

GaAs_{0.5}Sb_{0.5} 에피층의 규칙상의 원자 배열

임 영 언

충남대학교 공과대학 재료공학과

Atomic Arrangement of Ordered Phase in GaAs_{0.5}Sb_{0.5} Epilayer

Yeong-Eon Ihm

Department of Materials Engineering, College of Engineering, Chungnam National University

Taejon, 305-764, KOREA

초 록 MBE법으로 580°C에서 성장한 GaAs_{0.5}Sb_{0.5}/(001)GaAs 에피층의 원자 배열을 TEM을 이용하여 분석하였다. 1/2(111)형의 장범위 규칙상이 GaAs_{0.5}Sb_{0.5}/(001)GaAs 에피층에서 발견되었다. 이 규칙상의 원자 배열은 As의 농도가 높은 {111}As 면과 Sb의 농도가 높은 {111}Sb 면이 V족 소격자에 교대로 나열된 구조이며, 주기는 {111}면간 거리의 2배이다. 이 구조는 R3m의 공간군에 속하며, 단위포는 능면체정이다.

Abstract Atomic arrangement of ordered phase in GaAs_{0.5}Sb_{0.5} epilayer was studied by observation of selected area diffraction patterns and high resolution images. The epilayer was grown on untitled (001) GaAs substrate at 580°C by molecular beam epitaxy(MBE). A 1/2(111) type long-range ordered phase is formed in the epilayer. Atomic arrangement of the ordered phase is described as an alternative stacking of As-rich and Sb-rich {111} planes in group V sublattice. Space group of the ordered structure belongs to R3m, and unit cell of the ordered structure is rhombohedral.

1. 서 론

T.S. Kuan¹⁾ 등에 의하여 AlAs-GaAs 유사 이원계(Pseudobinary)에서 규칙상(Ordered Phase)이 최초로 발견된 후 여러 종류의 규칙상들이 III-V족 화합물 계에서 관찰되었다^{2~10)}. III-V 화합물 반도체에 주로 이용되는 III족 원소인 Al, Ga, In과 V족 원소인 P, As, Sb 사이에는 총 18가지의 III-III-V 또는 III-V-V 유사 이원계가 존재할 수 있다. 그러나 Table 1¹¹⁾에서 보는 바와 같이 이들 중에는 어느 조성계도 고체 상호 작용 인자(Solidus Interaction Parameter)가 음의 값을 가지지 않으며, 고체 상호 인자가 매우 큰 GaAs-GaSb 유사 이원계에서조차도 규칙상이 발견되고 있다^{2,3,12,13)}. 이러한 규칙상의 존재는 기존의 열역학적 예측과 정면으로 어긋나는 사실로서 과연 III-V 화합물 계의 안정상은 무엇인가? 하는 의문을 제기하고 있다. Neave

등, Zunger 등과 같은 연구자들은 규칙상이 안정상이라고 주장하는 반면^{14~20)}, Flynn 등, Stringfellow 등과 같은 연구자들은 박막 성장시의 환경 요소가 원인이 된 특수 현상으로서 규칙상은 안정상이 아니라는 등^{21~24)} 큰 논란이 일고 있다. 규칙상의 출현에 따른 이와 같은 논란은 규칙상의 원자 배열에 관한 정확한 정

Table 1. Solidus Interaction Parameter(Ω^S) of Pseudobinary III-V Compound Semiconductor Systems

Systems	Ω^S (cal/mole)	Systems	Ω^S (cal/mole)
AlP-GaP	0	AlSb-InSb	600
AlP-InP	3500	GaSb-InSb	1900
GaP-InP	3500	AlAs-AlP	400
AlAs-GaAs	0	GaAs-GaP	400
AlAs-InAs	2500	InAs-InP	400
GaAs-InAs	3000	GaAs-GaSb	4500
AlSb-GaSb	0		

보가 없이는 규명이 불가능하다. 본 논문에서는 상호 작용 인자가 큰 GaAs_{0.5}Sb_{0.5} 에피층 (Epilayer)을 성장하여, 에피층 내에 생성된 규칙상의 원자 배열을 투과 전자 현미경 (Transmission Electron Microscope, 이하 TEM으로 표기)을 이용하여 연구함으로써 위의 당면 문제들을 해결할 수 있는 자료를 제공하고자 한다.

