

## 비행시간형 직충돌 이온산란 분광법을 사용한 MgO(001) 면에 성장된 TiO막의 구조해석

황 연<sup>†</sup> · 이태근 · 박병규  
서울산업대학교 신소재공학과

### Structure Analysis of TiO Film on the MgO(001) Surface by Time-Of-Flight Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy

Yeon Hwang<sup>†</sup>, Tae-Kun Lee and Byung Kyu Park

Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Technology,  
Seoul 139-743, Korea

#### 요 약

MgO(001) 면 위에 Ti 금속을 증착시킨 후 400°C에서 산소에 노출시킴으로써 헤테로 에피택시 TiO 막을 성장시켰다. 성장된 TiO막의 원자구조를 비행시간형 직충돌 이온산란 분광법을 사용하여 해석하였다. MgO(001) 면에 성장된 에피택시 TiO막은 다음과 같은 구조를 갖고 있음이 밝혀졌다. Ti 및 O 원자가 MgO 원자의 위에 위치하여 면내방향의 격자상수는 MgO의 격자상수와 일치하고, TiO막의 표면은 3차원적 섬 형상이 없는 평활한 구조를 가지고 있다.

#### Abstract

Time-of-flight impact-collision ion scattering spectroscopy (TOF-ICISS) was applied to study the geometrical structure of epitaxially grown TiO layers on a MgO(001) surface. The hetero-epitaxial TiO layer was deposited by thermal evaporation of titanium onto the MgO(001) surface and subsequent exposure to oxygen at 400°C. The well-ordered TiO structure was confirmed with the 1×1 RHEED pattern. TOF-ICISS results revealed that the TiO layer was formed at the on-top sites of the MgO(001) substrate and that the lateral lattice constant of TiO layer was the same as that of the MgO substrate. The surface of the deposited epitaxial TiO layer was smooth without the three dimensional islands.

#### 1. 서 론

표면 및 계면층의 결정구조, 결합구조, 불순물 편석, 표면의 전자 구조, 원자 진동 등과 같은 산화물의 표면물성은 촉매, 센서, 소결, 마찰, 부식 등과 같은 분야에서 그 특성을 좌우한다.<sup>1)</sup> 고체 표면의 결정구조 해석 수단으로 저에너지 (LE; low energy) 이온산란 분광법 (ISS; ion scattering spectroscopy) 이 유용한 도구로 알려져 있는데,<sup>2,3)</sup> LEISS의 뛰어난 표면민감성은 표면에서의 효과적

인 이온 중성화 과정에 기인한다. He<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup> 등과 같은 이온은 Auger 중성화 과정에 의하여 쉽게 중성원자화 되고, 중성화 확률의 타겟에 대한 의존성이 낮기 때문에<sup>4)</sup> 이온빔으로서 종종 사용된다. 그 반면에 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 와 같은 알칼리 금속은 표면 수 층 깊이로부터 산란되어도 쉽게 중성화되지 않는다.<sup>5)</sup>

한편 비행시간형 (TOF; time-of-flight) 분석기는 이온 뿐 만 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 있다.<sup>6)</sup> 산란각도를  $180^\circ$ 로 고정하여 산란이온 검출기를 설치한 직충돌 이온산란 분광법(ICISS; impact-collision ion scattering spectroscopy)의 경우는 산란된 이온의 궤적이 입사궤도와 거의 동일하기 때문에 산란궤적의 계산이 간단해지고, 수 층 깊이의 원자구조의 해석이 가능해진다. 따라서 TOF와 ICISS 방법의 병용으로 표면 수 층의 원자배열에 관한 정보를 얻을 수 있다.

산화티탄은 촉매담체나 광촉매 기능으로 인하여 광범위하게 연구되었는데, Ti은  $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n=1 \sim \infty$ )로 표현되는 산화상태에 따라 다양한 전자상태를 나타낸다.<sup>7)</sup> 예를 들어  $TiO_2$  ( $n=\infty$ )는 절연체이며, 환원되어 산소 공공이 발생하면 n-형 반도체로 된다.  $TiO$ 는 암염형 결정구조를 갖는 이온 결합성 물질이나 고융점 및 고경도와 같은 공유 결합의 특징을 가진다. 이와 같은 상반된 성질 때문에  $TiO$ 의 전자상태에 대하여 많은 이론적인 연구가 이루어졌다.<sup>8-11)</sup> 그러나  $TiO$  단결정을 성장시킬 수 없기 때문에 실험적인 연구는 거의 없다.

