

표면원자구조 연구를 위한 초고진공 X-선 산란 장치

김효정 · 강현철 · 노도영 · 강태수 · 제정호 · 김남동 · 이성삼 · 정진욱

광주과학기술원 신소재공학과 및 전자재료연구센터
포항공과대학교 재료공학과
포항공과대학교 물리학과
(2000년 7월 18일 접수)

UHV x-ray scattering system for surface structural studies

H. J. Kim, H. C. Kang, D. Y. Noh,* T. S. Kang, J. H. Je,
N. D. Kim, S. S. Lee and J. W. Chung

Department of Materials Science and Engineering and Center for Electronic Materials Research,
Kwangju Institute of Science and Technology, Kwangju, Korea
Department of Materials Science and Engineering,
Pohang University of Science and Technology, Pohang, Korea
Physics Department and Basic Science Research Institute,
Pohang University of Science and Technology, Pohang, Korea
(Received July 18, 2000)

요 약 - 본 논문에서는 방사광 X-선을 이용하여 표면의 원자구조를 연구하기 위하여 국내 최초로 제작된 초고진공 X-선산란 장치의 구조 및 성능을 소개한다. 초고진공 X-선 산란 장치는 초고진공에서의 표면처리를 위한 진공부인과 S2D2 geometry를 이용한 수평-수직 X-선 회절기로 구성되어 있다. 본 장치의 성능은 Si(111) 표면의 7×7 reconstruction 구조를 관찰함으로써 시연되었다. 본 장치를 이용하여 약 1600 Å 이상의 7×7 도메인으로 부터 초당 216 counts의 $(1, \frac{5}{7})$ 피크가 관측되었고, 이것으로 본 장치의 진공도와 X-선 회절기의 기능이 표면원자구조를 연구하기에 적합함을 확인할 수 있었다.

Abstract - We introduce the structure and the capability of a UHV x-ray scattering system constructed for surface structural studies. The system consists of vacuum parts required for surface preparation and a vertical-horizontal diffractometer using the S2D2 geometry. To illustrate the capability of the system, we measured the 7×7 reconstruction peak of a Si (111) surface. The peak count rate was 216 counts/sec and the domain size of the 7×7 reconstruction was larger than 1600 Å. This demonstrates that the system is capable of providing surface structural information.

1. 서 론

원자적 관점에서 깨끗한 표면은 기초 물리현상을 연구하는 데 있어 중요한 모델 시스템이 되어 왔고, 표면의 구조를 원자적 크기에서 제어하고 응용하려는 연구에 있어서도 매우 중요한 연구대상이다. 이러한 표면 원자구조 연구에는 크게 전자나 x-선의 산란을 이용한 회절 방법과 실 공간에서 원자의 상을 연구하는 현미경 방법이 있다. 이 중 현미경 방법의 경우 표면의 구조를 직접적으로 관찰 할 수 있다는 장점이 있으나, tip이

표면 가까이에 있어야 하므로 고온, 고압 등의 환경에서 in-situ 실험을 진행하기에는 한계점이 있다. 반면, 회절을 이용하면 관찰하는 범위가 넓어 시료에서 일어나는 현상을 실시간에 관찰 할 수 있고 원자구조를 역격자 공간에서 관찰할 수 있어 실 공간의 현미경방법과는 상보적 정보를 제공할 수 있다.

표면을 연구하는 회절방법으로는 저 에너지 전자 회절이 주로 사용되어 왔다. 전자 회절법은 역격자 공간에서의 분해능이 좋지 않고, 다중 산란(multiple scattering)으로 인해 자료 분석이 매우 어렵다는 단점

을 가지고 있어 표면 구조 분석에 한계성을 가지고 있다. 이에 반해 x-선 회절은 역격자 공간에서의 분해능이 좋고 다중산란을 무시할 수 있어 [1] 표면구조를 재구성하는데 유용하게 쓰일 수 있다. 하지만 재래식 X-선 광원을 이용할 경우 X선과 물질과의 약한 상호작용으로 인해 회절 시그널의 세기가 작아 실험에 어려움이 많다. 휘도가 재래식 광원보다 월등한 방사광 X선(synchrotron x-ray)을 이용하면 이러한 X선 회절 실험의 단점을 극복할 수 있어, 방사광을 이용한 표면 X선 산란은 이미 세계적으로 표면 구조 연구에 널리 사용되어 왔다 [2-7].

