

<기술해설>

## High Energy Ion Scattering을 이용한 표면분석

황 정 남

연세대학교 물리학과  
 (1993년 12월 10일 접수)

### 1. 서 론

고체물리학과 재료과학에서 최근 첨단분야로 각광을 받는 것이 재료의 표면 연구이다. 초고진공기술이 발전하므로 인해 가속기를 이용한 이온산란기술이 표면물리의 제반 문제점을 해결하는데 사용되고 있다. 즉 이온산란은 간단한 고전역학만 이해하면 쉽게 분석할 수 있고 표면원자의 기하학적 위치변화를 1 Å 까지 측정할 수 있기 때문에 LEED와 같은 다른 표면 측정기술과 동시 사용하여 표면원자의 흡탈착 등 물리적 화학적 성질을 규명하는데 강력한 측정기술로 사용되고 있다. 이온과 표면원자의 Coulomb 상호작용으로 나타나는 Shadow cone 개념과 RBS 산란을 사용하면 표면원자의 재배치, 이완 및 흡탈착 등을 매우 정밀하게 알아낼 수 있다[1, 2].

고체내에서 원자들의 배열상태는 물질의 특성을 결정지우며 단결정일 경우 입사이온과 표적원자의 상호작용을 결정지운다. 단결정속을 통과해 나가는 이온의 경로에 대한 결정격자의 영향을 channeling 이라 하며 이 channeling이 일어날 경우 후방산란이 급격하게 줄어들어 산란된 입자수가 100배 정도 감소하게 된다. 그러나 산란된 이온은 결정격자에 대한 많은 정보를 지니고 있기 때문에 단결정, 초격자 형성을 연구하는데 사용된다.

### 2. 표면산란 모형(이원자 모형)

표면으로부터 첫째 층과 둘째 층에 있는 원자에 의해 이온이 산란되는 과정을 그림 1에 간단하게 표시하였다. 산란각  $\phi$ 는 Coulomb 산란을 고려하여 고전적으로 계산하면  $\phi = Z_1 Z_2 e^2 / Er_1$ 이다. 여기서  $Z_1$ 과  $Z_2$ 는 입사이온과 표적원자의 원자번호이고,  $E$ 는 입사

이온의 에너지이다. 그러면 그림 1로부터

$$\begin{aligned} r_2 &= r_1 + \phi d \\ &= r_1 + \frac{Z_1 Z_2 e^2 d}{Er_1} \end{aligned} \quad (1)$$

이 되는데  $r_2$ 는  $r_1$ 의 함수로 표시되므로  $r_2$ 의 최소값을 (1)식을 미분하여 구할 수 있다. 즉  $r_2$ 의 최소값  $R_C$ 는

$$R_C = 2 \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2 d}{E} \right)^{1/2} \quad (2)$$

이 된다. 첫번째 원자에 의해 산란된 이온은  $R_C$ 값 안으로 들어올 수 없으며, 원자열(Atom row)은 원통대칭이기 때문에 이온이 들어올 수 없는 영역이 cone을 형성하게 되며 이 이유로 인해  $R_C$ 를 Shadow cone 반경이라 부른다. 1 MeV  $\text{He}^+$ 이  $W$ 에 입사될 때 ( $d=3.16 \text{ \AA}$ )  $R_C$ 값은 (2)식에 의해  $R_C=0.16 \text{ \AA}$ 이 된다.

결정격자내의 원자들은 진동을 하고 있는데 진폭( $\rho$ )은 온도의 함수이며 상온에서  $0.05 \sim 0.2 \text{ \AA}$  정도로  $R_C$ 값과 거의 비슷하다. 따라서 입사이온과 두번째 원자가 충돌할 확률은  $\rho/R_C$ 값에 좌우된다. 예를 들면 1 MeV의  $\text{He}^+$ 이  $W$ 에 입사될 때의  $\rho/R_C=0.39$ 이고 Si인 경우  $\rho/R_C=1.13$ 이 되어  $W$ 인 경우  $\text{He}^+$ 과 두번째

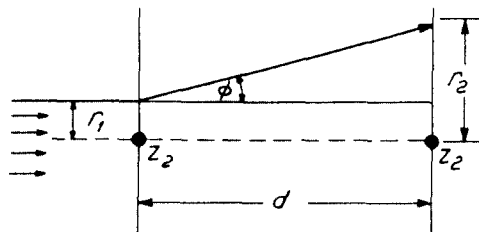


그림 1. 이원자 모형.

