

# AFM을 이용한 Si (001) 표면에 Ge 나노점의 형성과 성장과정에 관한 연구

박정식<sup>a</sup>, 이상현<sup>a</sup>, 최명섭<sup>a</sup>, 송덕수<sup>b</sup>, 이성수<sup>c</sup>, 곽동욱<sup>c</sup>, 김도형<sup>c</sup>, 양우철<sup>c\*</sup>

<sup>a</sup>서울과학기술대학교, 서울, 110-530

<sup>b</sup>한영외국어고등학교, 서울, 134-837

<sup>c</sup>동국대학교 물리학과, 서울, 100-715

(2008년 4월 7일 받음)

본 연구는 화학기상증착(Cheical Vapor Deposition)법을 이용하여 Si(100) 표면위에 Ge 나노점을 성장하여 나노점의 형성과 성장과정을 원자간력현미경(AFM)으로 조사하였다. 성장온도, Ge 증착량, 열처리시간의 변화에 따른 형성된 나노점의 모양, 크기, 표면 밀도의 변화를 분석하였다. 600°C의 성장온도에서 ~0.1ML/sec의 증착율로 Ge을 증착한 결과, ~4ML까지는 pseudomorphic한 Ge wetting 층이 형성되었으며, 증착시간을 증가하여 5ML 이상에서 Ge 나노점이 형성되기 시작하였다. Ge 증착량을 증가시키에 따라 초기 나노점은 긴 지붕모양(elongated hut)구조로 형성되었고, 점차 크기가 증가함에 따라, 피라미드(pyramid), 돔(dome), 더 큰 Superdome 구조로 변형되었다. 초기 피라미드 형태의 나노점 평균크기는 ~20nm이었으며, 가장 큰 superdome의 평균크기는 ~310nm 이상이었으며, 크기가 증가함에 따라 표면 밀도는  $4 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 에서  $5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 로 감소하였다. 상대적으로 고온인 650°C에서 Ge을 증착했을 경우, 피라미드 구조는 발견되지 않았으며, 대부분의 나노점은 돔 형태로 형성되었으며, 점차 superdome 형태로 변형되었다. 또한, 고온 성장된 시료의 열처리 시간을 증가함에 따라, 나노점의 크기는 점차 성장하였으나, 밀도는 거의 변화가 없었다. 이와 같은 나노점의 형태, 크기, 밀도의 변화는 나노점이 갖는 에너지의 최소화와 표면에서 원자들의 이동(diffusion)으로 설명할 수 있었다. 특히, AFM 이미지의 표면에 분포한 나노점들의 상대적인 위치를 분석한 결과, 유사한 크기의 근접한 나노점들은 점차 크기가 증가함에 따라 합쳐지는 Coalescence과정에 의해 성장하고, 크기가 다른 근접한 나노점들 사이에는 화학적 포텐셜에너지 차에 의한 ripening 과정의 성장을 관찰하였다. 즉, 형성된 나노점들은 국부적인 표면분포에 따라 나노점들은 두 성장과정이 동시 작용하여 성장함을 확인하였다.

주제어 : 화학기상증착법, Ge 나노점, 원자간력현미경, 화학포텐셜에너지, 성장과정, ripening, coalescence

## I. 서 론

나노과학은 미래를 주도할 기술로서 전자정보통신, 제조 공정, 환경 및 에너지 등의 여러 분야 응용을 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 나노크기의 구조체는 마이크로 영역에서의 물질의 특성과 다른 새로운 성질을 띠기 때문에 다양한 응용이 가능하다[1-3]. 특히, 전자소자의 크기가 점차 축소하면서 기존 소자공정으로 소자 축소의 한계로 인해 이를 극복하기 위한 나노구조체의 제작과 이를 이용한 나노소자에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서 자발생성(self-assembly) 및 자발조직(self-organization)에 의한 반도체 나노점과 나노선의 형성을 통한 나노소자 제작 방법

은 재현가능성이 낮다는 단점도 있지만, 복잡한 공정이 없이 단순하고, 저렴하게 대량생산이 가능한 접근 방법이다 [2]. 특히 Si 기판 위에 자발생성에 의한 형성된 Ge 나노구조체는 우수한 전기적, 광학적 특성을 지니며, 기존의 개발된 Si 기술과 접목하여 다양한 응용이 가능하다[3, 4]. 따라서 최근에는 Ge 나노구조를 활용한 양자점 적외선 검출소자 QDIP(Quantum Dot Infrared Photodetector)와 전하트랩을 이용한 비휘발성 메모리(Nonvolatile memory) 소자 등의 제작에 응용되고 있다 [5, 6]. 그러나 이와 같은 나노소자 응용을 위해서는 나노구조의 크기, 형태, 밀도, 위치 등을 조절할 수 있어야 한다. 따라서 나노구조의 성장 메커니즘에 관한 이해를 통한 나노구조의 형성을 조절하여 소자 응

\* [전자우편] wyang@dongguk.edu

용시 물성을 제어할 수 있어야 한다.

