

高剂量 Ge 离子注入直接形成 nc-Ge 的研究*

曾颖秋¹ 卢铁城¹ 沈丽如² 李恒¹ 杨经国¹ 邹萍³ 林理彬¹

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

(2 核工业西南物理研究院, 成都 610041)

(3 四川大学分析测试中心, 成都 610064)

摘要: 报道了分别采用剂量为 1×10^{16} , 1×10^{17} , 5×10^{17} 和 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 的高剂量 Ge 离子注入, 不需退火即可在 SiO_2 中直接形成 Ge 纳米晶的新现象。采用掠入射 X 射线衍射和激光喇曼谱等实验手段对样品进行了物相分析。结果表明, 高剂量 Ge 离子注入可在 SiO_2 薄膜中直接形成 Ge 纳米晶(nc-Ge); 非晶态 Ge 向晶态 Ge 发生相变的阈值剂量约为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 离子注入直接形成的 nc-Ge 内部具有较大压应力, 随着注入剂量的提高, nc-Ge 的尺寸和含量均有提高。对纳米晶形成机理的研究认为, 在 Ge 离子注入剂量达到阈值, 此时膜中 Ge 非晶态团簇浓度达到饱和甚至过饱和, 新入射的 Ge 离子把动能传递给膜中的非晶态 Ge 原子, 使其部分析出并团聚形成能量最低且最稳定的 Ge 纳米晶态。

关键词: Ge 纳米晶; 离子注入; 非晶态-晶态相变

PACC: 6470; 7830; 6110M

中图分类号: TN 304. 11; O 491. 4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)04-0419-05

1 引言

由于体 Ge 和体 Si 是间接带隙半导体, 它们的光致发光效率很低且为非可见光, 所以很长时间以来, 使 Si 基光电子学的研究与应用受到限制。上世纪八十年代末和九十年代初, 人们发现纳米尺度的晶体 Ge 和 Si 可发出很强的可见光^[1~5], 这一重要发现使得 Si 基集成光电子器件成为可能, 并有望用于光数据存储器、激光器和光通信等领域, 因此十多年来一直成为人们研究的热点。

迄今为止, 在有关嵌入 SiO_2 膜中 Ge 纳米晶(nc-Ge)制备方法(如离子注入法、磁控射频溅射法、化学气相沉积法等)的报道中, 都认为需经过 400℃以上温度的退火才可形成 Ge 纳米晶^[6~11], 在退火中非晶态 Ge 原子获得迁移能, 实现 Ge 原子的重新排列从而形成 nc-Ge。但遗憾的是, 对离子注入方法来说, 当前研究中离子注入剂量一般不高, 低于 $1 \times$

10^{17} cm^{-2} , 使得纳米晶浓度过低, 光致发光强度不高。另外, 高剂量注入极端条件下产生的新现象和新物性还不清楚, 有待于进一步开展研究。本文报道了只要提高 Ge 离子注入量, 无需退火就能形成 nc-Ge 的新现象, 并且对 Ge 由非晶态向晶态转变的机理进行了实验研究和讨论。

2 实验

实验中采用 $\langle 111 \rangle$ 晶向、厚度为 0.5mm 的 p-Si 片作衬底, 在 1180℃下, 采用常规的干-湿-干热氧化方法氧化, 形成厚约 500nm 的非晶态 SiO_2 膜。用 JZD-800 多功能离子注入机以 40keV 能量注入 SiO_2 膜, Ge^+ 和 Ge^{2+} 的比例是 6:4。实验中采用脉冲式注入, 注入时间和注入间隔均为 300s, 且将样品置于通有冷却水的铜板上, 以保持 Si 基体温度低于 250℃。4 个样品的 Ge 离子注入剂量分别为 1×10^{16} , 1×10^{17} , 5×10^{17} 和 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 剂量率保持

* 国家自然科学基金(批准号: 60088012), 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(批准号: 10376020)资助项目

曾颖秋 男, 1976 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。

$6.944 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. 用 PHILIPS X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪对 4 个样品进行掠入射 X 射线衍射(GIXRD)实验, 仪器功率 $40\text{kV} \times 30\text{mA}$, 掠入射角 0.5° , 使用 $\text{CuK}\alpha(0.15405\text{nm})$ X 射线, 步长为 0.06° , 扫描速度为 $0.2^\circ/\text{s}$. 采用英国 RENISHAW 公司 RM 2000 显微共焦激光喇曼谱仪(LRS)进行物相分析, 用 514.5nm 的 Ar^+ 激光作为喇曼谱的激发光源, 60s 扫描一次, 每个样品扫描 6 次, 激发功率为 4.6mW .

