

비행시간형 직충돌 이온산란 분광법을 사용한 TiC(001)면의 Ta편석 연구

황 연 · 菱田俊一* · 左右田龍太郎*

한국자원연구소 자원활용소재부
*無機材質研究所

Ta-Segregation on TiC(001) Surface Studied by Time-Of-Flight Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy

Yeon Hwang, Shunichi Hishita* and Ryutarō Souda*

Minerals Utilization & Materials Division, Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejeon 305-350

*National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

(1997년 3월 5일 받음, 1997년 4월 24일 최종수정본 받음)

초 록 Ta을 2MeV의 에너지로 가속시켜 1×10^{17} atoms/cm²의 농도로 TiC(001)면에 이온 주입시킨 후 비행시간형 직충돌 이온산란 분광법(time-of-flight impact-collision ion scattering spectroscopy; TOF-ICISS)을 사용하여 TiC(001)면의 Ta 표면 편석을 연구하였다. TOF-ICISS는 표면 수층 깊이까지 원자구조를 측정할 수 있는 수법으로, 이온주입된 시편을 1600°C에서 300sec 동안 진공 가열하여 Ta원자를 편석시킨 후 스펙트럼의 입사각도 의존성을 구함으로써 Ta원자의 편석 위치 및 농도구배를 조사하였다. [110] 및 [100] 방위에서 Ta과 Ti의 focusing peak가 서로 같은 입사각도에서 나타나며 편석된 Ta원자는 TiC의 Ti-site에 위치한다. Ta원자는 표면 최외층에만 편석되는 것이 아니라 수층에 걸쳐 Ti-site에 자리하고 있으며, Ta원자의 농도는 표면 최외층에서 내부 층으로 깊어질수록 작아진다. 이온주입시 생성된 표면층의 탄소 격자 결함은 시편 가열시 벌크에 자리하는 탄소가 확산되어 없어진다.

Abstract The atomic structure of Ta segregation on the TiC(001) surface was investigated by using time-of-flight impact-collision ion scattering spectroscopy (TOF-ICISS). Ta was ion-implanted onto the TiC(001) surface at the acceleration voltage of 2MeV, and the total doping amount was 1×10^{17} atoms/cm². After the thermal treatment at 1600°C for about 300sec, the intensities of scattered He atoms from Ta and Ti were measured at various incident angle. From the TOF-ICISS spectrum which sees deeper layer from the top surface, the following facts have been revealed. The focusing peaks from Ta and Ti atoms occur at the same incident angle, and the segregated Ta atoms are located on the Ti-site. Ta atoms segregate not only at the outermost layer but at the several layers from the surface, and the concentration of Ta decreases gradually from the outermost layer to the deeper layer. The carbon vacancies at the surface which have been formed during the ion implantation vanish owing to the diffusion of carbon atoms from the bulk.

1. 서 론

최근 고체의 표면물성을 측정하는 장비의 발달로 인하여 표면 편석의 원자구조 및 화학결합 상태에 관한 세밀한 연구가 가능하게 되었다. 표면 편석은 적은 양의 불순물이 벌크에 포함되어 있을 때 중요하게 다루어 진다. 일반적으로 시편을 가열하면 불순물이 표면에 고농도로 농축되어 편석된다. 고체에서 표면과 벌크의 조성이 서로 다를 때 재료의 물성은 큰 영향을 받으며 촉매, 부식, 접합, 파괴, 소결 등과 같은 분야에서 중요하다. 현재까지 금속이나 합금의 표면 편석에 대하여 광범위하게 연구가 되어 왔으나¹⁾, 전이금속 탄화물(transition metal carbides; TMC)의 편석 특성에 관한 연구는 많지 않다. 매우 독특한 전자구조 및 화학결합을 갖고 있는 전이금속 탄화물의 표면물성은 촉매 재료²⁾, 전계전자 방출재료³⁾, 핵반응 용기의 내벽재료⁴⁾ 등과 같은

분야에서 관심을 끌고 있다.

