

## 급속 열처리 온도에 따른 자발 형성된 InAs 양자점의 구조 및 광학 특성

조 신 호<sup>†</sup>

신라대학교 공과대학 전자재료공학과

## Structural and Optical Properties of Self-assembled InAs Quantum Dots as a Function of Rapid Thermal Annealing Temperature

Shinho Cho<sup>†</sup>

Department of Electronic Materials Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea

(2005년 9월 23일 접수, 2006년 3월 3일 최종수정문 접수)

**Abstract** We present the effects of rapid thermal annealing (RTA) temperature on the structural and optical properties of self-assembled InAs quantum dot (QD) structures grown on GaAs substrates by molecular beam epitaxy (MBE). The photoluminescence (PL) measurements are performed in a closed-cycle refrigerator as a function of temperature for the unannealed and annealed samples. RTA at higher temperature results in the increase in island size, the corresponding decrease in the density of islands, and the redshift in the PL emission from the islands. The temperature dependence of the PL peak energy for the InAs QDs is well expressed by the Varshni equation. The thermal quenching activation energies for the samples unannealed and annealed at 600°C are found to be  $25 \pm 5$  meV and  $17 \pm 5$  meV, respectively.

**Key words** Quantum Dot, Rapid Thermal Annealing, Photoluminescence.

### 1. 서 론

격자 부정합의 크기가 큰 반도체 구조에 양자점을 자발 형성시키는 것은 지차원에서 전자 운반자를 구속시키는 구조의 기본 원리를 이해하고, 메모리 소자와 반도체 레이저를 제조하기 위한 응용성 때문에 매우 중요하다.<sup>1,3)</sup> 결절이 없는 3차원의 양자점 생성은 반도체 기판 표면 위에 적당한 두께를 갖는 2차원의 중간층인 단원층(monolayers; MLs)을 형성시킨 다음에, 일정한 시간 동안 성장을 멈추면 자발적으로 형성되기 시작한다. 2차원의 이중접합 에피층이 성장되는 동안에, 스트레인 에너지는 격자를 격자 부정합의 기판에 정렬시키기 위하여 2차원의 중간층에 형성되며, 표면 에너지는 감소한다. 이때 2차원 중간층의 두께가 일계 두께를 초과하는 순간에 3차원 양자점이 중간층 위에 피라미트 형태로 나타난다. 이러한 현상은 에너지 관점에서 3차원의 크고 결절이 없는 양자점의 구조가 2차원 평면 성장보다 훨씬 안정하기 때문에 기인한다.

최근에 양자점의 크기, 밀도와 위치 분포를 인의적으로 제어하기 위하여 많은 연구자들이 노력을 경주하고 있다.<sup>4-6)</sup> 이러한 기술이 실현될 때에 낮은 일계 전류 밀도,

높은 양자 효율과 열적 안정성을 갖는 다중의 양자점 레이저를 개발할 수 있다. 양자점의 밀도는 격자 부정합의 크기, 성장 중단 시간, 성장 온도, III/V족의 비, 기판 방향, 기판위에 증착되는 중간층의 두께와 같은 여러 변수에 의존하여 보고되어 왔다.<sup>7-9)</sup> 특히, Min 등<sup>10)</sup>은 정확히 (100) 방향을 갖는 GaAs 기판 위에 성장된 양자점의 밀도는 성장 중단 시간이 증가함에 따라 전자적으로 감소하고, 양자점의 평균 체적은 성장 중단 시간의 3/4 계급으로 증가하며, (100) 결정 방향에서 2° 떨어진 기판 위에 성장된 양자점의 경우에는 성장 중단 시간이 200초를 초과하면 양자점의 체적은 포화 상태에 진입한다고 제시하였다. Park 등<sup>11)</sup>은 InGaAs 양자점의 크기와 위치를 갈륨 산화물 혹은 실리콘 산화물과 같은 산화물층을 미리 패터닝하여 선택적으로 제어하였다. PMMA(poly-methylmethacrylate) 레지스트를 사용하는 전자빔 리소그래피 방법으로 산화층의 패터닝을 식각하여 양자점을 원하는 특정 영역으로 구속시켰다. Kosogov 등<sup>12)</sup>은 Stranski-Krastanow 방법을 사용하여 양자점을 형성시킨 다음에 열처리를 행하면 지운에서 양자점을 성장시킬 때 발생하는 전 결함의 밀도를 감소시킬 수 있다고 제안하였다. 또한, Lubyshev 등<sup>13)</sup>은 (711)B GaAs 기판 위에 성장된 양자점은 높은 양자 효율을 제공한다고 발표하였다.

