

HRTEM을 이용한 GaAs 기울임입계 구조 연구

조 남 희, C. B. Carter*

인하대학교 무기재료공학과

*Dept. of Chemical Engineering and Materials Science, University of Minnesota

Investigation of GaAs Tilt Grain Boundaries by High-resolution Transmission Electron Microscopy

N.-H. Cho and C. B. Carter*

Department of Ceramic Engineering, Inha University

*Dept. of Chemical Engineering and Materials Science, University of Minnesota,

요 약

Ge bicrystal 기판 위에 OMVPE 기법을 이용하여 GaAs 에피층을 성장시킴으로써 특정한 교차각을 갖는 GaAs 기울임입계를 제조하였다. 또한 (110) Ge 기판 위에 성장된 GaAs 에피층 내의 쌍정들로 부터 $\Sigma=9$ 기울임입계들이 생성되었다. 고분해 투과전자현미경을 이용하여 1차 및 2차 쌍정계면들의 구조적 특징들을 고찰하였다. 입계에서의 결합극성은 특정한 회절조건에서 입계 양쪽의 입자로 부터 기록된 (200) 수렴성 빔 디스크 내의 HOLZ 선 콘트라스트를 응용하여 파악하였으며, 원자컬럼이나 채널 등과 상관된 구조상 콘트라스트 양태를 동일한 사진 내의 1차 쌍정계면 거울면의 콘트라스트로 부터 파악하였다. $\Sigma=9$, $(\bar{1}1\bar{5})/(1\bar{1}\bar{1})$ [110] 기울임입계는 5-6-7-모서리 링으로 구성된 단위구조를 나타내며, 입계 양쪽에 놓인 입자들은 입계에서 anti-site type cross-boundary bonding의 분율이 최소화되도록 배향되어 있다.

Abstract

GaAs tilt grain boundaries were prepared by growing GaAs epilayers on Ge bicrystals by an organo-metallic vapor phase epitaxy (OMVPE) method. $\Sigma=9$ tilt grain boundaries were produced when two different first-order twin boundaries interacted with one another in GaAs epilayers. Structural investigations were performed for the coherent and second-order twin boundaries of GaAs by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Polarities of cross-boundary bondings were determined from the high-order Laue zone (HOLZ) lines in the {200} convergent beam disks: these were recorded from the two grains on either side of the boundaries, respectively, at particular diffraction conditions.

The contrast behavior of atomic columns and channels in the HRTEM structural images obtained experimentally in this study was understood from the contrast of coherent twin boundary planes in the same micrograph. The structural unit of $\Sigma=9$, $(\bar{1}1\bar{5})/(1\bar{1}\bar{1})$ [110] tilt grain boundaries consisted of 5-, 6-, and 7-member rings, resulting in less number of anti-site cross-boundary bondings than that of the alternative configuration.

1. 서론

다이아몬드 구조를 갖는 Si 이나 Ge과 같은 물질에서 $\Sigma=3^n$ 교차각에 해당하는 입계구조에 대한 실험적 고찰들은 비교적 많이 수행되어 왔다.¹⁻³⁾ 이는 이들 물질이 전자산업에서 유용하게 이용될 뿐만 아니라 초크랄스키법등을 이용하여 특정한 입계의 제조가 어렵지 않다는 사실에 크게 기인한다. 한편 zinc-blende 구조를 갖는 III-V 화합물 입계구조를 다이아몬드 구조를 갖는 물질에서 상관되는 입계와 비교분석하는 것은, 이들이 각각 극성 및 비극성결합을 갖기 때문에, 계면학분야 및 반도체응용면에서 매우 흥미로운 관심을 모으는 분야이다. 그러나 이들 화합물의 계면연구는 입계제조의 어려움 때문에 주로 이론적 고찰에 치우쳐 있었다. 한편 최근에 MBE (molecular-beam epitaxy) 또는 MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition) 기법들에 의한 III-V, II-VI 화합물의 박막성장기법의 발달에 따라서 특정한 기판 위에 양질의 에피층을 성장시킬 수 있게 되었으며, 이를 이용한 화합물반도체의 입계제조가 보고되고 있다.^{4,5)}

