

Ga 液滴沉积速率对 GaAs/GaAs (001) 量子双环形貌的影响*

李志宏¹⁾³⁾⁴⁾ 丁召¹⁾³⁾⁴⁾ 汤佳伟¹⁾³⁾⁴⁾ 王一¹⁾³⁾⁴⁾ 罗子江²⁾³⁾⁴⁾
马明明¹⁾³⁾⁴⁾ 黄延彬¹⁾³⁾⁴⁾ 张振东¹⁾³⁾⁴⁾ 郭祥^{1)3)4)†}

1) (贵州大学大数据与信息工程学院, 贵阳 550025)

2) (贵州财经大学信息学院, 贵阳 550025)

3) (半导体功率器件可靠性教育部工程研究中心, 贵阳 550025)

4) (贵州省微纳电子与软件技术重点实验室, 贵阳 550025)

(2019 年 4 月 25 日收到; 2019 年 7 月 2 日收到修改稿)

采用液滴外延法在 GaAs (001) 衬底上制备同心量子双环 (concentric quantum double rings, CQDRs), 利用原子力显微镜表征其表面形貌, 并研究 Ga 液滴沉积速率对 CQDRs 的影响. 研究发现, 随着 Ga 液滴沉积速率的增加, CQDRs 的密度增加, 内外环半径均降低. 根据成核理论中最大团簇密度和 Ga 液滴沉积速率之间的关系拟合出临界成核原子数目为 5, 表明在 Ga 液滴形成阶段时稳定的 Ga 原子晶核至少包含 5 个 Ga 原子; 根据成核理论和拟合结果绘制成核过程状态转化图以深入理解 Ga 液滴形成过程. 相关研究结果对液滴外延法制备密度可控的 GaAs 同心量子双环具有一定的指导意义.

关键词: 同心量子双环, 团簇扩散动力学, 原子力显微镜

PACS: 36.40.Sx, 68.65-k, 68.37.Ps

DOI: 10.7498/aps.68.20190615

1 引言

量子环因其独特的光电性质, 特别是其量子相干性对 Aharonov-Bohm 和 Aharonov-Casher 效应的影响激发了科研人员的广泛兴趣^[1-6]. 理论预测的光学 Aharonov-Bohm 效应获得了实验验证, 在量子信息处理领域有潜在的应用前景^[7-9]. 近二十年来, 基于晶格失配材料体系的异质外延法是低维半导体纳米结构材料制备的主要途径^[10,11]. 近年来, 在制备半导体量子环纳米结构材料方面有一定的改进, 自 Chikyow 和 Koguchi^[12] 建立液滴外延

(droplet epitaxy, DE) 以后, DE 方法逐渐发展成为制备半导体纳米结构的主要方法. 耦合量子点^[13]、单量子环^[14,15]、同心量子双环^[16,17](concentric quantum double rings, CQDRs) 等各种各样的半导体纳米结构被研究者们使用该方法制备.

理论研究表明^[18], 影响 CQDRs 的形貌主要为晶化阶段的两个因素: 温度和 As 束流, 然而关于生长动力学过程中的液滴前期形成过程 (即金属原子成核长大的过程) 对 CQDRs 的影响鲜有报道. 本文采用金属 DE 法在 GaAs (001) 衬底上生长 GaAs 同心量子双环, 研究 Ga 液滴沉积速率对 CQDRs 密度、内环半径、外环半径的影响, 并进一

* 国家自然科学基金 (批准号: 61564002, 11664005)、贵州省科学技术基金 (批准号: 黔科合基础 [2017]1055) 和贵州大学引进人才科研项目 (批准号: 贵大人基合字 [2015]23 号) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xguo@gzu.edu.cn

步分析讨论 CQDRs 的形成过程.

