

## GaInAsP/InP 이종구조에서 Zn 확산에 의한 $Zn_3P_2$ 의 정합석출

홍순구 · 이정용 · 박효훈\*

한국과학기술연구원 전자재료공학과

\*한국전자통신연구소 기초기술연구부

(1992년 10월 28일 접수)

### Coherent Precipitation of $Zn_3P_2$ During Zn Diffusion in a GaInAsP/InP Heterostructure

Soon-Ku Hong, Jeong Yong Lee and Hyo-Hoon Park\*

Department of Electronic Materials and Engineering,

Korea Advanced Institute of Science and Technology

\*Electronics and Telecommunications Research Institute

(Received October 28, 1992)

#### 요 약

격자정합된  $Ga_{0.28}In_{0.72}As_{0.61}P_{0.39}/InP$  이종구조에서 Zn 확산시에 일어나는  $Zn_3P_2$  석출물의 핵생성과 성장과정을 고분해능 전자현미경으로 조사하였다.  $Zn_3P_2$ 는, Zn 확산으로 GaInAsP/InP 계면에서 Ga-In 상호확산이 촉진되어 형성된, Ga-혼합된 InP 영역에서 수백-수천 nm 규모에 걸쳐 모상과 격자정합된 층상으로 석출되는 것을 관찰하였다.  $Zn_3P_2$ 의 핵생성은 적층결합의 끝에서 우선적으로 일어났으며, 확산이 진행됨에 따라 (001) GaInAsP/GaInP 계면에 평행하는 방향으로 성장되었다. TEM 영상과 회절 패턴에서 정방정 구조의  $Zn_3P_2$ 는 fcc 구조의 GaInP 모상과  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  배열형태로 격자정합된 것으로 밝혀졌다.  $Zn_3P_2$ 이 석출되는 반응으로 Zn 침입형이 In과 Ga 원자를 차내어  $Zn_3P_2$ 상을 형성하는 모델을 제안하였다.

#### ABSTRACT

Coherent precipitation of  $Zn_3P_2$  during Zn diffusion in a GaInAsP/InP heterostructure was studied using high-resolution transmission electron microscopy. Zn-diffusion-induced intermixing of Ga and In across the GaInAsP/InP heterointerface provided a Ga-mixed InP region which was nearly lattice-matched with  $Zn_3P_2$  crystal and thus allowed the coherent precipitation of  $Zn_3P_2$ . The  $Zn_3P_2$  precipitates were preferentially nucleated at stacking faults which were formed to relax interfacial strain built up by the intermixing. The precipitates were grown to planar epitaxial layers along (100) plane in the lattice-matched region. The TEM images and diffraction pattern revealed that the tetragonal  $Zn_3P_2$  crystals were coherently matched to the fcc structured GaInP matrix by the  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  arrangement. The precipitation reaction of  $Zn_3P_2$  was explained by an atomic migration model based on the kick-out mechanism.

#### 1. 서 론

격자정합된 GaInAsP/InP 이종구조는 레이저 다이오드, 광검출기 등과 같은 광소자, 광전소자의 제작에 널리 이용되고 있다. 이들 소자의 제작에 필요한 p형 불순물로는 Zn가 가장 많이 쓰이며, 특히 오음접촉 형성을 위해 열적확산법에 의한 Zn의 첨가가 널리 행해지고 있다<sup>1)</sup>.

Zn의 확산 또는 첨가공정에서 신뢰성있는 소자를 얻는 데에 주의해야 될 문제 중의 하나는 Zn가 GaInAsP/InP 활성층에 침투될 경우 이종계면에서 상호확산을 촉진시켜 계면조직을 쉽게 손상시킬 수 있다는 것이다<sup>2)</sup>. 불순물에 의한 조성혼합 현상은 Si, Ge, S, Se같은 대부분의 다른 불순물에 의해서도 일반적으로 나타나는 문제이나<sup>3)</sup>, Zn의 경우 그 정도가 가장 심각하다. 이러한 계면손상

문제 외에도, 최근들어, Zn 확산시 III-V 반도체내에 Zn와 관련된 화합물이 석출되는 현상이 관찰되고 있어<sup>1-6)</sup> 미세조직의 손상에 대한 심각성을 더해주고 있다.

Zn 화합물 석출에 관한 보고로서, Hwang 등<sup>4-5)</sup>이 GaInAsP/InP와 GaInAs/InP 초격자에 Zn를 확산시킬 때, As층에 Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>가, P층에 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>가 석출되어 증극에는 Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>/Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 초격자구조로 변환됨을 보여주었다. 한편, Park 등<sup>7)</sup>은 GaInAsP/InP 단층 이종구조에서 Zn 확산으로 Ga이 혼합된 InP층에 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>가 석출되어 에피택셜 층으로 성장되는 것을 관찰하였다. 이와같이 매우 넓은 범위에 걸친 정합석출은 다른 반도체와 불순물에서는 관찰된 바가 없는 특이한 양상인데, 그 이유는 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>(또는 Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>)의 결정구조가 III-V 반도체의 것과 특정한 유사성을 갖는데 기인한다. II<sub>3</sub>V<sub>2</sub> 화합물에 속하는 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>와 Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>는 정방정 격자구조를 갖는데, 이 구조의 c축과 a축의 격자상수 비가 거의  $\sqrt{2}$ :1이다<sup>8)</sup>. 이들 정방정 격자에서 a축 상수는 zincblende 구조를 갖는 III-V 반도체의 a축 상수의  $\sqrt{2}$ 배에 가깝다<sup>9)</sup>. 이러한 격자관계로 인해 II<sub>3</sub>V<sub>2</sub>의 정방정 단위격자에서 V족 원소의 자리는 4개의 tcc 단위격자를  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  배열로 구성된 것과 같게 된다<sup>9)</sup>. III-V 반도체  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  배열된 초격자 구조로 만들 경우 동일한 V족 원소로 구성된 II<sub>3</sub>V<sub>2</sub> 화합물과 격자부정합이 수% 이내로 줄어들 수 있다<sup>9)</sup>. 예로서, InP(또는 Ga<sub>0.17</sub>In<sub>0.13</sub>As)에 대한 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>의 격자부정합은 -2.3%이며, Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>의 격자부정합은 +0.4%가 된다<sup>9)</sup>. 따라서 이와같이 적은 부정합을 갖는 격자배열이 가능하기 때문에 GaInAs/InP, GaInAsP/InP 합금계에서 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>나 Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>의 정합석출이 관찰되는 것으로 해석되고 있다<sup>1-6)</sup>.