Si 기판에 Ge 박막층을 성장하는 이종성장의 경우, Si과 Ge 사이의 ~4%의 격자 상수(lattice constant) 차이 때문에 Ge 층에 stress가 발생하여 strain energy가 축적된다 [3, 4]. 따라서 Si 기판에 증착된 초기 Ge 박막은 층의 두께가 증가함에 따라 박막을 형성하지 못하고, strain energy를 최소화하기 위해 Ge층의 형태가 변하거나, 박막층에 결점(defect)이 형성된다 [7]. 일반적으로 초기의 Ge 층 형태 변화로 Ge 나노구조가 형성되며 증착 두께의 증가에 따라 결점이 포함된 나노구조를 형성하게 된다. 초기 사각뿔모양의 pyramid 형태의 나노점은 크기가 점차 커지며 둥근모양의 돔(dome) 형태로 변형되는데, 이와 같은 크기에 따른 형태의 변화는 에너지론(Energetics)과 원자운동학(Kinetics) 관점으로 설명되고 있다 [4]. 대표적으로 열역학적인 관점에 의해 F. M. Ross 그룹 [8]과 R. S. Williams 그룹 [9]은 Ge 나노점의 형태변화에 대해 다른 이론을 제시하였다. F. M. Ross 그룹에서는 나노점의 크기가 증가함에 따라 나노점이 가지는 에너지는 감소하며, 피라미드와 돔 형태에 따라 각각의 에너지 감소율이 상이하여, 두 에너지 감소율이 교차하는 곳에서 임계크기가 결정되며, 임계 크기 이하에서는 피라미드 형태가, 이상에서는 돔 형태가 낮은 에너지를 갖는다고 주장한 반면 [8], R. S. Williams 그룹은 각각 형태의 나노점이 그 크기에 따라 최소의 에너지를 갖으며, 크기의 증가에 따라 피라미드 형태에서 돔 구조로 변형을 위해서는 활성화 에너지가 필요하다고 주장하였다[9]. 이와 같은 두 이론은 아직까지 논쟁의 여지가 있다. 한편, 형성된 나노점간의 상호작용력에 의한 나노점의 크기 성장은 증착된 Ge 원자들의 표면이동과 관련이 있으며, 이는 성장조건에 따라, 크기, 형태, 분포에 영향을 준다. 기존의 mean field theory에 의한 통계적인 접근방법은[10] 전체적인 평균 나노점의 크기의 변화에 대한 설명은 가능하나, 국부적인 나노점간의 상호작용에 대한 설명은 어려운 단점이 있다.

본 연구에서는 화학기상증착법 (CVD)를 이용하여 성장조건에 따른 Ge 나노점을 성장하고 원자간력현미경(AFM)을 이용하여 나노점의 구조적 특성의 변화를 측정하여 성장된 나노점들의 형태, 크기, 및 표면분포에 관한 분석을 통해 나노점의 형성과 성장과정을 조사하였다. 특히, 성장온도, 증착시간, 열처리 등의 성장 조건에 따른 형성된 Ge 나노구조의 형태 및 크기 변화의 관찰을 통해 나

노점의 성장과정에 관련된 메커니즘을 고찰하였다.

## II. 실험방법

본 실험에서는 p형 Si(100)을 성장기판으로 사용하였으며, Ge 증착 전에 기판을 화학적 세정하였다. 우선 기판의 유기물을 제거하기 위해 초음파 세척기에서 아세톤과 메탄올로 10분 동안의 세정하였다. 그리고 기판에 존재하는 탄화수소와 자연 산화층을 제거하기 위해 HF (2%, HF: H<sub>2</sub>O =1:50) 용액에 3분 동안의 세정과정을 거쳐 탈 이온수(de-ionized water)로 행군 후 질소 가스로 건조하여 기판을 준비하였다. 화학 세정 작업을 마친 기판은 RTCVD (Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition) 장치에 넣고, 0.1Torr 압력 하에 1050°C 온도의 수소 분위기에서 15분 동안 열처리하였다. 열처리 후 세정된 기판에 원자 수준의 평탄한 단결정 Si 기판의 형성을 위해 850°C로 온도를 낮춘 후 SiH<sub>4</sub> 를 주입하여 ~200nm의 Si buffer층을 성장하였다. 증착된 Si buffer층 위에 Ge 나노구조 성장을 위해 GeH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub> 혼합가스를 주입하여 Ge층을 성장하였다. 본 실험에서 사용한 성장온도는 600–650°C이며, 성장압력은 0.1–0.5Torr, 가스량은 0.05–0.1sccm으로 5–240초간 성장하였다. 성장된 시료들의 Ge 나노구조의 형태, 크기, 분포는 Pacific Nanotechnology 회사에서 제작된 Nano-R2 모델의 고분해능 원자간력현미경(AFM)을 이용하여 측정하였다. 본 논문에서 나타낸 AFM 측정 이미지는 나노점들의 표면 형태 관찰을 위해 이미지 소프트웨어를 이용해 왼쪽에서 오른쪽으로 명암을 주어 shading 한 이미지이다. 또한, 측정된 AFM 이미지를 시스템에 포함되어 있는 Nanorule+ 프로그램을 이용하여 나노점들의 크기, 형태, 및 밀도 등 표면분포의 통계적 자료를 얻어 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 3.1 Ge 나노구조의 형성과 성장 : 성장시간변화

