

Si 기판 위에 형성된 InAs 양자점의 열처리에 의한 표면 상태의 변화

Temperature-dependent Morphology of Self-assembled InAs Quantum Dots Grown on Si Substrates

유충현^{1,a}
(Choong-Hyun Yoo^{1,a})

Abstract

Effect of high-temperature annealing on morphology of fully coherent self-assembled InAs quantum dots' grown on Si (100) substrates at 450 °C by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition(APMOCVD) was investigated by atomic force microscopy(AFM). When the dots were annealed at 500 - 600 °C for 15 sec - 60 min, there was no appreciable change in the dot density but the heights of the dots increased along with the reduction in the diameters. In segregation from the InAs quantum dots and/or from the 2-dimensional InAs wetting layer which was not transformed into quantum dots looked responsible for this change in the dot size. However the change rates remained almost same regardless of annealing time and temperature, which may indicate that the morphological change due to thermal annealing is done instantly when the dots are exposed to high temperature annealing.

Key Words : Quantum dot, InAs, MOCVD, AFM, In segregation, Annealing

1. 서 론

Arakawa 등[1,2]이 양자점을 반도체 레이저의 활성층으로 삼을 경우 캐리어의 3차원적 구속으로 발광효율이 크게 증가된다고 제안한 이래, 반도체 양자점을 성장하고 이들 양자점을 광소자에 적용하고자 하는 연구는 상당한 관심의 대상이 되고 있다. 양자점을 포함하는 구조는 일반적으로 격자가 일치하지 않는 이종구조(heterostructure)에서 자발적으로 양자점이 형성되는(self-assembled) 성장방법, 즉 기판과 격자가 일치하지 않는 재료를 임계 두께 이상으로 성장할 경우 두 재료 간의 격

차 불일치에 의한 스트레인(strain)이 3차원의 양자점을 형성하는 동력으로 작용한다는 Stranski-Krastanow(S-K) 성장모드에 의해 형성된다.

양자점의 재료로는 InAs가 가장 활발히 연구되고 있는데, 이는 격자상수가 6.0583 Å이기 때문에 GaAs(5.6532 Å)나 InP(5.8687 Å) 또는 Si(5.4310 Å) 등을 기판으로 하여 S-K 성장모드로 성장하기가 비교적 쉬울 뿐 아니라 에너지 갭이 직접형이며 작아(0.36 eV) 양자구조 등 첨단 기술을 통하여 적외선 영역의 광전소자 및 초고속 소자에의 응용에 중요한 재료가 될 가능성이 충분하기 때문이다. 한편 Si은 거의 모든 전자소자들이 이를 기판으로 하여 제작되는 등 현 반도체 분야에서 가장 중요한 위치를 차지하고 있어 광전집적회로(opto-electronic integrated circuits)의 후보로 가장 유력한 재료일 뿐 아니라 격자상수는 InAs의 격자상수보다 약 11.5 % 크고 열팽창계수($4.68 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)는 InAs의 열팽창계수($4.70 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)와 비슷하

1. 청주대학교 전자정보공학부
(충북 청주시 상당구 내덕동 36)
a. Corresponding Author : hyun@cju.ac.kr
접수일자 : 2007. 9. 3
1차 심사 : 2007. 9. 12
심사완료 : 2007. 9. 18

기 때문에 InAs 양자점을 성장하기에 매우 매력적인 기판이다. 그럼에도 불구하고 현재까지 대부분의 InAs 양자점은 GaAs[3-5]나 InP[6-8] 기판 위에 성장된 반면 Si를 기판으로 하는 InAs 양자점의 성장에 관하여는 molecular beam epitaxy (MBE) 시스템을 이용한 매우 적은 수의 연구결과 [9-14]만 보고되었을 뿐이고 더구나 metalorganic chemical vapor deposition(MOCVD) 시스템을 이용한 연구결과는 거의 찾아보기 어려운 실정이다.

