

계면금속(Sn)이 흡착된 Ge(111)표면에서의 Ge의 층상성장에 대한 연구

곽 호 원

경북대학교 자연과학대학 물리학과
(1998년 1월 14일 접수)

A Study of Epitaxial Growth on the Clean and Surfactant (Sn) Adsorbed Surface of Ge(111)

Ho-Weon Kwak

Department of physics, Kyung Pook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received January 14, 1998)

요 약 - RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)상(pattern)의 거울반사점(specular spot) 강도의 주기적인 진동을 이용하여, 계면금속(surfactant)Sn을 흡착하지 않은 경우와 흡착한 경우 Ge(111) 표면 위에서 Ge의 층상성장을 조사하였다. 계면금속을 흡착하지 않았을 경우, 기판온도 200°C에서 반점의 강도가 24 ML 정도 안정되게 진동하는 것으로 보아, Ge 층상성장의 최적온도로 생각되었다. 계면금속(Sn) 0.5 ML를 Ge(111) 표면위에 흡착시킨 후, Ge성장에서는 기판온도 200°C에서 성장초기에 불규칙한 진동이 나타났으며, 반점강도의 주기적인 운동이 흡착하지 않은 경우 보다 더 큰 진폭으로 38 ML이상까지 관찰되었으며 Ge이 성장하는 동안 $d2 \times 2$ 구조의 변화가 없었다. 이는 계면금속이 교환작용으로 성장표면 쪽으로 편식(segregation)하면서 흡착원자의 표면확산 거리를 저해시켜 3차원적 핵성장에 의한 층상성장을 저해하고 대신 2차원적 성장을 도우는 것으로 생각된다.

Abstract - The epitaxial growth of Ge on the clean and surfactant (Sn) adsorbed surface of Ge(111) was studied by the intensity oscillation of a RHEED specular spot. In the case of epitaxial growth without the adsorbed surfactant, the RHEED intensity oscillation was stable and periodic up to 24 ML at the substrate temperature of 200°C. Therefore the optimum temperature for the epitaxial growth of Ge on clean Ge (111) seems to be 200°C. However, in the case of epitaxial growth with the adsorbed surfactant, the irregular oscillations are observed in the early stage of the growth. The RHEED intensity oscillation was very stable and periodic up to 38 ML, and the $d2 \times 2$ structure was not changed with continued adsorption of Ge at the substrate temperature of 200°C. These results may be explained by the fact that the diffusion length of Ge atoms is increased by decreasing the activation energy of the Ge surface diffusion, resulted by segregation of Sn toward the growing surface.

1. 서 론

층상성장(epitaxial growth)은 원자를 결정표면에 한 개씩 또는 일 원자층씩 쌓아서 자연상태에서는 존재하지 않는 원자배열구조 및 특성을 가지는 인공적인 새로운 물질을 만드는 기술이다.

반도체에서 Si/Si(001)[1,2], Ge/Ge(111)[3-5]... 등의 동종적층성장(homoepitaxial growth)과 Ge/Si[6,7], GaAs/Si

[8,9]... 등의 이종적층성장(heteroepitaxial growth) 그리고 저온 저압에서 합성되는 기상 성장 다이아몬드[10] 등의 좋은 예이다.

격자부정합의 이종적층성장에서 성장층의 두께가 임계치에 도달하면 misfit 전위가 hetero계면에 발생하게 되는데 특히 step에 의한 anti phase boundary 성장을 막는 방법으로 기판을 <100>방향으로 4° 정도 기울인 것을 사용하거나, 성장온도를 2단계로 변화시키는 방법[11]

등이 효과적인 증상성장을 시키는데 이용되고 있다. RHEED 장치에서 관찰된 성장은 증착원으로부터 기관 표면에 도달한 원자가 표면 원자 위에 흡착하여 이동하며 서로 이합집산 하면서 2차원적인 핵을 형성, 성장하며 적층성장하는 것으로 알려져 있다.

