

RHEED를 이용한 Ge(111)표면의 층상성장에서 Sn의 영향 A Study of Epitaxial Growth on the Surfactant(Sn) Adsorbed Surface of Ge(111)

곽 호 원*
Ho-Weon Kwak*

<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 24ML 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 38ML, 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. From the desorption process, the desorption energy of Sn in Ge $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ structure is observed to be 3.28eV.

Key Words : *epitaxial growth, surfactant, intensity oscillation, diffusion length, desorption energy*

1. 서 론

반도체가 가지는 물리적 화학적인 중요한 특성들이 반도체표면현상에 커다란 영향을 받기 때문에 반도체의 표면현상은 물리 화학 전자

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

* 정희원 : 경북대학교 대학원 물리학과
kjpf@hanmail.net / 011-536-8779

* Department of physics, KyungPook National University

반도체에서 Si/Si(001)¹⁻²⁾, Ge/Ge(111)³⁻⁵⁾.. 등의 동종적층성장(homoepitaxial growth)과 Ge/Si⁶⁻⁷⁾, GaAs/Si⁸⁻⁹⁾...등의 이종적층성장(heteroepitaxial growth) 그리고 저온 저압에서 합성되는 기상 성장 다이아몬드¹⁰⁾ 등의 좋은 예이다.

격자부정합의 이종적층성장에서 성장층의 두께가 임계치에 도달하면 misfit전위가 hetero계면에 발생하게 되는데 특히 step에 의한 anti phase boundary 성장을 막는 방법으로 기판을 <100>방향으로 4° 정도 기울인 것을 사용하거나, 성장온도를 2단계로 변화시키는 방법¹¹⁾ 등이 효과적인 층상 성장을 시키는데 이용되고 있다. RHEED 장치에서 관찰된 성장은 증착원으로부터 기판 표면에 도달한 원자가 표면 원자 위에 흡착하여 이동하며 서로 이합집산 하면서 2차원적인 핵을 형성, 성장하며 적층성장하는 것으로 알려져 있다.

그래서 RHEED 상의 거울반사점 강도의 감소, 증가의 과정은 성장 중인 표면의 거칠기로 평탄한 1층내지 2층이 되기까지의 과정과 대응된다. 따라서 강도의 진동을 보면서 진동주기를 세어 성장을 중지하면 필요한 수 만큼 적층 성장을 시킬 수 있다. 그러나 전자빔의 입사조건, 기판의 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 Ge(111) 표면에 0.5ML정도 흡착시키면 안정한 7x7 구조를 형성하는 계면금속 Sn을 흡착시켰을 경우와 흡착시키지 않았을 경우, 성장에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 그리고 Ge(111)-Sn 5x5구조의 반점의 강도 변화를 이용하여 5x5구조에서 Sn의 이탈 과정을 면밀히 조사하여 이탈 에너지를 구하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 본 연구에 사용된 RHEED장치의 개략도이다. 전자빔의 가속전압은 20kV, 필라멘트의 인가전류는 2.0A이며 전자빔의 직경은 0.2mm이다.