2 实验

本实验中, 所有样品制备均在 Omicron 公司制造的超高真空分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 系统中完成. 衬底采用可直接外延的 n^+ GaAs (001) 单晶片, 掺硫 (S) 杂质浓度为 $1.0 \times 10^{17} - 3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 在实验之前, 用束流监测器 (beam flux monitor, BFM) 对不同温度下各 Ga, As 源的等效束流压强进行校准. 衬底在 $580 \text{ }^\circ\text{C}$ 完成脱氧后将衬底温度降至 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 以 0.25 ML/s (monolayer/second, ML/s) 的生长速率同质外延 126 nm 的 GaAs 缓冲层, 同心量子双环的生长将在该缓冲层上进行. 采用三步法制备同心量子双环: 第一步, 将衬底温度降至 $430 \text{ }^\circ\text{C}$, 在零 As 压下分别以 Ga 液滴沉积速率为 0.09 ML/s , 0.154 ML/s , 0.25 ML/s 和 0.43 ML/s 沉积 10 ML 的 Ga 液滴; 第二步, 将衬底温度由 $430 \text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $340 \text{ }^\circ\text{C}$, 在 As 等效束流压强为 $8.8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的条件下晶化 20 s ; 第三步, 将衬底温度由 $340 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $410 \text{ }^\circ\text{C}$, 在同样的 As 等效束流压强下晶化 10 min . 最后, 完成以上生长后的样品在零 As 压下淬火至室温后取出, 送往原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 表征其表面形貌.

3 结果与讨论

图 1 所示为不同 Ga 液滴沉积速率下的 CQDRs 的 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ AFM 图像. 从图 1(a)–(d) 可以看出 CQDRs 的尺寸与密度有明显的差异, 其中图 1(c) 和图 1(d) 中存在尺寸较小的 CQDRs. 各图中 CQDRs 的密度分别为 (a) $2.75 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, (b) $3.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, (c) $6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, (d) $7.25 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. 可以看出, 随着 Ga 液滴沉积速率的增加 CQDRs 的密度明显升高, 这是因为沉积相同量 (10 ML) 时形成 Ga 液滴所需的弛豫时间会随着 Ga 液滴沉积速率的增加而减少, 且吸附在 GaAs 表面的 Ga 原子的扩散长度会随着 Ga 液滴的沉积速率的增加而变短^[19], 较长的弛豫时间意味着会有更多的 Ga 原子通过扩散、汇聚形成较大的 Ga 液滴, 从而使得 CQDRs 的密度随着 Ga 液滴沉积速率增加而升高. 图 1(c) 和图 1(d) 两图中出

现尺寸不一的 CQDRs 正是因为沉积时间短, Ga 原子在扩散、汇聚的过程中便被晶化, 所以出现尺寸较小的 CQDRs. 另外, CQDRs 在 $[1\bar{1}0]$ 方向高度相对较高, 而 $[110]$ 方向的扩散比较明显. 这种差异可以归结为 Ga 原子在 GaAs(001) 表面扩散系数的各向异性. 中心孔洞的形成由 Ga 液滴在 GaAs 衬底的刻蚀行为造成: 沉积在 GaAs 衬底表面的 Ga 液滴与 GaAs 衬底的浸润面是富 Ga 区域, 具有较高能量的 Ga 原子使 GaAs 衬底局域温度升高, 这使衬底 Ga-As 键断裂, As 原子逸出 GaAs 衬底表面, 即 Ga 原子刻蚀 GaAs 衬底过程, 从而形成中心孔洞.