그래서 RHEED 상의 거울반사점 강도의 감쇠, 증가의 과정은 성장 중인 표면의 거칠기로 평탄한 1층내지 2층이 되기까지의 과정과 대응된다. 따라서 강도의 진동을 보면서 진동주기를 세어 성장을 중지하면 필요한 수 만큼 적층성장을 시킬 수 있다. 그러나 전자빔의 입사조건, 기관의 결정과 온도, 성장되어지는 원자의 종류 및 흡착속도 등의 많은 변인이 있어 강도진동의 주기와 성장층 수와의 대응은 실제에 단순하지 않다.

본 연구에서 RHEED 상의 거울반사점 강도의 진동을 이용하여 Ge(111)표면위에 Ge를 적층성장시킬 때 기관의 온도 및 Ge과 잘 혼합되지 않으며, Ge(111) 표면에 0.5 ML정도 흡착시키면 안정한 7×7 구조를 형성하는 계면금속 Sn을 흡착시켰을 경우와 흡착시키지 않았을 경우, 성장에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

RHEED장치는 전자빔의 가속전압은 20 kV, 필라멘트의 인가전류는 2.0A이며 전자빔의 직경은 0.2 mm이다. 이 전자빔을 편향 코일을 사용하여 빔의 경로를 조정하고 또한 미세조정장치를 사용하여 시료의 위치를 조정하였다. Ge(111)기관에 대한 전자빔의 입사방향은 $[11\bar{2}]$ 로 고정하였으며, 편향코일과 시료의 위치를 상하로 조정하므로써 입사각을 조정하였다. RHEED상의 반점강도를 측정하기 위한 장치는 광센서를 이용하여 본 연구실에서 제작하였다. 분석실 내부의 진공은 mechanical펌프, turbo펌프를 이용하여 2×10^{-6} Torr 정도의 진공을 만든 후 mechanical펌프, turbo펌프로 계속 배기하면서 150~250°C로 약 10시간동안 굽기를 하였다. 그 후 ion펌프, Ti-승화펌프, cyro펌프를 이용하여 2×10^{-10} Torr 이하의 초고진공을 얻은 후, 본 실험은 5×10^{-10} Torr에서 수행하였다. 시료는 Sb가 도핑된 Ge 웨이퍼로서 비저항은 15~20 Ω cm이고 배향은 $[111]$ 이었다. Ge 웨이퍼를 4 mm×20 mm×0.35 mm로 절단한 다음 표준세척법으로 세척 후 건조한 질소가스를 불어 건조시킨 후 초고진공 분석실에 Ta-시료장착장치에 고정시킨 후 Ar⁺이온 두들김(3 keV-1 μ A)후 직접통전가열에 의해 650°C로 수 회

가열함으로써 주 오염인 O, C를 제거하여 깨끗한 표면 상태를 얻었다.

시료의 온도조절은 고유저항을 이용한 직접통전가열 방식으로 하였으며 온도측정은 고온계(pyrometer)와 chromel-alumel의 열전대를 사용하여 측정하였다. 증착원(evaporator)은 텅스텐 필라멘트를 만들어 2×10^{-7} Torr의 고진공의 준비실에서 불순물을 제거한 후 분석실에 장착하여 사용하였다. 흡착량의 조절은 필라멘트에 흘려주는 전류를 미세조정함으로써 0.2 ML/min로 흡착하였다. 흡착된 원자의 두께측정은 수정진동자를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Ge(111) 표면위에 Sn의 흡착량을 여러 가지로 하고 각각의 가열온도에 따라 가열과 냉각을 반복한 후에 관찰되는 가역적인 상전이도[12] 이다.

실온의 깨끗한 Ge(111) c(2×8)구조 표면위에 Sn원자를 흡착하면 흡착량이 0.1~0.3 ML에서 1×1구조(Fig. 2(a)), 0.3~0.55 ML에서 7×7구조(Fig. 2(b)), 0.55~0.75 ML에서 7×7+5×5의 혼합구조(Fig. 2(c)), 0.75~0.9 ML에서 5×5구조(Fig. 2(d))가 나타남이 관찰되었다.

Fig. 3는 Ge(111) 표면위에 계면금속 Sn을 흡착하지 않고 Ge를 성장시키는 동안의 거울반사점의 주기적 진동의 결과이다. 이때 전자빔에너지는 20 keV, 입사각은 0.4° 방위각은 $[11\bar{2}]$, 기관온도는 실온, 150°C, 200°C, 300°C이다.