따라서 본 연구에서는 대기압 MOCVD 시스템을 이용하여 p형 Si (100) 기판 위에 성장된 InAs 양자점의 표면 상태 및 양자점의 크기와 밀도 등이 열처리에 의해 어떻게 변화하는지를 atomic force microscope(AFM)를 통하여 분석하였다. 열처리는 500 °C와 600 °C에서 실시하였는데, 이러한 범위의 온도들은 양자점을 성장한 후 그 위에 캡 레이어로서 Si이나 GaAs를 성장하기 위해 필요한 온도로, 캡 레이어를 성장하기 위해 온도를 높일 경우 양자점에는 어떤 변화가 일어나는지를 알아보고자 하였다. 양자점의 열적 안정성은 양자점들의 크기 균일성(동질성) 및 밀도와 함께 양자점에 관한 연구에서 가장 관심의 대상이 되는 것 중 하나로, 이들은 양자점이 소자로 적용될 때에 소자의 성능에 매우 중요한 영향을 미치는 요인이기 때문이다.

2. 실험

본 연구에서 성장된 InAs 양자점의 샘플들은 trimethylindium(TMIn)과 arsine(AsH₃)을 원료로 하여 p형 Si (100) 기판 위에 대기압(760 Torr)에서 성장되었다. main carrier로는 Pd-Ag 합금을 통해 정화된 수소를 사용하였으며, 반응로에 삽입되기 전에 H₂SO₄ + H₂O₂ 용액을 이용한 piranha 에칭과 buffered HF 용액을 이용한 에칭으로 깨끗이 처리된 기판을 silicon carbide(SiC)로 코팅된 graphite susceptor 위에 놓고, 먼저 H₂ 분위기에서 800 °C로 10 분 동안 열처리한 후 성장온도로 낮추어 InAs 양자점의 성장을 위한 원료를 공급하였다. 의도했던 성장률로 의도했던 시간 동안 원료들을 공급한 직후에는 원료 공급을 중단하고 온도를 실온으로 낮추었다. 샘플들의 공칭두께는 4.2 단원자층(monolayer: ML)으로 성장온도와 AsH₃/TMIn의 분자량 비는 각각 450 °C와 10이었다. 공칭두께는 InAs가 3차원인 양자점으로 형성되지 않고 2차

원으로 성장된다고 가정하는 경우의 두께를 의미한다. 성장된 샘플들의 동질성과 양자점의 크기 및 밀도를 AFM으로 관찰한 후 빠른 열처리를 위한 반응로(rapid thermal annealing furnace)에서 열처리하였는데, 500 °C에서 30 분 또는 60 분 동안 가열하거나 600 °C에서 15 초 또는 30 초 동안 가열하고 AFM을 통해 열처리 전후의 표면 상태와 양자점의 크기 및 밀도의 변화를 관찰하였다. 이러한 범위의 온도들은 MOCVD 장비를 이용하여 GaAs계 화합물 반도체를 성장하기 위한 일반적 온도범위로, 양자점과 캡 레이어를 MOCVD로 연속하여 성장하기 위한 관점에서 설정되었다. 근래 유기 화합물 시료들의 개발로 성장온도가 점차 낮아지고 있음을 고려한다면 적절한 온도라고 판단된다. 모든 열처리는 질소 분위기에서 실시하였다.

3. 결과와 고찰

그림 1은 두 샘플 a와 b의 열처리 전후 AFM 이미지들이다. 그림 1의 (a1)과 (b1)에서 보이는 바와 같이, 본 연구를 위해 성장된 InAs 양자점들은 모두 동질성을 나타내었으며[15], 이들의 밀도 범위는 $(1 - 2) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 이었고 양자점의 직경과 높이의 범위는 각각 48 - 63 nm와 8 - 11 nm이었다. 샘플 a와 b는 600 °C에서 각각 30 초와 15 초 동안 열처리되었는데, 그림 1의 (a2)와 (b2)에서 보이는 바와 같이 이들의 직경은 확연히 감소하였음을 알 수 있다. 이러한 경향은 샘플 c와 d를 500 °C에서 각각 30 분과 60 분 동안 열처리하였을 경우에도 동일하게 나타났다.