그림 1은 Si(001) 기판의 온도 600°C와 CVD 챔버의 압력 0.1Torr에서 GeH<sub>4</sub>(0.05sccm) 와 H<sub>2</sub> (50sccm)의 혼합가스를 주입하여 성장시간을 20–180초로 변화하면서 Ge

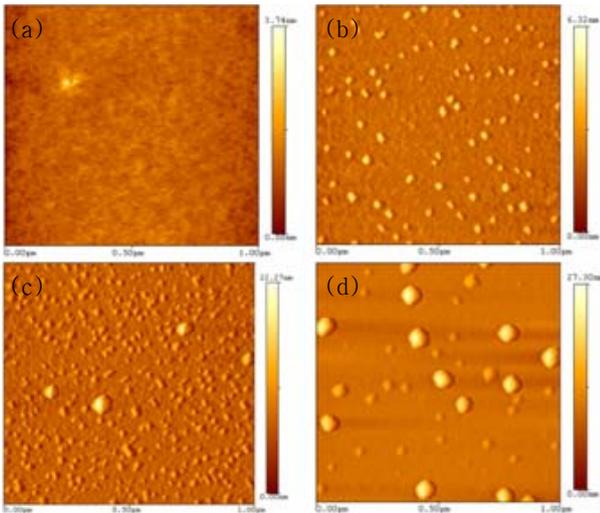


Fig 1. AFM images of Ge islands grown on Si (001) at 600°C and 0.1 Torr for growth time of (a) 20sec (b) 60sec (c) 120sec, and (d) 180sec, respectively. The deposition rate of Ge is  $\sim 0.1\text{ML}/\text{sec}$ . The scan size of the images is  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ .

을 증착한 후 측정한 AFM 이미지이다. Ge을 20초간 성장한 시료 (그림 1-(a))는 나노구조의 형성이 관찰되지 않은 평탄한 표면구조를 보였다. 증착된 Ge원자들은 나노구조를 형성할 두께로 증착되지 않은 pseudomorphic한 wetting층을 형성함을 나타낸다. 그러나 60초간 성장한 시료에서는 나노구조가 형성됨이 관찰되었다. 일반적으로 Ge은  $\sim 4 \text{ ML}$ (monolayer) 이상의 두께로 증착된 후 Si 기판과의 격자상수 차에 의해 형성된 strain 이완을 위해 Ge wetting층 위에 나노구조가 형성되는 S-K 모드로 성장됨이 잘 알려져 있다 [3]. 따라서 60초간 성장한 시료는 5ML 이상의 Ge이 증착됨을 나타낸다. 따라서 본 성장조건하에서 Ge 증착율은  $\sim 0.1\text{ML}/\text{sec}$ 임을 확인할 수 있었다. 초기 형성된 나노구조의 형태는 밑면이 정사각형인 사각뿔 모양의 피라미드(Pyramid) 구조와 밑면이 긴 직사각형인 지붕모양의 elongated hut 형태가 함께 분포하였다 (그림 2 a-b). 형성된 나노점의 평균 높이는 3.37nm, 평균 수평크기는 25.0nm, 수밀도는  $96/\mu\text{m}^2$  이었다.

Ge의 증착시간을 120초로 증가시키기에 따라 pyramid와 hut구조의 나노점의 표면 밀도는 급격히 증가하였으며 (그림 1-c), 상대적으로 수평크기가 큰 돔 구조의 나노점이 형성되기 시작하였다 (그림 2-c). 즉, 성장시간 120초는  $\sim 10\text{ML}$ 의 Ge 증착에 해당되며, 이 두께의 증착으로 Ge 나노점은 피라미드 형태에서 돔 형태로 변이가 시작됨을 확인

