

GaAs 나노입자 크기에 따른 GaAs-SiO₂ 혼합박막의 구조적 광학적 특성

이성훈** · 김원목† · 신동욱* · 조성훈** · 정병기 · 이택성 · 이경석

한국과학기술연구원 재료연구부

*한양대학교 세라믹공학과

**아주대학교 분자과학기술학과

†현재 삼성종합기술원 E-폴리머 랩

The Structural and Optical Properties of GaAs-SiO₂ Composite Thin Films With Varying GaAs Nano-particle Size

Sunghun Lee**, Won Mok Kim†, Dong Wook Shin*, Sunghun Cho**,

Byung-ki Cheong, Taek Sung Lee and Kyeong Seok Lee

Materials Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

**Department of Molecular Science and Technology, Ajou University, Suwon 442-794

†Current address: E-Polymer Lab., Samsung Advanced Institute of Technology

(2001년 10월 29일 받음, 2002년 4월 9일 최종수정본 받음)

Abstract For potential application to quantum mechanical devices, nano-composite thin films, consisting of GaAs quantum dots dispersed in SiO₂ glass matrix, were fabricated and studied in terms of structural, chemical, and optical properties. In order to form crystalline GaAs quantum dots at room temperature, uniformly dispersed in SiO₂ matrix, the composite films were made to consist of alternating layers of GaAs and SiO₂ in the manner of a superlattice using RF magnetron sputter deposition. Among different film samples, nominal thickness of an individual GaAs layer was varied with a total GaAs volume fraction fixed. From images of High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), the formation of GaAs quantum dots on SiO₂ was shown to depend on GaAs nominal thickness. GaAs deposits were crystalline and GaAs compound-like chemically according to HRTEM and XPS analysis, respectively. From measurement of optical absorbance using a spectrophotometer, absorption edges were determined and compared among composite films of varying GaAs nominal thicknesses. A progressively larger shift of absorption edge was noticed toward a blue wavelength with decreasing GaAs nominal thickness, i.e. quantum dots size. Band gaps of the composite films were also determined from Tauc plots as well as from PL measurements, displaying a linear decrease with increasing GaAs nominal thickness.

Key words: Quantum Dots; Quantum Confinement; Optical Properties; Composite Thin Film

1. 서 론

반도체 나노결정(nanocrystals : NCs) 또는 양자점(quantum dots : QDs)은 크기효과에 기인하는 광학적 그리고 전기적 특성을 이용하면 초고집적, 초고속, 저전력과 같은 우수한 특성을 가지는 신기능의 QDs 레이저, 광증폭기, 광변조기 등과 같은 정보통신 관련 미래형 광소자나, 단전자 트랜지스트(single-electron transistor)와 같은 나노 양자소자 개발에 응용할 수 있다.¹⁾ 특히, 반도체 NCs 또는 QDs이 분산된 실리카 박막은 우수한 3차 비선형 광학 특성을 가지고, 낮은 광도와 손실, 물리화학적으로 안정된 물성, 제조의 용이성, 기존 광섬유와의 매우 낮은 접속

손실 등 여러 장점을 가지고 있었어 스위칭용 소자 등 비선형 특성을 이용하는 전광형 집적 광소자에 적용가능성이 있는 소재로 주목을 받고있다.^{2,3)}

이러한 미래의 양자역학적 동작 원리에 기반을 둔 기술 개발을 위해서는 반도체 NCs 또는 QDs 형성 기술 개발이 반드시 선행되어야 한다. 20세기 후반부에 MBE, MOCVD, RF-sputtering 등의 박막합성 기술의 향상으로 나노 구조를 가지는 반도체를 박막 형태로 제작할 수 있게 되었다.^{4,6)} 상온발진 및 단일모드 LD를 구현하기 위해 일차원 양자구속(quantum confinement) 효과를 가지는 나노 크기의 반도체 양자우물(quantum well) 구조를 만들었고 현재는 이차원, 삼차원 양자구속 효과를 보이는 양자선

† E-mail: wmkim@kist.re.kr

(quantum wire), QDs과 같은 나노 구조를 가지는 박막 연구에 많은 관심이 집중되고 있다.^{5,7)} 특히 80년대 초반 Jain과 Lind에 의해 QDs이 분산된 유리는 기존의 유리소재 보다 수 order 이상의 3차 비선형 계수를 가지는 현상이 보고된 이후 80년대 말과 90년대에 많은 연구가 이루어졌으며³⁾, 주로 II-VI (CdS, CdSe-SiO₂), I-VII (NaCl, CuCl-SiO₂)족 등과 같이 melting-quenching, 석출 방법으로 쉽게 제작될 수 있는 소재에 대해서 실험적, 이론적으로 많은 연구가 집중되었다.^{8,9)} 그러나 이 반도체들은 bulk exciton Bohr 반경이 수 nm로 아주 작기 때문에 QDs의 크기 변화에 따른 여러 성질에 대해서 효율적인 연구를 할 수 없었다.

1980년대 중반에 Direct Band Gap을 가지는 GaAs QDs이 분산된 유리 혼합 박막의 선형 및 비선형 특성의 이론적인 연구가 보고된 바 있으며, 1990년대 중반에 Wangzhou 그룹에서는 기판의 온도가 500°C에서 결정질 GaAs QDs이 분산된 SiO₂ 혼합 박막을 co-sputtering 방법으로 제작하였고, 제작된 혼합박막의 높은 3차 비선형 계수를 가진다는 것을 보고하였다⁴⁾. 또한 Hirasawa 그룹에서는 alternate deposition 방법을 사용하여 GaAs-SiO₂ 혼합박막을 합성하여 상온에서도 결정상태의 GaAs QDs이 생성 가능함을 보이고 관련된 기초 광학 특성을 보고하였으나 박막의 비선형 특성에 대한 고찰은 이루어지지 않았다.^{10,11)}

본 연구에서는 RF-Magnetron multi-target Sputter로 alternate deposition 방법을 이용하여 크기가 조절된 GaAs QDs이 분산된 SiO₂ 박막을 제작하였다. 제작된 박막의 구조적, 화학적 특성과 선형광학적 특성을 상세하게 분석하여 혼합박막의 합성조건-구조-광학적 성질의 상호연관성에 관해서 체계적으로 연구하였다.