본 연구에서는 TiC(001)면에 이온 주입된 Ta 전이금속 불순물의 표면 편석을 연구하였다. 표면 원자구조를 측정할 수 있는 실험장치 중에서 시간분해형(time-of-flight; TOF) 분석기를 탑재한 직충돌 이온산란 분광법(impact-collision ion scattering spectroscopy; ICISS)을 사용하였다. 저에너지 이온산란 분광법(LEISS)은 고체표면의 구조해석에 매우 유용한 도구로 알려져 있다^{5,6)}. LEISS의 높은 표면 민감성은 표면에서의 효과적인 이온 중성화 과정에 기인한다. He⁺, Ne⁺, Ar⁺ 등과 같은 이온은 Auger 중성화 과정에 의하여 쉽게 중성원자화 되고, 중성화 확률의 타겟에 대한 의존성이 낮기 때문에⁷⁾ 이온빔으로서 종종 사용된다. 그 반면에 Li⁺, Na⁺, K⁺와 같은 알칼리 금속은 쉽게 중성화 되지 않는다. 따라서 알칼리 금속을 사용한 LEISS에서는 수 원자층 이상의 깊은 층까지 구조해석이 가능하다⁸⁾.

TOF 분석기에서는 이온 뿐만 아니라 산란과정에서 중성화된 원자도 검출할 수 있기 때문에 알칼리 금속을 사용한 LEISS와 비슷한 특성을 TOF 분석기를 채용한 시스템에서 구현할 수 있다. 또한 이 방법은 비활성 가스 이온을 사용할 수 있다는 장점도 갖고 있다⁹⁾. LEISS의 특수한 형태로 산란각도를 180°로 설정한 경우 산란된 이온의 궤적이 입사궤도와 거의 동일하기 때문에 산란궤적의 계산이 간단해지고, 수 층 깊이의 원자구조의 해석이 가능해진다. 따라서 TOF와 ICISS 방법의 병용으로 표면 수층의 원자배열에 관한 정보를 얻을 수 있다.

최근 TMC의 산소흡착에 관한 연구에 의하면¹⁰⁾ 산소 원자는 IV-족 TMC(001)면에서 표면의 탄소원자와 우선적으로 결합하는 반면에 V-족 TMC(001) 면에서는 금속원자와의 결합이 우선한다. 이는 후자의 경우에 있어서 화학 반응에 중요한 Fermi 준위에서의 상태밀도가 금속의 d궤도 특성에 가깝기 때문이다. 따라서 TMC에 있어서 모재와 다른 전이금속 원자의 편식은 표면의 화학 특성에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다. IV족 TMC에 속하는 TiC(001)면에 V족 전이금속인 Ta를 이온주입 시킨 후 열처리에 의한 표면 편식의 구조해석에 TOF-ICISS를 적용하였다. 시간분해형 에너지 분석기를 사용함으로써 TiC(001)면의 수층 깊이까지 원자구조의 해석이 가능하였으며, 편식된 Ta 원자의 위치 및 농도 분포에 관하여 논하였다.

2. 실험 방법

본 논문에서 사용한 TiC는 부유대용용법(floating-zone method)으로 성장시킨 시편을 사용하였으며, 그 성장방법은 다른 논문에서 상세히 설명되어 있다¹¹⁾. 시편을 TiC 단결정 봉으로부터 (001) 면방향으로 방전가공법에 의하여 두께 1mm로 절단한 후 B,C 분말 및 다이아몬드 연마제를 사용하여 거울면 연마하였다. Laue법으로 절단면의 기울기를 확인한 결과 (001)면의 경사도는 0.5° 이내였다. TiC(001) 시편을 Ta-holder에 고정시킨 후 load-lock 시스템으로 초고진공조(UHV chamber)에 장입하였다. 시편의 후면을 Ta 필라멘트를 사용한 전자충격법으로 1600°C까지 순간가열 함으로써 표면의 청정화를 이루었다. 청정화된 시편은 1×1 LEED pattern을 나타내었다. Ta이온은 2MeV의 이온 가속기(HVEE사)를 사용하여 청정화된 TiC(001)시편에 표면의 수직방향으로 이온 주입하였다. 총 주입량은 1×10¹⁷atoms/cm²이었으며, 이온 주입시 진공조의 진공도는 1×10⁻⁶Pa이었다. Ta을 주입시킨 시편은 대기 중에 노출되어 구조해석을 위한 초고진공조로 이송되었으며, 앞서와 마찬가지로 표면을 청정화하였다. 표면 청정화시 1600°C에서 총 300sec동안 가열함으로써 주입된 Ta 원자가 표면으로 편식되도록 하였다.

