

투과전자현미경을 이용한 GaAs의 면결함 구조 연구

조남희¹ · 홍국선 · C. B. Carter*

*Dept. of Materials Science and Engineering, Cornell University Ithaca, NY 14853, U.S.A.

한국과학기술연구원 재료연구단

(1992. 3. 15 접수)

Transmission Electron Microscopy of GaAs Planar Defects

N. H. Cho¹, Kug Sun Hong and C. B. Carter

Materials Research Division Korea Institute of Science and Technology Seoul, Korea

*Dept. of Materials Science and Engineering, Cornell University Ithaca, NY 14853, U.S.A.

(Received Mar. 15, 1992)

요 약. GaAs $\Sigma=19$, [110] tilt grain boundary의 구조를 투과전자현미경을 이용하여 연구하였다. Higher - Order Laue - Zone(HOLZ) 빔들과 {200} 빔과의 dynamical coupling 결과를 검토하여 입계 양쪽 각각의 입자(grain) 내 Ga - As의 상대적 위치(방향성)를 결정하였으며, 두 입자 사이에는 inversion symmetry가 결합되지 않은 $\Sigma=19$ coincidence에 해당하는 교차각이 있었다. 계면은 {331}A/{331}B, [110] 결정면을 따라서 발생하는 경향이 강함을 관측했다. 이 facet에서의 원자구조 및 격자이동 등을 고분해 투과전자현미경을 이용하여 밝혔다. 5-, 7-, 그리고 6-member ring의 조합으로 되어 있는 단위를 계면원자구조 model로 제시했다.

ABSTRACT. Transmission electron microscopy was used to investigate the structure of GaAs $\Sigma=19$, [110] tilt grain boundaries. Relative positions of Ga and As atoms in each grain on either side of the boundaries were determined by examining the dynamical coupling between HOLZ reflections and (200) beams. No inversion symmetry was present across the boundaries. These boundaries were observed to have a strong tendency to lie parallel to {331} planes. The atomic structure and lattice translation at these boundaries was studied in detail by high-resolution transmission electron microscopy(HRTEM). The boundary consists of units of 5-, 7-, and two 6-member rings.

Key Words: Transmission electron microscopy, GaAs, Planar defects

1. 서 론

재료의 구조결합과 이들이 물리적 성질에 미치는 영향에 대한 관심이 증가하면서 계면에 대한 연구가 보다 활발히 전개되어 왔다. 지난 10여년간 Si나 Ge과 같은 반도체재료들은 전자 device나 태양전지 등의 용도로 인하여 산업계에서 보다 중요시되었다. 특히 GaAs는 이물질이 갖는 독특한 특성(direct bandgap 전자구조 및 높은 전자 mobility)으로 인하여 전자산업계 및

재료과학계에서 커다란 관심을 끌고 있다.

Si나 Ge과 같은 element 반도체의 계면에 대해서는 이론적^{1,2}, 실험적³⁻⁵ 연구가 비교적 많이 되어 왔으나, 복합반도체의 계면연구는 모델계면 제조상의 어려움 때문에 몇몇 이론적 고찰⁶에 국한되어 있다. 최근에 device 제조기술의 발달에 힘입어 에피택셜 박막성장을 이용하여 특정한 교차각을 갖는 기판의 교차각을 재생시켜 계면들을 만드는 시도가 행해져 왔다.⁸

계면구조에 관한 연구는 계면의 조건이나 요구되는 정보에 따라 전자⁹ 나 X-ray 회절¹⁰ 등의 방법에 의하여 행해져 왔다. 최근에 고분해전자현미경의 발달로 인하여 계면과 그 주위에서의 원자 위치에 관한 정보를 얻을 수 있는 고분해가 가능하게 되었으며, Ge나 Si의 계면들에 이러한 관측들이 성공적으로 행해져 왔다.^{3-5, 11} 특정 빔 방향에서의 계면들에 대한 직접 상형성과 이로부터의 원자위치에 관한 정보는 시편조건과 전자현미경 작동조건을 고려한 일련의 컴퓨터상 시물레이션과 비교하여 얻어진다.¹²