방사광 X선을 사용하여 표면의 원자구조를 연구하기 위해서는 원자적 표면처리가 가능한 초고진공 환경 하에서 고 분해능 X선 산란을 in-situ로 연구할 수 있는 초고진공 X선 산란 장치가 필요하다. 국내에서는 포항 방사광 가속기가 1994년에 완공되어 가동 중이고, 초고진공 챔버를 기존의 X선 회절기에 장착하여 표면구조 연구를 시도하였으나 [8], 표면원자배치구조를 정확하게 측정하기 위한 초고진공 챔버와 X선 회절기가 조합된 초고진공 X선 산란 장치를 구비한 곳이 없어, 아직까지 방사광 X선을 이용한 표면구조에 대한 연구가 본격적으로 진행되지 못하고 있다.

이번 논문에서는 광주과학기술원과 포항공과대학에서 국내 최초로 제작한 표면원자배치구조 측정용 초고진공 X선 산란 장치를 소개하고 이를 이용한 시험 연구 결과를 소개함으로써, 국내에서 X선을 이용한 표면구조 분석 연구의 가능성을 보고하고자 한다.

2. 초고진공 표면 X선 산란 기구

본 연구진이 제작한 표면 X선산란 장치의 전체적인 구조는 그림 1의 (a)와 같다. 이 기구는 크게 초고진공 환경에서 시편의 표면을 준비하고 처리하는 초고진공 챔버 부분과 이러한 시편을 가지고 X선 산란을 할 수 있는 X선 회절기 부분으로 구성되어 있다.

그림 1(a)의 상체 부분인 진공챔버의 진공은 250 //sec 용량의 turbo pump와 400 //sec ion pump로 유지된다. Turbo pump는 1×10^{-8} torr까지의 초기 진공의 획득에 사용되고 이 후에는 ion pump를 사용하여 약 1×10^{-10} torr의 초고진공을 유지한다. 일단 초고진공이 확보되면 turbo pump는 gate valve로 차단되어 ion pump가 챔버의 진공을 유지하도록 설계되어 있다.

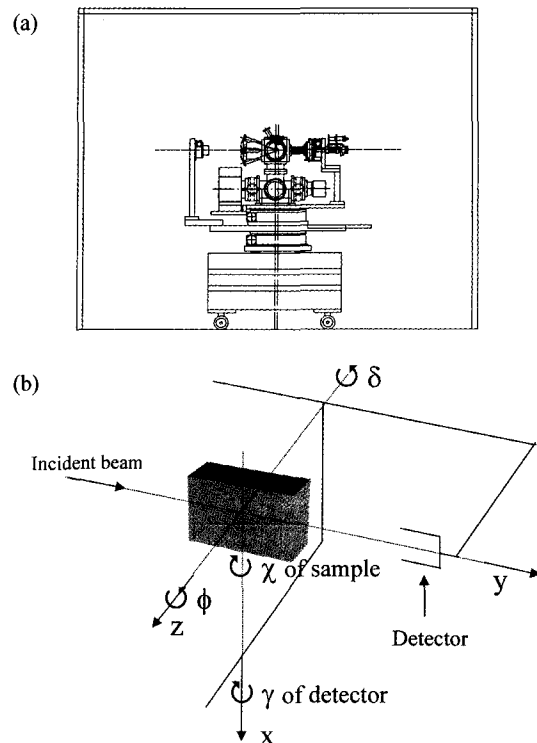


그림 1. (a) UHV 챔버와 X선 회절기의 도면 (b) s2d2 모드 X선 회절기의 모식도.

고 분해능 X선 회절 패턴을 측정하기 위해서는 시편의 방위를 각 분해능이 0.001° 이내의 고도의 정확도를 가지고 움직일 수 있어야 한다. 이러한 정확도를 가지고 움직이는 기구를 초고진공 내에 설치하는 것은 매우 어려우므로, 표면 X선 산란 시스템에서는 모터를 포함한 작동기구를 챔버 외부에 설치하고 진공내의 시편은 differential rotary seal을 이용하여 회전이 가능하면서도 진공이 유지되도록 설계되어 있다. 본 기구에서는 크기가 4인치의 초고진공용 differential rotary seal을 사용하고 있다. 시편 holder에는 시편 가열장치 및 냉각장치가 장착될 수 있고 thermocouple등을 이용하여 온도를 측정할 수 있도록 설계되었다. 시편 holder는 각종 시편이 갖는 특성에 따라 바꾸어 사용할 수 있다.