TOF-ICISS를 사용한 Ta-TiC(001)면의 구조해석은 저속전자회절(low energy electron diffraction; LEED)이 부착된 초고진공조에서 상온에서 행하여졌다. 실험에 사용된 초고진공조에는 터보 분자 펌프 및 티타늄 승화 펌프가 부착되어 2×10⁻⁶Pa의 초고진공을 유지하였다. TOF-

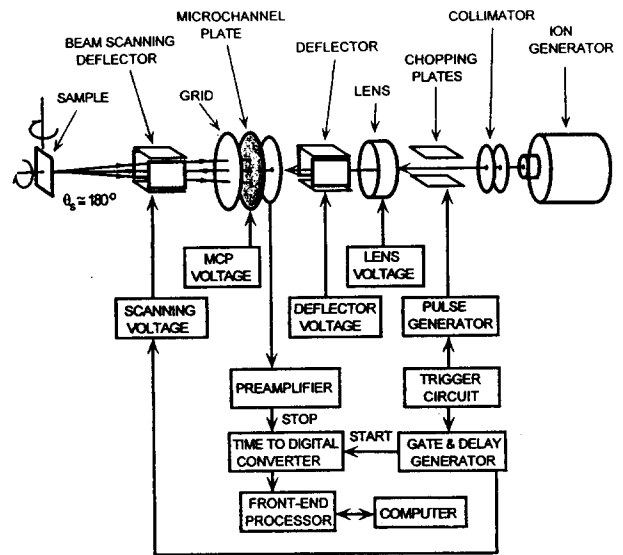


Fig. 1. Schematic diagram of the time-of-flight impact collision ion scattering spectroscopy.

ICISS는 이온 발생기, 펄스화된 이온빔의 도입구, 산란입자의 측정부 등으로 구성되어 있으며 Fig. 1에 그 개략도를 나타내었다. 방전형 이온발생기에서 2keV He⁻ 이온을 발생시켰으며 Wien filter로 질량을 측정하였다. 이온빔을 정전편향형 전극으로 chopping함으로써 최대 30ns의 반가폭을 가진 pulsed beam을 발생시켰다. 산란된 입자는 시편으로부터 69cm 거리에 놓인 microchannel plate(MCP)로 검출하였다. 이온빔의 에너지는 0.5에서 3keV까지 변화시킬 수 있다. 후방 산란된 이온이나 중성원자가 시편으로부터 출발하여 분석기로 입사되기까지의 비행시간을 측정함으로써 산란입자의 에너지를 구하였다. 모든 스펙트럼은 0.1nA의 시편전류에서 60sec 동안 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 Ta 원자가 편식된 TiC(001)면을 2keV He⁻ 이온으로 측정된 TOF 스펙트럼 중에서 Ta 및 Ti 원자로부터 산란된 이온강도가 높은 경우의 입사각도에 대한 스펙트럼을 표시하였다. 산란각도를 180°로 고정시킨 채로 입사각도를 [110] 및 [100]방위를 따라서 10°에서 90°까지 변화시키면서 측정하였는데, 그림에는 [110]방위에 대한 스펙트럼만을 나타내었다. 스펙트럼의 5.45 μ s 및 5.75 μ s 위치에서 나타나는 피크는 각각 Ta와 Ti에 의한 산란 피크에 해당된다. 두 가지 피크의 입사각도에 대한 강도변화를 [110] 및 [100]방위에 대하여 Fig. 3에 표시하였다. 이 그림에서 He⁻ 이온이 표면에서 수층 이하로부터 산란되는 큰 입사각도에서도 focusing 피크가 나타남을 알 수 있다. 이는 서론에서 언급하였듯이 TOF-ICISS방법의 특징이다.

