

生长方向对量子点应变与应变弛豫的影响*

叶盈 周旺民†

(浙江工业大学机械工程学院, 杭州 310032)

(2012年7月5日收到; 2012年9月20日收到修改稿)

由于材料弹性的各向异性与表面能各向异性, 不同的生长方向或生长面, 量子点有不同的力学性能与行为. 本文基于各向异性弹性理论的有限元方法, 以金字塔型自组织 InAs/GaAs 半导体量子点为研究对象, 分别在 7 个常见的生长方向或生长面上, 对其应变能和应变弛豫能、自由能等进行了分析计算, 得到了这些能量随生长方向的变化规律. 结果表明 (211) 量子点应变弛豫能最大, 而 (100) 量子点应变弛豫能最小. 这些结果可为可控制备量子点提供理论参考.

关键词: 量子点, 生长方向, 平衡形态, 应变弛豫

PACS: 81.40.Jj, 68.35.bg, 68.65.Hb, 62.25.-g

DOI: 10.7498/aps.62.058105

1 引言

近年来, 量子点是材料、光学与生命科学等领域最重要的研究课题之一. 之所以备受瞩目是因为这种由少量原子构成的准零维量子点结构的能量具有完全量子化特性, 所带来的尺寸效应、量子受限效应、宏观量子隧道效应和表面效应^[1-4], 从根本上改变了材料的光电性能, 是新一代微电子、光电子器件和电路的基础. 同样地, 制备高质量量子点结构材料也非常困难, 体现在制造工艺上, 自组装量子点的过程会在材料表面形成很多缺陷, 由于衬底的厚度要比薄膜材料厚很多, 晶格的畸变和应力主要发生在薄膜层中, 导致界面受损^[5]. 大量实验^[6-9]显示, 在不同生长方向上自组装制备量子点, 将引起复杂的内部应变场. 晶格能量的弛豫释放, 将形成不同的再造表面形态, 存在减小应变, 降低能量, 增加系统稳定的可能性, 从而提高材料的各方面性能. 目前关于量子点平衡形态与应变场分布有大量理论上的研究和数据. Makeev 等^[10]运用原子模拟的思想对截断金字塔形量子点 Ge/Si 体系进行了研究, 分析了超过两百万个原子所组成的体系的力学性能, 最终得到了由晶格失配引起的位移

场. Glas^[11]基于各向同性的弹性理论的解析法做了一些研究, 将单个截断的金字塔量子点引入应变场进行计算, 讨论量子点系统的应变分布. Ni 等^[12]基于微观结构体系能量的分析, 研究了多层量子点生长过程中已生长层量子点对当前生长层量子点生长模式的影响, 发现了已生长层量子点中失配应变在外延层表面形成的弹性场和非均匀表面应力存在竞争关系, 并决定了生长层量子点的排布规则. 但是, 关于生长方向或生长面对量子点力学性能, 如应变及应变弛豫等的影响, 目前还没有系统性的定量研究. 本文以金字塔形自组织 InAs/GaAs 半导体量子点为研究对象, 运用立方晶系弹性理论的有限元方法^[13,14], 分别在 7 个有代表性的制备晶面上, 主要涉及低指数面 (100), (110), (111) 和 (211) 面, 高指数面 (311), (331) 和 (337) 面, 对其应变能和应变弛豫能、自由能等进行分析计算, 结果表明在 (211) 面生长量子点, 其应变弛豫能最大, 而 (100) 面应变弛豫能最小. 这些结果为可控生产制备量子点提供了有价值的理论及实验参考.

2 量子点几何模型与弹性理论

根据分子束外延实验技术和透射电子显微镜

* 浙江省自然科学基金 (批准号: Y6100440) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhouwm@zjut.edu.cn

实验观测^[15,16], InAs/GaAs 半导体量子点几何模型(生长面为(100)面)如图1所示:模型下方为衬底,上面是覆盖着衬底表面的外延薄层,称之为浸润层,这里取浸润层的厚度为 $a/2$ (a 是外延材料的晶格常数),约为2个单原子层,浸润层上面是一个外延金字塔形量子点,其体积 $V_q = \frac{1}{3}b^2h = \frac{1}{3}b^3r$ 固定,其中 h 为高, b 为底宽,但高宽比 $r = h/b$ 可以自由变化.

