

文章编号:1001-9014(2018)06-0723-06

DOI:10.11972/j.issn.1001-9014.2018.06.015

卷曲量子阱薄膜中的应变特性

王月^{1,2},甄红楼^{2*},刘峰¹,陆卫²

(1. 上海师范大学 物理系,上海 200234;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室,上海 200083)

摘要:嵌入非对称耦合量子阱(quantum wells)的纳米薄膜经过化学腐蚀后,在应变工程技术下卷曲成三维的管状结构,不同管径的微管其光学特性存在不同的模式,对应两种应变释放:单轴应变释放和双轴应变释放。为研究应变状态之间的内在联系以及影响应变状态的客观因素,实验上用不同浓度的HF酸腐蚀液对纳米薄膜牺牲层进行腐蚀并卷曲成三维管状结构。对微管荧光光谱的测试结果显示,微管的单轴应变释放和双轴应变释放不仅与衬底有关,还与微管卷曲的起始状态有关,在一定条件下两种应变可以相互转换。

关键词:量子阱;应变工程;卷曲微管

中图分类号:TN307 **文献标识码:**A

Strain characteristics in a rolled-up nanomembrane containing quantum wells

WANG Yue^{1,2}, ZHEN Hong-Lou^{2*}, LIU Feng¹, LU Wei²

(1. Department of Physics, Shanghai Normal University, 100 Guilin Road, Shanghai 200234, China;

2. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, 500 Yutian Road, Shanghai 200083, China)

Abstract: The nanomembrane with embedded asymmetric coupled QWs by chemical etching was rolled-up into a three-dimensional tube structure via a strain-engineering route, it is found that there are two different modes of its optical properties and the modes can be expressed as two different strain release: uni-axial strain release and bi-axial strain release by the PL spectra obtained from microtubes with different diameters. In order to study the internal relationship between the strain state and the objective factors that affect the strain state, experimentally we used different concentration of HF acid etching solution to corrode the corresponding sacrificial layer of the nanomembrane which is rolled-up into a three-dimensional tube structure. Besides, the PL spectra of microtubes show that the uni-axial strain release and bi-axial strain release of microtubes are not only related to the influence of substrate, but also to the initial state of microtube and they can be transformed into each other under a certain condition.

Key words: quantum well, strain engineering, rolled-up microtube

PACS: 73.21.Fg, 73.63.Fg, 78.67.De, 78.67.Ch

引言

过去的20年里,应变工程技术在微/纳科技中被广泛的应用于力学^[1],电子学^[2-4]以及光学^[5-7]等

领域。基于这种技术,二维应变纳米薄膜可以自发的褶皱^[8-10],扭转^[11-12]或者弯曲^[13-15]成三维微/纳结构,如管状^[16-18]、螺旋状^[19-21]、环状^[22]和褶皱状^[23,24]。这些形变可能来源于薄膜间的失配应

收稿日期:2018-01-30,修回日期:2018-08-24

Received date: 2018-01-30, revised date: 2018-08-24

基金项目:国家自然科学基金(61575213)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (61575213)

作者简介(Biography):王月(1993-),女,安徽马鞍山人,硕士研究生,主要研究领域为卷曲量子阱薄膜的应变特性。E-mail: wangyueshu2015@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): E-mail: zhenhl@mail.sitp.ac.cn

变^[25]、残留热应变^[26-27]或表面应力^[28]. 一般来说, 在形变过程中, 应变的释放过程主要由体系的预应变状态决定, 但外界条件等因素如化学环境、系统温度或机械振动等在一定条件下也会影响体系最终的应变状态. 在微/纳结构材料器件中, 外界条件等因素对应变状态的影响可能直接决定最终系统的性能. 因此通过理论分析和实验测量的方法精确调控最终微/纳系统的应变状态极其重要.

微/纳结构应变状态的测量有以下几种技术: 能量色散 X 射线(EDX)^[29], X 射线衍射(XRD)^[30], 以及微区光致发光(μ -PL)^[31]. 其中 μ -PL 方法更加适用于用发光材料制作而成的微/纳系统, 但是其不适用于非发光材料系统. 最近, 用 μ -PL 研究了一个卷曲 GaAs/AlGaAs 量子阱(quantum wells 简称 QWs) 系统的光致荧光光谱性能. 这个系统是运用应变工程技术^[32], 将嵌入发光 QWs 的纳米薄膜卷曲成三维管状纳米结构. 通过 μ -PL 获取微管的荧光光谱, 成功地观察到了这个微管的两种应变释放状态——单轴应变释放和双轴应变释放. 理解这些应变释放状态对微管结构以及其它微/纳系统的研究至关重要.

