

# 半导体量子点形成临界尺寸的定量预测

吕广宏<sup>1,2</sup> 刘 锋<sup>1,†</sup>

(1 美国犹他大学材料科学与工程系 盐湖城 犹他 84112)

(2 北京航空航天大学理学院 北京 100083)

**摘 要** 半导体量子点是一类具有显著量子效应的零维量子结构,自组的模型系统,表现为 Stranski-Krastanov 型生长.其特征为,当超过 3—4 个 Ge 单原子层(浸润层)时,则由二维层状生长转变为三维岛状生长. Ge/Si 量子点是初期形成的与衬底共格无位错的三维岛,岛表面由{105}晶面组成.文章作者利用第一性原理计算和介观理论模拟相结合的连续式多尺度(sequential multi-scale)方法,第一次对纯 Ge 和 GeSi 合金量子点在 Si(001)表面的成核临界尺寸进行了定量的理论预测,同时研究了岛边缘的应力不连续对量子点稳定性的影响,实现了对 Ge/Si 量子点的形成和稳定性定量的理论研究.

**关键词** Ge/Si 量子点,临界尺寸,第一性原理,连续体计算模型

## Quantitative prediction of critical size for the formation of semiconductor quantum dots

LU Guang-Hong<sup>1,2</sup> LIU Feng<sup>1,†</sup>

(1 Department of Material Science and Engineering, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112, USA)

(2 School of Science, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

**Abstract** Semiconductor quantum dots (QDs) are often fabricated by epitaxial growth. Germanium QD formation on Si(001) is an important prototype model system for both fundamental research and practical application. Ge film grows on Si via the Stranski-Krastanov growth mode, first forming a smooth wetting layer several monolayers thick, followed by three-dimensional islanding. The originally formed 3D Ge islands are called "huts", being coherent with the Si substrate and bounded by {105}-faceted crystalline planes. By combining the first-principles calculation with continuum theoretical modeling, we prescribe a "sequential multi-scale approach" to quantitatively investigate the formation and stability of Ge QD on Si. We calculate from first-principles the surface energies, surface stresses and their strain dependence of Ge-covered Si(001) and (105) surfaces, as a function of deposited Ge layer thickness. Using these results as input parameters, we further perform continuum model calculations to quantitatively predict the critical size for Ge QD nucleation/formation and assess their thermodynamic stability. Our studies have not only elucidated the existing experimental results, but also provided new insights to understanding the physical mechanisms underlying the QD formation and self-assembly.

**Keywords** Ge/Si quantum dots, critical size, first-principles, continuum model

半导体量子点是纳米科学和技术研究中最重要和最活跃的领域之一.量子点不仅展现了许多新的有趣的物理现象,而且在激光、信息存储和量子计算等诸多领域有着潜在的应用前景.一般而言,量子点

是指三维体材料的尺寸小至几十到几百纳米的范围,小于电子的平均自由程时的零维量子结构.量子

2005-10-01 收到

† 通讯联系人. Email: fliu@eng.utah.edu

点具有较强的量子效应,直接影响着其电子结构、输运和光学等各种物理特性。

量子点应用的一个重要前提是发展有效而经济的量子点制备方法。由于量子点小到纳米的尺度范围,现行的材料和器件的制备方法如硅(Si)器件制备中广泛使用的光刻方法已经不再适用。因此,在过去的十几年中,全世界在量子点的制备方面投入了大量的研究。量子点(亦即一般的纳米结构)的制备一般分为两大类:一类是从上到下(top-down)的方法,另一类是从下到上(bottom-up)的方法。从上到下的方法主要是Si的光刻技术的延伸。由于量子点的尺寸小至纳米范围,其刻制必须使用高能量超短波长(小于量子点尺寸)的波,例如X射线或电子束。然而这类技术设备非常昂贵,从经济效益上考虑是不适用的。从下到上的方法主要代表是自组装或自组织(self-assembly/organization)的方法。这类方法简单、经济,具有良好的应用前景。

