

## MBE로 성장시킨 4원계 ZnMgSSe/GaAs 에피층의 미세구조 관찰

이확주 · 류 현 · 박해성 · 김태일

### Microstructural Observations on Quaternary ZnMgSSe/GaAs Epilayer Grown by MBE

Hwack Joo Lee, Hyun Ryu, Hae Sung Park\* and Tae il Kim\*  
(Received September 13, 1995)

#### ABSTRACT

High resolution transmission electron microscopic observations on quaternary  $Zn_{1-x}Mg_xS_yS_{1-y}$  ( $x=0.13$ ,  $y=0.16$ ) on (001) GaAs substrate grown up to  $1.2\mu m$  with 20nm ZnSe buffer layer at  $300^\circ C$  by RIBER MBE system which has a single growth chamber were investigated by HRTEM working at 300kV with point resolution of 0.18nm. The ZnSe buffer layer maintains the coherency with the GaAs substrate. The stacking faults had begun at ZnSe buffer/ $Zn_{1-x}Mg_xS_yS_{1-y}$  interface, whose length and spacing became larger than 60nm and wider than 40nm, respectively. The inverse triangular stacking fault was bounded by stacking faults which were formed on {111} planes with different variants. There exists rare stacking faults inside the triangular defect. The epilayer surrounded by the straight stacking faults, which had formed in the same direction, became the columnar structure.

**Key words:** Quaternary, active layer, planar defect, molecular beam epitaxy, high resolution TEM image.

#### 서 론

청록색 II/VI 반도체 레이저는 Haase 등(1991)에 의해 분리된 가둠 이중접합구조(separate confinement heterostructure)로 처음으로 제작되었다. 이 구조는  $ZnS_{0.06}Se_{0.94}$ 를 클래딩(cladding) 층으로 ZnSe를 웨이브

가이드 층으로, 그리고  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}Se$ 를 양자우물 활성화 층으로 구성하였다. 이 구조는 상온에서는 펄스로 그리고 저온에서는 연속파로 작동되었다. 그러나 GaAs 기판과 모든 층이 pseudomorphic으로 성장할 수 없는 단점을 갖고 있다. Pseudomorphic 층은 분리된 가둠을 하지 않고 ZnSe 가이드 층을 생략하므로써 만들 수 있으나 광학

한국 표준과학연구원 미세조직연구그룹, \*삼성종합기술원 광반도체 연구실  
Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon, Korea 305-606  
\*Samsung Advanced Institute of Technology, Suwon, Korea, 440-600

적인 가둠의 감소를 보충하기 위하여 여분의 양자 우물을 첨가하여야 한다. 이로 인하여 문턱 전류밀도가 증가한다. 또한 여분의 양자우물의 첨가로 인하여 얻어지는 광학적 가둠은 제한된다. 왜냐하면,  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}Se$ 와  $Zn_{0.96}Se_{0.04}$ 사이의 큰 격자 불일치(약 15%)는  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}Se$ 의 전체 두께를 제한하기 때문이다. 클래딩과 웨이브 가이드 층을  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 로 대체하는 것은 모든 층을 격자일치를 시켜주는 것 이외에 클래딩과 웨이브 가이드 층의 밴드 갭을 증가시킨다. 따라서 활성화 영역의 band gap도 증가하여 더 짧은 파장에서 레이저가 발생할 수 있게 된다(Gaines et al., 1993). MBE로  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 결정의 성장은 Okuyama 등(1991)에 의하여 처음으로 시도 되었다.

그러나 사원계  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 는 성장층에 많은 결함을 형성하여 제작이 어려운 것으로 보고 되고 있다(Petruzzello et al., 1994). 본 연구는 보다 좋은 ZnMgSSe 에피층의 성장을 위하여(001) GaAs 기판 위에 ZnMgSSe를 MBE로 성장시키고 미세구조에 관한 특성을 고분해능 TEM으로 관찰하였다.