깨끗한 Ge(111)표면 위에 Ge을 적층성장 시키는 동안 c(2×8)구조는 사라지고 두 종류의 RHEED상이 기

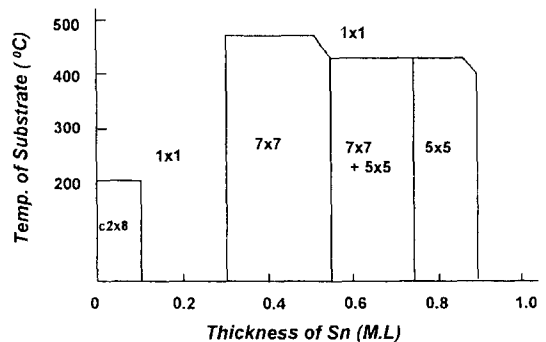


Fig. 1. The reversible phase diagram of Ge(111) surface versus substrate temperature and thickness of Sn.

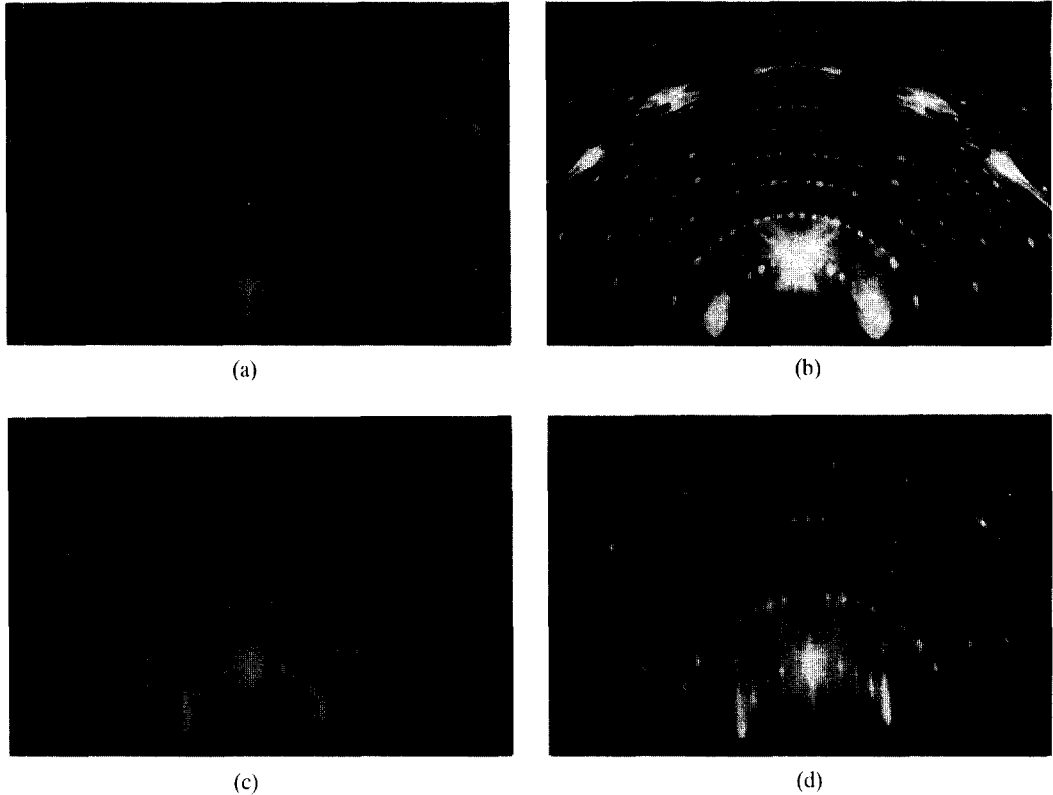


Fig. 2. (a) Ge(111)-Sn(0.1~0.3 ML), 1×1 structure, (b) Ge(111)-Sn(0.3~0.55 ML), 7×7 structure, (c) Ge(111)-Sn(0.55~0.75 ML), $7 \times 7+5 \times 5$ structure, (d) Ge(111)-Sn(0.75~0.9 ML), 5×5 structure.