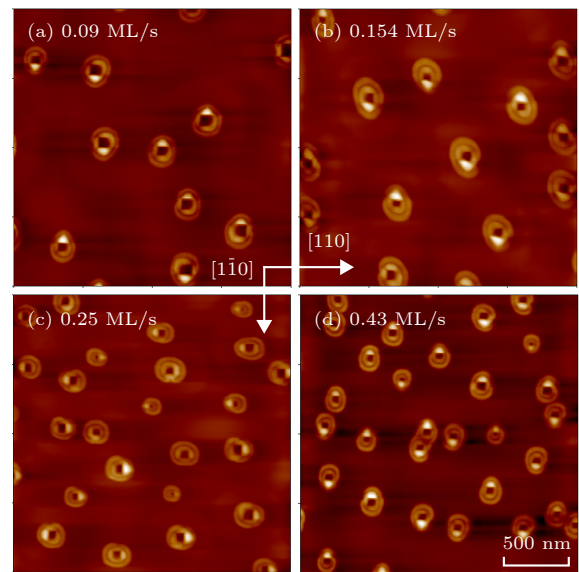


图 1 不同 Ga 液滴沉积速率下 CQDRs 的 AFM 形貌图像 (a) 0.09 ML/s ; (b) 0.154 ML/s ; (c) 0.25 ML/s ; (d) 0.43 ML/s
Fig. 1. AFM morphologies of CQDRs formed at different Ga droplet deposition rates: (a) 0.09 ML/s ; (b) 0.154 ML/s ; (c) 0.25 ML/s ; (d) 0.43 ML/s .

造成这种 CQDRs 密度差异的原因可以追溯到金属 Ga 液滴形成阶段的经典成核理论^[20,21]中最大团簇密度. 假设能到达 GaAs(001) 衬底表面的 Ga 原子浓度为 n_1 , Ga 原子的沉积速率为 R , 我们可以将 Ga 原子在 GaAs(001) 表面的速率方程表示为

$$dn_1/dt = R - n_1/\tau, \quad (1)$$

其中 τ^{-1} 可看作使 Ga 原子数目减少的所有过程寿命的倒数 (解吸附过程 τ_a^{-1} 、成核过程 τ_n^{-1} 、被困簇捕获过程 τ_c^{-1}) 的总和,

$$\tau^{-1} = \tau_a^{-1} + \tau_n^{-1} + \tau_c^{-1}. \quad (2)$$

为了得到大量 Ga 原子成核后的最大团簇密度的表达式, 可以根据统计力学写出包含 i 个 Ga 原子临界团簇的密度 n_i :

$$n_i/N_0 = C_i(n_1/N_0)^i \exp(E_i/kT), \quad (3)$$

式中 N_0 为 GaAs (001) 表面晶格格点密度, C_i 为统计权重, E_i 为临界团簇的自由能, k 是玻尔兹曼常数, T 为绝对温度 (K).

参考 (1) 式的速率方程可将包含 j 个 Ga 原子的团簇的生长速率方程表示为

$$dn_j/dt = U_{j-1} - U_j, \quad (4)$$

其中 U_j 为 Ga 原子被含有 j 个 Ga 原子团簇捕获的网咯率, 其表达式为

$$U_j = \sigma_j D n_1 n_{j-1} - n_j \{ \nu_d \exp[-(\Delta E_j + E_d)/kT] \}, \quad (5)$$

其中 σ_j 为捕获数目, D 为扩散系数, ν_d 为 Ga 原子扩散振动频率, E_d 为扩散激活能.

假设 Ga 原子最大团簇密度为 n_x , 将所有 $j > i$ 的团簇认为是稳定的, 可以得到一个重要近似条件:

$$dn_x/dt = U_i = \sigma_i D n_1 n_i. \quad (6)$$

联立 (1)–(6) 式即可得到 Ga 原子最大团簇密度的一般表达式:

$$n_x \propto (R/v)^P \exp(E/kT), \quad (7)$$

其中, v 表示 Ga 原子振动频率; P 是决定于 Ga 原子临界成核原子数目的特征值; E 是 Ga 原子成核能, 关于 E 在不同条件下的表达式, 文献 [21] 中有详细叙述, 这里不做讨论. 在本实验中, 其他参量可以认为是不变的, 所以 CQDRs 的密度 n_x 和 Ga 液滴沉积 R 应该满足幂指数函数关系; 图 2 所示为 CQDRs 的密度 n_x 和 Ga 液滴沉积速率 R 的双对数关系曲线 $\ln n_x \propto P \ln R - P \ln v + (E/kT)$, 实线为最佳线性拟合直线, 该直线的斜率为 $P = 0.663$.