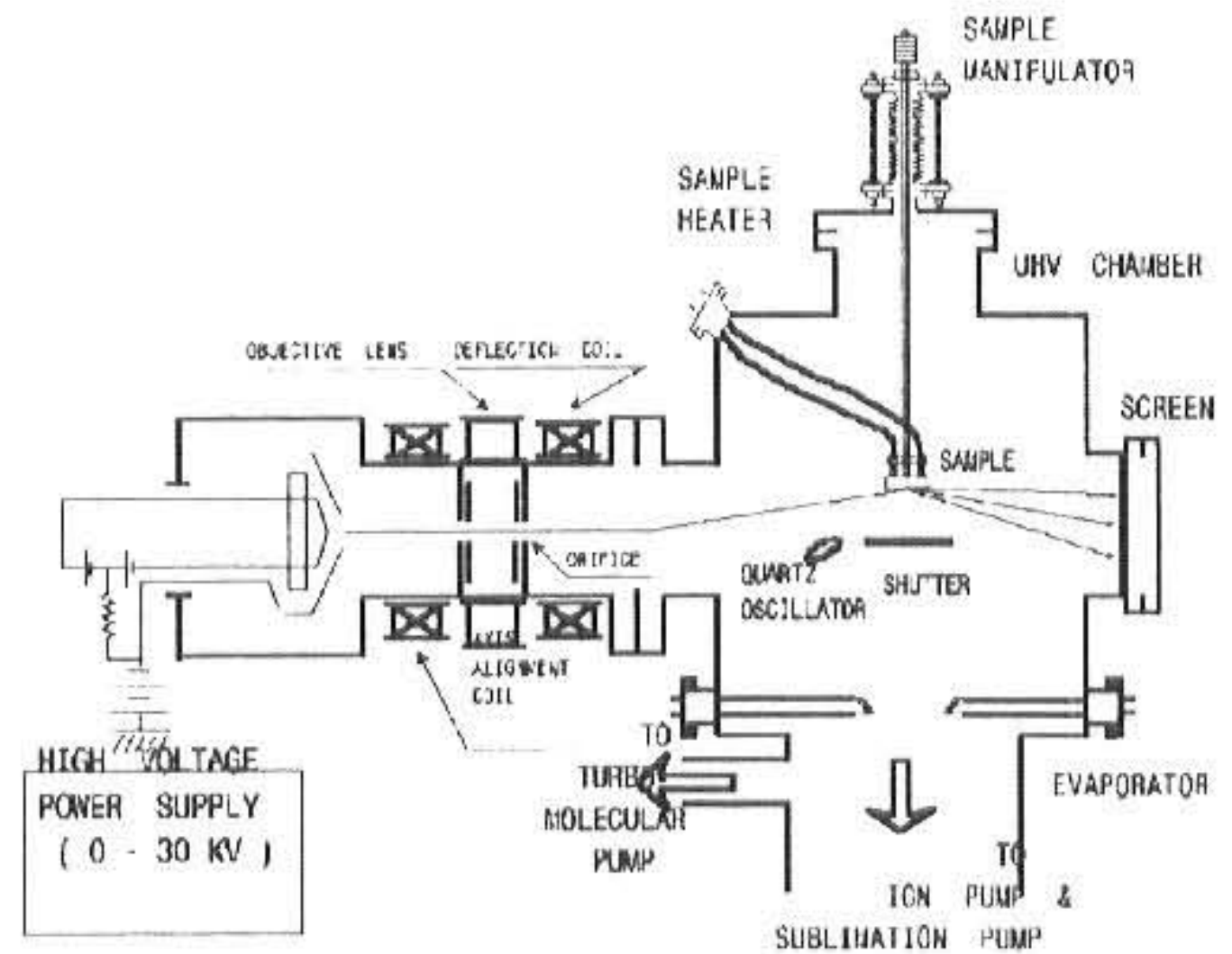


Fig. 1 A schmatic diagram of the RHEED system

이 전자빔을 편향 코일을 사용하여 빔의 경로를 조정하고 또한 미세조정장치를 사용하여 시료의 위치를 조정하였다. Ge(111)기판에 대한 전자빔의 입사방향은 [112]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 배기 하면서 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 15-20Ωcm이고 배향은 [111]이었다. Ge 웨이퍼를 4mm x 20mm x 0.35mm로 절단한 다음 표준세척법으로 세척 후 건조한 질소가스를 불어 건조시킨 후 초고진공분석실에 Ta-시료장착장치에 고정시킨 후 Ar⁺이온 두들김(3keV-1μA)후 직접통전가열에 의해 650°C로 수 회 가열함으로써 주 오염인 O, C를 제거하여 깨끗한 표면상태를 얻었다.

시료의 온도조절은 고유저항을 이용한 직접 통전가열방식으로 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 흘러주는 전류를 미세조정함으로써 0.2ML/min로 흡착하였다. 흡착된 원자의 두께측정은 수정진동자를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

실온의 깨끗한 Ge(111) c(2x8)구조 표면위에 Sn원자를 흡착하면 흡착량이 0.1~0.3ML에서 1x1구조, 0.3~0.55ML에서 7x7구조(Fig. 2), 0.55~0.75ML에서 7x7+5x5의 혼합구조, 0.75~1.0ML에서 5x5구조(Fig. 3)가 나타남이 관찰되었다.

Sn을 0.5ML 흡착시킨 Ge(111)-7x7구조 표면위에 Ge을 층상성장 시키는 동안에 표면구조의 변화는 기판온도가 실온에서는 7x7 구조가 약 2ML 성장 후 1x1 구조로 변하여 나중까지 계속 유지되었다.

그러나 기판온도 150°C에서는 7x7 구조가 1ML 성장 후에 1x1 구조로 바뀌었고 다시 2ML성장 후부터는 d2x2 구조를 나타내었다. 200°C에서는 1x1 구조는 나타나지 않고 1ML성장 후부터 7x7 구조가 바로 d2x2 구조로 변함이 관찰되었다.

Fig. 4는 Sn을 0.5ML 흡착시킨 Ge(111)-7x7구조 표면위에 Ge이 성장하는 동안 거울반사점의 주기적 진동의 결과이다. 이때 전자빔에너지는 20keV, 입사각은 0.4° 방위각은 [112], 기판온도는 실온, 150°C, 200°C, 300°C이다.

기판온도 200°C에서의 거울반사점 강도의 거동은 깨끗한 Ge(111)표면 위의 그것들과 매우 다르게 성장초기에 불규칙한 진동이 관찰되었고 정상적인 주기적 진동은 약 4ML의 Ge원자가 흡착된 후에 나타났다. 이는 7x7구조의 적층결합층이 정상적인 적층표면상태로 변하는데 많은 흡착원자들이 필요하기 때문이라 생각된다. 기판온도 150°C에서는 성장초기에 1ML 주기성으로 거울반사점의 강도변화가 나타나다가 10ML에서부터는 2ML 주기성으로 약 28ML까지 주기적인 진동이 보였다.