$W$  원자가 충돌하지 않으나 Si인 경우는 충돌하게 된다 [3].

두번째 원자가 있는 지점에서의 선량분포  $f(r_2)$ 는 이온선량 보존법칙에 의해

$$f(r_2)2\pi r_2 dr_2 = f(r_1)2\pi r_1 d_1$$

이 되고  $f(r_1)$ 을 규격화시키면 ( $f(r_1)=1$ ),

$$f(r_2) = \frac{r_1}{r_2} \left| \frac{dr_1}{dr_2} \right| \quad (3)$$

이 되며 (1)식을 대입하면 최종적으로

$$f(r) = \begin{cases} 0 & r_2 < R_C \\ \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\sqrt{1-R_C^2/r_2^2}} + \sqrt{1-R_C^2/r_2^2} \right] & r_2 > R_C \end{cases} \quad (4)$$

이 된다. 두번째 원자에 의한 입사이온의 산란강도  $I_2$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$I_2 = \int p(r_2) f(r_2) 2\pi r_2 dr_2 \quad (5)$$

여기서  $p(r_2)$ 는 두번째 원자의 가우스 위치분포 즉

$$p(r_2) = \frac{1}{\pi\rho^2} e^{-r_2^2/\rho^2} \quad (6)$$

이고  $\rho$ 는 두번째 원자의 격자진동 진폭이다. (4)식과 (6)식을 (5)식에 대입하면 근사적으로

$$I_2 = \left(1 + \frac{R_C^2}{\rho^2}\right) e^{-R_C^2/\rho^2} \quad (7)$$

가 된다.

이온산란을 이용하여 표면구조를 결정하려면 (1) 원자 한 층에 의한 표면 peak, 즉  $I_2$ 를 정확하게 측정해야 하고, (2) 주어진 표면구조에 대한 표면 peak의 세기를 예측할 수 있어야 한다. 예를 들면 그림 2에서 보는 바와 같이 표면원자가 원래 격자 위치에서 이동되면 표면 peak의 세기가 증가하게 된다.

표면 상태에 따라 표면 peak의 세기와 모양이 어떻게 달라지는가를 나타낸 그림이 그림 3이다. 그림 3(a)는 표면층 원자의 격자상수와 동일한 이상적인 결정격자인 경우이다. 이 경우 표면구조가 bulk 구조와 동일하여 bulk-like 표면이라 한다. 일반적으로  $\rho/R_C < 0.38$ 인 경우  $I_2$ 값은 1이 된다[3].

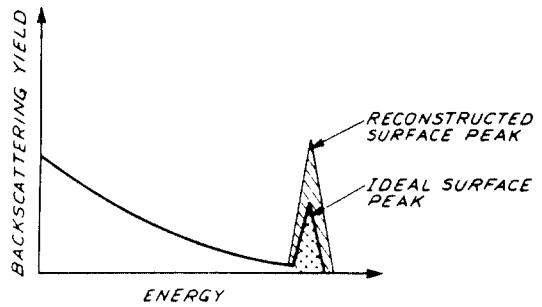


그림 2. 이상적인 표면과 재배치된 표면의 이온산란 세기.

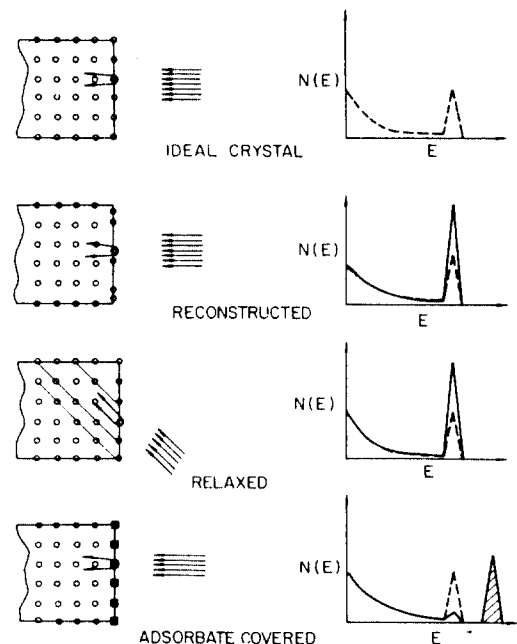


그림 3. 표면원자의 배열 상태에 따른 이온산란 세기의 변화. 점선은 이상적인 표면원자에 의한 스펙트럼이다.

