

RHEED 반점강도의 변화를 이용한 Si(111)-Au 표면조사

곽호원 · 이의완 · 이상윤
경북대학교 자연과학대학 물리학과

The study of Si(111)-Au surface by variation of RHEED spot intensity

Ho Weon KWAK, Eui-Wan LEE, Sang Yun LEE

Department of Physics, Kyung pook National University, Taegu 702-701

초 록 Si(111)표면위에 Au의 증착량과 기판온도에 따른 표면구조의 변화를 RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)상(pattern)과 RHEED상의 회절반점(spot)강도변화를 이용하여 조사하였다. Si(111) 7×7구조에 Au를 0.1ML-0.4ML증착후에 기판을 350°C-750°C로 수조간 가열하면 7×7구조에서 7×7+5×2의 혼합 구조로 변화하였으며 증착량 0.4ML-1.0ML에서는 RHEED상이 기판온도와 증착량에 따라 5×2, $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 의 구조들이 관찰되었다. 6×6구조는 기판온도 270°C-370°C에서 증착량 0.8ML에서부터 형성되기 시작하여 1ML에서 완성되었다. AES(Auger Electron Spectroscopy)를 이용한 $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 5×2구조에서의 Au원자의 이탈과정 조사에서 이탈 에너지는 각각 79kcal/mol, 82kcal/mol로 조사되었다.

Abstract The Si(111) surface structures induced by deposition of Au atoms were investigated by RHEED system. When Au atoms were deposited on the Si(111) 7×7 surface, the dependence of structures and phases on the substrate temperatures and coverages was drastic. For 0.1ML to 0.4ML of coverage the 7×7 structure changes to 7×7+5×2 structure as temperature increases to 350°C-750°C. Between 0.4ML to 1.0ML the phase changed to 5×2, $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ structure according to the substrate temperature and coverages. When the coverages exceeds 0.8ML, the 6×6 structure appears at the substrate temperature range between 270°C-370°C and completely transforms to 6×6 at 1.0ML. The isothermal desorption of Au on Si(111) surface investigated by using AES in the $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 5×2 structures shows that the desorption energies of $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ and 5×2 were 79Kcal/mol and 82 Kcal/mol respectively.

1. 서 론

결정표면에서는 표면상부의 결정이 존재하지 않기 때문에 수직방향으로 bulk의 원자배열 구조의주기성을 잃게 되어 에너지적으로 불안정하게 된다. 이러한 이유로 표면에서는 원자의 포화 또는 재배열이 일어나서 에너지가 충분히 작은 안정된 표면초구조를 형성하는 경우가 많다. 반도체 표면에 다른원자를 증착시킬 경우에는 기판의 표면온도와 증착량 등의 조건에 의하여 다양한 초구조가 형성되어진다¹⁾. 이와 같은 반도체 표면의 복잡한 초구조의 변화는 고체내부의 물성연구에서 그 결정구조가 바탕이듯이 표면물성연구에서도

마찬가지로 그 표면의 구조의 해석이 매우 중요한 것으로 관심을 모으고 있다. 표면구조를 해석하는 방법으로는 전자 회절을 이용한 RHEED²⁾(Reflection High Energy Electron Diffraction)가 가장 보편적이다. RHEED는 입사 전자빔의 표면에 수직한 방향의 운동량의 성분을 작게 함으로써 표면 감도를 향상시킨 것으로 이 방법을 이용하여 얻은 회절점의 배열과 그들의 강도를 분석함으로써 표면구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 Si(111)표면위에 Au를 증착시켜 증착된 금속막의 두께와 기판표면의 온도 변화에 따른 RHEED상과 회절점의 강도변화의 상관관계를 조사하여 상전이 현상을 밝히고 $\alpha\sqrt{3} \times$

$\sqrt{3}$, 5×2 구조에서 여러 기판 온도에 대하여 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 이용한 등온열이탈 실험을 통하여 Si(111) 표면 위에서 Au의 이탈과정을 면밀히 조사하여 이탈 에너지를 구하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 본 연구에 사용된 RHEED-AES 장치의 개략도이다.