Fig. 4에는 입사이온이 표적원자로부터 산란되었을 때 발생하는 shadow cone의 개략도를 나타내었다. 그 형태는 2 원자간의 포텐셜에 의하여 결정된다. 표적원자의 후방에는 산란될 수 없는 영역이 존재하며 그 위치에 놓인 원자는 검출되지 않는다. 그러나 shadow cone이 형성되는 부근은

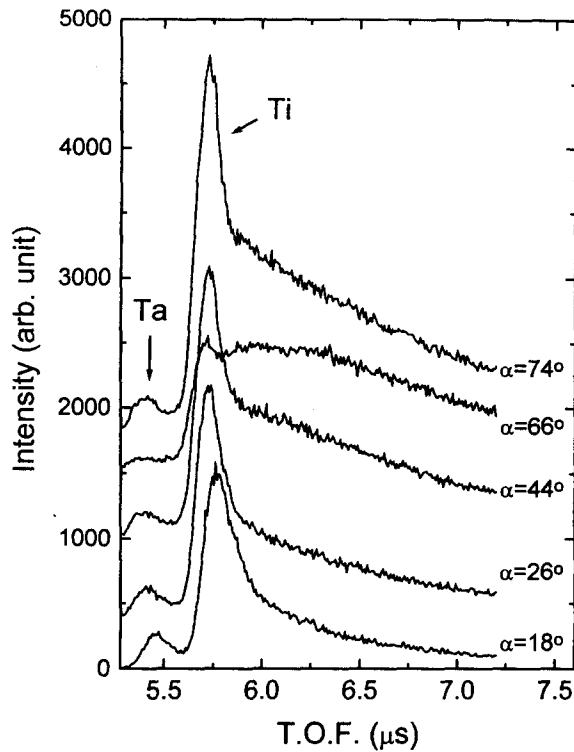


Fig. 2. TOF spectra of 2keV He⁺ ions scattered from the Ta-segregated TiC(001) surface taken at various incident angle with a fixed scattering angle of 180°. Spectra were taken along the [110] azimuth.

산란된 이온의 농도가 매우 높아서 cone 근처에 놓인 원자로부터 산란되는 이온의 수는 대폭 증가하고 이를 focusing effect라고 부른다. 입사각도를 변화시키면 focusing effect에 의해 산란이온의 강도가 변화하게 되며, 이를 측정함으로써 각 원자의 상대적인 위치를 검출한다. 산란각도가 180°보다 작은 경우에는 산란된 이온이 분광기를 향해 나올 때 인접한 다른 원자에 의하여 방해받는 blocking effect가 존재하나, 산란각도가 180°에 가까운 ICISS의 경우에는 blocking effect가 최소화되어 입사궤도만을 고려하여도 원자위치의 계산이 가능해진다.

TiC는 면심입방체(fcc) 구조를 갖고 있는데, TiC(001)면에서 2keV He⁺ 이온을 사용하여 [110]방위로 각도분해하였을 때에는 5개의 focusing 피크가 나타날 수 있는 반면에 [100]방향은 원자간 거리가 [110]방향보다 좁기 때문에 3개의 focusing 피크만 나타난다. 같은 이유로 [110]방위에서는 표면 제1층부터 제4층까지의 peak가 나타나는데 비하여 [100]방위로는 제3층까지의 peak가 나타난다. 청정 TiC(001)면의 [110]방위 및 [100]방위의 focusing 피크는 Ti와 C원자의 universal shadow cone을 계산함으로써 설명되고, Fig. 5에 발생할 수 있는 각각의 focusing 피크를 표시하였다. Universal shadow cone은 Thomas-Fermi-Molière (TFM) 포텐셜 및 Firsov가 제안한 screening length를 사용하여 계산되었다¹²⁾. [110]방위의 경우 표면 제1층에 속한 C 또는 Ti원자에 의하여 생성된 shadow cone은 제1층부터 제4층에 속한 Ti원자에 대하여 16°,

