

## 알칼리금속/Si(111)표면에서의 구조변화 및 탈착에너지 조사 The change of alkali-metals/Si(111) surface structure and Investigation of desorption energy

곽호원\*, 정승민\*\*  
Ho-Weon Kwak\*, Sung-Min Jung\*\*

### <Abstract>

The effects of adsorption and desorption of alkali-metals on Si(111) surface were investigated by using AES and RHEED-system. The adsorption system is a fundamental interest because of its unique electronic properties such as measurement of work function change, adatom-core level shift. It was found that the growth mode of K on Si(111) surface was layer by layer growth and the saturation coverage was 2.0 ML at room temperature. Superstructure changes on Si(111) surface according to the alkali-metal thickness and substrate temperatures were accurately defined. By applying the isothermal desorption method, the desorption energies of Li/Si(111) and K/Si(111) surfaces was measured. On Li/Si(111) and K/Si(111) surfaces, the desorption energies were 3.07 eV, 2.19 eV respectively.

**Key words :** *adatom, adsorption, desorption, saturation coverage*

### 1. 서 론

반도체 표면 위에 증착시키는 물질을 원자적 차원에서 인위적으로 미세 조절하여 신물질을 창출하는데 있어서 시료표면의 온도와 증착두께에 따른 초격자구조의 변화, 흡착이탈현상, 표면확산 그리고 성장양식 등에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1-2)</sup> 반도체 표면 위에 알칼리 금속의 흡착은 전자 방출기의 제작 등과 같은 실제적인 중요성과 이 흡착체가 가지는 독특한 전자적 성질 때문에 광범위하게 연구되어 왔다. 즉 반도체 표면 위에 알칼리 금속의

증착에 의한 일함수의 감소, 두꺼운 피복도에서의 겹층 플라즈마 여기 등 이론적인 연구에서도 고체표면에 알칼리 금속이 흡착되면 절연체-금속 전이가 일어남을 말해 주고 있다.<sup>3-7)</sup> 금속과 반도체 표면 위에 알칼리 원자가 1 ML의 흡착과정 동안 표면의 전자적 성질, 겹층구조, 화학반응 등이 급격하게 변화한다.<sup>8-10)</sup> 즉 금속-절연체 전이와 다양한 구조전이 등이 관찰된다. 이러한 흡착계의 전자적 성질에 대한 기본적인 가정은 알칼리 금속이 최외각 전자를 기판에 제공하며 표면은 알칼리 금속의 포화 피복도에서 금속화 된다는 것이다.<sup>11-15)</sup>

\* 정회원. 경운대학교 안경광학과 교수  
(054) 479-1334 E-mail: hkwak@ikw.ac.kr

\*\* (주) 컴텍스. 부설 진공연구소 理博  
(053) 608-1000

\* Dept. of Visual Optics, kyungwoon University  
(054) 479-1334

\*\* COMTECS The Research Institute for vacuum  
(053) 608-1000



본 연구에서는 RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)를 이용하여 기판온도 및 증착두께에 따른 반도체표면의 초격자구조의 변화를 조사하였다. AES(Auger Electron Spectroscopy)와 RHEED 회절반점의 강도변화를 조사하여 Si(111)표면 위에 알칼리 금속인 Li와 K를 증착하여 각각의 성장양식을 조사하였고 RHEED 회절반점의 강도변화 조사를 이용한 등온열이탈 실험을 통하여 Si(111) 표면 위에서의 알칼리 금속의 흡착과정, 이탈과정을 조사하여 알칼리 금속의 이탈에너지를 조사하였다.

## 2. 실험방법

진공실험장치는 준비실과 분석실로 구성되어 있고 분석실에는 RHEED 및 AES장치가 부착되어 있다. 여기서 준비실은 시료교환 등을 위한 chamber이고 분석실과는 gate valve에 의해 차단시킬 수 있다. RHEED 전자빔의 가속전압은 20 kV, 필라멘트의 인가전류는 2.0 A이며 전자빔의 직경은 0.2 mm이다. 이 전자빔을 편향코일을 사용하여 빔의 경로를 조정하고 또한 미세조정장치를 사용하여 시료의 위치를 조정하였다. 본 실험에서는 Si(111)기판에 대한 전자빔의 입사방향은 [112]로 고정하였으며 편향코일과 시료의 위치를 상하로 조정함으로써 입사각을 조정하였다. RHEED 상의 반점강도를 측정하기 위한 장치는 광 센서를 이용하여 본 연구실에서 제작하였다. 분석실 내부의 진공은 Mechanical 펌프, Turbo 펌프를 이용하여  $2 \times 10^{-6}$  Torr 정도의 진공을 만든 후 Mechanical 펌프, Turbo 펌프로 계속 배기하면서 150 ~ 250 °C로 약 10 시간동안 baking 하였다. 그 후 Ion 펌프, Ti-승화 펌프, Cyro 펌프를 이용하여  $2 \times 10^{-10}$  Torr 이하의 초고진공을 얻은 후 본 실험은  $5 \times 10^{-10}$  Torr에서 수행하였다. 시료의 기판은 P가 도핑된 n-type Si wafer로서 비저항은 100 ~ 120 Ωcm이고 배향은 [111]이었다. Si wafer를 4 mm × 20 mm × 0.6 mm로 절단한 다음 표준 세척법으로 세척 후 건조한 질소가스를 불어 건조시킨 후 초고진공 분석실의 시료 장착장치에 고정시킨 후 직접통전 가열에 의해 1250 °C로 수 회 가열함으로써 주 오염인 O, C를 제거하여 깨끗한 표면상태를 얻었다. 시료의 온도조절은 고유저항을 이용한 직접통전 가열방식