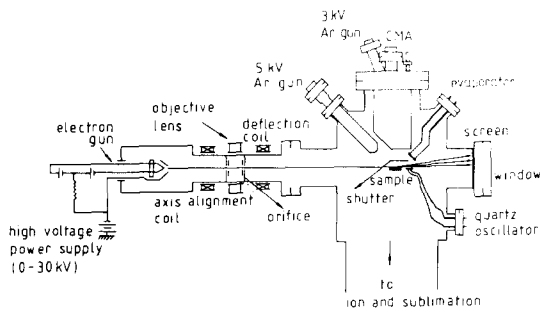


Fig. 1. A schematic diagram of the RHEED-AES system.

RHEED전자빔의 가속전압은 20kV, 필라멘트의 인가전류는 2.0A이고 전자빔의 직경은 0.1mm의 작은 슬릿을 통과시킨 후 자장형 렌즈에 의해 집속함으로써 대단히 평행성이 좋은 0.2mm의 가는 전자빔을 얻을 수 있었다. 이 전자빔을 편향 코일을 사용하여 경로를 조정하였고 또한 미세조정장치를 사용하여 시료의 위치를 조정하였다. 본 실험에서는 Si(111)기판에 대한 전자빔의 입사방향은 $[11\bar{2}]$ 로 고정하였으며 편향코일과 시료의 위치를 상하로 조정하므로써 입사각을 조정하였다. RHEED상의 반점강도를 측정하기 위한 장치는 본 연구실에서 제작하였다. Auger Electron Spectroscopy는 시료표면에 입사되는 전자빔의 직경은 $3\mu\text{m}$ 이고 빔 에너지는 3keV이며 에너지 분해능은 0.3eV, 주사에너지 범위는 0~2000eV이다. RHEED-AES장치는 준비실과 분석실로 구성되어 있으며 분석실 내부의 진공은 먼저 Turbo 펌프를 사용하여 10^{-6} Torr정도를 1차 배기후 150~250°C로 약 10시간 baking후 Ion펌프, Ti-승화 펌프, Cryo 펌프를 이용하여 2×10^{-10} Torr이하의 초고진공을 얻은 후 본 실험은 5×10^{-10} Torr에서 수

행하였다. 시료의 기판은 P가 도핑된 n-type Si wafer로서 비저항은 100~120 Ωcm 이고 배향은 $[111]$ 이었다. Si wafer를 4mm \times 20mm \times 0.6mm로 절단한 다음 표준 세척법으로 세척 후 건조한 질소가스를 불어 건조시킨 후 초고진공 분석실내에 시료 장착장치에 고정시킨 후 직접통전가열에 의해 1250°C로 수 회 가열함으로써 주 오염인 O, C를 제거하여 깨끗한 표면상태를 얻었다. 시료의 온도조절은 고유저항을 이용하여 직접통전가열방식으로 고온계(pyrometer)와 chromel-alumel의 열전대를 사용하여 측정하였다.

Au 증착원은 2×10^{-7} Torr의 고진공의 준비실에서 텅스텐 필라멘트에 용착시킴과 동시에 불순물을 제거한 후 분석실에 장착하였다. 증착량의 조절은 필라멘트에 흘려주는 전류를 미세조정함으로써 0.05ML/min로 증착하였다. 증착된 Au의 두께 측정에 수정진동자³⁾를 사용하였는데 증착막의 두께를 정밀하게 측정하기 위해서 0.1Hz/0.1sec의 분해능을 갖는 주파수 카운터를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Si(111)-Au의 표면구조

Si(111) 7×7 (Pic. A)구조에 Au를 증착시키면서 증착량과 기판온도에 따라 표면구조를 조사한 결과 Au를 0.1ML-0.4ML증착후에 기판을 350°C-750°C로 수 초간 가열하면 Pic. B와 같은 $7 \times 7 + 5 \times 2$ 구조가 나타나고 실온으로 온도를 낮추어도 그대로 유지되었다. 그리고 Au를 약 0.4-0.5ML 증착후 기판을 350°C-750°C로 수 초간 가열하면 Pic. C와 같은 5×2 구조만 관찰 되었다.