상호간에 특정한 교차각을 갖는 두 입자(grain)가 접할때 입계가 생성되며, 이 입계들은 대부분 잘 정의된 일정한 결정면에 평행하게 놓이게 된다. 이러한 면들은, CSL (coincidence site lattice) model에 의하면,⁶⁾ 입계를 경계로하여 놓인 입자들의 격자가 주어진 교차각 조건에서 중첩되었을때 높은 밀도의 격자일치점을 갖는 결정면에 해당된다. 임의로 배향된 입계는 일정한 결정면에 평행하게 놓이게 되는데⁶⁻⁸⁾ 이는 격자이동과 원자이완(atomic relaxation) 등과 함께 입계의 구조를 결정하는 주요한 인자로 간주된다.

Kohn 과 Hornstra 등은 CSL 모델 및 다이아몬드가

갖는 공유결합의 방향성들을 고려하여 다이아몬드 구조를 갖는 물질의 $\Sigma=3$ 과 $\Sigma=9$ 의 입계구조모델을 제안하였다.^{9,10)} 이들 모델에 의하면 일정한 지그-재그 형태 또는 대칭적인 삼각형 형태등을 갖는 단위원자배열들로 구성된 입계면이 특정한 결정면에 평행하게 놓이게 된다. zinc-blende 구조를 갖는 물질에서는 다이아몬드 구조를 갖는 물질의 입계에 대하여 두가지 유형의 구조가 존재할 수 있다.¹¹⁾ 즉 한 격자점에 놓인 두 종류 원소의 상호위치가 바뀔에 의하여 입계에서의 원자분포도 함께 변하게 된다. 입계에서 정상적인 Ga-As 결합이 아닌 anti-site bonding(Ga-Ga 또는 As-As 결합)이 생성될 수 있으며, 이는 결합단절, 결합각 또는 결합길이 변형등과 함께 극성반도체 물질 입계의 구조를 결정하는 주요한 인자로 여겨진다.

본 연구에서는 GaAs 기음입계의 구조특성을 고찰하기 위해서 특정한 GaAs 입계를 Ge bicrystal 기판 위에 OMVPE 기법을 이용하여 GaAs 에피층을 성장시켜 제조하였다. 이 입계들을 고분해 투과전자현미경을 이용하여 고찰하였으며, 특히 입계에서의 원자배열을 규명하여 결합극성을 갖는 III-V 화합물반도체 입계구조 특성을 파악하고자 하였다.

HRTEM을 이용한 입계관측에서, Ga과 As의 원자번호 차이가 작으므로 이들 컬럼 콘트라스트들을 상호간에 분별할 수 있는 작동조건을 HRTEM 실험시 적용하는 것은 매우 제한적이다. 따라서 본 연구에서는 입자내의 결합극성은 (200) 회절빔과 HOLZ 회절빔과의 dynamical coupling 효과를 이용하여 판별하였으며,¹²⁾ 입계 및 입계 근처에서의 원자컬럼 판별은 입자내의 결합극성에 기초하여 수행하였다.

일정한 원자포텐셜 분포에 대한 HRTEM 구조상은 현미경의 작동조건 및 시편의 상태에 따라서 다양한 콘트라스트를 보이며, 이들로 부터 시편이 갖는 구조를