2. 실험 방법

2-1. 박막 제작

본 연구에서는 상온에서 나노 구조를 가지는 GaAs를 SiO₂ 유리 내에 분산시키기 위해서 2inch RF magnetron sputter gun 2개를 사용하여 alternate deposition 방법을 사용하였다. 제작된 시편은 4종류 (시편 ID A, B, C, D)로서 GaAs QDs의 크기에 대한 광학적 의존도를 측정하기 위해 GaAs의 분율은 SiO₂와 GaAs의 증착율을 이용하여 GaAs 부피 분율이 16.6%로 되도록 고정시키는 한편, 각 시편에 증착되는 QDs의 크기는 증착되는 GaAs 박막의 유효두께 (nominal thickness)를 변화시켜 조절하였다. GaAs의 exciton Bohr radius는 125Å 이므로 이보다 작은 GaAs QDs 크기에서는 강한 양자구속 효과가 일어난다. 따라서 exciton Bohr radius보다 작은 QDs를 얻기 위하여, TEM 분석을 통하여 증착된 GaAs가 network를 형성하기 시작하는 20Å 이하에서 GaAs의 유효두께를 결정하였다. 균일한 크기의 QDs을 분산시키기 위해서는 교대로 증착되는 다층박막의 주기를 정확히 조절하여야 하며, 이를 위해 본 실험에서는 특수 제작된 공압 자동 셔터장치를 구

축하여 timer를 이용한 무인 셔터 여닫이를 하였다.

GaAs는 증착율을 낮추어 많은 양의 핵을 생성시키기 위해 Ar 플라즈마가 안정화 될 수 있는 가장 낮은 파우어인 10W를 선택하였고, GaAs에 비하여 상대적 증착율이 낮은 SiO₂는 적정량의 증착율을 확보하며 마그네트론 건이 충분히 냉각될 수 있는 파우어인 100W를 사용하였다. 본 실험에서 사용된 증착조건인 Ar gas 압력 5mTorr에서 10W의 RF 파우어를 사용한 GaAs의 증착율은 0.1Å/sec 이고, 100W RF 파우어를 사용한 SiO₂의 증착율은 0.29Å/sec 이었다. Power와 압력의 변화에 의한 효과를 막기 위해 모든 박막은 같은 조건에서 성장하였고 두께 변화는 증착 시간만으로 조절하였다. 박막 합성은 두개의 건 (gun)이 켜져 있는 상태에서 먼저 SiO₂ 건을 열어 놓고 GaAs 건의 셔터는 닫아 놓아 연속적인 SiO₂ 층만을 증착하고, 다시 GaAs 건을 열어 놓고 SiO₂ 건의 셔터는 닫아 놓아 크기가 조절된 GaAs QDs 층만을 증착하고, 다시 연속적인 SiO₂ 층으로 증착하여 GaAs QDs을 SiO₂ 매체 내에 분산시켰다. 일련의 작업을 연속적으로 시행하여 모든 박막은 1(μm) 두께로 증착하였다. Fig. 1은 위에 설명한 alternate deposition 방법으로 합성된 박막의 도식적인 구조를 나타낸다.

본 실험에서 사용된 시편의 합성 조건은 table 1과 table 2에 자세히 정리해서 나타내었다. 시편 분석 시 일관성을 유지하기 위하여 한 batch에 Si(100) 기판에 4개, fused silica 기판에 2개, slide 유리에 1개 총 7개의 시편을 만들었다. Spectrophotometer 측정은 fused silica 시편을 Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) 측정은 Si(100) 시편을 사용하였고, slide 유리 시편은 Profiler로 증착된 두께를 측정하였다. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) 분석을 위해 ultra-thin Carbon coated Cu-grid 위에 SiO₂/GaAs/SiO₂ 샌드위치 구조의 시편을 제작 하였고, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석용 시편은 Si(100) 위에 얇은 두께의

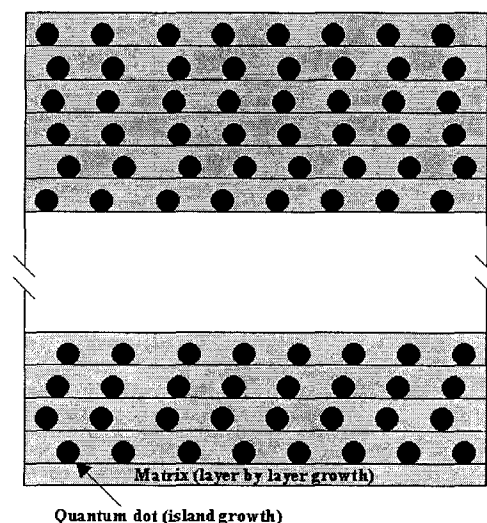


Fig. 1. A schematic diagram of composite thin film prepared by alternate deposition method

Table 1. Deposition condition of GaAs-SiO₂ thin films for TEM.