Ge이나 Si과는 달리 GaAs는 cubic이지만 결정학적 대칭심(Center of Symmetry)이 없다. 즉 (000)와 (1/4 1/4 1/4)의 격자위치에 Ga과 As이 존재하거나, 또는 As과 Ga이 각각 존재하는 두 가지 경우가 있게 되며, 이렇게 발생한 두 domain 사이에는 inversion symmetry가 작동한 결과가 된다.¹³ Element 반도체와는 달리, 복합반도체의 계면에서는 위의 inversion symmetry와 결합되었는지를 파악해야 한다. 즉 두 종류의 원자 사이의 상대적 위치를 파악하는 게 필수적이다. 실험적으로 이러한 구별은 특정 조건(시편 두께, defocus value)에서 고분해 전자현미경상을 이용하거나¹⁴ convergent beam electron diffraction(CBED) 기법을 이용하여 가능하게 되었다.^{15, 16}

본 실험에서는 $\Sigma=19$, [110] grain boundary를 경계로 하는 두 입자의 결정학적 관계, 계면의 orientation, 그리고 원자배열 등을 투과전자현미경을 이용하여 규명하였다.

2. 실험방법

두 개의 단결정 Ge seed로부터 Czochralski기법으로 원하는 Ge bicrystal을 만들었다. 이렇게 얻은 Ge bicrystal을 계면에 수직이며, [110] 방향을 갖도록 잘린 표면을 기계적 연마를 통하여 거울면처럼 만들었다. 이 표면을 아세톤과 메탄올을 이용하여 6분간 세척하고, 증류수로서 2분 동안 닦은 후 HF 용액(10% 부피)으로 연마 후 질소 가스로 건조시켰다. 이 표면 위에 GaAs를 metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD)기법으로 1 micrometer 두께의 GaAs박막을 입혔다.

GaAs 계면구조 연구를 위한 TEM 시편을 얻기 위해서 Ge층을 기계적 연마에 의하여 갈아내어 나머지 전체 두께가 20 micrometer 정도가 되었을 때 5kV 전압

하에서 가속된 Ar^+ 이온을 이용한 이온밀링을 하여 계면 주위에 조그만 구멍이 생길 때까지 Ge 층을 갈아내었다.

JEOL 200 EX와 JEOL 4000 EX 전자현미경을 이용하여 200kV와 400kV에서 계면으로부터의 진폭콘트라스트(amplitude contrast), 위상콘트라스트(phase contrast) 및 selected area diffraction (SAD), CBED pattern 등을 기록하였다. 고분해 투과전자현미경상을 얻을 때는 계면 양쪽 입자들의 [110] 방향이 서로 전자빔에 평행하도록 시편을 tilting하여 각각의 입자들로부터 회절되어 생긴 $\langle 111 \rangle$ 과 $\langle 220 \rangle$ 회절 spot들의 전자 intensity가 같도록 하였다.

3. 결 과

Figure 1a는 $\Sigma=19$ 계면의 bright field 상이다. 계면이 결정면 $(\bar{3}\bar{3}\bar{1})_A/(\bar{3}\bar{3}\bar{1})_B$ 에 평행하게 놓여 있으며, 계면을 따라 1.5mm 간격으로 밝은 점들이 놓여 있다. P, Q, R, S 에서 step이 보이며, 이 부근에서 약간 어두운 콘트라스트가 보인다. Step의 높이는 3nm 정도이다.