이 석출현상은 결정학적인 특이성 때문에 관심의 대상이 될 뿐 아니라, III-V 화합물에서 II<sub>3</sub>V<sub>2</sub> 화합물로 변환되는 원자이동 과정이 재료과학적인 측면에서 흥미를 끄는 것이다. 따라서 본 연구에서 GaInAsP/InP계에서 Zn 확산시 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>가 핵생성되고 성장되는 결정학적인 특징을 고분해능 전자현미경으로 규명하고 InP 합금계 모양이 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>로 변환하는 원자모델을 제안한다. 또한, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>가 우선적으로 핵생성되는 자리들을 조사하여 Zn 확산 공정에서 석출물에 의한 미세조직의 손상이 발생할 수 있는 결정학적 환경을 제시하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 GaInAsP/InP 이종구조는 S 첨가된 ( $n=6 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>)(001) InP 기판을 사용하여 액상에

피탁시 방법으로 제작되었으며 4성분계 GaInAsP층의 성장에 앞서 불순물을 첨가시키지 않은 InP 완충층을 3 μm 정도의 두께로 성장시켰다. InP 완충층의 성장은 GaInAsP 성장에 알맞은 매끄러운 기판 표면을 얻고 확산 실험시 이미 첨가되어 있는 S의 영향을 줄이는 효과를 얻기 위해서이다. 이 완충층 위에 1 μm 정도의 GaInAsP층이 키워졌다. 4성분계 GaInAsP층과 InP 기판 사이 격자부정합의 정도는  $|\Delta a/a| \leq 0.08\%$ 로 유지되었다.

Zn 확산은 수정판내에 시편과 확산원을 넣고 진공 봉입하여 가열하는 일반적인 방법으로 행하였다. 확산 온도는 600°C로 고정하였으며 확산시간은 15분-4시간으로 하였다. Zn의 확산원으로는 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, InP와 GaAs의 혼합분말을 600°C에서 24시간 이상 소결하여 사용하였다.

본 연구에서 사용된 TEM은 JEOL사의 JEM 2000 EX 모델로써 LaB<sub>6</sub> 필라멘트로 200 kV에서 동작되며 점분해능은 0.21 nm이다. 축방향 격자상은 9개의 빔을 포함하는 대물조리개를 사용하여 빔방향을 <110> 축방향에 정확히 정렬시켜 Scherzer defocus<sup>10)</sup> 근처에서 수행하여 얻었다.

## 3. 결 과

### 3.1. 이종계면에서 상호확산과 격자부정합 전위의 발생

Ga<sub>0.28</sub>In<sub>0.72</sub>As<sub>0.61</sub>P<sub>0.39</sub>/InP 이종구조에 Zn가 확산되면, 계면을 가로질러 Ga과 In의 상호확산만이 선택적으로 일어난다는 사실은 이전의 연구에서<sup>7,8)</sup> AES분석을 통하여 밝힌 바 있다. Zn 확산시 III족 원소(Ga과 In)의 상호확산이 V족 원소(As와 P)에 비하여 지배적으로 일어난다는 다른 III-V 합금계에서도 관찰된 결과이다<sup>3,11,12)</sup>. 이전의 연구에서 관찰된 Ga-In 확산에 의한 합금층 형성에 대한 결과를 도식적으로 나타내면 Fig. 1과 같다. GaInAsP/InP계면 안쪽으로 Zn가 침투되면 계면을 가로질러 GaInAsP층으로부터 Ga이 이동하고 InP 기판으로부터 In이 이동하여 In이 혼합된 GaInAsP 영역과 Ga이 혼합된 InP 영역(GaInP층)이 생성된다. 이러한 상호확산은 계면에서 격자변형을 일으켜 GaInP쪽에 인장응력이 In이 혼합된 GaInAsP쪽에 압축응력이 발생케 한다<sup>7)</sup>. 이때 계면에 발생하는 격자부정합은 Ga과 In이 양쪽에 균일하게 혼합되었다고 가정하면 2.0%로 계산된다.

Fig. 2(a)~(c)는, 각각 Zn 확산을 15분, 30분, 그리고 1시간 처리한 시편의 저배율 TEM 사진을 보여주고 있다. 15분 확산한 시편에서는 계면의 양쪽의 저배율

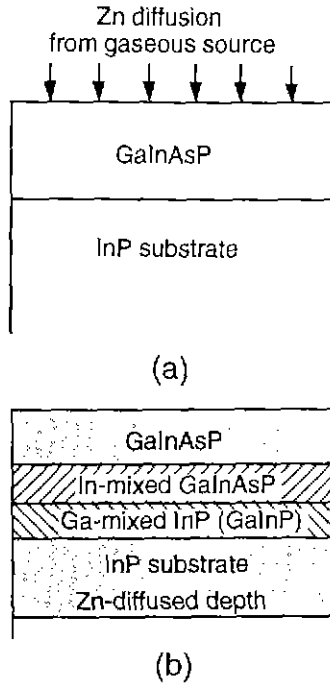


Fig. 1. Schematic sketch illustrating (a) Zn diffusion into the GaInAsP/InP heterostructure from gaseous source, (b) formation of In-mixed GaInAsP and Ga-mixed InP (GaInP) regions near the heterointerface due to exclusive Ga-In interdiffusion induced by the Zn diffusion.