초고진공 챔버는 그림 1(a)에 나타난 바와 같이 여러 가지 크기의 port가 시편을 향하도록 부착되어 있다. X선 산란 실험에 있어서 가장 중요한 port는 X선이 투과할 수 있는 Be-window port이다. 본 기구에서는 두 개의 Be-window가 8인치 flange에 brazing

되어 장착되어 초고진공을 유지하면서 입사 혹은 회절되는 X선이 투과할 수 있도록 되어 있다. Be-window의 위치는 시편에 최대한 가깝게 하여야 최대 X선 회절각을 가장 크게 할 수 있다. 본 기구에서는 8인치 정육면체형의 챔버를 사용하여 입사각 쪽의 Be-window와 반사각 쪽의 Be-window 사이의 거리가 8 인치가 되도록 하였고 정육면체형 챔버는 입사법에 대하여 약 10도 정도 tilt 되어 있다. 이에 따라 최대 X선 회절각은 50.6°에 이르도록 설계되어 있다.

Be-window port를 제외한 가장 큰 port는 6인치 port로서 시편의 정면에 설치되어 있어, 추후 시편의 표면상태를 측정할 수 있는 LEED(low energy electron diffraction system)나 Auger 분석장치가 설치될 수 있도록 되어 있다. 6인치 port 주변에는 4개의 2.75인치 port들이 장착되어 있는데 이 곳에는 ion sputter gun이나 소형 evaporation 시스템, residual gas analyser, view port등이 부착될 수 있다. 챔버의 상부에도 4개의 2.75인치 port가 있어 shutter, view port, leak valve 등의 필요장비가 부착될 수 있도록 설계되어 있다.

초고진공 챔버는 2-circle(Huber사의 440, 440) 회절기 위에 연결되어 있다. Two-circle 회절기는 수평(회전축이 수직임)으로 놓여 있어 수평 회절면(horizontal scattering plane)에서의 회절은 초고진공 챔버 전체가 회전하여 시편에 X선의 입사각(χ)을 조절하게 되어 있고 X선의 회절각(δ)은 two-circle 회절기의 detector arm을 회전시켜 조절하도록 되어 있다.

수평 회절면에서의 χ , δ 두 개의 각도 조절만으로는 3차원적 역격자 공간의 모든 부분을 측정하는 것이 불가능하다. 본 기구에서는 수직회절면(vertical scattering plane)에서 momentum transfer의 조절이 가능하도록 하기 위해서 시편에 1개의 운동 자유도를 더했고, detector에 1개의 운동 자유도를 더하였다. 시편의 수직 방향에서의 ψ 회전은 상기한 differential rotary seal에 의하여 가능하고 detector의 수직 방향에서의 δ 회전은 수평 detector arm에 부착된 작은 goniometer에 의해서 가능하다. 결국, 그림 1(b)와 같이 각각 샘플은 (χ, ψ), detector는 (δ, γ)의 두 운동을 한다.

이와 같은 회절 geometry는 X선 표면 산란에서 사용되는 S2D2 2+2 모드로서, 1995년 AT&T Bell 연구소의 K. W. Evans-Lutterodt와 M. T. Tang에 의해 처음 제안되었다 [7]. 이것은 일반적으로 x선 산란에 이용되는 1967년 Busing과 Levy에 의해 소개된 샘플

이 (θ, χ, ψ)의 세 방향 각 운동을 하고, detector가 2 θ 에 해당하는 한 방향 운동을 하는 4-circle (3+1) 회절 geometry와는 많은 차이가 있다 [9]. 그림 1(a)와 같은 초고진공 챔버의 구조에서는, 샘플이 이와 같은 세 방향의 움직임을 가질 수 없기 때문에, detector가 한 방향을 더한 2 방향의 움직임을 하는 것이 필요하다. S2D2 2+2 모드는 수평방향과 수직방향의 운동량 전달이 각각 독립된 자유도를 가지고 있으므로, 표면 수평방향과 표면 수직방향의 구조를 독자적으로 연구하는 데는 많은 장점이 있어, 표면 구조 연구에 매우 적합한 X선 산란 geometry로 평가된다.