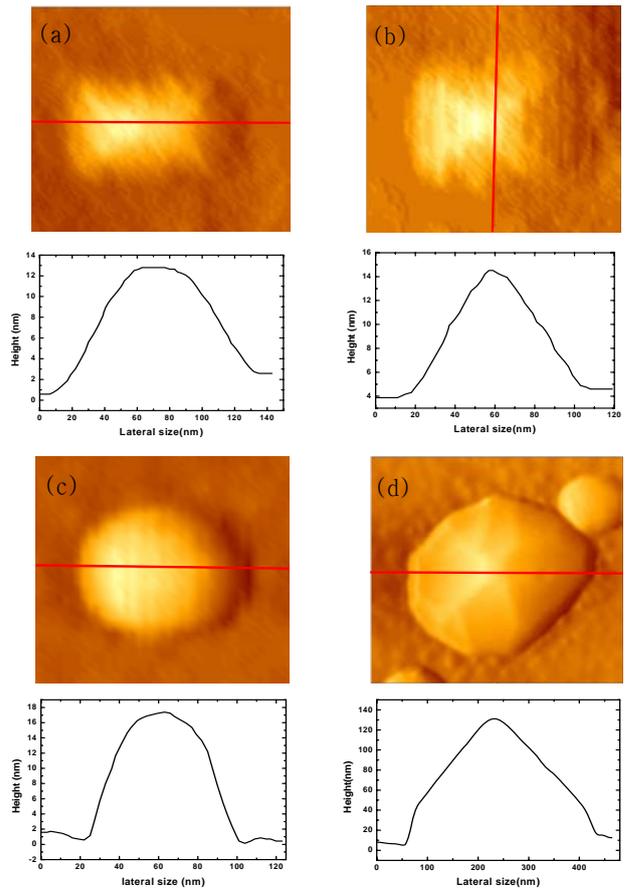


Fig. 2 Magnified AFM images of Ge islands with different shapes and cross-section profiles along the indicated line. The shapes of the islands are (a) hut (b) pyramid (c) dome, and (d) superdome, respectively. The shading from right to left of the AFM raw images caused the left-side shadows of the islands.

할 수 있었다. 나노점의 평균 높이는 3.21nm, 평균 수평크기는 21.0nm, 수밀도는  $273/\mu\text{m}^2$  이었다. 즉, Ge의 두께를 2배로 증가함에 따라, 나노점의 높이와 수평크기의 변화는 거의 없으며, 수밀도만 급격히 증가하였다. 이는 Ge의 두께가 증가함에 따라, 새로운 나노점들이 형성되기 시작하였으며, 조밀한 나노점들의 분포로 인해 일부 인접 나노점간의 상호작용에 의한 coarsening 으로 나노점이 성장하여 더 큰 크기의 돔 구조가 형성되기 시작하였음을 알 수 있었다.

성장시간을 180초로 증가시켰을 경우 (그림 1-d), 기판표면의 hut 구조의 나노점들은 관찰되지 않았으며, pyramid 구조와 dome 구조가 함께 분포하였으며, 나노점의 평균 높이는 10.16nm, 평균 수평크기는 38.2nm로 급격히 증가하

였으며, 수밀도는 47개/ $\mu\text{m}^2$ 로 급격히 감소하였다. 이와 같이 나노점의 크기가 급격히 증가함은 Ge 증착량을 증가함에 따라, 새로운 나노점이 형성되지 않고, 기존의 나노점들이 크기가 성장함에 따라 인접 나노점간의 상호작용에 의한 coarsening 과정이 발생하여 나노점들의 크기가 급격히 성장하였으므로 분석된다. 따라서 초기의 hut 구조는 pyramid 구조로 변형되었으며, pyramid 구조는 다시 성장함에 따라 더 큰 안정된 구조인 dome구조로 형태변이가 일어났다. 이는 나노점의 표면 수밀도의 감소를 유발하였다. 그림 1-d에서 보는 바와 같이  $\sim 80\text{nm}$ 의 수평크기 이하에서는 pyramid 구조의 나노점이 관찰되었으며,  $\sim 80\text{nm}$  이상의 크기에서는 dome 구조의 나노점이 관찰되었다. 즉, 본 성장조건하에서 나노점이 pyramid에서 dome 구조로 형태변이가 일어나는 임계크기는  $\sim 70\text{nm}$ 임이 확인되었다. Ge 증착시간을 240초로 증가시켰을 경우 (그림에는 나타내지 않았음), pyramid 구조는 관찰되지 않았으며, dome구조의 나노점만이 기판 표면에 분포하였으며, 평균크기는 180초 성장한 시료의 dome 구조의 크기와 같고, 수밀도도 유사하였다. 즉, Ge을  $\sim 20\text{ML}$  이상 증착하는 경우는 pyramid 구조의 나노점이 증착되는 Ge 원자를 흡수하여 크기가 성장함에 따라 dome형태로 모두 변형되어 안정적인 구조인 dome구조의 나노점이 형성되었고 일부 돔 구조는 큰 superdome 구조로 됨을 확인하였다 (그림 2-d).

그림 3는 그림 1에서 얻은 AFM 이미지 (b-d)를 이미지 분석 소프트웨어를 이용해 성장시간에 따른 표면분포의 나노점들의 높이, 수평크기에 따른 수분포를 나타낸 그래프

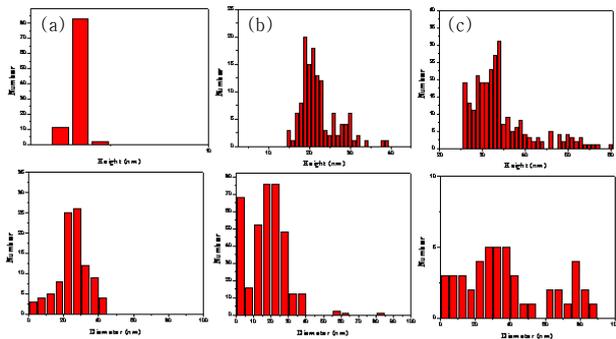


Fig 3 Dimensional distribution of Ge-islands grown with different growth time in Fig. 1 (b)-(d). The number distribution of island's height and diameter for the samples grown with growth time of (a) 60sec (b) 120sec and (c) 180sec, respectively.

