

대기압 MOCVD 시스템을 이용하여 Si 기판 위에 자발적으로 형성된 InAs 양자점에 대한 연구

Epitaxy of Self-assembled InAs Quantum Dots on Si Substrates by Atmospheric Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition

유충현^{1,a}
(Choong-Hyun Yoo^{1,a})

Abstract

Fully coherent self-assembled InAs quantum dots(QDs) grown on Si (100) substrates by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition(APMOCVD) were grown and the effect of growth conditions such as growth rate and growth time on quantum dots' morphology such as densities and sizes was investigated. InAs QDs of 30 - 80 nm in diameters with densities in the range of $(0.6 - 1.7) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ were achieved on Si substrates and InAs layer was changed from 2 dimensional growth to 3 dimensional one at a nominal thickness less than 0.48 ML. This is attributed to the higher ambient pressure of APMOCVD suppressing of In segregation from the 2 dimensional InAs layer. This In segregation looked to disturb the dot formation especially when the growth rate was low so that the dots became less dense and bigger as the growth rate was lower.

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

1. 서론

Arakawa 등[1,2]이 양자점을 반도체 레이저의 활성층으로 삼을 경우 캐리어의 3차원적 구속으로 말미암아 임계전류밀도와 이득 등의 광학적 특성이 매우 증진될 것이라고 제안한 이래, 반도체 양자점을 성장하고 이들 양자점을 광소자에 적용하고자 하는 연구는 상당한 관심의 대상이 되고 있다. 양자점을 포함하는 구조는 식각과정[3]을 통하여 성장되기도 하지만 식각과정은 심각한 결정 결함을 야기할 수 있기 때문에 일반적으로는 격자가 일치하지 않는 이종구조(heterostructure)에서 자발적으로 양자점이 형성되는(self-assembled) 성

장방법, 즉 기판과 격자가 일치하지 않는 재료를 임계 두께 이상으로 성장할 경우 두 재료 간의 격자불일치에 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(optoelectronic integrated circuits)의 후보로 가장 유력한 재료일 뿐 아니라 직접형 화합물반도체의 양자점을 간접형인 Si 내에 삽입하면 간접형 밴드갭

1. 청주대학교 전자정보공학부

(충북 청주시 상당구 내덕동 36)

a. Corresponding Author : hyun@cju.ac.kr

접수일자 : 2005. 4. 1

1차 심사 : 2005. 5. 2

심사완료 : 2005. 5. 4

구조로 인해 광학소자로의 적용을 불가능하게 했던 Si의 낮은 발광효율을 매우 증진[4]시킬 수 있고, 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 비슷하기 때문에 InAs 양자점을 성장하기에 매우 매력적인 기판이다. 그럼에도 불구하고 현재까지 대부분의 InAs 양자점은 GaAs[5,6]나 InP[7,8] 기판 위에 성장된 반면 Si를 기판으로 하는 InAs 양자점의 성장에 관하여는 molecular beam epitaxy(MBE) 시스템을 이용한 매우 적은 수의 연구결과[9-11]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 동질성(coherent)의 InAs 양자점을 성장하고, atomic force microscope(AFM)를 통하여 성장률과 성장 시간 등의 성장조건이 양자점의 크기 균일성 및 밀도 등에 미치는 영향을 분석함으로써 Si 기판 위에 InAs 양자점을 성장함에 있어 대기압 MOCVD의 사용 가능성을 검토하였다. 이들 특성들은 양자점이 소자로 현실화됨에 있어 소자의 성능에 매우 중요한 영향을 미치는 것들로 양자점에 대한 연구에서는 중요한 관심의 대상이 되고 있다.

