

Atomic Layer Epitaxy 성장시킨 InAs/GaAs (001)

양자점의 구조 및 열적 안정성

김형석*, 서주형*, 박찬경*, 이상준**, 노삼규**, 송진동***, 박용주***, 최원준***, 이정일***

*포항공과대학교 신소재공학과, **한국표준과학연구원 양자점 기술 연구실

***한국과학기술연구원 나노 소자 연구센터

1. 서 론

GaAs, InAs, InP 등의 화합물 반도체는 캐리어의 높은 이동도 (mobility)와 직접전이 (direct transition) 에너지 밴드 갭을 가지므로 우수한 전기·광학적 특성을 갖는다. 최근 에피탁시 성장기술이 발달함에 따라 화합물 반도체에서 에너지 밴드 갭이 서로 다른 물질 사이의 이종접합구조 (heterostructures)를 갖는 양자우물 (quantum well)¹⁾, 양자선 (quantum wire)²⁾, 양자점 (quantum dot)³⁾ 등의 양자구속 (quantum confinement) 효과를 이용한 소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 3차원 양자구속 효과를 갖는 양자점은 단일 원자의 에너지 준위와 유사한 델타함수 에너지 준위 밀도를 가지므로 양자우물이나 양자선에 비해 우수한 고온 특성을 가지며 낮은 문턱전류 (threshold voltage), 높은 광학적 이득 (high differential gain) 등의 장점을 갖는다. 따라서 상온 동작이 가능한 적외선 수광소자 (quantum dot infrared photodetector, QDIP), 광통신용 레이저소자, 단전자소자 (single electron transistor) 등에 적용이 기대된다⁴⁻⁶⁾.

양자점에서 발생하는 양자효과는 그 크기가 작음에서 비롯되므로 양자점의 정확한 크기와 형상의 측정은 양자점 소자의 성공적 구현을 위해 꼭 필요한 요소이다. 투과전자현미경 (transmission electron microscope, TEM)을 이용한 양자점 분석은 투과된 전자에 의한 영상 및 전자 빔 회절 등을 이용한 구조, 성분 분석이 가능하므로 이종 재료에 묻혀있는 양자점의 구조 분석에 매우 유용한 분석기법이다⁷⁾. 또한 TEM 내부에서 시편을 실시간 승온하며 직접 관찰할 수 있으므로 양자점의 열적 안정성 평가에 매우 유용하다. 본 실험에서는 적외선 수광소자 (infrared photo detector)에 적용이 기대되는 InAs 양자점을 ALE 증착법을 이용하여 GaAs 기판에서 성장시킨 후, 전계방출 (field emission) TEM을 사용하여 양자점의 구조 및 성장특성을 분석하였다. TEM 단면관찰 (cross-sectional view)에서 회절 명암대비 이미지 방법 (diffraction contrast imaging), 고분해능영상 기법 (high resolution electron microscopy, HREM) 분석을 통해서 양자점의 형상 및 크기, 성장특성을 분석하였다. 또한, 가속 전압 1.25 MV의 초고전압 투과전자현미경 (high voltage electron microscope, HVEM)을 이용하여 분해능 0.12 nm의 원자단위 HREM 관찰 및 실시간 가열 (in situ heating) TEM 관찰을 통하여 양자점의 열

적 안정성을 평가하였다.

2. 실험 방법

InAs 양자점 성장을 위해서 초고진공 분자선 에피택시 (molecular beam epitaxy, MBE) 챔버 안에서 반절연 (semi insulating) GaAs (001) 기판위에 ALE 방법을 이용하여 InAs를 증착하였다. GaAs 기판 위에 도핑하지 않은 완충 GaAs 층을 570°C 에서 증착하고 양자점 형성을 위해서 480°C에서 InAs 층을 단 원자층 (monolayer, 1 ML) 증착하였다. 양자점을 형성시킨 후 GaAs 층으로 덮고 다시 InAs 층을 증착하여 2번째 주기 양자점을 형성시켰다. 덮개층 (capping layer)에 의한 양자점의 구조 변화를 관찰하기 위해서 2번째 주기 양자점 형성 후에는 GaAs 덮개층을 덮지 않았다. 양자점의 구조 및 성장 특성 분석을 위해서 전계방출 투과전자미경 (JEM2010F, JEOL)을 사용하여 200kV 가속 전압에서 관찰하였다. TEM 단면 관찰에서 회절 명암대비 (diffraction contrast)에 의한 명시상 (bright field image)과 위상 명암대비 (phase contrast)에 의한 고분해능 이미지로부터 양자점의 형상, 높이, 단면 방향 크기, 젖음 (wetting) 층의 두께 등을 확인할 수 있었다. TEM 이미지는 image plate (Fuji Film)를 사용하여 기록하였으며 Science Lab. 프로그램을 사용하여 고분해능 이미지의 Fourier 변환 및 역 Fourier 변환을 통하여 여과된 (filtered) 이미지와 TEM 고분해능 이미지의 세기 프로파일 등의 디지털 이미지 작업을 통해서 양자점의 구조를 분석하였다. 또한 가속전압 1.25 MV의 초고전압 투과전자현미경 (high voltage electron microscope, HVEM)을 사용하여 0.12 nm 이하의 원자단위 분해능으로 양자점의 구조를 관찰할 수 있었다. 초고전압 TEM은 시편이 고에너지 전자의 우수한 투과력을 이용하여 일반적인 TEM에서 관찰하기 어려운 두꺼운 영역에서의 양자점 관찰이 가능하였으며 고정사각으로 시편을 회전하며 관찰하였다. 또한 가열 시편 홀더 (heating specimen holder)를 사용하여 실시간 가열 (in situ heating) 관찰을 통해 양자점의 열적 안정성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