으로 하였으며 온도측정은 고온계(pyrometer)와 chromel-alumel의 열전대를 사용하여 측정하였다. Li와 K 증착원(evaporator)은 SAES dispenser를 사용하였다. 증착량의 조절은 흘러주는 전류를 미세조정함으로써 0.1 ML/min로 증착하였다. 증착된 Li, K의 두께측정에 수정진동자를 사용하였다. Fig. 1는 RHEED 상의 회절반점의 상대적 강도를 측정하기 위한 장치이다.

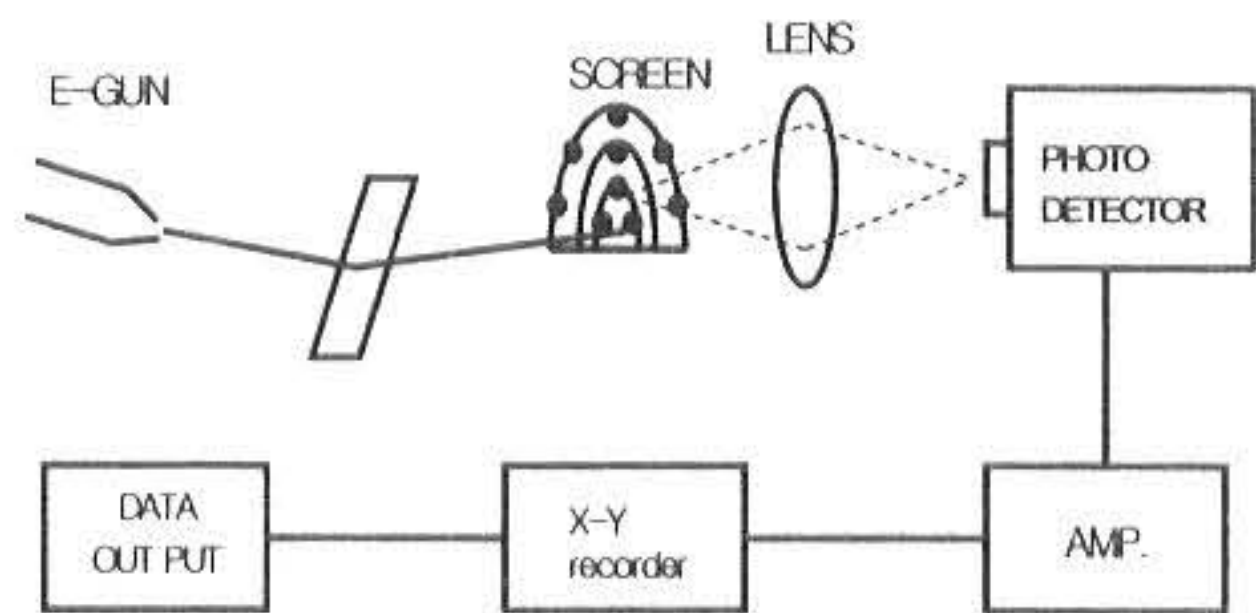


Fig. 1. A schematic diagram for analysis process of RHEED spot intensity.

정확한 회절반점에 의한 상만을 얻기 위해서는 볼록렌즈를 이용하여 스크린 상의 회절반점을 광 센서가 있는 지점으로 이동시켰다. 광 센서에 검출된 광 신호는 광섬유를 통해 광 트랜지스터에 전달되어 전기적 신호로 변환되고 이를 증폭기에서 신호를 증폭하여 회절반점 강도의 상대적 크기를 X-Y 기록기로 측정하였다.

## 3. 실험 및 결과

### 3.1 Si(111)표면 위에 Li를 흡착시킬 때 초격자 구조의 변화

Si(111) 7×7 구조 위에 Li를 증착한 경우, 기판의 온도와 증착된 Li의 두께에 따라 여러 가지 초격자구조와 이들의 복합구조가 형성되었다. 실온에서 Li의 증착두께가 1 ML(monolayer)에서는 원래의 Si(111) 7×7 구조와는 반점의 강도분포가 다른 7×7구조 즉 integer order spot 주위에 반점들이 존재하는 δ-7×7 구조가 형성되었고 증착두께를 1.5 ML이상 증가하면 1×1 구조로 바뀌게 되었다.

Fig. 2는 기판의 온도 500 °C에서 Li를 증착할 때의 RHEED상의 반점의 강도의 변화를 나타내었다.



