

有限元法分析不同形状量子点的 应变能及弛豫度变化^{*}

王天琪 俞重远[†] 刘玉敏 芦鹏飞

(北京邮电大学光通信与光电子学研究院, 信息光子学与光通信教育部重点实验室, 北京 100876)

(2008 年 7 月 3 日收到, 2008 年 12 月 22 日收到修改稿)

利用有限元方法研究了不同形状量子点的应变能量分布和弛豫度随着高宽比变化的规律, 分析了量子点间距和量子点形状对量子点应变弛豫的影响, 定量地讨论了量子点的弛豫度与量子点形状之间的关系. 计算结果表明, 在不考虑表面能的情况下, 当量子点高宽比增加时, 弛豫度上升, 并且发现平顶金字塔形量子点最先达到稳定; 岛间距增大时, 量子点内应变能下降, 其中立方体形量子点应变能下降最快. 研究表明, 量子点的弛豫度可以成为控制量子点成岛形状的重要依据.

关键词: 量子点, 弛豫度

PACC: 6860, 8115, 8116D

1. 引 言

半导体量子点材料在光通信领域具有广阔的应用前景, 可用于制造下一代半导体光电子器件和微电子器件, 如半导体量子点激光器、光发射二极管、单电子晶体管等^[1-3]. 量子点材料的制备方法有很多, 常用的方法有以下两种^[3]: 一种是外延生长与刻蚀技术相结合制成量子点; 另一种是采用 Stranski-Krastanov (S-K) 生长模式制造量子点, 这种方法适用于晶格失配较大的材料. 由于第一种方法中加工带来的界面损伤和工艺过程引入的杂质污染等使量子点的性能与理论预期相差很远, 因此以应变外延为代表的 S-K 生长模式已经成为生长半导体量子点材料的主流制备技术. 目前实验室条件下已经能够生长出多种形状的量子点材料, 如平顶金字塔形、圆柱形、立方体形和圆锥形等^[4,5]. 研究表明, 外延材料的应变累积过程是量子点生长的内在驱动^[6], 生长过程中不同区域可能存在应变能量不完全释放和过释放等情况, 另外, 应变会影响量子点材料的后续生长^[7]和光电特性^[8]. 因此, 研究量子点阵列内部和周围的应变分布, 对进一步分析应变与量子点电子结

构和发光特性的关系具有重要作用. 目前有很多理论工作者用多种方法对量子点的应力分布进行了讨论, 如分子运动学理论^[9]、解析连续性方法^[10]、有限差分法和有限元法^[11]等. 分子动力学方法适合描述孤立的小体积量子点系统, 解析连续性方法假定量子点埋藏于无限大或半无限大的衬底材料中, 这样量子点和周围材料的应力、应变分布可以转化为格林函数对量子点的表面积分, 然而这一前提条件通常影响计算得到的应力、应变的真实程度. 本文主要利用有限元法进行研究, 有限元法具有功能强大、计算速度快、与仿真系统的大小无关、不需太多假设条件等优点, 适用于计算大尺寸和多量子点系统, 这些在本研究组此前有关量子点研究的工作^[12-14]中已有报道. 本文运用有限元法研究了等体积不同形状(平顶金字塔形、圆柱形、立方体形和圆锥形)量子点在不同高宽比和不同量子点间距情况下体系应变能量和弛豫度的变化. 计算结果表明, 量子点高宽比越大, 量子点的应变能越趋于稳定, 量子点内部的应变弛豫越充分, 且在不同形状量子点中平顶金字塔形量子点最先达到稳定态. 得出了弛豫度与量子点形状之间的关系, 这为量子点生长过程中控制量子点形态的演化和解释量子点的临界成长形状提供了理

^{*} 国家高技术研究发展计划(批准号: 2009AA03Z405)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2003CB314901)、国家自然科学基金(批准号: 60644004)和国家高等学校学科创新引智计划(批准号: B07005)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yuzhongyuan30@gmail.com

论依据.

2. 物理模型

选取各向异性闪锌矿立方晶体 GaAs 作为衬底材料, InAs 作为量子点材料, 晶格失配度为 0.067. 为简明起见, 仅给出三维平顶金字塔形量子点模型的侧视图, 如图 1 所示.