그림 3(b)는 재배치된 표면을 나타낸다. 재배치(reconstructed)란 말은 표면원자들이 표면과 평행한 방향으로 변위된 상태를 나타낸다. 변위된 거리가  $R_C$ 보다 크면  $I_2$ 값은 2가 된다.  $R_C$ 는 입사이온의 함수이기 때문에 에너지를 변화시키면서  $I_2$ 값을 측정하여 변위된 거리를 알아낼 수 있다. 그림 3(c)는 이완된 표면상태를 나타낸다. 이완(relaxed)된 상태란 표면원자들이 표면에 대해 수직방향으로  $\delta$ 만큼 이동한 상태를 말한다. 이완된 상태를 조사하려면 표면에 수직

한 방향으로 이온을 입사시켜  $I_2$ 를 측정하고 동시에 표면에 대해 사각방향으로 이온을 입사시켜  $I_2$ 를 측정해야 한다. 수직방향에 대한  $I_2$ 값은 1이고 사각방향에 대한  $I_2$ 값은 1보다 크게 된다. 표면재배치와 표면이완은 깨끗한 표면에서 일어날 수도 있고 다른 원자의 흡착에 의해서 일어나기도 한다. 그림 3(d)는 다른 원자가 흡착되었을 경우이다. 다른 원자가 흡착되면 운동인자  $K$ 값이 다르기 때문에 RBS 스펙트럼이 나타나는  $x$ 축 위치가 다르게 되며 흡착된 원자의  $\rho/R_C$ 값이 0.35보다 작으면 shadow cone 때문에 기관 원자에 의한 RBS peak가 나타나지 않는다[4].

### 3. 표면재배치(Surface Reconstruction) : Si(001)

표면재배치는 입사이온을 시료 표면에 수직으로 입사시킨 후 표면원자에 의해 산란된 이온의 수, 즉 표면 peak의 세기를 측정하여 결정한다. 이상적인 결정체인 경우 두번째, 세번째 층에 있는 원자들이 표면원자에 의해 형성된  $R_C$ 안에 가려져 있기 때문에 표면 peak에 전혀 기여를 하지 않는다. 그러나 표면 원자가 표면에 평행한 면에서 재배치되면 아래 층에 있는 원자들과 동일 선상에 놓여 있지 않기 때문에 표면 peak의 세기가 증가하게 된다(그림 4 참조).

그림 4는 깨끗한 Si(001) 표면에서 산란된 1 MeV  $\text{He}^+$ 의 RBS 스펙트럼이다[5]. 그림 5는 입사에너지를 변화시키면서 Si(001)에 대한  $\text{He}^+$ 의 표면 peak를 측정된 결과이다. 실선은 이상적인 bulk-like 구조에 대한 이론계산이다. 실험값이 이론값보다 큰 결과로 보아 깨끗한 Si(001) 표면 위에 있는 Si 원자들이 재배치됨을 알 수 있다. Si(001) 결정구조는 4번째 층까지의 원자들이 이온에 노출되도록 되어있기 때문[3]에 표면 peak에서 1 atom/row의 차이는 4층의 원자가 재배치되었음을 알 수 있다.  $R_C$ 는 입사에너지의 함수이기 때문에 그림 5로부터 재배치된 표면원자들의 이동거리를 알아낼 수 있다. 즉 에너지가 1 MeV일 때 표면 peak에 대한 이론값과 실험값의 차이는 1 atom/row이고 0.1 MeV일 때 차이는 0.5 atom/row이다. 이 결과는 1 MeV일 때  $R_C = 0.09 \text{ \AA}$ 이고 0.1 MeV일 때  $R_C = 0.2 \text{ \AA}$ 이기 때문에 4층의 원자들의 변위값이 0.09  $\text{ \AA}$  이상임을 나타내고 그 중 2층의 원자들의 변위값이