Sample ID	TEM1	TEM2	TEM3	TEM4
RF Power GaAs	10	10	10	10
(W) SiO ₂	100	100	100	100
Pressure (mTorr)	5	5	5	5
Ar flow rate (sccm)	8	8	8	8
SiO ₂ Nominal thickness (Å)	100	100	30	30
GaAs Nominal thickness (Å)	6	20	6	20
SiO ₂ Nominal thickness (Å)	100	100	30	30
Substrate	Carbon coated Cu grid			

Table 2. Deposition condition of fixed volume fraction GaAs-SiO₂ thin films.

Sample ID	A	B	C	D
RF Power GaAs	10	10	10	10
(W) SiO ₂	100	100	100	100
Pressure (mTorr)	5	5	5	5
Ar flow rate (sccm)	8	8	8	8
# of Alternate GaAs	275	166	110	83
layer SiO ₂	276	167	111	84
GaAs Nominal thickness (Å)	6	10	15	20
SiO ₂ Nominal thickness (Å)	30	50	75	100
GaAs Total thickness (Å)	1660	1660	1660	1660
Substrate	Si(100), Corning 7980(1t), Slide glass			

박막을 따로 제작 하였다. SiO₂는 Target Materials INC. 의 99.99%의 순도의 타겟을 사용하였고, GaAs는 CERAC의 99.99%의 순도의 타겟을 사용하였다.

2-2. 구조 분석

나노 구조를 가지는 반도체가 분산된 유리에서 반도체 QDs의 형상을 분석하는 것은 아주 중요하다. 여러 가지 분석 방법 중에서 가장 직접적인 방법이 transmission electron microscopy (TEM)이다. 본 실험에서는 HRTEM으로 GaAs QDs의 크기와 결정성을 분석 하기 위하여 table 1에 보인 바와 같이 ultra-thin carbon coated Cu-grid 위에 SiO₂/GaAs/SiO₂ 샌드위치구조의 시편을 제작하여, JEOL사의 JEM-3000F 기종을 사용하여 300KeV 가속에 너지에서 구조분석을 시행하였다.

2-3. 화학 정량 분석

합성된 박막의 GaAs의 화학양론을 분석 하기위해 XPS를 사용하였고, 합성된GaAs-SiO₂ 박막의 정량분석을 위해 RBS를 사용하였다. RBS 측정은 2MeV의 He²⁺ beam을 20nA, 20μC 조건에서 사용하였으며 후방 산란각은 170° 이었다. 측정된 스펙트럼을 전산모사를 통하여 맞춤 (fitting) 하였다.

2-4. 화학적 상태 분석

합성된 박막의 화학 결합 상태는 아주 중요한 인자 중 하나이다. 특히, 화합물 반도체-유전체 혼합박막에서 반도체의 화학 결합 상태는 박막의 광학적 특성에 큰 영향을 끼친다. 박막의 화학적 상태는 XPS로 분석하였다. XPS는 Al Kα 선(1486.6eV)을 사용하여 전 스펙트럼 영역에서 Scanning 하고 주요 피크(Ga2p3, As2p3) 위치에서 고분

해능 스펙트럼을 얻었다. 박막 표면의 오염된 층을 제거하기 위해 표면을 etching하였고, 박막의 깊이 방향으로의 상태를 확인하기 위해 Ar 이온으로 표면을 전식 식각 하면서 깊이 분석 (depth profiling) 을 하였다.

2-5. 선형 광학적 특성 분석

2-5-1. A. Spectrophotometer (SP)

Absorbance를 계산하기위해 투과율과 반사율을 Ferkin-Elmer사의 Lambda 35 Spectrophotometer를 사용하여 측정 하였다. 광원은 할로겐 램프와 중 수소 램프를 사용하여 190nm-1100nm까지 1nm 간격으로 측정을 하였다. 각 시편의 투과율과 반사율은 수직 입사로 측정하였으며, 투과율은 공기를 기준으로 보정하였고, 반사율은 Perkin-Elmer사의 표준 알루미늄 거울을 기준으로 보정하여 시편의 투과도와 반사도를 구하였다. 측정된 투과도와 반사도로부터 흡수 계수를 구하고, 이를 바탕으로 Tauc plot하여 band gap을 결정하였다.

2-5-2. B. Photoluminescence (PL)

GaAs QDs의 상태를 확인하고 계산한 band gap의 크기와 비교하기 위해 PL 측정을 하였다. Excitation source로는 beam의 직경이 약 100(μm인 325nm 파장의 He-Cd 기체 레이저를 사용하였고, laser power는 1mW, 360nm Long-wave pass 필터를 사용하였고, slit의 크기가 50(μm인 하나의 monochrometer를 사용하였다. He Cryostat을 이용해서 18K의 극 저온에서 박막의 발광 특성을 측정하였다. 시편 A, D는 380nm에서 650nm 까지 측정을 하였고 시편 B, C에서는 380nm에서 600nm 까지 0.3nm 간격으로 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 혼합박막의 구조적 화학적 특성

Fig. 2(a)와 (b)는 유효두께가 각각 6Å과 20Å인 GaAs 층을 함유하며 상,하부층의 SiO₂ 두께가 100Å인 SiO₂/GaAs/SiO₂ 샌드위치 구조의 HRTEM 사진을 보인다. GaAs 유효두께가 6Å인 경우에는 직경이 약 25Å-30Å 정도의 구형의 GaAs QDs가 형성됨을 확인할 수 있었으나, SiO₂가 상대적으로 GaAs 두께에 비해 너무 두꺼워 GaAs의 결정성을 확인할 수는 없었다. GaAs 유효두께가 20Å일 때는 결정상의 GaAs가 합착하여 network이 형성되기 시작함을 보여준다.