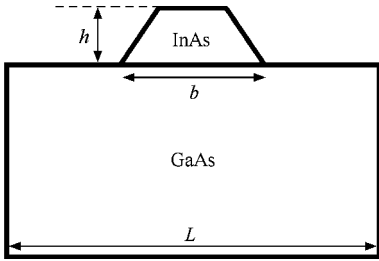


图 1 平顶金字塔形 InAs/GaAs 量子点模型的侧视图

本文主要研究相同体量子点在不同高宽比情况下, 衬底与量子点的能量分布, 并且讨论系统弛豫度变化问题. 为了更充分研究量子点弛豫度与几何形状的关系, 分别对平顶金字塔形、圆锥形、圆柱形和立方体形量子点进行计算.

计算过程中对模型进行边界条件设置. 由于此模型是量子点阵列中的一组, 所以 GaAs 衬底左右两侧边界具有对称性, 计算过程中沿水平方向将其位移设为零, 下底面沿竖直方向位移也设为零, 衬底上表面和量子点表面为自由生长表面. 其他形状量子点的模型与此类似, 主要区别为量子点形状不同.

令量子点高度为 h , 底面宽度为 b (圆形底面则为 $2r$), 量子点高宽比 $\eta = \frac{h}{b}$. 下面依次列出本文所讨论的四种形状量子点的体积公式. 对于平顶金字塔形量子点,

$$V = \frac{1}{3} h^3 \frac{3 \tan^2 \alpha + 4 \eta^2 - 6 \eta \tan \alpha}{\eta^2 \tan^2 \alpha} \quad (\eta = \frac{h}{b}); \quad (1a)$$

对于圆柱形量子点,

$$V = \pi \frac{h^3}{4 \eta^2} \quad (\eta = \frac{h}{2r}); \quad (1b)$$

对于立方体形量子点,

$$V = \frac{1}{3} \pi \frac{h^3}{4 \eta^2} \quad (\eta = \frac{h}{b}); \quad (1c)$$

对于圆锥形量子点,

$$V = \frac{h^3}{\eta} \quad (\eta = \frac{h}{2r}). \quad (1d)$$

这里 α 为平顶金字塔形量子点的上底面与下底面之间的坡面与下底面所成的角度. 为了简化研究, 在模型中设定 $\alpha = 45^\circ$. 由此可以看出, 平顶金字塔形量子点体积仅与量子点高度、高宽比和一个固定的坡面角度有关, 其他三种量子点体积仅与量子点高度和高宽比有关. 下面将主要针对不同高宽比下不同形状量子点的能量和弛豫度的变化进行讨论. 为论证方便, 弛豫度 C 定义为量子点全部浸润时的能量减去量子点岛和衬底总能量的差值与量子点全浸润时的能量之比, 可用下式表示:

$$C = 1 - \frac{E_t}{E_{2D}}. \quad (2)$$

这里弹性能量 E_t 为衬底和量子点的能量之和, 即

$$E_t = E_{\text{sub}} + E_{\text{dot}}, \quad (3)$$

式中 E_{sub} 和 E_{dot} 分别为衬底和量子点的应变能. 根据弹性理论, 应变能的计算方法如下:

$$U = \frac{1}{2} \iiint \boldsymbol{\sigma}^T (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_0) dx dy dz, \quad (4)$$

式中 $\boldsymbol{\sigma}^T$ 为应力, $\boldsymbol{\varepsilon}$ 为材料的应变, 表示为

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial u / \partial x \\ \partial v / \partial y \\ \partial w / \partial z \\ (\partial u / \partial y + \partial v / \partial x) / 2 \\ (\partial v / \partial z + \partial w / \partial y) / 2 \\ (\partial u / \partial z + \partial w / \partial x) / 2 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

式中 u, v, w 分别表示在选定位置上沿 x, y, z 方向上的位移. 应力、应变的关系表示为

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{D} (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_0) + \boldsymbol{\sigma}_0, \quad (6)$$

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

式中 \mathbf{D} 为材料应力与应变的关系矩阵, $\boldsymbol{\varepsilon}_0$ 和 $\boldsymbol{\sigma}_0$ 分别表示体系的初始应变和初始应力. 对于量子点体系, 量子点内部的初始应变为晶格失配的绝对值, 衬底的初始应变为零, 整个体系的初始应力为零. 在具体计算衬底和量子点部分的应变能过程中, $\boldsymbol{\varepsilon}$ 会有不同. E_{2D} 为等体积量子点全部浸润在衬底上的弹性能量, 计算公式如下:

$$E_{2D} = V \left(c_{11} + c_{12} - \left(\frac{2c_{12}^2}{c_{11}} \right) \right) \epsilon_0^2, \quad (8)$$

式中 c_{11} , c_{12} 和 c_{44} 为材料应力与应变关系矩阵中的常数. 表 1 给出了 InAs/GaAs 材料的各项参数.