또한 AFM 이미지로는 잘 알 수 없는 양자점의 밀도와 높이의 열처리에 대한 변화를 그림 2의 그래프로 정리하였다. 그래프에서 보는 바와 같이 밀도는 변화가 거의 없거나 변화가 있다고 하더라도 그 변화의 정도는 매우 적었음을 알 수 있고, AFM 이미지에서 보는 바와 같이 직경은 감소하였으나 높이는 증가하였음을 알 수 있다.

이는 그림 3으로 예시한 바와 같이, 샘플이 고온에 노출될 경우 성장된 양자점 가장자리의 두께(혹은 높이)가 크지 않은 부분 또는 아직 양자점으로 변환되지 않은 2차원 InAs층에서 InAs와 Si 간 격자상수의 차이로 인한 스트레스의 증가에 의해 In과 As이 분리되는 것이 주 원인인 것으로 판단된다.

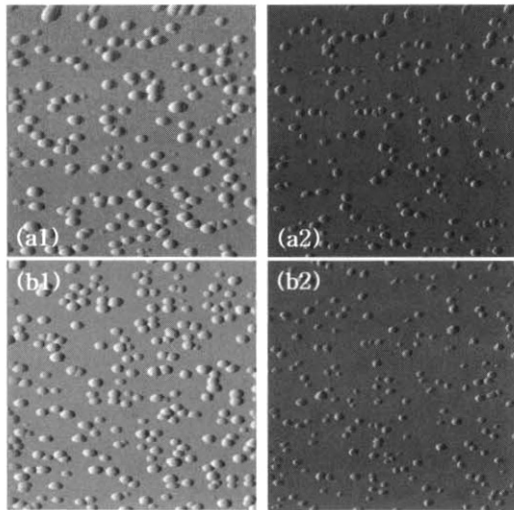


그림 1. InAs 양자점들의 열처리 전후의 AFM 이미지(1 μm x 1 μm).

- (a1) 열처리 전의 샘플 a
- (a2) 600 °C에서 30 초 동안 열처리 후의 샘플 a
- (b1) 열처리 전의 샘플 b
- (b2) 600 °C에서 15 초 동안 열처리 후의 샘플 b

Fig. 1. 1 μm x 1 μm AFM images of InAs quantum dots before and after thermal annealing.

- (a1) sample a before annealing
- (a2) sample a after annealing at 600 °C for 30 sec
- (b1) sample b before annealing
- (b2) sample b after annealing at 600 °C for 15 sec

실제로 III-V 족 화합물 반도체를 이중성장함에 있어 III족 원소의 분리[16]는 고품질의 경계면을 확립하는데 심각한 장애요소가 되고 있는 바, 에피층과 기판과의 큰 격자불일치로 인한 에피층 내에 축적되는 스트레스는 화학적 결합에너지와 경쟁하게 되고, 축적되는 스트레스가 증가함에 따라 에피층으로부터 III족 원소의 분리가 발생하게 된다. InAs를 GaAs 기판 위에 성장하는 경우 InAs와 기판 간의 스트레스에 의해 기판 위에 성장되는 2차원 InAs로부터 어느 정도의 In이 분리되고 그들은 결합되지 않은 채 부유층으로 존재하다가 후에 양자점이 기판 위에 성장될 때 양자점의 형성에 참여하는 것으로 보고하였고, 또한 이러한 스트레스에