Ga 液滴为 3D 岛, 根据成核过程的原子数目 i 与特征值 P 之间的依赖关系 [21], 将游离态、初始凝聚态和完全凝聚态中的原子数目 i 与特征值 P 之间的关系式绘制为图 3, 其中:

$$P = \frac{2}{3}i, \text{ 完全不凝聚态或游离态}, \quad (8)$$

$$P = \frac{2}{5}i, \text{ 初始凝聚态}, \quad (9)$$

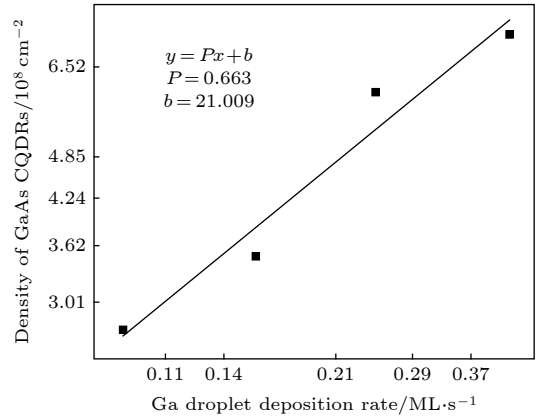


图 2 GaAs 的 CQDRs 密度与 Ga 液滴沉积速率 $\ln\text{-}\ln$ 图像
Fig. 2. Density of GaAs CQDRs plotted as a function of Ga droplet deposition rate in logarithm scale.

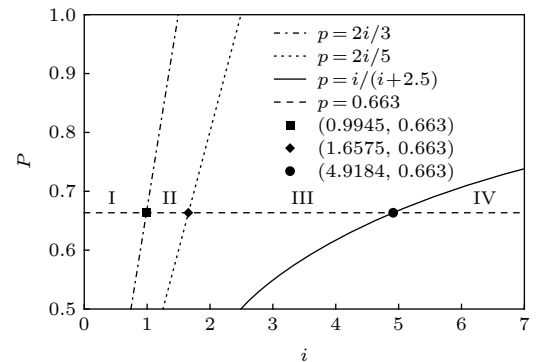


图 3 三种状态的 P - i 图像 (I 区, 游离区; II 区, 初始凝聚区; III 区, 过渡区; IV 区, 成核区)

Fig. 3. P - i graph of three states. Zone I, extreme incomplete condensation state; zone II, initially incomplete condensation state; zone III, transition state; zone IV, nucleation state.

$$P = \frac{i}{i+2.5}, \text{ 完全凝聚态}. \quad (10)$$

图 3 所示的 P - i 三支函数线将该图像分成四个区域, 将这四个区域定义为: I 区为游离区; II 区为初始凝聚区; III 区为过渡区; IV 区为成核区. 我们已由 CQDRs 密度和 Ga 液滴沉积速率间的关系拟合出 $P = 0.663$. 图 3 中所示的水平虚线为 $P = 0.663$, 可以看出该虚线与完全凝聚态的曲线的交点横坐标为 $4.9184 \approx 5$. 这对理解本实验的 Ga 液滴成核过程是至关重要的. 当 Ga 原子沉积到 GaAs 衬底表面时, 这时候的 Ga 原子是游离的单个原子; 接下来, 两个 Ga 原子相遇形成二聚体, 但这些二聚体还不是最稳定的结构, 部分二聚体在衬底温度及应力的作用下可能还会再次离解, 一部分二聚体不断吸附 Ga 原子形成二聚体团簇直到形成含有 5 个 Ga 原子的稳定的“小晶胚”; 含有 5 个