본 연구에서는  $TiO$ 처럼 암염형 결정구조를 갖고 격자상수의 차이가 0.9%로서 매우 작은  $MgO$  단결정을 기판으로 사용하여 Ti막을 증착시킨 후 산화시켜 에피탁시  $TiO$ 막을 성장시켰다. 성장된 막의 결정구조를 TOF-ICISS 및 반사형 고에너지 전자회절법(RHEED; reflection high energy electron diffraction)을 사용하여 해석하였다.

## 2. 실험 방법

$MgO(001)$  단결정 표면에  $TiO$  층의 증착 및 구조해석은 TOF-ICISS 및 RHEED 장치가 부착된 초고진공조에서 행하여졌다. TOF-ICISS는 이온 발생기, 펄스화된 이온빔의 도입구, 산란입자의 측정부 등으로 구성되어 있으며, Fig. 1에 그 개략도를 나타내었다.

방전형 이온발생기에서 2 keV  $He^+$  이온을 발생시켰으며 빈 필터(Wien filter)로 질량을 측정하였다. 이온빔의 에너지는 0.5 keV에서 3 keV까지 변

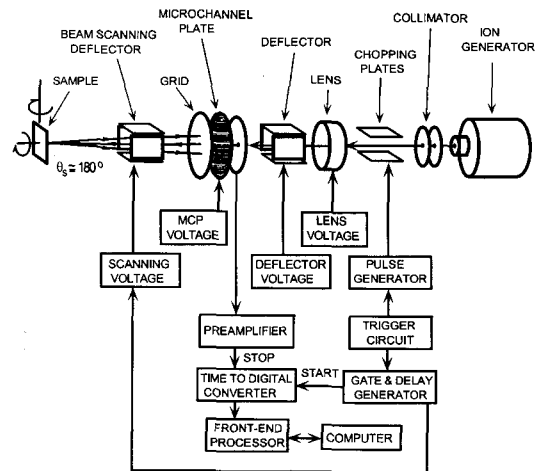


Fig. 1. Schematic diagram of time-of-flight impact-collision ion scattering spectroscopy system.

화시킬 수 있다. 이온빔을 정전편향형 전극으로 고속 단절함으로써 최대 40 ns의 반가폭을 가진 펄스 빔을 발생시켰다. 후방산란된 이온이나 중성 원자가 시편으로부터 분석기까지 비행하는 시간을 측정함으로써 에너지를 구하였다. 산란된 입자는 시편으로부터 69 cm 거리에 놓인 미소 채널 플레이트(MCP; microchannel plate)로 검출하였다. 모든 스펙트럼은 20 nA 이상의 시편전류에서 20 s 동안 측정하였다.

시편 크기가  $20 \times 15 \times 1$  mm인  $MgO$  단결정 시편을 Ta 지지판에 고정시킨 후 load-lock 시스템으로 초고진공조에 장입하였다. 시편의 후면을 Ta 필라멘트를 사용한 전자충격법으로  $800^\circ C$ 에서 20 시간 가열함으로써 표면을 청정화하였다. 시편의 온도는 광학온도계로 확인하였다. 기판 및 증착된 박막의 표면구조는 2.5 keV의 전자선을 사용하여 RHEED 패턴으로 확인하였다.

순도 99.9%인 Ti을 통전 가열하여  $MgO(001)$  면에 열증착하였다. 증착은  $90^\circ$ 의 입사각도에서 TOF-ICISS로 기판의 Mg 산란 피크가 검출되지 않을 때까지 행하였다. Ti이 증착된 후 약  $400^\circ C$ 로 기판을 가열하면서 10 L ( $1 L = 1 \times 10^{-6}$  Torr · s)의 산소에 노출하여 산화시켰다. 산소 노출량은 증착된 Ti의 산화에 필요한 최소량을 의미하지는 않으며, 완전한 Ti의 산화를 위해 충분한 양의 산소를 도

입하였다.

