状态发生了一些变化,可归结为由于 Si, Ge 之间晶格常数的不匹配(相差 4.2%)所导致的 Ge 点在横向上的压应力^[17]。这点也明显地揭示了经过退火后形成了晶态 Si 与 Ge 点之间的很好的界面。相比于 Si-Si 峰与 Ge-Ge 峰而言,410 cm^{-1} 处的 Si-Ge 峰几乎看不到,这表明经过 MILC 工艺处理之后 Si-Ge 合金化是非常轻微的,这一现象与 Kanno 等人的观察结果是一致的^[16]。图 5(b)是单一 a-Si 系统经过 MILC

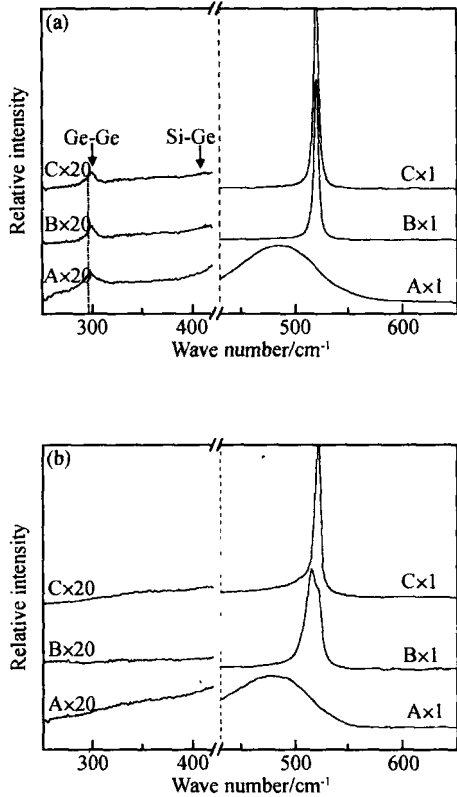


图 5 (a)三周期 Ge dots/a-Si 样品 MILC 处理后的三个区域：非晶区域(A)，诱导结晶区(B)和横向诱导结晶区(C)的显微喇曼谱；(b)单一 a-Si 样品三个区域的显微喇曼谱。样品的退火温度均为 550 °C，时间 16h

Fig.5 (a) Micro Raman spectra obtained in amorphous region (A), MIC region (B), and MILC region (C) in three periods Ge/a-Si quantum dots structure after annealing at 550 °C for 16h (b) Micro Raman spectra of three different regions in unitary Si system

处理后的喇曼谱。在这里 a-Si 的沉积条件与前面提到的多周期的样品中 a-Si 的沉积条件是一样的，而且为了具有一定的可比性，设计的 a-Si 的厚度和三周期 Ge dots/a-Si 样品中 a-Si 层的总厚度一致。在这幅谱中可以发现区域 A 同样在 480cm^{-1} 附近显示出了宽化的 a-Si 峰。而且区域 B (MIC) 和区域 C (MILC) 在 520cm^{-1} 处也出现了明锐的晶态 Si 的横向光学声子峰。对比图 5(a) 和 (b)，可以看到图 5(a) 中 520cm^{-1} 处的 Si 的横向光学声子峰相比于 (b) 图中的 Si 的横向光学声子峰对称性要高，并且 (b) 图中 520cm^{-1} 处的 Si 的横向光学声子峰的半峰宽较宽，约为 8cm^{-1} ，这可以解释为 Ge 的加入提高了 a-Si 的结晶质量^[17]。图 5 (b) 中峰的不对称来自于 520cm^{-1} 附近小的“肩膀”，有研究表明这是由于在诱导结晶区中结晶不完全，剩余未晶化的 a-Si 引起多晶硅局部应变所导致的峰的分裂^[18]。

4 结论

结合低压化学气相沉积和 Ni 基金属诱导结晶法成功地制备出了高质量的 Ge-dots/Si 多层异质结构。晶化后的 Si 在沿着 MILC 方向上的晶粒被拉长，具有 (110) 择优取向，同时其中没有发现在 Si-Ge 合金诱导中常见的枝状生长。此外，Ge 点中应力状态的变化表明在 MILC 处理后晶态 Si 与 Ge 点间的界面质量依然保持得很好。