ALE 양자점의 구조분석

덮개 층을 덮기 전과 후의 양자점의 구조 변화를 관찰하기 위해서 양자점을 형성시키고 100 nm 이상 덮개층을 증착하고 다시 양자점을 성장시킨 후 TEM 단면 관찰을 실시하였다. 이와 같이 2주기 성장시킨 InAs 양자점의 TEM 단면 관찰 결과를 그림1에 나타내었다. 그림 1 (a)는 g_{004} 두개 빔 (two beam) 조건에서 관찰한 명시야 이미지 (bright field image)이고, 그림 1 (b)와 (c)는 [110] 정대축 (zone axis) 방향에서 관찰한 GaAs 덮개층을 덮지 않은 양자점과 덮개 층을 덮은 양자점의 고분해능 이미지 (high resolution image)이다. 명시야 이미지에서 보는바와 같이 양자점이 성공적으로 형성되었으며 InAs 젖음층 (wetting layer)을 중심으로 위쪽의

양자점과 아래쪽의 GaAs 층에서 탄성응력에 의해서 방추형으로 검게 형성된 명암차이를 관찰할 수 있다. 명시야상에서 젖음층 위쪽과 고분해능 이미지에 나타난 검은 영역에서 EDS를 이용한 화학조성 분석결과 어두운 명암차이를 보이는 영역에서 indium 원소 비율이 높게 나타났다. 그러나 명시야상의 젖음층 아래의 검은 명암차이 영역에서는 기관에 인가되는 인장응력에 의해서 검은 명암차이가 나타난 것이므로 indium 원소를 확인할 수 없었다. g_{004} 두 개 빔 조건의 명시야상과 고분해능상의 명암차이 세기 프로파일로부터 양자점의 높이 4 ~ 7 nm, [-110] 방향의 크기 20 ~ 25 nm의 분포를 보였다. 분자선 에피택시법으로 성장시킨 Stranski-Krastanow (S-K) 양자점 형성 시 관찰되는 젖음층과 다르게 ALE 양자점에서는 1.0 nm 이하의 얇은 젖음층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 표면에 형성된 양자점들은 아래 주기의 양자점 분포에 상관없이 무질서하게 배열되었으며 2개의 양자점이 붙어 있거나 매우 가까이 접해있는 경우도 관찰할 수 있었으나 양자점 사이의 간격은 대략 30 ~ 50 nm 이었다.

덮개층을 덮지 않을 경우표면부의 시편 두께가 얇고 InAs 층과 GaAs 층 사이의 복잡한 응력효과가 배제되므로 검은 명암차이를 관찰할 수 없었다. 양자점 아래GaAs 기관에서도 검은 명암차이를 나타내는 영역이 매우 작았으며 선명한 고분해능 양자점 형상을 얻을 수 있었다. ALE 성장시킨 양자점의 경우도 S-K 성장시킨 양자점과 같이 덮개층을 덮음에 따라 양자점의 모양은 변하였으나 크기 변화는 작았다. 고분해능 이미지에서 보는 바와 같이 양자점의 형상이 덮개 층을 덮었을 때의 사다리꼴 형상과 다르게 둥근 모양 (dome shape)의 상부 구조를 지니고 있음을 확인할 수 있었다. 높이와 크기는 각각 6 nm, 25 nm로 앞의 명시야상에서 관찰했던 덮개 층을 덮은 양자점들의 크기와 큰 차이는 없었다. 덮개 층을 덮는 동안의 GaAs 덮개 층에 의해서 InAs 양자점에 덮개층에 의한 압축 응력이 인가되고, 고온 공정으로 인해 indium 원자의 재배열과 확산이 일어나서 양자점의 형상이 변형된 것으로 사료된다. 그러나 압축 응력및 확산에 의한 indium 원자의 이동량이 크지 않으므로 양자점의 크기 변화는 작은 것으로 판단된다.

