

**HVEM 실시간 가열 실험을 통한 원자 층 에피택시  
InAs/GaAs (001) 양자점의 열적 안정성 평가  
Evaluation of thermal stability of InAs/GaAs (001) quantum dot  
by in-situ heating experiments using HVEM**

김형석<sup>1</sup>, 서주형<sup>1</sup>, 박찬경<sup>1</sup>, 이상준<sup>2</sup>, 노삼규<sup>2</sup>, 송진동<sup>3</sup>, 박용주<sup>3</sup>, 최원준<sup>3</sup>, 이정일<sup>3</sup>

<sup>1</sup>포항공대 신소재공학과 미세구조분석 연구실, <sup>2</sup>한국표준과학연구원

양자점기술 연구실, <sup>3</sup>한국과학기술연구원 나노소자 연구센터

양자점 (quantum dot)은 원자와 유사한 델타 함수형태의 에너지 상태밀도 (density of state)를 가지므로 양자점을 기본으로 하는 광·전기 소자는 낮은 문턱전류, 높은 양자효율 및 고온 안정성 등의 우수한 특성을 갖는다<sup>1)</sup>. 따라서 지난 20년 동안 콜로이드법 (colloidal technique), 사진 식각법 (lithography etching), 층상 구조 변동 (layer fluctuation) 등의 방법을 이용하여 양자점을 제작하려는 시도가 이루어졌다. 그러나 양자점 내의 결함 및 양자점과 이종 재료 사이의 계면상태 불안정성 등으로 인해 소자제작에 많은 어려움이 있었다. 최근에는 이종 재료 사이의 격자 부정합 응력을 이용한 자발형성 (self-assembly) 성장 원리에 의한 결함이 거의 없는 고밀도 양자점 제조 방법이 소개됨에 따라 상온에서 사용할 수 있는 전기적·광학적 특성을 갖는 나노 미터 크기의 고밀도 양자점을 제작할 수 있게 되었다<sup>2)</sup>. 현재 자발형성 양자점을 이용한 차세대 메모리 소자<sup>3)</sup>, 단일 전자 논리소자<sup>4)</sup>, 레이저<sup>5)</sup>, 적외선 탐지기<sup>5)</sup> 등의 연구가 활발히 진행되고 있다.

양자점을 소자에 적용하기 위해서는 양자점의 구조 및 성장특성을 나노미터 수준 이하에서 정확히 제어해야 하고, 이를 위해서 양자점의 구조 및 성장특성에 대한 이해가 요구된다. 또한, 양자점의 크기 및 구조는 양자점의 성장 온도에 크게 영향을 받으며 양자점 성장 후의 고온공정에 의해 양자점의 구조 및 성분변화가 일어날 수 있으므로 양자점의 고온거동 및 열적 안정성 평가는 매우 중요하다. 투과전자현미경 (transmission electron microscope, TEM)을 이용한 양자점 분석은 투과된 전자에 의한 원자단위 분해능의 구조분석이 가능하므로 이종 재료에 묻혀있는 양자점의 구조분석에 매우 유용한 기법이다. 또한 TEM 내부에서 시편을 실시간 가열하며 관찰할 수 있으므로 양자점의 고온거동 및 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. 가속전압 1.25 MV의 초고전압 투과전자현미경 (high voltage electron microscope, HVEM)을 이용하여 고 경사각 회전 관찰 및 실시간

가열 (in situ heating) TEM 관찰을 통하여 양자점의 고온 거동 및 열적 안정성을 평가하였다.

양자점의 구조 및 성장 특성 분석을 위해서 전계 방출 투과전자미경 (JEM-2010F, JEOL)을 사용하여 200kV 가속 전압에서 관찰하였다. 또한, 기초과학지원연구원 (KBSI)의 가속전압 1.25 MV 초고전압 투과전자현미경 (HVEM: high voltage electron microscope, JEM ARM1300S)을 사용하여 0.12 nm 이하의 원자단위 분해능으로 양자점의 구조를 관찰할 수 있었다. 초고전압 TEM의 고진공 시스템은 고온 관찰에서 발생할 수 있는 TEM 컬럼 내의 진공 문제를 해결할 수 있으므로 가열 시편 홀더 (heating specimen holder)를 사용하여 실시간 가열 관찰 (in situ heating observation)을 통해 양자점의 고온 거동 및 열적 안정성을 평가하였다.

