

在 Si 衬底上自组装生长 Ge 量子点研究进展*

黄昌俊 王启明[†]

(中国科学院半导体研究所 集成光电国家重点联合实验室 北京 100083)

摘要 在 Si 衬底上自组装生长纳米尺度的 Ge 量子点,由于三维量子限制效应的贡献,能够在能带结构上对 Si、Ge 天然材料的间接带特性实施准直接带结构的改性,使激子行为和带间复合跃迁得到大幅度增强,同时 Ge 量子点的可控有序相关排列还有助于发展新一代的 Si 基电子波量子器件.文章回顾了自 20 世纪 80 年代末至今 Ge/Si 量子点生长研究的重要进展,对其潜在的重要应用作出了评述.结合作者自己的研究结果,着重介绍了 Ge 量子点的生长动力学及其形态的演变过程,指出自组装生长的 Ge/Si 量子点属 II 型能带结构,其发光效率比一维量子阱有很大增强.探讨了用模板衬底实现对 Ge 量子点尺寸和分布的有序可控生长方法与途径.

关键词 量子点, Si 基光电子学, 自组装纳米结构

Research progress of self-assembled Ge quantum dots on a Si substrate

HUANG Chang-Jun WANG Qi-Ming[†]

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

Abstract Indirect energy band structure can be transformed to a direct structure in nano-scale Ge quantum dots materials self-assembled on a Si substrate, as a result of the three dimensional quantum confinement effect. Enhancement of the exciton behavior and radiative transition via the energy band gap present a possible way for development of effective Si-based active photonic devices and the realization of ordered and uniform Ge quantum dot arrays. Their controllable fabrication, will be helpful for the development of a new generation of Si-based electron-wave quantum devices. A review is presented on the recent development of self-assembled Ge/Si quantum dots and possible wide applications. With reference for our recent research results, emphasis is given to the morphological evolution of Ge grown on a Si (001) substrate and their dynamical process, derivation of the type-II energy band diagram of Ge/Si quantum dots through photo-luminescence studies, and our efforts to fabricate ordered and uniform Ge/Si quantum dot arrays with a Si pattern substrate.

Key words Ge quantum dots, Si-based optoelectronics, self-assembled nanostructure

1 简介

近半个世纪以来,随着集成电路的发展, Si 器件工艺已获得惊人的成绩, Si 微电子芯片已经形成了巨大的规模产业,加之地球上 Si 材料的蕴藏极为丰富,高质量的 Si 单晶片价格已相当低廉, Si 基电子产业已成为当今信息产业的主导,成为信息化社会的重大支柱.随着器件集成度的增加,电子回路的分布参数的延迟效应将限制微电子系统的响应速度的提高,难以突破纳秒的门槛,电磁辐射的串扰对高

集成度信息系统的运作的可靠性也提出了挑战.用光子作为信息的载体运作于回路可以突破上述限制,并且在回路中引入各种光学非线性技术可在系统中实现光的逻辑处理功能.这对提高系统的响应速率、处理速度和交叉互连密度非常有利.另一方面,随着器件的尺度的减小到纳米量级,和器件中容纳的电子的数目的减少,器件的常规工作方式将受

* 国家自然科学基金重大项目(批准号:69896260);国家重点基础研究发展计划(批准号:G2000036603)资助项目

2003-02-10 收到初稿 2003-05-19 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: qmwang@red.semi.ac.cn

到影响,量子效应将越来越明显.因此,具有纳米尺寸的量子器件将可能成为未来超大规模集成电路的基本元件,在 Si 衬底上使用异质外延技术对材料实现人工改性是解决上述问题的重要途径.而对载流子具有三维限制作用的量子点结构,因其量子尺寸效应带来的光学和电学上的特殊性质,为开发 Si 基材料的光电子和微电子应用提供了可能.

