

Ge/Si(001) 多层纳米岛材料的快速热退火特性*

时文华[†] 罗丽萍 赵 雷 左玉华 王启明

(中国科学院半导体研究所 集成光电子国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 通过 X 射线双晶衍射、光致发光谱等手段, 系统研究了 Ge/Si(001) 多层纳米岛材料的快速热退火特性. 研究表明: 退火过程中纳米岛区的 Ge/Si 原子互扩散作用比浸润层区强烈; 并且随着退火时间增加, 这种互扩散作用加大, 晶体质量下降, 影响材料性能. 而在 800°C 退火 12s, 材料保持了较小的 Ge/Si 原子互扩散水平和较高的晶体质量, 并且经硼离子注入后的样品在这一条件退火后, 超过 50% 的杂质原子可被激活.

关键词: Si; Ge; 纳米岛; 退火; 离子注入

PACC: 8140

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0136-04

1 引言

近年来, Si 衬底上由 SK 模式自组织生长的 Ge 纳米岛材料, 由于具有与硅基工艺兼容的巨大优势以及三维尺寸限制效应带来的新颖光学、电学特性, 很可能成为未来纳电子、光子器件的基础材料, 应用前景广阔. 目前相当部分工作已经投入到对 Ge 岛演化以及与岛相关的光学电学特性方面的研究^[1,2], 并且基于 Ge/Si 纳米岛材料的光探测器^[3]等器件已经研制成功. 器件的制作通常包括一系列高温过程, 特别是离子注入后的杂质激活, 退火温度往往需要超过 1000°C, 所以研究 Ge/Si 纳米岛材料的热稳定性就显得比较重要. 低温光荧光实验表明材料经过高温退火后, 与 Ge 纳米岛相关的发光峰将蓝移并且变窄^[4]. 这说明高温过程会发生 Ge/Si 原子互扩散并且 Ge 纳米岛的尺寸将变得均匀. 前者对于某些应用, 特别对于硅基长波长光电探测来说是很不利的. 本文以离子注入后杂质激活的需要为出发点, 采用 DCXRD、光荧光谱等手段研究了 Ge/Si(001) 多层纳米岛材料的快速热退火特性, 并试图在提高杂质激活水平与保持材料性能这两者之间找到平衡点.

2 实验

Ge/Si(001) 多层纳米岛材料的生长在国产超高真空化学气相外延(UHV-CVD)设备上进行. 气

源为高纯乙硅烷和锗烷, 生长室背景真空度为 2×10^{-7} Pa, 生长室装备了一台差分高能电子衍射系统, 可以在外延时对材料表面进行实时监控. Ge/Si(001) 多层纳米岛材料的生长经历以下过程: p^+ -Si(001) 衬底先进行异位化学清洗, 送入生长室后在 930°C 下脱氧, 接着降温至 750°C 生长 250nm 厚的 Si 缓冲层, 然后降温至 620°C 生长 8 个单原子层 (ML) Ge 和 50nm Si 间隔层, 这种结构重复生长 10 次, 最后以 Ge 层中止.

对生长完的部分材料进行硼离子注入, 注入能量为 80keV, 剂量为 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 然后在 800°C 快速退火 12s. 另外部分材料分成 3 份, 直接在 800°C 下分别快速退火 12, 60, 180s. 以上所有退火均在氮气保护下进行.

3 结果与讨论

图 1 为原位生长材料的最顶层纳米岛的原子力照片, Ge 纳米岛均匀性较好, 呈圆顶形, 平均底宽 150nm, 高 17nm, 密度为 $2.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. 在高温退火过程中, Ge 和 Si 原子可能互相扩散, 甚至 Ge 层发生弛豫, 引入位错, 这样 Ge 纳米岛的形貌必然发生变化. 然而我们通过对退火后的样品表面进行原子力显微观察, 却发现表面 Ge 纳米岛的形貌改变不大. 根据 Liao 等人^[5,6] 的 TEM 观察结果, 经过高温退火后, 表面 Ge 纳米岛形貌确实改变很小, 但是内部纳米岛的形貌和组分会有一定改变. 考虑到这种改变必然会在样品的 DCXRD 曲线中有所反

* 国家自然科学基金重点资助项目(批准号:60336010,90401001)

[†] 通信作者. Email: whshi@red.semi.ac.cn

2005-11-17 收到

映,我们对样品进行了 DCXRD 测试.