3. 실리콘 7×7 reconstruction 회절 패턴 시험 측정

3.1. 실험 조건

본 초고진공 표면 X선 산란장치의 성능을 점검하기 위하여, 표면 연구에서 표준으로 될 만큼 많이 연구된 Si(111) 표면의 7×7 reconstruction 회절 패턴을 측정하였다.

시험가동 중 챔버의 기본 진공도는 $\sim 3 \times 10^{-10}$ torr 이었다(시편이 differential seal을 통하여 ϕ 운동을 할 때의 진공도를 말함) 시편은 Virginia Semiconductor사의 Si(111)으로 resistivity가 8.0~15.0 ohm-cm이고, 두께는 약 350 μm 이다. Silicon 표면을 원자적으로 깨끗하고 정돈되게 하기 위해서 시편을 800°C 까지 천천히 out-gassing을 한 후 800°C에서 10~20분 동안 annealing을 하고, 약 1200°C에서 10초 동안 flashing 하였다. 그리고, 이러한 과정을 약 5시간마다 한번씩 반복해 주었다. 샘플의 가열은 Ta foil을 샘플 양끝에 감아 전류를 직접 흘려주어 silicon 자체의 resistivity에 의해 가열되는 방법을 택하였고, 온도는 optical pyrometer를 이용하여 측정하였다.

본 실험은 포항방사광가속기에 설치된 광주과학기술훈원 5C2 빔라인에서 수행되었다. 7×7 reconstruction 회절패턴의 측정은 10 keV 에너지(파장은 1.24 Å)를 가진 X선을 사용하여 이루어졌다. 일반적으로 사용하는 1.54 Å 보다 짧은 파장에서 측정할 이유는 x선이 챔버의 Be-window를 통과할 때 attenuation을 최소화하기 위함이었다. X선 빔의 크기는 2 mm×1.5 mm(가로×세로)였고, detector window는 3 mm×2 mm(가로×세로)였다.

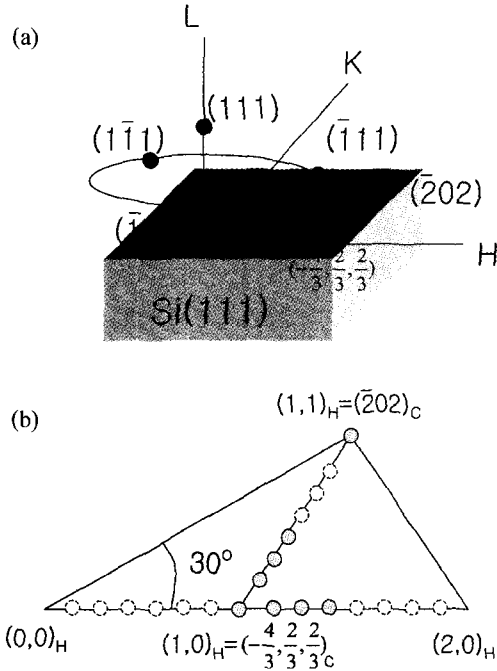


그림 2. (a) Si(111) 면과 in-plane 피크의 위치 (b) Si(111) 7×7 표면에서 나타나는 피크의 위치. H는 hexagonal unit을 의미하고, C는 cubic unit으로 표시한 것이다.

3.2. 결과 및 논의

그림 2의 (a)는 Si(111)의 역격자 공간을 나타낸 것이다. Si과 같은 diamond 구조의 경우 샘플의 normal 방향 L이 $\langle 111 \rangle$ 방향일 때, $\langle 111 \rangle$, $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$, 그리고 $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ 방향은 L에 수직인 HK 면에서 (111)에 대해 70.53° 기울어져 3-fold symmetry를 이루게 된다. $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$ Bragg 피크는 샘플 수직 방향 및 수평 방향에 momentum transfer를 가진 가까운 Bragg 피크이기 때문에, 이 피크를 기준으로 표면구조를 나타내는 피크를 찾게 된다. 그림과 같이 $(\bar{1}11)$ 점이 HL 면에 있을 때, 표면 in-plane 피크 $(\bar{2}02)$ 는 축에 대해 30° 기울어져 HK면에 있게 된다.

