

MBE로 성장시킨 ZnSe/GaAs의 고분해능 TEM에 의한 계면관찰

이 확 주·류 현·*박 해 성·*김 태 일

HRTEM Observations on ZnSe/GaAs Interfaces Grown by MBE

Lee Hwack Joo, Hyun Ryu, *Hae Sung Park and *Tae il Kim

(Received April 25, 1995)

ABSTRACT

The interfacial structures of ZnSe/GaAs which were grown by single chamber MBE at 300°C were investigated by high resolution transmission electron microscope working at 300 kV with resolution of 0.18 nm. The interfaces of ZnSe/GaAs whose thickness is 2,700 nm are wavy and extensive stacking faults were formed in ZnSe epilayer but the interfaces maintained the coherency with the substrate GaAs. The stacking faults are formed in {111} planes and their sizes are 10~20 nm in length and two or three atomic layer in width with the density of $10^9/\text{cm}^2$. Micortwins and moire fringes are also observed. However, in 10 nm ZnSe epilayer, the interfaces are pseudomorphic and only moire fringes are observed in local areas. The cylindrical defects which are perpendicular to the interface with 50~60 nm in length, were observed with the interval of 50 nm at ZnSe/GaAs interfaces in 2,700nm epilayer. The origin and character of these defects are unknown, however, they played a role of producing the structural defects at the interfaces.

서 론

II-VI 화합물 반도체는 에너지 띠 간격이 좁은 HgCdTe($E_g=0\sim 1.5\text{eV}$)로 부터 에너지 띠 간격이 넓은 Zn 화합물(ZnS의 경우 $E_g=3.5\text{eV}$)까지 가시광선(1.8~3.1eV) 전 영역을 포함하고 있다. 따라서 II_b-VI_b족 화합물 반도체는 적외선 검출기 또는 자외선에서 가시광선 영역의 LED(Light emitting diode) 및

LD(laser doide)와 같은 발광소자 등으로 이용될 수 있어 실용화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 이들 II_b-VI_b족 화합물 반도체는 III-V 화합물 반도체에 비하여 이온성이 강하고 성분 증기압이 높기 때문에 내부적, 외부적 결함이 발생되기 쉽다. 이와 같은 문제 점은 존래의 고압 용융법, 승화법, 액상 성장법 등과 같은 고온 성장법일수록 더욱 현저해져 물성제어가 상당히 곤란하였다. 그러나 지난 10여년간 발달하여온 성장온도가 낮고 비평형적 성장 방법의 MBE(molecular beam

한국 표준과학연구원 미세조직연구그룹

* 삼성종합기술원 광반도체 연구실

Korea Research Inst. of Standards and Science, Taejon, Korea 305-606

* Samsung Advanced Inst. of Technology, Suwon, Korea, 440-600

epitaxy), MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition) 법으로 적은 결함과 적은 저항의 박막을 얻는 데 성공하여 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.

1991년 최초로 MBE법에 의한 ZnCdSe/ZnSe 양자구조를 이용한 청록색 레이저 다이오드 개발(Haase *et al.*, 1991)에 이어서 ZnMgSSe/ZnSe 양자구조로 상온에서 청색 CW 발진의 성공(Itoh *et al.*, 1993)으로 ZnSe는 화합물 반도체 분야에서 많은 관심을 끌고 있다. 그러나 현재까지 제작된 LD는 단수명으로 쉽게 열화 되는 데, 이에 대한 주요 요인으로 GaAs(100) 기판을 포함한 관련 물질간의 격자부정합, 결함 등의 존재에 기인한다. 특히 현재까지도 전도도 조절이 가능한 bulk ZnSe성장이 어렵기 때문에 GaAs 기판을 사용하는데, 이로 인한 문제가 주로 II-VI/III-V족 계면에서 발생하게 된다. 따라서 전류 주입형 LED 및 LD 소자의 특성에 많은 영향을 미치는 계면을 연구하기 위하여 보다 정밀하게 재현성 있는 성장법을 통하여 초박막 ZnSe의 특성을 조사하는 일이 필요하다. 특히 변형(strain)문제는 현재 청색 LED 및 LD에서 가장 큰 문제로 제시되고 있는데, 이는 II_b-VI_b화합물 이중접합 초격자 구조는 가장 널리 알려진 GaAs/AlGaAs 초격자 구조에 비하여 격자상수의 차이가 커서 계면에 결함이 형성되거나 때로는 두 물질 사이에 상호확산이 일어나기 때문이다. 본 연구에서는 MBE로 성장시킨 ZnSe/GaAs 계면을 고분해능 TEM으로 관찰하여 계면 특성과 결함 종류를 규명하고자 한다.