## 재료 및 방법

$Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 에피층은 Zn, Se, ZnS 그리고 Mg를 장착시킨 한개의 성장 챔버를 갖고 있는 RIBER MBE 시스템을 이용하여 GaAs(001) 기판 위에 성장시켰다. 기판 GaAs는 성장 직전에 550°C에서 in-situ로 가열하여 산화층을 제거하는 열적청정 작업을 수행하였다. 성장온도는 300°C이고, 양질의 에피층 형성을 얻기 위하여 성장 초기에 ZnSe 에피층을 20nm 두께로 버퍼층을 키운 후, 4원계 ZnMgSSe 에피층을 성장시켰다. 성장 속도는 220Å/min으로 1.2μm까지 성장시켰다. 성장시의 Zn, Se, ZnS와 Mg의 증기압은 각각  $1.0 \times 10^{-6}$ ,  $2.5 \times 10^{-6}$ ,  $1.9 \times 10^{-6}$ 와  $5.1 \times 10^{-6}$  torr를 유지하여 황의 조성을 16 at.%, Mg가 13 at.%를 목표치로 성장시켰다.

TEM 관찰을 위한 단면시편은 100μm이하로 기계적 연마를 한 후 한 측면을 딥플링하여 1~2μm 두께로 한 후 이온 밀링하였다. 이온 밀링에 의한 손상을 적게하기 위하여 가속 전압은 4kV로 하였다. 고분해능 TEM 조직 관찰은 300kV에서 작동되는 H9000NAR을 사용하였으

며 분해능은 0.18nm이다. 고분해능 TEM 관찰은 특별한 언급이 없는 한 [110] zone axis에서 관찰하였다.

## 결 과

그림 1은 저배율의 ZnMgSSe:GaAs 단면 TEM 사진이다. ZnMgSSe 층은 시료 전반에 걸쳐 불규칙한 형태로 성장되어 있다. 많은 결합으로 구성되어 있는 부분(백색 화살표)과 역삼각형 결합으로 주위와 분리되어 비교적 결합이 적은 부분(검은색 화살표)이 존재하고, 표면까지 길게 발전된 적층결합으로 인하여 수직상(columnar) 형태의 미세구조를 보인다. 역삼각형 형태의 결합은 경계가 두가지 <111>방향의 적층결합으로 구성되어 있고 내부에 계면과 수직인 <001>방향으로 형성된 결합도 보인다. 수직상을 이루는 일부 지역은 작은 크기의 심한 콘트라스트의 줄무늬를 보여주고 있다.

그림 2는 ZnMgSSe/ZnSe/GaAs 계면을 나타내는 고분해능 TEM 사진이다. ZnSe/GaAs 계면에서의 격자 연결은 잘 이루어져 있고(화살표로 표시) 전위의 형성도 발견되지 않는다. 이는 ZnSe 버퍼층이 기판과 정합을 이루며 성장하였음을 보여준다. 계면에서 좀 떨어진 거리, 짧게는 2nm, 길게는 10nm, 즉 버퍼층과 ZnMgSSe 계면에서 적층결합과 트와레 줄무늬가 나타난다. 본 관찰에서는 버퍼층과 ZnMgSSe를 구별할 만한 뚜렷한 경계나 콘트라스트 효과에 의한 구별을 할 수가 없었다. 단지 성장 속도와 flux 조절로 두께가 100Å으로 짐작할 수 밖에 없다. 적층결합은 버퍼층이 어느 정도 성장한 후 생성되었거나 또는 4원계 성장시 형성되어 아래 부분으로 침투되었을 가능성도 있다. 후자의 경우는 기판과 버퍼층의 misfit이 0.27%로 아주 작으므로 임계두께는 약 1,500Å으로 추측할 수 있기 때문이다(Guha et al., 1992). 그러나, 이 시스템에서 적층결합의 형성은 성장조건에 아주 예민하게 반응하므로 두가지 가능성 모두를 배제할 수 없다.

그림 3은 ZnMgSSe 상층부의 역삼각형 형태로 성장한 결정으로, {111} 면에 생성된 적층결합으로 둘러싸여 있다. 삼각형의 내부에는 작은 크기의 적층결합은 보이지 않고 계면과 수직인 <001>방향에 가깝게 비교적 큰 크기의 콘트라스트 차를 보이는 피가 형성되어 있다. Ernst와 Pirouz(1989)의 분석에의하면, 2차 쌍정은

{111} 평면이(001) 면과 55°을 이루므로 여기에 70°의 쌍정회전을 시키면, 15°와 85°의 facet를 이룬다고 하였다. 따라서 이 콘트라스트는 2차 쌍정에 의한 것으로 추측된다.