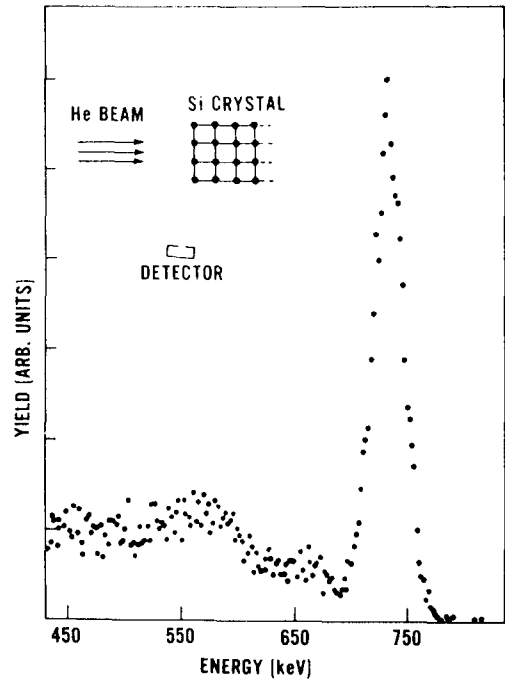


그림 4. Si(001) 표면으로부터 산란된 1 MeV  $\text{He}^+$ 의 세기.

0.2  $\text{ \AA}$  이상임을 나타내고 있다. Si(001)에 대해 입사이온을 H, He를 사용하고 넓은 에너지 범위에서 좀더 정확하게 측정된 결과가 그림 6이다.  $x$ 축은  $R_C$ 이고  $y$ 축은 재배치된 원자층수를 나타낸다. 그림 6으로부터 비록 깨끗한 표면이라도 원자 한 층이 0.45  $\text{ \AA}$  이상 변위되었음을 알 수 있고 원자 4층 정도가 0.05~0.1  $\text{ \AA}$  변위되었음을 알 수 있다. 반도체의 원자들은 상호간에 매우 강한 결합을 하기 때문에 격자내 변형을 유도시켜 금속 표면에서는 나타나지 않는 미소재배치가 이루어 진다.

### 4. 표면이완(Surface Relaxation) : Si(111)

표면원자 구조는 재배치와 이완에 의해 Bulk 구조와는 다른 기하학적 변형을 하게 된다. 표면이완은 표면으로부터 첫번째 원자층과 두번째 원자층 사이의 거리가 변형된(Bulk에 비해) 상태를 나타낸다. 재배치된 경우 다른 표면분석기술인 LEED로 측정할 수도 있다. 즉 표면재배치가 일어날 경우 LEED 회절

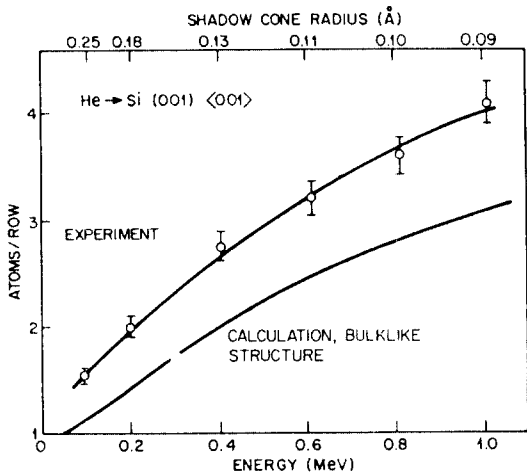


그림 5. 입사에너지에 따른 Si(001) 표면에서 산란된 He<sup>+</sup>의 세기.

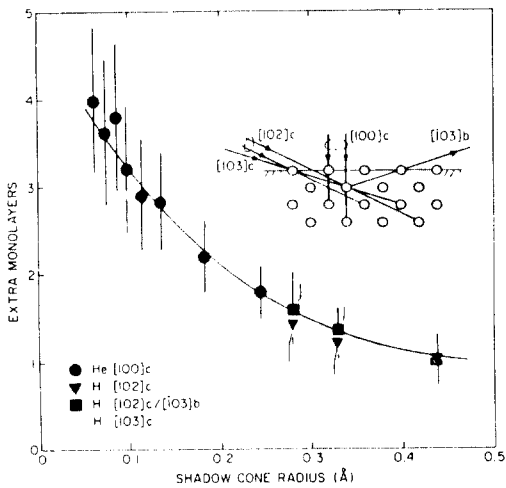


그림 6. Shadow cone 반경의 함수로 표시한 Si(001) 표면원자의 재배치.