表 1 InAs/GaAs 材料性能参数^[15]

	c_{11}/GPa	c_{12}/GPa	c_{44}/GPa	ϵ_0
InAs	83	45	39	0.067
GaAs	118	53	59	0

3. 结果及讨论

计算过程中采用以上给出的参数, 针对平顶金字塔量子点模型进行模拟, 并取衬底宽度 $L = 2b$, 数值取在纳米范围内. 图 2 给出了平顶金字塔量子点系统的应变能量和弛豫度在不同高宽比 ($\eta = 0.05 \sim 0.49$) 下的计算结果.

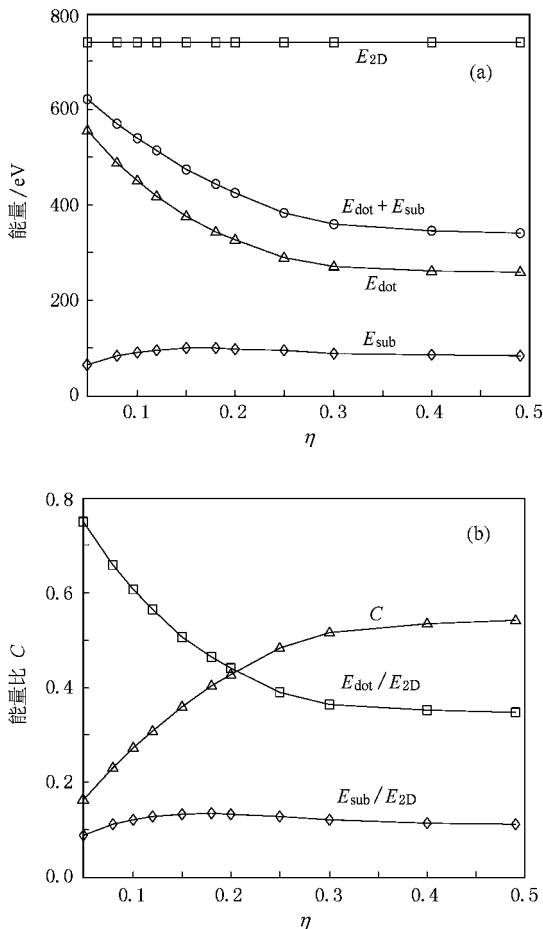


图 2 衬底宽度 $L = 2b$ 时平顶金字塔量子点的能量、能量比 R 及弛豫度 C 随 η 的变化 (a) 能量随 η 的变化 (b) 弛豫度 C 中能量比 R 随 η 的变化关系

图 2(a) 中给出的四种能量分别为衬底能量 E_{sub} 、量子点能量 E_{dot} 、这两种能量之和 $E_{dot} + E_{sub}$ 以及量子点全部浸润在衬底上的弹性能量 E_{2D} . 由图 2(a) 可以看出, 在高宽比 η 较小时量子点能量较高, 随后逐渐下降, 下降了大约 53.6% 后趋于稳定, 说明系统的应变能已达到最小. 而衬底能量在高宽比 $\eta \approx 0.1$ 时有小幅度上升, 随后能量降至稳定状态. 这表明同体积平顶金字塔形量子点在高宽比 $\eta \geq 0.3$ 时, 量子点充分弛豫. 图 2(b) 描述了量子点能量与 E_{2D} 之比 E_{dot}/E_{2D} 和衬底能量与 E_{2D} 之比 E_{sub}/E_{2D} 随 η 的变化, 同时也给出了弛豫度 C 的变化曲线, 由图 2(b) 可知, 量子点在不同的高宽比下, 体系中的应变能主要集中在量子点内部, 随着高宽比 η 的增大, 量子点内部的应变弛豫越充分, 弛豫度越大, 体系中的应变能越小. 当高宽比 $\eta > 0.3$ 时, 量子点的应变能和弛豫度趋于稳定, 说明量子点内部的应变弛豫充分.

下面考虑量子点阵列之间的相互作用. 当 $L = b$ 时, 量子点间为彼此相邻状态; 当 $L = 6b$ 时, 量子点间基本无弹性相互作用, 可近似认为是量子点彼此相距无穷远的状态. 在计算过程中, 如上所述, 对衬底进行周期性边界条件设置. 为了更好地研究不同形状与量子点应变弛豫的关系, 以平顶金字塔形、圆柱形、立方体和圆锥形量子点为例, 分别对这几种形状的量子点在不同间距下 (即不同量子点密度下) 的能量和弛豫度的变化规律进行分析. 图 3 为等体积不同形状量子点在不同高宽比 ($\eta = 0.05 \sim 0.49$) 下的能量分布.