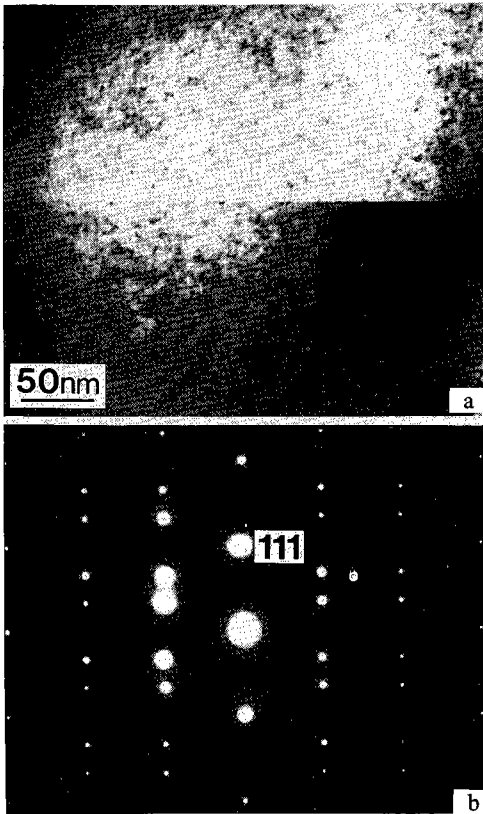


Fig. 1 Bright-field image and associated diffraction pattern of a $\Sigma=3$, $[110]$ tilt grain boundary.

파악하는 것은 전산모사 및 상처리등의 여러 작업들을 요구하게 된다.^{13,14)} 본 실험에서 GaAs 입계제조시 (110) Ge 기판위에 GaAs 에피층을 성장시켰으며, 이때 생성되는 쌍정은 쌍정계면 거울면을 포함하게 된다. 본 연구에서는 이 입계가 기록된 고분해 투과전자현미경 상에서 나타내는 콘트라스트로 부터, 해당되는 사진이 기록되는 조건하에서, 원자컬럼 및 채널등의 콘트라스트와의 상관관계를 파악하는 데 응용하였다.

2. 실험 방법

초크랄스키법에 의하여 제조된 특정한 Ge bicrystal 을 입계와 수직이 되는 면에 평행하도록 절단하여 절단면을 기상증착에 적합하도록 기계적 화학적연마를 하였다. OMVPE 기법을 이용하여 기판 위에 약 1 micrometer 두께의 GaAs 에피층을 생성시켰다. 이 과

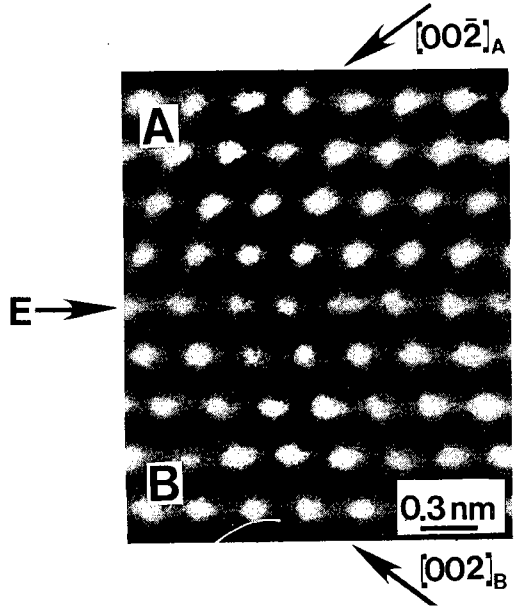


Fig. 2 High-resolution image of a coherent twin boundary. A mirror plane is seen along the line indicated by arrow E. Bright spots are arrayed along this plane.

정에서 기판이 갖는 교차각이 에피층에 재생되었으며, 특히 본 실험에서는 $\Sigma=3$ $\langle 110 \rangle$ GaAs bicrystal을 제조하였다. TEM 시편은 3mm 직경을 갖는 원판을 원형절단기를 이용하여 만든후 Ge 기판 부분을 기계적으로 갈아내었으며, ion-miller 내에서 4kV Ar+ 이온을 이용하여 입계가 놓인 부분을 얇게하여 전자빔이 투과할 수 있게 하였다. 입계구조는 JEOL 4000EX 와 JEOL 200CX 투과전자현미경을 이용하여 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. $\Sigma=3$ 쌍정계면