원자 층 에피택시 방법으로 성장시킨 InAs 양자점은 성장 초기 반구 형태의 둥근 상부구조와 정면을 측면으로 성장하였으며 GaAs 덮개층을 덮어줌에 따라 상부구조가 평탄화되었다. 양자점은 높이 5 nm, 지름 23 nm 내외의 균일한 크기 분포를 보였으며 전체적으로 무질서한 분포로 성장하였으나 양자점들이 두 개 또는 세 개가 이웃하여 성장되는 경향을 보였다. 양자점의 고온 거동 및 열적 안정성을 평가하기 위하여 실시간 가열하며 관찰한 결과, 양자점의 형성 온도인 480°C에서 보다 낮은 400°C에서 양자점의 높이가 1/2로 감소하였으며 470°C에서 양자점이 소멸되었다. 이와 같이 성장온도 보다 낮은 온도에서 양자점의 소멸이 일어난 것은 고에너지 전자빔 조사에 의한 영향 때문이며 양자점의 소멸과 함께 쌍정, 적층결함, 기화 및 공공 형성 등의 결정 결함이 기판 표면에서 발생하여 내부로 전파되었다. 전자빔 조사에 의한 영향을 배제한 양자점 고유의 열적 안정성 평가를 위하여 앞에서 관찰한 영역에서 벗어나 두꺼운 시편 영역에서 양자점에 조사되는 전자빔 조사량을 줄여서 관찰한 결과, 580°C까지 양자점은 상온에서와 같은 안정한 구조를 유지하였다. 양자점 성장온도인 480°C에서도 상온에서 관찰한 양자점의 형상을 그대로 유지하고 있음을 그림 1 (a)에서 관찰할 수 있다. 관찰 온도를 더욱 증가시킨 580°C까지 양자점의 형상은 상온에서와 큰 차이 없이 안정하였다. 그 후 600°C까지 온도가 증가되었을 때, 양자점의 상부 구조가 평탄하게 변하였으며 양자점의 높이가 크게 감소하였다. 또한 InAs 분자들이 양자점에서 기판으로 확산됨에 의해 양자점이 소멸되었다. 양자점으로부터 확산된 InAs 분자들은 기판 표면에 2 ~ 3 nm 두께의 층을 이루며 불규칙하게 쌓였다. 그림 1 (b)는 600°C에서 양자점의 상부 구조가 평탄하게 변화되는 것을 보여주며 그림 (c)는 InAs 분자들이 양자점으로부터 기판 표면으로 확산되어 양자점이 소멸된 모습을 보여준다. 시편의 두꺼운 부분에서 관찰이 이루어졌으므로 겹게 나타나는 기판 표면 위로 InAs 분자들이 불규칙한 높이로 얇게 분포하고 있음을 확인할 수 있다. 또한 FFT 패턴으로부터 양자점이 소멸하여 InAs가 표면으로 확산된 영역에서는 결정성이 저하되는 경향을 확인할 수 있다. 나노빔 EDS를 사용하여 측정한 결과 기판 표면에서 (Ga+In)과 As의 조성비는 48:52에서 46:54으로 As의 조성비가 약간 감소된 것을 확인할 수 있었다. 고온에서 전자빔 조사에 의한 기화로 인해 기판 표면 부에서 약간의 조성 변화는 있었으나 전체적인 조성에 큰 변화는 관찰되지 않았다.

앞에서 살펴본 바와 같이 전자빔 조사량을 최소화하여 관찰한 결과 580°C까지 전자빔 조사에 의한 결함 발생 없이 양자점의 형상이 안정하게 유지되고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 양자점의 열적 안정성 평가를 위한 실시간 가열 TEM 관찰에서 전자빔 조사에 의한 영향을 완전히 배제하는 것은 불가능하다. 따라서 전자빔에 의한 영향을 배제하기 위해서, TEM 내부에서 관찰 하지 않은 상태로 600°C까지 가열하고 냉각한 후 양자점의 소멸 여부를 확인하였다. 1분에 10° 상승의 속도로 600°C까지 승온한 후 5분간 유지하고 냉각하여 관찰하였다. 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 덮개층을 덮지 않은 기판 표면의 2번째 주기 양자점들은 대부분 소멸되었음을 관찰할 수 있다. 따라서 전자빔 조사량을 줄여서 관찰한 경우, 전자빔 조사에 의한 영향은 크지 않은 것으로 판단된다. 또한, 덮개층을 덮은 1주기 양자점은 In의 확산 등이 관찰되었으나 비교적 안정한 상태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었는데, 덮개층에 묻혀있음으로 인해 고온에서 보다 안정하게 유지된 것으로 사료된다. F. Heinrichdorff와 D. Bimberg 등은 InGaAs/GaAs 양자점에서 어닐링 온도에 따른 광특성 변화에 대해 보고하였는데<sup>6)</sup>, 어닐링 온도 580°C까지는 상온에서와 동일한 PL특성을 보였으나 610°C 이상 어닐링한 시편에서는 PL 피크의 반가폭 증가와 함께 단파장 쪽으로의 이동 (blue shift) 이 관찰되었다. 이러한 현상은 고온 어닐링에 의한 In과 Ga의 상호 확산에 기인한다고 설명하였다. 덮개층을 덮지 않은 양자점의 고온 거동을 덮개층을 덮은 양자점과 완전히 대응시켜 생각하기는 어려우나 덮개층을 덮지 않은 양자점이 580°C까지 안정한 사실은 Bimberg 그룹의 결과와 잘 부합함을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 양자점의 성장은 580°C 이하에서 이루어져야 하며 양자점 형성 직후, 적절한 열처리를 통하여 양자점의 형상 및 높이의 효과적인 조절이 가능할 것으로 판단된다. 덮개층을 덮은 양자점의 관찰은 GaAs로 묻혀있으므로 기판 표면에 용기된 양자점에 비해 관찰이 어려우며, 특히 실시간 가열 관찰실험을 통한 열적 안정성 평가는 매우 어려웠다. 덮개층을 덮은 양자점의 고온 거동 및 열적 안정성에 대한 실험은 향후 수행하고자 한다.