TEM상에서 어떠한 전위의 형상도 관찰할 수 없으나, 30분 확산한 시편에서는 인장응력 상태에 있는 GaInP 영역에 적층결함이 생성되어 있다. 1시간 Zn 확산한 시편의 경우, In이 혼합된 GaInAsP 영역에 완전전위가 생성되어 있다. 반도체 단결정 박막에서 인장변형은 부분전위, 즉, 적층결함을 우선적으로 형성시키며, 압축변형은 60° 혼합형의 완전전위를 우선적으로 생성시킨다. 이들 전위의 핵생성에 필요한 임계 변형에너지는 부분전위보다 완전전위의 경우가 더 큰 것으로 알려져 있다<sup>7,13)</sup>. 따라서, Fig. 1에 나타난 인장응력영역과 압축응력에서 전위의 형상 차이는 이러한 격자변형 부호의 효과로 설명될 수 있고, 완전전위의 생성이 늦게 나타난 것은 이 전위의 핵생성에 필요한 변형에너지를 얻기 위해 상호확산층이 충분한 두께로 확산되어야 하기 때문인 것으로 해석된다<sup>13)</sup>. Fig. 2의 재료계에서 관찰된 전위의 생성기구에 대해서는 이전의 보고<sup>27)</sup>에서 상세히 설명한 바 있다. 여기서 지적할 만한 점은 본 계에서 관찰된 전위는 GaInAsP/GaInP 계면에서 핵생성된 것이며, 이

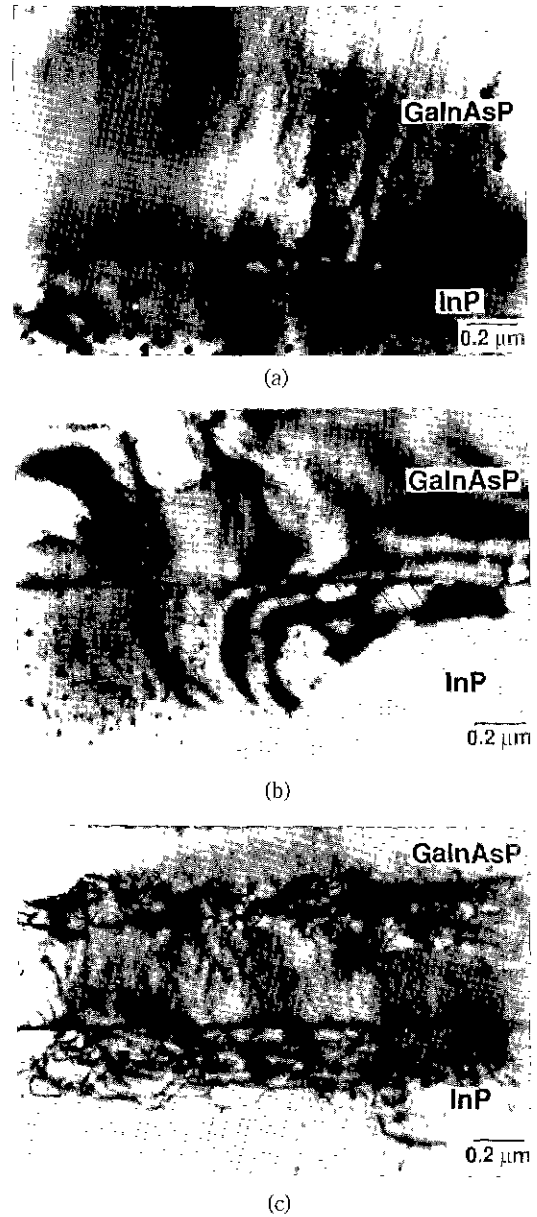


Fig. 2. Cross-sectional TEM images of Zn-diffused GaInAsP/InP heterostructures for (a) 15 min, (b) 30 min, and (c) 1 h at 600°C. After Zn diffusion, the interface region appears to be heavily destroyed due to intermixing, generating dislocation tangles on the GaInAsP side and stacking faults on the substrate side.

계면 핵생성에서는 Burgers 벡터가 서로 반대로 두개의 전위가 쌍으로 형성된다는 것이다. 분리된 쌍 전위 중

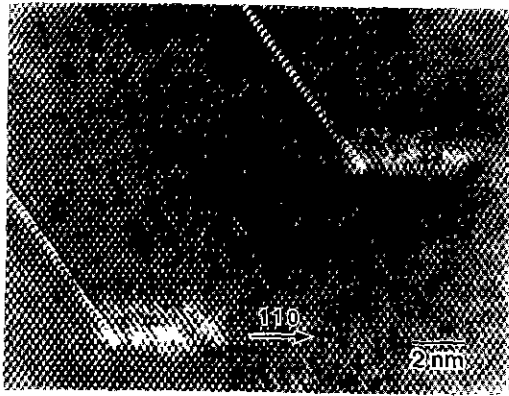


Fig. 3. High-resolution TEM micrograph of the 30 min Zn-diffused sample showing Zn-related precipitates nucleated at the tip of the stacking faults.

에서 extra-half 면이 인장응력쪽에 놓인 전위만이 계면에 남고 그 반대의 전위는 계면에서 밀려남으로서 계면응력이 이완된다. Fig 2(c)에서 GaInAsP/GaInP 계면영역에서 떨어진 GaInAsP층의 내부에 엉켜져 있는 전위들은 계면에서 분리되어 나온  $60^\circ$  전위들이 In이 혼합된 GaInAsP 영역과 혼합되지 않은 GaInAsP 영역 사이의 또 다른 부정합 경계에 둘러 있는 것들이다<sup>27)</sup>.

### 3.2. $Zn_3P_2$ 의 핵생성

Zn 확산시간에 따라  $Zn_3P_2$  석출물의 핵생성 과정을 고분해능 TEM으로 관찰하였다. Zn 관련 석출물은 15분 Zn 확산한 시편에서는 나타나지 않았고 30분 확산한 시편에서 관찰되기 시작하였다. 30분 확산한 시편에서 Zn 화합물로 보이는 석출물이 적층결함의 끝에서 우선적으로 핵생성되었는데, 그 전형적인 형태를 Fig. 3에서 보여주고 있다. 여기서 보면 [111] 면을 따라 전파한 적층결함을 볼 수 있으며, 그 끝에서 석출물의 영향을 볼 수 있다. 45분 Zn 확산한 시편의 경우, 석출물은 대부분 적층결함의 끝부분에서 불균질 핵생성된 상태로 발견되었으나, 일부는 GaInP 모상내에서 균일 핵생성된 형태로 발견되기도 하였다. Fig. 3의 시편에 나타난 석출물은, 위에서 보여줄 1시간 이상 확산한 시편에서 관찰될 수 있는, 완전한  $Zn_3P_2$  결정의 격자상을 이루고 있지 않다. 따라서 이 석출물은  $Zn_3P_2$  결정을 형성하는 중간 단계인 것으로 판단된다. 석출물 핵의 전체 모습을 보면 다면체로 나타나 있는데, 이러한 다면체는 일반적인 석출물의 생성양상에서 알려진 바와 같이<sup>14)</sup> 표면적 대 부피의 비를 줄이려는 경향을 보이거나 각 변의 성장속도가

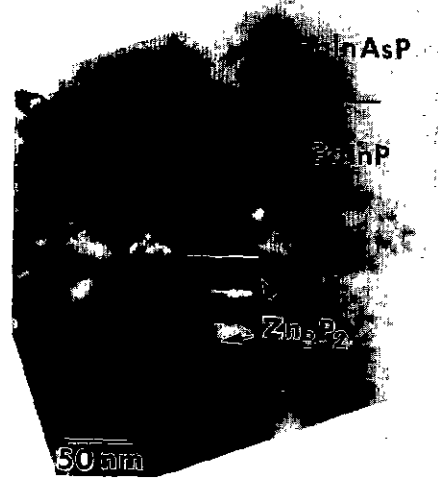


Fig. 4. TEM micrograph of the 1 h Zn-diffused sample showing  $Zn_3P_2$  precipitates. The  $Zn_3P_2$  precipitates appear to grow along (001) planes into the matrix crystals.