参考文献

- [1] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001, 413: 597
- [2] Rogalski A. Quantum well photoconductors in infrared detector technology. *J Appl Phys*, 2003, 93(8): 4355
- [3] Shi Y, Saito K, Ishikuro H, et al. Effects of traps on charge storage characteristics in metal oxide semiconductor memory structures based on silicon nanocrystals. *J Appl Phys*, 1998, 84(4): 2358
- [4] Li Q M, Jiang Y B, Xu H F, et al. Heteroepitaxy of high-quality Ge on Si by nanoscale Ge seeds grown through a thin layer of SiO₂. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 1928
- [5] Baron T, Pelissier B, Mazon F, et al. Chemical vapor deposition of Ge nanocrystals on SiO₂. *Appl Phys Lett*, 2004, 83: 1444
- [6] Yan B, Shi Y, Pu L, et al. High-density Ge dots grown on Si substrate by modified S-K method. *Proceeding of 7th International Conference on Solid-State and Integrated Circuits Technology*, 2004, 2: 902
- [7] Joshi A R, Krishnamohan T, Saraswat K C. A model for crystal growth during metal induced lateral crystallization of amorphous silicon. *J Appl Phys*, 2003, 93: 175
- [8] Wong M, Jin Z H, Bhat G A, et al. Characterization of the MIC/MILC interface and its effects on the performance of MILC thin-film transistors. *IEEE Trans Electron Devices*, 2000, 47: 1061
- [9] Chan V W C, Chan P C H, Chan M. Three-dimensional CMOS SOI integrated circuit using high-temperature metal-induced lateral crystallization. *IEEE Trans Electron Devices*, 2001, 48: 1394
- [10] Wang M X, Meng Z G, Zohar Y, et al. Metal-induced laterally crystallized polycrystalline silicon for integrated sensor applications. *IEEE Trans Electron Devices*, 2001, 48: 794
- [11] Liu Chuanzhen, Yang Bailiang, Yuan Jianfeng, et al. Preparation and characterization of polycrystalline Si films obtained by metal induced crystallization at low temperature. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(1): 61 (in Chinese) [刘传珍, 杨柏梁, 袁剑峰, 等. 金属诱导法低温多晶硅薄膜的制备与研究. *半导体学报*, 2001, 22(1): 61]
- [12] Duan Peng, Qu Xiping, Liu Ping, et al. Ni induced crystallization of amorphous SiGe. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(11): 1453 (in Chinese) [段鹏, 屈新萍, 刘萍, 等. Ni 诱导非晶 SiGe 薄膜结晶. *半导体学报*, 2004, 25(11): 1453]

- [13] Kanno H, Kenjo A, Sadoh T, et al. Ge-enhanced MILC velocity in a-Ge/a-Si/SiO₂ layered structure. *Mater Sci Semicond Process*, 2005, 8:83
- [14] Kanno H, Kenjo A, Sadoh T, et al. Modified metal-induced lateral crystallization using amorphous Ge/Si layered structure. *Appl Phys Lett*, 2004, 85:899
- [15] Yang Z, Shi Y, Liu J L, et al. Optical properties of Ge/Si quantum dot superlattices. *Mater Lett*, 2004, 58:3765
- [16] Kanno H, Tsunoda I, Kenjo A, et al. Ge-fraction-dependent metal-induced lateral crystallization of amorphous-Si_{1-x}Ge_x (0 < x < 1) on SiO₂. *Appl Phys Lett*, 2003, 82:2148
- [17] Hwang J D, Chang J Y, Chen G J. Two-step annealing for nickel-induced crystallization of amorphous silicon films. *J Electrochem Soc*, 2005, 152:G487
- [18] Kuo Y, Koziowski P M. Polycrystalline silicon formation by pulsed rapid thermal annealing of amorphous silicon. *Appl Phys Lett*, 1996, 69:1092

Characteristics of Ge-Dots/Si Multilayered Structure Fabricated by Ni-Based Metal Induced Lateral Crystallization*

Yan Bo[†], Zhang Kuangji, Shi Yi, Pu Lin, Han Ping, Zhang Rong, and Zheng Youdou

(Key Laboratory of Photonic and Electronic Materials, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: We report a novel method for obtaining high-density Ge-dots/Si multilayered structures by combining low-pressure chemical vapor deposition and metal-induced lateral crystallization. High density self-assembled Ge-dots/a-Si multilayered structures are first deposited on SiO₂/Si (100) substrates using low-pressure chemical vapor deposition, and then a-Si layers are crystallized by low-temperature (below 550 °C) Ni-based metal-induced lateral crystallization. Optical micrograph, electron microscopy, and micro-Raman spectroscopy observations show that the lateral crystallization Si regions have large leaf-like grains (about 4~5 μm in diameter) elongated along the metal-induced lateral crystallization direction with (110) preference. The strain shift of Ge dots reveals the formation of a high quality interface between the crystallized Si and Ge dots.

Key words: Ge-dots/Si multilayered structure; low-pressure chemical vapor deposition; metal induced lateral crystallization

PACC: 6855; 6630; 0565

Article ID: 0253-4177(2006)04-0712-05

*Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60225014, 60390074 and 60206001), the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2003AA302740) and State Key Development Program for Basic Research of China (No. G2001CB3095)

[†] Corresponding author. Email: borisyan @263. net

Received 8 October 2005, revised manuscript received 7 December 2005

© 2006 Chinese Institute of Electronics