본 논문에서는 GaAs (100)과 (311)A 기판 위에 분자

<sup>†</sup>E-Mail : scho@silla.ac.kr

선 에피 증착법 (MBE)을 사용하여 자발 형성시킨 InAs 양자점의 구조, 광여기 발광, 양자점의 크기와 크기의 분포 함수에 급속 열처리 온도가 미치는 효과를 조사하고자 한다. 양자점의 크기는 양자점에서 방출되는 발광 에너지를 결정하며, 양자점 크기의 분포 함수는 전이가 일어나는 반치폭 (full width at half maximum)의 크기에 영향을 끼친다. 특히, (311)A 기판 위에 자발 형성된 나노 구조는 GaAs/InGaAs 이중접합 구조의 전송 및 광학 성질을 향상시키는 최적의 결정 방향으로 알려져 있으므로 이 기판 방향을 선택하였다.<sup>14)</sup> 원자 주사 현미경 (Atomic Force Microscope; AFM)을 사용하여 급속 열처리의 온도가 증가함에 따라 양자점들이 서로 융해되어 큰 덩어리로 합쳐지는 현상을 관측하였다. 더구나, 양자점과 양자 우물 (quantum well; QW)에서 방출되는 PL 신호의 피크 에너지와 반치폭을 급속 열처리 온도로서 제어하였다. 이것은 파장을 가변시킬 수 있는 양자점 레이저를 제작하는 방법을 제공할 수 있다.

## 2. 실험 방법

양자 구조는 VG V80H MBE 장치를 사용하여 V/III의 비를 11로 고정하여 성장시켰다. 기판을 반응관에 장입하기 전에 TCE (trichloethylene), 아세톤, 메탄올의 순서로 세척한 다음에, 황산:과산화수소:물의 비를 각각 5:1:1로 혼합한 용액에서 3분 동안 식각 하였다. 기판을 반응관에 장입한 다음에 탈산소화 시키기 위하여 590°C에서 10분 동안 가열하였다. 그 후에, GaAs 완충층을 580°C에서 0.7 ML/s의 성장률로 500 nm 성장시켰다. 완충층이 성장된 후에, 4 nm 두께의 In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As (InGaAs)의 기준층과 30 nm 두께를 갖는 GaAs 층을 성장시켰다. 다시 온도를 500°C로 낮추어 0.25 ML/s의 성장률로 1.5 ML 두께로 성장시켰다(Fig. 1 참조). InAs 층의 증착 과

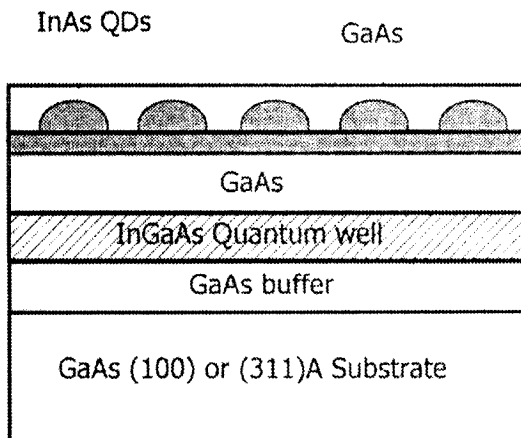


Fig. 1. The QD structures grown on GaAs (100) and (311)A substrates by Stranski-Krastanow growth techniques.

