

Ge/Si 半导体量子点的应变分布与平衡形态*

蔡承宇 周旺民†

(浙江工业大学机电工程学院, 杭州 310032)
(2006 年 9 月 21 日收到, 2007 年 3 月 8 日收到修改稿)

基于各向异性弹性理论的有限元方法, 研究了金字塔形自组织 Ge/Si 半导体量子点应变能随高宽比变化的规律. 系统的应变能随着高宽比的增大而逐渐减小, 并通过自由能(应变能与表面能之和)讨论了量子点的平衡形态. 结果表明, 对于固定体积的量子点, 存在一个高宽比值, 称之为平衡高宽比, 使得系统的自由能最低. 同时, 还给出了量子点的应力、应变、流体静应变及双轴应变分布. 这些可以作为阐明应变自组织量子点实验的理论基础.

关键词: 量子点, 应变分布, 自由能, 平衡形态

PACC: 6220, 6150J, 6855, 8160C

1. 引 言

半导体量子点由于其特有的量子效应在新一代光电器件的研制方面具有广阔的前景. 用半导体量子点材料制备出来的纳米光电器件具有超高速、超高频、高集成度、高效低功耗和极低的阈值电流密度等特点, 因此量子点在未来的纳米电子学、光学和光电集成等方面都有极高的应用价值^[1-4]. 而 Ge/Si 半导体量子点由于能与当前的 Si 基制造工艺更好的结合, 因此备受重视^[5].

利用外延材料与衬底材料的晶格错配通过 Stranski-Krastanov (SK) 生长模式自组织生长量子点, 即利用两种材料之间的晶格错配, 当外延薄膜达到某一临界厚度时, 在应力的作用下自发地生成“岛”. 这种利用材料本身的特性直接生长量子点, 是目前制备量子点最常见和最有用的方法. 在量子点的自组织生长过程中, 应变分布在浸润层的形态变化中起着关键的作用^[6,7]. 在量子点的生长初期其在衬底上的成核基本是无序的, 它的大小、形状、密度及有序性往往难以控制, 因此要想制备出理想实用化的量子器件, 就必须在理论上弄清量子点生长过程中的应力应变分布, 并从实验上加以控制, 以实现量子点有序可控生长. 另外, 量子点的应变分布不仅对生长的量子点大小、形状起了很大的作用, 而且对

量子点的光电特性也有很大的影响. 比如可以通过改变应变分布来改变量子点的电子结构, 进而影响量子点器件的光电特性^[8]. 因此, 研究半导体量子点的应力应变分布及其结构形态是非常有必要的.

目前研究量子点应变与应力分布的方法有实验和理论计算. 用实验方法对量子点的应变进行精确的测量是非常复杂的, 而且它们一般只能提供平均或定性的估计, 常采用的有反射高能电子衍射、X 射线衍射和透射电子显微术等^[9]. 对应力的估计目前一般采用原子力显微镜方法和低能电子衍射探测技术^[10]. 理论研究常用的有分子动力学方法^[9]、原子弹性理论^[11,12]、格林函数法^[13]和有限元方法^[14,15]等. 我们基于各向异性弹性理论的有限元方法研究了不同高宽比的金字塔形 Ge/Si 半导体量子点内的应变、应力以及应变能分布, 通过定义自由能(即应变能与表面能之和), 确定了量子点平衡形态(最小自由能). 所得结果与实验基本相符.

2. 几何模型与理论方法

根据分子束外延实验技术和透射电子显微镜的观测^[16,17], 我们所研究的异质外延 Ge/Si 量子点体系的几何模型如图 1 所示. 由图 1 可见, 模型下方是 Si 衬底, 上面覆盖着一薄层 Ge, 称之为浸润层 (wetting layer), 浸润层的厚度取 $\frac{1}{2} a_{\text{Ge}}$, 约为 2 个单

* 国家自然科学基金(批准号 90101004)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wangminzhou@sohu.com

原子层 (monolayer) 浸润层上面是一个 Ge 金字塔形量子点. 量子点高为 h , 底边长为 b , 高宽比 $r = h/b$. 金字塔形量子点的体积

$$V_q = \frac{1}{3} b^2 h = \frac{1}{3} b^3 r.$$

在下面的讨论中, 我们取 $V_q = 450 \text{ nm}^3$, 但高宽比 r 可以自由变化.