재료 및 방법

ZnSe 에피층은 Zn, Se를 장착시킨 한 개의 성장 챔버를 갖고 있는 RIBER MBE 시스템을 이용하여 GaAs(001) 기판위에 성장시켰다. 기판 GaAs(001)은 성장시작 전에 550°C에서 in-situ로 열적 청정 작업을 수행하였다. 성장온도는 300°C이고 성장 속도는 1 μ m/h으로 두께가 10nm 와 2,700nm 인 시료를 성장시켰다. Cross-section TEM 시편은 100 μ m이하로 기계적 연마를 행한 후 한쪽면을 dimpling하여 1~2 μ m두께로 한 후에 5kV에서 ion milling을 하여 작은 구멍을 내었다. TEM 관찰은 300kV에서 작동되는 H-9000 NAR을 사용하여 관찰하였고 분해능은 0.18nm 이다.

결 과

그림 1은 ZnSe을 2,700nm 성장시킨 박막의 저배율 사진이다. 길고 직선적인 결함들이 ZnSe/GaAs 계면에 가까운 ZnSe 내부에 많이 존재하고 있다. 이결합들은 대부분 적층결함들로 구성되어 있으며 이외 10nm 크기의 적층결함이 밀도가 10⁹/cm²으로 촘촘히 형성되어 있다. 그림 2는 각층의 [011] zone axis의 회절패턴을 나타낸다. 그림 2(a)는 ZnSe 결정의 회절패턴으로 <111> spot 사이에 희미한 streak가 나타나는데, 이는 결함의 존재 때문이다. 그림 2(b)는 ZnSe/GaAs 계면에서 취한 회절 패턴이다. ZnSe와 GaAs 는 격자 불일치가 0.27% 밖에 되지않으므로 회절점에서 분리가 일어나지 않는다. ZnSe 결정 쪽에서는 희미한 streak가 존재하는 반면, GaAs 쪽에는 나타나지 않는다. 그림 2(c)는 GaAs 기판의 회절패턴을 나타낸다. 이 패턴에는 streak이 존재하지 않음을 알 수 있다.

그림 3은 그림 2(b)의 회절 패턴을 이용하여 얻은 ZnSe/GaAs 계면의 고분해 TEM 사진이다. ZnSe/GaAs 계면은 약간 휘어진 물결모양(wavy)을 하고 있으나 계면은 일대일 매칭이 잘 된 pseudomorphic 계면을 이루고 있어 misfit dislocation이 발견되지 않는다. 반면에 적층결함이 많이 형성되어 있다. 이러한 적층결함은 <111> 방향으로 크기는 10에서 20nm이다. 이들은 격자가 함몰된 vacancy loop 형태의 intrinsic 적층결함과 화살표가 나타내듯 extra plane이 첨가된 extrinsic 적층결함도 발견된다. 이외 microtwin형태와 twin과 관련된 Frank 전위도 관찰된다. 또 다른 결함으로는 작은 면적 내에 비교적 큰 크기를 갖는 moire fringe가 많이 발견된다. Fringe의 방향도 계면에 수직이거나 계면과 임의의 각도로 회전된 형을 나타내어 결정이 성장 중에 작은 각도로 회전되어 있음을 알 수 있다.

그림 4는 ZnSe 층 결정내부를 나타내는 고분해능 TEM사진이다. 회절패턴은 그림 2(a)이다. 적층결함이 많이 형성되어 있고 microtwin 형태가 주종을 이룬다. 그러나 이들 결함들은 결함 내부에서 한개의 원자층이 중간에 없어지거나 새로 생겨나는 등의 복잡한 형상을 보인다. 또한 이들은 큰 크기로 성장하거나 한다. 그림 5는 10nm 성장시킨 박막의 고분해능 사진이다. ZnSe는 GaAs와 정합계면을 이루고 있으며 적층결함도 보이지 않는다. 그러나 국부적으로 moire fringe를 보인다. 이

두께의 범위에서는 적층결합과 전위가 없는 성장을 하고 있음을 보여준다.