1 理论与实验

1.1 应变释放模式

如图 1(b) 所示, 单轴应变释放只表现为切向方向的应变释放; 如图 1(c) 所示, 双轴应变释放表现在切向和轴向两个方向上的应变释放. 轴向方向上的应变释放与卷曲薄膜自身曲率半径和轴向长度的比值有关^[33], 同时轴向应变释放容易被薄膜下方的衬底所束缚. 因此, 对于半径较小, 轴向长度较长的卷曲薄膜来说, 其应变释放一般表现为单轴应变释放. 而对于拥有较短的轴向长度和大半径的卷曲薄膜来说, 其应变释放表现为双轴应变释放. 这在我们前期的工作中已经得到验证. 但是文章并没有对影响应变状态的原因以及两种应变状态之间的联系作出解释, 因此本文通过相应的实验设计, 对前期工作进行了必要的补充以及进一步的阐释.

图 1 展示了不同情况下纳米薄膜的应变释放状态, 而薄膜的应变状态与材料的发光性能是紧密相关的. 本文通过改变腐蚀液浓度的方法改变薄膜的应变释放状态, 结合理论计算和 PL 测量结果进一步确定纳米微管的应变状态及其影响因素. 研究结果显示, 对于制备好的不同厚度的纳米薄膜, 其卷曲后的应变状态可以在单轴/双轴应变之间转换, 并且

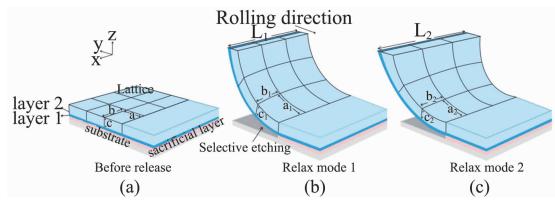


图 1 薄膜在初始应变下的应变释放过程 (a) 以有两个晶格失配层的超晶格应变薄膜为例, 当失配层从衬底的一端释放后, 应变薄膜将卷曲成一个弯曲状结构. 应变薄膜的弯曲主要受卷曲方向的应变释放所影响, 极少的受轴向应变释放影响. 但是成型管状结构的应变状态和所有方向上的应变释放都有着紧密的联系. 应变是否沿着轴向方向发生释放将会分别形成单轴(b) 和双轴(c) 两种应变释放状态

Fig. 1 Strain release processes of a membrane under initial strains (a) Taking a superlattice strain film with two lattice mismatch layers as an example, when the mismatch layer is released from one end of the substrate, the strain film will be curled into one curved structure. The bending of the strained membrane is mainly affected by the relaxation of strain along the curving direction, and is rarely affected by the longitudinal strain relaxation. However, the strain state of the formed tubular structure is associated with both relaxation processes. There will be (b) uni-axial and (c) bi-axial strain states, respectively, depending on whether a strain relaxation process occurs along the longitudinal direction or not

这些微管的应变状态主要受衬底以及薄膜卷曲起始状态的影响. 这些结果的研究对卷曲薄膜中的应力应变设计以及能带设计具有重要的参考价值.

