

직충돌 이온산란 분광법(ICISS)에 의한 고체 표면구조의 해석(1): 기본 원리

황연

서울산업대학교 신소재공학과

Structure Analysis of Solid Surfaces by Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy (1): Basic Principles

Yeon Hwang

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

요 약

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. 고체 표면의 결정구조 해석 수단으로 저에너지 이온산란 분광법이 유용한 도구로 알려져 있는데, 이 방법의 뛰어난 표면민감성은 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 때문에 이온빔으로서 종종 사용된다. 산란각도를 180° 로 고정하여 산란이온 검출기를 설치한 직충돌 이온산란 분광법의 경우는 산란된 이온의 궤적이 입사궤도와 거의 동일하기 때문에 산란궤적의 계산이 간단해지고, 수 층 깊이의 원자구조의 해석이 가능해진다. 본 고에서는 고체 표면의 원자구조를 실공간에서 해석할 수 있는 직충돌 이온산란 분광법에 대하여 측정의 기본원리, 측정장치, 간단한 분석 예 등에 관하여 기술하고자 하며, 다음 편에서는 복잡한 표면구조를 가지는 반도체 표면에서 직충돌 이온산란 분광법의 이용하여 해석한 예를 중심으로 기술하고자 한다.

1. ICISS의 기본 원리

단결정 표면의 구조해석 방법에는 여러 가지가 있는데, 얻어지는 정보의 종류에 따라 크게 두 가지로 나뉘어진다. 첫째는 LEED(저에너지 전자선 회절법)나 RHEED(반사 고에너지 전자선 회절법) 등과 같이 표면의 2차원적 회절상을 얻는 방법이 있고(역격자 공간의 해석), 둘째 ISS(이온산란 분광법), RBS(러더포드 후방산란법) 등과 같이 표면 원자의 실공간에 대한 정보를 직접 얻는 방법이 있다. 실제로는 두 가지 종류의 분석법을 상호 보완적으로 조합하여 효율적인 구조해석을 수행한다. 본고에서는 ISS의 일종인 ICISS(Impact Collision

Ion Scattering Spectroscopy: 직충돌 이온산란 분광법)에 대하여 측정의 기본원리, 측정장치, 분석 예 등에 관하여 기술하고자 한다.

ISS는 20여년 전부터 개발되어온 방법으로¹⁻³⁾, 이온산란을 이용하는 방법 중에서 입사 이온의 에너지가 가장 낮은 방법에 속한다(Fig. 1). 즉 수십 eV~10 keV 정도의 입사 에너지를 갖는 이온을 고체 표면에 조사하여 표면에서 산란되어 나오는 중성 입자 또는 이온의 에너지와 각도분포를 측정하여 원자의 실공간에서의 배치를 알아내는 방법이다. 이 에너지 영역에서는 입사 이온의 드브로이 파장이 결정의 격자간격보다 훨씬 짧아서 간섭이 관찰되지 않는다(예를 들어 1 keV의 He의

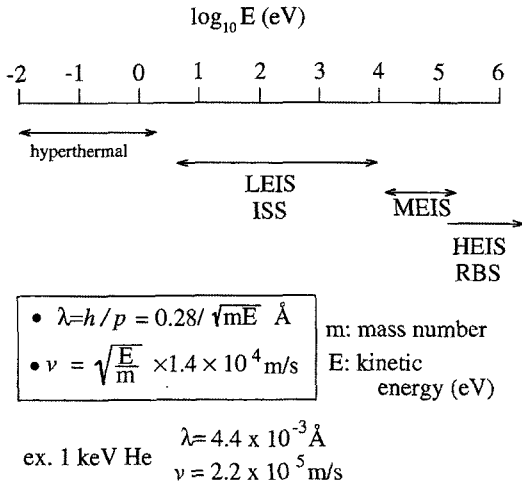
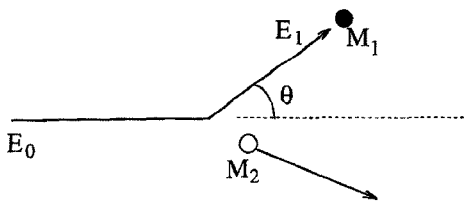


Fig. 1. The energy range of various types of ion scattering spectroscopy, ion velocity and de Broglie wavelength.



$$\frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right)^2 \left[\cos \theta \pm \left(\frac{M_2^2}{M_1^2} - \sin^2 \theta \right)^{1/2} \right]^2$$

Fig. 2. Classical two body elastic collision.