그리고 이 온도에서 진동의 주기성의 변화는 흡착원에서의 복사열에 의하여 기판의 온도가

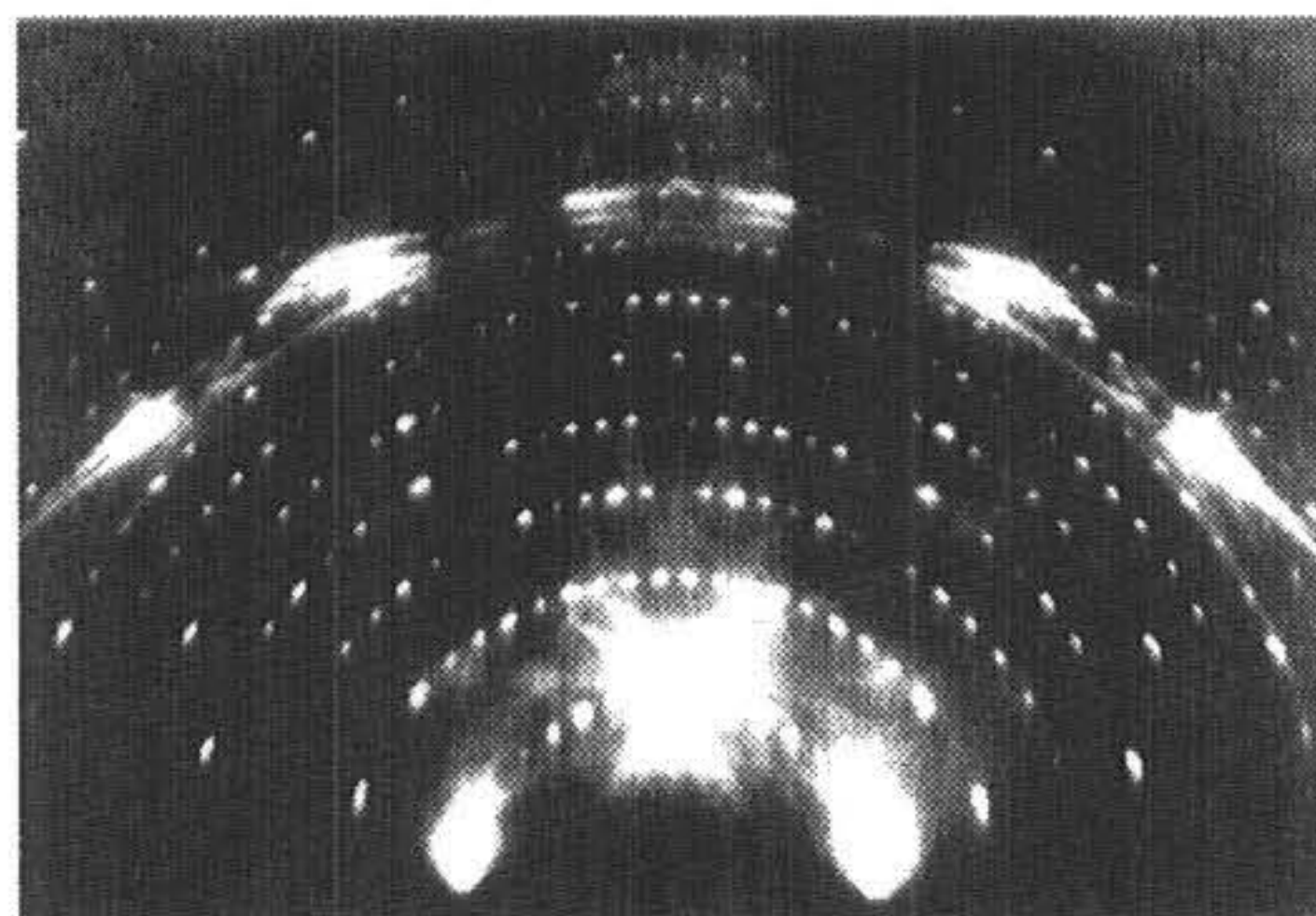


Fig.2 Ge(111)-Sn(0.3~0.55ML),7x7 structure

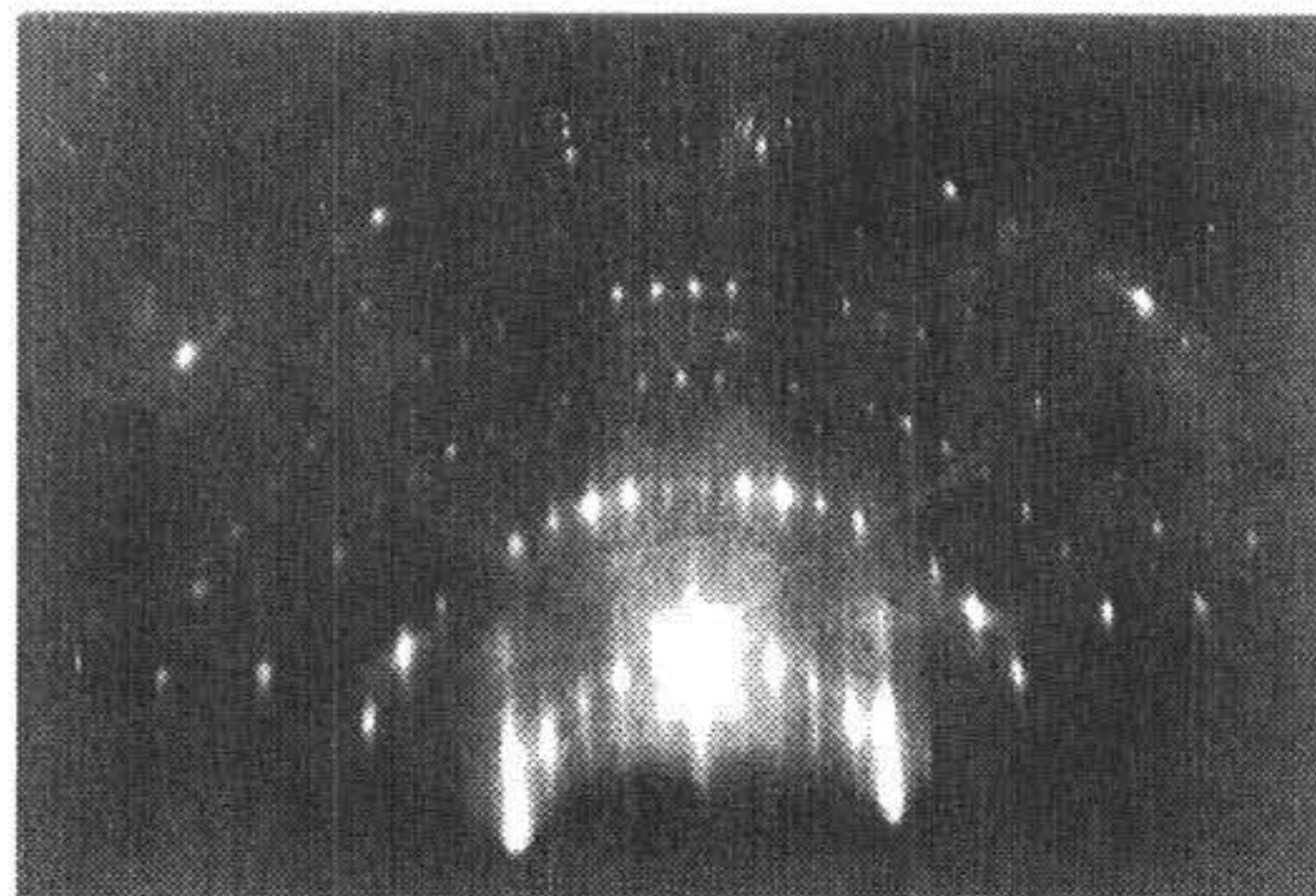


Fig.3 Ge(111)-Sn(0.75~0.9ML),5x5 structure

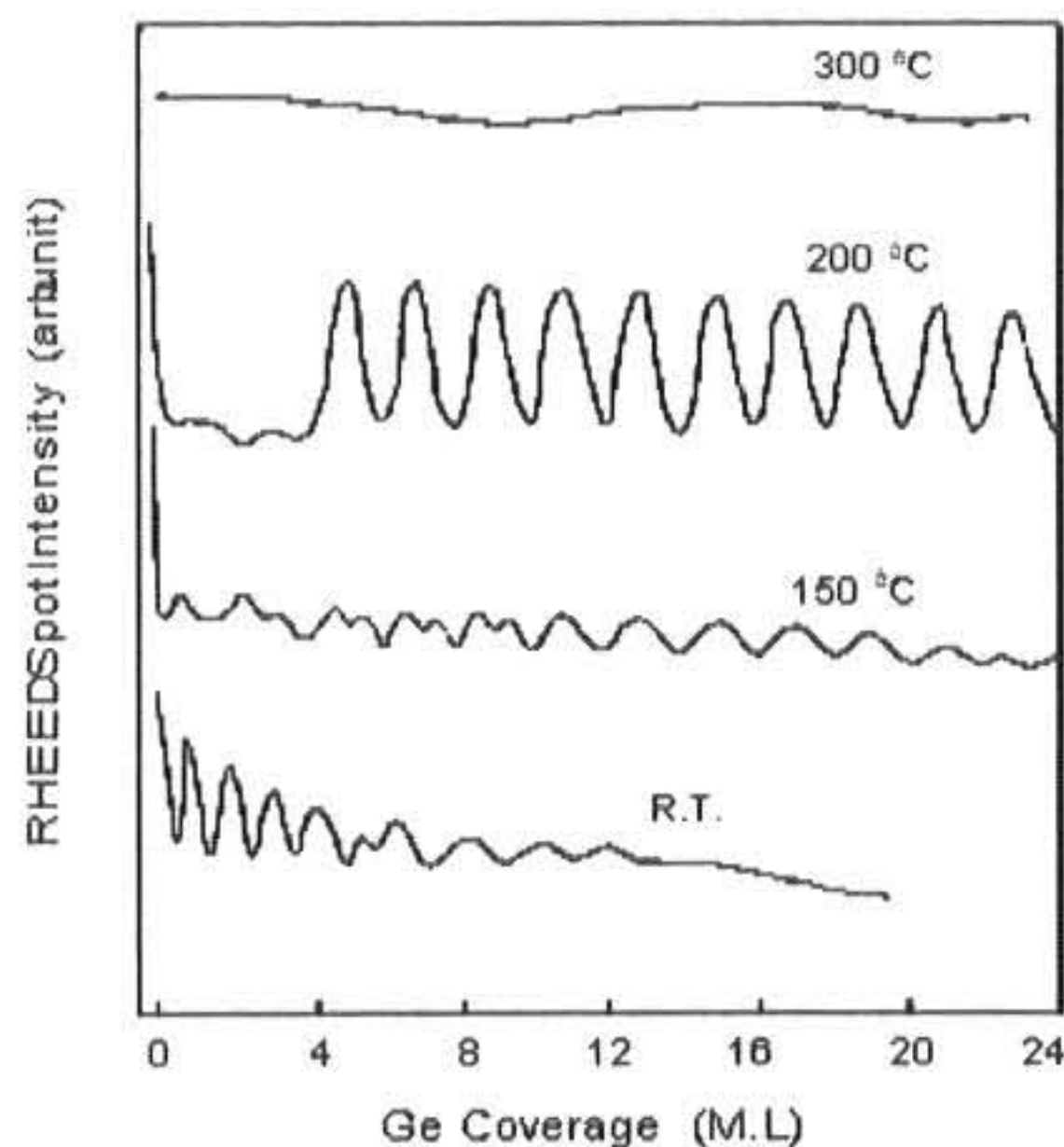


Fig. 4 Intensity oscillations of specular spot during growth of Ge on Sn(0.5ML)/Ge(111) in the [112] incidence.

상승하여 원자의 성장에 열적 영향을 미치기 때문이라 생각된다. 200°C 이상에서 1ML 주기적인 진동을 보이지 않았으며 분당 0.2ML의 흡착 속도로 성장시켰을 때 약 38ML 까지 주기적인 진동이 관찰되었으며 이때까지도 비록 반점의 강도는 희미해졌지만 여전히 d2x2구조를 나타내는 것으로 보아 영역은 좁지만 Sn가 표면쪽으로 편석되어지면서 2차원적인 핵형성에 의한 층상 성장을 도우는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 Ge(111) 표면위에 계면금속 Sn을 흡착하지 않고 Ge를 성장시키는 동안의 거울반사점의 주기적 진동의 결과이다. 이때 전자빔 에너지는 20keV, 입사각은 0.4° 방위각은 [112], 기판온도는 실온, 150°C, 200°C, 300°C이다.

깨끗한 Ge(111)표면 위에 Ge을 적층성장시키는 동안 c(2x8)구조는 사라지고 두 종류의 RHEED상이 기판온도에 따라 관찰되었다. 기판온도 150°C 이상의 높은 온도에서는 d(2x2)구조가 관찰되었고 실온에서 1x1구조가 관찰되었다.

Fig. 5에서와 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.