通过应变引发的自组装方法被认为是现今最有效同时具有良好应用前景的制备量子点的方法之一。通过应变控制,薄膜生长可形成三维岛状结构(这方面的综述请参考文献[1]和[2])。由于量子点的性质对它的尺寸和形状非常敏感,在应变三维岛(量子点)的形成机理研究中,最重要的两个方面是三维岛的形成机制和是否有稳定的岛的尺寸导致自组织或自组装。对于前者,我们至今无法定量确定成核的临界尺寸<sup>[3-8]</sup>。对于后者,我们已经证明了对于二维应变岛,一定存在一个稳定的岛尺寸导致量子点的自组装<sup>[9-11]</sup>,但是对于三维岛是否也有同样的稳定尺寸依然存在争议。如果不考虑表面应力不连续导致的所谓“边缘效应”(edge effect),一定没有稳定的岛尺寸<sup>[3,12]</sup>,而如果考虑边缘效应,则有可能导致三维岛的最终稳定尺寸<sup>[12,13]</sup>。由于量子点最小的情况一般也包含上千个原子,现在这方面理论和计算研究绝大多数都应用连续介质的方法,因此停留在定性的水平,限制了我们对这些问题的认识。直到最近,我们在量子点形成机理和稳定性的定量研究上实现了重要的进展<sup>[14,15]</sup>。

我们应用第一性原理计算和介观理论模拟相结合连续式多尺度(sequential multi-scale)的方法,第一次对纯锗(Ge)和GeSi合金量子点在Si(001)表面的成核临界尺寸进行了定量的理论预测,得到纯Ge量子点的临界尺寸为110—160Å(底边长),而GeSi合金量子点的临界尺寸则要大10倍。同时我们对量子点的稳定性进行了定量的分析,发现表

面应力不连续所造成的“边缘效应”不足以导致Ge或GeSi合金量子点的稳定尺寸。

Ge在Si(001)面上的生长被广泛用来研究异向外延生长和由应变引发的量子点自组织过程的模型系统<sup>[1,2]</sup>,其自身亦具有良好的应用前景。Ge的晶格常数大于Si,两者晶格失配度约为4.2%。Ge在Si(001)表面的生长为Stranski-Krastanov(SK)型生长,具体表现为Ge首先以二维层状方式生长;当薄膜达到某一临界厚度即3—4个Ge单原子层(称为浸润层,wetting layer)后,则由二维层状方式生长转化为三维岛状方式生长。这也是大多数半导体量子点的共同生长模式。最初形成的Ge三维岛与衬底共格(coherent),内部没有位错存在<sup>[16]</sup>,岛平面由{105}晶面构成,称为hut<sup>[17]</sup>;之后形成的较大的三维岛(亦与衬底共格),岛平面包含{113}和其他晶面,称为dome<sup>[18,19]</sup>。继续生长将形成有位错的更大的岛。

Ge在Si(001)表面从层状生长转化为岛状生长是由生长过程中应变能和表面能的变化决定的。由于Ge的晶格常数比Si大,随着Ge沉积层数的增加,应变能逐渐增加。三维岛的形成将释放层状生长所积累的应变能(正比于岛的体积),但却造成总的表面能增加(正比于岛的表面积)。因此,只要岛足够大,超过一个临界尺寸,由成岛引起的应变能的减少将多于表面能的增加,导致三维岛的形成。因此,理解SK生长模式的Ge/Si量子点的形成和稳定性,首先需要计算三维岛及二维浸润层的表面能和表面应力以及其随应变(或沉积层数)变化而发生的变化。现有的研究,由于缺少表面能、表面应力及其随应变变化的具体数据,大都局限在对Ge/Si量子点形成机理的定性研究<sup>[3,8-13]</sup>。

我们假设一个理想的正方形底的金字塔形量子点(hut)<sup>[3]</sup>,其底边长为 $l$ ,高为 $h$ ,接触角为 $11.3^\circ$ ,如图1所示。根据各向同性弹性连续体理论,量子点的形成能可以表示为<sup>[3]</sup>

$$E = 4\Gamma V^{\frac{2}{3}} \tan^{\frac{1}{3}} \theta - 6cV \tan \theta, \quad (1)$$