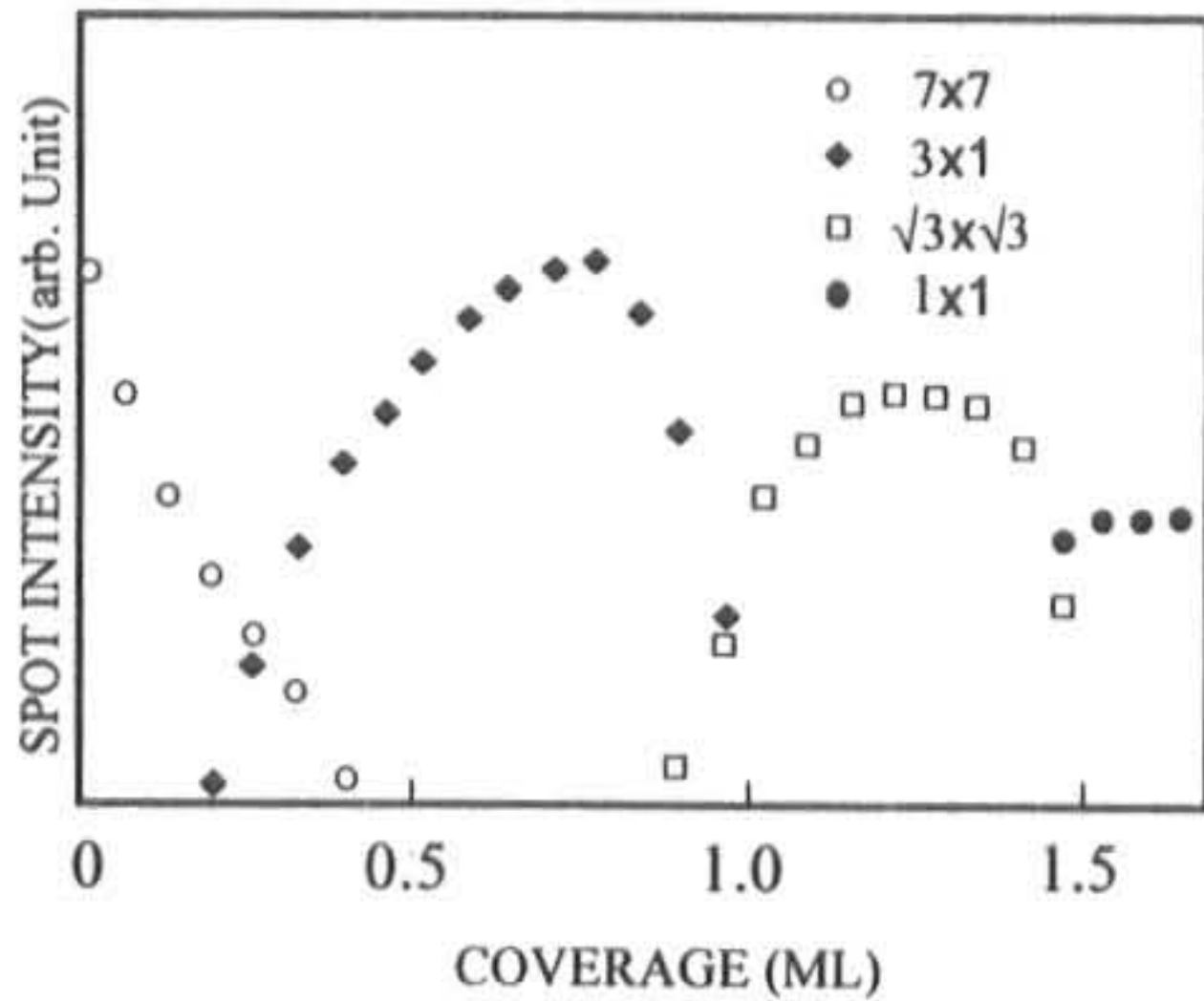


Fig. 2. Spot intensity analysis of Li/Si(111)  
The substrate temperature was 500°C

깨끗한 Si(111) 표면의 7×7구조 (Fig.3)가 약 0.2~0.4 ML에서 7×7구조와 3×1구조의 복합구조가 형성되고 0.4~0.9 ML에서는 3×1구조만 관찰되었다. Li이 약 0.75 ML 증착되었을 때 가장 선명한 3×1 구조를 얻을 수 있었다.