그림 4는 수지상형태를 보이는 부분의 미세조직을 나타내며, 생성된 적층결함은 간격이 약 40nm로 비교적 넓고 길이 또한 약 60nm 이상 긴 것이 특징이다. 이웃한 수지상간의 경계는 적층결함으로 형성되어 있다. 그림 5는 또 다른 부분의 ZnMgSSe/GaAs 계면을 나타내는 것으로 <111>방향으로 국부적으로 심한 콘트라스트 차이를 4 개의 주기를 이루는 줄무늬를 보여준다. 이는 탄성변형에 의한 효과로, Mg와 S가 국부적으로 화학 조성 불균일을 이루어 탄성변형 효과를 증대시켜 강한 콘트라스트를 보이는 것으로 사료된다.

## 고 찰

현재로서는 이 시스템에서 적층결함이 생겨나는 원인이 자세히 알려져 있지는 않다. 그러나, II-VI 화합물은 적층결함 에너지(stacking fault energy)가 III-V 화합물의 그것에 비하여 작기 때문에 planar defect를 형성하기가 쉬워 넓은 범위에 걸쳐 미세 조직에 나타난다(Brown *et al.*, 1994). 이는 II족 금속원자들에 의한 이온결합 성질을 띄고 있기 때문이다. 이들 적층결함들은 vacancy등이 많이 함유된 결함들이다. 이는 잘 알려져 있지 않은 이유에서 용이하게 형성되어 surface 에너지가 많이 존재하는 준안정(metastable) 상태를 이루고 있는 것으로 사료된다.

저자들이 연구한 바에 의하면(Lee 등, 1995), 2원계, 3 원계에서 형성된 적층결함과 본실험의 4원계에서 형성된 적층결함의 기하학적 모양이 다름을 발견하였다. 2원계 및 3원계에서는 길이가 짧고 촘촘하게 형성되어 있는 반면, 4원계에서는 길게 그리고 큰 간격으로 형성되어 있음을 알 수 있다. 이는 제4의 원소 Mg의 첨가에 의한 화학 특성의 변화에 기인한다고 생각된다. Mg원소는 hcp 구조를 갖고있어 fcc 원소에 비하여 적층결함을 적게 만드는 원소에 속한다. 따라서 4원계에서 Mg는 적층결함의 핵생성을 억제하는 역할을 하여 기존재하는 적층결함이 크게 성장하기가 용이한 것으로 추측된다. 길게 성장한 부채꼴 모양의 결함이 관찰되는 것도 이러한

이유 때문이라고 설명할 수 있지만, 아직까지 이에 대한 자세한 이론적 규명은 알려져 있지않으므로 이에 대한 연구가 좀 더 필요하다.

지금까지의 미세구조의 관찰에 의하면, 양질의 에피층이 얻어졌다고 할 수 없다. 이는 성장에 관련된 모든 조건이 최적화 되지 못했음을 나타낸다고 생각할 수 있다. 최적 성장조건을 도출하기 위해서는 외부적인 거시적 파라미터 즉, 기판온도, 증착속도(포화도), 조성, 그리고 성장시간 등과 내부적 미시적인 파라미터, 즉, 결함(bonding), misfit, 두께 등에 대한 영향 등을 고려한 최적 성장조건 도출을 위한 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

## 요 약

지금까지의 실험결과에서 다음과 같은 요약할 수 있다.

1) 사원계  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySi_{1-y}$  ( $x=0.13$ ,  $y=0.16$ ) 에피층은 다소 불규칙한 성장을 나타내어 역삼각형의 결함과 길고 직선인 적층결함으로 형성된 수지상 형태가 발견되었다.

2) 역삼각형 결함은 {111}면에 형성된 적층결함으로 둘러싸여 있고 내부에는 결함이 없으나 계면과 수직인 방향인 <001>방향으로 콘트라스트 차이를 이루는 밴드가 형성되었다.

3) 기판과 정합을 이루고 있고 결함이 없는 ZnSe 버퍼 층이 관찰되었으며 결함 및 그와테 줄무늬는 버퍼층과 4원계 에피층과의 계면에서 형성된다.

4) 4원계 에피층에 형성된 적층결함은 Mg 원소의 효과로 길이가 60nm 이상 폭이 40nm 이상의 넓은 간격을 이루고 있다.