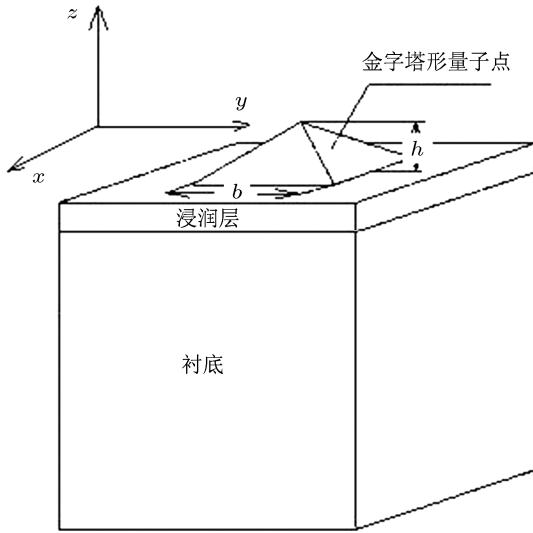


图1 金字塔形量子点几何模型

由于材料弹性的各向异性,不同的生长方向或

生长平面决定了量子点不同的力学性能与行为.为了计算不同生长方向的应变或应变能等,需要将自然坐标系(坐标轴沿<100>方向,即生长面为(100)面)下弹性体变形的应力-应变关系变换到几何坐标系(即我们所关心涉及的不同于<100>生长方向或(100)生长平面)下的应力-应变关系.

弹性体变形的应力-应变关系一般形式为

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}, \quad (1)$$

重复指标表示求和.自然坐标系中的弹性常数 C_{mnpq}^* 与几何坐标系中的弹性常数 C_{ijkl} 的关系为^[17]

$$C_{ijkl} = l_{mi}l_{nj}l_{pk}l_{ql}C_{mnpq}^*, \quad (2)$$

其中 $l_{mi}, l_{nj}, l_{pk}, l_{ql}$ 为坐标转化矩阵,分量 l_{mi} 表示 x_i 轴(几何坐标轴)与 x_m^* 轴(自然坐标轴)夹角的余弦.

根据简化表示法^[18],用单下标代替双下标, $C_{mnpq} \rightarrow C_{ij}$,方程(1)也可表示为

$$\sigma_{ij} = C_{ij}\epsilon_{ij}, \quad (3)$$

其中

$$C_{ij} = B_{\sigma}C_{ij}^*B_{\sigma}^T, \quad (4)$$

应力转换矩阵

$$B_{\sigma} = \begin{bmatrix} l_{11}^2 & l_{21}^2 & l_{31}^2 & 2l_{21}l_{31} & 2l_{31}l_{11} & 2l_{11}l_{21} \\ l_{12}^2 & l_{22}^2 & l_{32}^2 & 2l_{22}l_{32} & 2l_{32}l_{12} & 2l_{12}l_{22} \\ l_{13}^2 & l_{23}^2 & l_{33}^2 & 2l_{23}l_{33} & 2l_{33}l_{13} & 2l_{13}l_{23} \\ l_{12}l_{13} & l_{22}l_{23} & l_{32}l_{33} & l_{22}l_{33} + l_{23}l_{32} & l_{32}l_{13} + l_{33}l_{12} & l_{12}l_{23} + l_{13}l_{22} \\ l_{11}l_{13} & l_{21}l_{23} & l_{31}l_{33} & l_{21}l_{33} + l_{23}l_{31} & l_{33}l_{11} + l_{31}l_{13} & l_{13}l_{21} + l_{11}l_{23} \\ l_{11}l_{12} & l_{21}l_{22} & l_{31}l_{32} & l_{21}l_{32} + l_{22}l_{31} & l_{31}l_{12} + l_{32}l_{11} & l_{11}l_{22} + l_{12}l_{21} \end{bmatrix}.$$

异质外延生长时,生长体系(量子点)具有本征应变,即错配应变 $\epsilon_{xx}^m = \epsilon_{yy}^m = \epsilon_0 H(z)$, $\epsilon_{zz}^m = -\frac{C_{31} + C_{32}}{C_{33}}\epsilon_0 H(z)$ (这里假设 InAs/GaAs 界面上没有外延材料 InAs 与衬底材料 GaAs 混合且坐标原点位于界面中心),其中几何错配 $\epsilon_0 = (a_{\text{GaAs}} - a_{\text{InAs}})/a_{\text{InAs}} \cdot a_{\text{GaAs}}$, a_{InAs} 分别为 GaAs 和 InAs 的晶格常数, $H(z)$ 是单位阶跃函数.