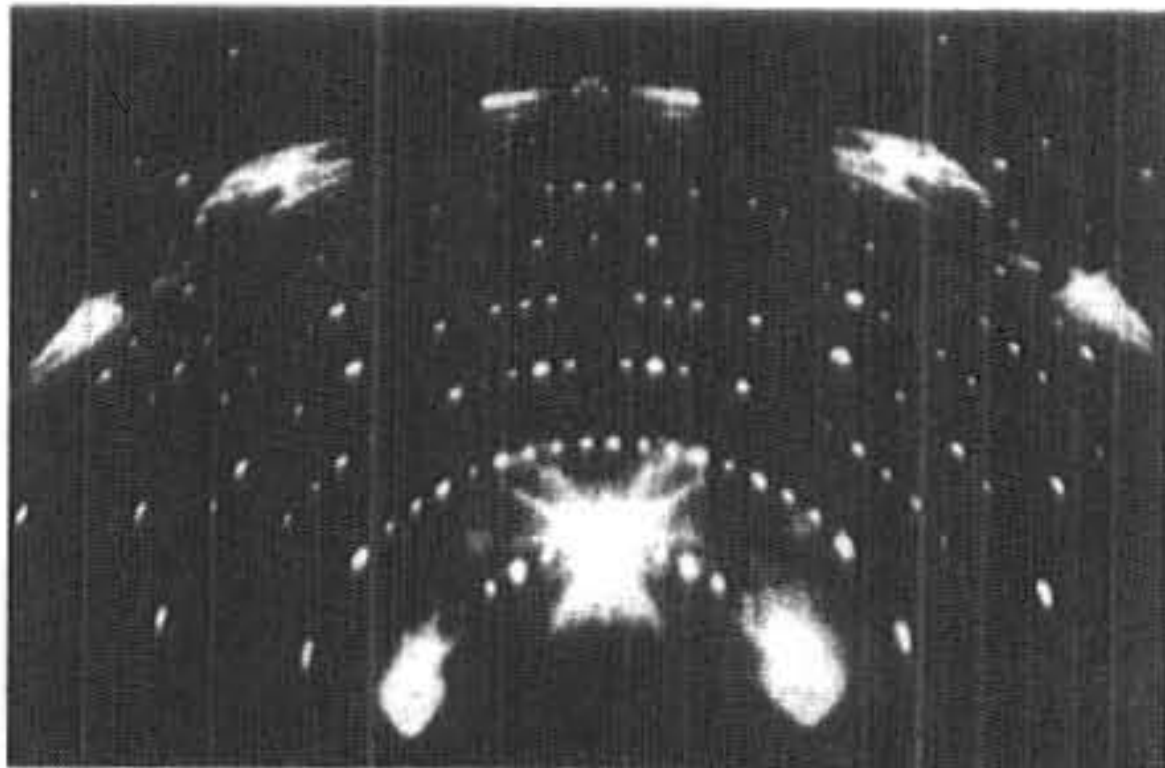


Fig. 3. Si(111) clean 7×7 structure. The substrate temperature was 500°C

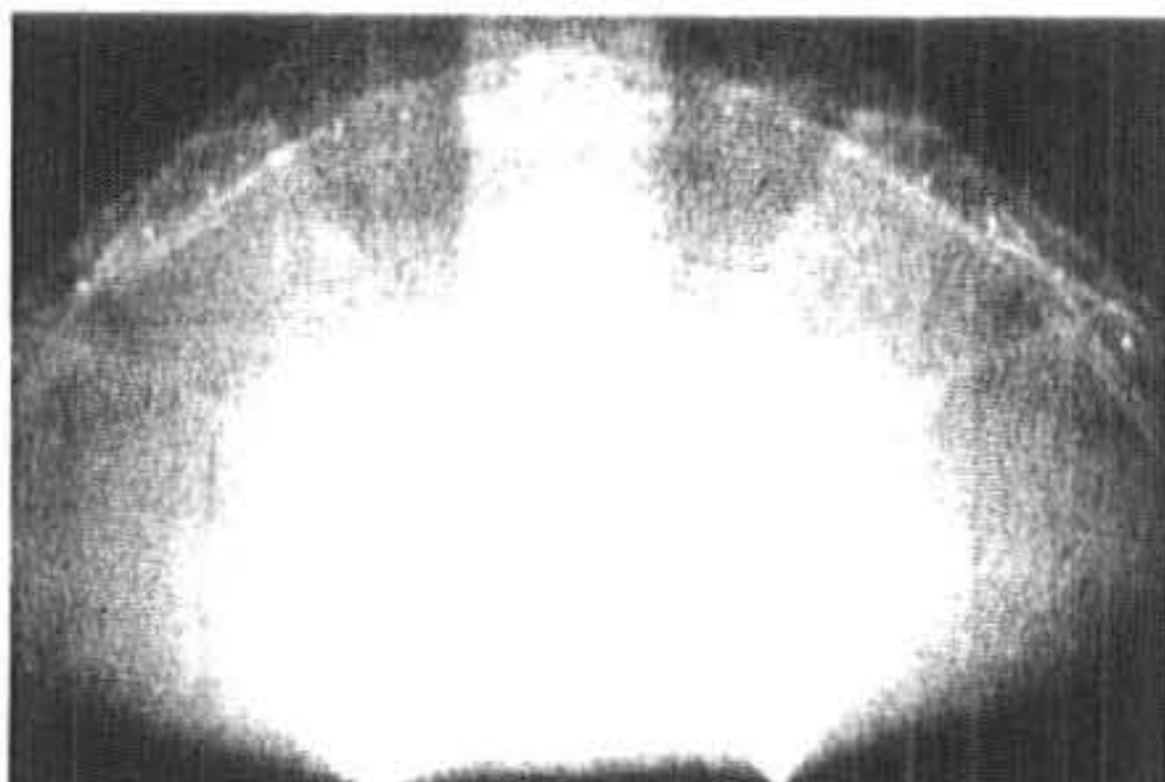


Fig. 4. Si(111)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  structure. The substrate temperature was 500°C during adsorption of Li

0.9~1.5 ML가 증착되면  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조(Fig.4)가 형성되었다. 그리고 1.5 ML이상이 증착되면 1×1 구조가 형성되었다.