### 3. 결과 및 고찰

입사 이온이 표적 원자와의 충돌로 산란될 때 두 입자 사이의 퍼텐셜에 의해 결정되는 그림자 원뿔 (shadow cone)이라 부르는 영역이 발생하는데 이를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 그림자원뿔 안에 위치하는 원자는 입사 이온과 산란되지 않으나, 그림자원뿔의 경계면은 입사 이온의 밀도가 높으므로 여기에 위치한 원자는 강한 산란을 일으키게 되고 이를 집속효과 (focussing effect)라고 부른다. Fig. 2(b)는 산란각도의 차이점을 나타내는데, 산란각도가 180° 보다 작으면 산란된 이온이 주위의 원자에 의하여 진로를 방해받아 검출기에 도달하지 못하는 방해효과(blocking effect)가 발생하는 반면에 산란각도를 180°로 유지하면 방해효과를 무시할 수 있어 집속효과의 계산만으로 원자간 거리를 구할 수 있다.

Fig. 3은 2 keV He<sup>+</sup> 이온으로 측정된 TiO가 증착된 MgO(001) 면의 TOF 스펙트럼을 나타낸다.

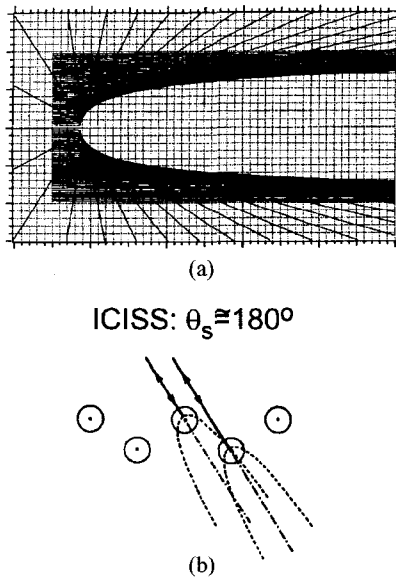


Fig. 2. (a) Schematic diagram of a shadow cone, and (b) comparison of conventional ISS where the scattering angle is not 180° with ICISS where the scattering angle is nearly 180°.

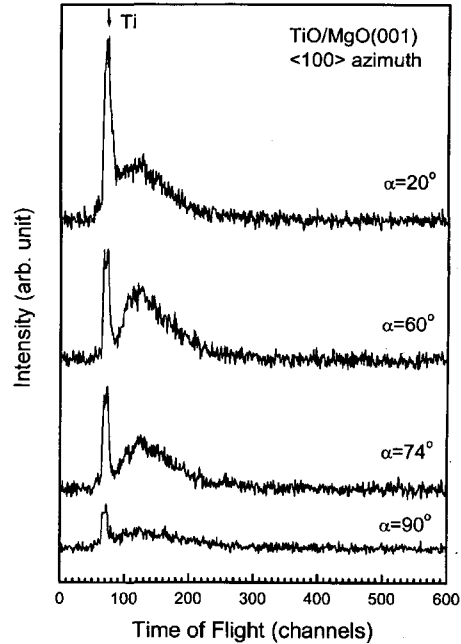


Fig. 3. Time-of-flight spectra of 2 keV He<sup>+</sup> ions scattered from the TiO deposited MgO(001) surface taken at selected incident angles with a fixed scattering angle of 180°. The measurement was done along the [100] azimuth.

He<sup>+</sup> 이온을 기판의 [100] 방향으로 입사시켰으며, 입사각도는 10°에서 90°까지 2° 간격으로 변화시켰다. 그림자 원뿔의 집속효과에 의해 산란 강도

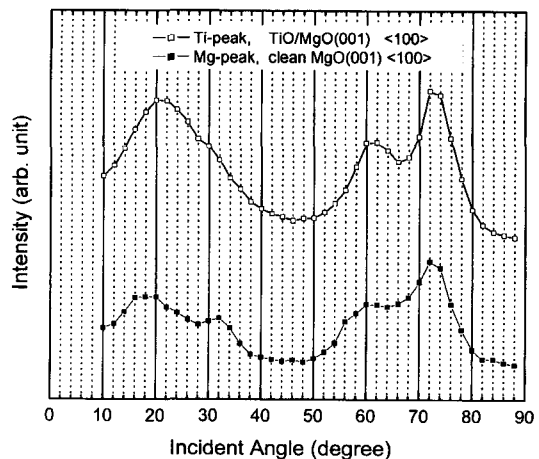


Fig. 4. Polar angle scan of Ti peak intensities at the clean and TiO deposited MgO(001) surface along the [100] azimuths.