异质外延体系生长过程中的应变 ϵ_{ij} 是弹性应

变 ϵ_{ij}^c 与错配应变 ϵ_{ij}^m 之和

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^c + \epsilon_{ij}^m, \quad (i, j = x, y, z). \quad (5)$$

应变 ϵ_{ij} 可通过位移 u_i 表示

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right), \quad (6)$$

应力 σ_{ij} 与应变 ϵ_{ij} 的关系,即方程(3).

将 (5) 式代入 (3) 式得

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^e + \sigma_{ij}^m, \quad (7)$$

其中弹性应力

$$\sigma_{ij}^e = C_{ij}\varepsilon_{ij}^e, \quad (8)$$

错配应力

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}^m &= \left(C_{11} + C_{12} - \frac{(C_{31} + C_{32})C_{13}}{C_{33}} \right) \varepsilon_0 H(z), \\ \sigma_{yy}^m &= \left(C_{22} + C_{12} - \frac{(C_{31} + C_{32})C_{23}}{C_{33}} \right) \varepsilon_0 H(z), \\ \sigma_{zz}^m &= 0 \\ \sigma_{ij}^m &= 0, \quad (i \neq j). \end{aligned} \quad (9)$$

表 1 是 GaAs 和 InAs 的晶格常数与自然坐标系下非零弹性常数值.

表 1 GaAs 和 InAs 的晶格常数与非零弹性常数

	a_0/nm	$C_{11}^*/10^{11} \text{ Pa}$	$C_{12}^*/10^{11} \text{ Pa}$	$C_{44}^*/10^{11} \text{ Pa}$
GaAs	0.56537	1.18	0.54	0.59
InAs	0.60584	0.83	0.45	0.40

不计体力时, 量子点体系弹性变形的平衡方程为

$$\frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial x_j} = 0, \quad (10)$$

边界条件是表面应力自由, 即

$$\sigma_{ij}^e n_j = 0, \quad (11)$$

其中 $n = (n_x, n_y, n_z)$ 是弹性体表面外法向单位矢量. 由 (7)—(11) 式, 弹性体平衡方程及边界条件也可分别表示为

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0, \quad (12)$$

与

$$\begin{aligned} &\sigma_{xx}n_x + \sigma_{xy}n_y + \sigma_{xz}n_z \\ &= \left(C_{11} + C_{12} - \frac{(C_{31} + C_{32})C_{13}}{C_{33}} \right) \varepsilon_0 H(z)n_x, \\ &\sigma_{yx}n_x + \sigma_{yy}n_y + \sigma_{yz}n_z \\ &= \left(C_{21} + C_{22} - \frac{(C_{31} + C_{32})C_{23}}{C_{33}} \right) \varepsilon_0 H(z)n_y, \\ &\sigma_{zx}n_x + \sigma_{zy}n_y + \sigma_{zz}n_z = 0. \end{aligned} \quad (13)$$

边界条件 (13) 表明异质外延体系所具有的几何错配, 相当于在量子点表面有一个弹性张力. 这样,

量子点的应变与应变能分布等就在于在边界条件 (13) 下求解平衡方程 (12).

根据上述几何模型、平衡方程和边界条件, 我们采用赝热膨胀法^[19], 通过有限元程序 ANSYS^[20] 对不同生长方向的金字塔形量子点平衡形态及应力、应变和应变能分布进行了计算分析. 根据量子点几何形状, 金字塔部分采用 8 节点四面体单元, 衬底和浸润层采用 8 节点六面体单元. 衬底网格密度以远离金字塔方向按比例减小以减少模型运算时间. 衬底及浸润层侧面采用周期性边界条件, 取衬底厚度远大于量子点尺度且在底面施加固定位移边界条件, 即底面作为“远场”边界, 这样处理对有限元计算结果几乎没有影响. 其余边界条件为应力自由. 对于外延部分 InAs, 把本征应变 ε_{xx}^m , ε_{yy}^m , ε_{zz}^m 分别作为 x, y, z 三个方向的热膨胀系数, 而衬底 GaAs 的热膨胀系数取作零. 有限元计算模型的应变载荷为整个系统温度升高 1 K. 根据近几年实验报道, 我们分别对生长面为 (100), (110), (111), (211), (311), (331) 和 (337) 金字塔形 InAs/GaAs 量子点的应变能和应变弛豫能、自由能等进行了分析计算.