위와 같은 구조에서 7×7 피크는 그림 2의 (b)와 같이 나타난다. $(\bar{1}11)$ 피크에서 L축에 평행하게 표면 가까이 내려온 위치는 $(-\frac{4}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ 에 해당하고 이것을 Hexagonal unit으로 표시하면 $(1,0)_H$ 에 해당한다. 이 위치에서 H 방향을 따라가면 $(\bar{4}22)$ 의 bulk 피크를 관찰할 수 있다. 이 $(-\frac{4}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ 위치는 Bragg diffraction이 일어나는 위치가 아니지만, 표면이 무한대로 이어지는

bulk가 아니기 때문에, 표면이 원자적 관점에서 깨끗할 경우 나타나는 CTR(crystal truncation rod)이다 [1]. 이 CTR $(1,0)_H$ 의 강도는 표면이 깨끗하고 매끄러워질수록 커지고 폭이 좁아지며, UHV의 상태에서 처리된 표면에서만 관찰할 수 있다.

표면에서 7×7 reconstruction이 일어나면 역격자 공간에서는 원점 $(0,0)_H$ 와 $(1,0)_H$ 사이에 6개의 피크가 나타나게 된다. 7×7 reconstruction은 7개의 unit cell이 하나의 super-structure로 반복되는 구조이기 때문에, reciprocal space에서는 CRT의 $\frac{n}{7}$ 위치마다 피크가 나타나는 것이다. 그림 2의 (b)에서 하얗게 표시된 동그라미는 피크의 위치이나, 실제 측정에서 관찰하지 못한 점을 의미하고, 까맣게 표시된 동그라미는 실제 관측한 점을 의미한다. $(0,0)_H$ 와 $(1,0)_H$ 사이에서 피크를 관찰하지 못한 이유는 s2d2 모드 in-plane에서 $(0,0)_H$ 방향으로 main beam의 tail로 인해서 background가 크기 때문이었다.

본 실험기구를 이용할 때 main beam 영향이 작은 곳은 $(1,0)_H \rightarrow (1,1)_H$ 와 $(1,0)_H \rightarrow (2,0)_H$ 방향이다. $(2,0)_H$ 는 cubic diamond 구조에서 $(\frac{8}{3}, \frac{4}{3}, \frac{4}{3})$ 에 해당하고, 이 점 역시 $(1,0)_H$ 피크와 같이 Bragg diffraction이 일어나지는 않지만 표면구조에 민감한 CTR이다. 이에 반해 $(1,1)_H$ 는 cubic diamond 구조에서 $(\bar{2}02)$ in-plane Bragg bulk 피크에 해당한다.

이상의 두 방향에서 측정된 x-선 산란 데이터는 그림 3에 나타나 있다. 그림 3의 (a)는 $(1,0)_H \rightarrow (1,1)_H$ 방향의 측정 결과이고, 그림 3의 (b)는 $(1,0)_H \rightarrow (2,0)_H$ 방향을 측정된 것이다. $(1,0)_H \rightarrow (1,1)_H$ 방향에서는 $(1, \frac{1}{7})$, $(1, \frac{2}{7})$, $(1, \frac{3}{7})$ 의 피크가, $(1,0)_H \rightarrow (2,0)_H$ 방향에서는 $(1, \frac{1}{7}, 0)$, $(1, \frac{2}{7}, 0)$, $(1, \frac{3}{7}, 0)$ 의 피크가 관찰되었다. 이 중 피크의 $(1, \frac{3}{7})$ 피크는 초당 216 counts로 가장 큰 세기를 나타내었다. 그림 3의 (b)는 $(1, \frac{3}{7})$ 위치에서 측정된 결과와 Lorentzian 피팅 결과이다. 동그라미로 표시된 것이 실제 측정된 데이터이고, 선으로 표시된 것이 피팅 결과로, χ^2 가 2.03에서 FWHM(full width at half maximum)이 $0.001915 \text{ \AA}^{-1}$ 이었다. 이것을 Scherrer 공식에 적용하여 7×7 도메인 크기를 instrumental 분해능을 고려하지 않고 계산하면 약 1600 Å에 해당한다 [10]. 약 5000 Å 정도의 7×7 도메인 크기가 이미 보고되어 있는데, 이번 실험에서 약 1/3 크기가 얻어진 이유는 현 구조에 제한된 X-선 분해능 영향으로 보인