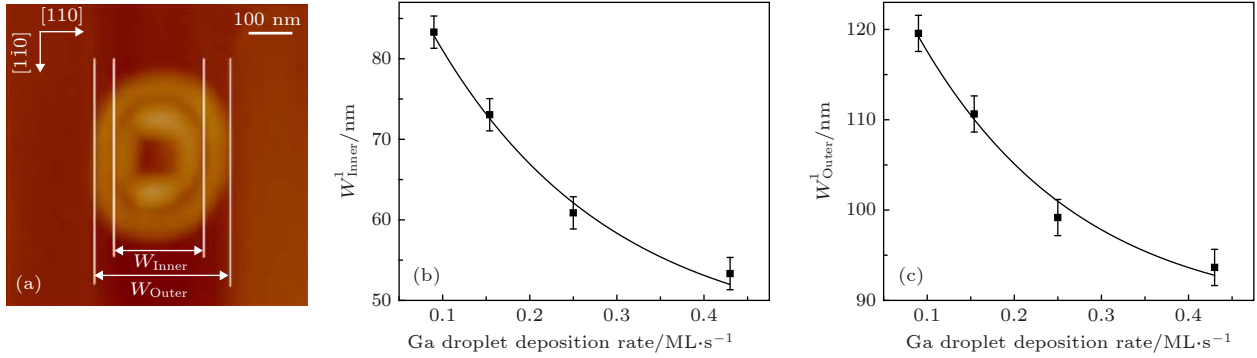


图4 CQDRs内、外环半径拟合曲线图及测量示意图 (a) 内外环测量示意图; (b) 内环平均半径拟合曲线图; (c) 外环平均半径拟合曲线图

Fig. 4. Fitting curves and the measurement schematic diagram of the radii of inner and outer ring for CQDRs: (a) Schematic diagram of inner and outer ring measurement; (b) fitting curve of the inner ring average radii; (c) fitting curve of the outer ring average radii.

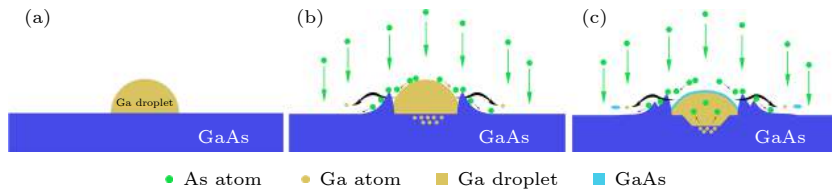


图5 CQDRs形成过程示意图 (a) Ga液滴形成过程; (b) 第一次晶化过程; (c) 第二次晶化过程

Fig. 5. Schematic diagrams of CQDRs formation process: (a) The formation process of Ga droplet; (b) first crystallization process; (c) second crystallization process.

Ga原子的“小晶胚”边扩散边吸附其他Ga原子,不断地汇聚形成较大的Ga液滴。

由于Ga原子在[110]上的扩散比较明显,为进一步探讨Ga液滴沉积速率对第一次晶化(实验第二步)和第二次晶化过程(实验第三步)的影响,本文测量并统计CQDRs在[110]方向的内环平均半径 W'_{Inner} 、外环平均半径 W'_{Outer} ;为保证测量的准确性,直接测量量为内环直径 W_{Inner} 、外环直径 W_{Outer} 。图4(a)为测量示意图,不难看出: $W'_{Inner} = W_{Inner}/2$, $W'_{Outer} = W_{Outer}/2$ 。图4(b)为内环平均半径 W'_{Inner} 随Ga液滴沉积速率变化的拟合曲线,图4(c)为外环平均半径 W'_{Outer} 随Ga液滴沉积速率变化的拟合曲线。图4(b)中,当Ga液滴沉积速率由0.09 ML/s增加到0.43 ML/s时,内环半径从83.30 nm逐渐降低到53.33 nm;同时,图4(c)中的外环半径从119.56 nm减少到93.65 nm。这是因为随着沉积速率的增加,Ga原子扩散、汇聚的时间变短,统计平均而言,形成的Ga液滴所包含的Ga原子数目减少,晶化前的Ga液滴较小,从而内环半径和外环半径在相同的晶化条件下均逐渐减小。

图5所示的CQDRs形成过程,可以更加直观地理解CQDRs的形成,图5(a)为Ga液滴的形成过程,在该过程中Ga原子通过成核、扩散、汇聚成较大的类似半椭球体形状的Ga液滴以减少表面能而达到稳定状态。图5(b)为第一次晶化过程,在浓度梯度和温度的共同驱动下,Ga原子向外扩散,在As氛围中,As原子会优先在Ga液滴边缘处和As原子结合而快速晶化形成一定高度的Ga-As单层。由于形成的Ga-As单层有一定高度,且晶化时间有限,这会阻碍部分Ga原子的进一步向外扩散。同时,由于Ga液滴和衬底的浸润区域为富Ga区域,即使在提供As束流的条件下,在Ga液滴中央也会发生衬底表面的Ga-As键的断裂,也即是液滴的刻蚀过程。图5(c)为第二次晶化过程,部分Ga原子继续扩散,在As束流的晶化作用下,形成了外环,Ga液滴的刻蚀过程继续进行。