近年来,使用 SiGe/Si 异质结构运用能带工程来实现新的功能器件以弥补 Si 常规器件的不足,引起了人们的极大兴趣^[1,2].一方面,Ge 与 Si 同属 VI 族元素,具有相同的共价键结构,并且能够完全互溶,易于外延生长;另一方面, SiGe 材料在一定的范围内能与 Si 的大规模集成电路的工艺兼容.利用 SiGe 外延材料,一些新的 Si 基器件被开发出来^[3],如 SiGe 异质结双极晶体管(HBT)、高电子迁移率晶体管(HEMT)、SiGe 多量子阱红外探测器、SiGe 共振隧穿二极管(RTD)和负微分电阻场效应晶体管(NERFET)等.其中利用 SiGe HBT 的 BiCMOS 工艺已经进入实用阶段.由于 Ge 与 Si 的晶格常数相差 4.2% 在异质外延 SiGe 应变层时,特别是在高 Ge 组分和高温生长时,常常会遇到表面起伏或岛状生长的情况.这种表面起伏曾被认为是与失配位错一样有害于材料质量,在生长中应该极力避免.但是,自从 1990 年人们用 TEM 证实无位错的 Ge 岛以来^[4],这种通过三维生长方式得到的纳米尺寸的岛状结构,因其尺寸上具有令人惊奇的均匀性,以及可以方便地被用来制作对载流子实现三维限制的量子点,被人称为自组装量子点,并逐渐成为研究热点.

自组装 Ge 量子点因其结构上的三维限制特性,而在光学和电学上表现出特有性质,利用这些性质制作新的功能器件可能在未来微电子和光电子应用中发挥重要作用.诸如,量子点对载流子的三维限制有助于提高激子的束缚能,提高 SiGe/Si 结构的发光效率;由于 Ge/Si 的 II 型带边结构可用 Ge 量子点实现在“轨道”上只限制空穴的“人工原子”;小尺寸的 Ge 量子点将具有库仑阻塞效应,可用来制作单电子晶体管(SET);利用大尺寸的 Ge 岛可以制作响应波长在 1.55 μm 的近红外探测器,并且岛的三维结构对光的散射可以使探测器的效率增加;岛的三维结构使垂直入射子带间光跃迁不再禁戒,可制作表面入射的远红外探测器;利用多层岛结构垂直相关和 Ge/Si 间大的带阶偏移,可制作单岛列的 RTD,并且因为岛列对载流子的侧向搜集作用使器件的暗电流降低;利用 Ge 岛形状的规则性导致的

上下界面的应力差异,和 II 型的带边结构对界面不对称性的增强,以获得 SiGe 材料的大的光学非线性效应;如果能将量子点按指定方式排列,可制成量子自动原胞机(quantum cellular automata)实现各种逻辑功能,是解决未来计算机中窄线条的量子瓶颈问题的一种方案;等等.另外,自组装 Ge/Si 岛状结构是相对简单的二元材料体系,对它的研究可为其他应变体系如 In(Ga)As/GaAs 提供有益借鉴.

2 生长在 Si(001)上的 Ge 量子点形貌演化

单层 Ge 量子点的生长是一个典型的 Stranski - Krastanov 模式生长过程.接近平衡时晶态薄膜的生长采取以下三个生长模式之一,即 Frank - vander Merwe(FM,层状)、Volmer - Weber(VW,岛状)和 Stranski - Krastanov(SK,先层后岛)模式^[5].生长模式的选择依赖于淀积原子之间和它们与衬底原子之间键的强弱,以及两种材料的晶格失配.可以通过表面能和界面能(包括产生异质界面所需的部分和应变导致的自由能增加部分)的关系来预言生长模式.当异质薄膜的表面能与界面能的和小于衬底的表面能时,薄膜将浸润衬底对应于层状生长;反之,对应岛状生长.对于中间情形,薄膜开始时浸润衬底,但由于晶格失配,随着薄膜的厚度的增加,应变能的贡献将使薄膜不再浸润.典型情况是形成位错释放应变,或是表面原子有足够的迁移率时形成三维的岛,也即以表面能的增加为代价生成表面起伏以释放应变.后者即是 SK 模式生长.另外在实际的生长过程中,运动学过程在影响薄膜形貌时也起着关键的作用,运动学因素具体包括两方面:表面状况(包括表面的形貌、应力分布和组分梯度)和表面吸附原子的密度与运动.