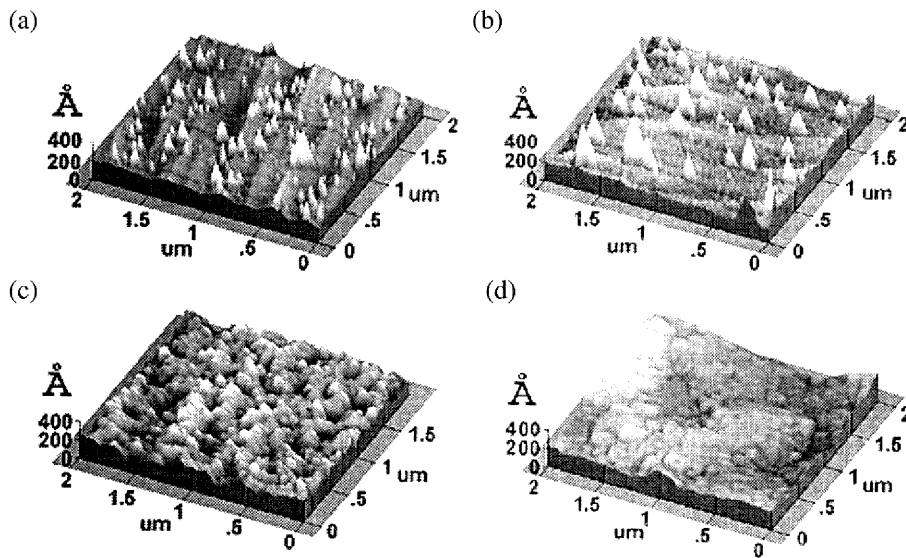
정은 매초 성장시키고, 반사 고에너지 전자 회절 (Reflection High Energy Electron Diffraction) 패턴이 2차원에서 3차원으로 변할 때까지 연속적으로 반복시켰다. 이렇게 성장된 InAs 양자점 층의 표면에서 양자점의 밀도와 크기를 AFM으로 측정하였다.

PL 피크 에너지를 측정하기 위하여 InAs 층의 성장을 멈추고, 일정한 성장 중단 시간이 지난 다음에 30 nm의 두께를 갖는 GaAs 층을 성장시켰다. InAs 양자점에 대한 광학 특성을 조사하기 위하여 저온 장치를 사용하여 PL 측정을 수행하였다. 이때 여기 광원으로 사용한 아르곤 레이저의 파장은 514.5 nm이었으며, 시료의 표면에서 원형의 가변 감쇄기에 의해 제어되는 레이저의 세기는  $100 \sim 1.2 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$ 으로 측정되었다. PL 신호는 대물렌즈에 의해 집속되고, 초점거리 0.75 m인 단색 분광기 (monochromator)에 의해 분광된 후에 게르마늄 (Ge) 검출기에 의해 검출되었다. 성장된 양자점의 PL 신호와 구조에 미치는 급속 열처리 효과를 조사하기 위하여 질소 분위기에서 동작하는 급속 열처리기를 사용하여 30 초 동안에 600~900°C의 온도 범위에서 급속 열처리 작업을 수행하였다.

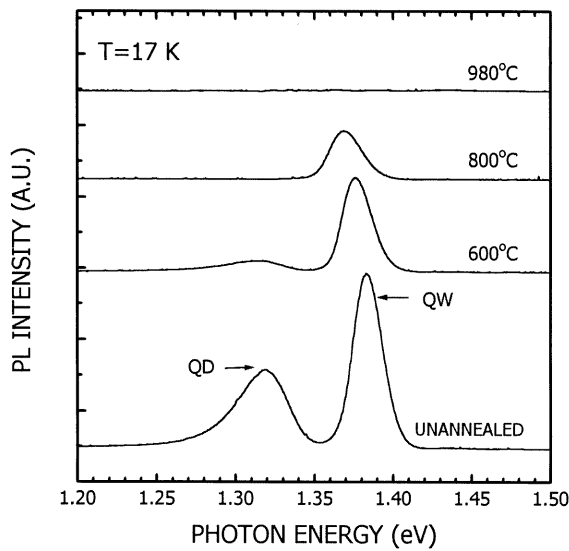
## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 GaAs (311)A 기판 위에 성장된 InAs 양자점 시료를 30초 동안에 네 등급의 서로 다른 온도 범위, 즉, 0°C, 600°C, 800°C, 980°C 에서 급속 열처리 작업을 수행한 다음에 측정한 AFM 상을 나타낸 것이다. 열처리 작업을 행하지 않은 시료의 경우에, 상당히 많은 수의 비교적 균일한 나노 크기의 분포를 갖는 InAs 양자점들이 2차원의 중간층 위에 성장되어 있음을 볼 수 있다(Fig. 2(a) 참조). 약 40 nm의 직경과 22 nm의 높이를 갖는 균일한 크기의 양자점들이 관측되었다. 양자점의 밀도는 약  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 이었다. Fig. 2(b)~(c)에서 보듯이, 급속 열처리의 온도가 점점 증가함에 따라 양자점의 크기는 평균적으로 증가하였고, 크기의 분포는 넓게 퍼지면서 양자점의 밀도가 감소하는 결과를 발생시켰다. 급속 열처리 온도 600°C에서, 양자점은 융해되기 시작하여 서로 합쳐져서 그 크기가 증가하였으며, 최종적으로 980°C에서 30초 동안 열처리를 수행한 양자점들은 완전히 사라짐을 관측하였다(Fig. 2(d) 참조). 이러한 현상은 Fig. 3에 보이는 PL 측정을 통하여 재확인 되었다.