이다. 60-120초 Ge증착의 경우, pyramid와 hut 형태의 나노점들은 높이와 수평크기가 평균값에 근접한 분포를 보인 반면, 180초 증착의 경우 (수밀도가 낮아  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  이미지를 분석함), pyramid와 dome 구조가 표면에 분포함에 따라, 높이의 경우, pyramid 형태는  $\sim 30\text{nm}$  근처에 분포하며, dome의 형태는  $\sim 50\text{nm}$  근방에 분포하며, 수평크기의 경우, pyramid형태는  $\sim 40\text{nm}$  에 분포하며, dome형태는  $\sim 80\text{nm}$  근방에 분포함을 알 수 있다. 즉, pyramid 형태의 나노점에서 dome형태의 나노점으로 형태의 변화는 나노점의 수직 및 수평크기의 증가에 따른 안정된 구조로의 변화를 의미한다.

### 3.2 성장온도변화

그림 4은 성장온도의 변화에 따른 나노점의 형성과 분포를 관찰한 결과이다. 그림 1과 달리 고속 성장을 위해 성장 압력을 0.5Torr (성장압력 5배 증가)증가하여 10초간  $60^\circ\text{C}$ 와  $65^\circ\text{C}$  온도에서 Ge을 증착한 결과이다.  $60^\circ\text{C}$ 에서 성장한 시료에서는  $273\text{개}/\mu\text{m}^2$  고밀도의 pyramid와 hut 구조의 Ge 나노점이 형성되었으며, 평균 높이는  $3.69 \pm 0.46\text{nm}$  이고, 평균 수평길이는  $31.16 \pm 11.15\text{nm}$  로 그림 1-c에서와 같은 크기와 밀도를 보였다. 반면에 동일한 조건하의  $65^\circ\text{C}$ 에서 성장한 시료는 대부분 dome 구조의 나

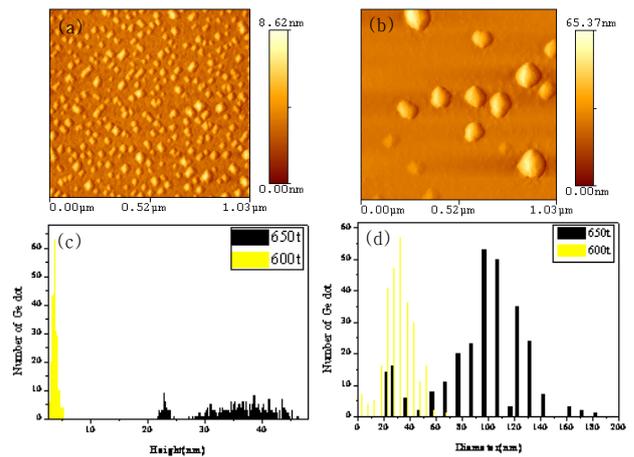


Fig 4. AFM images of the samples grown for 10sec at a pressure of 0.5Torr and at a temperature of (a)  $60^\circ\text{C}$  and (b)  $65^\circ\text{C}$ . The graphs of (c) and (d) are number distribution of height and diameter of the Ge-islands grown at each temperature, respectively.

노점이 분포하였으며, 일부 pyramid 구조의 나노점이 관찰되었다. 나노점의 평균 높이는  $35.27 \pm 6.39 \text{nm}$ 로 10배 가량 증가하였으며, 수평길이는  $94.07 \pm 33.18 \text{nm}$ 로 3배 가량 증가하였다. 또한, 수밀도는  $11 \text{개}/\mu\text{m}^2$ 로 20배 가량 급격히 감소하였다. 온도에 따른 나노점 크기의 수분포를 나타낸 그래프 (c-높이, d-수평크기)를 보면,  $600^\circ\text{C}$ 에서 성장한 나노점은 높이가 평균크기에 밀집된 분포로 균일한 높이를 보이며, 수평길어도 평균길이 근처에 밀집된 분포를 보인 반면,  $650^\circ\text{C}$ 에서 성장된 나노점은 높이와 수평길이 상대적으로 이산적으로 분포함을 보였다 ( $650^\circ\text{C}$  성장 시료는  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  이미지를 분석). 즉, 고온에서 성장한 나노점은 크기가 급격히 증가하고, 크기가 다른 나노점이 이산적으로 분포함은 고온에서 Ge 원자들의 표면 흡수 (adsorption)가 증가하여 더 많은 Ge 원자들이 증착되며 표면 이동 (surface diffusion)을 위한 충분한 에너지의 공급으로 기존의 형성된 나노점간의 상호작용이 활발하여 ripening 과 coalescence에 의한 coarsening 과정 [11]으로 크기가 성장함으로 해석된다. 따라서 고온 성장의 경우, 표면밀도가 작고 상대적으로 크기가 큰 안정된 구조인 dome 형태의 나노점의 형성이 우세함을 관찰할 수 있었다.