$\Sigma=3$ $\{111\}_A/\{111\}_B$ 입계로 부터 얻은 상과 이에 상관된 회절패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 회절패턴으로부터 입계 양쪽에 놓인 입자 A와 B의 교차각이 70.5° 이며 입계면은 $\{111\}$ 결정면에 평행하게 놓여 있음을 알 수 있다. 같은 영역으로 부터 기록된 고분해 투과전자현미경 상이 Fig. 2에 보인다. 화살표 E가 가르키는 면이 거울면이며 이를 경계로하여 밝은 점들이 대칭적

으로 놓여있다. 입계면(거울면) 및 {111} 격자면에서 관측되는 콘트라스트로 부터 밝은 점은 zinc-blende 구조의 <110> 투영분포에서 6-모서리 링으로 구성된 채널에 해당되며 이들로 둘러싸인 마름모형태의 어두운 부분은 약 0.15nm 떨어진 Ga-As 원자쌍으로 간주된다.

Fig. 3은 입자 A 및 B에서 얻어진 (002) 수렴성 빔

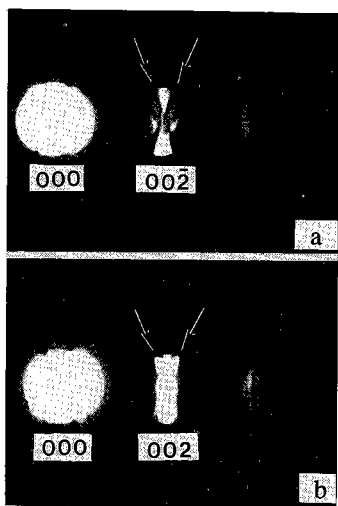


Fig. 3 HOLZ lines in $(00\bar{2})_A$ and $(002)_B$ convergent beam disks in grain A and grain B.

디스크 내의 HOLZ 선의 콘트라스트를 보여주고 있다. 이들은 입자 A와 B의 $[00\bar{2}]_A$ 및 $[002]_B$ 방향에서 기록되었으며, 이는 <110> GaAs 투영분포에서 0.15nm 떨어진 Ga 컬럼과 As 컬럼으로 구성된 한 컬럼쌍 내에서 상대적 컬럼위치를 나타내고 있다.¹²⁾ $(00\bar{2})_A$ 내의 HOLZ 선과 $(002)_B$ 내의 HOLZ 선의 콘트라스트는 각각 어둡게, 그리고 밝게 나타나고 있다. 즉 $(00\bar{2})_A$ 와 $(002)_B$ 방향의 Ga-As 컬럼쌍 내의 상호위치는 A와 B 입자내에서 서로 다르게 나타나며, 따라서 쌍정계면 거울면에서의 원자배열은 Fig. 4(b)의 형태를 가질것으로 여겨진다. 입계를 경계로 하는 두 입자들은 <110> 축을 중심으로 $70.5^\circ + 180^\circ$ 의 회전교차각을 가짐을 알 수 있다. 한편 입계면에서 대칭적인 육각형의 투영포텐셜이 존재하며 cross-boundary 결합은 anti-site 결합이 아닌 정상적인 결합형태(normal bonding type) 이다. 입계면에서 관측되는 결합형태는 결합길이 및 각도등에서 정상결합과 일치할 것으로 간주되며, 결과적으로 입계를 경계로 하는 두 입자들로부터 격자 이동이나 원자이완 등은 관측되지 않았다.