Fig. 3은 열처리를 행하지 않은 시료와 서로 다른 온도에서 급속 열처리를 행한 GaAs (311)A 기판 위에 성장한 시료의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 급속 열처리의 온도가 600°C일 때 양자점과 양자 우물에서 나오는 PL 신호의 피크 에너지의 차이는 57 meV이었다. 급속 열처리의 온도가 점점 증가함에 따라 반치폭의 크기



**Fig. 2.** AFM images of InAs quantum dots on GaAs (311)A substrate prepared at different RTA temperatures: (a) 0°C, (b) 600°C, (c) 800°C, and (d) 980°C.



**Fig. 3.** 17 K PL spectra of InAs QDs and InGaAs QWs on GaAs (311)A substrate unannealed and annealed for 30 sec at several RTA temperatures.

가 각각 증가하면서 양자점과 양자 우물의 PL 피크 에너지는 장파장쪽으로 이동하였다. As 공핍(vacancy)과 같이 금속 열처리로 인하여 발생하는 결함에서 나오는 PL 신호들은 관측되지 않았다. 이 실험 결과로부터, 저자는 금속 열처리의 온도를 양자점의 횡적인 크기를 제어하기 위한 도구로 사용할 수 있음을 제시한다. 이것은 종래에 발표된 2차원의 중간층을 증착시키는 시간의 함수와 열처리를 행한 시간의 함수 이외에 또 하나의 새로운 변수를 소개하는 것이다. Capellini 등<sup>15)</sup>은 성장 증착 시간

이 0.5분에서 4분으로 증가함에 따라 자발 형성된 Ge 양자점의 크기가 증가함을 보고하였으며, Kosogov 등<sup>12)</sup>은 열처리 시간을 30분으로 증가시켰을 때에 양자점의 체적이 4~5배 증가함을 관측하였다.

Fig 4(a)와 (b)는 GaAs (100)과 (311)A 기판 위에 순간 성장된 양자점과 양자 우물의 PL 스펙트럼을 온도의 함수로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 각 시료의 경우에, 17 K의 온도에서 두 개의 발광 신호들이 관측되었다: (100) 시료의 경우에, 하나의 신호는 40 meV의 반치폭을 갖는 1.392 eV의 피크 에너지를 나타내었고, 다른 하나의 신호는 135 meV의 반치폭을 갖는 1.152 eV의 피크 에너지를 발생시켰다. 여기서, 전자의 PL 신호는 기준층으로 형성시킨 InGaAs 양자 우물에서 발생한 신호이며, 후자의 PL 신호는 스트레인 효과에 의해 유도되는 InAs 양자점의 신호이다. 양자점과 양자 우물의 피크 에너지의 차이는 온도가 증가함에 따라 더욱 증가하였다. 이 결과는 양자점에서 나오는 스트레인 필드의 증가에 의한 현상으로 판단된다.<sup>16)</sup> 온도가 증가함에 따라 반치폭은 점점 감소하였으며, 상온에서 PL 신호는 명백하게 관측되었다. 반면에, 피크 에너지가 큰 양자 우물에 의해 발생된 PL 신호는 180 K 근처에서 완전히 사라졌다. 상온에서 양자점에서 발생된 PL 신호가 존재한다는 것은 횡적인 구조에 의해 양자점이 형성됨을 의미한다. (311)A 시료의 경우에, Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이, 17 K에서 반치폭의 크기가 37 meV, 피크 에너지가 1.319 eV인 InAs 양자점과 반치폭의 크기가 20 meV, 피크 에너지가 1.383 eV인 InGaAs 양자 우물의 신호가 관측되었다. 양자점과 양자 우물에서 발생하는 PL 신호의 피크 에너지의 차이는