다를 때 흔히 관찰되는 모습이다.

### 3.3. $Zn_3P_2$ 의 성장

1시간 Zn 확산한 시편의 경우 Fig. 4에서 보듯이 적층결함에서 핵생성된 Zn 관련 석출물은 모상과 구별될 수 있는 직사각형 형태의 격자영상이 나타나 있다. 4시간 Zn 확산한 시편의 경우 Fig. 5(a)에서 보듯이  $Zn_3P_2$ 가 GaInAsP/GaInP 계면에 평행한 방향으로 500 nm 이상의 범위에 걸쳐 층상을 이루며 성장되어 있다.  $Zn_3P_2$ 가 자란 위치는 GaInAsP/GaInP 계면으로부터 대략 100 nm 아래이며  $Zn_3P_2$ 층의 두께는 100 nm 정도이다. Fig. 5(b)는 GaInP/ $Zn_3P_2$  윗쪽 계면 부근을 고배율로 확대한 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 이 계면에서 GaInP 모상의 <001> 방향으로  $Zn_3P_2$ 의 격자가 모상의 격자와 잘 정합되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 5(b)의 직사각형 격자로 배열된 큰 흰 점들의 가로와 세로의 간격은 각각  $0.823 \pm 0.005$  nm과  $1.138 \pm 0.006$  nm로 덩어리  $Zn_3P_2$ 의 (100)면과 (001)면간의 거리인  $0.8113$  nm과  $1.147$  nm에 거의 일치한다. Fig. 6은 GaInP/ $Zn_3P_2$  계면 주위의 SAD(selective area diffraction) 패턴이며, 이 패턴에 Ga이 혼합된 InP 모상의 fcc 역격자점 사이로  $Zn_3P_2$ 상에 해당되는 강방정 결정의 역격자점이 잘 나타나 있다. 이 SAD 패턴에서  $\lambda \cdot L = R \cdot d$  관계<sup>15)</sup>로부터 산출된  $Zn_3P_2$ 의 격자상수는  $a = 0.826 \pm 0.003$  nm,

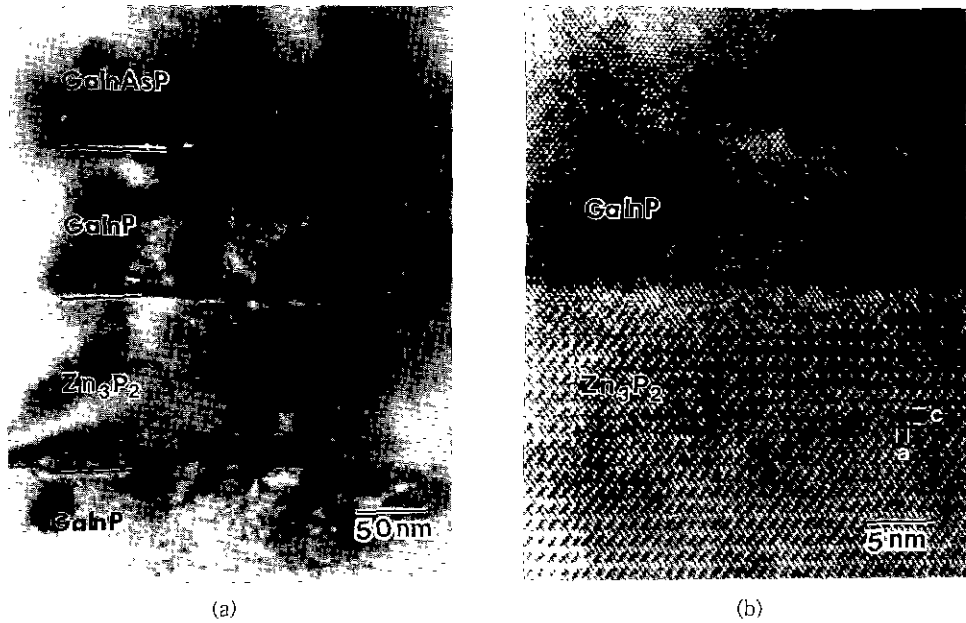


Fig. 5. TEM micrograph of the 4 h Zn-diffused sample showing (a) the GaInAsP/GaInP interface and a layered  $Zn_3P_2$  precipitate running parallel to the interface, (b) magnified view of the GaInP/ $Zn_3P_2$  interface and lattice image of  $Zn_3P_2$ .

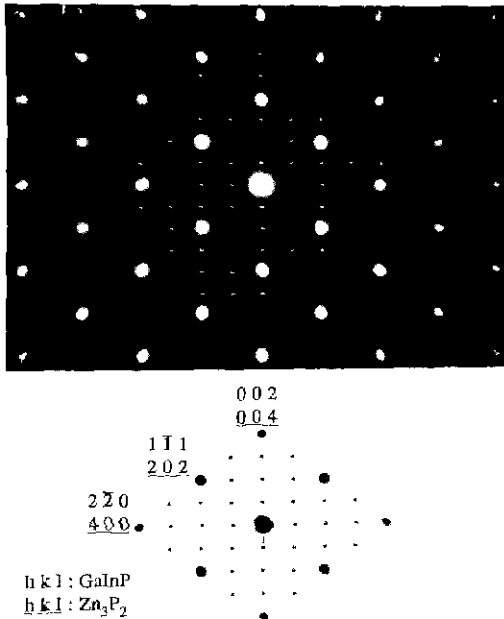


Fig. 6. Selective area diffraction pattern of the  $Ga_{0.5}In_{0.5}P/Zn_3P_2$  interface region of the 4 h Zn-diffused sample showing fcc ( $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ ) and tetragonal ( $Zn_3P_2$ ) lattice spots