5) 긴 적층결함으로 둘러싸인 수지상 구조에는 국부적으로 주기를 이루며 강한 콘트라스트 차이를 나타내는 줄무늬가 관찰되는데, 이는 Mg 및 S의 국부적인 화학적 조성차이에 기인한 탄성 변형 효과로 생각된다.

## 참 고 문 헌

- Brown, P.D., Y.Y. Loginov, J.T. Mullins, K. Durose, A.W. Brinkman, C.J. Humphreys,

1994.  
Transmission electron microscopy investigations of II-VI/GaAs heterostructures, *J. Crystal Growth*, 138, 538-544
- Ernst F. and P. Pirouz, 1989, The formation mechanism of planar defects in compound semiconductors grown epitaxially on {100} silicon substrates, *J. Mater. Res.*, 4, 834-842
- Gaines, J.M., R.R. Drenten, K.W. Haberern, T. Marshall, P. Mensz and J. Petruzzello, 1993. Blue-green injection lasers containing pseudomorphic  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$  cladding layers and operating up to 394 K., *Appl. Phys. Lett.* 62(20), 2462-2464
- Guha S., M. Munekata, F.K. LeGoues, and L.L. Chang, 1992. Growth mode and dislocation distribution in ZnSe/GaAs(100). *Applied Physics Lett.*, 60, 3220-3222
- Haase, M.A., J. Qiu, J.M. DePuydt, and H. Cheng. 1991. Blue-green laser diodes. *Appl. Phys. Lett.* 59(11), 1272-1274
- Itoh, S., H. Okuyama, S. Matsumoto, N. Nakayama, T. Ohata, T. Miyajima, A. Ishibashi and K. Akimoto. 1993. Room temperature pulsed operation of 498 nm laser with ZnMgSSe cladding layers, *Electronics Letters*, 29, 766-768
- Lee, H.J. *et al.* 1995, 한국 전자현미경학회지에 제출  
Okuyama, H., K. Nakano, T. Miyajima and K. Akimoto, 1992. Epitaxial growth of ZnMgSSe on GaAs substrate by molecular beam epitaxy, *J. Crystal Growth*, 117, 139-143
- Petruzzello J., R. Drenten, and J.M. Gaines, 1994. Improvement in lasing characteristics of II-VI blue-green lasers using quaternary and ternary alloys to produce pseudomorphic heterostructure, *J. Crystal Growth*, 138, 686-691

## FIGURE LEGENDS

- Fig. 1.** Cross-sectional TEM micrograph of ZnMgSSe/GaAs interface and ZnMgSSe epilayer grown by MBE at 300°C up to 1,200nm.
- Fig. 2.** HRTEM micrograph of ZnMgSSe/GaAs interface and ZnMgSSe epilayer grown by MBE at 300°C up to 1,200nm showing the formation of stacking faults and moire fringe somewhat away from the interface.
- Fig. 3.** HRTEM micrograph of ZnMgSSe epilayer grown by MBE at 300°C up to 1,200 nm showing the long and straight stacking faults.
- Fig. 4.** HRTEM micrograph of ZnMgSSe epilayer grown by MBE at 300°C up to 1,200 nm illustrating V-shaped stacking fault formation.
- Fig. 5.** HRTEM micrograph ZnMgSSe/GaAs interface grown by MBE at 300°C up to 1,200 nm showing the fringes with strong contrast difference.



Fig. 1.