首先, 从图 3(a) 可以看出, 对于量子点间距无穷远 ($L = 6b$) 的状态, 量子点能量从高宽比 $\eta = 0.05$ 起迅速下降, 在 $\eta = 0.3$ 以后下降趋势变缓, 量子点逐渐趋于稳定, 即处于应变能量较小的状态. 从图 3(a) 还可以看出, 平顶金字塔量子点最早进入稳定状态, 而圆锥形量子点在整个变化过程中能量变化趋势都比较大, 所以其进入稳定状态的速度最慢. 在这几种量子点中, 相同体积情况下圆锥的表面积最小, 所以圆锥形量子点最难弛豫, 积累在量子点内部的应变最难释放. 其他两种形状的量子点进入稳定状态的速度则介于中间状态. 并且可以看出, 同体积量子点的能量以圆锥形量子点最高, 也最不稳定, 圆柱形量子点能量最低, 也最稳定. 在高宽比 $\eta \approx 0.42$ 时, 平顶金字塔量子点和圆锥形量子点能量相等, 曲线出现交点. 这说明平顶金字塔量子点和圆锥

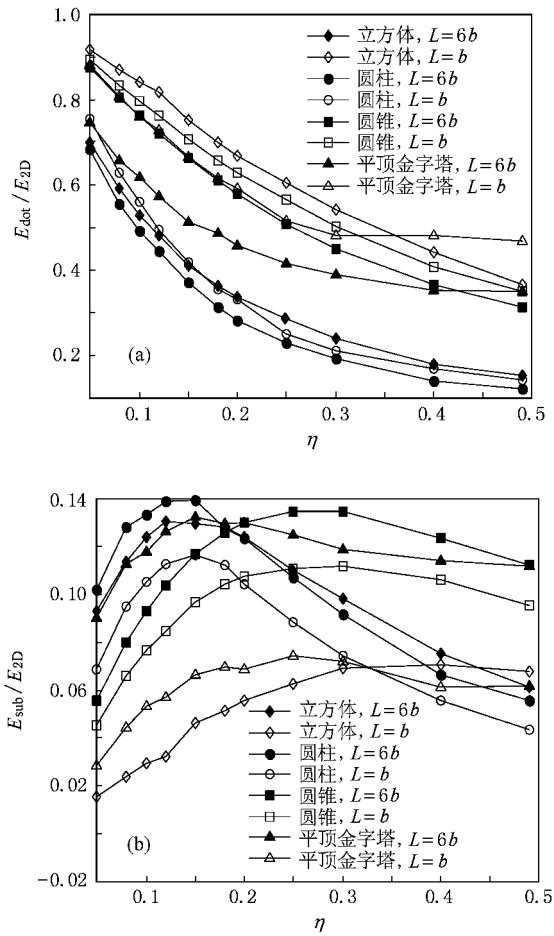


图3 四种形状量子点在 $L=6b$ 和 $L=b$ 时的 E_{dot}/E_{2D} 和 E_{sub}/E_{2D} (a) E_{dot}/E_{2D} (b) E_{sub}/E_{2D}

形量子点在交点处有形状相互转化的可能.在量子点的生长过程中,根据能量越低越稳定的原则,圆锥形量子点在高宽比 $\eta < 0.42$ 时有可能逐渐演化为平顶金字塔形量子点.这印证了实验中量子点生长过程中形状的改变和量子点内部应变能弛豫有直接关系的事实.

其次,讨论量子点彼此相邻 ($L=b$) 的状态,这种状态简称岛近邻状态.在量子点间距很小的情况下,纵观四种类型量子点的弹性能量,都比岛间距为无穷远时要大.这说明量子点间的相互作用在岛近邻时作用很强,因为彼此间的应变耦合,使量子点能量明显高于岛间距为无穷远时的能量.从图 3(a) 可以看出,立方体形量子点在岛间距不同时能量变化最大,近邻时比相距无穷远时的能量高出 30% 多,这说明立方体形量子点之间的应变耦合作用最强.因为量子点之间的接触面最大,周期排列的量子点基本完全接触成为层状结构.而其他几种类型的量