其中 $\Gamma$ 为形成量子点表面能的增加。在有浸润层(不考虑界面能)的情况下, $\Gamma = \gamma_h \csc \theta - \gamma_w \cot \theta$ ,其中 $\gamma_h$ 和 $\gamma_w$ 分别为量子点和浸润层的表面能, $V$ 为量子点体积,近似为 $h^3 \cot^2 \theta$ ;  $c$ 为 $(Y_{Ge} \varepsilon)^2 (1 - \nu) / 2\pi G_{Si}$ ,其中 $Y_{Ge}$ 和 $\varepsilon$ 分别为Ge的杨氏模量和晶格错配应变值( $\sim 4.2\%$ ), $\nu$ 和 $G_{Si}$ 分别为Si衬底的泊松比和剪切模量。

量子点可以由两种方式形成:一是通过热激发

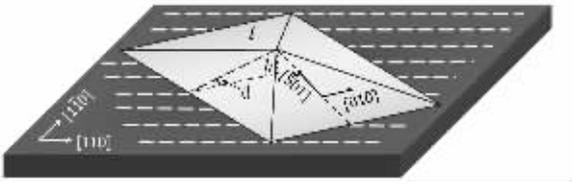


图1 Ge/Si(001)量子点的示意图. 下面的长方体表示浸润层 Ge/Si(001)表面, 其中虚线代表二聚键( dimer bond )方向; 上面的锥体表示理想的金字塔形量子点, 岛平面由{105}晶面构成, 与(001)表面接触角  $\theta$  为  $11.3^\circ$

成核<sup>[3,4]</sup>; 二是通过一个无势垒的过程<sup>[5-8]</sup>, 即先以“ mound ”或“ stepped island ”的形式形成前期量子点( 此时{105}晶面尚未形成). 无论哪一种情况, 均存在一个“ 临界尺寸”. 对(1)式求极小值, 即可估测成核的临界尺寸.

应用第一性原理方法, 我们计算了构成浸润层的 Si(001)表面和构成量子点岛表面的 Si(105)表面的表面能随着 Ge 沉积层数增加而发生的变化<sup>[14,15]</sup>. 根据计算得到的表面能结果, Ge 沉积之后(105)和(001)表面的表面能都随着 Ge 沉积层数增加而下降, 但是(105)表面的表面能下降得更快. 当 Ge 沉积至 3 个(001)原子层时, 两者表面能趋于一致. 这定量地说明了与 Si(001)表面相比, Si(105)表面不稳定, 但是 Ge 原子层沉积之后则成为稳定表面. 这应该是在 Si(001)表面 Ge 沉积得到的 hut 由{105}晶面构成的原因所在. 我们所得到的表面能随 Ge 沉积层数变化的定量结果与扫描隧道显微镜(STM)观察相一致<sup>[20,21]</sup>. 同时, Ge/Si(105)与 Ge/Si(001)表面的表面能趋于相同时所需要的 Ge 沉积层数为 3 层, 与实验上 Ge 在 Si 上生长的浸润层数符合得很好<sup>[1,2,17]</sup>.

利用如上的表面能结果作为输入, 我们可以定量得到 Ge/Si 量子点临界的成核尺寸. 对于纯 Ge 量子点(即量子点中无 Si 存在)(1)式中的  $c$  可以通过晶格错配应变值( $\sim 4.2\%$ )和 Si 与 Ge 的弹性常数计算得到. 考虑量子点至少在 3 层 Ge(001)沉积层时形成, 构成量子点的{105}晶面将会取代第 4 和第 5(001)-Ge 沉积层而形成. 因此, 对于 Ge/Si(105)表面, 我们采用收敛后的表面能, 即  $\gamma_h = 61.4 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ ; 而对于 Ge/Si(001)表面, 我们则采用 4 和 5 层 Ge 沉积时的表面能, 即  $\gamma_w = 61.3$  和  $60.7 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ . 对于(1)式求极小值, 可以得到量子点的成核高度应为  $h_c \approx 4\Gamma/9c$ . 因此, 对于一个纯 Ge 量子点, 我们计算得到其高  $h_c$  约为  $11-16 \text{ \AA}$ , 其

底边长度  $l_c$  约为  $110-160 \text{ \AA}$ . 我们的计算结果与实验符合得非常好<sup>[22-26]</sup>. 我们因此可以得到量子点的形成能与其体积的定量关系曲线, 如图 2 实线所示.