2. 실험

본 연구에서 성장된 InAs 양자점의 샘플들은 trimethylindium(TMIn)과 arsine(AsH_3)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 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 용액을 이용한 piranha 에칭과 buffered HF 용액을 이용한 에칭으로 깨끗이 처리된 기판을 silicon carbide(SiC)로 코팅된 graphite susceptor 위에 놓고, 먼저 H_2 분위기에서 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 10 분 동안 열처리한 후 성장온도로 낮추어 InAs 양자점의 성장을 위한 원료를 공급하였다. 의도했던 성장률로 의도했던 시간 동안 원료를 공급한 직후에는 원료 공급을 중단하고 온도를 실온으로 낮추었다. 모든 샘플의 성장온도와 AsH_3/TMIn 의 분자량 비는 각각 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 10으로 고정되었으나 성장률은 TMIn과 AsH_3 의 유량을 적절히 제어함으로써 초당 0.8, 1.4, 2 단원자층(monolayer: ML)으로, 성장시간은 0.6 - 7초의 범

위 안에서 변화시키면서 양자점의 크기와 밀도의 변화를 AFM으로 분석하였다. 다만 공칭두께(nominal thickness : InAs가 3차원인 양자점으로 형성되지 않고 2차원으로 성장된다고 가정하는 경우의 두께를 의미)가 증가할수록 목적했던 양자점으로 성장되기보다 초기의 양자점들이 서로 합하여지면서 많은 결함을 포함하는 다결정막으로 성장되기 때문에 성장률을 크게 할수록 성장시간을 단축시켰고, 이 결과 본 연구에서 성장된 InAs 양자점의 공칭두께는 0.48 - 5.6 ML이었다.

3. 결과와 고찰

적용된 모든 성장조건에서 InAs 양자점이 성장되었는데, 성장조건에 따라 형성된 양자점의 밀도 범위는 $(0.6 - 1.7) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 이었고 양자점의 직경 범위는 30 - 80 nm이었다. 그림 1은 0.8 ML/sec의 성장률에 의해 성장된, 공칭두께가 각각 0.48, 0.8, 1.6, 2.8, 4.16, 4.9 ML인 샘플들의 표면에 대한 AFM 이미지들이다. 측정된 표면의 크기는 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 이며, 그림에서 보는 바와 같이 형성된 양자점들은 두께에 관계없이 동질적임을 알 수 있다. 특히 그림 1a)에서 보이는 바와 같이, 본 연구에서 성장된 샘플들 중 가장 작은 두께인 0.48 ML에서도 직경이 약 30 nm인 양자점이 약 $5.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 의 밀도로 형성되었음에 따라 대기압 MOCVD로 Si 기판 위에 InAs 양자점을 성장하는 경우 InAs가 2차원 성장으로부터 3차원 성장으로 변환되는 최소 공칭두께는 0.48 ML보다 작음을 알 수 있다. 이는 MBE 시스템을 이용한 InAs 양자점의 성장에 관한 연구들[4,9-11]에서 보고된 0.7 - 4.0 ML보다 훨씬 작은 값이다. 이와 같이 MBE 시스템을 이용한 연구결과와 다른 이유는 성장을 위해 사용하는 시스템의 압력 차이에 따라 성장 mechanism이 서로 달라지기 때문으로, 본 연구에서는 대기압 MOCVD를 사용함에 따라 양자점이 형성되는 동안 결함에 참여하지 않은 채 부유하는 In의 양이 MBE의 경우보다 상당히 감소되었기 때문인 것으로 판단된다. InAs 양자점을 GaAs 기판 위에 MBE나 MOCVD로 성장하고자 할 경우 기판과의 매우 큰 격자불일치에 의한 스트레스로 인해 양자점으로 변환되기 전의 2차원 InAs 층으로부터 In이 분리되는 현상은 잘 알려진 현상[12-14]으로, García 등[14]은 2차원 InAs로부터 어느 정도의 In이 분리되고 그들은 결함되지 않은 채 부유층으로