## References

1. J. -Y. Marzin, J. -M. Gerard, A. Izrael, D. Barrier and G. Bastard, Phys. Rev. Lett. **73**, 716 (1994)
2. D. J. Eaglesham, Phys. Rev. Lett. **64**, 1943 (1990)
3. G. Yusa and H. Sakaki, Electron. Lett. **7**, 1385 (1995)
4. N. Yokoyama, S. Muto, K. Imamura, M. Takatsu, T. Mori, Y. Sugiyama, Y. Sakama, H. Nakao and T. Adachihara, Solid-State Electron. **40**, 505 (1996)
5. H. Shoji, K. Mukai, N. Otsuka, M. Sugawara, T. Uchida and H. Ishikawa, IEEE Photonics Technol. Lett. **7**, 1385 (1995)
6. F. Heinrichdorff, M. Grundmann, O. Stier, A. Krost, and D. Bimberg, J. Cryst. Growth **195**, 540 (1998)

Fig. 1

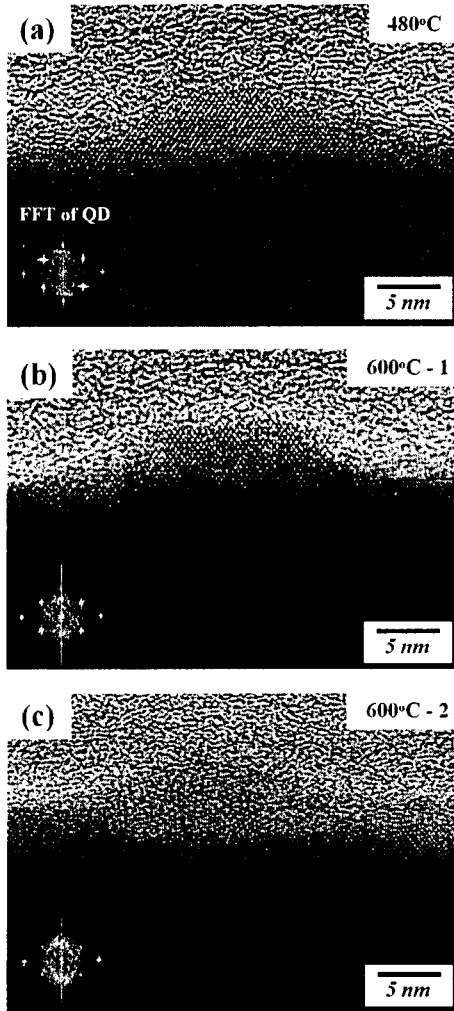


Fig. 2

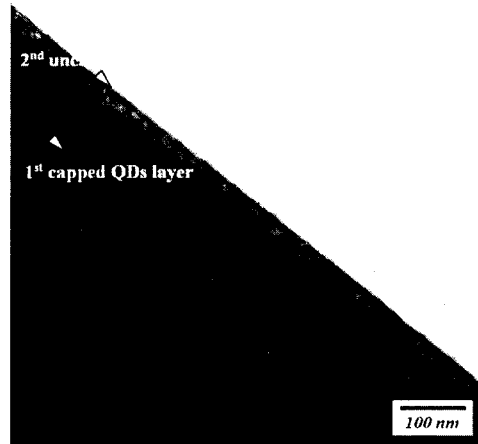


Fig. 1. In situ heating HREM images under minimized e-beam irradiation at the QD growth temperature of 480°C (a), QD truncation (b) and collapse by InAs diffusion at 600°C (c).

Fig. 2. Low magnification BF image of 2 period stacked QDs after annealing at 600°C, 5min. showing the collapse of the 2<sup>nd</sup> period uncapped QDs.