양자점의 구조 및 형상 결정을 위해서 앞에서 관찰한 시편을 TEM 내에서 [110] 정대축으로부터 45° 회전하여 [100] 정대축 방향에서 관찰하였다. 또한 AFM 높이 및 위상 관찰을 통해서 평면방향 양자점 형상을 측정하였다. 그림 2 (a)는 [100] 정대축 방향에서 관찰한 양자점의 고분해능 이미지이며 그림 2 (b)는 AFM 위상이미지 (phase image)이다. 그림 2 (a)에서 보는 바와 같이 [110] 정대축에서 45° 회전하여 관찰하였으나 양자점의 크기나 형상은 크게 변하지 않은 것을 확인할 수 있다. 또한 AFM 관찰 결과로부터 ALE 성장시킨 InAs 양자점의 형상이 반구 (hemi sphere)에 가까운 대칭적 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있다. AFM에서 관찰된 양자점의 폭은 30 nm 이상으로 TEM 단면관찰 결과보다 큰 값을 보이고 있는데 이는 AFM 탐침의 콘볼루션 효과 (tip convolution effect) 등에 의한 분해능 한계에 의한 것으로 사료된다. 양자점의 밀도는 $3.6 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 이었으며 특정한 우선방위 없이 무질서한 분포로 성장함을 확인할 수 있었다.

ALE 양자점의 열적 안정성 평가

양자점 성장 온도는 양자점의 구조 및 크기, 밀도 등의 성장 특성 결정에 매우 중요한 역할을 한다. 따라서 최적의 양자점의 성장 온도 및 양자점 형성 후 공정 온도를 결정하기 위하여 고온에서 양자점의 구조 변화 및 열적 안정성에 대한 연구가 요구된다. 본 실험에서는 고온에서 양자점의 구조 변화 및 열적 안정성 평가를 위하여 TEM 내에서 시편을 실시간 가열하며 양자점의 구조 변화를 관찰하였다. 상온에서부터 온도를 올리며 관찰한 양자점의 구조 변화와 양자점 영역의 fast Fourier transformation (FFT) 패턴을 그림 3에 나타내었다. 그림 3 (a)는 상온에서 관찰한 덮개층을 덮지 않은 양자점의 [110] 정대축 방향 고분해능 이미지이며 온도를 올리며 400°C, 450°C, 470°C 에서 관찰한 결과를 (b), (c), (d)에 나타내었다. 상온에서 높이가 5.7 nm, 지름 25.8 nm를 갖는 양자점이 온도가 상승함에 따라 400°C 에서 높이가 2.9 nm 크게 감소하였다. 양자점의 높이는 1/2로 크게 감소하였으나 양자점의 지름은 거의 변하지 않았다. 이와 같이 양자점의 높이가 감소되는 이유는 양자점 상부의 원자들은 결합되지 비공유 전자쌍이 상대적으로 많기 때문에 완전히 결합된 하부구조의 원자들보다 불안정한 상태에 있으므로 고온에서 쉽게 확산이 일어날 수 있기 때문으로 판단된다. 높이가 감소함으로써 양자점 상부 구조가 평탄하게 변하였으며 양자점 측면이 기판면과 이루는 각도가 약간 감소하였다. 온도를 더욱 상승시킨 450°C에서는 양자점의 높이와 폭이 각각 2.0 nm, 19.8 nm로 감소하였으며 GaAs 기판과 InAs 양자점의 계면에서 격자 결함이 발생하기 시작하는 것을 확인할 수 있다. 기판과 양자점 사이의 계면에서 격자 부정합에 의한 응력으로 인해 고온에서 다른 부분보다 먼저 결함이 발생하는 것으로 사료된다. 온도를 더욱 상승시킨 470°C에서는 그림 3 (d)에서 보는 바와 같이 양자점이 완전히 소멸하였으며 결정격자 결함이 더욱 발전하여 기판 표면부에서 비정질층이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 각 온도에서의 양자점 이미지 및 FFT 패턴으로부터 온도가 상승함에 따라 결정성이 저하되는 경향을 확인할 수 있었다. GaAs 층의 증착 온도와 양자점의 형성 온도인 480°C에서 보다 낮은 온도에서 양자점 및 GaAs 기판의 표면 층이 온도가 상승함에 따라 결정성이 저하되었는데, 이것은 고온 가열 및 1.25 MV의 고에너지 전자빔의 조사 (electron beam radiation)에 의한 영향으로 사료된다. 일반적으로 사용되는 TEM의 가속전압 100 ~ 300 kV 에서 반도체 시편 관찰시 전자빔 조사에 의한 시편 결합 발생 등은 크게 문제가 되지 않지만 고온에서 1 MV 이상의 고에너지 전자빔은 시료에 큰 영향을 미칠 수 있다. 고에너지 전자빔 조사에 의한 결정질 시료의 비정질화는 많은 연구에서 이미 보고된 바 있다.