5×2 구조는 RHEED상의 반점만을 고려하면 5×1 의 주기에 대응하는 초격자회절점이 나타나지만 반점외에 1배 방향에 2등분하는 것 같은 streak가 있어 단위 mesh를 5×2 구조^{4, 5)}라고 부른다. 또 Au를 0.5ML-0.7ML증착하고 350°C-750°C로 가열하면 $5 \times 2 + \alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 의 혼합구조가 나타나며 증착량 0.7-0.9ML로 증가시키면 Pic. D와 같은 $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조만이 관찰되었으며 증착량이 0.9ML이상에서는 $\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조(Pic. E)가 나타났다. 두 가지의 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조에 대해서는 반드시 구별하지 않는 연구자도 있지만 $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구

조에서는 반점의 강도가 희미하며 길게 늘어져서 나타내는 것에 대해서 $\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조에서는 선명한 반점과 외측에 선모양의 pattern을 나타낸다. 이것들은 역격자축·표면에 수직 한 방향에서 보면 $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 에서는 역격자축이 굽어 희미한 것으로 되어 있는 것에 대해서 $\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조는 K. Higashiyama 등⁶⁾에 의해 LEED관찰에서 보고된 것 같이 가는 역격자축 둘레에 고리 모양의 강도분포가 있다.

각 구조의 상전이온도는 5×2 구조는 약 800°C 에서, 그리고 $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조와 $\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조는 750°C 에서 각각 1×1 구조로 가역적으로 상전이한다.

여기서, $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조는 예리한 반점이 보이지 않게 되는 온도를 상전이온도라 했다. 그래서, 상전이 후 800°C 정도까지도 희미한 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 적인 반점의 강도가 약간 남아 있었다.

Au를 0.8ML 증착하고 약 270°C - 370°C 로 가열하면 사진 F와 같은 6×6 구조가 나타나기 시작한다. 그리고 6×6 구조는 370°C 이상을 가열하면 $\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조로 상전이하였으며 일단 $\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조로 재배열되면 비가역적으로 6×6 구조를 형성하는 온도로 내린다 해도 곧 6×6 구조로 되돌아오지 않지만 수십분 동안 가열하면 6×6 구조가 나타났다. Fig. 2는 이상의 상전이를 토대로 한 상전이도로 다른

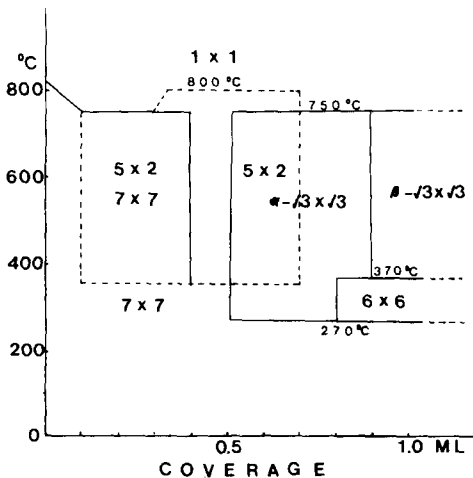


Fig. 2. The phase diagram of Au adsorbed Si(111) surface according to the substrate temperatures and the thickness of Au.

연구자⁷⁻⁹⁾들과 정성적으로 비슷하지만 증착량과 기판온도에 따른 표면구조는 상이한 점이 있다. 이는 박막측정계의 정밀도와 기판온도의 정확한 측정에 기인한다고 생각된다.