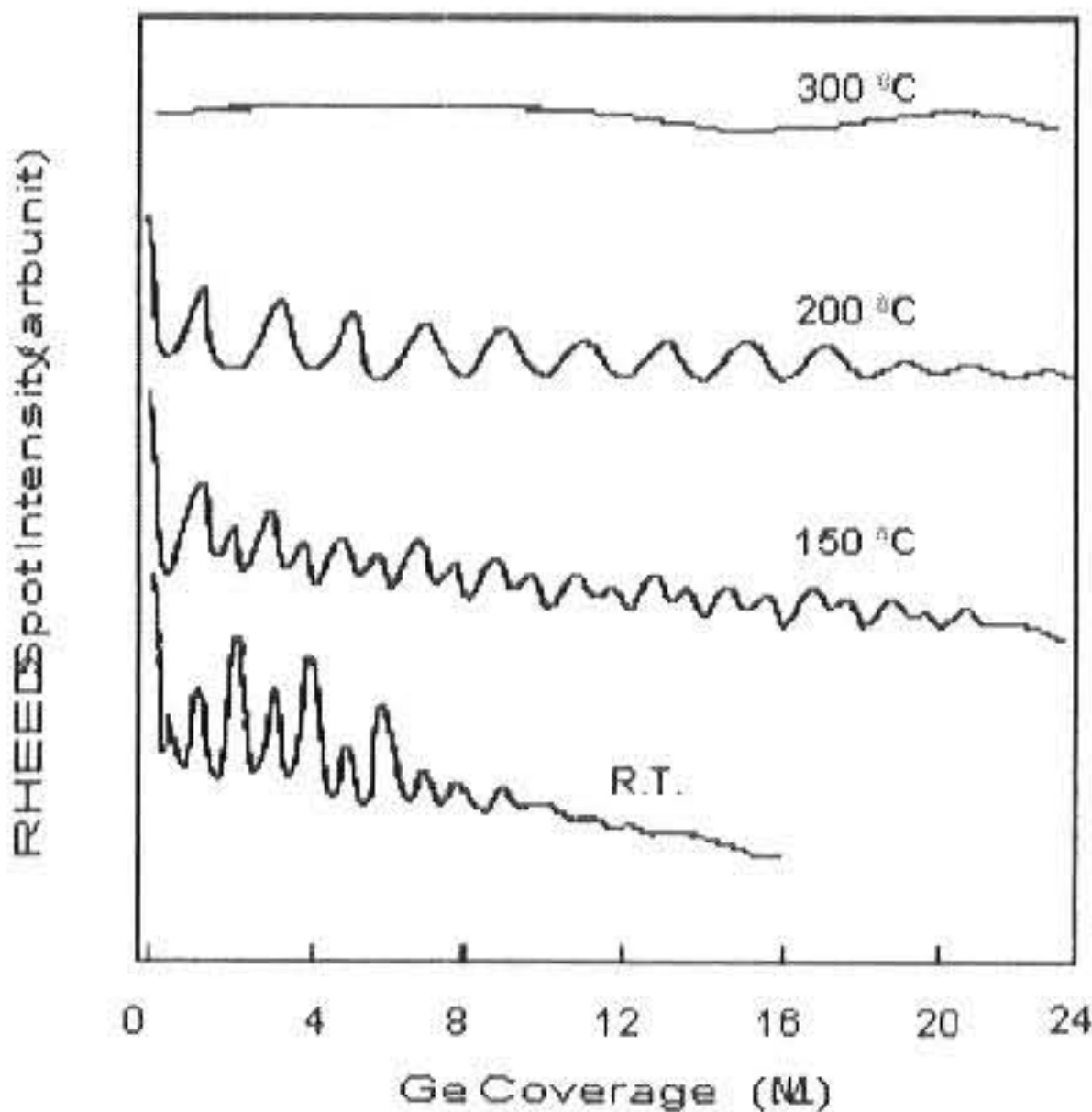


Fig. 5. Intensity oscillations of specular spot during growth of Ge on Ge(111) in the [112] incidence.

실온에서 가장 급속히 감소됨을 나타내었고 진동의 주기성은 실온, 150°C에서는 1ML 주기성을 보였고 200°C부터는 2ML 주기성을 나타내었다.

이는 거울반사점의 강도변화는 저온에서는 1ML주기성을 가지며 기판온도가 상승함에 따라 2ML주기성을 나타내는데, 이러한 주기성은 전자빔의 입사각과 기판온도에 의존하게 된다. 기판온도에 대한 영향으로써는 Ge결정은 다이아몬드 구조로 두 개의 fcc격자에 의해 이루어짐으로써 원자당 1개의 dangling bond가 형성되는 원자면과 에너지적으로 불안정한 원자당 3개의 dangling bond를 갖는 면이 교대로 구성되므로 기판온도가 적당한 경우 하나의 완벽한 표면초구조는 두 개의 층이 한 조가 되어서 형성되지만 기판온도가 낮아 결정성장에 적당한 에너지를 공급하지 못할 경우 흡착 Ge원자의 확산거리가 step간격보다 짧게 되고 이로 인하여 한조이던 두 층이 이완되어 1ML 주기성을 나타내게 된다.

기판온도 200°C에서는 2ML 주기성으로 약 24ML까지 안정적인 진동이 지속되는 것으로 보아 2차원적 핵형성에 의한 Ge의 층상 성장에 최적온도로 생각되어진다. 기판온도 300°C에서는 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. 이런 조건에서 성장은 step flow과정을 거치고 강도의 주기적 진동은 나타나지 않는다¹²⁻¹³⁾.

Ge(111)표면을 실온으로 유지하면서 Sn을 1.0ML 증착시켜 5x5구조를 형성시킨 후 기판온도를 상승시켜 5x5구조에서의 Sn원자의 이탈 에너지를 반점강도의 감쇠속도를 측정하여 구하였다. RHEED 상의 5x5반점강도는 5x5구조의 면적에 비례하기 때문에 5x5구조를 만드는 Sn원자의 개수에 비례한다. 따라서 5x5 반점강도의 감쇠속도를 측정하면 5x5구조를 형성하고 있는 Sn원자의 이탈율을 측정 할 수 있다. 기판온도를 560°C, 600°C, 640°C로 유지하였을 때 Sn의 이탈 과정을 Fig. 6에 나타내었다.