그림 6(a)는 2,700nm 성장시킨 박막의 계면에 수직으로 형성된 하얀 형상이 존재하고 있음을 나타내고 있다. 이 형상으로 인하여 회절패턴 상에는 아무런 차이가 나타나지 않는다. 크기는 대략 50 내지 60nm로 ZnSe 쪽이 GaAs 쪽보다 더 크다. 간격은 다소 불규칙하나 대략 50nm이다.

그림 6(b)는 이부분의 고분해능 사진으로 이 결합이 $\langle 001 \rangle$ 방향으로 배열되어 있으며 격자도 그대로 연결되어 있다. 그러나 이 결합 주변에는 결합 밀도가 높으며 GaAs 층에도 결합을 유발시키고 있다. 이러한 결합은 pore와 같은 형상을 나타내고 있으나 계면에서 이와 같은 형상이 형성되는 이유는 자세히 알 수 없었으나 이 결합들이 미세 결합의 발생원으로 작용하고 있음을 알 수 있다.

고찰 및 결론

Brown 등(1994)은 에피성장에서 결합을 출현시키는 이유는 성장 모드에 관계없이 다음과 같이 넓게 3가지 범위로 잡았다. 첫째로, 에피층과 기판계면에서 잔류하는 기판 표면의 손상, 불완전한 산화물 desorption, 또는 계면 반응이나 확산 등에 의하여 생겨나는 결합의 핵생성이다.

둘째는 성장 중에 일어나는 과정으로 a) twinning, ordering 또는 dimorphism과 같은 재료 시스템에 고유한 반응들과 또는 b) lattice 이완, 성장 표면 roughening 또는 소스 순도 등과 같은 문제나 성장 모드로 3원계 조성에서 direct alloy growth(DAG)와 비교하여 interdiffused multilayer process(IMP) 등에 기인하는 문제들이다. 세번째는 성장후 냉각 중에 일어나는 strain 이완과 같은 성장후의 문제들이다. 본 실험에서는 기판 표면의 굴곡이 있음이 발견되었는데, 첫번째 조건에 의한 결합생성이 적어도 국부적으로는 존재하고 있음을 나타내고 있다.

두번째 사항으로 Brown 등(1994)은 계면을 따라 생기는 moire fringe 콘트라스트의 근원은 확실치 않으나 국부적인 tilt나 회전을 나타내거나 불완전한 기판 desorption이나 계면반응으로 생겨난 약간 다른 격자상수를 갖는 어떤 상의 존재를 나타낸다고 하였다. 본실험

에서는 화합물 형성에 관한 정확한 증거를 잡지 못하였으나 계면 뿐만 아니라 계면에서 좀 떨어진 거리에서도 존재하고 있으므로, island 성장모드에 의한 국부적인 tilt나 회전에 의한 것으로 생각한다. 또한 II-VI 화합물은 stacking fault energy가 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 적층결합들은 vacancy 등이 많이 함유된 결합들이다. 이는 잘 알려져 있지 않은 이유에서 용이하게 형성되어 surface 에너지가 많이 존재하는 준안정(metastable) 상태를 이루고 있는 것으로 사료된다.

세번째 사항의 고려로 에피성장을 간단히 구별하여 큰 격자 불일치를 갖는 계와 거의 일치하는 계로 구별한다. 격자가 거의 일치하는 시스템은 보통 misfit이 2% 이하인 경우인데, 성장 모드로는 처음에는 기판과 pseudomorphic 층을 이루다가 임계 두께가 되면, 이완 과정을 거쳐 MD로 strain을 수용하게 된다. 이때 MD의 발생 소스는 TD(threading dislocation)이다. 거의 결합이 없는 기판위에 성장하는 순도가 높은 에피층 내의 결합소스에 대해서는 아직도 논란이 많다. 큰 격자 불일치 시스템(>2% misfit)은 많은 에피층 TD로 특징지을 수 있다. 임계두께는 단지 2~3 원자층으로 표면 에너지에 따라 3D 성장으로 이어 island coalescence가 일어난다. ZnSe:GaAs 시스템에서의 misfit은 25°C에서 -2.7×10^{-3} , 350°C에서 -3.11×10^{-3} 값을 갖는다(Petruzello *et al.*, 1989). 이 mismatch는 에피층에 격자의 tetragonal distortion(탄성 스트레인)을 야기시키거나 결합을 형성하게 된다. 이를 바탕으로 검토하여 보면, Brown 등(1994)은 II-VI/GaAs 시스템에서는 결합 생성소스가 부족하지는 않은 것 같다고 주장하였지만, 본 시스템에서는 생성된 misfit은 MD를 적극적으로 생성할 만큼 크지 않기 때문에 세번째 조건에 결합 형성이 지배적일 것으로 기대되지 않는다. 그보다도 성장중에 형성되는 적층결합 등이 빠른 생성 속도로 비록 에너지가 높은 상태이지만 초기보다 에너지가 낮은 불안정한 상태로 선점되는 것으로 생각된다.