드브로이 파장은 $4.4 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ 이다). 따라서 산란 현상은 이온의 움직임에 따른 고전역학으로 취급하는 방법이 가능해진다. 단 입사 이온의 중성화, 재이온화, 표적 원자의 여기 등의 과정에 따른 산란 이온이나 입자의 강도 변화를 고려해야 한다. 산란 에너지는 운동량과 에너지 보존법칙에 따라 Fig. 2와 같이 기술된다. 산란 에너지를 측정하면 표적 원자의 질량이 구해진다.

표면의 원자구조를 알아내기 위해서는 산란된 입자의 강도를 입사각도와 출사각도에 대하여 조사하여야 한다. 우선 이온이 원자와 충돌하여 산란될 때 원자의 후방으로는 이온이 진행할 수 없는 shadow cone이 형성된다(Fig. 3). 이 cone의 형

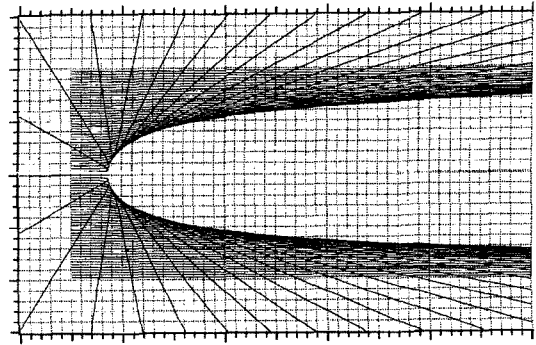


Fig. 3. An example of the shadow cone. Incident ion is ${}^7\text{Li}$ of 1000 eV, and the target is Nb. The concentration of Li ions is very high at the surface of the cone.

태는 두 개체 사이의 퍼텐셜에 의해 결정되는데, shadow cone의 표면에서는 입사 이온의 밀도가 높다. 따라서 shadow cone의 표면에 다른 원자가 놓여있다면 이 원자로부터 산란되는 이온의 강도는 매우 높아지게 되고, 이를 집속효과(focusing effect)라고 한다. 이러한 현상을 이용하여 이온의 입사각도를 조절하면 특정한 종류의 원자로부터 산란되는 강도가 높아지는 입사각도를 발견할 수 있고, 이로부터 표면 원자간 거리, 각도 등을 계산하게 된다.

한편 최외층 표면이 아닌 제2, 제3층 등 내부의 깊은 위치에 있던 원자로부터 산란된 입자나 이온을 검출기로 측정하기 위해서는 이들 산란 입자가 다른 원자의 방해받지 않고 검출기로 들어갈 수 있어야 한다. 즉 검출기가 깊은 곳의 원자를 보지 못한다면 그 원자로부터 산란 여부를 판단할 수 없게 된다. 이를 다른 원자에 의한 blocking effect라고 부르고, 검출기가 작동하지 못하는 영역을 blocking cone이라고 한다(Fig. 4).

이러한 blocking cone이 나타나는 근본적인 이유는 입사 이온빔과 검출기가 놓인 각도가 180° 보다 작아서 일직선 상에 놓여 있지 않기 때문이다. 따라서 blocking effect를 제거하기 위해서는 이온빔과 검출기를 직선 상에 놓아(즉 산란 각도를 180° 로 설정) shadow cone에 의한 집속효과가 나타나는 각도라면 자동적으로 blocking effect가 나타나지 않는 조건을 만들면 된다. 이를 직충돌

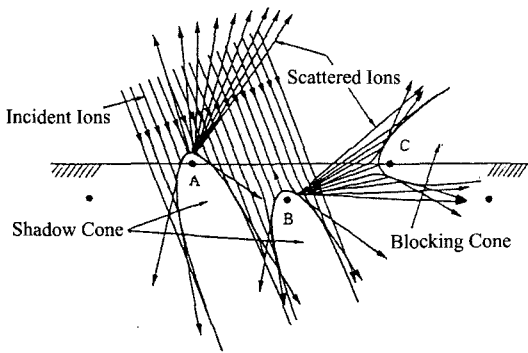


Fig. 4. The schematic diagrams of a shadow cone and blocking cone.

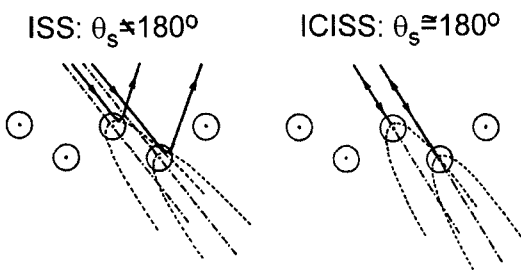


Fig. 5. The difference of the scattering angle at ISS and ICISS.