$c = 1.138 \pm 0.004$  nm로서 Fig 5(b)의 고분해능 TEM 영상에서 측정된 값에 잘 일치한다. 이 계산 식에서  $\lambda$ 는 가속된 전자의 파장,  $L$ 은 Camera 정수(600 mm로 지정),  $R$ 은 SAD 패턴의 중앙의 점에서 특정  $(hkl)$ 면에 해당하는 점까지의 거리,  $d$ 는 해당  $(hkl)$ 면간의 거리이다. SAD 패턴에서 얻어진 이 격자상수는  $Zn_3P_2$  덩어리 결정의 값에 비해  $\Delta a/a = +1.8\%$ ,  $\Delta c/c = -0.8\%$ 의 편차를 갖고 있다. 이 편차는  $Zn_3P_2$ 층이 인장변형된 GaInP 모상에 적응하여 격자가 비틀려진데서 비롯된 것으로 보인다. Ga, In, P, Zn계에서 열역학적으로 안정한 Zn 관련 화합물로  $Zn_3P_2$  외에  $ZnP_2$ 의 형성이 가능한 것으로 알려져 있으나<sup>16,17)</sup>,  $ZnP_2$ 의 격자구조는 격자상수가  $a = 0.507$  nm,  $c = 1.855$  nm인 정방정이므로<sup>18)</sup> Fig. 6으로 측정된 격자와 거리가 멀다. 따라서 본 시편에서 관찰된 석출물의 상은  $Zn_3P_2$ 인 것으로 판단이 된다.

#### 4. 논 의

##### 4.1. GaInP 모상과 $Zn_3P_2$ 의 결정학적 관계

III-V 화합물과  $Zn_3P_2$  결정의 격자구조를 Fig. 7(a)와 (b)에 비교하였다. III-V 결정은 zincblende형 구조를 갖고 있으며, 이 구조는 Fig. 7(a)와 같이 V족 원소를 fcc 격자

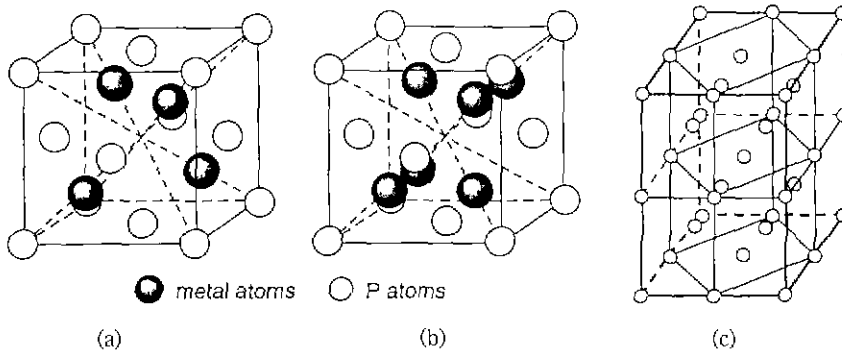


Fig. 7. Comparison of the basic cell structures of (a) the III-V compound and (b) Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. (c) The tetragonal structure representing the P sites of the unit cell of Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, constructed by the  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  arrangement of 4 fcc cells.

점에 두었을 때 8개의 사면체 빈자리 중 4개를 금속(III족) 원소가 의해 점유한다. Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 결정은 780°C 이하의 온도에서 defect fluorite 구조를 갖으며, Fig. 7(b)와 같이, Zn 원자가 8개의 사면체 자리 중 6개를 점유하고 있다. 여기서 나머지 두개의 빈자리는 동일한 체대각선 상에 놓인다. 이 빈 대각선은 4가지 방향으로 배열될 수 있으므로, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>의 단위 격자는, Fig. 7(c)에 나타난 것과 같이, 4개의 fcc 단위 격자를  $a \times b \times c$  방향으로  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  형태로 배열시킨 정방정 격자구조를 이루게 된다<sup>9)</sup>. Fig. 7(c)에는 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 정방정 격자점 중 fcc 골격을 갖는 P원자 자리만 표시되어 있다.

Fig. 6의 SAD 패턴에서 실제로 정방정 격자(Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>)와 fcc(GaInP) 격자가  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  배열로 정합된 것을 보여주고 있다. 즉, 이 SAD 패턴에서 구한 Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P 모양과 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 석출물은 다음과 같은 방향관계를 나타내고 있다.

$$[110]_{Ga_xIn_{1-x}P} // [010]_{Zn_3P_2}$$

$$[001]_{Ga_xIn_{1-x}P} // [001]_{Zn_3P_2}$$

그리고, 앞(3.3절)에서 제시한 바와 같이, Fig. 6의 SAD 패턴에서 두 상에서 나온 역격자점이 일치되는 점으로부터 산출된 각 상의 격자상수는, Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P의 격자상수를 a, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>의 격자상수를 각각 a', c'로 둘 때,  $a' \approx \sqrt{2}a$ ,  $c' \approx 2a$ 의 관계를 갖고 있다. 이러한 결정학적 관계는 Fig. 8에 나타난 Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P와 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>의 stereographic 투영도를 이용하여 다시 확인된다. Fig. 8에서 보면 fcc 격자의 (110) 투영도와  $c'/a' = \sqrt{2}$ 인 정방정 격자의 (010) 투영도를 겹쳐 놓았을 때 서로 중첩되는 면 방향의 위치를 볼 수 있으며, 이로부터 Fig. 6의 SAD 패턴에서 구한 두 상의 방향관계가 확인될 수 있다. 무엇보다도 Fig. 5(b)의

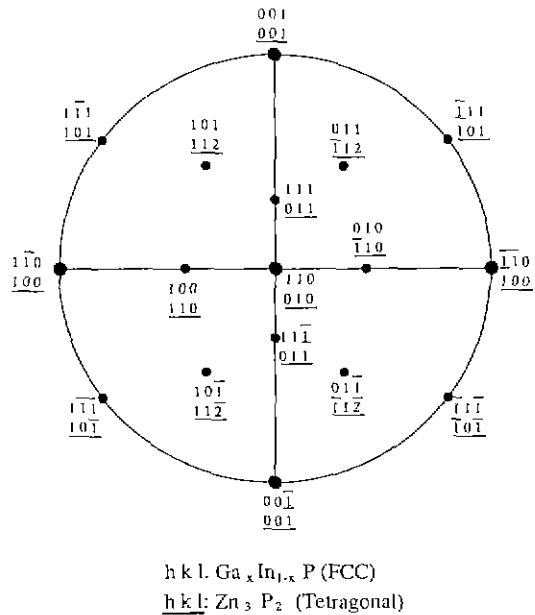


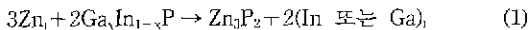
Fig. 8. Superposition of Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P and Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> unit cell projected along [010] direction of Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> and [110] direction of Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P.