가 증대하는 각도에 대해서만 그림에 나타내었다. Ti으로부터 산란된  $\text{He}^+$  이온의 피크가 관찰되며, 표면 수 원자층 깊이에서 다중 산란된 이온이 바탕을 형성하고 있음을 알 수 있다. 산소 원자로부터 산란된  $\text{He}^+$  이온은 산란 단면적이 작고 바탕 위에 놓이므로 구별되지 않았다.

청정 MgO(001)면의 Mg 산란 신호 및 TiO가 증착된 MgO(001)면의 Ti 산란 신호의 입사 각도에 따른 산란 강도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 스펙트럼의 강도는 입사각도에 따라 크게 변함을 알 수 있다. 청정 MgO(001) 면에서 2 keV  $\text{He}^+$  이온을 사용하여 [100] 방향으로 입사시킨 후 입사각도를 변화시키면 4개의 집속 피크가 나타난다. TiO가 증착된 MgO(001) 면의 경우는 3개의 집속 피크가 나타나며, 기판의 Mg 피크와 입사각도가 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

TiO가 증착된 MgO(001) 면의 [100] 방위에 대한 3개의 집속 피크는 Ti과 O 원자의 보편 그림자 원뿔을 계산함으로써 설명되고, TiO가 MgO와 동일한 격자상수를 갖고 있다고 가정하여 발생될 수 있는 3개의 집속 피크를 Fig. 5에 표시하였다. 이 그림에서  $\text{He}^+$  이온이 제 3층으로부터 산란되는 큰 입사각도에서도 집속 피크가 나타남을 알 수 있다. 이는 서론에서 언급하였듯이 TOF-ICISS 방법의 특징이다. 보편 그림자원뿔은 Thomas-Fermi-Moliere(TFM) 포텐셜 및 Firsov가 제안한 가리기 길이 (screening length)를 사용하여 계산되었다.<sup>12)</sup> 표면 제 1층에 속한 O 또는 Ti 원자에 의하여 생성

된 그림자원뿔은 제 1층부터 제 3층에 속한 Ti 원자에 대하여 20°, 60°, 및 74°의 입사각도에서 집속효과를 나타내고, 계산 결과는 Fig. 4의 실험결과와 잘 일치한다. 청정 MgO(001) 면에서 보이는 32°의 피크는 그림자원뿔의 계산으로 설명할 수 없는데, 이는 MgO 표면에 존재하는 스텝이나 공공에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 3을 보면 채널링이 일어나고 최외층의 원자만이 관찰되는 입사각도인  $\alpha = 90^\circ$ 에서 기판의 Mg 원자가 관찰되지 않고 Ti 원자와 직층들을 일으킨 피크만 관찰된다. 따라서 Ti와 O 원자는 기판 원자의 직상 위치에 놓여 있음을 알 수 있다. 또한 청정 MgO(001) 및 TiO 표면에서 Mg과 Ti의 집속 피크의 위치 즉 입사각도가 실험오차 이내에서 서로 일치하고 있다. 이로부터 MgO막의 표면 평행방향의 원자간 거리는 TiO의 원자간 거리와 같음을 알 수 있다.