3-2. $\Sigma=9$ 기울임 입계

Fig. 5에서 SK와 JK를 따라서 $\Sigma=3$ 쌍정계면이 관

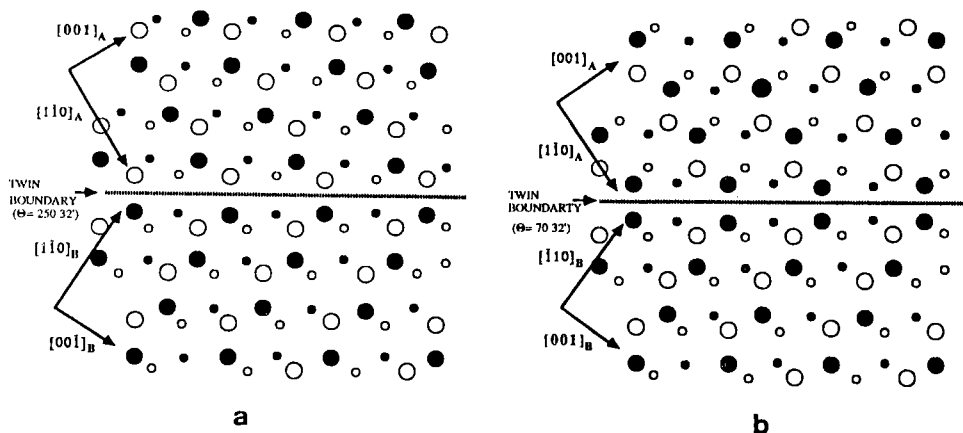


Fig. 4 Two different [110] projections of atomic arrangements corresponding to a coherent twin boundary in GaAs. (a) One grain is rotated with respect to the other by $180^\circ + 70.5^\circ$; bondings across the boundary are normal. (b) One grain is rotated with respect to the other by 70.5° ; bondings across the boundary are anti-site bondings.

측된다. 이 그림의 (111) 격자면에 해당하는 상콘트라스트로부터 입자 B는 입자 C에 대하여 <110>축을 중심으로 38.9° 회전되어 있음을 보인다. 이 교차조건은 두 개의 면심입방(fcc) 격자간에 $\Sigma=9$ 에 상관되는 초격자를 생성시키는 조건을 만족시키게 되며, 따라서 KL은 $\Sigma=9, (2\bar{2}\bar{1})_B / (2\bar{2}\bar{1})_C$ [110] 기울임 입계에 해당된다. 밝은 점들이 쌍정계면 거울면 JK와 SK에 놓여 있으며, 이는 이 상이 기록될 때의 시편 및 현미경 작동조건에서 6-모서리 링의 채널이 밝은 점으로 나타남을 보인다.

Fig. 6에서 입자 B와 입자 C의 {111} 격자면 콘트라스트는 이들 입자들 사이에 놓인 입계가 $\Sigma=9$ 에 해당됨을 보이며, 이는 두 개의 $\Sigma=3$ 쌍정계면 SK와 JK가 K에서 서로 만나서 하나의 $\Sigma=9$ 입계를 생성함을 보인다. 이 제3의 입계 KR은 특정한 결정면에 평행하도록 facet 현상을 국부적으로 보이고 있다. LM과 QR을 따라서 $(1\bar{1}5)_B / (1\bar{1}1)_C$ 의 면에 평행하게 facet되어 있으며 N과 Q에서 두개의 $\Sigma=3$ 기울임 입계로 분리되며 1 nm 내외의 $\Sigma=3$ 쌍정계면이 QU과 PQ에서 관측되고 있다.

Fig. 7은 $\Sigma=9, (\bar{1}\bar{1}\bar{5}) / (1\bar{1}\bar{1})$ [110] 기울임 입계의 원자구조를 보여주고 있다. $\Sigma=3$ 쌍정계면의 거울면이 Fig. 4(b)의 구조를 나타내므로, 입자 B와 입자 C의 상호 교차각관계는 한 입자가 다른 입자에 대하여 <110> 축을 중심으로 38.9° 회전시켜 생성된 결과와 일치한다. 기록된 고분해상에서 채널부분이 밝은 점으로 나타난다는 사실과 입자 내의 결합극성에 관한 실험결과들을 바탕으로 고분해 투과전자현미경 사진에 각 원자컬럼을 중첩하면 Fig. 7b와 같은 원자배열이 입계에 존재함을 알 수 있다. 이 원자구조 모델에서 검은 원과 밝은 원은 각각 서로 다른 종류의 원자를 표시하며 원의 크고 작음은 빔 방향에 평행한 서로다른 두 위치를 나타낸다. 즉 $\Sigma=9, (\bar{1}\bar{1}\bar{5}) / (1\bar{1}\bar{1})$ [110] 기울임 입계는 화살표로 표시된 6-5-7-모서리 링으로 된 단위구조가 반복되어 나타나며 전체 cross-boundary 결합 갯수의 1/3에 해당하는 결합이 anti-site 유형임을 알 수 있다. 이 입계에서 존재하는 cross-boundary 결합의 일부는, $\Sigma=3, \{111\} / \{111\}$ 쌍정계면의 원자구조와는 달리, 정상적인 결합길이로 부터 일정량 이탈이 되어 있으리라 간주된다. 이는 anti-site 결합의 존재와 함께 입계의 원자구조에 큰 영향을 미치