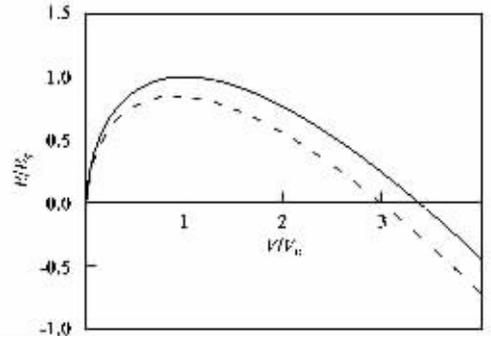


图2 Ge 量子点的形成能与其体积的关系曲线. 实线由(1)式得到, 无“弹性边缘弛豫能”修正; 虚线由(2)式得到, 考虑了“弹性边缘弛豫能”修正.  $V_c$  为临界体积, 其值为  $6 \times 10^4 \text{ \AA}^3$ , 对应的临界形成能  $E_c$  为  $9 \text{ eV}$

进一步, 我们可以估计 GeSi 合金量子点的临界尺寸. 因为 Ge 的悬挂键的键能比 Si 的低, Ge 原子更容易在表面析出, 因此我们考虑表面层仍由 Ge 原子构成. 由于 hut 的临界高度  $h_c$  将反比于  $\epsilon^2$ , 亦即与 Ge 在 GeSi 合金中的浓度平方成反比, 因此, 如果我们选取含 Ge 25% 的 GeSi 合金, 可以通过计算得到其临界尺寸为: 高约  $216 \text{ \AA}$ , 底边长约  $2160 \text{ \AA}$ . 实验结果亦证实 GeSi 合金量子点的尺寸要比纯 Ge 量子点大得多<sup>[22-26]</sup>.

以上结果给出了我们一些关于量子点形成机制方面的重要启示. 因为纯 Ge 量子点高度约为  $16 \text{ \AA}$ , 内含 6800 个原子; 而 SiGe 合金的量子点高度为  $216 \text{ \AA}$ , 内含多达大约  $6 \times 10^4$  个原子. 这么多原子应该很难由热激发成核的方式形成, 特别是对于合金的情况. 在这么多原子可能的成核之前, 应该已经形成很多的“ mound ”或“ stepped island ”, 即形成前期的量子点. 这些前期量子点相对比较稳定, 随着原子的继续沉积可以转化为量子点<sup>[5-8]</sup>.

除表面能之外, 表面应力对理解 Ge/Si 量子点形成和稳定性亦非常重要. 一方面, 构成 Ge/Si 量子点的{105}表面在其平衡晶格常数时为不稳定表面, 由此推测{105}表面存在着非常大的表面张应力<sup>[21]</sup>, 而有应变存在的 Ge/Si 量子点的{105}表面则为稳定表面. 这一定与表面应力随应变的变化有关. 另一方面, 连续体模型表明, 三维岛的形成能由两部分组成, 即正比于岛的体积的应变能和正比于岛的表面积的表面能<sup>[3,10]</sup>. 如果只有这两项存在, 总

能量将会随岛的体积增加而连续下降,就不会有特定大小的稳定岛存在. 正是因为所形成的三维岛的表面应力与浸润层的表面应力不同,岛的形成能中增加了“弹性边缘弛豫能”(elastic edge relaxation energy)一项,所以才有可能出现稳定的岛的尺寸<sup>[12]</sup>.

我们的第一性原理计算表明<sup>[14,15]</sup>,Si(105)表面应力表现为张应力,大小为  $192.4 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ . 这样高的表面张应力可以直接导致表面的不稳定. Ge的沉积则降低表面张应力,使表面趋于稳定. 因为Ge的晶格常数比Si大,沉积在Si上的Ge原子层被压缩大约4%. 由Ge压缩层所造成的表面应力应该为体应力与膜厚度的乘积. 因此,由Ge沉积造成的表面应力的变化基本上是线性的.