Fig. 2에서 x축은 Au의 증착량(ML)를 나타내며 y축은 기판의 온도를 나타낸다.

Si(111)-Au 등은증착과정

Fig. 3은 기판온도 500°C 인 Si(111)표면 위에 Au를 증착하면서 각각의 RHEED상에 화살표로 표시한 반점에서 RHEED 강도측정기를 이용하여 반점강도를 연속적으로 관찰한 그림이다.

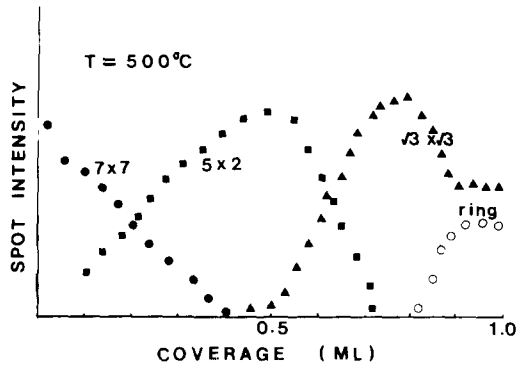


Fig. 3. Spot intensity analysis of Au/Si(111). The substrate temperatures was 500°C .

이 Fig. 3에서 7×7 구조의 초격자반점의 강도가 Au의 증착량이 증가와 함께 감소하고 5×2 구조의 반점강도가 증가하였으며 0.4ML에서는 7×7 구조의 반점강도가 없어지고 0.5ML에서 5×2 구조의 반점강도가 최대가 되었다. 이와 거의 동시에 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조가 나타나며 그 후 5×2 구조의 반점강도가 감소하는 것과 동시에 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조의 반점강도는 증가하며 약 0.8ML에서 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조의 반점강도는 최대로 된다. 그 후 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조의 반점강도는 점차적으로 감소하다가 0.9ML에서부터는 감소하지 않고 일정하게 유지된다.

$\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조의 고리모양의 반점도 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조의 반점강도가 최대로 된 직후에 나타나며 그후 강도가 증가해 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조의 강도가 일정하게 됨과 동시에 고리모양의 강도도 일정하게 된다.

상전이도와 비교해 본 결과 5×2 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조의 강도가 최대로 될 때에는 5×2 , $\alpha\sqrt{3}$

$\times\sqrt{3}$ 구조가 완성되고 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 구조의 반점강도가 일정하게 유지될 때는 $\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 구조가 완성되는 것으로 생각된다.

RHEED에서 5×2 , $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 구조의 반점강도가 최대가 될 때 증착량은 각각 0.5, 0.8ML 이고 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 구조의 반점이 일정한 강도로 될 때 증착량은 0.9ML이다.

Fig. 4는 기판온도 700°C인 Si(111)표면 위에 Au를 증착하면서 RHEED상의 반점강도를 RHEED 강도측정기를 이용하여 연속적으로 관찰한 그림이다.

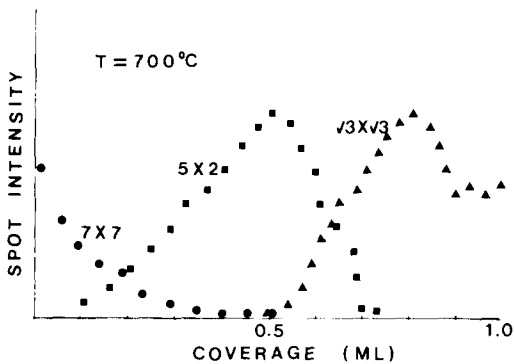


Fig. 4. Spot intensity analysis of Au/Si(111). The substrate temperature was 700°C

700°C에서의 결과는 Fig. 3의 7×7 , 5×2 , $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 구조의 RHEED반점강도의 변화와 거의 비슷하였으나 이 온도에서는 $\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 구조에 부수하는 고리모양은 나타나지 않았다. 5×2 , $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 구조의 반점강도가 최대가 될 때와 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 구조의 강도가 일정하게 될