### 3.2 Si(111)표면 위에서 Li와 K의 성장양식

Fig. 5은 실온에서 Si(111) 7×7구조 위에 Li와 K를 증착하였을 때 Li와 K의 AES 강도변화를 증착시간에 대한 함수로 나타낸 것이다. 이 실험에서 K를 증착하였을 때 2개의 break를 관찰할 수 있으며 첫째 break와 둘째 break가 생기는 증착시간의 간격이 같음을 볼 수 있으며 이때 RHEED 회절상은 7×7 구조를 나타내는 것으로 보아 내부 확산은 없고 Si(111)

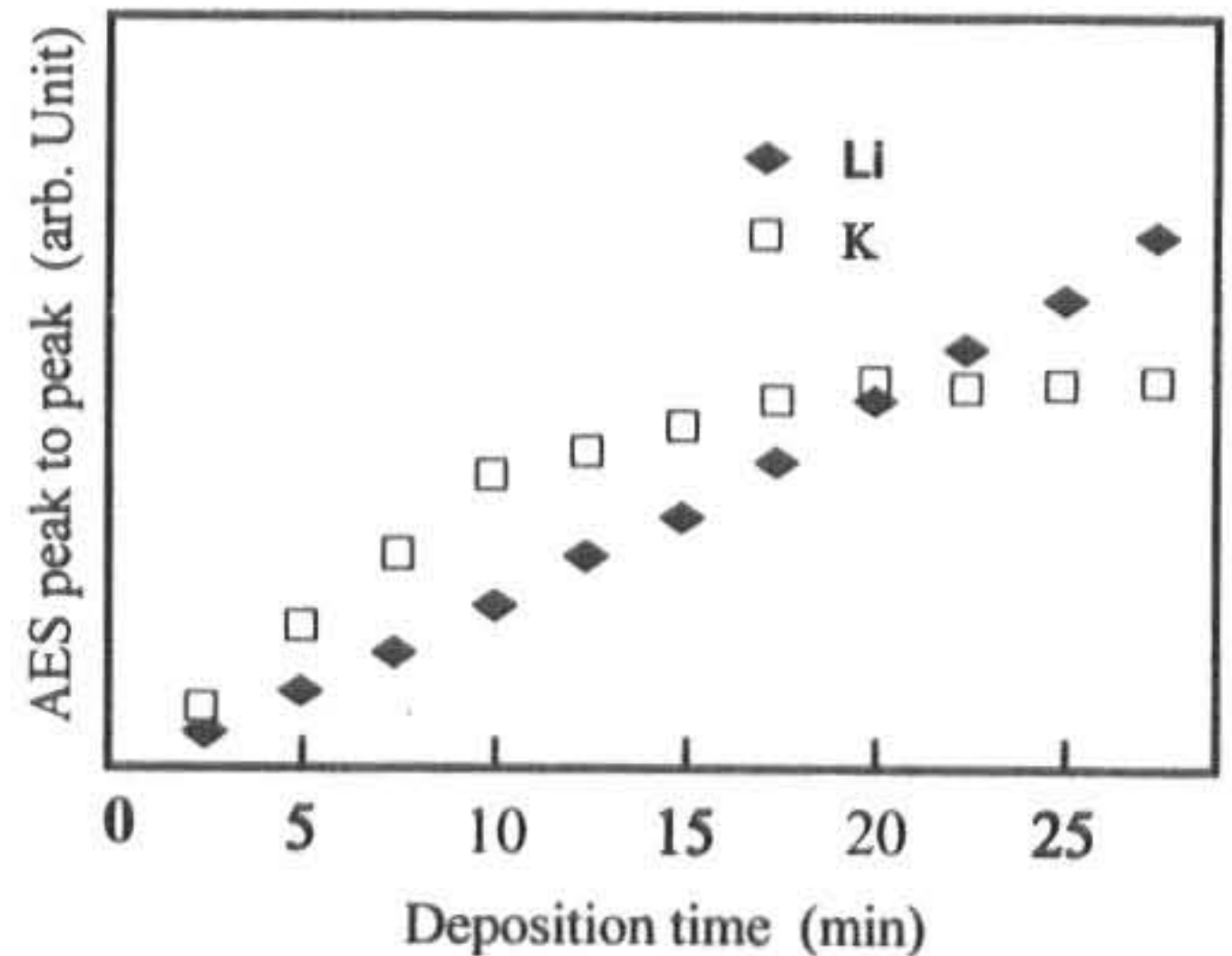


Fig. 5. The variation of AES peak height according to the deposition of Li, K on Si(111)