1.2 样品结构及其应变分布

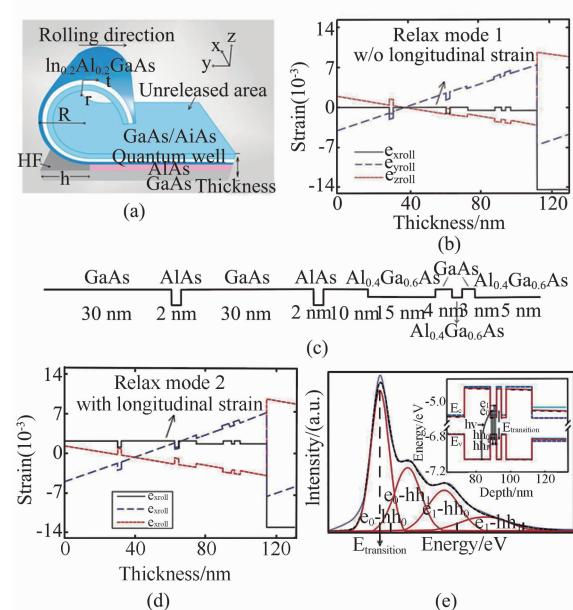
GaAs 基底外延薄膜常用于制备应变薄膜, 通过分子束外延生长技术, 很容易得到存在一定初始应变的薄膜材料. 而薄膜内嵌入的 GaAs/AlGaAs 量子阱层(quantum wells 简称 QWs), 通过其带间跃迁情况可以测量出薄膜内应变分布状态. 关于外延薄膜的材料结构详见我们之前的工作^[32]. 图 2(a) 简单的给出了纳米薄膜的主要功能层, 系统自下而上分为以下几个部分: 一个 AlAs 牺牲层, 一个 $In_{0.2}Al_{0.2}Ga_{0.6}As$ 应力层, 一个非对称耦合 GaAs/ $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ QWs 光发射层以及一个周期性的 GaAs/AlAs 刚性层. 当 AlAs 牺牲层被腐蚀后, 由 $In_{0.2}Al_{0.2}Ga_{0.6}As$ 应力层提供的内应力会使得纳米薄膜卷曲成一个内半径为 R 的纳米微管^[34-36], 该内半径可以通过周期性 GaAs/AlAs 刚性层来调节, 而上面提到的应变状态是通过荧光光谱仪测量薄膜中 QWs 的荧光光谱而得来的. 为了将 QWs 结构的光发射性能和纳米薄膜的应变状态联系起来, 我们用线性应变理论和电子能带结构理论计算了不同应变状态下的

纳米薄膜的应变状态和QWs带间跃迁情况,计算过程中所用的参数都是自洽的^[32].图2(b)和图2(d)给出了含有两个GaAs/AlAs刚性层的微管沿薄膜生长方向上的应变分布情况,分别对应着单轴应变释放过程和双轴应变释放过程,多层材料的组成以及厚度如图2(c)所示.由图2(b),2(d)中黑色实线可以看出单、双轴应变释放的区别在于材料轴向方向的应变分布不同.图2(e)是荧光光谱仪给出的微管的光致发光谱.图中右上角给出了非对称耦合QWs的电子能带结构和带间跃迁能量,可以看到在不同的应变释放状态下QWs内的带间跃迁能量是不同的.非对称耦合QWs的带间跃迁能量决定了卷曲微管的光发射性能,而微管的光发射能量可以通过μ-PL方法容易地进行测量.换句话说,微管的应变释放情况决定了微管的光学性能,其应变释放情况可以通过PL方法测出.

那么为了研究应变之间的关系,通过标准的显微拉曼来测量微管的光致发光光谱,之前的工作中已经详细地描述过PL的测量方法^[32].如图3(b)所示,l为测量点到衬底刻蚀前的距离,约等于微管周长的一半($l \approx \pi D/2$),在l达到某一定值 L_c 时,应变能够得到完全释放,称 L_c 为临界长度, $L_c \approx 2.57d_2\sqrt{-\bar{\varepsilon}}$ ^[15],它的引入定义了半径和应变释放状态之间的关系, $-\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_1 d_1 + \varepsilon_2 d_2) / (d_1 + d_2)$, d_1, d_2 分别为应力层和应力层上方薄膜的厚度, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 分别为两层薄膜的应变.当薄膜卷曲后达到 L_c 状态时,微管在轴向和切向的应变都会得到充分的释放,因此当距离l大于 L_c 时,微管呈现为双轴应变释放状态,反之为单轴应变释放状态.换句话说,考虑到应变纳米薄膜的轴向应变被衬底没有释放的部分束缚着,并且会随着测量点到刻蚀前距离的增加而逐渐释放^[32],因此当 $l \geq L_c$,微管呈现双轴应变释放状态,而当 $l < L_c$ 时,微管呈现单轴应变释放状态.随着后续实验的展开,我们发现当 L_c 的距离不变时,适当的改变腐蚀液浓度后,卷曲微管的荧光光谱位置也发生了明显偏移,因此为了探究这一偏移产生的原因以及不同应变状态之间的关系,进行了进一步的实验.