관온도에 따라 관찰되었다. 기판온도 150°C 이상의 높은 온도에서는 $d(2 \times 2)$ 구조가 관찰되었고 실온에서 1×1 구조가 관찰되었다.

Fig. 3에서와 같이 주기적인 진동에서는 Ge를 성장시키기 시작했을 때 반점의 강도가 성장초기에 급속히 줄어들었고, 주기적 진동이 계속됨에 따라 반점의 강도가 전반적으로 감소하는 것으로 보아 성장이 이루어짐에 따라 표면의 거칠기 정도가 점차 증가됨을 알 수 있다.

전반적인 주기적 진동의 감쇠는 기판온도가 실온에서 가장 급속히 감소됨을 나타내었고 진동의 주기성은 실온, 150°C 에서는 1 ML 주기성을 보였고 200°C 부터는 2 ML 주기성을 나타내었다.

이는 거울반사점의 강도변화는 저온에서는 1 ML 주기성을 가지며 기판온도가 상승함에 따라 2 ML 주기성을 나타내는데, 이러한 주기성은 전자빔의 입사각과 기판온도에 의존하게 된다. 기판온도에 대한 영향으로는 Ge결정은 다이아몬드 구조로 두 개의 fcc격자에 의

해 이루어짐으로써 원자당 1개의 dangling bond가 형성되는 원자면과 에너지적으로 불안정한 원자당 3개의 dangling bond를 갖는 면이 교대로 구성되므로 기판온도가 적당한 경우 하나의 완벽한 표면초기 구조는 두 개의 층이 한 조가 되어서 형성되지만 기판온도가 낮아 결정 성장에 적당한 에너지를 공급하지 못할 경우 흡착 Ge원자의 확산거리가 step간격보다 짧게 되고 이로 인하여 한조이던 두 층이 이완되어 1 ML 주기성을 나타내게 된다.

기판온도 200°C 에서는 2 ML 주기성으로 약 24 ML까지 안정적인 진동이 지속되는 것으로 보아 2차원적 핵형성에 의한 Ge의 층상 성장에 최적온도로 생각되어진다. 기판온도 300°C 에서는 반점강도의 주기적인 진동이 관찰되지 않았다. 이는 기판표면위에서의 흡착원자의 확산길이는 기판온도를 상승시킴에 따라 더 커졌다. 이는 표면확산길이가 step distance보다 더 크면 흡착원자들은 steps에 흡착되어 2차원적 핵이 형성되지 않는다.

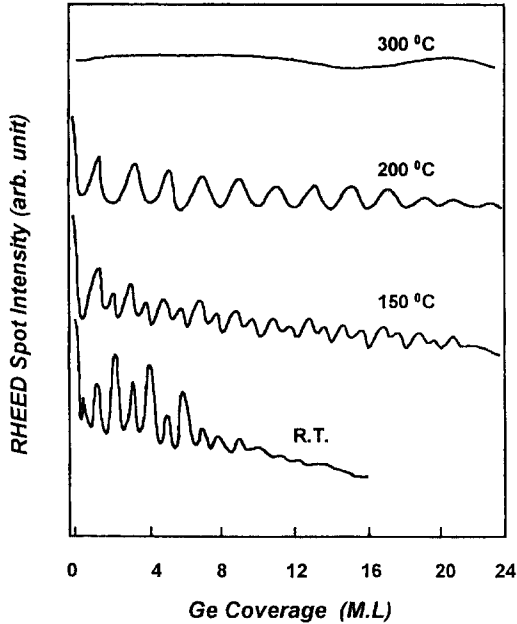


Fig. 3. Intensity oscillations of specular spot during growth of Ge on Ge(111) in the $[11\bar{2}]$ incidence. The electron energy is 20 keV, the glancing angle is 4° , and the substrate temperature are room temperature, 150°C , 200°C , 300°C .

이런 조건에서 성장은 step flow 과정을 거치고 강도의 주기적 진동은 나타나지 않는다[13].

Sn을 0.5 ML 흡착시킨 Ge(111)- 7×7 구조 표면 위에 Ge를 층상성장 시키는 동안에 표면구조의 변화는 기판 온도가 실온, 150°C 에서는 7×7 구조가 약 2 ML 성장 후 1×1 구조로 변하여 나중까지 계속 유지되었다.