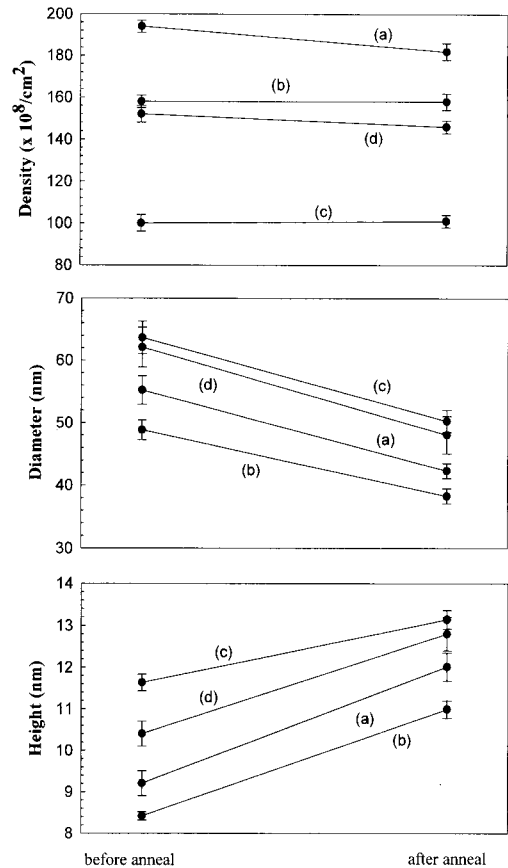


그림 2. 열처리 전후 InAs 양자점들의 밀도 및 크기 변화.

- (a) 600 °C에서 30초 동안 열처리된 샘플 a
- (b) 600 °C에서 15초 동안 열처리된 샘플 b
- (c) 500 °C에서 30분 동안 열처리된 샘플 c
- (d) 500 °C에서 60분 동안 열처리된 샘플 d

Fig. 2. Variations of InAs QDs' densities & sizes before and after thermal annealing.

- (a) sample a annealed at 600 °C for 30 sec
- (b) sample b annealed at 600 °C for 15 sec
- (c) sample c annealed at 500 °C for 30 min
- (d) sample d annealed at 500 °C for 60 min

의한 In의 분리는 기판과 성장층과의 격자불일치가 클수록 그리고 사용하는 장비의 시스템 압력이 낮을수록 증가하기 때문에 S-K 성장모드의 3차원 성장을 가속화하는 것[15]으로 보고되었다.

결국 본 연구에서도 450 °C에서 성장한 양자점이 성장온도보다 높은 온도로 열처리될 때 온도 증가에 따른 InAs 내 축적 스트레스의 증가는 양자점의 두께가 크지 않은 부분으로부터 In과 As을

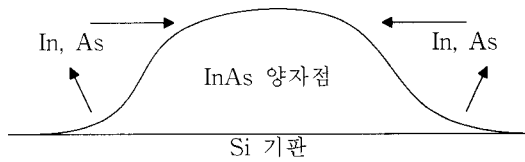


그림 3. 열처리에 의해 양자점의 직경은 감소하고 높이는 증가하는 현상의 설명.

Fig. 3. An illustration of a phenomenon that the diameter is reduced and the height is increased when a dot is exposed at a high temperature.

분리시키고 이들은 부유층으로 존재하다가 같은 기판으로 인정될 수 있는 InAs 양자점의 안정된 부분(즉 양자점의 두꺼운 부분)으로 추가 성장되거나 혹은 아직 양자점으로 변환되지 않은 2차원 InAs 층으로부터 발생한 In과 As의 분리가 표면을 더욱 거칠게 함으로써 결국 직경은 감소하는 반면 높이는 증가하는 것으로 나타난다고 판단된다.