### 3.3 열처리시간변화

열처리 시간의 변화에 따른 나노구조의 변화를 관찰하기 위하여  $650^\circ\text{C}$ 에서 60초간 성장한 시료를 진공 중의 성장 온도에서 열처리 시간을 달리하여 Ge 나노점의 구조변화를 관찰하였다. 그림 5는 각각 10초, 300초간 열처리한 시료의 표면 AFM 이미지다. 10초간 열처리한 시료는 대부분 dome 구조의 나노점이 형성되었으며, 일부 pyramid 구조가 관찰되었다. 그러나 300초 열처리한 시료에서는 dome 구조와 더 큰 superdome 구조의 나노점이 관찰되었다 (그림 2-d). 두 시료의 나노점 높이 분포를 살펴본 결과, 평균 높이는 10초 열처리 시료는  $23.50 \pm 4.51 \text{nm}$ , 300초 열처리 시료는  $50.80 \pm 7.14 \text{nm}$ 로 두 배 가량 증가하였으며, 10초간 열처리에 의해 형성된 나노점은 대부분 30nm 이하의 높이를 가진 반면, 300초 열처리 후에는 40nm 이상의 높이를 가진 나노점이 형성되었다. 한편, 평균 지름은  $100.03 \pm 27.64 \text{nm}$ 에서  $114.79 \pm 28.75 \text{nm}$ 로 상대적으로 증가폭이 크지 않았으며, 열처리 시간을 증가함에 따라 150nm 이상의 지름을 가진 superdome 구조의 나노점이 형성되기 시

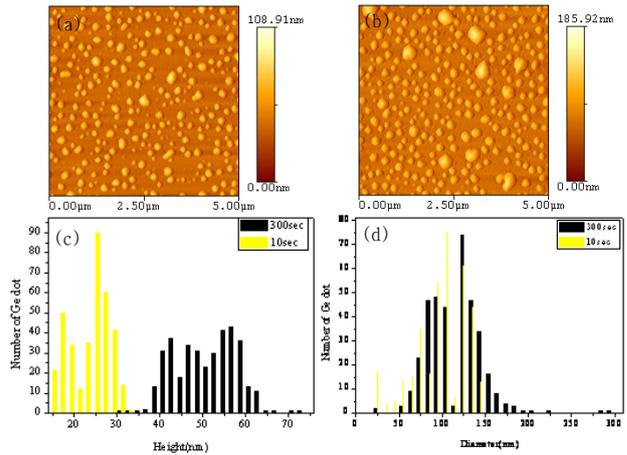


Fig 5. AFM images of the samples grown for 60sec at a pressure of 0.5Torr and at a temperature of  $650^\circ\text{C}$  followed by annealing at the same temperature for (a) 10sec and (b) 300sec. The graphs of (c) and (d) are number distribution of height and diameter of the Ge-islands annealed for 10sec and 300sec, respectively.

작하였다. 또한, 표면 수밀도는  $14.32 \text{개}/\mu\text{m}^2$ 에서  $14.80 \text{개}/\mu\text{m}^2$ 로 거의 증가하지 않았다. 본 결과는 Ge 가스의 주입을 멈춘 후, 열처리를 하는 경우는 외부로부터 여분의 Ge 원자의 공급이 없는 상태에서 나노점의 크기가 증가함은 Wetting 층에 존재하는 여분의 Ge 나노점이 열처리 시간의 증가에 따라, 더 안정된 위치로의 이동에 의해 재배열된 것으로 해석할 수 있다. 즉, 여분의 Ge 원자는 상대적으로 표면에서 화학포텐셜에너지가 낮은 Ge 나노점 둘레에 흡수되어 기존의 형성된 나노점의 크기 성장에 기여하며, 그 성장 방향은 높이의 변화가 지름의 변화보다 큰 결과를 바탕으로 수직방향의 성장속도가 더욱 빠름을 알 수 있다. 또한, 초기 10초 열처리 후 형성된 나노점들은 서로간의 간격이 멀기 때문에 coalescence에 의한 나노점의 성장과정에 의한 성장이 아닌, 상호 크기가 다른 나노점들이 갖는 화학적 포텐셜에너지 차에 의해 나노점 테두리로부터 Ge 원자의 방출과 흡수에 의해 작은 나노점은 소멸하고 상대적으로 큰 나노점은 성장하는 ripening 과정 [12]에 의해 성장되었을 것으로 해석된다.