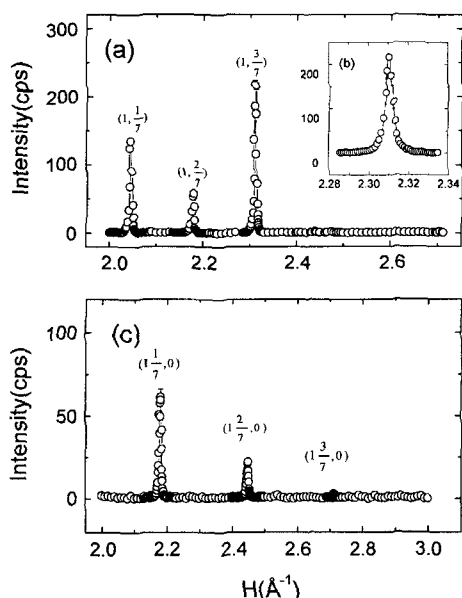


그림 3. Si(111) 7×7 표면의 X-선 산란 측정 결과 (a) $(1,0)_H$ 에서 $(1,1)_H$ 방향의 측정 결과 (b) 피크에 대한 측정 데이터와(동그라미) 피팅결과(라인). 피팅결과 FWHM은 $0.001915 \text{ \AA}^{-1}$ 이고, 이것은 약 1600 \AA 정도의 도메인 크기에 해당한다. (c) $(1,0)_H$ 에서 $(2,0)_H$ 방향의 측정 결과.

다. 이러한 X-선 분해능은 추후 챔버의 회절 정확도와 입사 X-선의 각도 정확도를 더하여 더욱 개선할 수 있다. 이외 나머지 피크들이 관찰되지 않은 이유는 피크의 세기가 작기 때문인데, I. K. Robinson이 이론적으로 계산한 $\frac{4}{7}, \frac{5}{7}, \frac{6}{7}$ 의 scattering factor의 세기는 $(1, \frac{3}{7})$ 피크의 약 26% 이하로 이번 측정에서는 관찰되지 않았다 [11]. 본 산란기구를 더욱 개선하여 background X-선을 감소하면 더 많은 영역의 reconstruction 회절패턴이 관찰될 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 논문에서는 국내 최초로 제작한 표면원자배치구조 연구용 초고진공 방사광 X-선 산란장치 제작과 시험가

동에 대하여 보고하였다. 본 장치의 제작은 국내 표면 원자배치구조 연구에 새로운 장비를 보유하였다는 점에서 의의가 있다. 본 장치의 진공도 및 X-회절 기능은 Si(111) 표면의 reconstruction 구조인 7×7 피크의 관찰로 확인되었다. 본 장치에 표면연구에 사용되는 부대 장치를 보완하고, X-선 회절기를 더욱 정확하게 align 함에 따라, 본 기구는 표면구조연구에 핵심적인 연구도구가 될 것이다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었다(KRF-99-001-D00274). 본 연구진은 본 연구에 많은 도움을 준 연세대학교 초미세표면과학 연구센터에 감사를 드린다. 포항가속기연구소는 과학기술부의 지원을 받고있다.

참고문헌

- [1] I. K. Robinson and D. J. Tweet, Rep. Prog. Phys. **55**, 599 (1992).
- [2] P. Eisenberger and W. C. Marra, Phys. Rev. Lett. **46**, 1081 (1981).
- [3] K. S. Liang, E. B. Sirota, K. L. D'Amico, G. J. Hughes, and S. K. Sinha, Phys. Rev. **L59**, 2447-2450 (1987).
- [4] S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, B. M. Ocko, and D. Gibbs, Phys. Rev. **L64**, 2925-2928 (1990).
- [5] J. W. Chung, K. Evans-Lutterodt, E. D. Specht, R. J. Birgeneau, P. J. Estrup, and A. R. Kortan, Phys. Rev. **L59**, 2192-2195 (1987).
- [6] D. Y. Noh, K. I. Blum, M. J. Ramstad, and R. J. Birgeneau Phys. Rev. **B48**, 1612-1625 (1993).
- [7] K. W. Evans-Lutterodt, and Mau-Tsu Tang, J. Appl. Cryst. **28**, 318 (1995).
- [9] W. R. Busing and H. A. Levy, Acta Cryst. **22**, 457 (1967).
- [10] J. W. Chung, Private Communication (1999).
- [11] B. E. Warren, X-ray Diffraction (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1969), Chap. 13.
- [12] I. K. Robinson, Phys. Rev. **B35**, 3910 (1987).