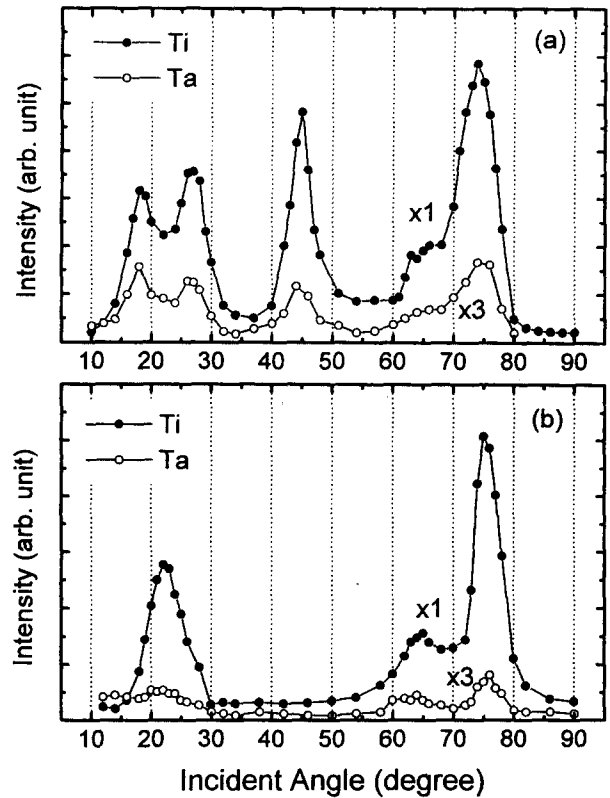


Fig. 3. Polar angle scanning of Ti and Ta peak intensities in TOF-ICISS at the Ta-segregated TiC(001) surface along the (a) [110] and (b) [100] azimuth. The intensity of scattered atoms from Ta was magnified by 3 times.

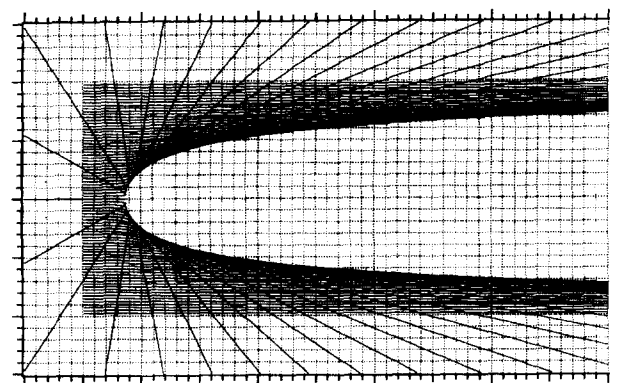


Fig. 4. The trajectories of scattered atoms which show the focusing effect.

26°, 44°, 65° 및 71°의 입사각도에서 focusing효과를 나타내고, [100]방위에서는 제3층까지 12°, 60° 및 71.5°의 각도에서 나타난다. 계산 결과는 [110] 방위의 경우 Fig. 3의 실험결과와 잘 일치하고 있으나 [100]의 경우는 계산 값이 실험에서 구한 각도보다 작다. TOF-ICISS 스펙트럼 및 계산결과로부터 Ta 원자의 편석에 관한 몇 가지 정보를 구할 수 있다.