当 Ge 薄膜生长在 Si 表面上时,由于 Ge—Ge 键要比 Si—Si 键弱,因此 Ge 具有比 Si 小的表面能,满足浸润条件;Ge 与 Si 之间的 4.2% 的晶格失配使得在 Ge 薄膜超过一定厚度以后,平坦的生长表面不再是能量上有利的形貌,因此 Ge 薄膜将以标准的 SK 模式生长.一般 SK 生长过程可以简单分为三个阶段:(1)浸润层生长阶段;(2)共格岛的形成和演化;(3)位错岛的形成和演化.但具体到某一特定的材料系统,岛的形成和演化过程将变得复杂而丰富.

对于三维 Ge 岛研究的兴起起源于 1990 年 Eaglesham 和 Cerullo^[4]用 TEM 观察到这些 Ge 岛在一定范围内是无位错的;Mo 等^[6]观察到在出现微小尺寸的 Ge 晶粒之前存在稳定的中间状态的岛. 尽管实验中采用 Ge 的层厚都在 5—8ML 范围,然而这两个小组观察到的 Ge 岛的形状完全不同. 对于前者,Ge 岛大,呈圆顶形(dome),而后者是由{105}面围成的,底部为矩形的小的尖顶形岛(hut). 1994 年,Tomitori 等^[7]系统地研究了不同淀积厚度(1—8ML)不同生长温度(300、400 和 500℃)下的 Ge 岛的形状变化. 他们的工作表明岛的形状的不同来源于不同的生长条件,而且圆顶岛和尖顶岛在一定条件下(6ML, 500℃)是可以共存的. 后来的实验证实具有矩形底座的尖顶形岛是亚稳定的,而具有类似形状的由 4 个{105}面围成的正方底座的金字塔形是稳定的^[8]. 当 Ge 岛的尺寸继续增加,Ge 岛会通过位错来释放应力,这是 Ge 岛形状发展的最终状态. 有位错的岛通常也被描述为超级圆顶形(super-dome). 以上三种形状的岛是最容易被观察到的. 事实上,在形成金字塔形岛之前,近期的 STM 实验表明^[9],岛的演化最初是从起伏(roughing)形成二维岛,再形成预金字塔形(prepyramid,一种小的截角金字塔),然后形成稳定金字塔岛. 这些过程组合在一起给了我们一个 Ge 岛形成和演化的完整图像,即在 Ge 厚度为 0—3ML,Ge 的浸润层的形成;当为 3—4ML,发生 2D—3D 跃迁,金字塔岛形成;厚度继续增加到 4ML 左右,金字塔岛向圆顶岛转变;最后超过 ~10ML,部分圆顶岛向位错岛转变.

这些过程比理想化的 SK 模型粗略分类要复杂得多,很多细节问题仍然处于争论之中. 在特定情况下,热力学和动力学效应的共同作用的事实也许会使不同小组之间的实验结果缺乏重复性. 事实上,衬底的处理、生长温度、淀积温度、生长源的化学种类和环境条件都强烈地影响着薄膜生长并导致差别很大的表面形貌. 假如缺乏实时观测的手段,我们大多情况下只能看到最稳定状态的表面形貌.

此外,实验中,我们用 AFM 研究了不同温度和淀积速率下的岛的形貌随 Ge 层厚的演化过程. 低生长速率下,岛的演化遵循常规的演化路径. 而在高温和大淀积速率下,岛在生长后期将发生应力驱动驱动的合金,这使得圆顶形岛在向位错岛转变之前,在特定的生长条件下会反过来向大的金字塔岛转变. 这一过程可与形成位错岛相互竞争,成为演化路径中的新环节^[10]. 岛中的 Ge 原子和衬底中的 Si 原子在

应力的驱动下发生质量迁移. 这一过程的发生依赖于岛密度相关的对衬底的应力调制和生长温度的激活. 受此启发,我们考虑如果在一亚稳态的表面上生长 Ge 岛,Ge 岛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质量迁移,因此我们设计了在应变的 SiGe 层上生长 Ge 岛的实验,并且用 AFM 证实了质量迁移的存在,即所谓“自覆盖效应”(self-embedding effect)^[11].