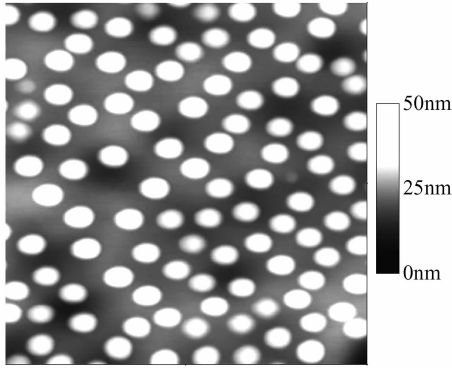


图1 原位生长材料的最顶层纳米岛的原子力照片

Fig.1 AFM image of the top Ge nano-island of the as-grown sample

为简化分析,可以把 Ge/Si(001)多层纳米岛材料当作不太“理想”的多层量子阱,在与生长方向垂直的平面内,其周期值(Δ)存在起伏;同样在这一平面内,由于应变层 Ge 分布不均,相对于衬底,一个周期内沿生长方向上的平均应变($\langle\epsilon^\perp\rangle$)分布也不一致.假设在这一平面内, Δ 和 $\langle\epsilon^\perp\rangle$ 的值都遵循正态分布,标准偏差分别为 σ_Δ 和 $\sigma_{\langle\epsilon^\perp\rangle}$,根据我们基于 X 射线运动学理论的分析所得^[6]:各级卫星峰之间宽度增加与周期起伏($\frac{\sigma_\Delta}{\Delta_0}$)密切相关,而在忽略位错等其他卫星峰加宽机制的前提下,零级峰的宽度与应变层起伏(平均应变起伏 $\frac{\sigma_{\langle\epsilon^\perp\rangle}}{\langle\epsilon^\perp\rangle_0}$)关系密切.

$$w_n = w_0 + \sqrt{\ln 2} \times \Delta\theta_M \times \frac{\sigma_\Delta}{\Delta_0} \times n \quad (1)$$

$$\frac{\sigma_{\langle\epsilon^\perp\rangle}}{\langle\epsilon^\perp\rangle_0} \approx \frac{w_0}{\Delta\theta_B} \times 0.6 \quad (2)$$

方程(1)和(2)定量地给出了这种联系.这里 w_n 指第 n 级卫星峰的半高宽, w_0 指零级卫星峰的半高宽, $\Delta\theta_B$ 指零级峰与衬底峰衍射角之差, $\Delta\theta_M$ 为各级卫星峰峰值之间的角间距.

图2为不同条件退火后样品的 DCXRD 曲线.我们发现,随着退火时间的增加,样品衍射曲线中卫星峰的数目有减少的趋势,并且各级卫星峰的展宽程度在增加.说明样品的晶体质量有下降趋势,特别是退火 180s 的样品,晶体质量下降比较明显.根据(1)式对各样品的“量子阱”周期起伏程度($\frac{\sigma_\Delta}{\Delta_0}$)进行估算,表1给出了估算结果.很明显,随着退火时间增加,“量子阱”周期起伏变大.这说明在退火过程中 Ge 和 Si 原子发生了互扩散作用,并且这种作用随着退火时间增加而增强,导致组成“量子阱”的各层材料界限不清晰,也即“量子阱”的周期起伏变大,晶

体质量下降.

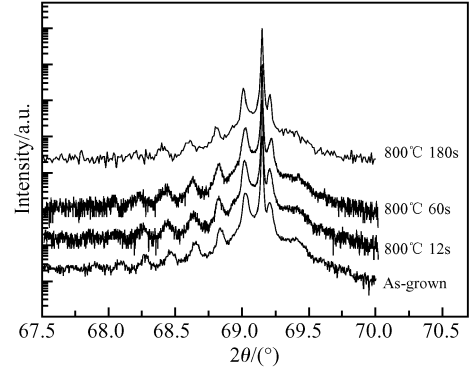


图2 不同退火条件后样品的 DCXRD 衍射曲线

Fig.2 DCXRD patterns of the samples annealed in different conditions

表1 样品周期起伏程度与退火条件的关系

Table 1 Relationship between σ_Δ/Δ_0 and annealing conditions

退火条件	As-grown	800°C, 12s	800°C, 60s	800°C, 180s
周期起伏($\frac{\sigma_\Delta}{\Delta_0}$)	21.2%	33.0%	40.1%	48.1%

另外我们发现,退火后各个样品的零级峰宽度均有不同程度的减小.特别对于 800°C 退火 180s 的样品,零级峰宽度变小很明显.根据前面的理论分析,这与应变层 Ge 的起伏程度(应力起伏 $\frac{\sigma_{\langle\epsilon^\perp\rangle}}{\langle\epsilon^\perp\rangle_0}$)关系密切.对于 Ge/Si(001)多层纳米岛材料,应变层 Ge 已经发生三维生长,形成岛状结构,因此其存在很大起伏.根据(2)式,未退火样品其应变层起伏程度为 21%,而经过 800°C 退火 180s 后变为 13%.因此,退火过程中的 Ge/Si 原子互扩散作用,在纳米岛区比在浸润层区强烈,使退火后样品的应变层(应力)起伏变小,反映到 DCXRD 曲线上即为零级峰变窄.这种退火过程中在岛区的强烈原子互扩散作用,最终可能导致纳米岛结构的消失,影响材料性能.

综合对各样品的 DCXRD 曲线分析可知:样品经过 800°C 退火 12s 后,其衍射曲线与原样品相比变化不大,这说明材料中界面的起伏程度以及岛结构的扩散均较小,材料所受退火的影响较小.