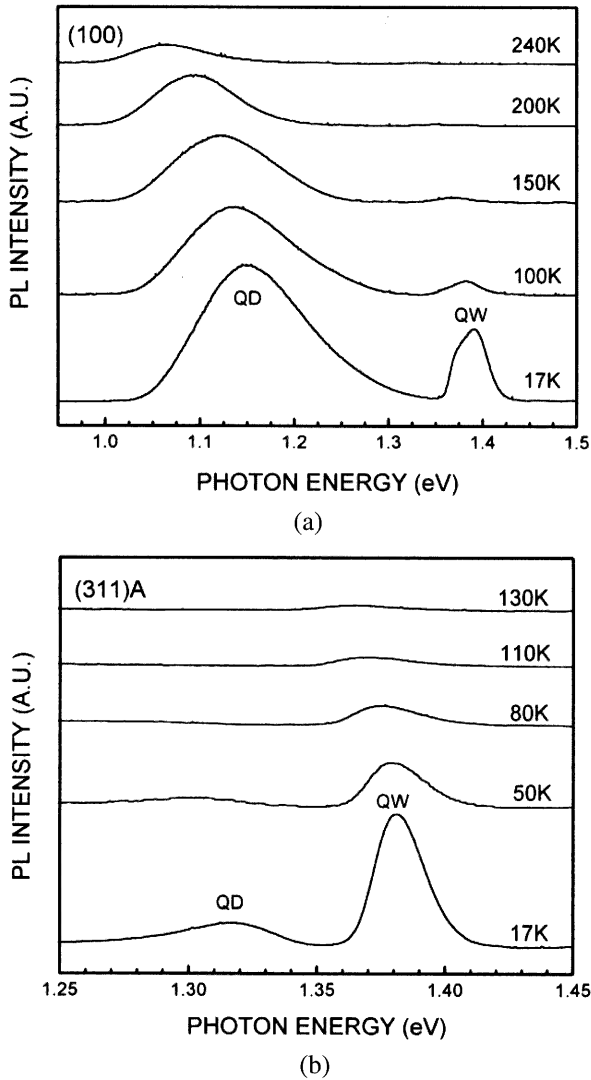


Fig. 4. PL spectra measured as a function of ambient temperature for InAs QDs and InGaAs QWs grown on two different GaAs substrates with (a) (100) and (b) (311)A orientations.

64 meV이었다. 여기서 한가지 주목해야 할 것은 GaAs 기판의 방향이 (100)에서 (311)A로 변함에 따라 양자점의 PL 피크 에너지는 단파장쪽으로 이동하였고, 양자 우물의 피크 에너지는 장파장쪽으로 이동하였다는 것이다. 이러한 현상은 압전 효과, 유효 질량의 비등방성과 성장 시간 동안에 인듐 원소가 분리되는 현상과 연관된다.<sup>6)</sup>

Fig. 5는 GaAs (311)A 기판 위에 성장된 양자점에 대해 급속 열처리를 행하지 않은 시료와 600°C에서 급속 열처리를 행한 시료의 양자점과 양자 우물의 PL 피크 에너지의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 두 시료의 온도 의존성은 Varshni 식<sup>17)</sup>,

$$E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (\beta + T) \quad (1)$$

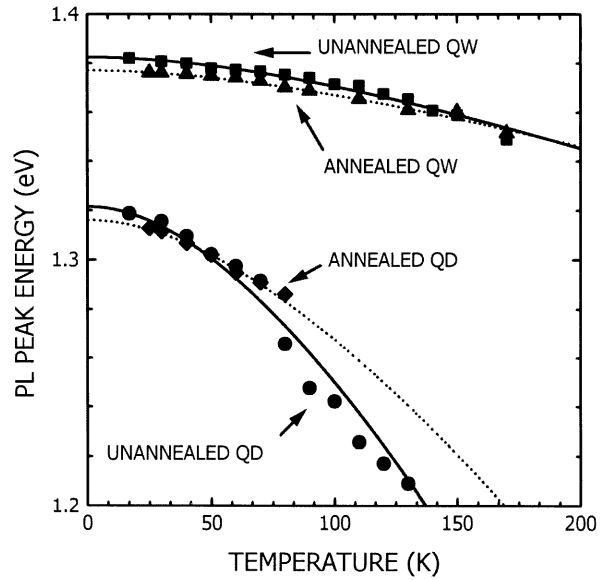


Fig. 5. Temperature dependence of the PL peak energy of InAs QDs and InGaAs QWs on GaAs (311)A substrates for two samples unannealed and annealed at 600°C.