Figure 1 b는 Figure 1 a의 계면 부분에서 얻은 selected area diffraction pattern이다. 4 set의 fcc (110) 회절 pattern이 보인다. Schematic에서 open과 close 원들은 입자 A와 입자 B에서 각각 회절된 spot들이며, 회절점 $(\bar{3}\bar{3}\bar{1})_A$ 과 $(\bar{3}\bar{3}\bar{1})_B$ 가 일치함이 보인다. Microtwin들로부터의 회절점들은 각기 조그만 open, close 원들로 나타내었다. 입자 A와 입자 B 사이의 교차각은 fcc [110]의 $\Sigma=19$ coincidence에 해당되는 각임이 보인다.

Figure 2 a는 $\Sigma=19$, $(\bar{3}\bar{3}\bar{1})_A/(\bar{3}\bar{3}\bar{1})_B$, [110] tilt grain boundary의 고분해 투과전자현미경으로 기록된 상을 Fourier image filtering을 거쳐서 만들어졌다. 입자 A와 입자 B의 {111} 격자면들은 이 두입자 사이의 교차각이 26.5° (또는 $26.5^\circ+180^\circ$)로서 [110] fcc 격자의 $\Sigma=19$ coincidence임을 보여 준다. 계면을 경계로 밝은 점들은 대칭적이며, 계면을 따라서는 대칭적 삼각형 모양을 반복하여 이룬다. $2a/19[331]$ 높이의 step이 ST와 UV 사이에 놓여 있으며, 반복되는 구조 단위(unit) 가 이 부근에서 파괴됨을 볼 수 있다. 입자 A와 입자 B에서 (200) 전자빔과 FOLZ reflection 사이의 dynamical coupling 결과가 Figure 2 b의 $(002)_A$ 와 $(002)_B$ 의 convergent beam disk에 밝고 어두운 'X' 형태의 선으로 보인다. 입자 A와 입자 B의 방향성 조사는 교차각을 고려하여 같은 회절조건에서 시행하였다. 즉, (200) disk 내