### 3.4 Ge 나노점의 형태변이와 성장과정 고찰

물질의 이종성장(heteroepitaxy)에서 박막의 표면 형태는 두 이종물질간의 격자상수 차 (lattice mismatch)에 의

한 strain energy와 두 물질의 표면 및 계면에너지 (surface and interface energy) 및 표면 조건에 따른 원자들의 표면 이동(diffusion)에 의해 결정된다 [13, 14]. Si 표면 위에 Ge 증착에 있어, Ge과 Si 간의 격자상수 차는 초기에 형성된 Ge층에 축적된 strain energy를 최소화하기 위해 그 Ge 층위에 Ge 나노점을 형성을 유발한다. 또한 형성된 나노점은 나노점이 갖는 총 에너지 (표면 및 계면에너지)가 최소가 되도록 형태가 변형된다 [14]. 즉, 초기 형성된 hut이나 피라미드 형태의 Ge 나노점은 {105} 면으로 구성된 면 구조 (facet structure)를 보이나, 나노점의 크기가 성장함에 따라 {311} 면의 다면(multi-facet) 돔 구조로 형태의 변이가 일어난다 [9]. 이는 두 면 방향의 표면의 상대적인 표면에너지가 다르므로, 크기의 성장에 따른 나노점은 나노점이 갖는 에너지가 최소화 되는 면으로 성장하게 된다. 본 실험에서 큰 hut 구조의 Ge 나노점의 경우 (그림 2-a), AFM을 이용해 측정한 바닥 표면과 나노점 옆면이 이루는 각도는  $\sim 110^\circ$ 이다. 이는 보고된 {105} 면의 각도가  $10.90^\circ$ 와 일치한다 [9]. 또한, 돔 구조의 경우 {113} 면의 이루는 각도는  $25.20^\circ$  [9]로 본 실험에서 측정한 경우는  $\sim 29^\circ$  였다 (그림 2-c). 따라서 나노점의 에너지가 최소화 방향으로 형태가 결정된다는 관점에서 나노점의 표면 에너지는 {311}면 방향이 {105}면 방향에 비해 상대적으로 낮아 성장하는 나노점은 피라미드에서 돔 형태로 변형됨을 알 수 있다.

한편, 일반적으로 초기에 형성된 나노점들은 나노점간의 long-range 상호 작용에 의한 ripening 과정에 의해 크기가 성장된다고 보고되고 있다 [10]. 이와 같은 mean field theory에 의한 통계적인 접근의 설명은 나노점의 크기가 전체적으로 증가함을 설명할 수 있으나, 크기가 다른 나노점들이 표면에 분포하는 것을 설명하기 어렵다. 따라서 나노점들의 이웃 나노점과의 상호 분포거리에 따른 상호작용을 고려함이 필요하다. 본 실험에서 시료 표면의 여러 영역을 측정한 AFM 이미지를 분석한 결과, 국지적 (local)인 상호 거리와 이웃 나노점들의 크기에 따라 다른 성장과정을 관찰할 수 있었다. 그림 6-a와 같이 다른 크기의 나노점들이 이웃해 있을 경우, 작은 나노점은 작아지고 큰 나노점은 점차 커지는 ripening 과정에 의해 나노점은 성장하고 수 밀도는 감소하는 것을 확인하였다. 또한, 같은 표면에서 그림 6-b와 같이 매우 근접한 크기가 유사한 나노점간에는 서로 충돌에 의해 큰 나노점이 형성되는 coalescence 과정

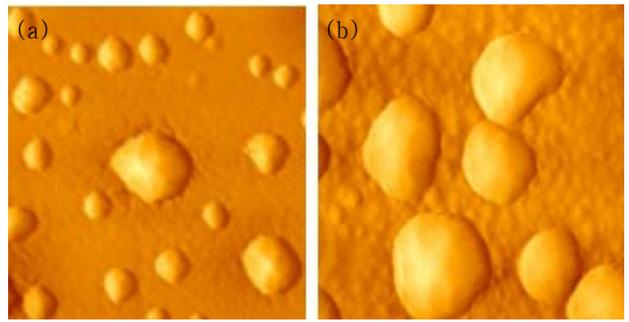


Fig 6. AFM images obtained from the scan of other regions of the samples in Fig. 4. The Ge islands were grown on the sample surface simultaneously by (a) ripening process (b) coalescence process. The scan sizes of (a) and (b) are  $1.7 \times 1.7 \mu\text{m}^2$  and  $0.6 \times 0.6 \mu\text{m}^2$ , respectively.

에 의해 나노점이 성장함을 확인하였다. 따라서 국지적인 나노점들의 상호거리와 크기의 분포에 따라 한 표면에서 ripening 과 coalescence 과정이 동시에 작용하여 Ge 나노점의 크기가 성장함을 본 연구를 통해 확인하였다. 이는 나노점의 크기가 점차 성장함에 따라 표면 밀도가 감소하며, 표면에서 크기와 분포의 균일성이 점차 감소함을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 CVD법을 이용하여 Si(001) 표면에 Ge 나노점을 성장하고 AFM을 이용하여 여러 성장조건에 따른 나노점의 형성 및 성장과정을 관찰하였다. Si 기판 표면에 Ge을 증착함에 따라,  $\sim 4\text{ML}$  이하 증착두께에서는 Ge 나노점의 형성이 없이 Ge wetting층이 형성되었으며, 증착 두께를  $5\text{ML}$  이상 증가시키기에 따라 Ge 나노점이 형성되었으며, 그 나노점의 형태는 크기가 성장하면서 hut, pyramid, dome, superdome 구조로 변형되었다. 이와 같은 형태의 변화는 Si과 Ge 사이의 격자상수 차에 의해 Ge층에 형성된 strain을 이완하기 위해 크기가 증가함에 따라 나노점이 갖는 에너지가 최소화 되는 형태로 변이가 일어났다. 성장시간, 성장온도, 열처리시간의 성장조건 변화에 따라, 나노점의 평균지름이  $5\text{--}900\text{nm}$ , 높이가  $2\text{--}150\text{nm}$ , 밀도가  $5 \times 10^8\text{--}4 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 의 분포를 보이는 다양한 구조의 나노점을 성장하였으며, 성장조건을 조절을 통해 저온에서 pyramid 구조, 고온에서 dome 구조의 균일한 형태, 크기