또한 그림 2로부터 본 연구에서 적용된 열처리 조건에서는 온도가 500 °C이든 600 °C이든, 시간이 15 초이든 60 분이든 상관없이 거의 비슷한 비율로 직경과 높이가 변하였음을 알 수 있다. 따라서 본 연구의 온도범위에서 양자점의 열처리에 대한 변화는 양자점이 열처리에 노출되는 순간 거의 이루어지고 그 이후에는 그 변화가 매우 미미하다고 판단할 수 있다. 따라서 양자점의 성장 이후 캡 레이어를 성장하기 위한 조건 중에서 성장온도의 설정이 가장 중요하게 고려되어야 할 조건이며, 따라서 될수록 낮은 온도에서 캡 레이어를 성장하는 것이 성장된 양자점의 크기와 밀도 등을 유지하는데 유리할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 대기압 MOCVD 시스템을 이용하여 450 °C에서 p형 Si (100) 기판 위에 동질성(coherent)의 InAs 양자점을 성장하고 그 위에 캡 레이어를 성장하기 위해 필요한 온도인 500 °C와 600 °C에서 15 초 - 60 분 동안 열처리하여 열처리가 양자점의 크기 및 밀도 등에 미치는 영향을 분석하였다. 열처리 결과, 밀도는 거의 변화가 없는 반면 양자점의 직경은 감소하고 높이는 증가하였는데, 이는 InAs 양자점을 GaAs 기판 위에 성

장할 때와 마찬가지로 Si 기판과 InAs 간의 격자 불일치에 의한 InAs 내 스트레스가 양자점을 고온으로 열처리하는 순간 증가함에 따라 양자점의 두께가 얇은 부분에서 InAs으로부터 In이 분리되고 이들 분리된 원자들은 다시 양자점의 두께가 큰 부분으로 흡수되어 재결정화하거나 아직 양자점으로 변환되지 않았던 2차원 InAs 층으로부터 In과 As가 분리되고 이것이 표면을 더욱 거칠게 만들기 때문으로 판단된다. 또한 열처리 온도와 시간에 상관없이 변화의 비율이 비슷한 점으로 미루어 본 연구의 온도범위에서 양자점의 열처리에 대한 변화는 양자점이 열처리에 노출되는 순간 거의 이루어지고 그 이후에는 그 변화가 매우 미미하다고 판단할 수 있다. 따라서 양자점의 성장 이후 캡 레이어를 성장하기 위한 조건 중에서 성장온도의 설정이 가장 중요하게 고려되어야 할 조건이며, 따라서 될수록 낮은 온도에서 캡 레이어를 성장하는 것이 성장된 양자점의 크기와 밀도 등을 유지하는데 유리할 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] Y. Arakawa and H. Sakaki, "Multi-dimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current", Appl. Phys. Lett., Vol. 40, No. 11, p. 939, 1982.
- [2] M. Asada, Y. Miyamoto, and Y. Suematsu, "Gain and threshold of three-dimensional quantum-box lasers", IEEE J. Quantum Electron., Vol. 22, No. 9, p. 1915, 1986.
- [3] J. Tatebayashi, Y. Arakawa, N. Hatori, H. Ebe, M. Sugawara, H. Sudo, and A. Kuramata, "InAs/GaAs self-assembled quantum-dot lasers grown by metalorganic chemical vapor deposition-Effects of post growth annealing on stacked InAs quantum dots", Appl. Phys. Lett., Vol. 85, No. 6, p. 1024, 2004.
- [4] C. K. Chia, S. J. Chua, Z. L. Miao, and Y. H. Chye, "Enhanced photoluminescence of InAs self-assembled quantum dots grown by molecular-beam epitaxy using a nucleation-augmented method", Appl. Phys. Lett., Vol. 85, No. 4, p. 567, 2004.