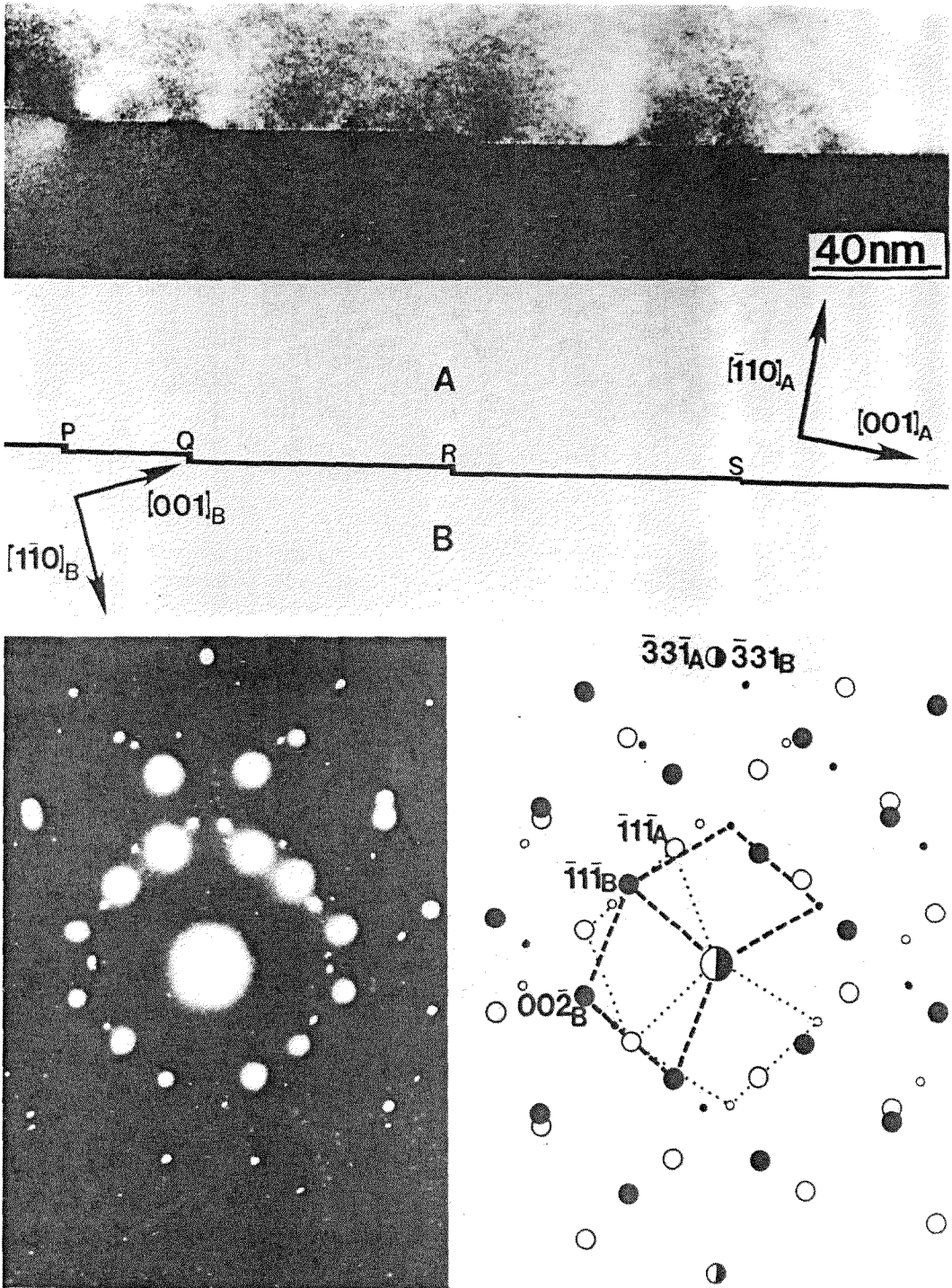


Figure 1(a). Bright field image of a $\Sigma=19$, $[110]$ tilt grain boundary. The boundary appears to facet parallel to $(\bar{3}3\bar{T})_A/(\bar{3}3\bar{T})_B$. Steps are located at P, Q, R, and S; the step height is about 3nm. (b) Selected area diffraction pattern corresponding to the area seen in figure 1a. Large open and closed circles correspond to grain A and grain B while small open and closed circles come from microtwins in grain A and grain B, respectively.