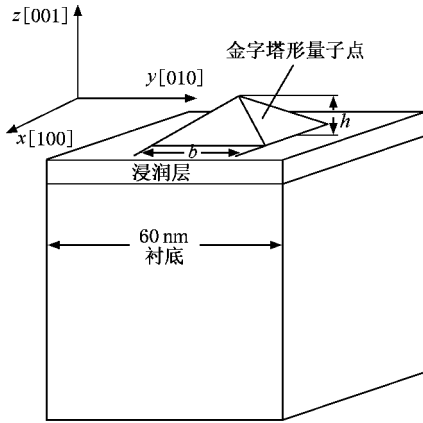


图1 量子点几何模型

由于衬底材料的晶格常数 a_{Si} 与外延材料晶格常数 a_{Ge} 不同, 使得异质外延量子点体系具有错配应变或称本征应变

$$\epsilon_{xx}^m = \epsilon_{yy}^m = \epsilon_0 H(z).$$

这里假定界面上没有衬底与外延材料混合, 坐标原点位于 Ge/Si 界面中心. 错配应变 $\epsilon_0 = (a_{\text{Si}} - a_{\text{Ge}})/a_{\text{Si}}$, $H(z)$ 是单位阶跃函数. 我们的理论分析基于量子点体系的线弹性理论.

异质外延体系生长过程的应变 ϵ_{ij} 是弹性应变 ϵ_{ij}^e 与错配应变 ϵ_{ij}^m 之和, 即

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^e + \epsilon_{ij}^m \quad (i, j = x, y, z). \quad (1)$$

应变 ϵ_{ij} 与位移 u_i 的关系为

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

应力 σ_{ij} 与应变 ϵ_{ij} 的关系通过如下立方晶系的本构方程表征:

$$\begin{aligned} \sigma_{ii} &= (C_{11} - C_{12}) \epsilon_{ii} + C_{12} \epsilon_h, \\ \sigma_{ij} &= C_{44} \epsilon_{ij} \quad (i \neq j), \end{aligned} \quad (3)$$

其中 C_{11}, C_{12}, C_{44} 是弹性常数, 流体静应变

$$\epsilon_h = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}.$$

表 1 给出了 Si 和 Ge 的晶格常数与弹性常数值.

表 1 Si 和 Ge 的晶格常数与弹性常数^[18]

	晶格常数/nm	$C_{11}/10^{11} \text{ Pa}$	$C_{12}/10^{11} \text{ Pa}$	$C_{44}/10^{11} \text{ Pa}$
Si	0.54305	1.6564	0.6394	0.7951
Ge	0.5658	1.240	0.413	0.683

将方程 (1) 代入方程 (3), 得到

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^e + \sigma_{ij}^m, \quad (4)$$

其中弹性应力

$$\begin{aligned} \sigma_{ii}^e &= (C_{11} - C_{12}) \epsilon_{ii}^e + C_{12} \epsilon_h^e, \\ \sigma_{ij}^e &= C_{44} \epsilon_{ij}^e \quad (i \neq j). \end{aligned} \quad (5)$$

这里

$$\epsilon_h^e = \epsilon_{xx}^e + \epsilon_{yy}^e + \epsilon_{zz}^e;$$

错配应力

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}^m &= \sigma_{yy}^m = (C_{11} + C_{12}) \epsilon_0 H(z), \\ \sigma_{zz}^m &= 2C_{12} \epsilon_0 H(z), \\ \sigma_{ij}^m &= 0 \quad (i \neq j). \end{aligned} \quad (6)$$