spot이 bulk와는 다르게 나타나기 때문에 쉽게 알아낼 수 있으나 표면이완일 경우에는 표면에 수직인 방향에서 볼 경우 전혀 bulk 상태와 구별이 안되므로 LEED로는 관측이 불가능하다. 그러나 이온산란을 사용할 경우 입사이온을 사각으로 입사시키면서 입사각에 따른 표면 peak의 세기를 측정하면 표면이완 상태를 0.01 Å까지 정밀하게 측정가능하다[1]. 현재까지 표면이완 상태를 정밀하게 측정하는 방법은 이온산란 외에는 개발되어 있지 않다. 그림 7은 깨끗한

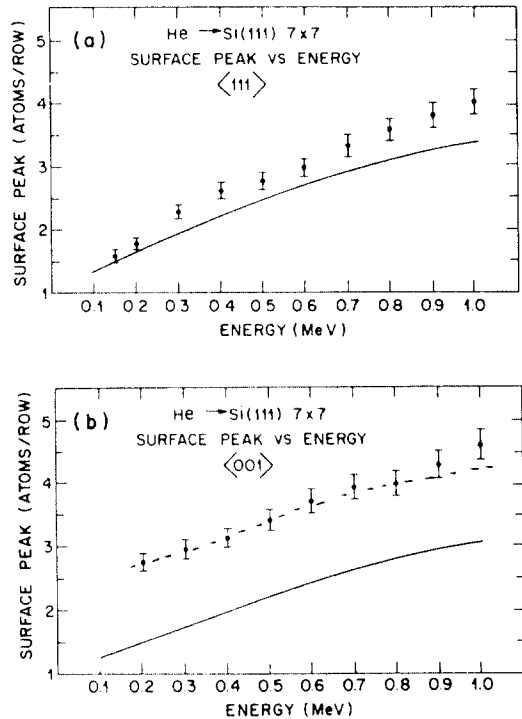


그림 7. Si(111) 표면에 <111> 방향과 <001> 방향으로 입사된 He<sup>+</sup>의 입사에너지에 따른 산란세기 변화. 실험은 이상적인 표면원자 배열에 대한 computer simulation 결과이고 점선은 첫번째 원자층이 두번째 원자층쪽으로 0.4 Å만큼 격자거리가 감소되었다고 가정한 계산 결과이다.

Si(111) 표면에 He<sup>+</sup> 이온을 수직방향 <111>과 사각방향 <001>으로 입사시킨 후 표면 peak를 측정할 결과이다[6]. 실선은 이상적인 bulk-like Si(111)에 대한 표면 peak의 이론값이다. 수직방향 입사<111>에 대해서는 bulk-like에 대한 이론값과 실험값이 거의 일치하고 있으나 사각방향 <001>에 대해서는 1~2 atom/row 정도나 차이가 난다. 첫번째 원자층이 두번째 원자층쪽으로 0.4 Å 격자거리가 감소되었다고 가정한 계산결과가 실험결과와 일치한 것으로 보아 (점선 참조) Si(111) 표면이 이완되어 있음을 알 수 있다.

### 5. Epitaxial Au on Ag(111)

이온산란의 가장 중요한 응용성은 epitaxial 박막의 초기성장 상태를 연구할 수 있다는 점이다. epitaxial

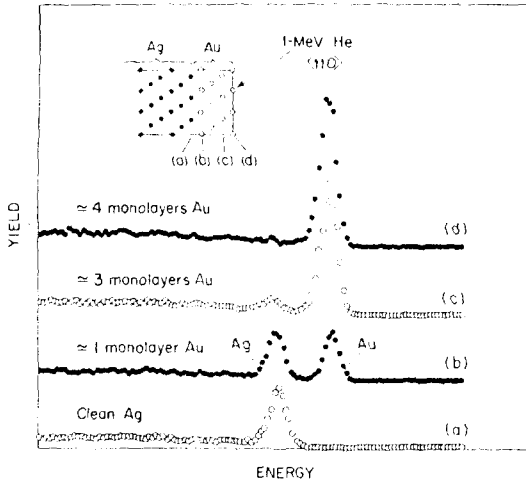


그림 8. 깨끗한 Ag(111) 표면과 Au가 증착된 표면의 He<sup>+</sup> 산란 스펙트럼.