GaAs의 contrast를 높이기 위해 동일한 GaAs 두께에서 상,하부층의 SiO₂ 두께를 30Å로 줄인 Fig. 2(c)와 (d)의 고분해능 전자현미경 사진에서는 합성된 GaAs상이 결정질 상태임을 잘 보이고 있으며, 삽입된 회절무늬로부터 GaAs QDs은 섬아연광 구조임을 알 수 있다. 일반적으로 GaAs 박막을 두껍게 증착할 시에는 비정질로 성장을 하지

만 SiO₂ 위에 아주 얇은 두께의 GaAs의 초기 성장은 결정질로 성장함을 이 결과로 알 수 있다.^{10,11)} 결정질의 GaAs에 계속해서 연속적인 GaAs 박막이 형성하면서 atom들이 열역학적으로 안정한 자리를 찾아 박막 위에서 표면 유동을 하지 못하고 물리적으로 흡착된 그 자리에 연속적으로 성장하여 비정질 상이 형성됨을 예상할 수 있다. 이상의 결과로 alternate deposition 방법을 이용하면 나노결정의 GaAs를 SiO₂ 매질 내에 분산할 수 있음을 고분해능 전자현미경 상에서 알 수 있다.

GaAs-SiO₂ 혼합박막에서 GaAs의 화학적 상태를 XPS 방법을 이용하여 분석하였다. Au 기준 시편을 사용하여 스펙트럼의 위치를 보정해주기 위해 Au 4f_{5/2}와 Au 5f_{7/2}를 기준 피크 위치로 하여 측정된 스펙트럼의 에너지를 수평 이동시켰다. Fig. 3(a)와 (b)에는 각각 순수한 GaAs 박막 Ga 2p_{3/2}와 As 2p_{3/2} 광전자의 binding energy의 고분해능 스펙트럼을 나타내었다. 수직의 굵은 선들은 산화물 상태와 GaAs 화합물 상태의 binding energy를 각각 보여주며, 실선은 GaAs 박막의 표면의 화학 상태를 나타내고 점

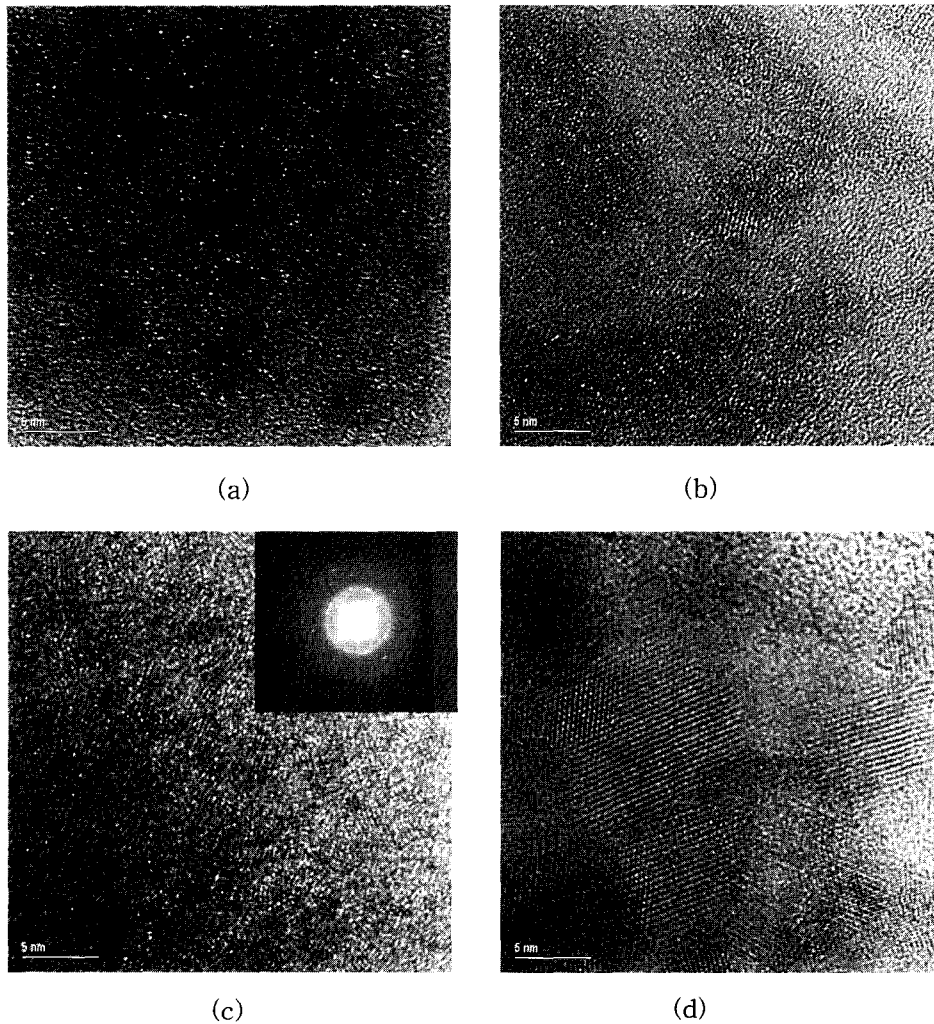


Fig. 2. HRTEM images of (a) sample ID of TEM1, (b) sample ID of TEM2, (c) sample ID of TEM3, and (d) sample ID of TEM4. Inset shows diffraction pattern.