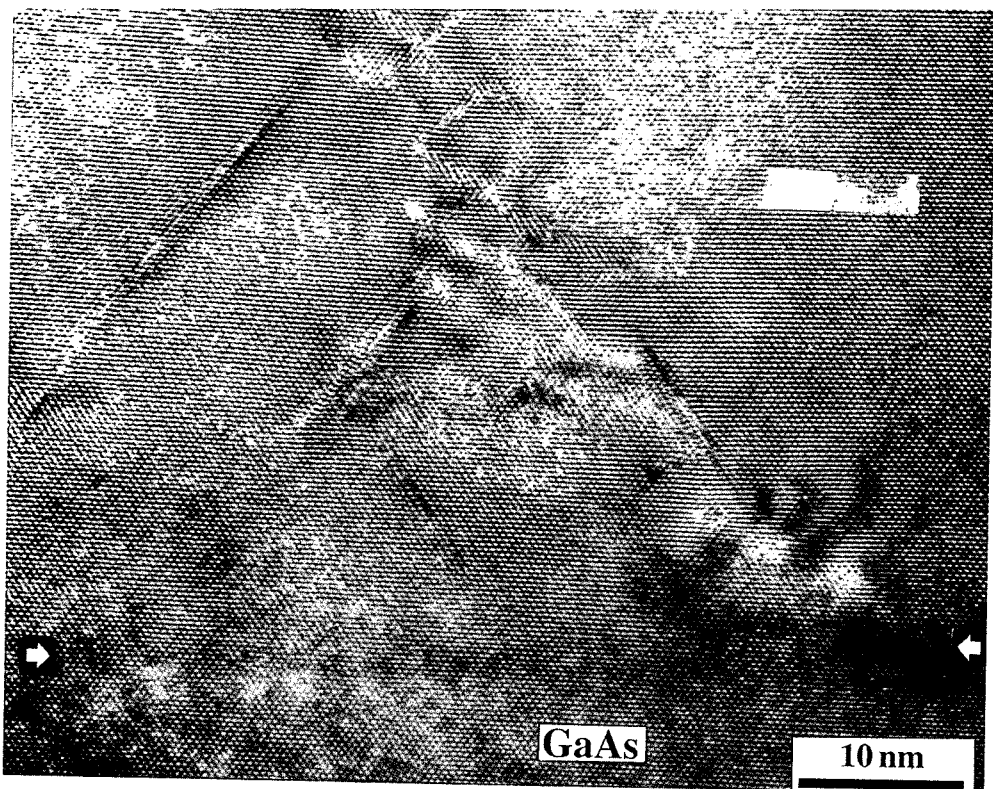


Fig. 2.