의 나노점 표면 분포를 갖는 시료를 성장할 수 있는 조건을 확보할 수 있었다. 성장된 Ge 나노점의 pyramid 구조에서 dome 구조로 변하는 임계크기가 ~80nm임을 발견하였으며, 이는 나노점이 갖는 에너지를 최소화 방향으로 형태의 변화가 진행되며, 형성된 나노점들의 크기와 표면분포에 따른 국지적인 상호작용에 의한 ripening과 coalescence 과정에 의해 크기가 증가하며 표면 밀도는 감소함을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 과학영재교육사업 (과제번호 : 2007-01-056)과 원자력연구기반확충사업 (과제번호 : M20702000145-07B0200-14500)의 연구비 지원을 받아 수행되었다.

### 참고 문헌

- [1] C. Teichert, Phys. Rep. **365**, 335 (2002).
- [2] W.-C. Yang, M. Zeman, and R.J. Nemanich, J. Korean Phys. Soc. **50**, 575 (2007).
- [3] T. I. Kamins, E. C. Carr, R. S. Williams, and S. J. Rosner, J. Appl. Phys. **81**, 1, (1997).
- [4] W. S. Cho, W. -C. Yang, M. Himmerlich, and R. J. Nemanich, J. Kor. Vac. Soc. **16**, 145 (2007).
- [5] B.C. Hsu, S.T. Chang, T.C. Chen, P.S. Kuo, P.S. Chen, Z. Pei, and C.W. Liu, IEEE Electr. Device **L24**, 318 (2003).
- [6] J. Konle, H. Presting, and H. Kibberl, Physica E **16**, 596 (2003).
- [7] Y. Zhang, M. Floyd, K.P. Driver, J. Drucker, P.A. Crozier, and D.J. Smith, Appl. Phys. Lett., **80**, 19, (2002).
- [8] F.M. Ross, R.M. Tromp, and M.C. Reuter, Science **286**, 1931 (1999).
- [9] G. Medeiros-Ribeiro, A.M. Bratkovski, T.I. Kamins, D.A.A. Ohlberg, and R.S. Williams, Science **279**, 353 (1998).
- [10] M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman, and M.H. Grabow, Surf. Sci. Rep. **16**, 377 (1992).
- [11] W.-C. Yang, M. Zeman, H. Ade, and R.J. Nemanich, Phys. Rev. Lett. **90**, 136102 (2003).
- [12] J.G. McLean, B. Krishnamachari, D.R. Peale, E. Chason, J.P. Sethna, and B.H. Cooper, Phys. Rev. B **55**, 1811 (1997).
- [13] D.E. Jesson, G. Chen, K.M. Chen, and S.J. Pennycook, Phys. Rev. Lett. **80**, 516 (1998).
- [14] J. Tersoff and R.M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **70**, 2782 (1993).

## Study on Nucleation and Evolution Process of Ge Nano-islands on Si(001) Using Atomic Force Microscopy

J.S. Park<sup>1</sup>, S.H. Lee<sup>1</sup>, M.S. Choia, D.S. Song<sup>2</sup>, S.S. Leec, D.W. Kwak<sup>3</sup>, D.H. Kimc and W.-C. Yang<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>*Seoul Science High School, Seoul 110-530*

<sup>2</sup>*Hanyoung Foreign Language Highschool, Seoul 134-837*

<sup>3</sup>*Department of Physics, Dongguk University, Seoul 100-715*

(Received April 7, 2008)

The nucleation and evolution process of Ge nano-islands on Si(001) surfaces grown by chemical vapor deposition have been explored using atomic force microscopy (AFM). The Ge nano-islands are grown by exposing the substrates to a mixture of gasses GeH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> at pressure of 0.1-0.5Torr and temperatures of 600-650°C. The effect of growth conditions such as temperature, Ge thickness, annealing time on the shape, size, number density, and surface distribution was investigated. For Ge deposition greater than ~5 monolayer (ML) with a growth rate of ~0.1ML/sec at 600°C, we observed island nucleation on the surface indicating the transition from strained layer to island structure. Further deposition of Ge led to shape transition from initial pyramid and hut to dome and superdome structure. The lateral average size of the islands increased from ~20nm to ~310nm while the number density decreased from  $4 \times 10^{18}$  to  $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  during the shape transition process. In contrast, for the samples grown at a relatively higher temperature of 650°C, the morphology of the islands showed that the dome shape is dominant over the pyramid shape. The further deposition of Ge led to transition from the dome to the superdome shape. The evolution of shape, size, and surface distribution is related to energy minimization of the islands and surface diffusion of Ge adatoms. In particular, we found that the initially nucleated islands did not grow through long-range interaction between whole islands on the surface but via local interaction between the neighbor islands by investigation of the inter-islands distance.

Keywords : chemical vapor deposition (CVD), Ge nano-island, atomic force microscopy (AFM), shape transition, local interaction

\* [E-mail] wyang@dongguk.edu