표면 위에서 증착원자 K의 에너지가 표면의 에너지 보다 적은 경우에 일어나는 성장양식으로 기판표면에 도달한 K 원자는 서로 확산, 충돌하여 2차원적 섬을 형성한다. 증착 초기에는 2차원적 섬의 크기가 적지만 성장이 진행되면서 커지게 되며 섬 위에 흡착된 금속원자는 확산에 의해 섬의 가장자리로 포획된다. 따라서 첫 번째 섬의 가장자리가 없어진 후에야 두 번째 층의 2차원적 섬을 형성하여 성장하게 된다. 이렇게 한 층의 성장이 종료된 후에야 다음 층의 성장이 진행되는 층상 성장함을 알 수 있고 첫 번째 break가 생기는 점에서 K의 두께는 1.0 ML임을 알 수 있다. 두 번째 break가 생긴 후 K의 AES peak to peak 높이는 일정하게 유지되는 것으로 보아 K는 2.0 ML에서 포화되어



더 이상의 흡착이 일어나지 않음을 알 수 있었다. Si(111)표면 위에 Li를 증착하였을 때 증착 시간에 대한 AES peak to peak 높이는 증착 시간에 따라 거의 선형적으로 증가하였고 break는 관찰할 수 없었다. 따라서 Li 원자의 에너지가 Si(111)표면 에너지 보다 큰 경우로 Si(111)표면 위의 Li는 층상 성장하지 않으며 포화되지 않는 것을 알 수 있었다.

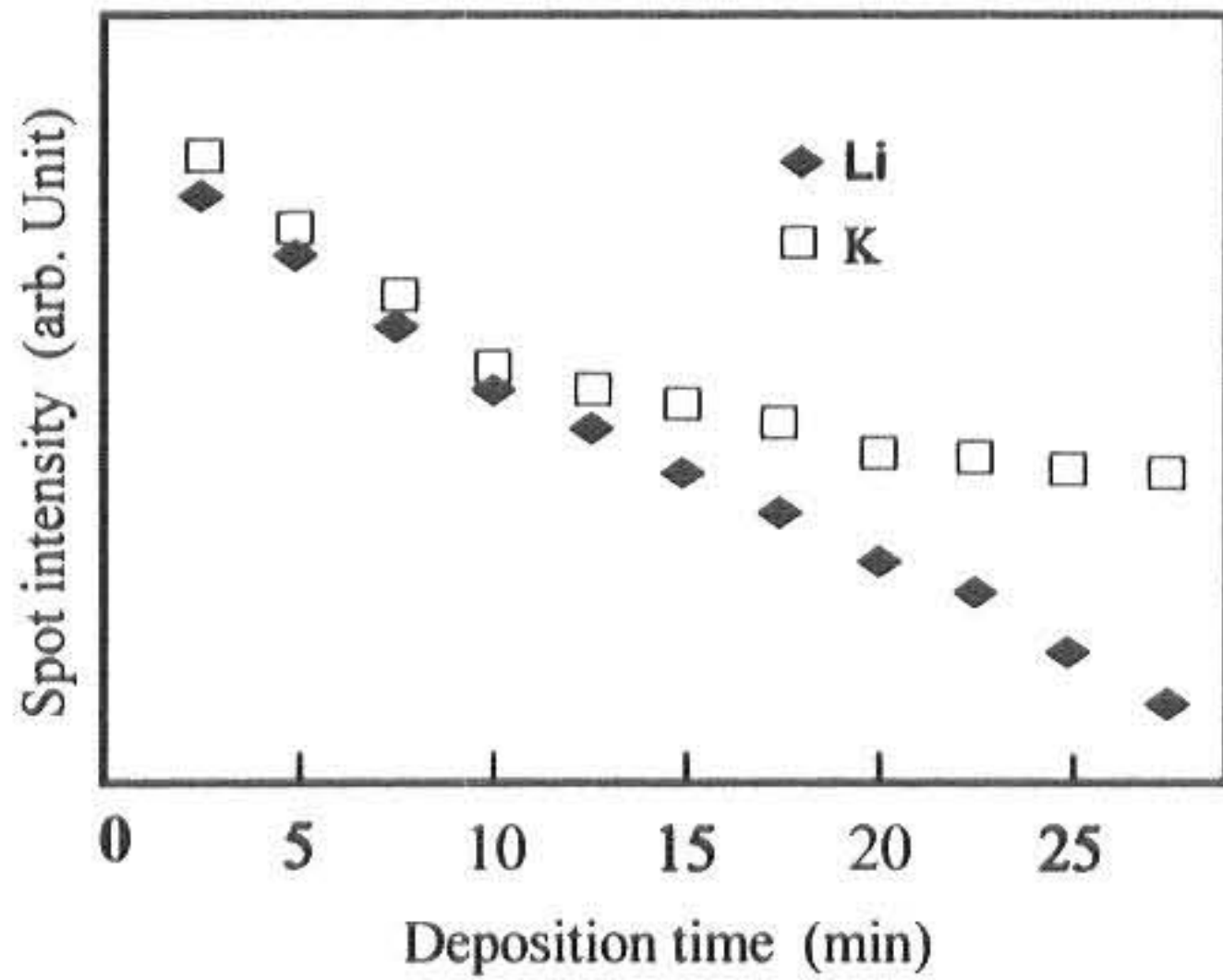


Fig. 6. The variation of RHEED spot intensity according to the deposition of Li, K on Si(111)