2. 성장 및 TEM 시료 제작

GaAs_{0.5}Sb_{0.5}에피층은 Purdue 대학(West Lafayette, Indiana, U.S.A.)과 Illinois 대학(Urbana-Champaign, Illinois, U.S.A)의 협조로 Molecular Beam Epitaxy(이하 MBE로 표기) 방법에 의하여 성장하였다. 기판은 GaAs_{0.5}Sb_{0.5} 에피층에 대하여 격자 부정합(Lattice Mismatch)이 3.9%인 무경사(Untilted) (001) GaAs를 사용하였으며, 성장온도는 580°C였다. 결정 방위는 편의상 에피층의 -성장 방향을 [001]로 정하였다. TEM관찰을 위한 시료는 서로 직교하는 방위의 단면 시료(Cross-Sectional Sample) 2개와 평면 시료(Plan-View Sample) 1개를 제작하였다. 직교하는 단면 시료를 2개 제작한 것은, Sphalerite 구조는 대칭심(Center of Symmetry)이 없기 때문에 에피층 성장면(Growth Front)에 존재하는 결정 이방성(Crystallographic Anisotropy)이 규칙상의 미세 구조에 영향을 주게 되는데 이러한 영향을 체계적으로 조사하기 위함이다. 관찰에 사용된 TEM은 일본 Akashi 회사의 모형 EM-002B이며, 이 TEM의 최대 가속 전압은 200kV, 점 해상력은 1.9Å이다.

TEM관찰을 위한 단면 시료를 제작한 과정은 다음과 같다. 먼저 GaAs_{0.5}Sb_{0.5}/(001) GaAs를 폭 2~3mm, 길이 5mm 정도의 크기로 절단하여 관찰하고자 하는 시료부분이 서로 마주보도록 접착제를 이용하여 붙인다. 접착제가 응고되면 미소절단기를 사용하여 두께 0.5mm, 폭 2-3mm의 크기로 절단한다. 절단한 시료를 슬라이드 유리에 수지로 접착하여 한 면을 1200번 사포로 조연마한 다음 다시 입자 크기 0.005um 미만의 알루미나 분말로 마무리 연마를 한다. 마무리 연마가 끝나면 외경이 3mm이고 그 내부에 직경이 1mm인 원형의 구멍 또는 1mm×2mm 크기의 타원형

구멍이 있는 TEM시료용 구리 원판(Ernest Fullam Inc. 회사 제품 No. 2519 또는 No. 2509)을 시료의 연마한 쪽에 접착제로 부착한다. 구리 원판을 부착한 후 아세톤을 사용하여 시료를 슬라이드 유리로부터 분리한 다음, 이번에는 구리 원판쪽을 다시 슬라이드 유리에 붙혀 반대편을 동일한 방법으로 연마하며 최종 두께가 100um이내가 되도록 한다. 수연마가 끝나면 Gatan 회사의 Gatan 600 Dual Ion Mill을 사용하여 전자빔이 투과할 수 있는 두께가 얻어질 때까지 이온 연마한다. 이온 연마할 때의 가속 전압은 6kV, 시료 전류는 10uA였으며, 수연마 후의 최종 두께가 약 75um정도일 때 8시간 가량의 이온 연마 시간이 소요되었다.

평면 시료는 GaAs_{0.5}Sb_{0.5}/(001)GaAs를 한 변의 길이가 3mm 미만이 되도록 자른 다음 에피층이 위치한 쪽에 단면 시료 제작에 사용된 것과 같은 구리 원판을 부착한다. 구리 원판을 부착한 시료는 구리 원판 쪽을 슬라이드 유리에 수지를 이용하여 붙인 후, 두께가 약 50um 이하가 될 때까지 기판 쪽을 손으로 연마한다. 연마한 시료는 구리 원판 쪽을 암염으로 봉한 후 이온빔 연마기를 사용하여 기판 쪽만 연마한다. 연마 조건은 가속 전압이 6kV, 시료 전류가 10uA였으며, 대략 10시간 전후하여 시료의 중앙 부근에 연마 구멍이 생긴다. 이때, 시료의 연마되는 면의 반대쪽에 형성되는 불순물 피막은 TEM관찰을 어렵게 하므로, 불순물 막의 형성을 억제하기 위하여서는 수연마를 충분히 하여 이온 연마 시간을 가능한 최소로 줄여야 한다. 시료 및 구리 원판 접합에 사용된 접착제는 TEM관찰 도중에 전자가 시료의 관찰 부위에 축적되는 현상(Charging Effect)을 피하기 위하여 접착제에 미세한 은 분말이 함유된 Epoxy Tech. Inc. 회사의 Epo-Tek H20E을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