존재하다가 후에 양자점이 기판 위에 성장될 때 거기에 참여한다고 보고하였다. 본 연구에서는 다른 연구자들에 의해 보고된 MBE의 결과보다 작은 최소공칭두께를 얻었는데, 이는 따라서 2차원 InAs 층으로부터 In의 분리가 MBE에 비해 적었다는 것을 의미하는 것으로 판단되고, 이는 대기압 MOCVD와 MBE의 시스템 압력의 차이에 기인하는 것으로 보인다. 왜냐 하면 압력이 높아짐에 따라 에피층 표면에서의 As의 부분압이 증가하여 As의 농도가 높고 표면 원자들의 확산거리가 짧아져[15] 2차원적 InAs 층으로부터 In의 분리가 억제되기 때문으로 판단된다. 또한 이는 MBE나 MOCVD를 이용하여 InAs 양자점을 GaAs 기판 위에 성장

할 때 2차원 성장에서 3차원 성장으로 변환되는 두께보다 작은 것[16,17]으로 InAs와의 격자불일치 정도가 GaAs의 경우보다 Si의 경우에 더욱 심각하기 때문이며, 따라서 큰 격자불일치에 의한 큰 스트레인이 S-K 성장모드의 3차원 성장을 가속화시켰기 때문으로 판단된다.

그림에서 보이는 바와 같이, 공칭두께가 증가함에 따라 증가하던 양자점의 밀도와 크기는 약 4 ML 이상의 공칭두께에서는 크기는 계속 증가하는 반면 밀도는 감소하는 현상을 보였다. 이는 공칭두께가 증가함에 따라 양자점의 크기는 커지고 양자점 간의 거리는 작아져 이웃하는 양자점간에 합쳐지는 현상이 증가하기 때문으로 보인다.

그림 2는 성장된 샘플들로부터 AFM 측정을 통하여 구해진 양자점의 밀도를 공칭두께의 함수로 나타낸 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이, 양자점의 밀도 범위는 $(0.6 - 1.7) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 로, 시도된 공칭두께의 범위인 0.48 - 5.6 ML 내에서 밀도 변화는 대체적으로 크지 않았지만 처음 2 ML 이하의 부분과 마지막 4 ML 이상의 부분에서 약간 감소하는 듯한 경향을 알 수 있다. 따라서 공칭두께가 약 2 ML에 도달할 때까지는 새로운 양자점의 형성이 계속되어 밀도가 증가하지만 그 이상에서는 양자점의 형성이 포화되어 계속되는 원료의 공급은 이미 형성된 양자점의 크기를 증가시키는 역할을 감당하는 것으로 보인다. 반면 4 ML 이상에서는 앞서 AFM 사진들을 통해 설명된 바와 같이 공칭두께가 증가함에 따라 양자점의 크기는

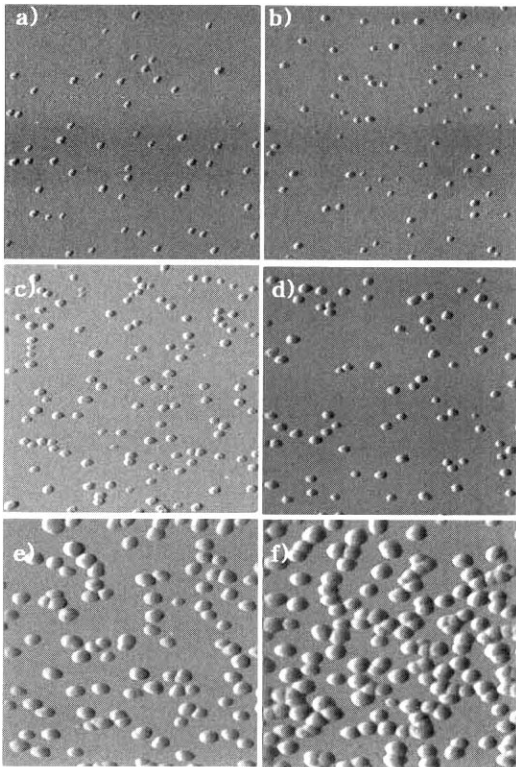


그림 1. 0.8 ML/초로 성장된 InAs 양자점의 AFM 이미지.