고분해능 TEM 격자 영상으로부터, fcc와 정방정의 두 격자가  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 로 정합되었을 때 fcc의 (110)면에서 볼 수 있는 격자배열 구조를 직접 관찰할 수 있다.  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  배열은 오래전 Izotov *et al.*<sup>9)</sup>이 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>의 격자구조를 설명하기 위해서 fcc 격자구조와 비교하여 제시한 것이었으나, 실제로 본 결정계에서 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 결정이 fcc 결정내에서 이러한 관계를 갖으며 생성됨을 확인하였다.

$Zn_3P_2$ 와 정합을 이룰 수 있는  $Ga_xIn_{1-x}P$  합금의 조성은 Vergard 법칙으로부터  $x=0.32$ 이다. 이 값은  $Ga_{0.28}In_{0.72}As_{0.61}P_{0.39}/InP$  계면을 가로질러 Ga와 In의 양이 균일하게 혼합되었을 경우의 조성  $x=0.14$ 보다 훨씬 크다. 그러나 실제 계에서는 총 생성엔탈피를 낮추기 위해  $Ga_xIn_{1-x}P$  쪽에 Ga이 축적되므로<sup>7,12)</sup>  $x=0.32$ 에 가까운 지역이 생성되는 것으로 믿어진다<sup>7)</sup>. 한편,  $Ga_xIn_{1-x}As_{0.61}P_{0.39}$  쪽에 Zn 화합물이 석출될 가능성을 고려하면,  $Zn_3(As_3P_{1-y})_2$  ( $y=0.61$ )상의 석출을 가정할 때  $a'$ 축이 일치하는 조건으로부터 계산한 조성은  $x'=0.38$ 이다. 그러나 GaInAsP 쪽에서는 Ga의 고갈이 일어나므로<sup>7,12)</sup> 확산이 진행될수록  $x' < 0.14$ 로 이동되어 격자정합 조건에서 더욱 벗어나게 된다. 실제로 본 연구의 TEM 관찰에서 GaInAsP 쪽에는  $Zn_3P_2$  화합물의 석출이 관찰되지 않았다. 이 결과로부터 III-V 결정내에  $Zn_3P_2$ (또는  $Zn_3As_2$ ) 화합물의 석출에 있어서 격자의 일치조건이 결정적인 역할을 함을 알 수 있다.

#### 4.2. $Zn_3P_2$ 의 생성 및 성장기구

Fig. 7의 GaInP와  $Zn_3P_2$ 의 결정구조를 토대로  $Zn_3P_2$ 의 석출반응을 논의하도록 한다. 격자정합된 GaInP와  $Zn_3P_2$ 의 P 자리들은 같은 fcc 구조로 되어 있어 완전히 중첩될 수 있다. 따라서 GaInP 결정내에서  $Zn_3P_2$ 의 석출은 P 자리의 이동이 없이 단지 Zn와 In(또는 Ga)원자들만의 치환으로 일어날 수 있다. Zn 확산원으로부터 분해, 증발되어 공급되는 Zn 원자들은 GaInAsP/InP 결정내에서 침입형 상태로 이동되는 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>. 이러한 결정관계와 확산기구를 토대로 했을 때,  $Zn_3P_2$ 의 석출 반응은 다음과 같이 Zn 침입형 원자가 In(또는 Ga) 자리를 치환하여 In(또는 Ga) 침입형 원자를 생성하며 일어나는 것으로 생각할 수 있다.



여기서 첨자  $i$ 는 침입형 원자를 가리킨다. 이 반응은 III-V 결정내에서 Zn의 확산기구로 제안된 kick-out 기구<sup>2-4,12)</sup>에 기초하였으며, 확산기구와 다른 점은 식 (1)의 석출 반응에서는 Zn가 모상에 고용되는 대신에  $Zn_3P_2$  화합물을 생성하는 것이다. Fig. 7(a)와 (b)에서 금속원자 자리를 비교해 보면, 식 (1)에 참여하는  $Zn_i$  원자들 중 반이 In(또는 Ga) 자리와 직접 치환되며, 나머지 반은 침입형 상태에서 P와 결합될 것으로 추측된다<sup>7)</sup>.

식 (1)의 석출반응의 가능성을 열역학적으로 고려해 보도록 한다. 식 (1)에서, 엔트로피의 기여도가 고체결정 ( $Ga_xIn_{1-x}P$ 와  $Zn_3P_2$ )보다 훨씬 큰, 침입형 원자들이 3개