- [5] O. B. Shchekin and D. G. Deppe, "1.3 μm InAs quantum dot laser with $T_o = 161$ K from 0 to 80 $^{\circ}\text{C}$ ", Appl. Phys. Lett., Vol. 80, No. 18, p. 3277, 2002.
- [6] J. S. Kim, J. H. Lee, S. U. Hong, W. S. Han, H. S. Kwack, C. W. Lee, and D. K. Oh, "Room-temperature operation of InP-based InAs quantum dot laser", IEEE Photonics Technol. Lett., Vol 16, No. 7, p. 1607, 2004.
- [7] V. M. Ustinov, E. R. Weber, S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, A. E. Zhukov, A. Yu. Egorov, A. R. Kovsh, A. F. Tsatsul'nikov, and P. S. Kop'ev, "Effect of matrix on InAs self-organized quantum dots on (001) InP substrate", Appl. Phys. Lett., Vol. 72, No. 3, p. 362, 1998.
- [8] B. Wang, F. Zhao, Y. Peng, Z. Jin, Y. Li, and S. Liu, "Self-organized InAs quantum dots formation by As/P exchange reaction on (001) InP substrate", Appl. Phys. Lett., Vol. 72, No. 19, p. 2433, 1998.
- [9] R. Heitz, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, A. Yu. Egorov, M. V. Maximov, V. M. Ustinov, A. E. Zhukov, Zh. I. Alferov, G. É. Cirlin, I. P. Soshnikov, N. D. Zakharov, P. Werner, and U. Gösele, "Optical properties of InAs quantum dots in a Si matrix", Appl. Phys. Lett., Vol. 74, No. 12, p. 1701, 1999.
- [10] M. Oshima, Y. Watanabe, S. Heun, M. Sugiyama, and T. Kiyokura, "Initial stages of nanocrystal growth of compound semiconductors on Si substrates", J. of Electron Spectrosc. Rel. Phenom., Vol. 80, p. 129, 1996.
- [11] T. Mano, H. Fujioka, K. Ono, Y. Watanabe, and M. Oshima, "InAs nanocrystal growth on Si (100)", Appl. Surf. Sci., Vol. 130-132, p. 760, 1998.
- [12] P. C. Sharma, K. W. Alt, D. Y. Yeh, and K. L. Wang, "Temperature-dependent morphology of three-dimensional InAs islands grown on silicon", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, No. 9, p. 1273, 1999.
- [13] G. É. Cirlin, N. K. Polyakov, V. A. Egorov, D. V. Denisov, B. V. Volovik, V. M. Ustinov, Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov, R. Heitz, D. Bimberg, N. D. Zakharov, P. Werner, and U. Gösele, "Heteroepitaxial growth of InAs on Si: the new type of quantum dots", Mater. Phys. Mech., Vol. 1, p. 15, 2000.
- [14] N. D. Zakharov, P. Werner, U. Gösele, R. Heitz, D. Bimberg, N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, B. V. Volovik, Zh. I. Alferov, N. K. Polyakov, V. N. Petrov, V. A. Egorov, and G. É. Cirlin, "Structure and optical properties of Si/InAs/Si layers grown by molecular beam epitaxy on Si substrate", Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 19, p. 2677, 2000.
- [15] 유충현, "대기압 MOCVD 시스템을 이용하여 Si 기판 위에 자발적으로 형성된 InAs 양자점에 대한 연구", 전기전자재료학회논문지, 18권, 6호, p. 527, 2005.
- [16] J. M. Moison, C. Guille, F. Houzay, F. Barthe, and M. Van Rompay, "Surface segregation of third-column atoms in group III-V arsenide compounds: Ternary alloys and heterostructures", Physical Review B, Vol. 40, No. 9, p. 6149, 1989.
- [17] K. Yamaguchi, T. Okada, and F. Hiwatashi, "Analysis of indium surface segregation in molecular beam epitaxy of InGaAs/GaAs quantum wells", Appl. Surf. Sci., Vol. 117-118, p. 700, 1997.
- [18] M. Sato and Y. Horikoshi, "Effect of indium replacement by gallium on the energy gaps of InAs/GaAs thin-layer structures", J. Appl. Phys., Vol. 69, No. 11, p. 7697, 1991.
- [19] J. A. Gupta, S. P. Watkins, R. Ares, and G. Soerensen, "MOVPE growth of single monolayers of InAs in GaAs studied by time-resolved reflectance difference spectroscopy", J. Cryst. Growth, Vol. 195, p. 205, 1998.
- [20] J. M. García, J. P. Silveira, and F. Briones, "Strain relaxation and segregation effects during self-assembled InAs quantum dots formation on GaAs(001)", Appl. Phys. Lett., Vol. 77, No. 3, p. 409, 2000.