GaAs_{0.5}Sb_{0.5}/(001)GaAs 에피층의 전자 회절상(Electron Diffraction Patterns)은 Fig. 1과 같다. Sphalerite구조는 Bravais 격자 중에서 면심 입방체(Face-Centered Cubic, 이하 FCC로 표기)에 속한다. 따라서, 전자 회절상의 기본 회절점들은 체심 입방체(Body-Centered Cubic,

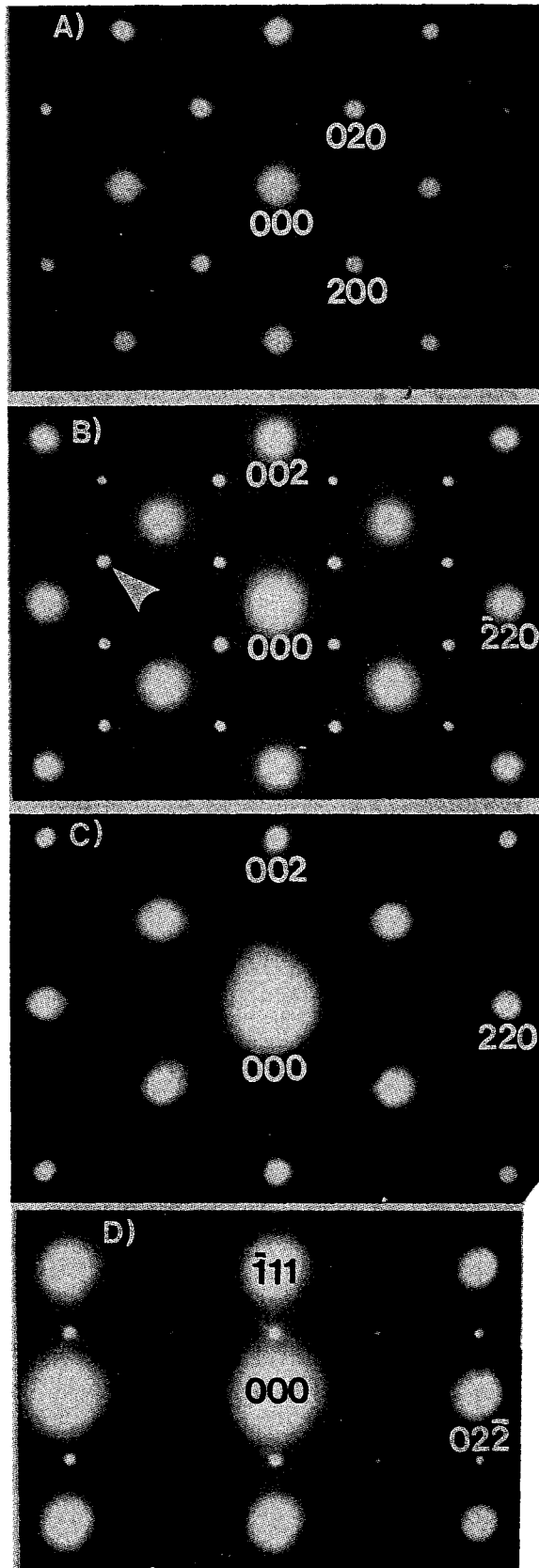


Fig. 1. Electron diffraction patterns of $\frac{1}{2}[111]$ type ordered phase in $\text{GaAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}/(001)\text{GaAs}$ epilayer A) $(001)^*$ B) $(110)^*$ C) $(\bar{1}10)^*$ D) $(211)^*$