으로 잘 표현되었다. 여기서  $E(T)$ 는 어떤 유한한 온도  $T$ 에서 PL 신호의 피크 에너지,  $E(0)$ 는 온도 0 K에서 PL 신호의 피크 에너지를 나타낸다. 변수  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 식 (1)으로 실험 데이터의 값을 맞춤으로써 결정된다. 급속 열처리를 행하지 않은 시료의 경우에, 식 (1)을 맞추기 위하여 양자 우물의 경우에는  $\alpha = 4.2 \times 10^4 \text{ eVK}^{-1}$ ,  $\beta = 250 \text{ K}$ ,  $E(0) = 1.383 \text{ eV}$ 의 값과 양자점의 경우에는  $\alpha = 25 \times 10^4 \text{ eVK}^{-1}$ ,  $\beta = 250 \text{ K}$ ,  $E(0) = 1.322 \text{ eV}$ 의 값이 사용되었다. 반면에, 열처리를 행한 시료의 경우, 양자 우물은  $\alpha = 3.5 \times 10^4 \text{ eVK}^{-1}$ ,  $\beta = 250 \text{ K}$ ,  $E(0) = 1.377 \text{ eV}$ 의 값과 양자점은  $\alpha = 17 \times 10^4 \text{ eVK}^{-1}$ ,  $\beta = 250 \text{ K}$ ,  $E(0) = 1.316 \text{ eV}$ 의 값으로 잘 맞추어졌다. 이것을 Fig. 5에서 직선과 점선으로 각각 표시하였다. 열처리를 행하지 않은 시료의 경우에, 17~80 K의 온도 영역에서 장파장쪽으로 이동한 피크 에너지의 변화량은 양자점의 경우에는 53 meV, 양자 우물의 경우에는 7 meV이었다. 열처리를 행한 시료의 경우에 양자점의 변화량은 27 meV, 양자 우물의 변화량은 6 meV이었다.

Fig. 6은 열처리를 행하지 않은 양자점과 600°C에서 열처리를 행한 GaAs (311)A 기판 위에 성장된 양자점의 경우에, 각각 온도의 역수 함수로 측정된 파장 적분한 PL 신호를 나타낸 것이다. 고온 영역에서, PL 신호의 열적으로 감쇄된 활성화 에너지는 식,

$$I(T) = A \exp(-\epsilon/k_B T) \quad (2)$$

을 사용하여 유도할 수 있다. 여기서  $I(T)$ 는 어떤 유

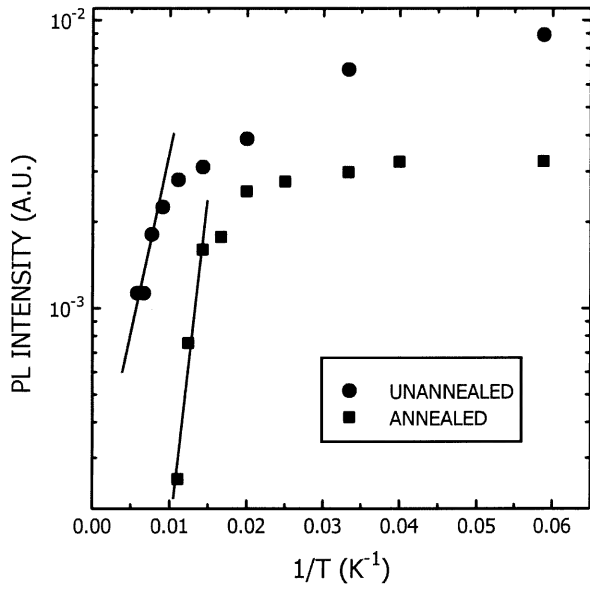


Fig. 6. The wavelength-integrated PL intensity for the unannealed and annealed samples on GaAs (311)A substrate measured as a function of reciprocal temperature.

한한 온도  $T$ 에서 PL 신호의 세기,  $A$ 는 상수,  $k_B$ 는 Boltzmann 상수,  $\epsilon$ 은 양자점을 구속시키는 포텐셜의 깊이와 관련된 열적 활성화 에너지를 나타낸다. 열처리를 행하지 않은 양자점의 활성화 에너지는  $25 \pm 5$  meV였고, 열처리를 행한 양자점의 경우에 활성화 에너지는  $47 \pm 5$  meV으로 결정되었다. 고온에서 PL 신호의 열적 감쇄 현상이 발생한 것은 전하 운반자가 GaAs 장벽를 통하여 양자점에서 비복사선 재결합 센터로 이동하기 때문이다. 열처리가 행해진 시료에서 활성화 에너지가 높은 이유는 급속 열처리 작업을 수행하는 동안에 내부 확산에 의한 구속 포텐셜 에너지의 크기가 변했기 때문이다.