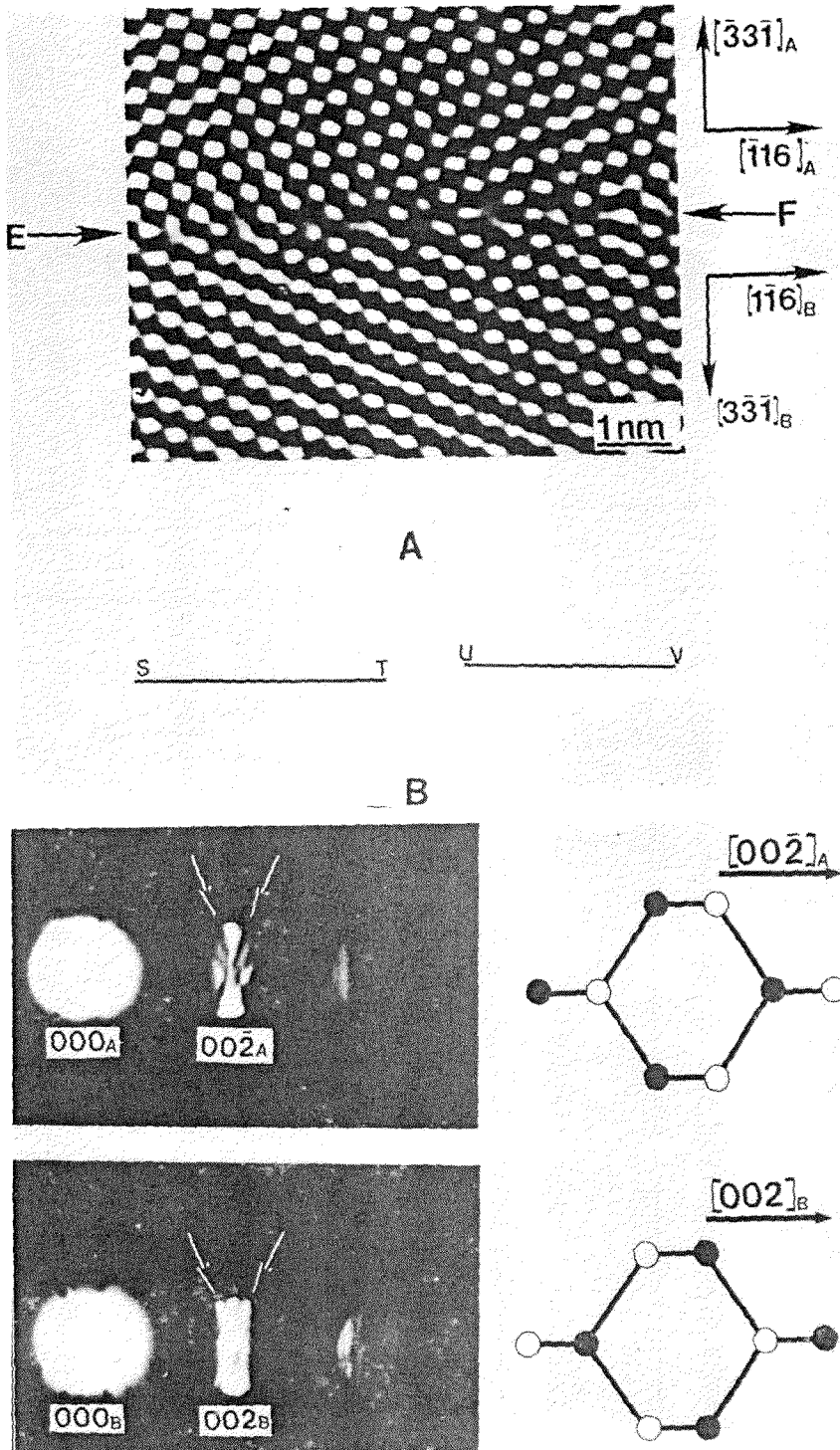


Figure 2(a). High resolution transmission electron micrograph of a $\Sigma=19$, $(\bar{3}3\bar{1})_A/(3\bar{3}\bar{1})_B$, $[110]$ tilt grain boundary. Bright spots are seen symmetric across the boundary, and a step is shown between T and U. (b) Effect of FOLZ reflections on (200) beams in grain A and grain B is seen in 002_A and 002_B convergent beam disks.

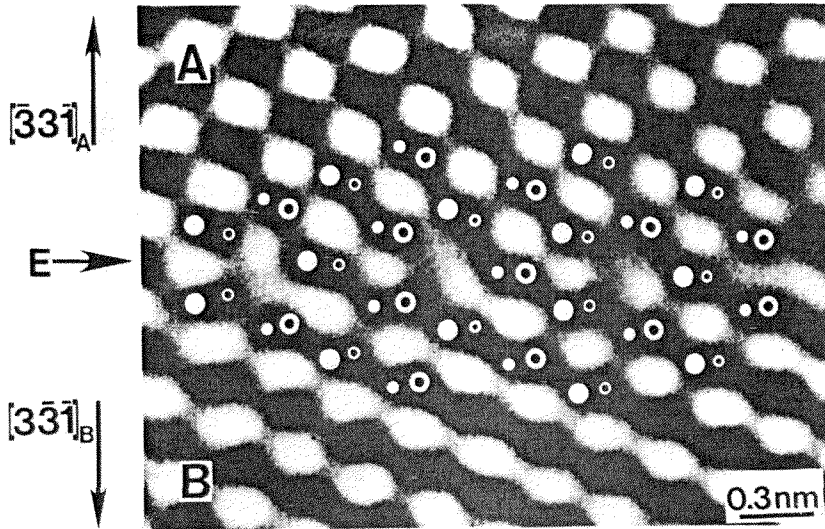


Figure 3. Ga and As atoms are superimposed on the high resolution image of a $\Sigma=19, (\bar{3}\bar{3}\bar{1})_A/(\bar{3}\bar{3}\bar{1})_B$ boundary. Open and closed circles represent Ga and As atoms, respectively; the boundary consists of units of 5-, 7-, and two 6-member rings.