3 结果及分析

3.1 掠入射 X 射线衍射分析

为了检验 SiO_2 膜中是否含有 nc-Ge 及分析 nc-Ge 的物相结构, 对四个不同剂量的样品测量了 GIXRD 谱, 如图 1 所示. 图 1 曲线 a 中没有观察到晶态峰, 而曲线 b 显示在 26.1° 衍射角出现晶态小峰. 特别是在 $40^\circ \sim 60^\circ$ 之间出现的 Ge 的非晶态漫散射峰, 相对于曲线 a 的对应峰高度增加, 而且在 58.5° 衍射角出现一个小的晶态峰, 形成了 Ge 的非

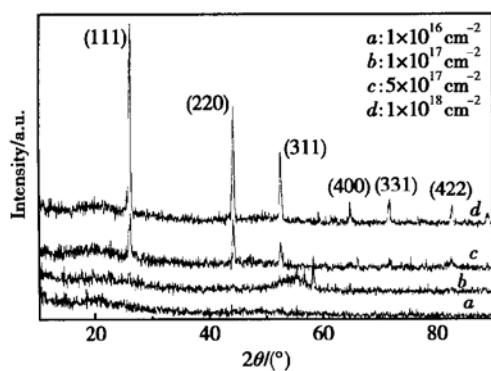


图 1 不同剂量 Ge 离子注入样品的 GIXRD 图

Fig. 1 GIXRD spectra of different dose Ge ion implanted samples

晶峰和晶态峰相叠加的复合峰, 表明在此剂量下开始出现了由 Ge 的非晶态向晶态的相变. 图 1 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° , 82.9° 出现晶态峰, 从晶体粉末衍射卡片(JCPDS)可查明为晶态 Ge 的一套 XRD 峰. 图 1 曲线 d 中 Ge 的晶态峰进一步增强. 从图 1 可知, 曲线 a 中无晶态峰出现, 这与其他文献^[8,9]的实验结果一致. 即在低剂量下, 不经过退火无明显的晶态 Ge 生成; 图 1 曲线 b 中晶态与非晶态复合峰的

出现, 说明 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 附近的剂量是非晶态 Ge 向晶态 Ge 发生明显相变的阈值剂量. 随着注入剂量进一步增加, Ge 原子排列有序化的程度提高, 且有 Ge 晶粒开始少量析出; 图 1 曲线 c 中一套晶态 Ge 的 XRD 峰的出现, 表明注入剂量为 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, Ge 晶粒已大量析出. 图 1 曲线 d 中出现了很强的 Ge 晶态峰, 表明更多的晶态 Ge 形成. GIXRD 测试结果表明在高剂量 Ge 离子注入下, 不需退火可直接形成 Ge 晶体.

为了考察离子注入直接形成的 nc-Ge 的尺寸大小与注入剂量的关系, 我们从 XRD 谱上的晶态 Ge 的衍射峰的半高宽出发, 利用雪莱公式^[12]估算了 Ge 晶粒的尺寸.

$$d_s = k\lambda/\beta\cos\theta$$

式中 k 为与形状有关的常数, 取 $k = 0.9$; λ 为 $\text{CuK}\alpha$ 射线波长(0.15405nm); β 为半高宽; θ 为 XRD 谱中晶态峰的衍射角值的一半. 计算结果如表 1 所示.