MBE 성장된 ZnSe:GaAs(001)에는 성장 모드가 3D island 형성과 합쳐짐 등에 의한 모드와 2D layer by layer 성장 모드가 있는데, 이는 출발하는 GaAs

(001) 표면의 surface stoichiometry에 의존한다. Qui 등(1990)의 연구에 의하면, GaAs 표면 stoichiometry는 ZnSe가 핵생성 되기 전에 조직적으로 변화함을 밝혔다. 510°C에서 (4×6)표면 형성 패턴이 나타나고 이 에피 표면에는 ZnSe의 2D 핵생성이 일어남을 밝혔다. 그리고 535°C에서는 재형성 패턴은 Garich(4×3)와 (2×3)로 ZnSe 핵생성은 3D 특성을 갖는다. 본 실험에서 극부적으로 존재하는 moire fringe가 많이 존재하고 있음은 ZnSe 결정 성장은 2D 모드에 가까우나 극부적으로는 3D특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Petruzzello 등(1988)은 5~15nm의 적층 결함을 시편 준비과정, 특히 ion milling 중에 생겨난 artifact로 간주하였다. 그러나 일부 이온 밀링 중의 손상에 의하여 생겨날 수 있으나, 전부를 artifact로 보기는 어렵다. 그 예가 그림 5의 10nm 성장시킨 층에는 이러한 적층결합이 생기지 않았다. 또한 cold stage를 사용한 이온 밀링된 시료의 경우, 2,700nm의 경우에는 같은 량의 적층결합이 존재함이 보였다(Lee 등, 1995). 또한 성장 분위기를 달리하여 GaAs를 buffer로 키운 계면에는 이러한 적층결합이 적게 발견되어 성장조건에 매우 예민함을 알 수 있었다(Lee 등, 1995). 또한 본실험 관찰시에 강한 전자빔을 맞게되면, 이러한 결합이 증가하는 것을 알 수 있다. 이상과 같은 실험 결과에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1) MBE로 성장시킨 10nm 두께의 ZnSe 에피층은 pseudomorphic 성장을 이루었으며, 가끔 moire fringe 등이 발견되었는데, 이는 성장결정이 약간 tilt됨에 기인한다.

2) 2,700nm 성장시킨 ZnSe 에피층은 GaAs와 정합계면을 이루고 있으나 10~20 nm 크기의 적층결합이 {111} 면에 형성되었으며 밀도는 $10^9/\text{cm}^2$ 이고, 이는 vacancy가 함몰된 vacancy loop 이거나 microtwin, 또는 여분의 면이 침입된 extrinsic 결합이었다.

3) Single 성장 챔버로 성장시킨 ZnSe/GaAs의 계면은 물결모양(wavy) 형상을 보였다. 계면에는 50 내지 60nm 크기의 결합이 간격이 50nm으로 계면에 수직인 <001> 방향으로 형성되었고 ZnSe 결정쪽으로 더 길게 형성되었다.

4) 이결합의 특성은 파악되지 못했으나 주변에 많은 결합의 발견으로 결합 소스로 작용함을 알 수 있다.

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
- 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, unpublished reserch.
- Petruzzello J., B.L. Greenberg, D.A. Cammack and R. Dalby, 1989. Structural properties of the ZnSe/GaAs system grown by molecular-beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 63(7), 2299-2303
- Qiu, J., Q.D. Qian, M. Kobayashi, R.L. Gunshor, D.R. Menke, D. Li and N. Otsuka. 1990. Effect of GaAs surface reconstruction on interface state density of epitaxial ZnSe/epitaxial GaAs heterostructures. *J. Vac. Sci. Tech.*, B8(4), 701-704