그러나 기판온도 150°C 에서는 7×7 구조가 1 ML 성장 후에 1×1 구조로 바뀌었고 다시 2 ML 성장 후부터는 $d2\times 2$ 구조를 나타내었다. 200°C 에서는 1×1 구조는 나타나지 않고 1 ML 성장 후부터 7×7 구조가 바로 $d2\times 2$ 구조로 변함이 관찰되었다.

Fig. 4은 Sn을 0.5 ML 흡착시킨 Ge(111)- 7×7 구조 표면위에 Ge이 성장하는 동안 거울반사점의 주기적 진동의 결과이다. 이때 전자빔에너지는 20 keV, 입사각은 0.4° 방위각은 $[11\bar{2}]$, 기판온도는 실온, 150°C , 200°C , 300°C 이다.

기판온도 200°C 에서의 거울반사점 강도의 거동은 깨끗한 Ge(111)표면 위의 그것들과 매우 다르게 성장초기에 불규칙한 진동이 관찰되었고 정상적인 주기적 진동은 약 4 ML의 Ge 원자가 흡착된 후에 나타났다. 이는

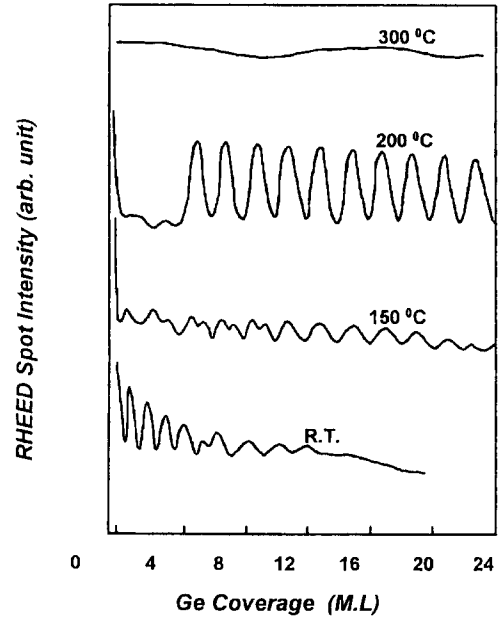


Fig. 4. Intensity oscillations of specular spot during growth of Ge on Sn(0.5 ML)/Ge(111) in the $[11\bar{2}]$ incidence. The electron energy is 20 keV, the glancing angle is 4° , and the substrate temperature are room temperature, 150°C , 200°C , 300°C .

7×7 구조의 적층결함층이 정상적인 적층표면상태로 변하는데 많은 흡착원자들이 필요하기 때문이라 생각된다. 기판온도 150°C 에서는 성장초기에 1 ML 주기성으로 거울반사점의 강도변화가 나타나다가 10 ML에서부터는 2 ML 주기성으로 약 28 ML까지 주기적인 진동이 보여 Sn을 흡착하지 않은 Ge(111)표면위에 Ge를 성장시킬 때 보다 많은 진동을 보였다. 그리고 이 온도에서 진동의 주기성의 변화는 흡착원에서의 복사열에 의하여 기판의 온도가 상승하여 원자의 성장에 열적 영향을 미치기 때문이라 생각된다. 200°C 이상에서 1 ML 주기적인 진동을 보이지 않았으며 분당 0.2 ML의 흡착속도로 성장시켰을 때 약 38 ML 까지 주기적인 진동이 관찰되었으며 이때까지도 비록 반점의 강도는 희미해졌지만 여전히 $d2\times 2$ 구조를 나타내는 것으로 보아 영역은 좁지만 Sn가 표면쪽으로 편석되어지면서 2차원적인 핵형성에 의한 층상성장을 도우는 것으로 생각된다. 그림 5에서와 같이 기판온도별로 성장표면의 Sn 농도를 AES (Auger Electron Spectroscopy)로 조사한 결과에서도 Sn 원자가 표면 쪽으로 편석되어짐을 알 수 있었다.