a) 0.48 ML b) 0.8 ML c) 1.6 ML
d) 2.8 ML e) 4.16 ML f) 4.9 ML

Fig. 1. AFM images of InAs quantum dots grown at 0.8 ML/sec.

a) 0.48 ML b) 0.8 ML c) 1.6 ML
d) 2.8 ML e) 4.16 ML f) 4.9 ML

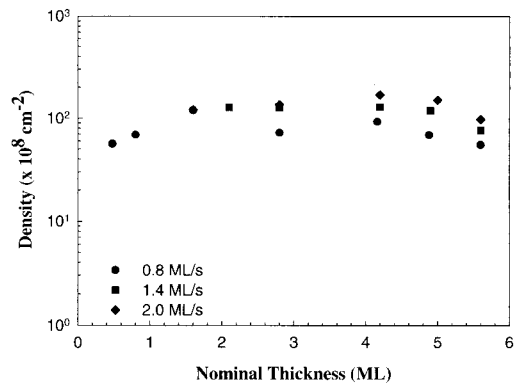


그림 2. 공칭 두께의 변화에 대한 InAs 양자점의 밀도.

Fig. 2. Plot of InAs QD densities vs. nominal thickness.

커지고 양자점 간의 거리는 작아져 이웃하는 양자점간에 합쳐지는 현상이 증가하기 때문으로 보인다. 성장률에 따른 밀도의 변화에 대해서는 성장률이 클수록 밀도 역시 약간 증가하였다. 따라서 양자점의 밀도변화로 볼 때 대기압 MOCVD로 Si 기판 위에 InAs 양자점을 성장하고자 할 경우 본 연구의 성장조건 하에서 가장 바람직한 공칭두께는 2 - 4 ML인 것으로 판단된다.

그림 3은 동일한 두께의 샘플들로부터 AFM 측정을 통하여 구해진 양자점의 밀도와 크기를 성장

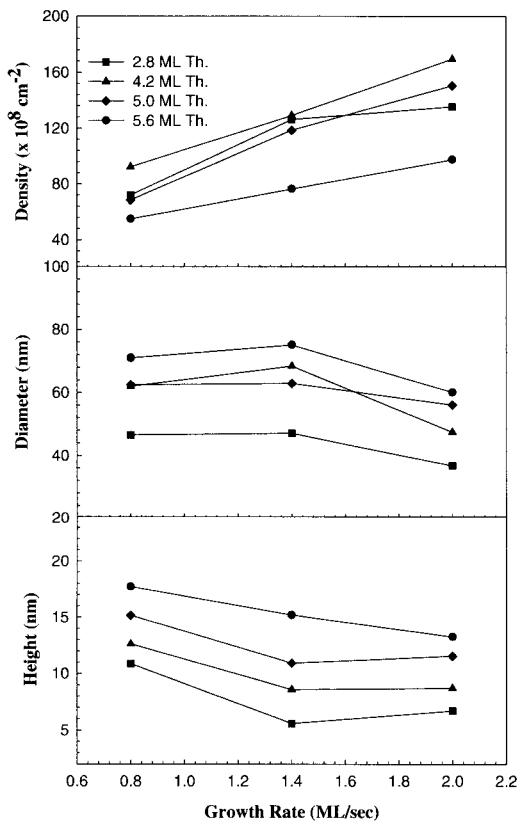


그림 3. 성장률의 변화에 대한 InAs 양자점의 밀도 및 크기.
 a) 밀도 vs. 성장률 b) 직경 vs. 성장률
 c) 높이 vs. 성장률

Fig. 3. Plots of InAs QDs vs. growth rate.
 a) densities vs. growth rate
 b) diameter vs. growth rate
 c) height vs. growth rate