不计体力时, 量子点体系弹性变形的平衡方程为

$$\frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial x_j} = 0, \quad (7)$$

其中重复指标表示求和. 边界条件是表面应力自由, 即

$$\sigma_{ij} n_j = 0. \quad (8)$$

这里 $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ 是表面外法向单位矢量. 由方程 (4) — (8), 平衡方程和边界条件也可分别表示为

$$\frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial x_j} - 2C_{12} \epsilon_0 \delta(z) \delta_{iz} = 0; \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}^e n_x + \sigma_{yy}^e n_y + \sigma_{zz}^e n_z &= -(C_{11} + C_{12}) \epsilon_0 H(z) n_x, \\ \sigma_{yx}^e n_x + \sigma_{yy}^e n_y + \sigma_{yz}^e n_z &= -(C_{11} + C_{12}) \epsilon_0 H(z) n_y, \\ \sigma_{zx}^e n_x + \sigma_{zy}^e n_y + \sigma_{zz}^e n_z &= -2C_{12} \epsilon_0 H(z) n_z. \end{aligned} \quad (10)$$

这里 $\delta(z)$ 是 Dirac 函数, δ_{ij} 是 Kronecker 记号.

从力学效应看, 方程 (9) 表明错配应变相当于在界面施加了一个集中体力, 而方程 (10) 则表明错配应变也相当于在量子点表面施加了一个弹性张力. 这样, 确定量子点应力、应变和应变能分布就归结为在边界条件 (10) 式下求解方程 (7), 或者在边界条件 (8) 式下求解方程 (9).

3. 应力与应变分布

根据上述量子点几何模型、平衡方程和边界条

件,我们应用数值有限元方法,在量子点体积保持不变(450 nm³),即外延沉积在衬底 Si 表面上 Ge 的量一定时,对不同高宽比金字塔量子点的应力、应变和应变能进行了系统详尽的计算分析.根据量子点体系几何模型特征与材料的晶体结构特点,在有限元计算中我们采用 8 节点六面体单元对模型进行网格划分,共计有 116100 个单元,123994 个节点,外延部分网格划分较密,衬底部分网格划分从上而下逐渐变疏,以满足计算要求.下面给出了高宽比 r 为 0.18(平衡形态)时的主要结果.

图 2 是过量子点底面中心沿[100]方向的应力 σ_{xx} 分布曲线,该应力的特征表现为压应力,其大小沿[100]方向由浸润层的侧边界向里逐渐增大,在量子点底部边缘处达到最大值,在量子点内部又逐渐减弱.

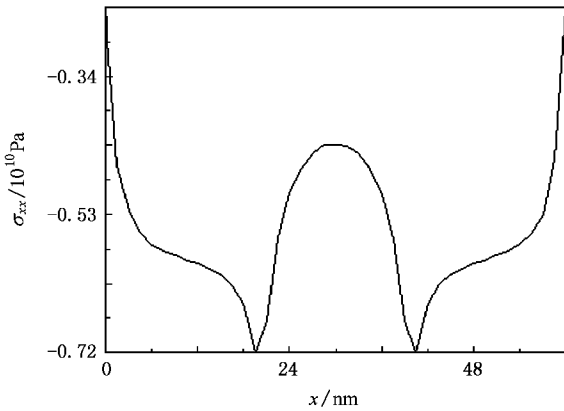


图 2 过量子点底面中心沿[100]方向应力 σ_{xx} 分布曲线

图 3 给出了过量子点底面中心沿[100]方向的应变 ϵ_{xx} 分布曲线,此应变的特征是压应变,其大小沿[100]方向由浸润层的侧边界向里逐渐增大,并在量子点底部边缘处达到最大值后向里减弱,在靠近量子点顶点的下方附近,应变逐渐趋于均匀.

过坐标原点沿[001]方向至量子点顶点正应力 σ_{zz} 的分布曲线如图 4 所示,其最大张应力出现在浸润层的下表面,即衬底和浸润层的界面处,并且沿着量子点的生长方向逐渐减弱,在量子点顶点附近转变为压应力.