이는 Sn을 흡착함으로써 인하여 표면에너지가 낮아지

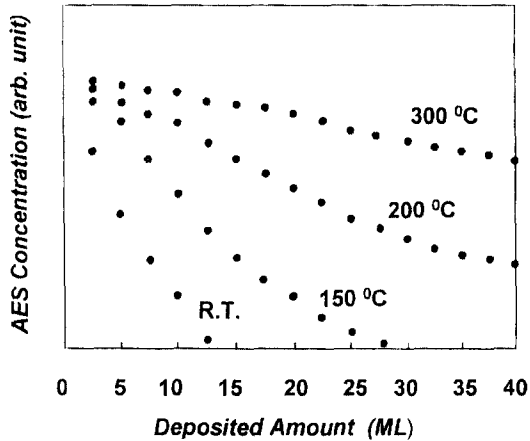


Fig. 5. Changes of Sn-AES concentration during growth of Ge on Sn(0.5 ML)/Ge(111). The substrate temperature are room temperature, 150°C, 200°C, 300°C.

고 Sn와 흡착 Ge과의 교환작용이 촉진되어 Sn이 표면으로 계속 편석되고 대신 Ge은 내부에 남게되고 따라서 Ge의 층상성장이 촉진되어진다[14].

4. 결 론

RHEED상의 거울반사점 강도의 주기적인 진동을 이용하여 Ge(111) 표면위에서 Ge의 층상성장을 조사한 결과 계면금속을 흡착하지 않았을 경우, 기판온도가 실온, 150°C에서는 주기적 진동이 1 ML 주기성을 보였고 200°C부터는 2 ML 주기성을 나타냈으며 200°C에서 반점의 강도가 안정되게 24 ML정도 주기적으로 진동하는 것이 관찰되었다. 계면금속 Sn 0.5 ML를 Ge(111)표면위에 흡착시킨 후 Ge성장에서는 기판온도 150°C에서 1 ML 주기성 진동에서 2 ML 주기성으로 변하는 것이 관찰되었으며 200°C에서는 성장초기에 불규칙한 진동이 나타났으며 반점강도의 주기적인 운동이 흡착하지 않은 경우 보다 더 큰 진폭으로 38 ML이상까지 관찰되었으며 Ge이 성장하는 동안 $d_2 \times 2$ 구조의 변화가 없었다.

이는 계면금속Sn이 교환작용으로 성장표면 쪽으로 편석하면서 표면확산에 대한 활성화 에너지를 높여주고 있음을 보여준다.

감사의 글

이 연구는 1997년도 교육부 기초과학육성연구비의 지원에 의한 것임

참고문헌

1. Y. W. Mo and M. G. Lagally, Surf. Sci. **248**, 313 (1991).
2. A. Myers-Beaghton and D. D. Vvedensky, Appl. Phys. Lett. **59**, 2013 (1991).
3. T. Yokosuka, M. Wilby, D. D. Vvedensky, T. Kawamura, K. Fukutani and S. Ino, Appl. Phys. Lett. **62**, 1673 (1993).
4. J. Aarts and K. Larsen, Surf. Sci. **188**, 391 (1987).
5. S. Clarke, M. Wilby, D. D. Vvedensky, T. Kawamura and T. Sakamoto, Appl. Phys. Lett. **54**, 2417 (1987).
6. T. Narusawa and W. M. Gibson, Phys. Rev. Lett. **47**, 1459 (1981).
7. C. Tatsuyama, H. Ueba and Y. Kataoka, Appl. Surf. Sci. **33/34**, 457 (1988).
8. T. Yao, H. Nakao, H. Kawanami, R. Toba, J. Cryst. Growth. **95**, 107 (1989).
9. M. Akiyama, Y. Kawarada and K. Kaminishi, J. Cryst. Growth. **68**, 21 (1984).
10. K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett. **50**, 728 (1987).
11. 上出修, 日本應用物理. **61**(2), 126 (1992)
12. T. Ichikawa and S. Ino, Surf. Sci. **105**, 395 (1981).
13. S. Harris, Surf. Sci. **311**, L712 (1994).
14. M. Bertucci, G. Le Lay, M. Manneville and R. Kern, Surf. Sci. **85**, 471 (1979).