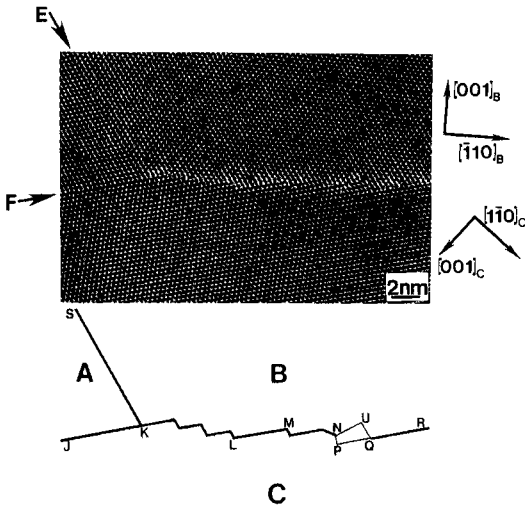


Fig. 5 High-resolution image of a $\Sigma=9, [110]$ tilt grain boundary where two coherent $\Sigma=3$ twin boundaries combine to produce a $\Sigma=9$ boundary. A $\Sigma=9, (2\bar{2}\bar{1})_B / (2\bar{2}\bar{1})_C$ boundary is observed at KL.

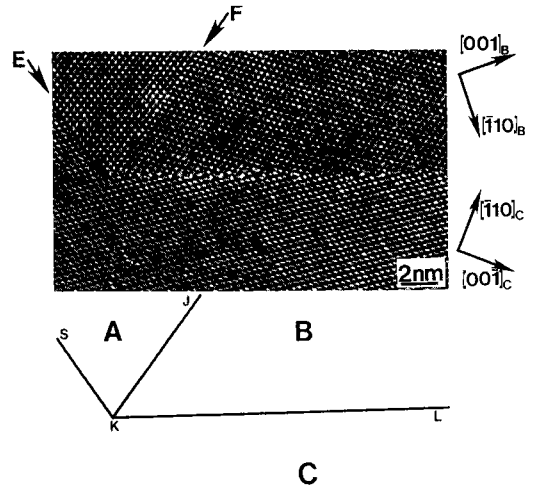


Fig. 6 High-resolution image of a $\Sigma=9, [110]$ tilt grain boundary. Two coherent twin boundaries (SK and JK) interact with one another to produce a third boundary at K.

리라 여겨진다.

4. 결론

고분해 투과전자현미경을 이용하여 $\Sigma=3$ 및 $\Sigma=9$ GaAs 기울임입계의 구조적 특성을 고찰하였다.

$\Sigma=3$ GaAs 쌍정에서 입계에 접한 두 입자들 간의 교차각은 $\langle 110 \rangle$ 축을 중심으로 250.5° 의 각도에 해당되며, 따라서 거울면에서의 cross-boundary 결합은 정상적인 Ga-As 결합을 나타내었다.