첫째, Fig. 3을 보면 [110] 및 [100]방위에서 Ta과 Ti의 focusing peak의 위치는 실험오차 이내에서 서로 일치

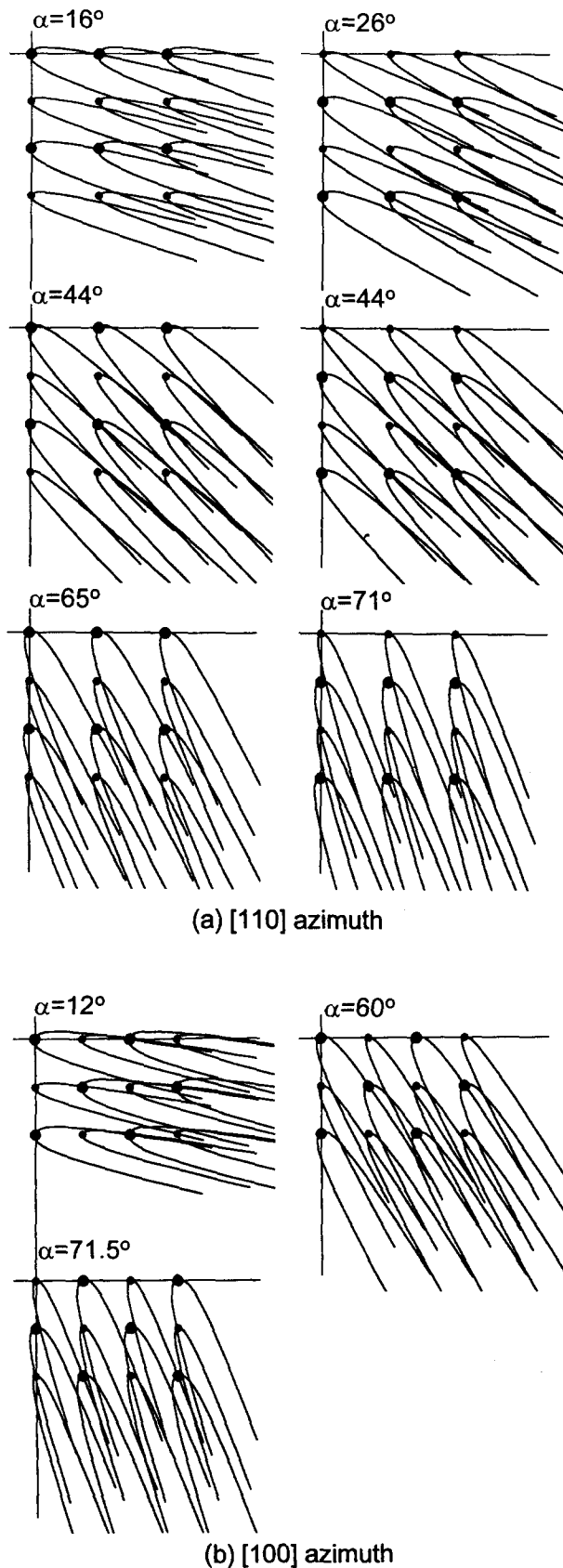


Fig. 5. Schematic views of the shadow cones for 2 keV He⁺ ions impinging on the TiC(001) surface along the (a) [110] and (b) [100] azimuth. Small and large circles represent carbon and titanium atoms, respectively.

하고 있다. 이는 Ta 원자가 TiC의 Ti-site에 위치하고 있음을 의미한다. 만일 Ta이 C 위치에 놓여 있다면 Ti의 focusing peak와는 다른 각도에서 focusing peak가 나타나야 한다. Ta은 C보다 원자번호가 훨씬 커서 shadow cone의 반경이 C의 그것보다 크므로 Fig. 5로부터 탄소의 자리에 Ta의 shadow cone이 놓인 경우를 가정해보면 쉽게 알 수 있다. [100]방위의 경우는 실험에서 구한 peak의 위치가 계산에서 구한 각도보다 수도 정도 큰데, 이는 실험시 시편의 각도가 수직 방향으로부터 약간 어긋나 있었기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 Ta 원자가 Ti-site에 위치한다는 결론을 이끌어 내는 데에는 영향을 미치지 않는다. 둘째, 각 방위에서 높은 입사각도에서 focusing peak가 관찰되고 이는 표면 제 3, 4층에 존재하는 Ta 원자에 해당된다. 서론에서 언급한 바와 같이 TOF-ICISS는 표면에서 깊은 원자층까지 구조를 조사할 수 있는 방법으로 최외층과 그 이하층 사이의 구조차이 해석에 유용하다. 본 연구의 경우 이온 주입된 Ta은 진공중 가열처리에 의하여 표면으로 편석되나, 표면 최외층에만 위치하는 것이 아니라 수층에 걸쳐 Ti-site에 자리하고 있다. 셋째, Fig. 3을 보면 Ti 원자의 산란강도에 대한 Ta 원자의 산란강도 비율은 낮은 입사각도가 높은 입사각도보다 크며 이 경향은 [110]방위에서 뚜렷하다. 이는 표면 최외층에서 내부 층으로 깊어질수록 Ta의 농도가 작아짐을 의미한다. [110]방위의 스펙트럼으로부터 판단하면 제1층의 Ta 농도는 제4층의 농도보다 2배 정도 높다.