表 1 不同剂量 Ge 离子注入制备的 nc-Ge 的尺寸分布

Table 1 Size distribution of nc-Ge fabricated by Ge ions implantation with different fluence

Ge 离子剂量/ cm^{-2}	1×10^{17}	5×10^{17}	1×10^{18}
Ge(111) 晶面衍射峰半高宽/($^\circ$)	0.67857	0.44898	0.36735
晶粒尺寸/nm	12	18	22

从表 1 可知, 高剂量 Ge 离子注入直接形成的晶态 Ge 确实以 nc-Ge 的形式存在. 当注入剂量在阈值剂量以上时, 随着剂量增加, nc-Ge 的尺寸增大. 本实验中得到的 nc-Ge 的尺寸比一般报道的(一般小于 15nm)偏大, 可能是因为其他作者的实验样品中 Ge 的含量较我们的要低得多^[8,9]. 而且由于辐射增强扩散效应, 辐照后的退火会大大加剧 Ge 原子扩散, 降低 Ge 的浓度, 这会限制 nc-Ge 的尺寸. 同时退火过程中 Si 原子会从氧化锗中夺取氧原子, 形成镶嵌 Ge 晶粒的稳定的 SiO_2 . 由于 Ge 在 SiO_2 中的扩散系数很小, 难以穿过这层 SiO_2 扩散到层内的 Ge 晶粒周围, 使得被镶嵌的 Ge 晶粒难以继续增大^[6]. 而高剂量 Ge 离子注入直接形成的 nc-Ge 的周围不会形成稳定的 SiO_2 , 从而不存在此限制. 由于 Ge 离子的辐照同时会使 Ge 晶体向非晶转化, 且有可能使过大的 Ge 晶粒分裂, 从而在剂量达到 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, nc-Ge 的尺寸达到 18nm 时, 再提高剂量, 尺寸增长速度会减慢.

表 2 不同剂量 Ge 离子注入制备的 nc-Ge 的晶面间距

Table 2 Interplanar spacing of nc-Ge fabricated by Ge ions implantation with different fluence

晶面指数		(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	(422)
体 Ge 不同晶面的晶面间距/nm		0.3266	0.2000	0.1706	0.1414	0.1298	0.11547
不同剂量 Ge 离子注入形成 nc-Ge 的晶面间距/nm	$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	0.339644	/	/	/	/	/
	$5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	0.341268	0.204924	0.174064	0.144918	0.131467	0.116380
	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$	0.340290	0.204758	0.173832	0.143558	0.131406	0.116775

在我们的 XRD 实验中, 还观察到 Ge 晶态峰的衍射角一般随 Ge 晶粒尺寸减小而向小角度漂移, 根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$, 计算得到 nc-Ge 的晶面间距基本上随其尺寸减小而增大, 如表 2 所示。由表 2 可知, nc-Ge 的晶面间距比体 Ge 的大。再应用求应力的平均值公式

$$\delta = z(\Delta d/d)$$

其中 z 为 nc-Ge 的弹性模量; d 为体 Ge 的晶面距; Δd 为 nc-Ge 的晶面距相对于体 Ge 的增量。据上式可知, nc-Ge 的尺寸越小其内应力越大。此内应力是压应力, 因为 Ge 离子以大剂量注入 SiO₂ 膜中会导致生成的 nc-Ge 受到周围 SiO₂ 基体的压应力。同时非晶态 SiO₂ 中最小相邻原子间距为 0.16 nm, 而晶态 Ge 的间距为 0.24 nm, 这种最近邻原子间距的不匹配也会导致 nc-Ge 产生压应力, 类似于应变超晶格结构中外延层和各种衬底之间失配产生应力的情形^[10]。

由以上分析, 我们认为 Ge 不经退火而由非晶态向晶态转变的机理和过程如下: 在 Ge 离子剂量低时, 入射 Ge 离子会与其在膜中的射程末端附近的 Ge 原子, 凝聚成非晶态 Ge 颗粒或非晶态 Ge 原子团簇, 它具有无序结构。随着 Ge 离子剂量的增加, SiO₂ 膜中非晶态 Ge 原子的浓度增大。当剂量增加到 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 附近时, SiO₂ 膜中的非晶态 Ge 原子的浓度在室温下达到饱和甚至过饱和, 此时再注入的 Ge 离子会把其动能传递给其射程末端附近的过饱和非晶态 Ge 团簇, 使其部分 Ge 原子具备迁移运动能, 很容易析出并周期排列形成 nc-Ge, 析出的荷能原子之所以形成 nc-Ge, 是因为周期性排列使得系统能量最低, 且最稳定。当 Ge 离子剂量继续提高时, 会有更多的 Ge 原子析出形成更大尺寸的 nc-Ge, 从而会使 SiO₂ 膜中 nc-Ge 的含量和尺寸逐渐增大。