률의 함수로 나타낸 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이, 동일한 공칭두께를 성장하는 경우 성장률이 증가함에 따라 대체적으로 양자점의 밀도는 증가하는 반면 양자점들의 직경과 높이는 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이는 성장률이 낮은 경우에는 초기에 적은 수의 양자점이 형성되지만 계속 공급되는 원료는 이미 형성된 양자점의 크기를 증가시키기 때문으로 판단되는데, 초기에 양자점의 밀도가 낮게 형성되는 한 가지 이유는 앞서 2차원 성장에서 3차원 성장으로 변환되는 최소공칭두께에 관해 설명된 바와 같이 성장 초기 표면에 성장되는 2차원 InAs 층으로부터의 In 분리현상이 양자점의 형성을 지연시키게 되는데 성장률이 낮을 경우에는 이와 같은 상황이 더욱 심각하게 영향을 받기 때문으로 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 대기압 MOCVD 시스템을 이용하여 p형 Si (100) 기판 위에 동질성(coherent)의 InAs 양자점을 성장하고, 성장률과 성장시간 등의 성장조건이 양자점의 크기 및 밀도 등에 미치는 영향을 분석하였다. 본 연구에서 사용된 성장온도인 450 °C에서 InAs가 2차원 성장에서 3차원 성장으로 변환되는 최소공칭두께는 0.48 ML보다 작았으며, 이는 MBE로 성장한 경우보다 작은 것으로 대기압 MOCVD의 높은 시스템 압력으로 인해 2차원 InAs 층으로부터 In의 분리가 상당히 억제되었기 때문으로 판단된다. 이와 같은 In의 분리는 성장률이 낮은 경우 심각한 영향을 미쳐 동일한 공칭두께의 양자점을 성장할 경우 성장률이 낮을수록 양자점의 밀도는 낮은 반면 양자점의 크기는 증가하는 경향을 보였다. 또한 2 ML 이하이거나 4 ML 이상인 공칭두께에서는 새로운 양자점의 형성이 계속되거나 이웃하는 양자점들이 합쳐지면서 밀도가 감소하는 경향을 보여 적절한 공칭두께는 2 - 4 ML임을 알 수 있었다.

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] T. Fukui, S. Ando, Y. Tokura, and T. Toriyama, "GaAs tetrahedral quantum dot structures fabricated using selective area metalorganic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 58, No. 18, p. 2018, 1991.
- [4] G. É. Cirlin, V. N. Petrov, V. G. Dubrovskiĭ, S. A. Masalov, A. O. Golubok, N. I. Komyak, N. N. Ledentsov, Zh. I. Alferov, and D. Bimberg, "Fabrication of InAs quantum dots on silicon", *Technical Phys. Lett.*, Vol. 24, No. 4, p. 290, 1998.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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, No. 1, p. 15, 2000.
- [12] K. Yamaguchi, T. Okada, and F. Hiwataishi, "Analysis of indium surface segregation in molecular beam epitaxy of InGaAs/GaAs quantum wells", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 117-118, p. 700, 1997.
- [13] H. Toyoshima, T. Niwa, J. Yamazaki, and A. Okamoto, "In surface segregation and growth-mode transition during InGaAs growth by molecular-beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, No. 6, p. 821, 1993.
- [14] 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.
- [15] G. Stringfellow, "Organometallic Vapor-phase Epitaxy, 2nd ed.", Academic Press, p. 209, 1989.
- [16] F. Heinrichsdorff, A. Krost, D. Bimberg, A. Kosogov, and P. Werner, "Self organized defect free InAs/GaAs and InAs/InGaAs/GaAs quantum dots with high lateral density grown by MOCVD", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 123-124, p. 725, 1998.
- [17] F. Heinrichsdorff, M. -H. Mao, N. Kirstaedter, A. Krost, D. Bimberg, A. Kosogov, and P. Werner, "Room-temperature continuous-wave lasing from stacked InAs/GaAs quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71, No. 1, p. 22, 1997.