3 量子点应变弛豫能与平衡形态

量子点体系应变弛豫能 E_{relax} 为岛状形态的应变能 E_{strain}^d 与平面形态的应变能 E_{strain}^p 之差

$$E_{\text{relax}} = E_{\text{strain}}^d - E_{\text{strain}}^p, \quad (14)$$

平面形态的应变能 E_{strain}^p , 即异质外延生长体系的错配应变能由下式计算:

$$\begin{aligned} E_{\text{strain}}^p &= \frac{1}{2} \left(C_{11} + 2C_{12} + C_{22} \right. \\ &\quad \left. - \frac{(C_{31} + C_{32})^2}{C_{33}} \right) \varepsilon_0^2 V, \end{aligned} \quad (15)$$

V 为外延沉积材料体积.

在以下计算分析中, 我们按照生长方向与 [001] 方向的夹角大小进行排列, 即 (100), (110), (111), (211), (311), (331) 和 (337) 生长面与 [001] 方向的夹角从小到大依次排列. 图 2 表示不同生长方向单位体积应变能随高宽比变化曲线. 我们发现, 随着量子点高宽比的不断增大, 其应变能在不断减小, 且按照生长面排列, (211), (311), (111), (337), (331), (110), (100) 量子点应变能依次减小. 图 3 是不同生长方向单位体积弹性应变弛豫能与高宽比的关系曲线. 我们发现两个特征: 首先, 随着量子点的不断

演化,所有生长方向量子点的应变弛豫能都随着高宽比的增大而增大,即较大的高宽比,更有利于释放应变能.这表明应变弛豫是导致量子点纳米结构形成的主要驱动力;其次,量子点应变弛豫能按照生长面(211),(311),(111),(337),(331),(110),(001)顺序依次减小,(001)面释放的应变能最小,(211)面释放的应变能最多.如果不考虑表面能的各向异性,说明(211)面作为生长面相比较其他面,更容易外延岛状生长,形成量子点结构.

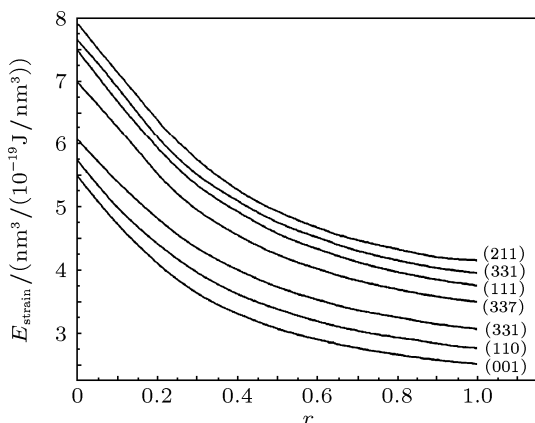


图2 不同生长方向单位体积应变能随高宽比变化曲线

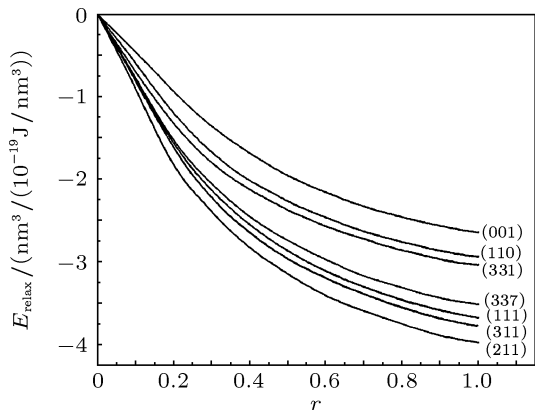


图3 不同生长方向单位体积弹性应变弛豫能与高宽比的关系曲线

虽然较大的高宽比有利于释放应变能,但是表面能又会随着因高宽比增大而使表面积增大而增大.因此,量子点平衡形态,即平衡高宽比由整个系统的自由能 F 决定.系统自由能的改变量 F 定义为