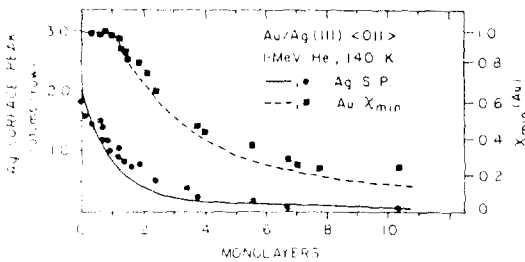


그림 9. Au 증착 정도에 따른 Ag peak의 감소 상태. 실선은 Au가 Ag(111) 위에 epilayer층을 형성한다고 가정한 계산 결과이다.

성장과정을 규명할 수 있는 근거는 그림 3(c)에 간단히 표시하였다. 증착된 원자가 기판원자와 동일한 기하학적 구조(즉 epitaxial 구조)를 가지면 shadowing 효과에 의해 기판원자에 의한 표면 peak가 감소하거나 사라지게 된다[7].

그림 8은 Ag(111)에 Au를 증착시켰을 때의 RBS 스펙트럼이다[8]. Ag(111) 결정면에 수직인 방향은 <111>이고 45° 사각방향은 <011>이다. <111> 방향으로 입사되는 이온은 3층의 원자층에 의해 산란되고, <011> 방향으로 입사된 이온은 단지 첫번째 원자층에 의해 산란된다. 그림 8은 <011> 방향으로 입사된 1 MeV He<sup>+</sup> 이온의 RBS 스펙트럼들이다. Au가 Ag 위에 epitaxial 성장을 하고 있음을 알 수 있다.

그림 9는 Au 증착 정도(Surface coverage)에 따른 Ag peak의 감소 상태를 나타낸 그림이다. 실선은 Au가 Ag(111) 위에 epitaxial층을 형성한다고 가정한 computer simulation 결과이다. Au 증착 정도가 증가하면 Ag 표면 peak의 세기가 급격히 줄어들고 계산값과 일치하는 것으로 보아 Au가 Ag(111) 위에 층층이 epitaxial 성장을 하고 있음을 알 수 있다.

## 6. 결 론

고체 표면의 원자배열 상태를 결정하는 것은 표면 과학에서 가장 기본적이고 중요한 과제이다. 현재까지 이 문제를 해결하기 위하여 여러가지 방법이 제시되었으나 만족할 만한 결과를 제시하지 못하고 있는 실정이다. 이온산란은 이 분야에서 가장 강력한 실험 방법으로 인정받고 있다. 즉 LEED pattern으로부터도 표면원자들의 배열상태를 알 수 있으나, LEED에 비해 이온산란은 근거리(short range) 원자구조에 대한 정보를 제공하고, 표면원자들의 재배치 또는 이완된 거리 및 원자수를 정량적으로 분석할 수 있기 때문에 표면원자들의 기하학적 구조를 연구하는데 가장 강력한 실험방법이다.

## 참고문헌

1. R. J. Smith, C. Hennessy, M. Kim, C. N. Whang and X. Mingde, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 702 (1988).
2. R. J. Smith, C. N. Whang, X. Mingde, M. Kim and N. Molland, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 2284 (1987).
3. L. C. Feldman, J. W. Mayer and S. T. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling* (Academic Press, Inc., New York), Chap. 1.
4. X. Mingde, C. N. Whang and R. J. Smith, *J. Vac. Sci. Tech.* **A8**, 2501 (1990).
5. L. C. Feldman, *Nucl. Instrum. Methods* **168**, 589 (1980).
6. R. J. Culberston, L. C. Feldman and P. J. Silverman, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 2043 (1980).
7. S. S. Kim, K. S. Kim, N. G. Park, Y. W. Kim, C. N. Whang and D. S. Choi, *J. Korean Phys. Soc.* **26**, 485 (1993).
8. R. J. Culberston and L. C. Feldman, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 657 (1981).