从坐标原点处沿[001]方向至量子点顶点正应变 ϵ_{zz} 的分布曲线如图 5 所示,其最大张应变出现在界面处,并沿量子点的生长方向逐渐减弱.

从界面中心沿[001]方向至量子点顶端应力 σ_{xx}

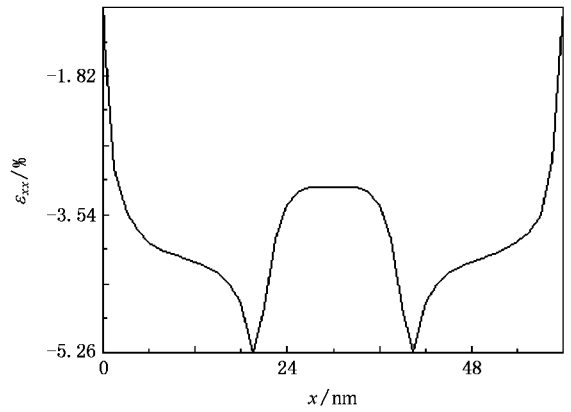


图 3 过量子点底面中心沿[100]方向应变 ϵ_{xx} 分布曲线

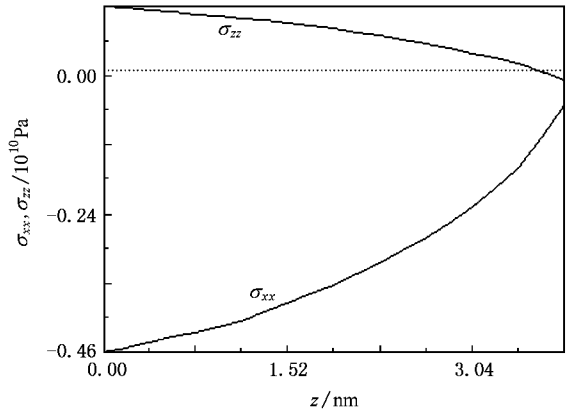


图 4 过量子点顶点沿[001]方向应力分布曲线

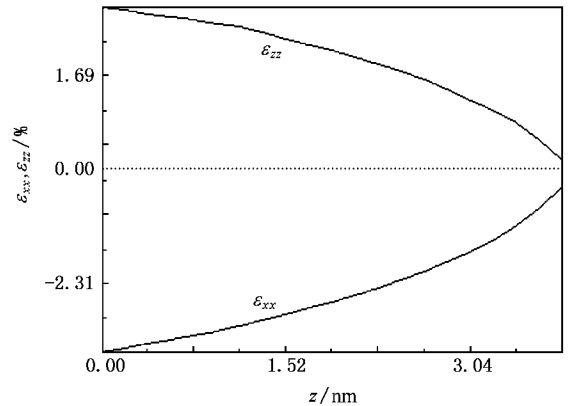


图 5 过量子点顶点沿[001]方向应变分布曲线

与应变 ϵ_{xx} 的分布曲线如图 4、图 5 所示,由此可以看出,在界面处的应力、应变较大,其特征分别是压应力和压应变.沿着量子点的生长方向,应力和应变的变化趋势都是逐渐减弱的.

通过对以上应变(应力)分布曲线的分析和比

较,我们可以看出,最大压应变(压应力)往往出现在量子点侧边与浸润层的交界处.这表明,由于应力集中,位错往往容易在那里形核,产生错配位错并向里运动.

流体静应变

$$\epsilon_h = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} ,$$

双轴应变

$$\epsilon_b = \epsilon_{zz} - (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})/2 ,$$

这两种应变对电子的势能曲线和光波的分立性以及空穴状态起着决定性的作用.因此,流体静应变和双轴应变的分布趋势对研究量子点器件的光电性能是非常重要的.图 6 给出了高宽比 $r = 0.18$ 时,过量子点顶点沿 [001] 方向流体静应变和双轴应变的分布.我们通过对不同高宽比的模型进行对比分析,发现不同高宽比的量子点,其流体静应变和双轴应变的分布特征基本相同.