3 Ge 量子点的光学、电学及能带性质

在 Si 基材料上开发潜在的光电子器件的应用促进着自组装 Ge/Si(001)量子点的研究. 因为人们寄希望于通过量子点将载流子限制在纳米尺度下使光跃迁的动量守恒失效,使结构的无声子复合跃迁增强. 光荧光(PL)的方法被用来表征 Ge/Si(001)量子点结构的光学、电学及能带结构的信息.

虽然在未覆盖 Si 的 Ge 量子点上也观察到量子点的 PL 信号,但由于表面复合中心的存在使光生载流子快速淬灭,因此通常用覆盖 Si 的 Ge 量子点结构来分析其相应的光学性质. 值得注意的是,当量子点覆盖 Si 时,往往会引起量子点的形状和组分等量子点结构参数的改变,从而影响相应的光学性质,例如利用低温 Si 盖层的方法抑制 Si/Ge 之间的互混使发光增强,以致在室温就能观察到 PL 信号.

早期的光荧光实验集中于对 Ge 量子点的形成过程进行研究. 在发生二维向三维量子点结构跃迁之前,Ge 层的发光与量子阱的发光类似,随 Ge 层厚度增加 PL 峰发生红移. 在量子点形成后,在 Ge 层的低能方向出现强而宽量子点的发光峰. 在量子点的形成的开始阶段,Ge 层的峰由于量子点的形成而消耗 Ge 浸润层的厚度发生蓝移. 量子点的宽峰一般可以被分解为两个峰,一部分实验显示它们来源于两种形状不同的 Ge 量子点(金字塔形和圆顶形),我们的单模分布(圆顶形)量子点的光荧光更趋于证明这两个峰分别来源于量子点的直接辐射复合发光(NP)和对应的横光学声子参与的发光(TO)^[12].

此外,我们在多层 Ge/Si 量子点结构的低温 PL 实验中还证实了量子点的发光是属于 II 型能带结构发光^[12]. 对应量子点的两个发光峰 L1 和 L2 分别为量子点的 NP 和 TO 发光,它们之间的能量间隔接近 Si-Si TO 声子的能量(~58 meV),这说明至少有一种载流子被限制在 Ge 量子点邻近的 Si 中,而根

据 Ge/Si 异质结的带阶理论表明 Ge 量子点对空穴具有很强限制作用,而 Ge 量子点邻近的 Si 受到量子点的应力作用处于张应变状态,从而形成了电子的势阱.这种 II 型的光跃迁在一定条件下向 I 型跃迁转变,当样品温度升高时,积累于 Ge 量子点中的空穴通过库仑作用使量子点中的导带弯曲,吸引 Si 中的电子向其间泄漏,使发光中 I 型跃迁的成分增加. I 型跃迁由于是发生在 Ge 量子点内部的直接跃迁,TO 声子的能量应为 35meV,在实验上表现为对应量子点的两个发光峰相互靠近.尽管 Ge 量子点结构在制作 Si 基发光管上有量子限制强和能弛豫动量守恒限制等优点,但是由于 Ge/Si 本征 II 型能带结构,电子与空穴的波函数的重叠较小,却又致使量子点的 NP 发光减弱.

将 Ge 量子点结构置于 pin 型的发光二极管中,相应的电荧光信号在实验上也被观测到,但发光较弱^[13].用含有量子点的肖特基结构的电容和导纳谱的测试可以得到关于 Ge 量子点的具体的空穴子能级位置^[14].空穴子带间的吸收性质可以通过含有 Ge 点的 pin 结构的红外吸收谱的测量得到^[15].利用子带间的吸收或子带到连续态的跃迁我们可以制作中红外的探测器,从而一定程度上避免 SiGe 系统间接带隙结构带来的不足.另外根据 Ge/Si 量子点结构上的特殊性,一些新概念的量子点器件也被提出.多层 Ge 量子点结构的最主要特征是量子点在生长方向上的形成岛列,利用岛列中空穴的能级相互耦合可以制成单个岛列大小的共振隧穿二极管^[16].利用 Ge 量子点之间的张应变 Si 可以作为电子的输运通道,在 MOSFET 工艺基础上制作 DotFET^[17],一方面提高器件的响应速度,另一方面缩小单元器件的体积并增加集成度.