3.2 激光喇曼谱分析

为了验证 GIXRD 实验结果, 进一步证明高剂

量 Ge 离子注入可以直接形成 nc-Ge 的分析结果, 又对样品进行了 LRS 测试。图 2 是四个不同剂量样品的激光喇曼谱。各个曲线中在 275 cm^{-1} 附近的漫散射峰是非晶态 Ge 的喇曼峰, 300 cm^{-1} 附近的喇曼峰是晶态 Ge 的喇曼峰。图 2 曲线 a 中仅有非晶态 Ge 的漫散射峰, 而无晶态峰出现。图 2 曲线 b 显示 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, 在很强的非晶态漫散射峰旁边的 300 cm^{-1} 附近出现晶态 Ge 的小峰, 390 cm^{-1} 附近出现的小峰可能是 SiGe 合金的喇曼峰。图 2 曲线 c 和 d 显示随着 Ge 离子剂量继续提高, 晶态峰不断增强, 而非晶态 Ge 的喇曼峰相对减弱。

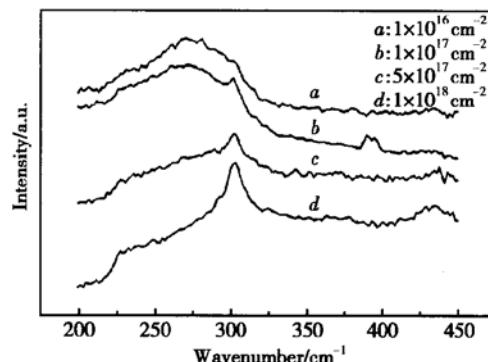


图 2 不同剂量 Ge 离子注入样品的 LRS 图

Fig. 2 LRS of different dose Ge ion implanted samples

从图 2 可知, 曲线 a 中无晶态峰出现, 这与上述 XRD 的实验结果一致。即在低剂量下, 不经过退火无明显的晶态 Ge 生成; 曲线 b 中很强的非晶态峰旁边出现微弱的晶态峰的现象与 XRD 的实验结果一致, 进一步说明 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 附近的剂量是非晶态 Ge 向晶态 Ge 发生明显相变的阈值剂量。在此剂量下 Ge 晶粒开始少量析出。曲线 c 和 d 中较强的 Ge 晶态峰的出现, 表明在大剂量 Ge 离子注入条件下, Ge 晶粒已大量析出。这也证明了在高剂量 Ge 离子注入条件下, 不需退火, 便可直接形成 Ge 晶体。

我们制备的样品未经过退火, Ge 晶粒的尺寸分布较退火的要大, 这会导致晶态喇曼峰的宽

化^[10]. 同时由于 Ge 晶粒中存在着压应力, 也会导致 Ge 晶态喇曼峰的宽化. 如果采用文献[10]的方法, 通过晶态喇曼峰的半高宽计算 Ge 晶粒的尺寸, 计算结果会明显偏小, 但可估算出 Ge 晶粒尺寸的数量级. 采用该方法计算了剂量分别为 1×10^{17} , 5×10^{17} 和 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 三个样品的 Ge 晶粒的尺寸, 其喇曼峰半高宽分别为 15.4, 13.7 和 13.7 cm^{-1} , 对应的晶粒尺寸分别为 5.3, 5.9, 5.9 nm, 远小于 XRD 实验的计算结果, 但可据此判断出 Ge 晶粒的尺寸在纳米量级.

在 $301\sim 303 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现 nc-Ge 的喇曼峰的峰位波数比体 Ge 的峰位(300.5 cm^{-1})波数稍大. 而按照 Campbell 等人^[11]的模型, nc-Ge 的喇曼峰位波数应比体 Ge 的稍小, 出现此反常现象的原因可能是 nc-Ge 内部存在前面所述的压应力, 导致了 nc-Ge 的喇曼峰位向大波数方向漂移^[10], 这与 GIXRD 的测试分析结果也是一致的.