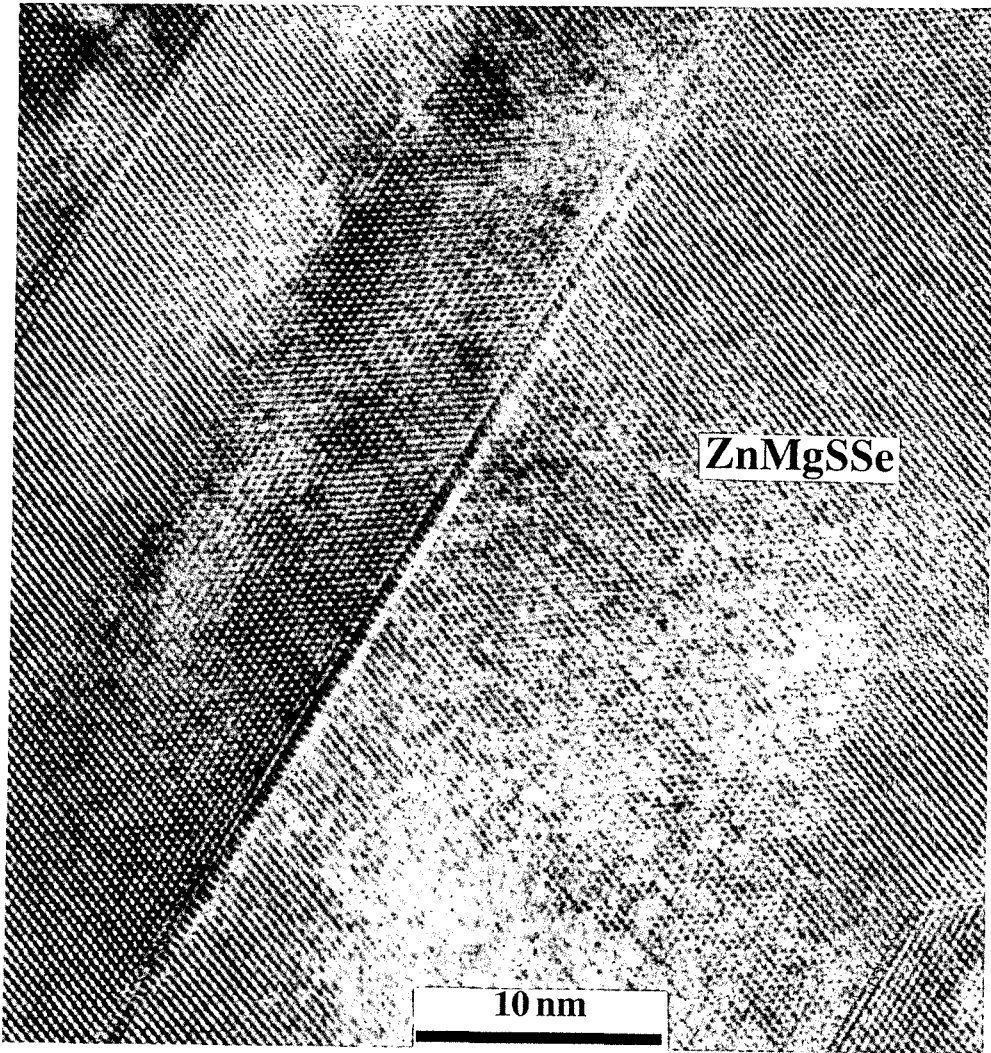
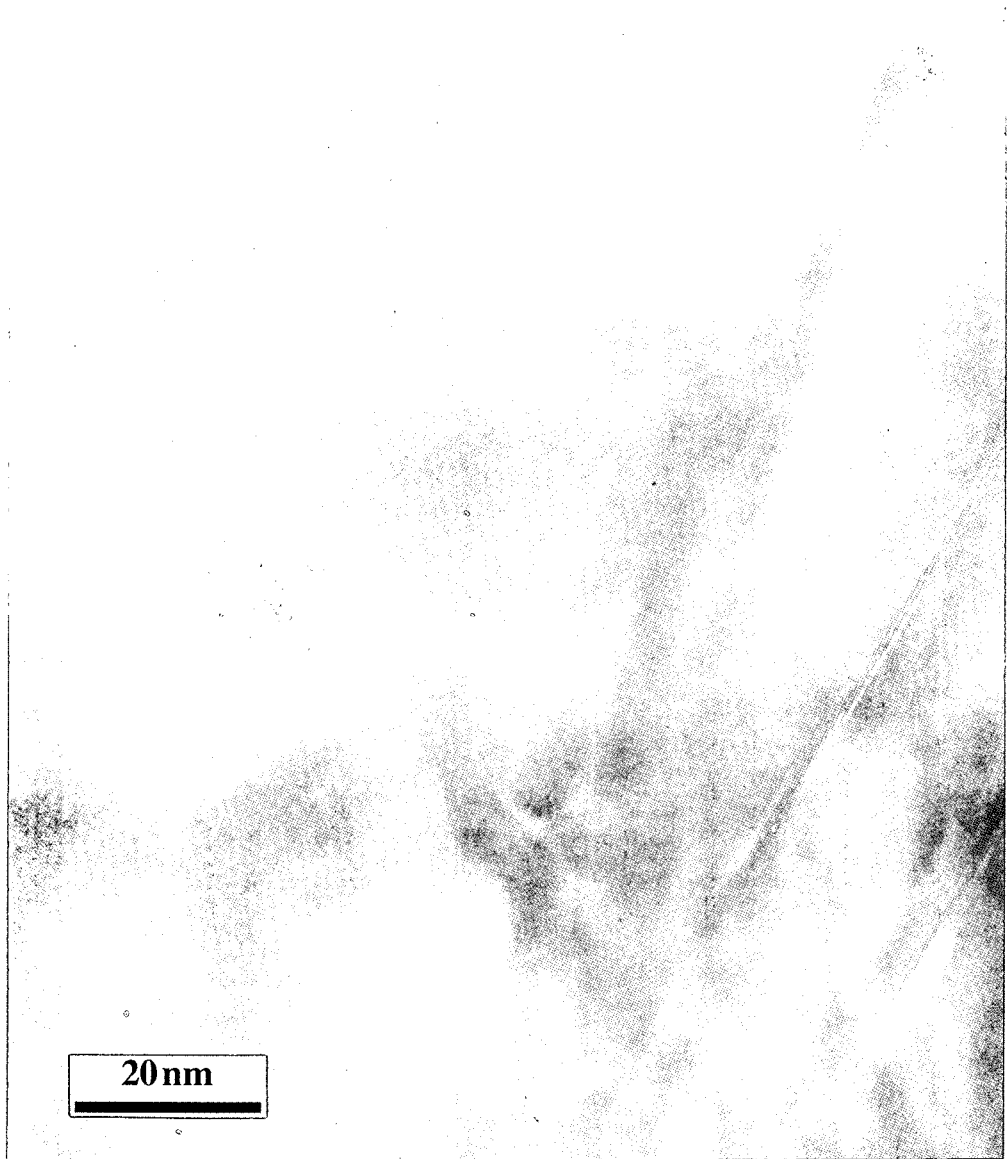


Fig. 3.