전반적인 주기적 진동의 감쇠는 기판온도가

이러한 이탈 과정을 측정해 얻은 이탈율을 Arrhenius plot로 Fig. 7에 나타내어 이 기울기로부터 이탈활성화에너지를 구하였다. 5x5구조에서 Sn의 이탈활성화에너지는 3.28eV로 구하여 졌다.

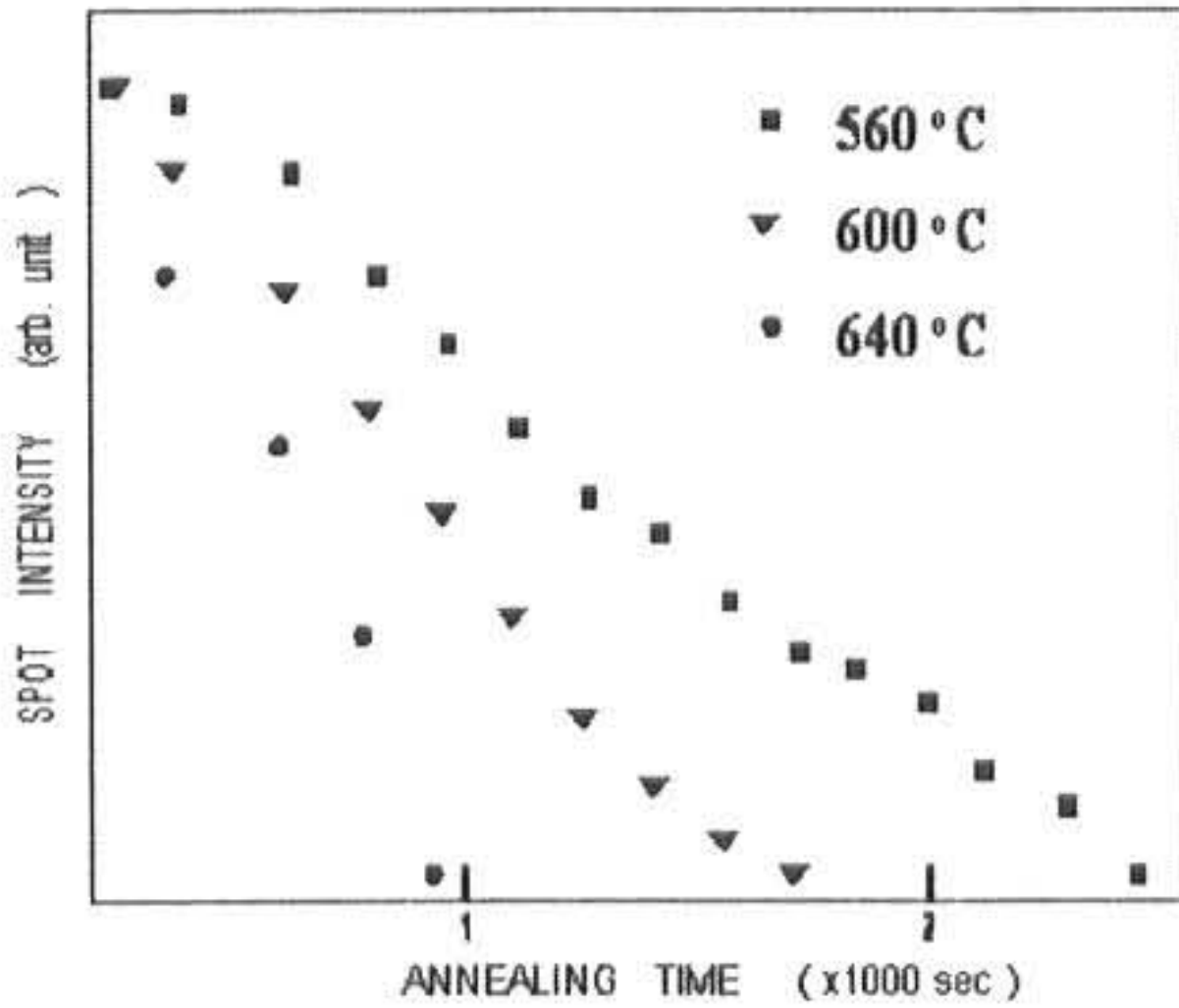


Fig. 6 Intensity of the Ge(111)-Sn spot versus annealing time

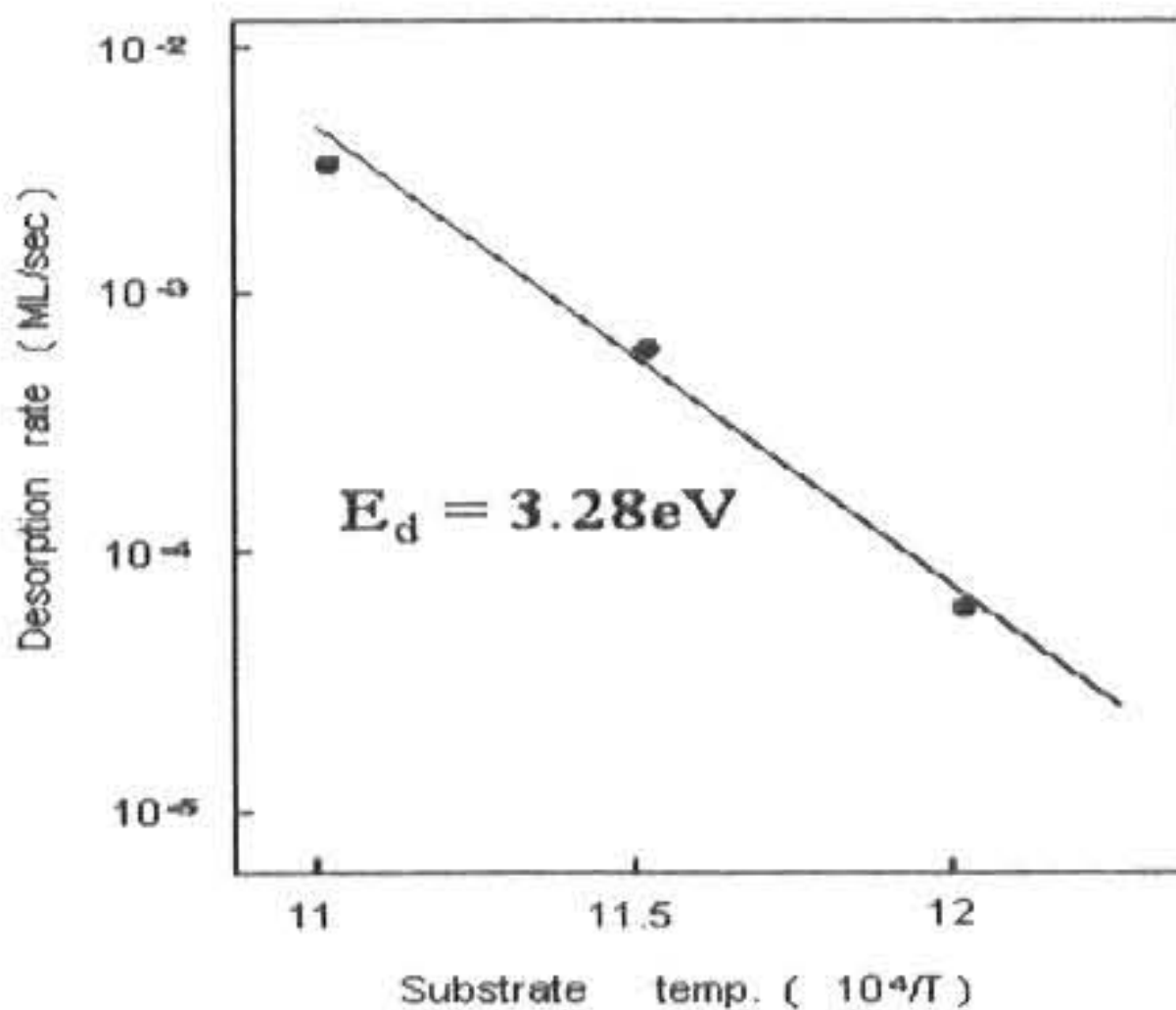


Fig. 7 The Arrhenius plot for Ge-Sn 5x5 surface

4. 결론

RHEED상의 거울반사점 강도의 주기적인 진동을 이용하여 Ge(111) 표면위에서 Ge의 층상 성장을 조사한 결과 계면금속을 흡착하지 않았을 경우, 기판온도가 실온, 150°C에서는 주기적 진동이 1ML 주기성을 보였고 200°C부터는 2ML 주기성을 나타냈으며 200°C에서 반점의 강도가 안정되게 24ML정도 주기적으로 진동하

는 것이 관찰되었다. 계면금속 Sn 0.5ML를 Ge(111)표면위에 흡착시킨 후 Ge성장에서는 기판온도 150°C에서 1ML 주기성 진동에서 2ML 주기성으로 변하는 것이 관찰되었으며 200°C에서는 성장초기에 불규칙한 진동이 나타났으며 반점강도의 주기적인 운동이 흡착하지 않은 경우 보다 더 큰 진폭으로 38ML이상까지 관찰되었으며 Ge이 성장하는 동안 d2x2 구조의 변화가 없었다. 이는 표면 에너지가 저하되어 흡착원자와 기판원자의 활성화에너지가 감소되어 Sn을 흡착하지 않았을 경우보다 각층의 완성도가 높아지므로 보다 많은 층상성장이 이루어진다. Ge(111)표면에서 Sn원자의 이탈 과정을 측정한 결과 5x5구조에서 Sn의 이탈활성화에너지는 3.28 eV로 구하여 졌다.

참고문헌

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

(2001년 9월19일 접수, 2001년 11월 26일 채택)