이하 BCC로 표기)의 역격자 공간(Reciprocal Lattice)을 형성한다. Fig. 1의 전자 회절상에는 Sphalerite 구조의 기본 회절점 외에 규칙상의 존

재를 나타내는 초격자 회절점들(Superstructure Reflections)이 관찰된다. $\text{GaAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}/(001)\text{GaAs}$ 에피층의 전자 회절상에 나타난 초격자 회절점들은 Sphalerite 구조가 입방체(Cubic)임에도 불구하고 $(110)^*$ 회절상에서는 관찰되나 $(\bar{1}10)^*$ 회절상에서는 관찰되지 않는다. 즉, $(110)^*$ 전자 회절상의 $h\mp\frac{1}{2}$, $k\pm\frac{1}{2}$, $l\pm\frac{1}{2}$ 및 $h\pm\frac{1}{2}$, $k\mp\frac{1}{2}$, $l\pm\frac{1}{2}$ 위치에서는 초격자 회절점들이 관찰되나, 이들과 등가인 $(\bar{1}10)^*$ 전자 회절상의 $h\pm\frac{1}{2}$, $k\pm\frac{1}{2}$, $l\pm\frac{1}{2}$ 및 $h\mp\frac{1}{2}$, $k\mp\frac{1}{2}$, $l\pm\frac{1}{2}$ 위치에서는 초격자 회절점이 관찰되지 않는다. 이러한 전자 회절상 분석 결과를 볼 때, $\text{GaAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}/(001)\text{GaAs}$ 에피층의 규칙상은 Sphalerite 구조 특성상 4가지의 규칙형(Ordering Variants)이 존재할 수 있으나, 그 중에서 $\frac{1}{2}[\bar{1}11]$ 형 및 $\frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}1]$ 형은 생성되나 $\frac{1}{2}[111]$ 형 및 $\frac{1}{2}[11\bar{1}]$ 형은 생성되지 않으며, 규칙성이 나타나는 주기는 $(\bar{1}11)$ 또는 $(1\bar{1}\bar{1})$ 면간 거리의 2배임을 알 수 있다. 이상의 전자 회절상 분석결과를 종합할 때 규칙상의 원자 배열은 GaAs와 GaSb가 $(\bar{1}11)$ 또는 $(1\bar{1}\bar{1})$ 면과 평행하게 교대로 배열된 구조인 것으로 판단된다. 이러한 원자 배열은, Sphalerite 구조를 각각 FCC인 III족 격자와 V족 격자 2개가 서로 중첩된 구조로 볼 때, V족 원소의 FCC 격자에만 규칙화가 일어난 구조에 해당한다. 전자 회절상 분석 결과 얻어진 규칙상의 장범위 규칙도(Long-Range Order Parameter)를 가늠하기 위하여, 장범위 규칙도가 1인 완전 규칙상에 의한 초격자 회절점의 이론 강도를 계산하여 관찰한 전자 회절상과 비교하였다. 계산한 이론 강도는

Table 2. Calculated Intensities of Selected Electron Diffraction Peaks of $\frac{1}{2}[\bar{1}11]$ type Ordered Phase

	200	$\bar{1}11$	$\bar{2}20$	$\bar{1}/2 \ 1/2 \ 1/2$
Intensity ($\times 10^3 \text{ Volt}^2$)	2.39	79.9	53.6	6.38

Table 2에 실었다. 이론 강도 계산에 있어서 다중 산란(Multiple Scattering)은 고려되지 않았으며, Ga, As 및 Sb의 전자 산란 인자(Atomic Scattering Factors for Electron)는 원자의 X-선 산란 인자(Atomic Scattering Factor for X-ray)로부터 환산하였다²⁵⁾. 이론

적으로 계산한 초격자 회절점 강도의 기본 회절점 강도에 대한 상대적인 비는, Fig. 1에 나타난 초격자 회절점 직경의 기본 회절점 직경에 대한 상대적인 비 보다 현저하게 크다. 따라서, 규칙상의 장범위 규칙도는 매우 낮을 것으로 예상된다. 이상의 결과를 종합할 때, 580°C에서 성장시킨 GaAs_{0.5}Sb_{0.5}/(001)GaAs 에피층에 형성된 규칙상은 장범위 규칙도가 상당히 낮은 부분 규칙화(Partial ordering)가 일어났으며, 원자 배열은 As의 농도가 높은 {111}As면과 Sb의 농도가 높은 {111}Sb 면이 (111) 또는 (111) 면과 평행하게 V족 원소의 소격자(Sublattice)내에 교대로 배열된 구조로 결론내릴 수 있다.