한편 단결정 성장시 0.6wt%의 Ta을 첨가한 TiC의 편석을 ICISS로 연구한 결과에 의하면¹³⁾ Ta 원자는 (001)면에서 Ti의 자리에 위치하며 표면 최외층에 대부분의 Ta 원자가 편석되어 있고 제2층 이하로는 Ta의 농도가 급격히 감소한다. 이는 본고의 Ta이온주입에 의한 편석 연구와 다른 결과이며, Ta의 첨가방법의 차이에 따라 Ta 원자의 초기 농도분포가 서로 다르기 때문인 것으로 판단된다. 단결정 성장시 불순물을 첨가하면 전 시편에 걸쳐 균일한 농도로 분포되며, 0.6wt%의 원자농도는 3.4×10^{12} atoms/cm²의 표면농도에 해당된다. 본 연구에서 Ta의 총 주입량은 1×10^{17} atoms/cm²인데, 2MeV로 가속되어 TiC(001)면에 주입되면 표면으로부터 일정한 깊이에서 최대 농도를 갖도록 분포하고 표면 부근에서는 Ta의 농도가 매우 낮을 것으로 예상된다. Ta이온의 주입후 농도분포 및 이때 생성되는 Ti와 C의 결함(vacancy) 농도를 몬테카를로법(TRIM-92 code)을 사용하여 계산하였고, 그 결과를 Fig. 6에 표시하였다. Ta 원자는 (001) 표면으로부터 2800 Å의 깊이에서 최대농도를 갖고 Gaussian 분포를 하고 있음을 알 수 있으며, Ti와 C의 결함농도는 2250 Å에서 최대치를 갖는다. 이온이 가속되어 표면에 충돌될 때 결함이 발생하므로 각 원자에 대한 결함 농도의 분포곡선은 비대칭이며 표면 방향으로 농도가 높다.

시편의 온도를 올리면 표면 에너지를 낮추기 위하여 Ta 원자의 농도 분포가 완화되어 표면에 편석되는데, 본 실험의 경우와 같이 이온 주입에 의하여 격자결함이 발생한 경우 Ta 원자의 확산이 결함을 통하여 이루어지므로 편석이

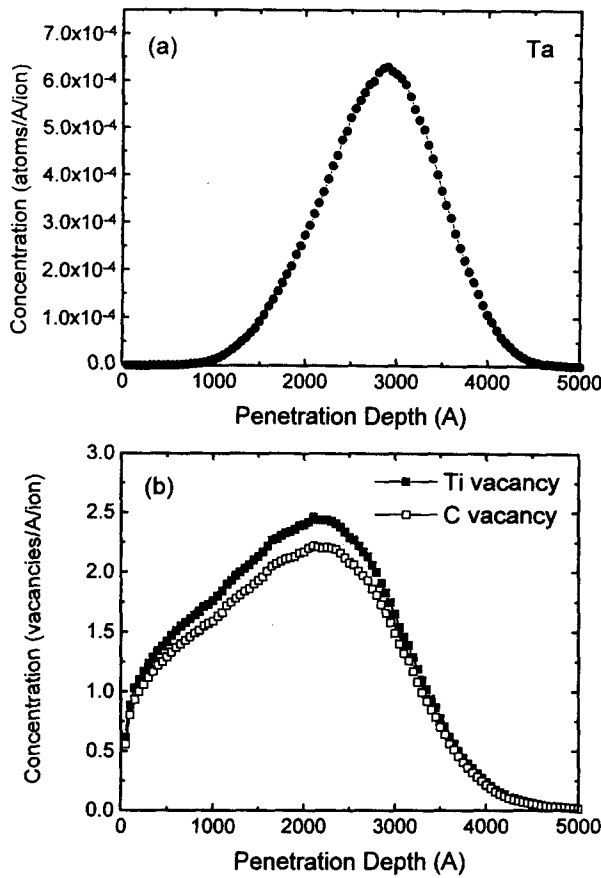


Fig. 6. The concentration distribution of (a) the implanted Ta atoms and (b) the Ti and C vacancies calculated by TRIM-92 code.