$\Sigma=9$ GaAs 기울임입계에서 입계에 접한 두 입자들 간의 교차각은 $\langle 110 \rangle$ 축을 중심으로 38.5° 의 각도에 해당된다. $\Sigma=3$ 기울임입계들의 상호작용에 의해 발생한 $\Sigma=9$ 입계는 $(2\bar{2}\bar{1})/(\bar{2}\bar{2}\bar{1})$ 및 $(\bar{1}\bar{1}\bar{5})/(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 등의 특정한 결정면에 평행하게 놓여있다. 이들은 $\Sigma=9$ 교차각에서 매우 높은 CSL 면밀도를 나타내는 면에 해당된다. 한편 $\Sigma=9$ 입계는 2-3nm 크기를 갖는 미세

한 $\Sigma=3$ facet들로 구성되는데, 이는 국부적인 입계 안정화에 기여하는 것으로 여겨진다.

$\Sigma=9$ $(\bar{1}\bar{1}\bar{5})/(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ [110] 기울임입계의 원자구조를 제안하였다. 이는 6-, 5-, 그리고 7-모서리 링으로 구성된 단위구조가 연속적으로 반복되며, 끊어진 결합(dangling bonding)은 입계에서 존재하지 않은 것으로 여겨진다. 또한 전체 cross-boundary 결합 가운데 anti-site 유형은 관측된 교차각에서, 한 입자의 결합 극성을 변화시킬 경우와 비교하여, 상대적으로 작았다.

References

1. C. D'Anterocches, and A. Bourret, *Phil. Mag.*, A49(6), 783 (1984).
2. M.D. Vaudin, B. Cunningham, and D.G. Ast, *Script. Metall.*, 17, 191 (1983).
3. Z. Elgat, Ph.D. thesis, Cornell University, 1985.
4. J.P. Salerno, B.W. McClelland, P. Vohl, J.C.C. Fan, W. Macropoulos, and C.O. Bozler, in "Grain Boundaries in Semiconductors," p77, Edited by H.J. Leamy, G.E. Pike, and C.H. Seager, North-Holland, 1982.
5. N.-H. Cho, C.B. Carter, Z. Elgat, and D.K. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, 49(1), 29 (1986).
6. M.L. Kronberg, and F.H. Wilson, *Trans. AIME*, 185, 501 (1949).
7. D.G. Brandon, *Acta Metall.*, 14, 1479 (1966).
8. W. Bollmann, *Phil. Mag.*, 16, 363 (1967).
9. J.A. Kohn, *Am. Miner.*, 43, 263 (1958).
10. J. Hornstra, *Physica*, 25, 409 (1959).
11. D.B. Holt, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1353 (1962).
12. J. Taftø, and J.C. Spence, *J. Appl. Cryst.*, 15, 60 (1982).
13. J.C.H. Spence, M.A. O'Keefe, and H. Kolar, *Optik*, 49(3), 307 (1977).
14. R.W. Glaisher, and A.E.C. Spargo, *Ultramicroscopy*, 18, 323 (1985).

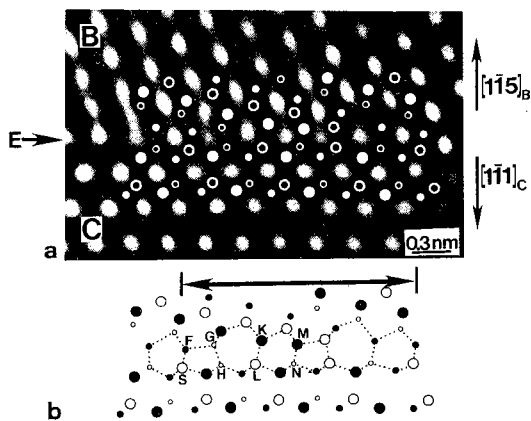


Fig. 7 (a) Atomic sites are superimposed on dark spots. Polarities in grains A and B were determined by a CBED (convergent-beam electron diffraction) technique. The boundary plane is indicated by arrow E. (b) The structural unit of this boundary is seen in the area indicated by an arrow between two bars. An anti-site bonding is present between atomic sites G and H.