Fig. 6는 Si(111)표면 위에 Li와 K를 증착하였을 때 RHEED 상의 회절반점의 강도변화를 증착시간의 함수로 나타내어 비교한 것으로 K를 증착하였을 때는 회절점의 강도변화가 2개의 break를 관찰할 수 있었고 증착량 2.0 ML에서 일정하게 되지만 Li를 증착하였을 때는 RHEED 상에서 밝은 배경만이 관찰될 때까지 회절반점의 강도변화가 지속적인 감소를 나타내어 AES의 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

### 3.3 Si(111)표면에서의 Li와 K 이탈 에너지

RHEED 상의 7×7 반점강도는 7×7 구조의 면적에 비례하기 때문에 7×7 구조를 만드는 흡착원자의 갯수에 비례한다. 따라서 7×7 반점강도의 감쇠속도를 측정하면 7×7 구조를 형성하고 있는 흡착원자의 이탈율을 측정할 수 있다. 실온에서 깨끗한 Si(111)표면 위에 알칼리 금속인 Li와 K를 증착한 후 시료표면을 고온으로 유지하여 증착된 Li와 K를 등온열이탈 시키면서 열이탈 시간에 대한 RHEED 회절반점의 강도를 광 센서를 사용하여 측정하였다.

Si(111)표면 위에 실온에서 Li와 K를 증착한 다음 기판을 570, 600, 630 °C로 각각 유지하여 등온열이탈 시키면서 강도변화를 측정하여 각 온도에 대한 이탈율을 구하여 이것을 arrhenius plot하면 온도의 역수 축에 대한 이탈율은 직선으로 나타나고 이 직선의 기울기가 Si(111)표면에서의 이탈에너지가 된다.<sup>16)</sup> Fig. 7은 Si(111)표면 7×7 구조 위에서의 Li 원자와 K 원자의 이탈에너지를 반점강도의 감쇠속도로 측정한 결과이다. 이때 이탈에너지는 Li는 3.07 eV, K는 2.19 eV로 각각 나타났다.