子点能量变化则没有这么明显,基本保持在 10% 左右.且其他形状量子点的圆形底面和坡向侧面相对于立方体形量子点的方形底面和垂直侧面而言,所受到的岛间作用力要小很多.同无穷远距离类似,量子点近邻时也同时出现圆锥形量子点和平顶金字塔形量子点能量相等的情况.不同点在于两种形状量子点能量相等出现在高宽比 $\eta = 0.32$ 附近.而岛间距无穷远时,两种形状量子点能量相等则出现在 $\eta = 0.42$ 附近.在高宽比 $\eta \approx 0.38$ 时,平顶金字塔形量子点的能量和立方体形量子点的能量相等,在岛间距无穷远时没有这种现象出现.说明岛间距越小,量子点向其他形状演化的可能性越大,且演化时的高宽比越小.观察图 3(b) 可知,对于高宽比不同的量子点,其衬底能量先增大后减小.与量子点高宽比 $\eta = 0.05$ 时的衬底能量相比,圆锥形量子点涨幅最大,能量增长了大约 1.4 倍,其他形状量子点的衬底能量大约增长了 40%.各种形状量子点衬底的能量涨幅主要集中在高宽比 η 在 0.15—0.3 之间,其中无穷远状态时量子点高宽比偏小,近邻时高宽比偏大,而此时量子点能量都趋于下降状态,并且减少的能量相对衬底而言很大,从而衬底能量几乎可以忽略.

图 3 说明在等体积不同形状量子点模型中,随着量子点间距的改变量子点和衬底的能量分布发生变化.距离越远,量子点能量越低,衬底能量相对增高,立方体形量子点变化最大.随着高宽比增大,平顶金字塔形量子点在高宽比 $\eta = 0.3$ 时最先到达稳定状态,且此时弛豫度大体在 0.5 (决定于量子点间距) 附近.其他形状量子点随着高宽比增大弛豫度上升,量子点到达稳定状态时估计高宽比均大于 0.5.

图 4 研究了量子点弛豫度与量子点间距和形状之间的关系,给出了四种形状量子点在 $L=6b$ 和 $L=b$ 时的弛豫度变化.从图 4 可以看出,弛豫度总体变化趋势为上升状态.其中圆柱形量子点随着高宽比 η 的变化,其弛豫度由起始最低时的 $C \approx 0.2$ 上升到 $C > 0.8$,为四种形状中弛豫度最高的量子点.当相同体积量子点全部浸润时,其能量将比同体积量子点岛能量大很多,相应成为最不稳定状态.因此,弛豫度的计算清晰地表现出量子点的应变弛豫状态.当弛豫度 $C = 1$ 时,体系达到最稳定状态.但是量子点始终都含有能量,所以这种状态只是一种理想状态.图 4 其他形状量子点中圆锥的弛豫最为迅速,因为它随着量子点高宽比 η 的变化,弛豫度

C 一直处于直线上升过程,只是没有达到平衡稳定的趋势,但可以推测其稳定态在高宽比 $\eta > 0.5$ 的某处会出现. 相比而言,平顶金字塔形量子点的弛豫度增长虽然没有其他形状量子点那么剧烈,但是其到达平衡态的高宽比 η 值比其他量子点小很多,即在 $\eta \approx 0.3$ 就达到稳定状态.

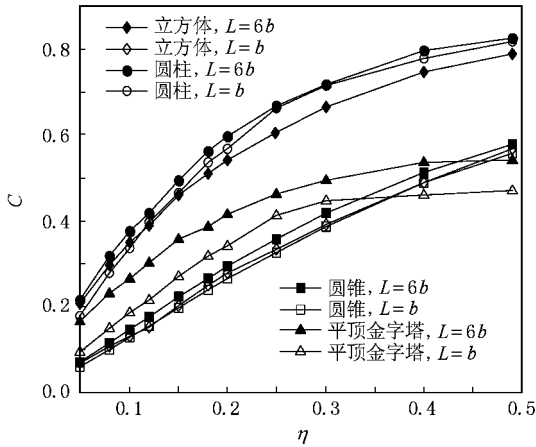


图 4 四种形状量子点在 $L = 6b$ 和 $L = b$ 时弛豫度的变化

从岛间距对于弛豫度的影响分析可知,量子点间距无穷远情况比量子点近邻情况弛豫效果更好, C 值更大. 这是因为量子点间距越近,岛间应变耦合作用越大,岛的能量也越大,从而弛豫度越低. 将四种形状量子点进行比较表明:圆柱形量子点受到

岛间距影响最小,量子点间距无穷远时弛豫度为最大,接近 0.83. 圆锥形量子点受到的影响也很小,但是立方体形量子点受到的影响最大. 通过以上分析也可以推断出立方体形量子点的弛豫度将受到最大的影响. 这表明量子点的弛豫度与量子点之间的距离成正比关系.