에서 2개로 줄어들므로 엔트로피는 감소하게 된다. 한편,  $Zn_i$ 는 결정 밖의 Zn 증기압과 평형을 이룰 수 있는 농도 이상으로는 공급되지 않을 것이므로  $Zn_i$ 의 파잉에 의해 식 (1)에서 오른쪽 방향으로 반응이 진행될 가능성은 없다. 따라서, Zn 원소가 GaInP의 Ga, In을 대신 해서 P와 결합될 수 있는 것은  $Ga_xIn_{1-x}P$ 와  $Zn_3P_2$ 의 생성 엔탈피의 차이에서 에너지의 이득이 있어야만 할 것이다.  $Zn_3P_2$ 의 생성열(heat of formation)는 298 K에서  $-113$  kcal/mol로 보고되어 있다<sup>17)</sup>. GaP와 InP의 298 K에서 생성열은 각각  $-29.2$ ,  $-18.0$  kcal/mol로 보고되어 있다<sup>18)</sup>. 이 자료로부터,  $Ga_xIn_{1-x}P$  삼원합금의 생성열이 작 이원화합물의 값 사이에 있다고 가정하면, GaInP상에서  $Zn_3P_2$ 로 변할 때 P 원자 1 mole당 27.3 kcal 이상의 많은 생성열이 방출된다. 따라서 이 생성열의 이득이 식 (1)이 일어날 수 있는 근본적인 구동력이 될 것이다. 이와같이 Zn 화합물이 형성되는 구동력이 매우 큼에도 불구하고, InP 결정에서는 Zn 확산시에는 대규모의  $Zn_3P_2$ 의 석출을 관찰한 것이 보고되어 있지 않다. 그 이유는 InP에서  $Zn_3P_2$  석출물의 생성시 격자부정합이 커서 이로 인한 격자변형 에너지에 의해 상변태가 억제되기 때문인 것으로 믿어진다. 격자변형 에너지는 석출물의 크기가 작을수록 부피당 자유에너지 변화에 대한 기여도가 상대적으로 줄어들므로, InP 결정에서도 매우 작은 Zn 화합물 석출핵이 형성될 가능성이 있다. 한편, InP에서 Zn의 전기적 활성율이 매우 낮으며, 특히  $10^{20}/cm^3$  이상의 고농도에서는 10% 정도에 불과한 것으로 알려져 있다<sup>16)</sup>. 이러한 전기적 활성율이 낮은 하나의 원인으로 Zn와 P가 cluster를 이룬 미소한 화합물이 형성되는데에 기인할 가능성도 있다. 가능한 cluster의 한 형태로, 양으로 충전된 침입형  $Zn^{10}$ ,  $Zn^{2+}$ , 하나가 음으로 충전된 치환형 Zn acceptor,  $Zn_5^-$ 와 cluster를 이룬, 즉,  $Zn_3P_2$  분자에 가까운 화합물을 생각할 수 있다. 이 경우 3개의 Zn 원자가 acceptor로 활성화되지 못하게 된다. 이러한 Zn cluster의 형성은 InP 결정에서 Zn의 낮은 전기적 활성화를 설명할 수 있는 새로운 제안이며, 앞에서 지적인 열역학적인 자료와 본 계에서 격자변형이 적은 특수한 환경에서  $Zn_3P_2$ 가 광범위한 생성되는 현상을 볼 때 그 가능성이 심각하게 고려되어야 할 것이다.

Zn 화합물의 상이 핵생성되는 자리는, [110]면을 관찰한 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 적층결함 끝의 등각방향의  $\langle 110 \rangle$  방향을 따라 놓여 있다. 이 적층결함 끝에 있는 부분전위의 유형은, Burgers 벡터가 전위선의 방향과  $30^\circ$  각을 이루는  $30^\circ$ -형의 혼합 전위이다<sup>7)</sup>. 인장 응력하에서 생성된  $30^\circ$  전위 주위의 등각쪽의 {111}면

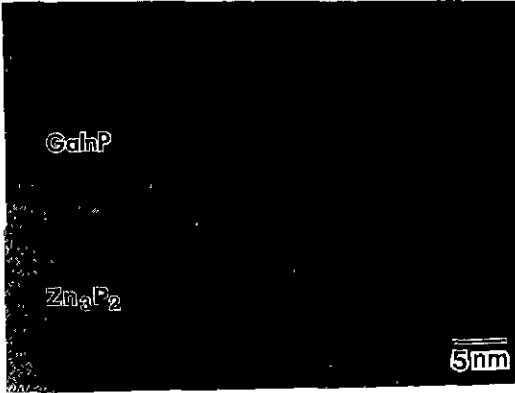


Fig. 9. High-resolution TEM micrograph showing growth front of Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>.

들은 그 반대쪽 뿐 아니라 주위의 온전한 격자에 비해 좁게 적층되어 있다<sup>20)</sup>. 따라서 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 핵의 생성은 이 좁게 적층된, 즉 정상격자보다 압축된, 격자자리를 선호한다고 볼 수 있다. 이러한 경향은, 확산 초기에 Ga이 InP내로 충분히 혼합되어 있지 않아 GaInP의 격자상수가 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>와 정합될 수 있는 상태보다 큰 편에 있게되므로, 격자변형 에너지를 줄이기 위해 격자간격이 좁은 자리를 찾기 때문인 것으로 추측된다. 이 추측은 Hwang *et al.*<sup>21)</sup>이 GaInAs/InP 초격자에서 압축응력으로 생성된 90°-형 부분전위의 주위에서는 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 핵이 예각쪽의 <110> 방향을 따라 형성됨을 관찰한 결과(Ref. 5의 Fig. 1)로부터 뒷받침된다. 90°-형 부분전위에서는 예각방향의 {111} 면이 좁게 적층됨<sup>20)</sup>을 지적한다.

Fig. 3에서 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 핵은 GaInAsP/GaInP 계면에 수직인 방향보다 평행한 방향을 따라 더 길게 자라나 있다. 이러한 경향은 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>가 완전한 층상으로 성장된 선단을 관찰한 Fig. 5(b)의 4시간 확산된 시편에서 명확히 나타나 있다. 이 결과로부터, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 석출물은 (001)면을 따라 2차원적 성장을 하는 것으로 믿어진다. 같은 시편의 다른 계면부분을 관찰한 Fig. 9에서는 GaInP/Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 계면에, 높이가 1~2 정도의 (001)면간 거리를 이루고 있는, 여러 단계의 돌출된 턱이 나타나 있다. 따라서 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> island의 성장은, 일반적인 2차원적 성장기구와 같이, 이 턱에서 Zn 원자들이 계속 달라붙으며 성장이 진행되는 것으로 예상된다. 이러한 2차원적 성장 경향은 GaInP 계면의 고유한 결정학적 특성에 기인하거나, 아니면 (001)면에 수직방향으로는 Ga, In, P의 조성변화가 심하여 격자부정합이 커지기 때문에 성장이 억제되는데에 기인하는 것으로 해석된다.

## 5. 결 론

격자정합된 Ga<sub>0.28</sub>In<sub>0.72</sub>As<sub>0.61</sub>P<sub>0.39</sub>/InP 이종구조에서 Zn 확산시 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 석출물의 핵생성과 성장과정을 고분해능 전자현미경으로 조사하였다. Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>은, Zn 확산으로 Ga-혼합된 InP 영역에서 수백-수천 nm에 이르는 매우 넓은 범위에 걸쳐 모상과 격자정합된 층상으로 석출되는 것을 관찰하였다. 이 대규모의 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 석출은 InP 결정에의 Ga 혼합이 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>와 격자정합될 수 있는 환경을 제공하기 때문인 것으로 해석되었다. Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>의 핵생성은 적층결합의 끝에서 우선적으로 일어났으며, 확산이 진행됨에 따라 (001) GaInAsP/GaInP 계면에 평행되는 방향으로 성장되었다. TEM 회절 패턴에서 fcc 구조의 GaInP 모상이 정방정 구조의 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>와  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  배열형태로 격자정합된 것이 밝혀졌다. GaInP 모상에서 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>로 변환되는 과정으로 P의 위치는 변하지 않고 Zn 침입형이 In과 Ga 원자를 차내거나 fcc 격자의 침입형 자리에 들어가 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 상을 형성하는 모델을 제안하였다.