图3给出了不同条件退火后样品的光致发光谱,实验在常温下进行,激发光源采用 532nm 半导体激光器,荧光信号由液氮冷却的 InGaAs 探测器阵列接收.图中 1500nm 附近的信号来自 Ge 纳米岛.结果显示,在 800°C 退火 12s 后,样品的发光特性没有太大变化;而在同样温度退火 60s 后,样品发光峰强度明显减弱,退火对其影响已经比较明显.与

DCXRD 结果相一致.

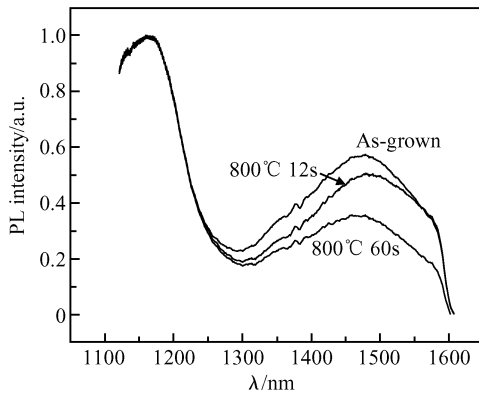


图 3 不同样品的常温光致发光谱

Fig.3 PL spectra of the samples annealed in different conditions

图 4 给出了离子注入后的样品经过 800°C 12s 退火后硼原子的激活情况. 结果显示, 超过 50% 的原子已经被激活. 进一步实验表明, 如果小幅提高退

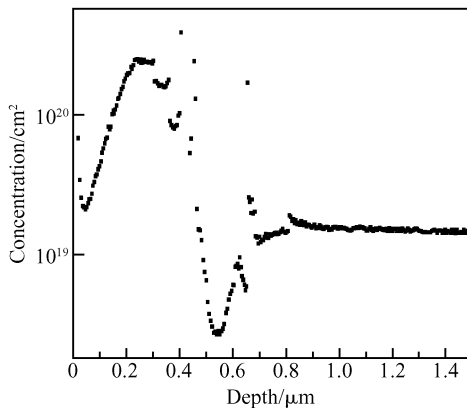


图 4 样品经离子注入、退火后的电化学 C-V 结果

Fig.4 Electrochemistry C-V result after ion implanting and annealing

火温度(1000°C 以下)或者增加退火时间(1min 以内), 杂质激活水平没有明显提高. 所以在 800°C 下退火 12s, 既能较好地保持材料性能, 同时也达到了一定的杂质激活水平.

4 结论

本文研究了 Ge/Si(001) 多层纳米岛材料的高温快速热退火特性. DCXRD、光荧光谱研究表明, 退火过程中纳米岛区的 Ge/Si 原子互扩散作用比浸润层区强烈; 并且随着退火时间增加, 这种互扩散作用加大, 晶体质量下降, 影响材料性能. 我们发现, 硼注入后的样品在 800°C 退火 12s, 有超过 50% 的硼原子被激活, 同时材料保持了较小的 Ge/Si 原子互扩散水平和较高的晶体质量, 材料的性能受到高温退火的影响较小.

参考文献

- [1] Drucker J. Self-assembling Ge(Si)/Si(100) quantum dots. IEEE J Quantum Electron, 2002, 38(8): 975
- [2] Shi Wenhua, Li Chuanbo, Wang Qiming. Progress of research on the growth of Ge/Si quantum dot. Semiconductor Optoelectronics, 2004, 25(4): 247
- [3] Li C B, Mao R W, Zuo Y H, et al. 1.55μm Ge islands resonant-cavity-enhanced detector with high-reflectivity bottom mirror. Appl Phys Lett, 2004, 85(14): 2697
- [4] Wan J, Luo Y H, Jiang Z M, et al. Ge/Si interdiffusion in the GeSi dots and wetting layers. J Appl Phys, 2001, 90(8): 4290
- [5] Liao X Z, Zou J, Cockayne D J H, et al. Annealing effects on the microstructure of Ge/Si(001) quantum dots. Appl Phys Lett, 2001, 79(9): 1258
- [6] Pan Z, Wang Y T, Zhang Y, et al. Investigation of periodicity fluctuations in strained (GaNAs)₁(GaAs)_m superlattices by the kinematical simulation of X-ray diffraction. Appl Phys Lett, 1999, 75(2): 223

Rapid Thermal Annealing Characteristics of the Ge/Si(001) Nano-Island Multilayer*

Shi Wenhua[†], Luo Liping, Zhao Lei, Zuo Yuhua, and Wang Qiming

(*State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

Abstract: The rapid thermal annealing characteristics of the Ge/Si(001) multilayer nano-islands material are investigated by X-ray diffraction and photoluminescence measurements. It is found that the thermal activated Ge/Si atom interdiffusion in nano-island region is much stronger than that in wetting layer. And the interdiffusion becomes stronger; the crystal quality begins deteriorating when the annealing time is larger. If the material is annealed at 800°C for about 10s, Ge/Si atom interdiffusion is relatively small and the crystal quality keeps good. Meanwhile, it can activate over 50% of the impurities which are implanted by ion beams.

Key words: Si; Ge; nano-island; annealing; ion implant

PACC: 8140

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0136-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60336010, 90401001)

[†] Corresponding author. Email: whshi@red.semi.ac.cn

Received 17 November 2005