에서 보이는 밝고 어두운 교차선들이 각기 As과 Ga 방향에 일치하므로 이를 이용하여, $[110]$ 방향으로 배열된 입자내의 Ga-As의 상대적 위치를 파악했다. 계면 양쪽 입자들로부터 얻은 방향성은 이 결정들 사이의 교차각이 26.5° 임을 보인다.

4. 고 찰

GaAs $\Sigma=19, [110]$ tilt grain boundary가 특정 결정면 $\{331\}$ 을 따르는 강한 성향이 관측되는데, 이는 계면의 CSL model^{17, 18}에 의하면 $\Sigma=19$ coincidence에 해당하는 교차각으로 두 fcc 격자를 $[110]$ 축을 중심으로 회전하여 중첩시킬 때, 이 결정면이 가장 높은 coincidence site 밀도를 갖는 면이 된다. 즉 기하학적으로 이 결정면에서 계면에 접하는 양쪽 입자의 격자점 일치가 가장 잘 이루어진다고 볼 수 있다. 계면에서의 원자 배열 상태는 계면을 경계로 하는 입자들의 misorientation 외에 격자이동에 의한 요소를 감안해야 한다. 관측된 step 높이 (3nm)는 $\Sigma=19$ fcc CSL에서 인접한 $\{331\}$ coincidence 면으로서 간접적으로 계면이 위 CSL에서 $\{331\}$ 거울면(mirror plane)을 따라 위치해 있음을 보여 주며, 이는 계면의 고분해 전자현미경에서 보다 구체적으로 관측할 수 있다. 즉 계면의 고분해상에서 보이는 대칭적인 삼각형 모양의 밝은 점들의 배열은 격자

점들이 계면을 경계로 대칭으로 존재함을 알 수 있다.

Figure 3a는 고분해상에 Ga과 As 원자들의 위치를 구별하여 표시했다. 이 사진에서 계면의 원자구조를 얻기 위해서는 첫째로 밝고 어두운 spot 들과 실제 격자점들과의 상관관계를 알아야 하는데, 이는 일정 범위의 objective lens defocus 값과 시편 두께에 따른 고배율상의 컴퓨터 simulation과 현미경을 이용한 일련의 상들을 비교하여 얻을 수 있다. 본 실험에서는 격자상의 변화가 없는 범위 내의 microtwin 존재에 의해서 발생하는 coherent twin boundary의 상으로부터 상과 격자 column과의 관계를 얻었다.¹⁹ 즉 Figure 3에서 보여주는 고분해상이 기록될 때의 사용된 시편과 현미경의 작동 조건에서 밝은 점(spot)은 원자 column들에 의해 둘러싸인 channel에 해당하며, 이들 사이의 어두운 부분들이 Ga-As 원자 column에 해당한다.

둘째로는 Ga과 As 원자들의 원자산란계수가 거의 비슷하며, column 거리가 가까워서 (0.15nm) 고분해 전자현미경에 의해서 이 두 column의 분별조건을 찾는 것이 용이하지 않다. 따라서 이들간의 상대적 위치의 판별을 inversion symmetry 작동에 따른 위상변화가 거의 없는 HOLZ reflection과 π 라는 위상변화를 갖는 (200) 빔과의 상호간섭결과를 (200) CBED disk 내에서 관측하여 시행했다¹⁵. Ga과 As의 방향성을 감안하여

고분해상에서 원자 column 위치를 지정하였으며, 결과적으로 계면에서 각 원자 위치를 파악할 수 있었다.