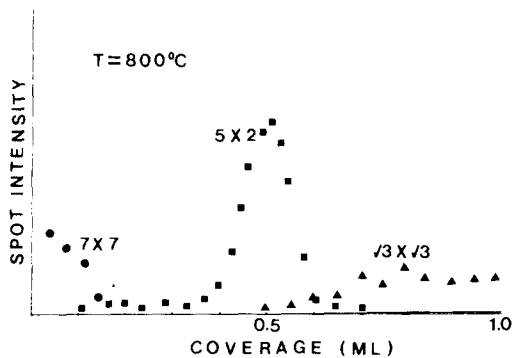


Fig. 5. Spot intensity analysis of Au/Si(111). The substrate temperature was 800°C

때 증착량은 각각 0.5, 0.8, 0.9ML로 기판온도 500°C때와 같았다.

Fig. 5는 기판온도 800°C인 Si(111)표면 위에 Au를 증착하면서 RHEED상의 반점강도를 RHEED 강도측정기를 이용하여 연속적으로 측정된 결과를 나타낸 것이다.

Au를 증착하자 7×7 구조의 반점은 곧 사라지고 잠시 1×1 구조가 보이다가 0.3ML-0.7ML에서 5×2 구조가 관찰되고 0.7ML 이상에서는 다시 1×1 구조가 관찰되었다.

800°C에서는 $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, $\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 구조는 1×1 구조로 상전이했지만 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 적인 강도가 조금 남아있어 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 적인 강도는 여태까지와 같이 5×2 구조의 반점의 강도가 최대로 되는 0.5ML에서 나타나기 시작한다.

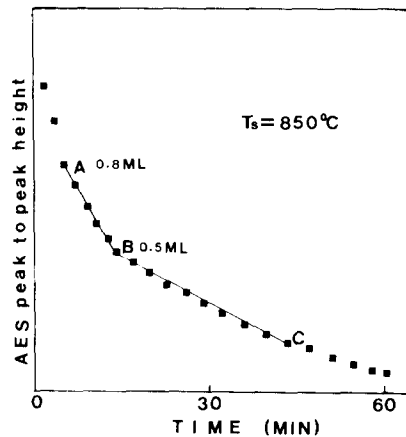


Fig. 6. AES peak to peak height of the Au versus annealing time. The substrate temperature was 850°C.

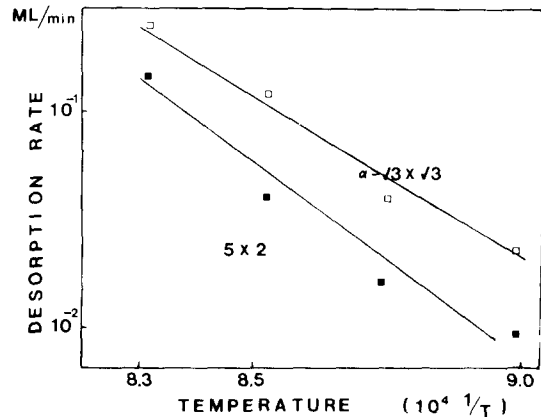
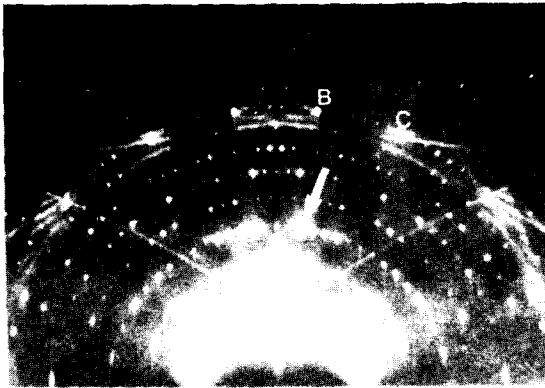
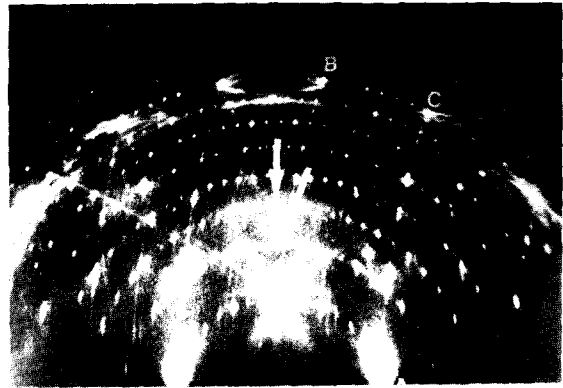