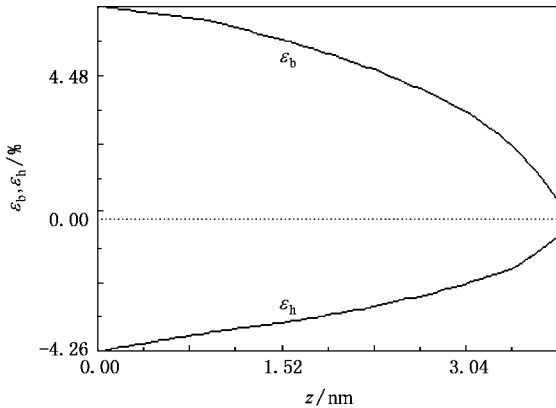


图 6 过量子点顶点沿 [001] 方向流体静应变和双轴应变

4. 相关能量与平衡形态

以 SK 模式外延生长的量子点,在外延生长的初期是二维平面层状生长,随着外延薄膜厚度的增加应变能积累越来越多,当薄膜厚度达到一定的尺寸时就自发变成岛状生长,以释放应变能.晶格错配外延生长体系总应变能为

$$\begin{aligned} E_{\text{strain}} &= \frac{1}{2} \int_V \sigma_{ij} \epsilon_{ij} dV \\ &= \frac{1}{2} \int_V (\sigma_{ij}^m + \sigma_{ij}^e) (\epsilon_{ij}^m + \epsilon_{ij}^e) dV \\ &= E_m + E_e + E_{me} , \end{aligned} \tag{11}$$

其中

$$E_m = \frac{1}{2} \int_V \sigma_{ij}^m \epsilon_{ij}^m dV \tag{12}$$

称之为错配应变能;

$$E_e = \frac{1}{2} \int_V \sigma_{ij}^e \epsilon_{ij}^e dV \tag{13}$$

称之为弹性应变能,而我们将

$$E_{me} = \frac{1}{2} \int_V (\sigma_{ij}^m \epsilon_{ij}^e + \sigma_{ij}^e \epsilon_{ij}^m) dV \tag{14}$$

定义为错配与弹性的相互作用能,它等于错配应力在相应的弹性应变做功与弹性应力在相应的错配应变做功之和.这里 V 为整个体系的体积,包括量子点、浸润层和衬底.

错配应变能 E_m 仅与外延沉积材料量有关,与形状无关,容易得到

$$E_m = (C_{11} + C_{12}) \epsilon_0^2 V_e ,$$

其中 V_e 是外延沉积材料 Ge 的体积, C_{11} 和 C_{12} 是其弹性常数.而弹性应变能、弹性与错配的相互作用能随着高宽比的不同而变化,如图 7 和图 8 所示.

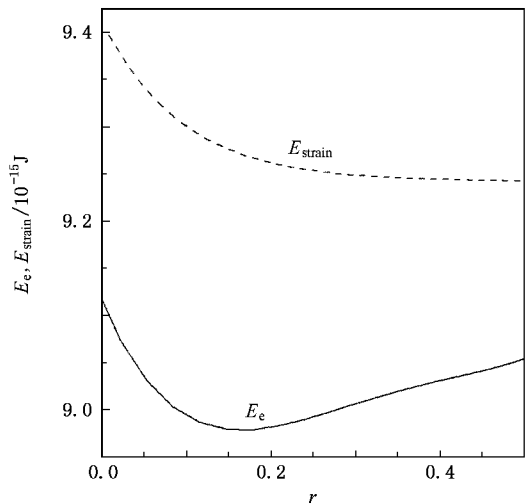
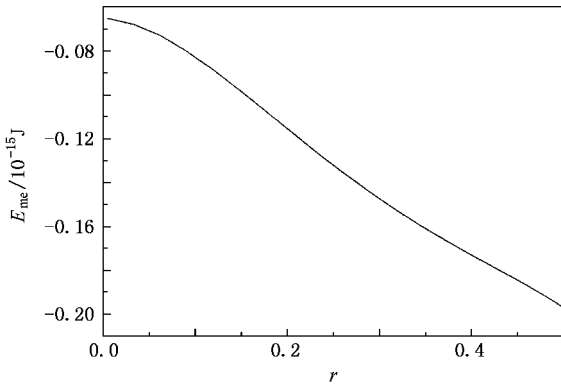