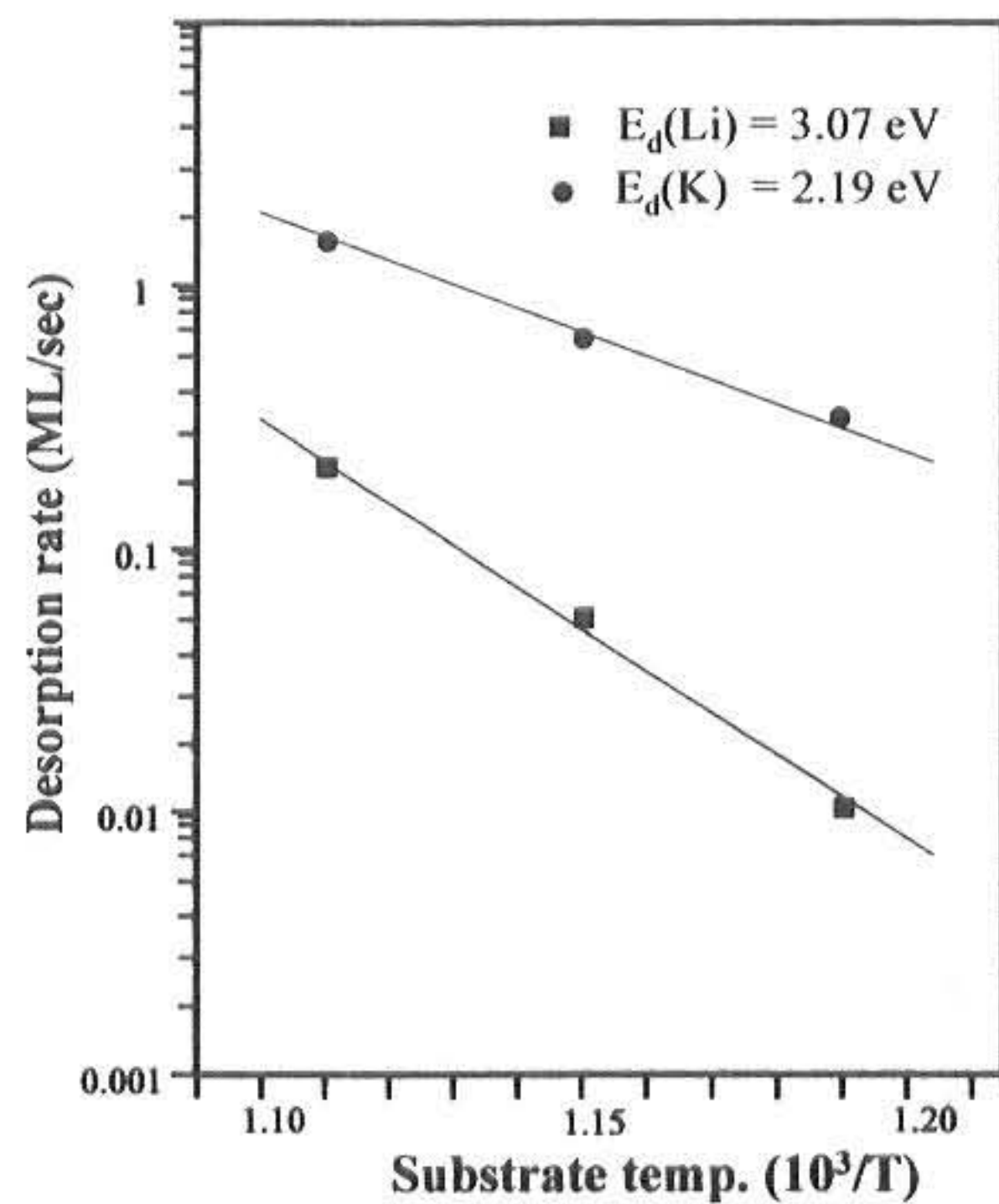


Fig. 7. The arrhenius plot for Si(111)-Li, K.

이탈에너지는 Si(111)표면 potential 우물에 포획되어 있던 흡착원자가 등온열이탈 되어 나오는데 필요한 에너지로 그 값이 클수록 강하게 결합되어 있음을 알 수 있다. 등온열이탈 과정에서 각 온도에서 충분한 시간동안의 열이탈에도 불구하고 Si(111)표면 위에서 Li와 K는 전부 이탈하지 않는다는 것을 확인하였다. 그러나 온도가 높을수록 잔존하는 양이 적어졌으며 1200 °C 이상 가열 유지 시 잔존량이 없는 것으로 나타났다.

### 4. 결 론

Si(111) 7×7 구조 위에 Li를 증착하였을 때 기판의 온도와 증착된 Li의 두께에 따라 δ-7×7, 3×1, √3×√3 구조 등의 초격자구조와 이들



의 복합구조가 형성되었다. 실온에서 Si(111)표면 위에 K를 증착하였을 때 증착원자 K가 한 층의 성장이 종료된 후에야 다음 층의 성장이 진행되는 층상 성장함을 알 수 있고 첫번째 break가 생기는 점에서 K의 두께는 1.0 ML임을 알 수 있다. 두 번째 break가 생긴 후 포화되어 더 이상의 흡착이 일어나지 않음을 알 수 있었다. Si(111)표면 위에 Li를 증착하였을 때 AES peak to peak 높이와 RHEED의 반점강도는 거의 선형적으로 변화하였고 break는 관찰할 수 없었다. 그러므로 Si(111)표면 위에서 Li는 층상 성장하지 않으며 포화되지 않는 것을 알 수 있었다. Si(111)표면 7×7 구조 위에서 Li 원자와 K 원자의 이탈에너지를 반점강도의 감쇠속도로 측정한 결과 이탈에너지는 Li는 3.07 eV, K는 2.19 eV로 조사되었다. 등온열이탈 과정에서 각 온도에서 충분한 시간동안의 열이탈에도 불구하고 Si(111)표면 위에서 Li와 K는 전부 이탈하지 않는다는 것을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

- 1) H. Daimon, C.I Chung, S. Ino and Y. Watanabe, *Surface Sci.* being published (1988)
- 2) A. Ichimiya and S. Mizuno, *Surface Sci.* **191**, L765. (1987)
- 3) E. Wimmer, *Surface Sci.* **134**, pp. 1487. (1983)
- 4) N. S. Lidorenko, E. L. Nagaev, V. E. Zill'bervarg and L. T. Kreschishina, *J. Phys.* **C17**, pp. 2225, (1984)
- 5) T. Aruga, H. Tochhara and Y. murata, *Phys. rev. lett.* **53**, pp. 372, (1984)
- 6) E. Wimmer, A. J. Freeman, J. R. Hiskes and A. M. Karo, *Phys. Rev.* **B28**, pp. 3074, (1983)
- 7) H. Tochhara, *Surface sci.*, **126**, pp. 523, (1983)
- 8) T. Aruga, H. Tochhara and Y. murata, *Phys. Rev. Lett.* **52**, pp. 1974, (1984)
- 9) T. Aruga, H. Tochhara and Y. murata, *Surface sci.* **158**, pp. 490, (1985)
- 10) F. M. Hoffmann and R. A. de paola, *Phys. Rev. Lett.* **52**, pp. 1967, (1984)
- 11) A. Franciosi, P. Soukiassian, P. Philip, S. chang. A. Wall, A. Paisamen and N. Troulitter, *Phys. Rev.* **B35**, pp. 910, (1987)
- 12) M. Nakayama, T. Kato and K. Ohtomi, *Soild state Commun.* **50**, pp. 409, (1984)
- 13) M. tsukada, H. Ishida and N. Shima, *Phys. Rev. Lett.* **53**, pp. 376, (1984)
- 14) J. Derrien and F. Ringeisen, *Surface Sci.* **124**, pp. L35, (1983)
- 15) S. Ciraci and I.P. Batra, *Phys. Rev. Lett.* **56**, pp. 877, (1986)
- 16) J. Knall, S. A. Barnett, J. E. Sundgren and J. E. Greene, *Surf. Sci.* **209**, pp. 314, (1989)

(2003년 4월 23일 접수, 2003년 8월 20일 채택)