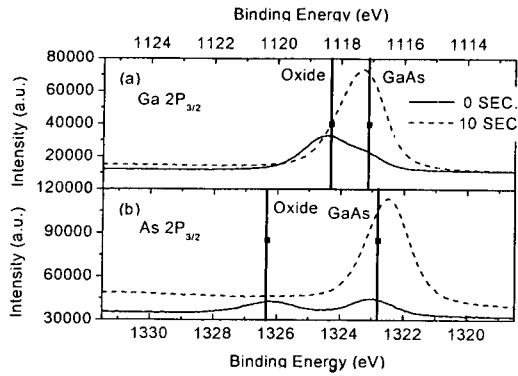


Fig. 3. XPS Spectra of pure GaAs with varying etching time: (a) Ga 2P_{3/2}, and (b) As 2P_{3/2}

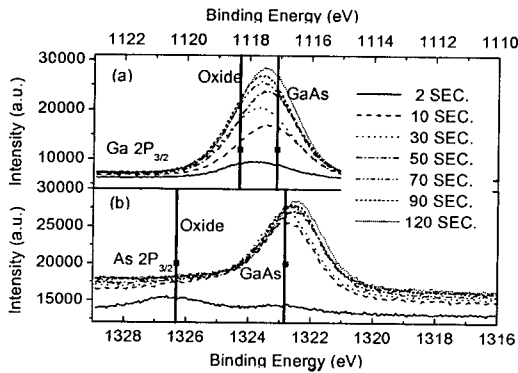


Fig. 4. XPS spectra of GaAs-SiO₂ composite thin film with varying etching time: (a) Ga 2P_{3/2}, and (b) As 2P_{3/2}.

선은 10초 건식 식각 이후의 박막 표면의 화학 상태를 나타낸다. 표면에서는 Ga과 As의 dangling bond들이 대기중의 산소와 반응하여 Ga₂O₃, As₂O₃, As₂O₅와 같은 산화물을 형성하여 산화물의 상태로 존재하는 Ga과 As의 양이 더 많음을 보이고 있다. 그러나 10초 후의 건식 식각을 거친 박막의 스펙트럼은 GaAs 화합물 상태의 binding energy를 보이고 있으며 이로부터 혼합박막 내에서 GaAs QDs들이 SiO₂와 계면을 형성하고 있으나 Ga과 As는 GaAs 화합물 상태의 화학결합을 하고 있음을 보이고 있다.

합성된 박막의 정량 분석을 위해 RBS를 사용하였다. RBS 스펙트럼에서는 Ga과 As는 원자 번호가 근접하여 있으므로 각각의 스펙트럼을 분리하는 것이 어려우므로 XPS에서 얻어진 화학양론 분석을 바탕으로 한 정량 분석을 시도 하였다. 합성된 박막의 화학양론을 조사하기 위해서는 앞에 사용된 순수한 GaAs의 스펙트럼의 각 피크의 면적을 적분하여 Ga과 As의 조성비를 계산하였다. 조성비는 As 49.7 at%, Ga 50.3 at%으로 화학양론적임을 확인하였고 RBS 분석에서 Ga과 As의 조성비를 1:1로 하였다. 기준 시편으로는 두께 200 Å의 Al₂O₃-Au-Co 혼합박막을 사용하였고, 이로부터 계산된 시스템의 채널당 에너지는 1.93keV/channel로 결정하였다. Fig. 5는 전형적인 RBS 스펙트럼을 보여준다. 전산모사로부터 박막의 깊이 방향으로의 조성과 두께를 확인할 수 있었다. RBS 분석으로 구해

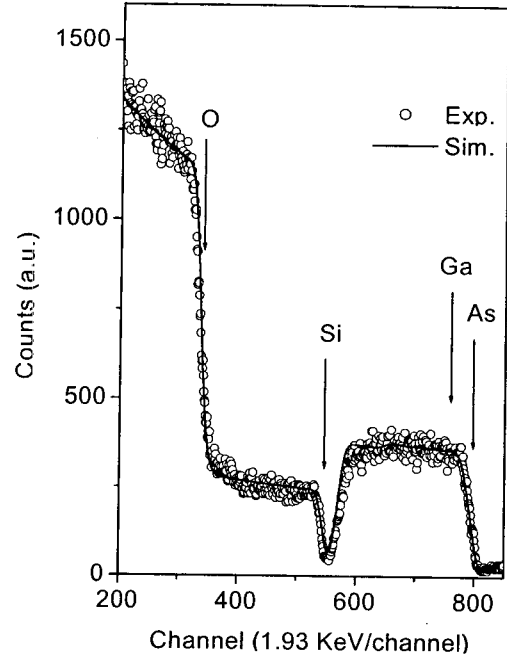


Fig. 5. Measured and fitted RBS spectra of GaAs-SiO₂ composite thin films of sample ID C.

진 체적분율과 두께와, 증착율로 조절된 체적분율과 두께, 그리고 profiler (step)로 측정된 두께와 spectroellipsometry (SE)로 분석된 두께를 table 3에 비교하였다.

합성된 혼합박막에서의 GaAs의 체적분율은 증착율로 조절된 것 보다 낮았다. 이 이유는 GaAs 위에서 연속적으로 GaAs가 성장할 때보다 SiO₂ 위에서 불연속적인 GaAs의 초기 성장시의 점착계수 (sticking coefficient)가 낮기 때문이다.