촉진될 것으로 예상된다. 단결정 제조시 Ta을 첨가한 경우에는 표면 부근의 Ta은 최외층으로 확산되어 최외층에 농도가 집중된다. 이 경우 Ta 원자의 확산은 interstitial site를 통하여 이루어지므로 본 실험의 경우보다 확산계수가 낮을 것으로 예상되고, 이로 인하여 벌크에 존재하는 Ta 원자가 표면으로 충분히 공급되지 못한다. 그러나 본 연구에서는 표면으로부터 깊은 원자층으로 갈수록 Ta의 농도가 높아짐과 동시에 격자결합이 존재하므로 가열에 의하여 Ta 원자는 표면으로 공급이 지속되고 표면의 수층 깊이에서도 편석되어 ICISS로 검출된다. 한편 W과 같은 불순물이 TMC에 고용되면 W 주위에 20~25% 정도의 탄소 결함을 수반하는 것으로 알려져 있다¹⁴⁾. TOF-ICISS 실험의 경우 탄소 원자에 의하여 산란된 입사 원자의 스펙트럼은 그보다 무거운 Ti 원자에 의하여 형성된 스펙트럼의 background 위에 놓이게 되므로 정확한 강도를 측정하기 어렵다. 따라서 Ti 및 Ta의 강도변화로부터 표면에 존재하는 탄소의 농도를 유추할 수 있는데, 본 연구의 경우 낮은 입사각도에서 별도의 Ti 및 Ta의 focusing peak가 나타나지 않으므로 표면에 탄소 결함이 존재하지 않는 것으로 생각된다. 일반적으로 TMC는 단결정 성장시 수 % 이내의 탄소 결함을 포함하고 있으나, (001)면에 존재하는 탄소 결함은 진공중 가열에 의한 벌크 탄소의 확산으로 제거되는 것으로 알려져

있다¹⁵⁾. Fig. 6의 계산에 의하면 표면층에 이온주입에 의한 격자 결합이 생성되어 있음을 알 수 있으나, 이 결합은 시편 가열시 벌크에 자리하는 탄소의 확산으로 채워진 것으로 판단된다. 즉 Ta 원자의 표면 편석과 동시에 탄소 원자의 표면으로의 확산이 일어난다.

4. 결 론

비행시간형 직층돌 이온산란 분광법을 사용하여 Ta가 이온 주입된 TiC(001)면의 Ta 표면 편석을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다. TOF-ICISS 스펙트럼의 입사각도의존성으로부터 Ta와 Ti의 focusing peak는 실험오차 이내에서 서로 일치하고 있으므로 Ta 원자는 TiC의 Ti-site에 위치하고 있음을 알 수 있었다. [110] 및 [100]방위에서 표면 제 3, 4층까지 Ta 원자가 검출되었으며, Ta 원자는 표면 최외층에만 편석 되는 것이 아니라 수층에 걸쳐 Ti-site에 자리하고 있다. Ti 원자의 산란강도에 대한 Ta 원자의 산란강도 비율은 낮은 입사각도가 높은 입사각도보다 크므로 표면 최외층에서 내부 층으로 깊어질수록 Ta의 농도는 작아진다. 이온주입시 표면 층에 Ti 및 C 원자의 격자 결합이 생성되는데, 탄소 결함은 시편 가열시 벌크에 자리하는 탄소의 확산으로 인하여 제거된다.

참고 문헌

1. V. E. Henrich and P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
2. I. Kojima, E. Miyazaki, Y. Inoue and I. Yasumori, *J. Catal.* **59**, 472 (1979)
3. Y. Ishizawa, S. Aoki, C. Oshima and S. Otani, *J. Phys.* **D 22**, 1763 (1989)
4. M. Kaminski, R. Nielsen and P. Zschack, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 1304 (1982)
5. M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, L829 (1981)
6. R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **128**, L239 (1984)
7. R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, *Phys. Rev.* **B 51**, 4463 (1995)
8. H. Niehus and G. Comsa, *Surf. Sci.* **140**, 18 (1984)
9. H. Niehus, *Surf. Sci.* **166**, L107 (1986)
10. R. Souda, T. Aizawa, S. Otani, Y. Ishizawa and C. Oshima, *Surf. Sci.* **256**, 19 (1991)
11. S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, *J. Cryst. Growth* **92**, 359 (1988)
12. O. S. Oen, *Surf. Sci.* **131**, L407 (1983)
13. R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **303**, 179 (1994)
14. R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **315**, 93 (1994)
15. M. Aono, *Nucl. Instrum. Methods* **B 2**, 374 (1984)