1.3 样品制备及实验

由于测量点到刻蚀前的距离基本不随样品卷曲的圈数而变化,因此本文中不考虑圈数对实验的影响.图3(c)是我们对以前的实验结果进行的重新绘制^[32],半径较小的微管(源自厚度较薄的应变薄膜)是单轴应变释放状态,而半径较大的微管(源自厚



状态。考虑到之前的实验结果中所用腐蚀液浓度均为10%时,其对70 nm的薄膜和对230 nm的厚膜表现出明显不同的腐蚀速率(分别为100 $\mu\text{m}/\text{min}$ 和 $\sim 30 \mu\text{m}/\text{min}$),因此为了让薄膜有更长的时间释放应变,以及让厚膜更快的释放应变。本文中我们将厚度为70 nm和102 nm的纳米薄膜用浓度为0.83%~4.76%的低浓度HF酸溶液来腐蚀牺牲层(腐蚀速率约为8~50 $\mu\text{m}/\text{min}$),并用浓度为14.3%~20%的高浓度HF酸溶液来腐蚀厚度为134 nm,166 nm,198 nm,230 nm纳米薄膜的牺牲层(腐蚀速率约为130~300 $\mu\text{m}/\text{min}$)。通过湿法腐蚀后将制备好的微管用 μ -PL荧光光谱仪测量其光致发光光谱,并将测得数据进行拟合,如图3(a)所示,发现这两类样品的PL峰位强度所对应的能量较之前的结果发生了相应的红移和蓝移。通过多次的实验和拟合,我们将所有样品的结果绘制到图3(c)红色实线中,结果发现:对于厚度为70 nm和102 nm的薄膜,用浓度较低的HF酸溶液腐蚀后,其应变释放不同于以前单纯的沿切向方向释放,卷曲薄膜表现出明显的双轴应变释放的趋势;而对于较厚的薄膜(134~230 nm)样品,当用浓度较高的HF酸溶液腐蚀时,卷曲薄膜的应变状态也由原来的双轴应变释放转换为明显的单轴应变释放。

2 结果分析与讨论

分析认为,腐蚀液浓度的改变首先改变的是薄膜卷曲起始边的状态。如图3(b)所示,当薄膜较薄且腐蚀液浓度较低进而卷曲速率较低时,卷曲薄膜的起始边由于在整个轴向上腐蚀速率的不均匀更容易先形成褶皱状,进而随着腐蚀过程的继续,进一步卷曲成管状,因此在卷曲过程中,薄膜的应变释放表现为由褶皱和卷曲共同作用下的双轴的应变释放。而当薄膜较厚且腐蚀液浓度较高进而卷曲速率较高时,卷曲薄膜的起始边由于腐蚀速率相对均匀而呈现平面状,薄膜卷曲过程中的应变释放直接由切向应变的释放主导^[37-42]。另一方面,对于较薄的薄膜样品,由于测量点距离衬底材料较近,轴向应变仍然受到衬底的束缚,应变难以充分释放,因此,即使将腐蚀液的浓度降到0.83%的水平,卷曲薄膜的应变释放也仅仅是表现为双轴应变释放的趋势,如图3(c)中的70 nm和102 nm薄膜对应的实验点所示。

为了更好地理解薄膜受衬底束缚的影响,以及腐蚀液浓度对样品的光荧光发射能量的影响,给出了具有代表性的70 nm和134 nm薄膜的PL拟合数

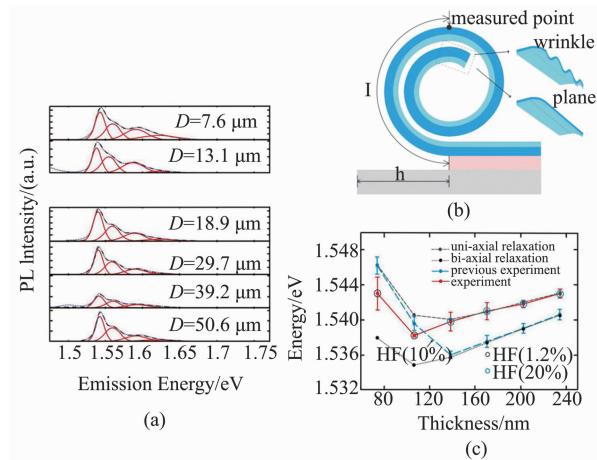


图3 (a) 改变腐蚀液浓度后,不同直径下微管的PL光谱。(b) PL测量点示意图。测量点和刻蚀前的距离为l,刻蚀距离为L。(c) $e_0 - hh_0$ 跃迁发射能量和纳米薄膜厚度的函数,蓝色虚线是之前的实验结果^[32],红色实线是本次的实验结果。灰色虚线计算的是单轴应变释放时微管的发射能量。黑色虚线则是计算双轴应变释放时微管的发射能量。图中黑色实心圆圈表示的是实验中所用的是低浓度的HF酸,蓝色实心圆圈表示的是实验中所用的是高浓度的HF酸