전자 회절상의 분석 결과를 뒷받침하기 위하여 암시야 고분해 상(Dark Field High Resolution Image)을 촬영하였다. Fig. 2는 초격자 회절점 중에서 Fig.1 B)의 화살표로 표시한 3/2, 3/2, 1/2 회절점을 취하여 촬영한 고분해 암시야 상이다. Ewald 구가 3/2, 3/2, 1/2 회

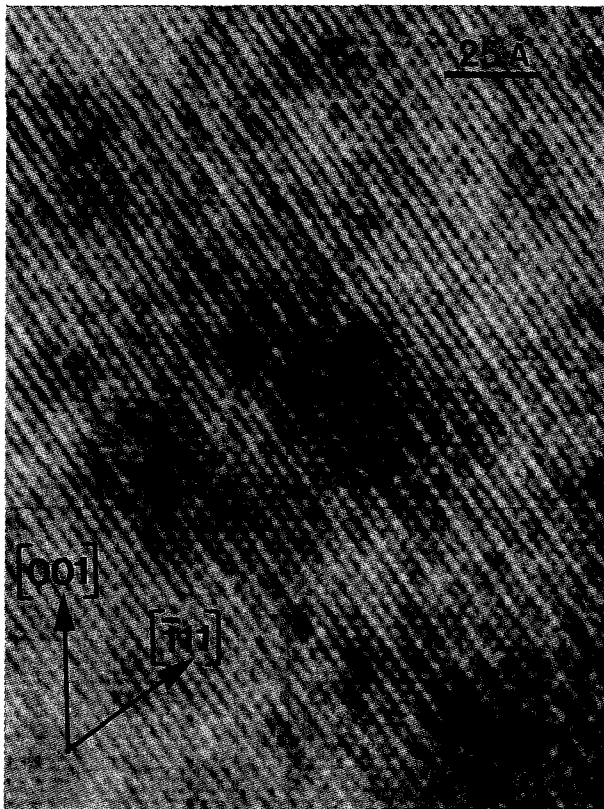


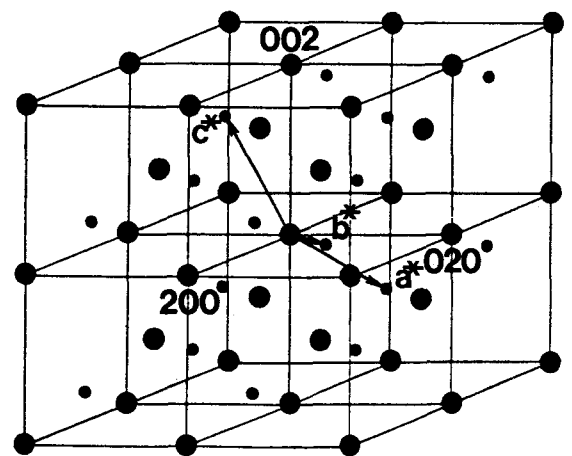
Fig. 2. Dark Field high resolution image of $1/2[\bar{1}11]$ type ordered phase in GaAs_{0.5}Sb_{0.5}/(001)GaAs epilayer

절점을 지나도록 110광축(Optical Axis)로 약 5° 정도 회전하였으며, Scherze Defocus는 700 Å이었다. Fig. 2의 격자상(Lattice Image)에서

{111}면의 밝기(Contrast)가 한 줄 건너 하나씩 {111} 면간 거리의 2배 거리마다 교대로 반복되는 것을 볼 수 있다. 이는 서로 다른 조성의 {111}면이 교대로 배열되어 있음을 나타내는 것으로써, 역격자 공간에서 얻은 결과를 뒷받침하는 실격자 공간(Real Space)의 직접적인 자료이다.