4 结论

本文采用掠入射 X 射线衍射和激光喇曼谱等测试方法, 对 Ge 离子剂量分别为 1×10^{16} , 1×10^{17} , 5×10^{17} 和 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 未退火的嵌有 nc-Ge 的 SiO_2 复合薄膜样品进行了物相分析. 结果表明: (1) 高剂量 Ge 离子注入不经过退火可以直接在 SiO_2 薄膜中形成 nc-Ge; (2) 随着注入剂量的提高, 非晶态 Ge 向晶态 Ge 相变, 在 Ge 离子注入能量为 40 keV 的条件下, 非晶态-晶态相变阈值剂量约为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (3) 剂量越高, nc-Ge 的尺寸越大, 在薄膜中的含量越高; (4) nc-Ge 的形成机理为: 在 Ge 离子注入剂量达到阈值, 此时膜中非晶态团簇浓度达到饱和甚至过饱和, 新入射的 Ge 离子把动能传递给膜中的非晶态 Ge 原子, 部分析出形成能量最低且最稳定的 Ge 纳米晶态.

参考文献

- [1] Takagi H, Ogawa H, Yamazaki Y, et al. Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles. *Appl Phys Lett*, 1990, 56: 2379
- [2] Morisaki H, Hashimoto H, Ping F W, et al. Strong blue light emission from an oxygen-containing Si fine structure. *J Appl Phys*, 1993, 74: 2977
- [3] Min K S, Shcheglov K V, Yang C M, et al. The role of quantum-confined excitons vs defects in the visible luminescence of SiO_2 films containing Ge nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 2511
- [4] Maeda Y. Visible photoluminescence from nanocrystalline Ge embedded in a glassy SiO_2 matrix: Evidence in support of quantum confinement mechanism. *Phys Rev*, 1995, B51: 1658
- [5] Dutta A K. Visible photoluminescence from Ge nanocrystal embedded into a SiO_2 matrix fabricated by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 1189
- [6] He Zhenhong, Chen Kunji, Feng Duan. Preparation of nc-Ge embedded in SiO_2 matrix and observation of visible photoluminescence. *Acta Physica Sinica*, 1997, 46(6): 1153 (in Chinese) [贺振宏, 陈坤基, 冯端. 嵌埋在 SiO_2 基质中的 nc-Ge 的制备及其发光现象. 物理学报, 1997, 46(6): 1153]
- [7] 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]
- [8] 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
- [9] Wu X L, Gao T, Siu G G, et al. Defect-related infrared photoluminescence in Ge^+ -implanted SiO_2 films. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(17): 2420
- [10] Fujii M, Hayashi S, Yamamoto K. Growth of Ge microcrystals in SiO_2 thin film matrices: a Raman and electron microscopic study. *Jpn J Appl Phys Lett*, 1991, 30: 687
- [11] Campbell I H, Fauchet P M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Commun*, 1986, 58: 739
- [12] Chen F S. Analytical instruments and their applications (I). Chengdu: Sichuan Press of Science and Technology, 1988 [陈复生主编. 精密分析仪器及应用(上册). 成都: 四川科学技术出版社, 1988]

[1] Takagi H, Ogawa H, Yamazaki Y, et al. Quantum size effects

Study on Nanocrystalline Ge Formed Directly by High Dose Ge Ion Implantation^{*}

Zeng Yingqiu¹, Lu Tiecheng¹, Shen Liru², Li Heng¹, Yang Jingguo¹, Zou Ping³ and Lin Libin¹

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

(2 Southwest Institute of Physics, Chengdu 610041, China)

(3 Analytic and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: The novel phenomena of the nanocrystalline Ge (nc-Ge) directly prepared with high dose Ge ion implantation of 1×10^{16} , 1×10^{17} , 5×10^{17} , and $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ respectively and without the subsequent annealing are presented. The specimens are measured by means of GIXRD and LRS. The results show that the nc-Ge, which possess strong compressive press, can be fabricated when the implanting dose of Ge ions is over the threshold dose $\sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. With increasing dose, the content and size of nc-Ge increase. The nc-Ge formation mechanism may be deduced that a part of the amorphous Ge clusters under saturation (even over-saturation) concentration obtains energy from new incident Ge ions and are separated out and aggregated to nc-Ge of the lowest system energy and the highest stability when the threshold dose is reached. Meanwhile, amorphism-crystal transition emerges.

Key words: nanocrystalline Ge; ion implantation; amorphism-crystal transition

PACC: 6470; 7830; 6110M

Article ID: 0253-4177(2004)04-0419-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No: 60088012) and NSAF of NSFC-CAEP(No. 10376020)

Zeng Yingqiu male, was born in 1976, graduate student. His research interests are the preparation and physical properties of semiconductor nanocrystal.

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