4 提高 Ge 量子点平面内有序性的方法

在自组装量子点的器件应用中,光探测器和发光管对量子点的平面内的周期性和尺寸的均匀性要求不高,而激光器的应用则对此有高的要求.而在信息处理的应用中,如单电子晶体管和量子自动原胞机等概念器件中,除了要求量子点的尺寸和形状一致的空间有序的量子点阵列外,甚至需要对量子点的位置实现精确控制.实际上,生长量子点有序性的提高可以使每个量子点俘获相同数量的表面原子,进而使量子点的尺寸均匀性大大提高.在量子点自组装生长过程中,由于量子点成核过程的随机性,量子点排布往往是无序的,因此人们发展了几种方法

来实现量子点排布的有序性,这些方法主要是利用运动学和动力学方法在生长表面为量子点提供优先的成核位置.

一种方法是前面提到的生长多层量子点,如果间隔层的厚度选择合适,埋层点的应力场会通过薄的盖层对表面的弹性能产生应力调制而提供合适的成核位置.由于应力场的分布范围远大于量子点的尺寸,相邻量子点的应力场的相互作用将对表面成核位置的分布产生一定的过滤作用^[18].重复生长多层结构后,量子点的尺寸和空间分布的均匀性会显著提高.但由于最初的量子点的分布的随机性,要获得高的有序性必须生长很大数目的量子点层,同时多层结构会带来量子点的尺寸变大、合金效应增强等降低量子点的可控性.

另一种方案是利用弛豫应变层表面的位错网络(cross-hatch)为自组装量子点提供成核中心^[19],但位错的形成存在一定程度的随机性,很难产生排布规则的位错网格,从而导致量子点的分布有序度改善不大,并且不容易控制.另外,滑移位错有可能穿透量子点,破坏量子点的共格性,对量子点的某些应用带来不利影响.利用生长在邻衬底或高指数面上均匀分布的台阶束(step bunching)作为运动学的量子点的成核中心,也可用来提高自组装量子点的有序性^[20],但实验上用这种方法得到量子点阵列只表现出短程的有序性.

更为可行的方法是在预先准备好的图形衬底上进行自组装生长,利用台面图形的边缘所提供的成核中心^[21]或者在 SiO₂ 掩膜的窗口外延生长的选择性^[22],直接在图形表面生长有序的量子点阵列,还可以将图形通过生长多量子阱转化为表面的应力分布,然后再进行量子点的生长^[23].

常规的光刻技术可以用来制备图形衬底^[21],但它很难达到纳米尺寸的量级.使用电子束光刻可以得到小而密的图形^[22],但电子束光刻受到串行工作方式的限制,不可能在集成电路中快速形成大到几百万个图形单元.近年来发展的纳米印刷技术(nanoimprinting)^[24]也可用于制备图形衬底,它是采用电子束刻蚀制作的模子直接在样品表面的聚合物上并行产生大面积的纳米尺寸的图样.

我们在实验中采用了另一种方法来制作图形衬底^[25],即全息光刻方法.它采用全息光栅的制作技术,通过对涂附在衬底上的光刻胶的多次曝光,获得大面积二维的纳米尺寸的图案,然后使用反应离子刻蚀将图案转移到衬底上.这种方法的优点在于它

可以快速地制备大量纳米尺寸的图形,并且具有较好的可控性.通过控制曝光的次数和多次曝光之间的方向可以得到不同排列的纳米图形(所有的5种平面布拉维点阵),通过改变曝光光源的波长和样品表面与入射光束的夹角可以对二维图形的周期长度进行方便地调节,甚至在图形转移时选择不同的刻蚀速度和刻蚀深度可以获得二维周期图形的原胞的不同内部形状^[25].这为我们制作大面积的有序的Ge量子点阵列,并对实现量子点的定位生长提供了简便易行的方法.

5 结束语

本文中我们回顾了自组装Ge/Si(001)量子点的近期的研究进展,着重介绍了生长在Si(001)衬底上的Ge量子点的形貌演变过程,Ge量子点结构的电学性质的表征,以及提高Ge量子点尺寸和分布均匀性的各种方法.