$$F = E_{\text{relax}} + E_{\text{surf}}, \quad (16)$$

其中, $E_{\text{surf}} = (3V_q)^{2/3} r^{-2/3} (\sqrt{1+4r^2} - 1) \gamma$ 是表面能改变量, V_q 表示金字塔形量子点的体积, γ 是外延材料的表面能密度, InAs 表面能密度 $\gamma = 1400$

erg/cm²[21] ($1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$)(这里不考虑表面能的各向异性, γ 取(100)面的表面能密度值).体系的自由能表示应变能弛豫与表面能增加的竞争平衡关系.图4为不同生长方向量子点单位体积自由能与高宽比的关系曲线,其能量最小值对应的高宽比为量子点的平衡形态.图5显示,应变弛豫能开始随着生长面与[001]的夹角变大而变大,在(211)面附近达到最大,其后随着夹角的增大开始降低,表明应变弛豫变化与生长方向大体呈U形曲线,夹角数值在中间区域更可能得到最大的应变弛豫,更有利于岛状生长.量子点在外延生长时,由于应变弛豫能与表面能的变化相比,效应更明显,因此,自由能改变量与生长方向的变化趋势类似于应变弛豫与生长方向图5.平衡稳定形态内在要求系统自由能处于

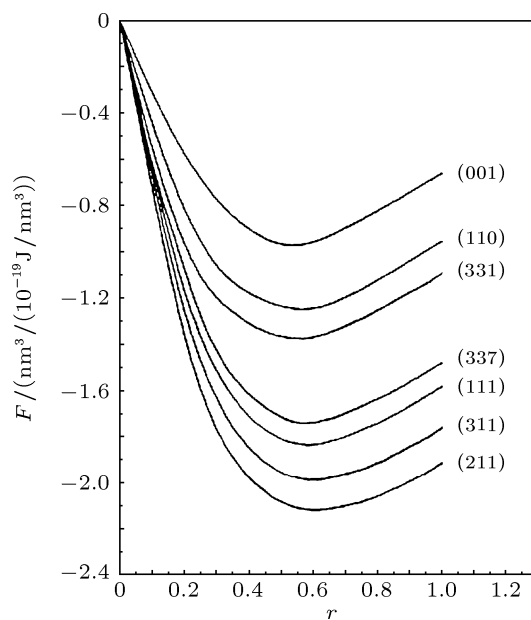


图4 不同生长方向量子点单位体积自由能与高宽比的关系曲线

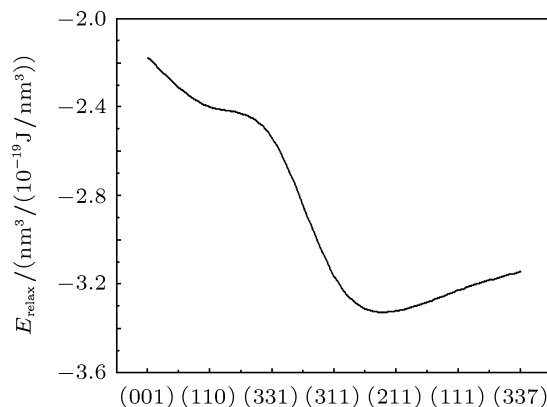


图5 量子点单位体积应变弛豫能与生长方向关系曲线

较低的能量状态,说明在(211)面附近,可以找到接近最大程度降低系统自由能的生长平面,更容易形成稳定的自组织岛状生长形态.

4 结论

InAs/GaAs 半导体量子点有着优异的物理特性. 本文利用有限元方法分析计算不同生长方向的金字塔型量子点应变能和应变弛豫能、自由能等,并研究了其平衡形态. 结果表明,生长面按(211),

(311), (111), (337), (331), (110), (100) 顺序,量子点应变弛豫能、自由能改变量依次变小,即应变弛豫能和系统自由能的改变量随着生长面与[001]的夹角开始增大而增大,在生长面(211)面附近,达到最大值,其后随夹角的增大而减小,呈U形曲线. 说明(211)面及其附近的晶面作为量子点的生长面,可以最大程度降低系统自由能,更容易形成稳定的自组织岛状生长形态. 不同的生长方向,量子点有不同的应变分布,本文结果为实现量子点的可控生长提供了有价值的信息.