한편 TiO막의 표면 수직방향 격자상수 및 MgO 기판과 MgO막 사이의 결합거리를 결정하기는 어렵다. 그림자원뿔의 계산에 의해서도 수직방향으로 1-2% 정도의 결합거리 차이는 집속 피크의 위치에 큰 영향을 미치지 못하였다. 그러나 MgO와 TiO의 격자상수 차이가 0.9%로 매우 작고 막 두께가 수 원자층 정도임을 고려하면 격자상수의 차이에 의하여 발생된 결맞는 변형 (coherent strain)은 전위를 형성하기보다는 표면 수직방향으로의 완화(relaxation)에 의하여 감소된다고 판단된다.<sup>13)</sup>

한편 Ti와 O의 그림자원뿔 반경이 비슷하기 때

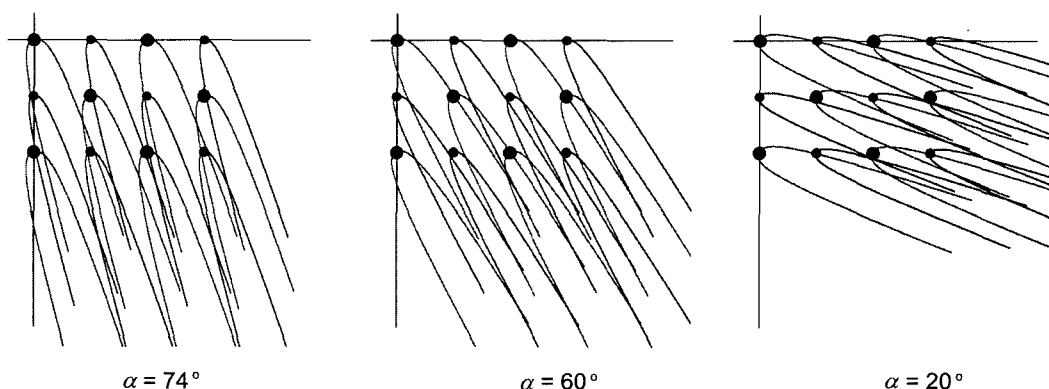
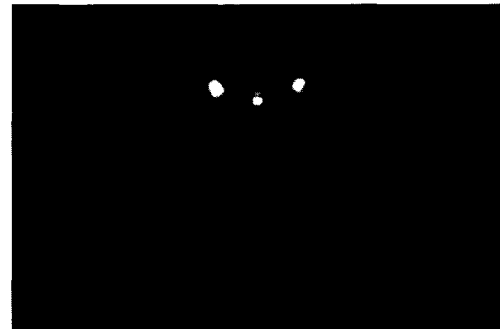


Fig. 5. Schematic views of the shadow cones for 2 keV  $\text{He}^+$  ions impinging on the TiO deposited MgO(001) surface along the [100] azimuth. Small and large circles represent oxygen and titanium atoms, respectively.

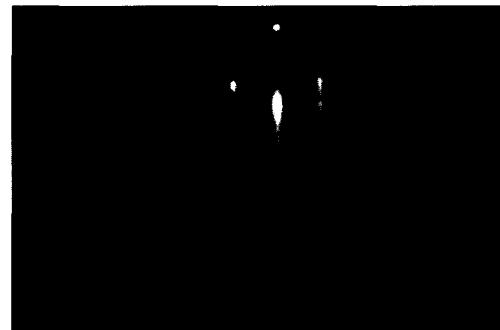
문에 Ti와 O 원자가 기판의 Mg 위치 또는 O 위치 중 어느 자리에 위치하는지 산란 스펙트럼으로부터 결정짓기는 어렵다. 최근 산화물 헤테로 에피택시에서 증착되는 막의 안정성은 층간 정전기적 에너지의 최소화에 의해서 확보된다는 보고가 있다.<sup>14)</sup> 즉 기판의 양이온 자리 위에는 박막의 음이온이 위치하고 음이온 자리는 그 반대로 증착되어야 정전기적으로 안정해진다. 예를 들어 MgO(001) 기판 위에 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 증착하는 경우, BaO(001) 면을 먼저 증착하면 기판과 박막의 양이온 또는 음이온끼리 결합하는 자리가 필연적으로 발생하므로 양질의 박막을 성장시킬 수 없으나 TiO<sub>2</sub> 면을 먼저 성장시키면 위와 같은 정전기적 반발을 없앨 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험의 경우도 기판의 Mg 및 O 자리에는 각각 박막의 O 및 Ti 원자가 결합되어 있을 것으로 예상된다.