利用第一性原理计算得到的表面应力结果,我们可以计算得到量子点边缘的应力不连续的具体数值. 计算的结果表明,垂直于量子点边缘方向(105方向,见图1),其应力不连续为  $F_{\perp} = 44.9 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ ; 平行于量子点边缘方向(100方向),其应力不连续为  $F_{\parallel} = 5.1 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ . 后者可以忽略不计. 应用  $F_{\perp}$  我们可以在(1)式中加入“弹性边缘弛豫能”一项<sup>[10]</sup>,即

$$E = 4\Gamma V^{2/3} \tan^{1/3} \theta - 6cV \tan \theta - 8C' V^{1/3} \cot^{1/3} \theta \ln(2V^{1/3} \cot^{1/3} \theta/a), \quad (2)$$

其中  $C' = F_{\perp}^2 (1 - \nu)/2\pi G_{\text{Si}}$ ,  $\mu = 3.84 \text{ \AA}$ , 为表面晶格常数. 据此我们重新给出Ge量子点形成能  $E$  与其体积  $V$  的关系,如图2中的虚线所示. 与没有考虑“弹性边缘弛豫能”效应时相比,我们发现只是形成能整体降低,但是曲线形状相同. 这说明,对于Ge和GeSi量子点体系,考虑“弹性边缘弛豫能”效应,也无法导致量子点稳定尺寸,因此无法导致量子点的自组装.

综上所述,我们第一次应用第一性原理计算和介观理论模拟相结合的“连续式多尺度”方法,定量研究了Ge/Si(001)量子点的形成和稳定性. 以第一性原理计算得到的表面能为输入参数,应用连续体模型,我们估算了Ge/Si量子点形成的临界尺寸;利用表面应力为输入参数,我们计算了由表面应力不连续所造成的“边缘效应”对量子点稳定性的影响.

我们的研究进一步加深了对Ge/Si量子点的形成和稳定性的理解. 同时我们相信,这种“连续式多尺度”的方法将能够推广应用到其他量子点系统.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Liu F, Wu F, Lagally M G. *Chem. Rev.*, 1997, 97 : 1045
- [ 2 ] Liu F, Lagally M G. *Surf. Sci.*, 1997, 386 : 169
- [ 3 ] Tersoff J, LeGoues F K. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 72 : 1943
- [ 4 ] Jesson D E, Kästner M, Voigtländer B. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84 : 330
- [ 5 ] Vailionis A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85 : 3672
- [ 6 ] Sutter P, Lagally M. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84 : 4637
- [ 7 ] Tromp R M, Ross F M, Reuter M C. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84 : 4641
- [ 8 ] Tersoff J, Spencer B J, Rastelli A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89 : 196104
- [ 9 ] Li A, Liu F, Lagally M G. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85 : 1922
- [ 10 ] Li A, Liu F, Petrovykh D Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85 : 5380
- [ 11 ] Liu F, Li A H, Lagally M G. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87 : 126103
- [ 12 ] Shchukin V A, Ledentsov N N, Kop'ev P S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 75 : 2968
- [ 13 ] Liu F. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89 : 246105
- [ 14 ] Lu G H, Liu F. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94 : 176103
- [ 15 ] Lu G H, Cuma M, Liu F. *Phys. Rev. B*, 2005, 72 : 125415
- [ 16 ] Eaglesham D J, Cerullo M. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 64 : 1943
- [ 17 ] Mo Y - M, Savage D E, Swartzentruber B S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 65 : 1020
- [ 18 ] Medeiros - Ribeiro G, Gratkovski A M, Kamins T I *et al.* *Science* 1998, 279 : 353
- [ 19 ] Ross F M, Tromp R M, Reuter M C. *Science*, 1994, 286 : 3570
- [ 20 ] Tomitori M, Watanabe K, Kobayashi M *et al.* *Surface Science*, 1994, 301 : 214
- [ 21 ] Fujikawa Y, Akiyama K, Nagao T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88 : 176101
- [ 22 ] Steinfort A J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77 : 2009
- [ 23 ] Kästner M, Voigtländer B. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82 : 2745
- [ 24 ] Jesson D E, Kästner M, Voigtländer B. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84 : 330
- [ 25 ] Liu C P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84 : 1958
- [ 26 ] Vailionis A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85 : 3672