Fig. 3 (a) PL spectra from microtubes with different diameters after changing the concentration of corrosion solution. (b) A schematic diagram of the PL measurement point. The distance between the measuring point and the etching is l and the etching distance is L . (c) Emission energy of the $e_0 - hh_0$ transition as a function of the microtube thickness. The blue dotted line is previous experience result. The red solid line is experience result. The grey dotted line show the calculated result with only tangential relaxation. The black dotted line is calculated result when both longitudinal and tangential relaxations are considered. The black solid circles are HF in low concentration. The blue solid circles are HF in high concentration

据图4(a)为70 nm的薄膜用0.83%的HF酸腐蚀液腐蚀成微管后,其中间位置和端点位置的光致发光光谱以及拟合后的结果。对应跃迁概率最大的 $e_0 - hh_0$ 情况,70 nm微管中间位置的发射能量为1.5455 eV(见图3(c)中的实验点),表现为不完全的双轴应变释放,而其端点位置的光荧光发射能量为1.5384 eV,表现为典型的双轴应变释放模式下的光发射能量。因此对于厚度较薄的薄膜来说,其应变释放受衬底束缚的影响,且中间位置受衬底束缚严重,两端位置受衬底束缚较轻。从而图3(c)中70 nm薄膜经过低浓度的腐蚀液腐蚀后,微管的光荧光能量表现为向双轴应变能量趋近的状态。图4(b)为腐蚀液浓度改变前后,厚度为134 nm的薄膜卷曲成微管的光致发光光谱以及拟合后的结果。在10% HF酸腐蚀液下,微管的荧光发射能量为1.5355 eV,而在20% HF酸腐蚀液下,微管的荧光发射能量为1.5415 eV,这两种结果正好分别对应图3(c)中厚

度为 134 nm 的样品在双轴应变模式和单轴应变模式下的光跃迁能量。因此通过对 70 nm 薄膜和 134 nm 薄膜之间的结果分析,可以进一步的理解影响应变的因素以及应变之间的关系。本文中体系内腐蚀液浓度的高低决定了卷曲薄膜起始边是平面状还是褶皱状,从而决定了轴向应变释放与否。因此从实验和理论分析得出,应变薄膜可以通过调节腐蚀液浓度达到不同的应变释放状态,从而调控光学性能。

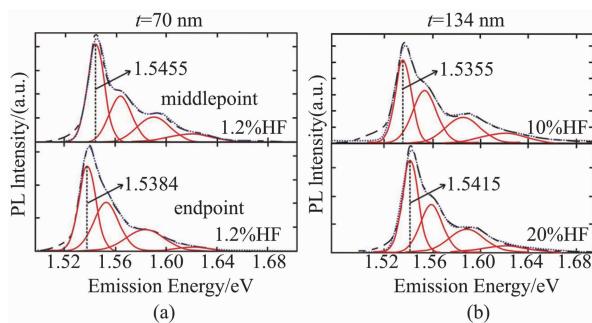


图 4 (a) 70 nm 薄膜在浓度为 1.2% HF 酸腐蚀液腐蚀下卷曲成微管后,用标准的显微拉曼来测量微管中间位置和两端位置的光致发光光谱,通过拟合后绘制而成的强度-能量图。图 4(b) 134 nm 薄膜在 10%, 20% 腐蚀液浓度下腐蚀成微管的强度-能量图

Fig. 4 (a) As the 70 nm film was rolled into a microtube at a concentration of 1.2% HF acid corrosion solution, the photoluminescence spectra of the middle and both ends of the microtube were measured by PL, the plot of intensity-energy was drawn by fitting the data. (b) The diagram of intensity-energy of a 134 nm film was etched by 10% and 20% corrosion solutions