3-2. GaAs 나노결정의 크기 변화에 따른 광학적 특성

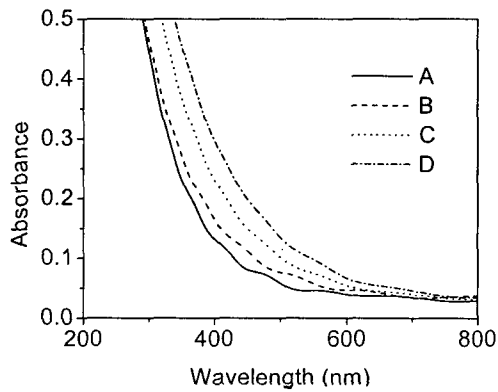
GaAs 나노결정이 분산된 GaAs-SiO₂ 혼합박막의 가시광선 영역에서의 흡수는 GaAs에 의해서만 결정되어지며 absorbance 특성 곡선은 순수한 GaAs의 absorbance 특성 곡선과 많은 차이를 보인다. Fig. 6은 UV-visible spectrophotometer로 측정된 혼합박막의 absorbance 스펙트럼을 보여준다. 그림에 보인 바와 같이 혼합박막은 bulk GaAs와는 달리 청색전이에 의하여 가시광선 영역에서 흡수단이 생성됨을 보이고 있다. 이러한 청색전이의 결과로부터 합성된 혼합박막내의 GaAs QDs은 양자구속효과가 존재함을 확인할 수 있고, 청색전이의 크기는 포물선 에너지 띠 모델 (parabolic-band model)로 계산할 수 있다.⁸⁾ 청색전이의 크기 (ΔE)는 식 (1)을 이용해서 계산할 수 있다.

$$\Delta E = \frac{\eta^2 \pi^2}{2m_r R^2} - 1.8 \frac{e^2}{kR} \quad (1)$$

여기에서 R는 QDs의 반경, $k=4\pi\epsilon\epsilon_0$, ϵ_r , ϵ_0 는 각각 유전상수, 자유공간의 유전율 (permittivity) 이고, $m_r = m_e m_h / (m_e + m_h)$, m_e 와 m_h 는 전자와 전공의 유효질량이다. 식 (1)과 같이 반도체 QDs의 크기가 작아 질수록 청색전이의 크기를 커짐을 알 수 있다. Fig. 6에서 전체적으로 나타나는

Table 3. The comparison of GaAs volume fraction controlled by deposition rate to that measured by RBS and total thickness controlled by deposition rate and measured by profiler to that measured by RBS and SE.

Sample ID	GaAs Volume Fraction (%)		Total Thickness of Composite Thin Films (nm)			
	Dep. Rate	RBS	Dep. Rate	Profiler	RBS	SE
A	16.6	11	1000	990	1230	1033.04
B	16.6	10.1	1000	930	1120	973.27
C	16.6	11.8	1000	990	1150	1021.89
D	16.6	11.9	1000	995	1100	1011.2

Fig. 6. Measured absorbance spectra of GaAs-SiO₂ composite thin films with different GaAs nominal thickness

규칙적인 피크와 골은 혼합박막과 기판으로 사용한 SiO₂ 계면에서 반사되는 빛의 간섭의 결과이다.

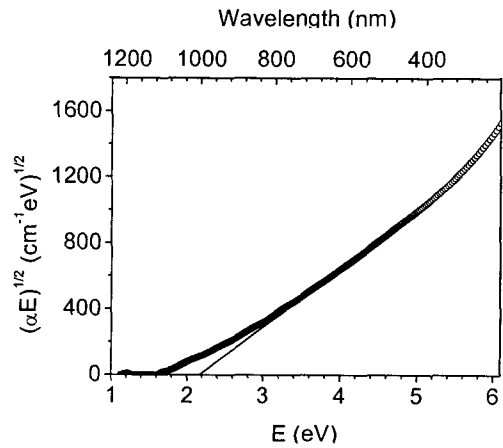
GaAs 나노결정의 크기를 결정하기 위해 측정된 spectrophotometer 값에서 반사도가 보정된 투과도를 이용하여 아래 식 (2)을 사용하여 흡수계수를 구하고 식 (3) Tauc plot 방법을 이용해 각 혼합박막의 band gap을 구하였다.^{12,13)}

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (2)$$

$$\alpha h\nu = \text{const} (h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

여기에서 I_0 는 입사빔의 강도, I 는 투과빔의 강도, α 는 흡수계수, l 은 흡수하는 시편의 총 두께, h 는 plank 상수, ν 는 주파수이고, E_g 는 각 시편의 band gap 에너지다. 여기에서 순수하게 빛을 흡수하는 두께는 혼합박막 내에 있는 GaAs의 두께이므로 RBS 분석과 SE에서 구한 조성과 두께로 시편 A, C, D는 120nm, 시편 B는 110nm로 하였다. Tauc plot의 상수 n 은 많은 문헌^{12,13)}에서와 같이 2를 각각 사용하였다.

Fig. 7은 합성된 혼합박막의 전형적인 Tauc plot을 보여 준다. $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 그래프와 식 (3)을 이용해 선형 부분을 선형 맞춤하여 각 시편의 band gap을 구하였다. 모든 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 그래프에서 문헌^{12,13)}에서 알려진 것과 같이 비선형적인 고에너지 영역과, 꼬리 영역, 그리고 선형적인 중간 에너지 영역과 같이 3개 영역으로 나누어지는 형태를 보

Fig. 7. Plot of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ of GaAs-SiO₂ composite thin films of sample ID C and its Tauc plot

이며 이로부터 Tauc plot 이론이 잘 성립함을 알 수 있다. 따라서 이 세 영역 중 중간 영역인 선형 부분을 외삽하여 band gap을 계산하였다.

나노결정의 크기에 따른 광학적 특성을 측정하기 위해 저온 흡수 스펙트럼과 저온 발광 스펙트럼이 많이 이용된다. 그 이유는 반도체 재료에서 흡수 피크와 발광 피크의 위치가 동일함으로 band gap과 같은 에너지 준위를 측정된 스펙트럼을 통해 유추할 수 있기 때문이다. Fig. 8에는 측정된 PL 스펙트럼 (open symbol)의 결과를 나타내었으며, 그림에서 점선은 여러 개의 분리된 Gaussian 피크를, 실선은 이 Gaussian 피크들이 합쳐져 형성된 전체 PL 스펙트럼을 맞춤(fitting)한 곡선을 각각 나타낸다. 분리된 발광 스펙트럼의 Gaussian 피크 위치로부터 혼합박막 내의 GaAs QDs의 에너지 준위를 예측할 수 있다.