전자빔 조사로 인해서 양자점의 형성온도인 480°C 보다 낮은 470°C에서 양자점의 소멸 및 기판의 결정 결함이 발생하였다. 전자빔 조사 효과를 배제한 양자점 고유의 열적 안정성을 평가하기 위하여 시편의 두꺼운 영역에서 온도를 올리는 동안 셔터를 닫아 전자빔이 조사되지 않도록 유지하였다. 또한 양자점의 구조 확인후 시편을 이동하여 관찰하고자 하는 양자점 영역에는 전자빔 조사를 최소화하였으며 가능한 짧은 시간에 양자점의 구조 변화를 관찰하

였다. 그 결과 480°C에서도 상온에서 관찰한 양자점의 형상을 그대로 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 580°C까지 양자점의 형상은 상온에서와 큰 차이 없이 안정하였으나 600°C까지 온도가 증가되었을 때, 양자점의 상부 구조가 평탄하게 변하였으며 양자점의 높이가 크게 감소하였다. 600°C 이상에서는 양자점의 높이가 급격히 감소하여 양자점들이 소멸됨으로 인해 양자점의 밀도가 크게 감소하였다. 양자점의 상부 구조가 평탄화되며 InAs 분자들이 기판 표면으로 확산되어 양자점의 높이가 감소하였으며 기판 표면에 InAs 층이 불규칙하게 쌓이는 경향을 보였다. 600°C에서 시간이 경과함에 따라 InAs 분자들이 양자점으로부터 기판 표면으로 확산되어 양자점이 소멸되는 모습을 보여준다. 두께가 두껍기 때문에 TEM 관찰 시 겹게 나타나는 기판 표면 위로 InAs 분자들이 불규칙한 높이로 얇게 분포하고 있음을 확인할 수 있다. 각 온도의 FFT 패턴에서 보는 바와 양자점이 소멸하여 InAs가 표면으로 확산된 영역에서는 결정성이 저하되는 경향을 보였다. 나노빔 EDS를 사용하여 측정한 결과 GaAs 기판 표면에서 In과 As의 조성은 1:1 비율로 성분변화는 관찰되지 않았다. 양자점은 580°C 까지 그 구조가 안정하게 유지되었으나 600°C 이상에서 InAs가 기판 표면으로 확산됨에 의해 양자점의 높이와 밀도가 크게 감소하였다.

4. 참고문헌

1. A. Chin, C. C. Liao, J. Chu and S. S. Li, *J. of Crystal Growth* **175/176**, 999 (1997)
2. T. Kato, T. Takeuchi, Y. Inoue, S. Hasegawa, K. Inoue and H. Nakashima, *Appl. Phys. Lett.* **72(4)**, 465 (1998)
3. C. Priester and M. Lanno, *Phys. Rev. Lett.* **75(1)**, 93 (1995)
4. J. -Y. Marzin, J. -M. Gerard, A. Izrael, D. Barrier and G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 716 (1994)
5. Y. Arakawa and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939 (1982)
6. D. J. Eaglesham, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990)
7. 김형석, 서주형, 박찬경, 이상준, 노삼규, 송진동, 박용주, 이정일, *대한금속·재료학회지*, **42**, 285 (2004)