图 7 弹性应变能 E_e 和总应变能 E_{strain} 随高宽比 r 的变化

弹性应变能开始随着高宽比的增大而减小,在高宽比 r 约为 0.17 处达到最小值后逐渐增大,弹性与错配的相互作用能是负值,这就意味着弹性与错配的相互作用起着释放应变能的作用,且高宽比越大,释放的应变能越多.图 7 还给出了总应变能 E_{strain} 与高宽比 r 的关系曲线.

从图 7 可以看出,应变能随着量子点高宽比的增加而降低,即量子点的高宽比越大,应变弛豫掉的应变能越大,相应地,其应变能越低.这就表明,相比于平面膜,应变能的降低是量子点形成的驱动力.虽

图8 弹性与错配相互作用能 E_{me} 随高宽比 r 的变化

量子点的高宽比越大对于释放应变能越有利,然而随着高宽比的增大,相应的量子点的表面能又随着表面积的增加而增大.因此,量子点的平衡形态应该由系统的自由能 F 确定.系统的自由能 F 为应变能 E_{strain} 与表面能 E_{surf} 之和,即

$$F = E_{strain} + E_{surf}. \quad (15)$$

这说明自由能表示了应变能与表面能的一种竞争平衡关系.

如果在浸润层上形成体积为 V_q 的金字塔形量子点,相比于外延平面膜,表面积的改变量(仅有外延材料 Ge 表面积的改变,其改变量是金字塔侧表面积与底面积之差)通过简单的数学运算可表示为 $(3V_q)^{2/3} r^{-2/3} (\sqrt{1+4r^2} - 1)$. 这样表面能改变量 E_{surf} 与高宽比 r 的关系为

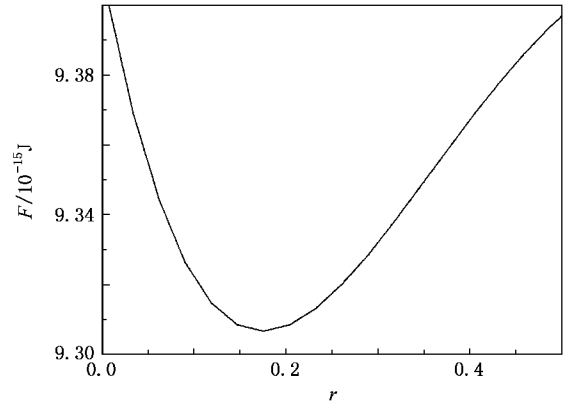
$$E_{surf} = (3V_q)^{2/3} r^{-2/3} (\sqrt{1+4r^2} - 1) \gamma, \quad (16)$$

其中 γ 是表面能密度.对于 Ge, γ 值约为 $2 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ [19].

自由能与高宽比的关系如图 9 所示.

从图 9 可以看出,自由能曲线在高宽比 r 约为 0.18 处达到最小值.这说明金字塔形量子点的平衡形态(最小自由能)在体积为 450 nm^3 的高宽比约为

0.18, 相当于量子点的底长为 20 nm, 高为 3.5 nm 左右.这与实验观测到的结果基本一致 [20].