분리된 피크의 중심위치는 특정 에너지 준위로 생각할 수 있다. 그리고 PL 스펙트럼은 저온에서 측정되었기 때문에 bulk에서의 실험식인 (4)을 이용하여 저온 값을 상온 (300 K) 값으로 보정하였다.¹⁴⁾

$$E_g(T) = 1.519 - 5.408 \frac{T^2}{T+204} \times 10^{-4} \quad (4)$$

또한 합성된 혼합박막의 식 (1)을 이용하여 GaAs QDs의 크기를 시편의 종류에 따라 계산하였으며, 이때 GaAs 나노결정의 m_e , m_h , 유전상수는 아직 잘 알려지지 않았으

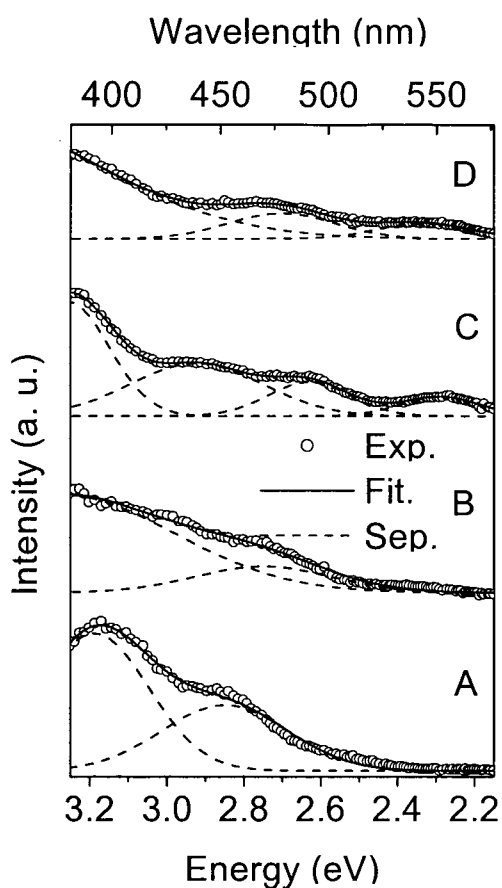


Fig. 8. PL spectra of composite thin films at 18 K after computer based data conditioning and Gaussian peaks separated plots of these spectra.

Table 4. Results of Gaussian peak separation from PL spectra of GaAs-SiO₂ composite thin films (E₁, E₂, E₃, and E₄ is first, second, third, and fourth peak energy values at 18 K).

Sample ID	E ₁ (eV)	E ₂ (eV)	E ₃ (eV)	E ₄ (eV)
A	2.85	3.19		
B	2.75	3.28		
C	2.29	2.63	2.91	3.26
D	2.33	2.70	3.6	

므로 bulk GaAs 값인 0.067m₀, 0.46m₀¹⁵⁾ 그리고 13.2¹⁶⁾를 사용하여 계산하였다.

Table 5. Results of Tauc plot and PL analysis of GaAs-SiO₂ composite thin films and calculated blue shift of band gap and radius of GaAs quantum dot.

Sample ID	Results from Tauc plot			Results from PL analysis		
	E _g (eV)	E _{QDs} -E _{bulk} (eV)	Radius (Å)	E _g (eV)	E _{QDs} -E _{bulk} (eV)	Radius (Å)
A	2.72	1.3	21.4	2.75	1.33	21.3
B	2.5	1.08	23.5	2.65	1.23	22.1
C	2.17	0.75	28	2.19	0.77	27.7
D	1.89	0.47	35			

Table 4에는 분리된 PL 스펙트럼의 Gaussian 피크 위치를 정리하였다. Tauc plot과 PL 스펙트럼의 피크 분리에서 구한 band gap과 각 에너지준위, QDs 반경을 table 5에서 요약 하였다. 시편 A, C에서는 Tauc plot과 PL 분석에 의한 GaAs-SiO₂ 혼합박막의 band gap의 오차가 0.03eV 이내로 잘 일치함을 알 수 있다. 이 오차는 나노결정에서 온도에 따른 band gap의 변화가 bulk와 다르기 때문이라고 생각된다. 시편 D는 투과전자현미경 분석 결과에서 band gap이 PL 측정 스펙트럼 밖에 존재함을 알 수 있다.

Zinc-blend 구조의 bulk-GaAs spin-orbit split 에너지는 0.34eV¹⁶⁾이다. Table 4에서 시편 A, C의 첫 번째 피크 에너지와 두 번째 피크 에너지의 차는 0.34eV로 bulk-GaAs spin-orbit split 에너지와 동일함을 알 수 있다. 특히, 시편 D의 첫 번째 피크 에너지(2.23 eV at R.T.)와 Tauc plot에서 구한 band gap(1.89eV) 사이의 차는 0.34eV로 bulk-GaAs spin-orbit split 에너지와 동일함을 알 수 있다. 그러나 시편 B는 PL에서 분석한 band gap 결과와 Tauc plot에서의 값의 차가 0.15eV로 아주 다르게 나타나고 PL 분석에서의 두 피크 사이의 간격 또한 0.53eV로 bulk-GaAs spin-orbit split 에너지와 다르게 나타난다.