4 结论

本文采用DE方法在GaAs(001)衬底上制备CQDRs,并通过AFM形貌图像及成核理论研究

Ga 液滴沉积速率对 CQDRs 的影响. 研究结果发现: 随着 Ga 液滴沉积速率的增加, CQDRs 的密度增加, 内外环半径均降低. 根据成核理论, 借助最大团簇密度和 Ga 液滴沉积速率之间的函数关系, 拟合并计算出 Ga 液滴形成阶段临界成核原子数目为 5, 即稳定的 Ga 原子晶核至少包含 5 个 Ga 原子, 并绘制成核过程状态转化图, 深入分析了 Ga 液滴形成过程. 相关研究结果对 DE 法制备密度可控的 GaAs 同心量子双环具有一定的指导意义.

参考文献

- [1] Lorke A, Luyken R J, Govorov A O, Kotthaus J P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2223
- [2] Wu H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8549 (in Chinese) [吴洪 2009 物理学报 **58** 8549]
- [3] Zarenia M, Pereira J M, Peeters F M, Farias G A 2009 *Nano Lett.* **9** 4088
- [4] Bayer M, Korkusinski M, Hawrylak P, Gutbrod T, Michel M, Forchel A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 186801
- [5] Ribeiro E, Govorov A O, Carvalho Jr W, Medeiros-Ribeiro G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 126402
- [6] Liu G F, Guo G J, Zhou Z W 2015 *J. Sichuan. Univ: Nat. Sci. Ed.* **52** 6 (in Chinese) [刘高福, 郭光杰, 周筑文 2015 四川大学学报 (自然科学版) **52** 6]
- [7] Chakraborty T, Pietilinen P 1994 *Phys. Rev. B* **50** 8460
- [8] Teodoro M D, Campo V L, Lopez-Richard V, Marega Jr E, Marques G E, Galvao Gobato Y, Iikawa F, Brasil M J S P, AbuWaar Z Y, Dorogan V G, Mazur Yu I, Benamara M, Salamo G J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 086401
- [9] Sellers I R, Whiteside V R, Kuskovsky I L, Govorov A O, McCombe B D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136405
- [10] Kobayashi S, Jiang C, Kawazu T, Sakaki H 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L662
- [11] Wang Y, Yang C, Guo X, Wang J H, Liu X F, Wei J M, Lang Q Z, Luo Z J, Ding Z 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 080503 (in Chinese) [王一, 杨晨, 郭祥, 王继红, 刘雪飞, 魏节敏, 郎啟智, 罗子江, 丁召 2018 物理学报 **67** 080503]
- [12] Chikyow T, Koguchi N 1990 *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** L2093
- [13] Kim J S, Song J D, Byeon C C, Kang H, Jeong M S, Cho N K, Park S J, Chol W J, Lee J, Kim J S, Leem J Y, Yim S Y 2009 *Phys. Status Solidi C* **6** 802
- [14] Kim H D, Okuyama R, Kyhm K, Eto M, Taylor R A, Nicolet A L, Potemski M, Nogues G, Dang L S, Je K C, Kim J, Kyhm J H, Yoen K H, Lee E H, Kim J Y, Han II K, Choi W, Song J D 2016 *Nano. Lett.* **16** 27
- [15] Kunruga M, Tung K H P, Danner A J, Panyakeow S, Ratanathamphan S 2015 *J. Cryst. Growth* **425** 287
- [16] Mano T, Kuroda T, Sanguinetti S, Ochiai T, Tateno T, Kim J, Noda T, Kawabe M, Sakoda K, Kido G, Koguchi N 2005 *Nano Lett.* **5** 425
- [17] Boonpeng P, Jevasuwan W, Nuntawong N, Thainoi S, Panyakeow S, Ratanathamphan S 2011 *J. Cryst. Growth* **323** 271
- [18] Li X L 2013 *J. Cryst. Growth* **377** 59
- [19] Kunruga M, Kiravittaya S, Panyakeow S, Ratanathamphan S 2014 *J. Cryst. Growth* **402** 285
- [20] Venables J A, Persaud R, Metcalfe F L, Milne R H, Azim M 1994 *J. Phys. Chem. Solids* **55** 955
- [21] Venables J A, Spiller G D T, Hanbucken M 1984 *Rep. Prog. Phys.* **47** 399