규칙상의 단위포(Unit Cell)를 결정하기 위하여, 관찰한 전자 회절상들을 조합하여 규칙상의 역격자를 구성하였다. Fig. 3은 $1/2[\bar{1}11]$ 형 규칙상의 역격자이다. Fig. 3에는 BCC 구조의 기본 회절점들 외에 $h\pi^{1/2}, k\pi^{1/2}, l\pi^{1/2}$ 위치에 초격자 회절점들이 위치하고 있다. 전자 회절상, 암시야 고분해상 및 역격자를 종합하여 볼 때 $1/2[\bar{1}11]$ 형 규칙상의 구조는 3 회축(3-Fold Axis)과 이 3회축을 포함하는 대칭면(Plane of Symmetry)을 가지며, 공간군(Space Group) R3m에 속한다. 따라서, $1/2[\bar{1}11]$ 형 규칙상의 단위포는 Fig. 4와 같은 능면체정(Rhombohedral, 또는 Trigonal)이 되며, 규칙화가 일어난 방향이 주 대칭축(Principal Symmetry Axis)의 방향이 된다.

규칙상의 형성에 있어서 박막 성장 방향인 [001] 방향에 대하여 4개의 <111>방향이 모두 동등함에도 불구하고 이들 중에서 2가지의 형만 비대칭적으로 형성되는 것은, 성장이 진행되는 동안 (001)Ga 표면의 미결합수(Dangling



$$\begin{pmatrix} \vec{a}^* \\ \vec{b}^* \\ \vec{c}^* \end{pmatrix} = \frac{1}{2a_0} \begin{pmatrix} 1 & 3 & \bar{1} \\ \bar{3} & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{i} \\ \vec{j} \\ \vec{k} \end{pmatrix}$$

Fig. 3. Reciprocal lattice for $1/2[\bar{1}11]$ type ordered phase in GaAs_{0.5}Sb_{0.5}/(001)GaAs epilayer

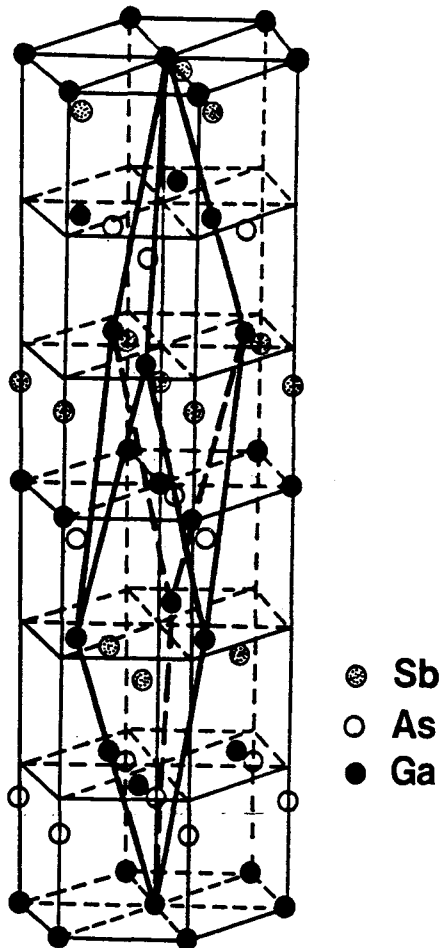


Fig. 4. Atomic arrangement of $\frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}1]$ type ordered phase in $\text{GaAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}/(001)\text{GaAs}$ epilayer. Rhombohedral unit cell is shown with primitive translational vectors.

Bonds) 및 표면원자 재배열(Surface Reconstruction)과 밀접한 관련이 있는 것으로 추측되며^{5,7)}, 앞으로 규명해야 할 과제로 생각된다. 또한, 규칙화의 정도는 상의 전산 모사와 고분해 상 관찰을 통하여 보다 정확한 자료를 얻을 수 있을 것으로 생각되며 이 문제 역시 앞으로 연구하여야 할 과제로 생각된다.

4. 결 론

1. MBE로 성장한 $\text{GaAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}/(001)\text{GaAs}$ 에피층에는 $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 형의 장범위 규칙상이 생성된다. 이 규칙상의 원자 배열은 As의 농도가 큰 $\{111\}$ 면과 Sb의 농도가 큰 $\{111\}$ 면이 V족 원소의 소격자에 교대로 배열된 구조이다.