FIGURE LEGENDS

- Fig. 1.** Cross-sectional TEM micrograph of ZnSe/GaAs interface and ZnSe epilayer grown by MBE at 300°C up to 2,700 nm.
- Fig. 2.** Electron diffraction patterns of various layers in ZnSe/GaAs epilayer which was grown to 2,700 nm : a) [110] zone of ZnSe epilayer; b) [110] zone axis of ZnSe/GaAs interface; c) [110] zone axis of substrate GaAs
- Fig. 3.** HRTEM micrograph of ZnSe/GaAs interface and ZnSe epilayer showing the extensive formation of stacking faults. The thickness of epilayer is 2,700 nm.
- Fig. 4.** HRTEM micrograph of ZnSe epilayer illustrating the stacking faults which were formed in $\langle 111 \rangle$ directions
- Fig. 5.** HRTEM micrograph ZnSe/GaAs interface grown to 10 nm. No stacking faults are found. Only Moire fringes due to tilt of crystal during the growth were observed.
- Fig. 6.** a) Cross-sectional TEM micrograph showing the unidentified defects which are perpendicular to the interface of ZnSe/GaAs; b) HRTEM of defect as shown in a).

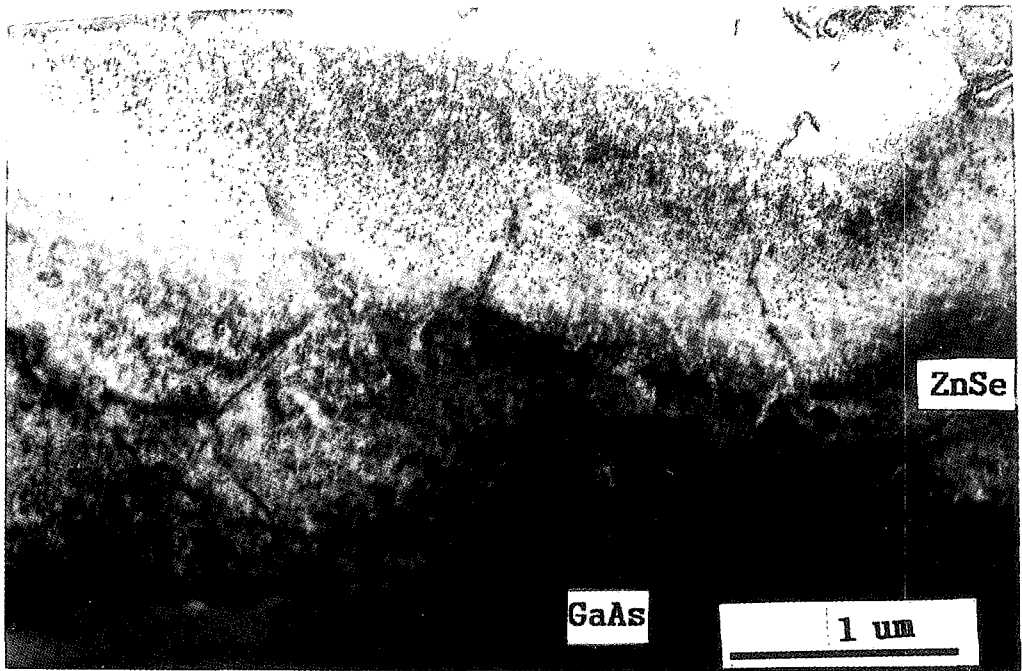


Fig. 1

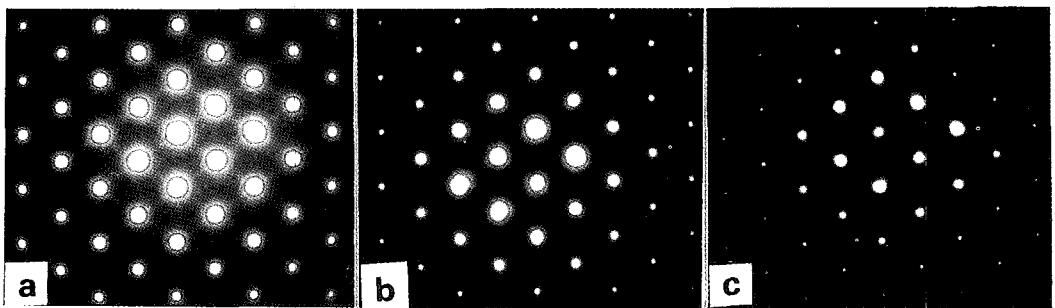


Fig. 2

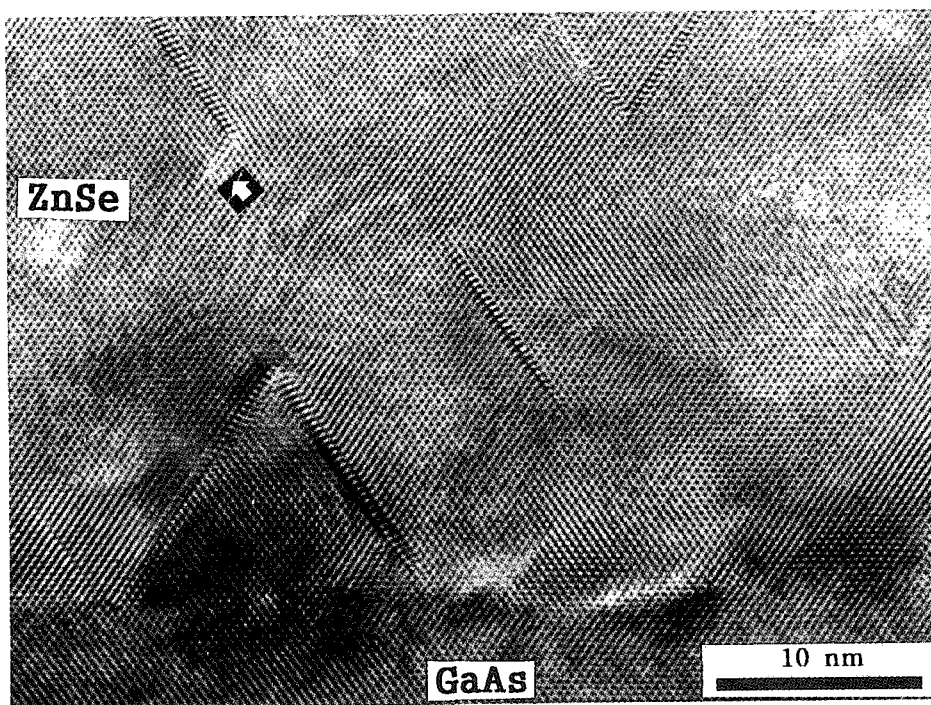


Fig. 3

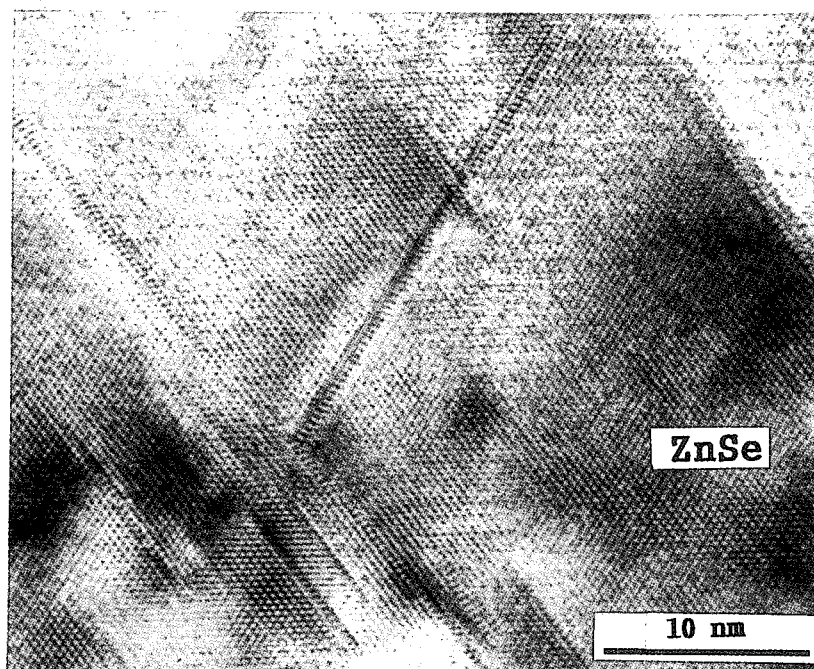


Fig. 4

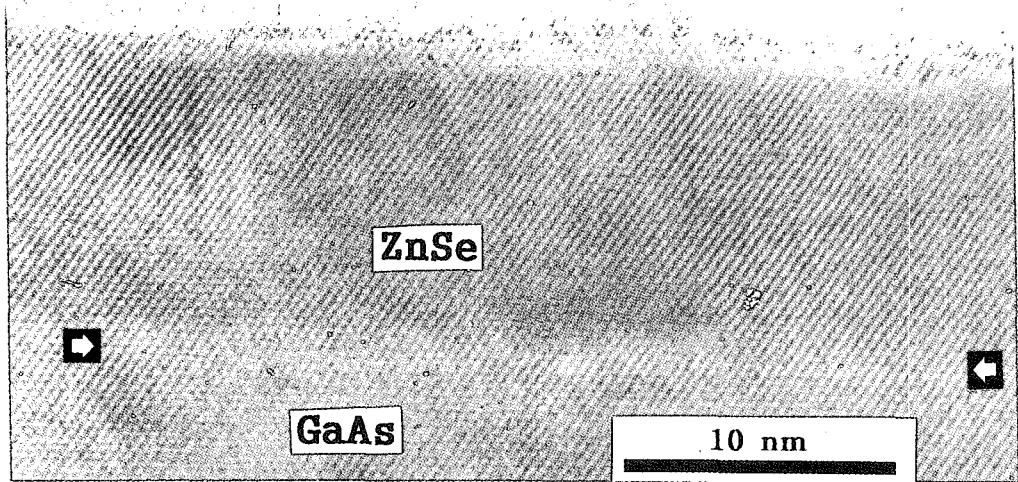


Fig. 5

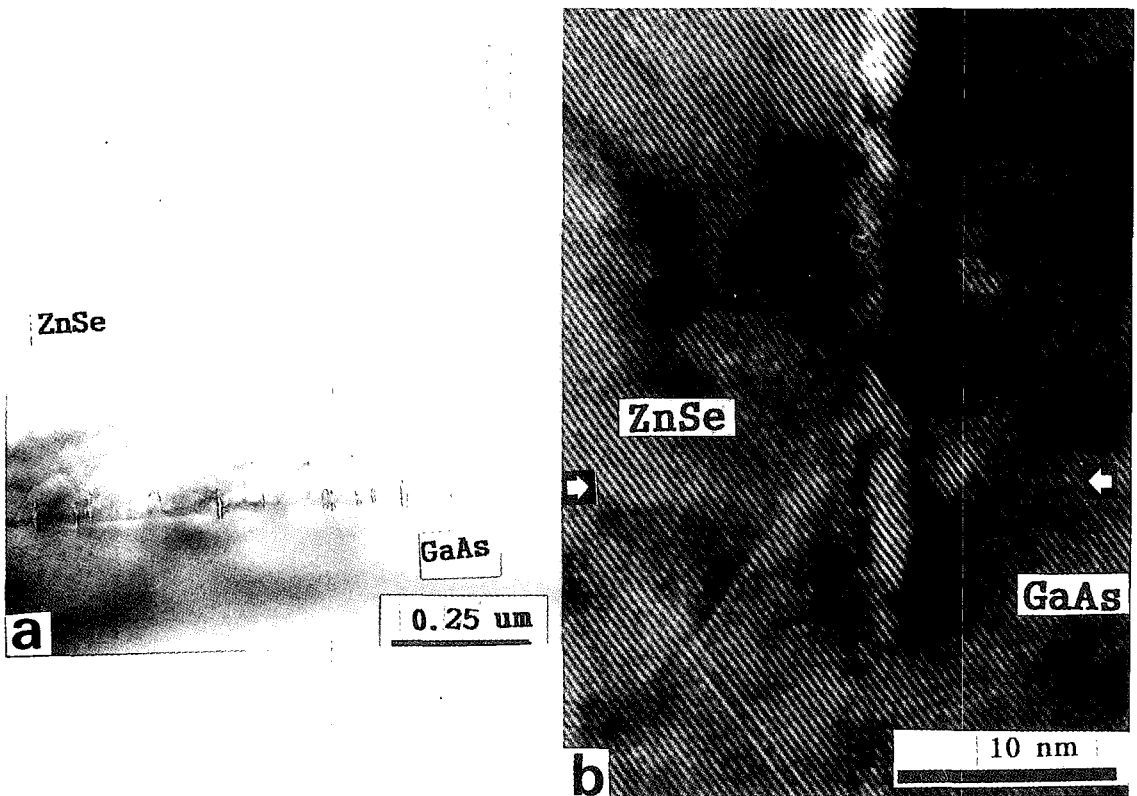


Fig. 6