주기적인 대칭적 삼각형 모양의 밝은 점의 배열은 5-, 7-, 그리고 2개의 6-member ring으로서 연결되어 있음을 알 수 있었다. 한 unit 내에 2개의 anti-site type cross-boundary 결합이 존재함을 알 수 있었는데, 이는 입자 A 또는 입자 B 중의 한 입자의 방향성이 바뀌었을 경우의 anti-site type bond 수와 비교해 보면, 이 수의 절반에 해당한다.

5. 결 론

특정한 GaAs tilt grain boundary의 구조를 연구하고자 Ge bicrystal을 기판으로 사용하여 GaAs 박막을 성장시킴으로써 기판이 갖는 교차각 관계를 박막에 재생시켜 GaAs bicrystal을 만들었다. 진폭상과 SAD pattern으로부터 계면 양쪽의 입자들의 교차각을 파악하였으며, $\Sigma=19$, $[110]$ tilt grain boundary가 $[331]$ 결정면을 따라서 facet하는 강한 경향이 있음을 관측했다.

이 facet 양쪽에 있는 입자내의 방향성을 CBED 기법을 이용하여 밝혔으며, GaAs $\Sigma=19$, $[110]$ tilt grain boundary에서는 inversion symmetry가 결합되지 않는 $[110]$ 방향축을 중심으로 두 입자 사이의 각이 26.5° 임을 알 수 있었다.

계면에서의 원자배열을 고분해 투과전자현미경을 이용하여 얻었다. 상의 해석에 GaAs 박막 내의 microtwin의 coherent twin boundary의 상을 이용하였다. $\Sigma=19$, $\{331\}_A/\{331\}_B$ $[110]$ tilt grain boundary는 5-, 7-, 그리고 2개의 6-member ring으로 연결되는 unit을 가졌다.

6. 참고문헌

1. J. A. Kohn, *Amer. Miner.*, **43**, 263(1958).
2. J. Hornstra, *Physica*, **25**, 409(1959).
3. C. D'Anterrosches, and A. Bourret, *Phil Mag.*, **A49**(6), 783(1984).
4. Z. Elgat, Ph. D thesis, Cornell U., 1985.
5. A. -M. Papon. M. Petit, and J. -J. Bacmann, *Phil Mag.*, **A49**(4), 573(1984).
6. D. B. Holt, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 1385(1964).
7. B. C. DeCooman, N. -H. Cho, W. Elgat, and C. B. Carter, *Ultramicroscopy*, **18**, 305(1985).
8. J. P. Salerno, B. W. McClelland, P. Vohl, J. C. C. Fan, W. Macropoulos, and C. O. Bozlen, 1982, in "Grain Boundaries in Semiconductors", p.77.
9. C. B. Carter, A. M. Donald, and S. L. Sass, *Phil. Mag.*, **39**(5), 533(1979).
10. S. L. Sass, T. Y. Tran, and R. W. Balluffi, *Phil. Mag.*, **31**, 495(1975).
11. O. L. Krivanek, S. Isoda, and K. Kobayashi, *Phil. Mag.*, **36**(4), 931(1977).
12. J. C. H. Spence, M. A. O'keefe, and H. Kolar, *Optik*, **49**(3), 307(1977).
13. D. B. Holt, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1353(1962).
14. M. Shiojiro, C. Kaito, S. Sekimoto, and N. Nakamura, *Phil. Mag.*, **A46**(3), 495(1982).
15. J. Tafto, and J. C. Spence, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 60(1982).
16. N. -H. Cho, B. C. DeCooman, and C. B. Carter, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 879(1985).
17. M. L. Kronberg, and F. H. Wilson, *Trans. A. I. M. E.*, **185**, 501(1949).
18. W. Ballman, *Surf. Sci.*, **31**, 1(1972).
19. N. -H. Cho, *Proceedings EMSA*, **45**, 338(1987).