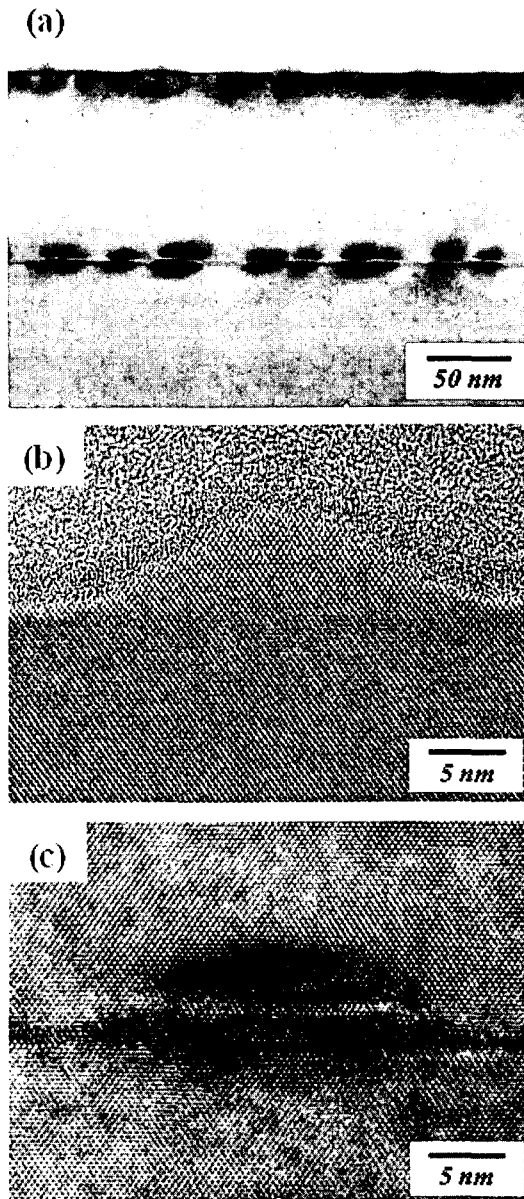


Fig. 1. Cross-sectional TEM images. BF image of 2 period QDs under g_{004} two beam condition (a) [110] zone HREM image of uncapped QD (b) and capped QD (c).

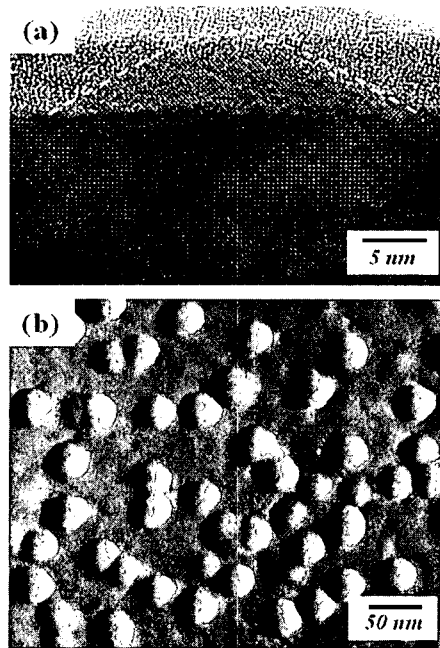


Fig. 2. [100] zone HREM image of uncapped QD (a) and AFM image in phase mode (b).

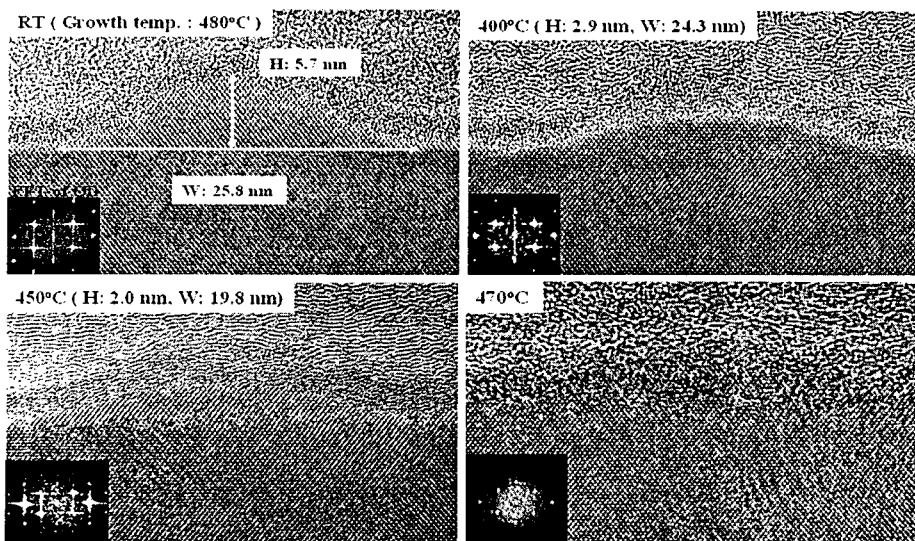


Fig. 3. In situ heating observation from R.T. to 470°C in the HVEM. As the observation temperature increased, the QD height and density decreased above 450°C.