Fig. 4를 보면 낮은 입사각도에서 [100] 방위에 대하여 실험 또는 계산으로 얻은 집속 피크 이외에 다른 피크가 발견되지 않고 있으므로 표면에는 공공이 거의 없는 것으로 판단된다. 상온에서 금속의 산소 노출만으로도 산화물 상을 얻을 수 있음이 알려져 있다.<sup>15)</sup> 본 실험에서 Ti의 증착은 TOF-ICISS로  $\alpha \approx 90^\circ$ 에서 기판의 산란 피크가 관찰되지 않는 시점에서 완료하였는데, 산화과정 중에 일어나는 Ti와 O 원자의 상호확산에 의하여 TiO 상이 형성된다. 과량의 산소가 노출되었어도 산화물 표면에는 산소의 흡착이 어려우므로 증착된 TiO 막은 Ti 원자와 산소원자가 동수로 구성된 화학양론(stoichiometric) 조성을 갖고 있다고 생각된다.

Fig. 6은 청정 및 TiO가 증착된 MgO(001) 면의 [100] 방향으로의 RHEED 패턴이다. 증착 후에도 1×1 패턴을 나타내므로 증착된 막의 조성은 TiO<sub>2</sub>가 아니라 TiO임을 알 수 있다. 만일 TiO<sub>2</sub> 조성이라면 Ti의 공공이 존재하여야 하므로 2×2 패턴이 발생하여야 한다. 증착 전후의 회절 패턴을 비교하면 [001] 방향의 회절 간격이 변하지 않으므로 증착된 TiO 박막의 원자 간격은 기판의 그것과 같음을 알 수 있다. 또한 막의 회절 패턴은 회절점이 아닌 줄무늬 형상을 가지므로 섬과 같은 3차



(a)



(b)

Fig. 6. Reflection high energy electron diffraction patterns of the (a) clean and (b) TiO deposited MgO(001) surface obtained using a 2.5 keV beam incident along the [100] azimuth.

원적 형상이 존재하지 않고 표면이 평활한 상태를 알 수 있다.

#### 4. 결 론

비행시간형 직층돌 이온산란 분광법을 사용하여 MgO(001) 위에 성장시킨 TiO 막의 구조를 해석하였다. Mg(001) 면위에 Ti를 증착시킨 후 400°C로 가열하면서 산화시켜 헤테로 에피택시 TiO 막을 성장시킬 수 있었다. 입사 각도에 따른 TOF-ICISS 스펙트럼의 Mg과 Ti 원자의 산란강도 변화 및 RHEED 패턴을 TiO 막의 증착을 전후하여 비교하였다. MgO(001) 위에 성장된 TiO 막의 Ti 및 O 원자는 MgO(001) 면의 직상 위치에 놓이고 표면과 평행한 방향의 격자상수는 MgO의 격자상수와 일치하였다.

### 감사의 글

본 연구는 서울산업대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

### 참고문헌

- 1) V. E. Henrich and P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides* Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- 2) M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, L829 (1981).
- 3) R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.*, **128**, L239 (1984).
- 4) R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, *Phys. Rev.*, **B51**, 4463 (1995).
- 5) H. Niehus and G. Comsa, *Surf. Sci.*, **140**, 18 (1984).
- 6) H. Niehus, *Surf. Sci.*, **166**, L107 (1986).
- 7) L. A. Bursill and B. G. Hyde, *Acta Crystallogr.*, **B27**, 210 (1971).
- 8) R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills and B. Johansson, *Phys. Rev.*, **B53**, 3072 (1996).
- 9) D. R. Jennison and A. B. Kunz, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 418 (1977).
- 10) L. F. Mattheiss, *Phys. Rev.*, **B5**, 290 (1972).
- 11) M. D. Banus, T. B. Reed and A. J. Strauss, *Phys. Rev.*, **B5**, 2775 (1972).
- 12) O. S. Oen, *Surf. Sci.*, **131**, L407 (1983).
- 13) B. W. Dodson and P. A. Taylor, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 642 (1986).
- 14) R. A. McKee, F. J. Walker, E. D. Specht, G. E. Jellison, Jr. and L.A. Boatner, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2741 (1994).
- 15) F. P. Fehner, *Low Temperature Oxidation*, John Wiley and Sons (1986).