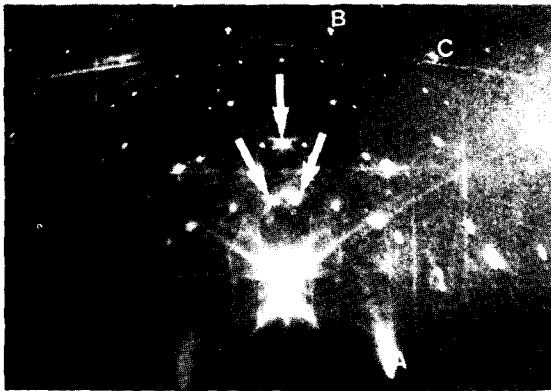
Fig. 7. The Arrhenius plot for Si(111)-Au surface.



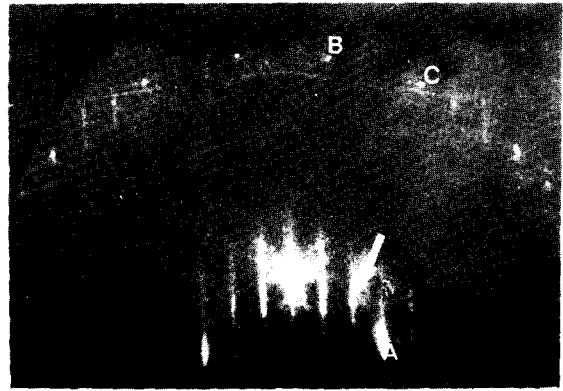
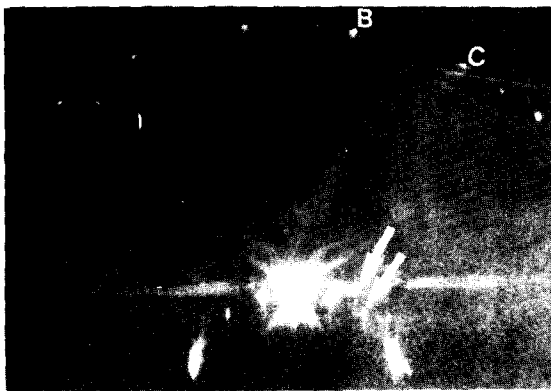
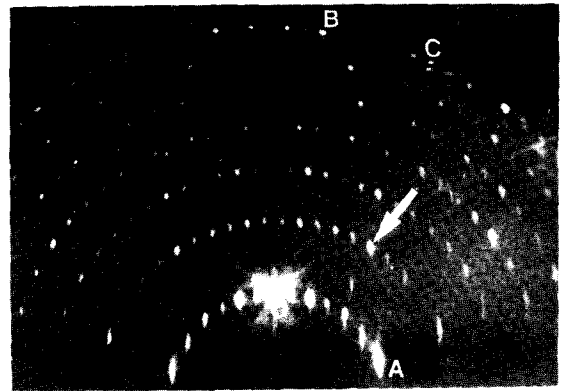
Pic.A Si(111) clean 7x7 structure.



Pic.B Si(111) 7x7 + 5x2 structure.



Pic.C Si(111) 5x2 structure.