-
- [1] Romanov A E, Petroff P M, Speck J S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2280
- [2] Klimov V I 2003 *Los Alamos Science* **28** 214
- [3] Shchukin V A, Bimberg D 1998 *J. Phys. Lett. A* **67** 687
- [4] Wang Z G 2000 *Acta Phys. Sin.* **45** 643 (in Chinese) [王占国 2000 物理学报 **49** 643]
- [5] Wu Z Q, Wang B 2001 *Growth of Thin Films* (1st Ed.) (Beijing: Science Press) (in Chinese) [吴自勤, 王兵 2001 薄膜生长 (第一版) (北京: 科学出版社)]
- [6] Zhao F A, Zhang C L, Wang Z G 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 249 (in Chinese) [赵凤媛, 张春玲, 王占国 2004 物理学报 **53** 249]
- [7] Wang W Q, Shen Z Y, Bai Y J Y, Hou S M, Zhao X Y, Liu W M, Xue Z Q 2003 *Vacuum Science And Technology (China)* **23** 231 (in Chinese) [王维强, 申自勇, 柏亚军, 侯士敏, 赵兴钰, 刘维敏, 薛增泉 2003 真空科学与技术 **23** 231]
- [8] Niu Z H, Ren Z W, HE Z H 2008 *Acta Photonica Sinica* **37** 1107
- [9] Ulloa J M, Koenraad P M, Gapihan E, Létoublon A, Bertru N 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 3106
- [10] Makeev M A, Yu W B, Madhukar A 2004 *J. Phys. Lett.* **96** 4429
- [11] Glas F 2003 *Phys. Solid State B* **237** 599
- [12] Ni Y, He L H, Song J 2004 *Surf. Sci.* **553** 189
- [13] Benabbas T, Androussi Y 1999 *J. Phys. Lett.* **86** 1945
- [14] Zhou W M, Cai C Y, Yin S Y, Wang C Y 2008 *Appl. Surf. Sci.* **10** 1016
- [15] Grundmann M, Christen J, Ledentsov N N, Böhrer J, Bimberg D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4043
- [16] Liu H Y, Xu B, Chen Y H 2000 *J. Phys. Lett.* **88** 5433
- [17] Freund L B, Suresh S 2003 *Thin film materials: stress, defect formation, and surface evolution* (1st Ed.) (UK: Cambridge University Press)
- [18] Chen G, Liao L J 2007 *Crystal Physics* (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) p27 (in Chinese) [陈纲, 廖理几 2007 晶体物理学基础 (第二版) (北京: 科学出版社) 第 27 页]
- [19] Liu P, Zhang Y W, Lu C 2003 *Phys. Rev. B* **68** 195341
- [20] Zhang C H 2008 *ANSYS12.0* (3rd Ed.) (Beijing: China Machine Press) (in Chinese) [张朝晖 2008 ANSYS12.0 (第三版) (北京: 机械工业出版社)]
- [21] Budiman R A, Ruda H E 2000 *J. Phys. Lett.* **88** 4586

Influences of growth orientation on strain and strain relaxation of quantum dots*

Ye Ying Zhou Wang-Min[†]

(College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

(Received 5 July 2012; revised manuscript received 20 September 2012)

Abstract

Different growth orientations influence the mechanical properties and behavior of quantum dots, due to the anisotropy of elasticity and surface energy of the material. In this paper, the relations of the strain energy, strain relaxation energy and free energy to growth orientation are analyzed for the self-assembled InAs/GaAs semiconductor quantum dots, based on finite element method of cubic elasticity theory. The results show that the strain relaxation of the (211) quantum dots is biggest, and that of the (100) quantum dots is smallest. These can provide the theoretical basis for the growth of quantum dots in a controlled fashion.

Keywords: quantum dots, growth orientation, equilibrium morphology, strain relaxation

PACS: 81.40.Jj, 68.35.bg, 68.65.Hb, 62.25.-g

DOI: 10.7498/aps.62.058105

* Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang pvince, China (Grant No. Y6100440).

[†] Corresponding author. E-mail: zhouwm@zjut.edu.cn