4. 结 论

本文利用有限元法计算了在不同高宽比和不同量子点间距下等体积不同形状量子点的应变能和弛豫度. 通过分析发现:量子点高度越高,量子点内部应变能越低,弛豫度越大,状态越稳定;量子点岛间距越大,弛豫度越高. 在计算过程中,某些形状量子点的应变能出现相等的现象,这可以解释量子点在成岛初期发生的形状变化. 通过量子点形状和弛豫度之间的关系可以得出,改变量子点的弛豫度可以控制量子点生长的形状. 比如在实验中利用生长停顿、退火、改变生长速率等方法来调节量子点的弛豫时间,进而改变量子点的弛豫度,完成对量子点形状的调控. 如果进一步深入研究弛豫度和量子点形状之间的关系,则可以准确的预测不同生长条件下量子点的临界成岛的形状,实现对不同形状要求的量子点的定制生长.

[1] Summers H D, Thomson J D, Smowton P M, Blood P, Hopkinson M 2001 *Semicond. Sci. Technol.* **16** 140
 [2] Schoelkopf R, Wahlgren P, Kozhevnikov A 1998 *Science* **280** 1238
 [3] Wang Z G 2002 *J. Synth. Cryst.* **31** 208 (in Chinese) [王占国 2002 人工晶体学报 **31** 208]
 [4] Noda S, Abe T, Tamura M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7181
 [5] Tadic M, Peeters F M, Janssens K L 2002 *Phys. Rev. B* **65** 16533
 [6] Chang K, Xia J B 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 1454
 [7] Song Y X, Yu Z Y, Liu Y M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2399 (in Chinese) [宋禹忻、俞重远、刘玉敏 2008 物理学报 **57** 2399]
 [8] Yang X J, Wang Q, Ma W Q, Chen L H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5429 (in Chinese) [杨小杰、王青、马文全、陈良惠 2007 物理学报 **56** 5429]

[9] Grundmann M, Stier O, Bimberg D 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11969
 [10] Carlson A, Wallenberg L R, Persson C, Seifert W 1998 *Surf. Sci.* **406** 48
 [11] Benabbas T, Androussi Y, Lefebvre A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 1945
 [12] Liu Y M, Yu Z Y, Yang H B, Huang Y Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5023 (in Chinese) [刘玉敏、俞重远、杨红波、黄永箴 2006 物理学报 **55** 5023]
 [13] Liu Y M, Yu Z Y, Ren X M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 66 (in Chinese) [刘玉敏、俞重远、任晓敏 2009 物理学报 **58** 66]
 [14] Liu Y M, Yu Z Y, Ren X M, Xu Z H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3471
 [15] Liu Y M, Yu Z Y, Ren X M 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 1850

Analysis of strain energy and relaxation degree in different-shaped quantum dots using finite element method^{*}

Wang Tian-Qi Yu Zhong-Yuan[†] Liu Yu-Min Lu Peng-Fei

(Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications of Ministry of Education ,
Institute of Optical Communication and Optoelectronics , Beijing University of Posts and Telecommunications , Beijing 100876 , China)

(Received 3 July 2008 ; revised manuscript received 22 December 2008)

Abstract

The distribution of strain energy and the strain relaxation degree as functions of the aspect ratio in different-shaped quantum dots were studied using finite element method. The impact on strain relaxation , originating from the shape and the inter-island distance , was also quantitatively analyzed. The results indicate that when ignoring the surface energy , the relaxation degree increases with the increase of the aspect ratio regardless of the shape , among which the truncated pyramid quantum dots tend to become steady earlier than others. With the increase of the inter-island distance , the strain energy in the dots decreases , especially in the cubic dots. A good reference is provided by the relaxation degree for controlling the shape of quantum dots.

Keywords : quantum dot , relax degree

PACC : 6860 , 8115 , 8116D

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China(Grant No. 2009AA03Z405) , the State Key Development Program for Basic Research of China(Grant No. 2003CB314901) , the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 60644004) and the Discipline Innovation and Introducing Talents Program of Institution of Higher Education , China(Grant No. B07005).

[†] Corresponding author. E-mail : yuzhongyuan30@gmail.com