Pic.D Si(111) $\alpha\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ structure.Pic.E Si(111) $\beta\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ structure.

Pic.F Si(111) 6x6 structure.

Si(111)-Au의 등은 이탈과정

기판온도 500°C인 Si(111)표면 위에 Au를 1ML증착한 후 증착을 정지하고 기판온도를 850°C로 유지하면서 AES를 이용하여 Au의 농도변화를 조사하여 Au원자의 이탈과정을 Fig. 6에 나타내었다.

850°C에서 이탈해 가는 과정을 보면 A, B 점에서 이탈속도가 변하는 것을 알 수가 있다. 이때 이탈속도가 변화하는 증착량은 0.8, 0.5ML에서 이고 $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 5×2 구조가 완성되는 증착량과 일치한다.

이에 850°C에서는 이것들의 구조는 모두 1×1 구조에 상전이하여 있어도 각 구조에 대응하는 단거리적인 질서가 있다고 사려되어 Fig. 6의 A와 B사이, B와 C사이의 기울기는 각각 $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 5×2 구조에서 Au원자의 이탈율을 나타낸다.

기판온도를 변화시키면서 이와같은 이탈과정을 측정해 얻은 이탈속도를 Arrhenius plot한 결과를 Fig. 7에 나타내어 이 기울기로부터 이탈활성화 에너지를 구하였다. $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 5×2 구조에 대해서 각각 79kcal/mol, 82kcal/mol로 구하여 졌다. G.Le Lay^{7, 10)}등의 AES 실험값과 비슷하였다.

4. 결 론

Si(111)표면위에 Au의 증착량과 기판온도에 따른 표면구조의 변화는 Si(111) 7×7 구조에 Au를 0.1ML-0.4ML증착후에 기판을 350°C-750°C로 수 초간 가열하면 7×7 구조에서 $7 \times 7 + 5 \times 2$ 의 혼합 구조로 변화하였으며 그리고 Au를 약 0.4-0.5ML 증착 후 기판을 350°C-750°C로 수 초간 가열하면 5×2 구조만 관찰 되었다. 또 Au를 0.5ML-0.7ML증착하고 350°C-750°C로 가열하면 $5 \times 2 + \alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 의 혼합구조가 나타나며 증착량 0.7-0.9ML로 증가시키면 $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조가 관찰되었으며 증

착량이 0.9ML이상에서는 $\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조가 나타났다.

6×6 구조는 기판온도 270°C-370°C에서 증착량 0.8ML에서부터 형성되기 시작하여 1ML에서 완성되었다. 그리고 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 이용한 $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 5×2 구조에서의 Au원자의 이탈 에너지는 각각 79kcal/mol, 82kcal/mol로 조사되었다.

5. 후 기

이 연구는 1993년도 교육부 기초과학 육성 연구비의 지원에 의한 것임.

6. 참 고 문 헌

1. Hasegawa, H. Daimon, H. Matsumoto, S. Ino : Jap. J. Appl. Phys. 24, L387(1985)
2. S. Ino : Jpn. J. Appl. Phys : Vol. 16, No. 6, 891(1977).
3. NEC ANELVA 주식회사 : 박막측정 모니터 EVM-32 B
4. H. Lipson and K.E. Singer : J. Phys. C7, 12 (1974).
5. T. Hasegawa, K. Tanaka, S. Hosaka and S. Hosoki : Report at Annual Meeting of Physical Society of Japan, Kagoshima. p436, (1989).
6. K. Higashiyama, S. Kono and T. Sagawa : Jpn. J. Appl. Phys. 25, L117 (1986)
7. G. Le Lay, M. Manneville and R. Kern : Surf. Sci. 65, 261 (1977)
8. N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi and G. Honjo : Surf. Sci. 97, 393(1980)
9. Y. Yabuuchi, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa : Surf. Sci. 131, L412 (1983)
10. G. Le Lay : Surf. Sci. 132, 169 (1983)