图9 自由能 F 与高宽比 r 的关系

5. 结 论

本文借助本征应变的概念首先建立了晶格错配异质外延生长体系的弹性理论,用于研究半导体量子点的生长机理.量子点的平衡形态有较低的自由能,因为它有较低的应变能,而且岛形态与扁平膜形态之间的应变能之差足以抵消掉由于岛的产生而增加的表面能.对给定体积的量子点,存在一个高宽比值可导致最低的系统自由能.这表明对一个生长的量子点,基于系统自由能最小,有可能预测量子点平衡形态的高宽比.对不同体积的量子点,它们的平衡高宽比也不同,会随着体积的增大而增大.

另外,本文也给出了量子点平衡形态时的应力、应变、流体静应变与双轴应变分布.这有助于进一步研究量子点的光电性能.

虽然本文研究的对象是 Ge/Si 量子点,但所用的理论和方法具有普遍性,也可用于研究其他晶格错配异质外延生长的半导体量子点.

- [1] Fafard S, Hinzer K, Raymond S, Dion M, McCaffrey J, Feng Y, Charbonneau S 1996 *Science* **274** 1350
- [2] Phillips J, Kamath K, Bhattacharya P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2020
- [3] Kim S, Mohseni H, Erdtman M, Michel E, Jelen C, Razeghi M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 963
- [4] Zhou W M, Wang C Y 2004 *物理学报* **53** 4308 (in Chinese)
[周旺民、王崇愚 2004 物理学报 **53** 4308]

- [5] Brunner K 2002 *Rep. Prog. Phys.* **65** 27
- [6] Xu M C, Temko Y, Suzuki T, Jacobi K 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 083525
- [7] Prieto J E, Markov I 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205412
- [8] Dvurechenskii A V, Nenashev A V, Yakimov A I 2002 *Nanotechnology* **13** 75
- [9] Raiteri P, Valentiniotti F, Miglio L 2002 *Appl. Surf. Sci.* **188** 4
- [10] Wedler G, Walz J, Hesjedal T, Chilla E, Koch R 1998 *Phys.*

- Rev. Lett.* **80** 2382
- [11] Kikuchi Y , Sugii H , Shintani K 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 1191
- [12] Pryor C , Kim J , Wang L W , Williamson A J , Zunger A 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2548
- [13] Andreev A D , Downes J R , Faux D A , O'Reilly E P 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 297
- [14] Zhou W M , Wang C Y , Chen Y H , Wang Z G 2006 *Chin. Phys.* **15** 1315
- [15] Benabbas T , Androussi Y , Lefebvre A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 1945
- [16] Grundmann M , Christen J , Ledentsov N N , Böhrer J , Bimberg D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4043
- [17] Liu H Y , Xu B , Chen Y H , Ding D , Wang Z G 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5433
- [18] Deng Z J , Zheng A S 2004 *Semiconductor Material* (Beijing : Chemical Industry Press)(in Chinese) [邓志杰、郑安生 2004 半导体材料 (北京 : 化学工业出版社)]
- [19] Johnson H T , Freund L B 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 6081
- [20] Eaglesham D J , Cerullo M 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 1943

The strain distribution and equilibrium morphology of Ge/Si semiconductor quantum dot^{*}

Cai Cheng-Yu Zhou Wang-Min[†]

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

(Received 21 September 2006 ; revised manuscript received 8 March 2007)

Abstract

The dependence of total strain energy of a pyramidal self-assembled Ge/Si semiconductor quantum dot on the aspect ratio , is investigated . The free energy consisting of the strain energy and surface energy is defined , and used to study the equilibrium shape of the systems . The results show that the strain energy of the system decreases with the increasing aspect ratio , and under the requirement of minimum total free energy , the quantum dot with a given volume will take a particular height-to-width aspect ratio , i. e. the equilibrium aspect ratio . Meanwhile , the distributions of the stress , hydrostatic strain and biaxial strain are presented . These can serve as a basis for interpretation of experiments on strain self-assembled quantum dots .

Keywords : quantum dot , strain distribution , free energy , equilibrium morphology

PACC : 6220 , 6150J , 6855 , 8160C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90101004).

[†] Corresponding author. E-mail : wangminzhou@sohu.com