Fig. 9에서 보는 것과 같이 GaAs-SiO₂ alternate deposition 방법에서 GaAs 유효두께 변화에 따른 band gap은 PL 분석과 Tauc plot법에서는 각각 선형적으로 감소하고 QDs의 반경은 지수 함수적으로 증가함을 보인다. 본 결과로부터 우리는 alternate deposition 방법에서 반도체의 유효두께를 변화시키면 특정 범위 내에서는 반도체 QDs의 크기를 조절하여 band gap을 조절할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

Alternate deposition 방법을 이용하여 상온에서 결정질의 GaAs 화합물 QDs를 SiO₂내에 분산시킬 수 있었다. GaAs의 유효두께가 6Å 일 때는 반경이 25-30Å의 구형의 GaAs를 형성하고 유효두께가 20Å 이상으로 증가함에 따라 합착에 의한 GaAs의 network이 형성됨을 관찰하였고 혼합박막내의 GaAs 유효두께가 작아 질수록 QDs의 크기가 작아져 청색 천이가 커짐을 absorbance곡선에서 확인할 수 있었다. Tauc plot 방법으로 구한 band gap이 저

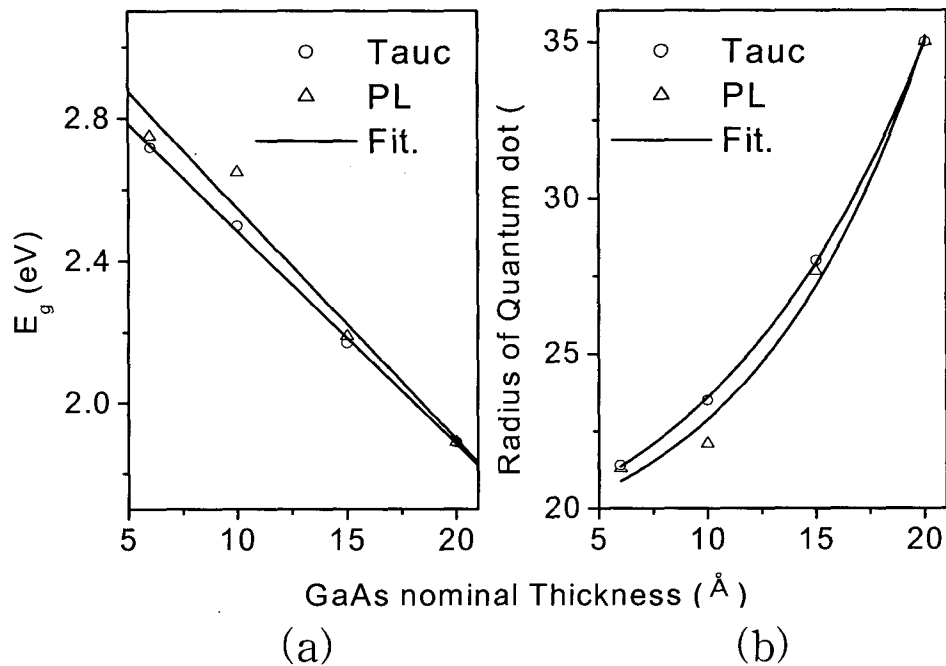


Fig. 9. (a) Changes of E_g as a function of GaAs nominal thickness, and (b) Changes of radius of GaAs quantum dot as a function of GaAs nominal thickness.

은 PL 스펙트럼에서 구한 band gap과 잘 일치하였고, GaAs 유효두께가 증가할수록 혼합박막의 band gap이 선형적으로 감소하였다. 이상의 결과로부터 alternate deposition 방법을 이용하여 GaAs의 유효두께를 조절하여 QDs의 크기를 조절할 수 있으며, 나아가 서로 다른 band gap을 가지는 혼합박막을 설계하여 원하는 파장대역에서 광학적 비선형성을 가지는 합성조건-구조-광학적 혼합박막 설계의 기초기술을 확립하였다.

참 고 문 헌

- Philip Moriarty, Rep. Prog. Phys., **64**, 297 (2001).
- E.M. Vogel, M.H.Weber, and D.M.Krol, Phys. Chem. Glasses, **32**, 231 (1991).
- R.K. Jain and R.C. Lind, J. Opt. Soc. Am., **73**, 647 (1983).
- Wangzhou Shi, Kuixun Lin, and Xuanying Lin, J. Appl. Phys., **81** (6), 2822 (1997).
- John A. Lebens, Charles S. Tsai, and Kerry J. Vahala, Appl. Phys. Lett., **56** (26), 2642 (1990).
- C. Flytzanis, F. Hache, M.C. Klein, D. Ricard and Ph. Roussignol, Nonlinear, Optics in Composite Materials, E. Wolf, Progress in Optics XXIX, p.322, Elsevier Sci. Pub., (1991).
- S. Miyata, Nonlinear Optics Fundamentals, Materials and Devices, p.3, Elsevier, (1992).
- Hari Singh Nalwa, Hand book of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Vol.4, p.482-496, 555-558, Academic Press, San Diego, (2000).
- S. Schmitt-Rink, D.A.B. Miller and D.S. Chemla, Phys. Rev. B, **35** (15), 8113 (1987).
- M. Hirasawa, N. Ichikawa, Y. Egashira, I. Honma, and H. Komiyama, Appl. Phys. Lett., **67** (23), 3483 (1995).
- M. Hirasawa, H. Shirakawa, Y. Egashira, and H. Komiyama, J. Appl. Phys., **82**, 1404 (1997).
- J. Tauc, A. Menth, J. Non-Cryst. Solids, **8-10**, 569 (1972).
- Cheow-Keong Choo, Takashi Sakamoto, Sur. Sci., **445**, 480 (2000).
- J.S. Blakemore, J. Appl. Phys., **53**, R123 (1982).
- Dirk Uwe Saenger, Phys. Rev. B, **54**, 14604 (1996).
- Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th, p. 214, John Wiley & Sons, INC., New York, (1996).