Effect of Ga droplet deposition rate on morphology of concentric quantum double rings*

Li Zhi-Hong¹⁾³⁾⁴⁾ Ding Zhao¹⁾³⁾⁴⁾ Tang Jia-Wei¹⁾³⁾⁴⁾ Wang Yi¹⁾³⁾⁴⁾
 Luo Zi-Jiang²⁾³⁾⁴⁾ Ma Ming-Ming¹⁾³⁾⁴⁾ Huang Yan-Bin¹⁾³⁾⁴⁾
 Zhang Zhen-Dong¹⁾³⁾⁴⁾ Guo Xiang^{1)3)4)†}

1) (*College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

2) (*School of Education Administrations, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550025, China*)

3) (*Power Semiconductor Device Reliability Center of the Ministry of Education, Guiyang 550025, China*)

4) (*Key Laboratory of Micro-Nano-Electronics and Software Technology of Guizhou Province, Guiyang 550025, China*)

(Received 25 April 2019; revised manuscript received 2 July 2019)

Abstract

For the fabrication of particular nanostructures, Stranski-Krastanov (SK) growth mode driven by strain is most widely used. Meanwhile, another technique that is used to form the complex nanostructures is the droplet epitaxy technique, which is based on the deposition of group III element nanoscale droplets onto substrate and followed by the reaction with group V element for crystallization into III-V compound nanostructures. Droplet epitaxy technique is simple and flexible, and it does not require additional complicated processing and has potential to develop various quantum nanostructures. It, unlike standard MBE growth, exploits the sequential supply of group-III and group-V elements to form quantum nanostructures. Quantum rings are a special class of quantum-confinement structure that can be fabricated by the droplet epitaxy technique and have attracted wide attention due to the Aharonov-Bohm effect, which is specific to the topology of a ring. In this paper, GaAs/GaAs (001) concentric quantum double rings (CQDRs) are prepared by droplet epitaxy technique at different Ga droplet deposition rates in monolayer per second (ML/S). The $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ atomic force microscope images are obtained to show the morphologies of CQDRs. We study the effects of Ga droplet deposition rates (0.09 ML/s, 0.154 ML/s, 0.25 ML/s, 0.43 ML/s) on CQDRs. The results show that with the increase of Ga droplet deposition rate, the density of CQDRs increases and the radius of inner ring and the radius of outer ring decrease. According to the nucleation theory, through the relationship between the maximum cluster density and the Ga droplet deposition rate, the critical number of atom nucleations is found to be 5, which suggests that the stable Ga atom crystal nucleus should contain at least 5 Ga atoms in the process of forming Ga droplet, and a nucleation state transformation diagram is drawn in order to obtain an insight into the process of forming Ga droplet according to the nucleation theory and fitting results. The research results could be instructive for preparing the GaAs concentric quantum double rings that the density can be controlled by droplet epitaxy.

Keywords: concentric quantum double rings, diffusion dynamics of cluster, atomic force microscope

PACS: 36.40.Sx, 68.65-k, 68.37.Ps

DOI: 10.7498/aps.68.20190615

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61564002, 11664005), the Guizhou Provincial Science and Technology Foundation, China (Grant No. QKH-[2017]1055), and the Guizhou University Talent Foundation, China (Grant No. GDJHZ-[2015]23).

† Corresponding author. E-mail: xguo@gzu.edu.cn