现在,对于生长在Si(001)衬底上的Ge量子点的形貌演变人们已经有了比较完善的认识,而对于Ge量子点的电学性质的认识 and 理论描述还有待进一步完善.实现Ge量子点的平面的有序性和位置的可控性也是急需解决的一个研究课题.只有全面的掌握这些方面的知识才能使我们在此基础上设计新的光学和电学器件.而通过新型概念的器件的出现和应用的开发又能反过来促进对自组装

Ge量子点的研究.

参 考 文 献

- [1] 王启明等. 光电子技术与信息, 2000, 13(2):1 [Wang Q M *et al.* Optoelectronic Technology & Information, 2000, 13(2):1(in Chinese)]
- [2] 王启明. 物理学进展, 1996, 16(1):75 [Wang Q M *et al.* Progress in Physics. 1996, 16(1):75(in Chinese)]
- [3] Bean J C. Proc. IEEE, 1992, 80:571
- [4] Eaglesham D J *et al.* Phys. Rev. Lett., 1990, 64:1943
- [5] Bauer E *et al.* Phys. Rev. B, 1986, 33:3657
- [6] Mo Y W *et al.* Phys. Rev. Lett., 1990, 65:1020
- [7] Tomitori M *et al.* Appl. Surf. Sci., 1994, 76:322
- [8] Medeiros - Ribeiro G *et al.* Science, 1998, 279:353
- [9] Vailionis A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2000, 85:3672
- [10] Huang C J *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 78:3881
- [11] Huang C J *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 77:391
- [12] Huang C J *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 78:2006
- [13] Brunhes T *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 77:1822
- [14] Zhang S K *et al.* Phys. Rev. Lett., 1998, 80:3340
- [15] Miesner C *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 76:1027
- [16] Schmidt O G *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 77:4341
- [17] Schmidt O G *et al.* IEEE Trans. Electron Devices, 2001, 48:1175
- [18] Huang C J *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 77:2852
- [19] Xie Y H *et al.* Appl. Phys. Lett., 1997, 71:3567
- [20] Notzel R *et al.* Nature, 1994, 369:131
- [21] Kamins T I *et al.* Appl. Phys. Lett., 1997, 71:1201
- [22] Kim E S *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 72:1617
- [23] Schmidt O G *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 77:4139
- [24] Chou S Y *et al.* Science, 1996, 272:85
- [25] Huang C J *et al.* J. Cryst. Growth, 2002, 236:141



· 物理新闻与动态 ·

用飞秒激光研究有机体组织

(Femtosecond lasers for imaging brain tissue)

最近在美国巴尔的摩召开的 CLEO/QELS 会议上, Colorado 矿学院的 J. Squier 教授及其研究组演示了一项新的飞秒激光技术,它能在微观水平上自动地完成对有机体生物组织的切割与成像.在临床检测及活体检测中,例如对疑似胸肿瘤活组织的测定,对有机体组织进行冷冻、切片等完全是手工操作,这要求很高的技巧,因为首先要切成很薄的片,然后再在显微镜下观察.现在 Squier 研究组的工作完全突破了这一点,他们利用飞秒激光脉冲对生物有机体切片时不需要先进行冷冻,同时还能对各种软组织进行成像.其工作程序是:第一步对样品进行荧光染色作为特定标记,然后用功率相对低的激光光束(功率约为 100 GW/cm²)切片并获取活组织的第一张像片,像片的分辨率约为 30μm.第二步提高激光光束的功率达到 7000TW/cm²,这时激光可深入到组织内部的 100μm 处,再在这个层次上进行荧光染色和成像.如此反复操作,就能获得有机体组织的三维图像. Squier 研究组已得到了高清晰度的三维动物脑组织的图像和老鼠的血管组织图像.由于飞秒技术会对活组织样品完全切割,因此对某些疾病的临床应用有局限性,因为有些内科医生希望能保存组织样品作将来参考之用.另一方面,这项技术对研究动物遗传基因的变异特别有用,科学家可以将有荧光标记的基因注入老鼠体内,然后用高分辨率的图像来显示基因在老鼠体内的作用.

(云中客 摘自 CLEO/QELS Meeting, Paper CMN3, May 2003)