#### 4. 결 론

GaAs (100)과 (311)A 기판 위에 자발 형성된 InAs 양자점과 InGaAs 양자 우물의 에너지 준위와 세기를 급속 열처리 온도의 크기를 제어함으로써 조절하였다. 급속 열처리의 온도를 증가함에 따라 양자점은 용해되어 서로 엉키면서 크기는 증가하였다. 이 현상은 AFM 상과 PL 신호 측정을 통하여 확인되었다. 열처리를 행하지 않은 시료와 열처리를 행한 시료의 양자점과 양자 우물의

피크 에너지의 온도 의존성은 Varshni 식으로 잘 설명되었다. 열처리를 행한 시료에서 높은 활성화 에너지가 관측되었는데, 이것은 양자점을 성장시킨 다음에 후속으로 적당한 온도에서 급속 열처리 작업을 수행하면 양자점 구조의 특성을 변경시킬수 있음을 제시한다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Raz, N. Shuall, G. Bahir, D. Ritter, D. Gershoni and S. N. G. Chu, Appl. Phys. Lett., **85**, 3578 (2004).
2. V. A. Egorov, G. E. Cirlin, N. K. Polyakov, V. N. Petrov, A. A. Tonkikh, B. V. Volovik, Y. G. Musikhin, A. E. Zhukov, A. F. Tsatsulnikov and V. M. Ustinov, Nanotechnology, **11**, 323 (2000).
3. B. H. Choi, S. W. Hwang, I. G. Kim, H. C. Shin, Y. Kim and E. K. Kim, Appl. Phys. Lett., **73**, 3129 (1998).
4. G. S. Solomon, J. A. Trezza, A. F. Marshall and J. S. Harris, Jr., J. Vac. Sci. Technol., **B14**, 2208 (1996).
5. M. Geiger, A. Bauknecht, F. Adler, H. Schweiger and F. Scholz, J. Cryst. Growth, **170**, 558 (1997).
6. H. Lipsanen and M. Sopanen, Phys. Rev., **B51**, 1 (1995).
7. T. Yamada, H. Yamaguchi and Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, L822 (1996).
8. C. S. Peng, Q. Huang, W. Q. Cheng, J. M. Zhou, Y. H. Zhang, T. T. Sheng and C. H. Tung, Phys. Rev., **B57**, 8805 (1998).
9. Q. Xie, N. P. Kobayashi, T. R. Ramachandran, A. Kalburge, P. Chen and A. Madhukar, J. Vac. Sci. Technol., **B14**, 2203 (1996).
10. B. D. Min, Y. Kim, E. K. Kim, S. K. Min and M. J. Park, Phys. Rev., **B57**, 11879 (1998).
11. Y. J. Park, C. K. Hahn, K. M. Kim, S. K. Jung, E. K. Kim and S. K. Min, SPIE, **3287**, 305 (1998).
12. A. O. Kosogov, P. Werner, U. Gosele, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, V. M. Ustinov, A. Yu Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kpev, N. A. Bert and Zh. I. Alferov, Appl. Phys. Lett., **69**, 3072 (1996).
13. D. I. Lubyshev, P. P. Gonzalez-Borrero, E. Marega, E. Petitprez and P. Basmaji, J. Vac. Sci. Technol., **B14**, 2212 (1996).
14. S. L. S. Freire, L. A. Cury, F. M. Matinaga, E. C. Valadares, M. V. B. Moreira, A. G. de Oliveira, A. R. Alves, J. M. C. Vilela, M. S. Andrade, T. M. Lima and J. A. Sluss, J. Vac. Sci. Technol., **B14**, 3555 (1996).
15. G. Capellini, L. Di. Gaspere, F. Evangelisti and E. Palange, Appl. Phys. Lett., **70**, 493 (1997).
16. K. Kamath, P. Bhattacharya and J. Phillips, J. Cryst. Growth, **175**, 720 (1997).
17. Y. P. Varshni, Physica, **39**, 149 (1967).