본 연구의 결과는 InP 합금계 이종구조 소자의 제작을 위한 Zn 확산공정에서 Zn 관련 화합물의 미세조직결함이 심각하게 나타날 수 있음에 주의를 준다. 열역학적으로 InP 합금계에서 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>이 형성될 수 있는 매우 큰 구동력을 갖고 있으며, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 석출물이 모상 반도체에 큰 격자변형이 없이 적용될 수 있는 환경에서는 이 석출물의 발생이 만연할 수 있다.

## 후 기

본 연구의 실험에 도움을 준 한국전자통신연구소의 이종기씨와, 결과에 대한 유익한 조언을 준 Michigan Technology University의 Prof. Jong K. Lee에게 감사드립니다. 본 연구는 한국과학재단과 한국통신의 연구 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. T.P. Pearsall, "GaInAsP Alloy Semiconductors." John Wiley & Sons, New York, p.354 (1982).
2. H.-H. Park, B.K. Kang, E.S. Nam, Y.T. Lee, J.H. Kim, and O'D. Kwon, "Zn Diffusion Enhancement of Interdiffusion in a GaInAsP-InP Heterostructure." *Appl Phys. Lett.*, **55**(17), 1768-1770 (1989).
3. D.G. Deppe and N. Holonyak, Jr., "Atom Diffusion and Impurity-Induced Layer Disordering in Quantum Well III-V Semiconductor-Heterostructures." *J. Appl*



- Phys.*, **64**(12), R93-R113 (1988)
4. D.M. Hwang, S.A. Schwarz, P. Mei, R. Bhat, T. Venkatesan, L. Nazar, and C.L. Schwartz, "Conversion of InP/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As superlattices to Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>/In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As and Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>/Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> Superlattices by Zn Diffusion," *Appl Phys Lett.*, **54**(12), 1160-1162 (1989).
  5. D.M. Hwang, S.A. Schwarz, T.S. Ravi, R. Bhat, and C.Y. Chen, "Strained-Layer Relaxation in fcc Structure via the Generation of Partial Dislocations," *Phys. Rev. Lett.*, **66**(6), 739-742 (1991).
  6. D.M. Hwang, S.A. Schwarz, R. Bhat, C.Y. Chen, and T.S. Ravi, "Cation Diffusion in InP/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As Superlattices: Strain Build-up and Relaxation," *Optical Quantum Electron.*, **23**(7), S829-S846 (1991).
  7. H.-H. Park, K.H. Lee, J.K. Lee, Y.T. Lee, E.-H. Lee, J.Y. Lee, S.-K. Hong, and O'D. Kwon, "Microstructural Degradation During Zn Diffusion in a GaInAsP/InP Heterostructure: Layer Mixing, Misfit Dislocation Generation and Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> Precipitation," *J Appl. Phys.*, **72**(9), 4063-4072 (1992).
  8. H.-H. Park, E.S. Nam, Y.T. Lee, E.-H. Lee, J.Y. Lee, and O'D. Kwon, "Formation of Stacking Faults and Misfit Dislocations During Zn Diffusion in a Ga InAsP/InP Heterostructure," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **20**, 591-596 (1991).
  9. A.D. Izotov, V.P. Sanygin, and V.F. Ponomarev, "Genetic Relation Between Crystal Structures of Polymorphic Modification of Compound of the Type A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>V," *Sov Phys Crystallogr.* **23**(4), 429-431 (1978).
  10. G. Thomas, and M. J. Goringe, "Transmission Electron Microscopy of Materials," John Wiley & Sons, New York (1990).
  11. S.A. Schwarz, P. Mei, T. Venkatesan, R. Bhat, D.M. Hwang, C.L. Schwartz, M. Koza, L. Nazar, and B.J. Skromme, "InGaAs/InP Superlattice Mixing Induced by Zn Diffusion," *Appl. Phys. Lett.*, **53**(12), 1051-1053 (1988).
  12. G.J. van Gurp, W.M. van de Wiggert, G.M. Fontijn, and P.J.A. Thijs, "Zn Diffusion-Enhanced Disordering and Ordering of InGaAsP/InP Quantum Well Structures," *J. Appl. Phys.* **67**(6), 2919-2926 (1990).
  13. P.M.J. Maree, J.C. Barbour, J.F. van der Veen, K.L. Kavanagh, C.W.T. Bulle-Lieuwma, and M.P. Viegars, "Generation of Misfit Dislocations in Semiconductors," *J Appl. Phys.*, **62**(11), 4413-4420 (1987).
  14. D.A. Porter, and K.E. Eastering, "Phase Transformation in Metals and Alloys," Van Nostrand Reinhold, New York (1981).
  15. J.W. Edington, "The Operation and Calibration of the Electron Microscope." Vol. 1, Macmillan, Scotland, p.9 (1974).
  16. B. Tuck, "Atomic Diffusion in III-V Semiconductors," Adam-Hilger, Bristol, p.75 (1988).
  17. O. Kubaschewski and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry," 5th ed., Pergamon, Oxford (1979).
  18. A.U. Sheleg, A.A. Kutas, and N.P. Tekhanovich, "X-Ray Study of Lattice Parameters and Thermal Expansion Coefficients of Zinc Diphosphide over the Range 80 to 320 K," *Phys Stat. Sol. (a)* **58**, pp. K179-K181 (1980).
  19. R.C. Weast, "CRS Handbook of Chemistry and Physics," 65th ed., The Chemical Rubber Co., Boca Raton, p. D-93 (1984)
  20. D. Gerthsen, F.A. Ponce, and G.B. Anderson, "High-Resolution Transmission Electron Microscopy of 60° Dislocations in Si-GaAs," *Philos. Mag. A*, **59**(5), 1045-1058 (1989).