**Fig. 4.**

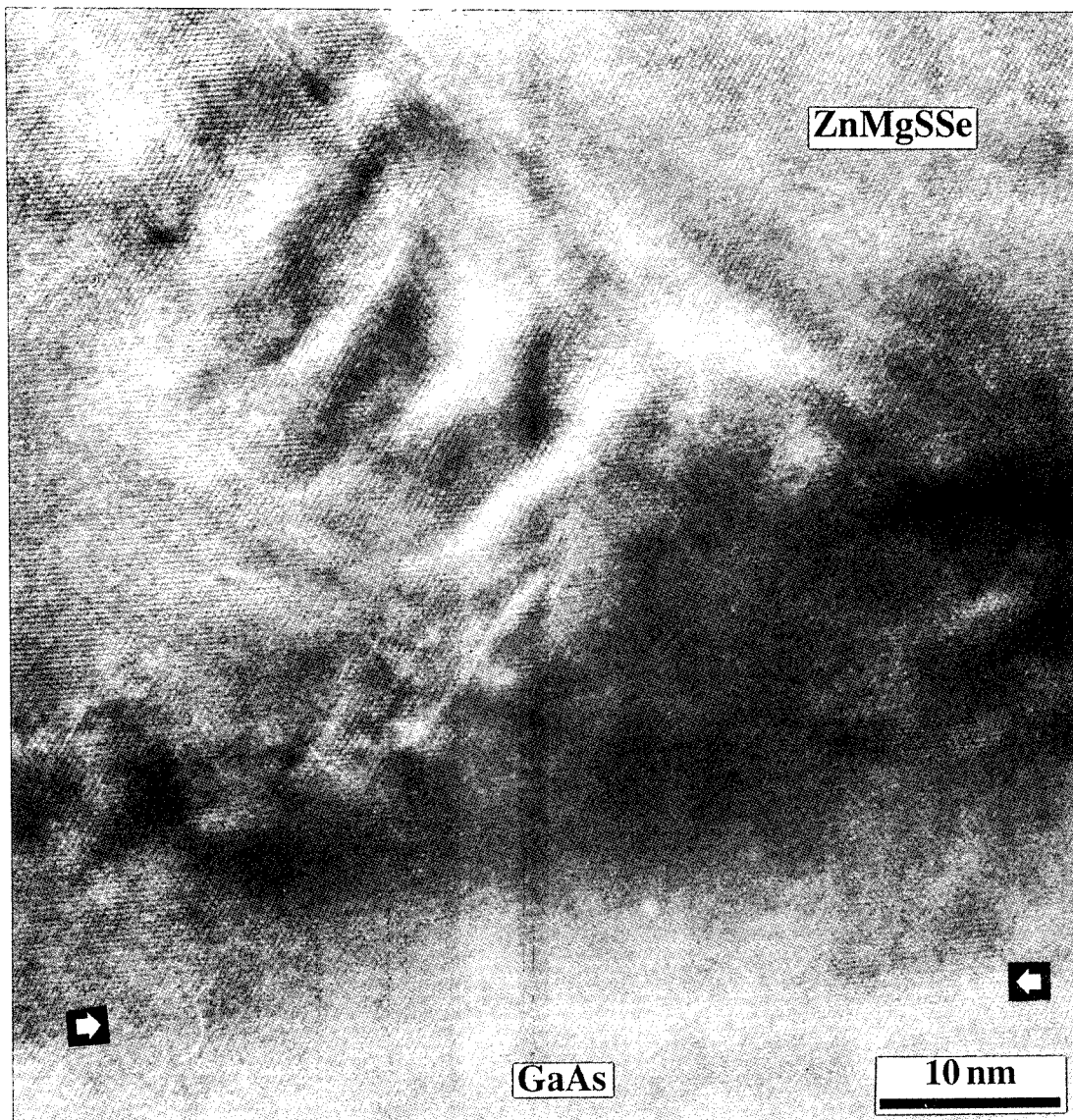


Fig. 5.