2. $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 형 규칙상의 방위는 비대칭적으로 생성되며 $\frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}1]$ 형 및 $\frac{1}{2}[1\bar{1}\bar{1}]$ 형의 규칙상은 생성되지 않지만 $\frac{1}{2}[111]$ 형 및 $\frac{1}{2}[11\bar{1}]$ 형의

규칙상은 생성되지 않는다.

3. $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 형 규칙상의 구조는 $R3m$ 의 공간군에 속하며, 단위포는 능면체정이다.

감사의 글

본 연구는 신소재 박막 가공 및 결정 성장 연구 센터(RETCAM, 센터장 서울대 이동녕 교수)를 통한 한국 과학 재단의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다. 본 연구에서 사용된 시료를 제공하여준 Purdue University (West Lafayette, Indiana, U.S.A.)의 N. Otsuka 교수와 University of Illinois(Urbana-Champaign, Illinois, U.S.A.)의 H. Morkos 교수에게 감사드립니다. 또한 유익한 토의를 아끼지 않은 Technological University of Nagaoka(Nagaoka, Japan)의 Y. Hirotsu 교수에게도 감사드립니다.

참고 문헌

1. T.S. Kuan, T.F. Kuech, W.I. Wang and E. L. Wilkie, Phys. Rev. Lett., 54, 201 (1985)
2. H.R. Jen, M.J. Cherng and G.B. Stringfellow, Appl. Phys. Lett., 48, 1604 (1986)
3. I.J. Murgatroyd, A.G. Norman and G.R. Booker, Materials Research Society Spring Meeting, April 15-19, Palo Alto, Ca, 1985
4. A.G. Norman, R.E. Mallard, I.J. Murgatroyd, G.R. Booker, A.H. Moore and M.D. Scott, Inst. Phys. Conf. Ser., 87, 77 (1987)
5. P. Bellon, J.P. Chevalier and G.P. Martin, Appl. Phys. Lett., 52, 567 (1988)
6. A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayashi, S. Kawata and I. Hino, Appl. Phys. Lett., 50, 673 (1987)
7. A. Gomyo and T. Suzuki, Phys. Rev. Lett., 60, 2645 (1988)
8. O. Veda, M. Takikawa, J. Komeno and Vmelou, J. Appl. Phys. Japan, 26, L1824 (1987)
9. M.A. Shahid, S. Mahajan and D.E. Laughlin, Phys. Rev. Lett., 58, 2567 (1987)

10. T.S. Kuan, W.I. Wang and E.L. Wikie, Appl. Phys. Lett., 51, 51 (1987)
11. M.B. Panish and M Ilegems, "Progress in Solid State Physics", Vol. 7, 39 (1972)
12. Y.E. Ihm, N. Otsuka, Y. Hirotsu, J. Klem and H. Morkos, J. Vac. Sci. Technol., B6 (2), 743 (1988)
13. Yeong-Eon Ihm, N. Otsuka, J. Klem and H. Morkos, Appl. Phys. Lett., 51, 2013 (1987)
14. J.H. Neave, P. Blood and B.A. Joyce, Appl. Phys. Lett., 36, 311 (1980)
15. J.H. Neave, P.J. Dobson and B.A. Joyce, Appl. Phys. Lett., 47, 100 (1987)
16. G.P. Srivasta, J.L. Martins and A. Zunger, Phys. Rev., B31, 2561 (1985)
17. A. Zunger, Appl. Phys. Lett., 50, 164 (1987)
18. J.L. Martins and A. Zunger, J. Mater. Res., 1, 523 (1986)
19. J.L. Martins and A. Zunger, Phys. Rev. Lett., 56, 1400 (1986)
20. J.L. Martins and A. Zunger, Phys. Rev., B30, 6217 (1984)
21. C.P. Flynn, Phys. Rev. Lett., 57, 599 (1986)
22. P.A. Fedders and M.W. Muller, J. Phys. Chem. Solids, 45, 685 (1984)
23. G.B. Stringfellow, J. Phys. Chem. Solids, 33, 665 (1972)
24. J.A. Van Vechten and T.K. Bergstresser, Phys. Rev., B1, 3351 (1970)
25. International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, Vol. 1, 266-267 (1952)