3 结论

由于纳米薄膜在应力释放时产生的弹性能量会直接改变功能层里 QWs 的带隙,从而作用于整个微管,因此我们对卷曲 QWs 薄膜中的应变特性进行了研究。在考虑到外界环境对应变释放的影响后,提出用不同浓度的 HF 酸溶液腐蚀相应的纳米薄膜的牺牲层来探究薄膜应变之间的内在联系。而为了将 QWs 结构的光发射能量和纳米薄膜的应变状态联系起来,我们用线性应变理论和电子能带结构理论去计算了不同状态下微管的应变和 QWs 跃迁能量。通过观察由 μ -PL 技术测得的 QWs 荧光光谱,我们发现两种应变在相应的薄膜之间可以相互转化,分析认为是由于腐蚀液浓度对样品起始边的影响而产生的。在相同的临界刻蚀长度 L_c 下,薄膜的起始边在高浓度的 HF 酸溶液下表现为平面状,在低浓度的 HF 酸溶液下表现为褶皱状,起始边状态的改变直接决定了轴向应变是否释放,因此通过对 HF 酸浓度的调控在相应的薄膜之间实现两种应变的转

换。然而对于厚度较薄的薄膜而言,由于其受衬底束缚较严重,因此轴向应变无法通过浓度的调节而得到充分释放。本文的研究结果对卷曲薄膜的应力应变设计以及其能带的设计具有重要的参考价值。

References

- [1] Zhang L, Dong L X, Nelson B J. Ring closure of rolled-up Si / Cr nanoribbons [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2008, **92** (14): 143110-143110 - 3.
- [2] In H J, Kumar S, Horn Y S, et al. Origami fabrication of nanostructured, three-dimensional devices: Electrochemical capacitors with carbon electrodes [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2006, **88**(8): 358.
- [3] Grimm D, Bufon C C B, Deneke C. Rolled-up nanomembranes as compact 3D architectures for field effect transistors and fluidic sensing applications [J]. *Nano Lett.* 2013, **13**(1): 213 - 218.
- [4] Meyer G J, Dias N L, Blick R H, et al. Magnetotransport in nonplanar SiGe/Si Nanomembranes [J]. *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2007, **6**(4): 446 - 450.
- [5] Wang H, Zhen H L, Li S L, et al. Self-rolling and light-trapping in flexible quantum well-embedded nanomembranes for wide-angle infrared photodetectors [J]. *Sci. Adv.* 2016, **2**(8): 1600027.
- [6] Vekris E, Ozin G A, Kitaev V. Curling colloidal photonic crystals[J]. *Adv. Mater.* 2006, **18**(18): 2481 - 2485.
- [7] Songmuang R, Rastelli A, Mendach S, et al. SiOx / Si radial superlattices and microtube optical ring resonators [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **90**(9): 338.
- [8] Chen Z, Huang G S, Trase T, et al. Mechanical self-assembly of a strain-engineered flexible layer: wrinkling, rolling, and twisting [J]. *Phys. Rev. Appl.* 2016, **5**(1): 017001.
- [9] Cendula P, Kiravittaya S, Mönch I, et al. Directional roll-up of nanomembranes mediated by wrinkling [J]. *Nano Lett.* 2011, **11**(1): 236.
- [10] Cendula P, Malachias A, Deneke C, et al. Experimental realization of coexisting states of rolled-up and wrinkled nanomembranes by strain and etching control [J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(23): 14326 - 14335.
- [11] Huang G S, Mei Y F. Thinning and Shaping solid films into functional and integrative nanomembranes [J]. *Adv. Mater.* 2012, **24**(19): 2517 - 2546.
- [12] Mei Y F, Thurmer D J, Deneke C, et al. Fabrication, self-assembly, and properties of ultrathin AlN/GaN porous crystalline nanomembranes: tubes, spirals, and curved sheets [J]. *Acs Nano*, 2009, **3**(7): 1663 - 1668.
- [13] Prinz Y V, Seleznev V A, Prinz A V, et al. 3D heterostructures and systems for novel MEMS/NEMS [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009, **10**(3): 034502.
- [14] Cendula P, Kiravittaya S, Mei Y F, et al. Bending and wrinkling as competing relaxation pathways for strained free-hanging films [J]. *Phys. Rev. B.* 2009, **79** (8): 085429.
- [15] Cendula P, Kiravittaya S, Mei Y F, et al. Bending and wrinkling as competing relaxation pathways for strained free-hanging films [J]. *Phys. Rev. B.* 2009, **79** (8): 085429.

(下转第 733 页)