(IC) ISS 라고 부르고, 산란 각도가 ISS와 다르다 (Fig. 5). 물론 blocking effect가 나타나는 ISS에서도 blocking이 나타나는 각도를 측정하여 표면의 원자 구조를 계산할 수 있으나 산란 각도가 180°인 경우보다 계산이 매우 복잡해진다. 이에 반하여 ICISS에서는 오로지 집속효과만 고려하여 계산하면 되므로 계산이 간단해지고, 훨씬 직관적인 실공간에서의 원자구조를 제공하게 된다.

2. ICISS 장치 및 특징

고체 표면의 결정구조 해석 수단으로 저에너지 (LE; low energy) 이온산란 분광법이 유용한 도구인 이유는 LEISS의 뛰어난 표면민감성 때문인데, 이는 표면에서의 효과적인 이온 중성화 과정에 기인한다. He⁺, Ne⁺, Ar⁺ 등과 같은 이온은 Auger 중성화 과정에 의하여 쉽게 중성 원자화 되고, 중성화 확률의 타겟에 대한 의존성이 낮기 때문에¹⁾ 이온빔으로서 종종 사용된다. 그 반면에 Li⁺, Na⁺,

K⁺ 와 같은 알칼리 금속은 표면 수 층 깊이로부터 산란되어도 쉽게 중성화되지 않는다.³⁾

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.⁴⁾ 앞서 설명한 대로 산란각도를 180°로 고정하여 산란이온 검출기를 설치한 ICISS의 경우는 산란된 이온의 궤적이 입사궤도와 거의 동일하기 때문에 산란각도의 계산이 간단해지고, 수 층 깊이의 원자구조의 해석이 가능해진다. 따라서 TOF와 ICISS 방법의 병용으로 표면 수 층의 원자배열에 관한 정보를 얻을 수 있다.

고체 표면의 구조해석은 ICISS와 더불어 회절법의 일종인 RHEED 장치가 부착된 초고진공조에서 행하는 것이 보통이다. TOF-ICISS는 이온 발생기, 펄스화된 이온빔의 도입구, 산란입자의 측정부 등으로 구성되어 있다 (Fig. 6). 방전형 이온 발생기에서 이온을 발생시키며, 빈 필터 (Wien filter)로 질량을 측정한다. 이온빔의 에너지는 0.5 keV에서 3 keV까지 변화시킬 수 있다. 이온빔을 정전편향형 전극으로 고속 단절함으로써 최대 40 ns의 반가폭을 가진 펄스 빔을 발생시킨다. 후방

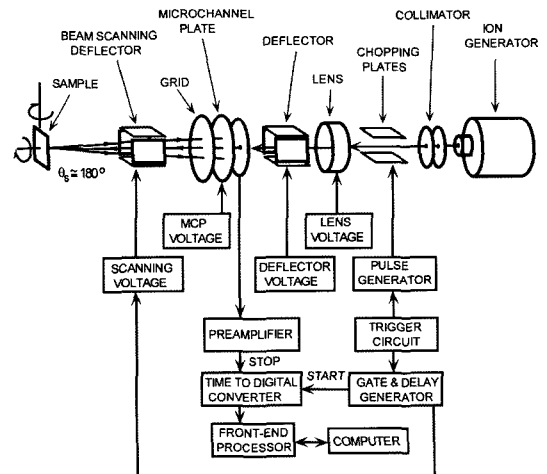


Fig. 6. Schematic diagram of time-of-flight impact-collision ion scattering spectroscopy system.

산란된 이온이나 중성원자가 시편으로부터 분석기까지 비행하는 시간을 측정함으로써 에너지를 구한다. 산란된 입자는 시편으로부터 수십 cm 거리에 놓인 미소 채널 플레이트(MCP; microchannel plate)로 검출한다. 모든 스펙트럼은 산란된 입자를 일정 시간 이상 누적하여 강도를 측정하는데, 예를 들어 20 nA 이상의 시편전류에서 수십 초 동안 측정하게 된다.

측정하고자 하는 단결정 시편을 load-lock 시스템으로 초고진공조에 장입하고, Ta 필라멘트를 사용한 전자 충격법이나 단순 가열법으로 시편의 후면을 가열하여 표면을 청정화 한다. 시편의 온도는 광학온도계로 확인하고, 청정 표면의 구조는 RHEED 패턴으로 확인한다.

3. Shadow Cone의 계산

ISS에 의하여 표면 구조를 정량적으로 해석하는 경우 원자구조에 대한 모델을 세우고 산란 이온의 강도 I_1 의 입사방향 의존성(또는 산란 이온의 검출방향 의존성)을 계산하여 이를 실험결과와 비교한다. 실험과 일치하지 않으면 모델을 수정하여 계산과 실험이 일치할 까지 반복한다. 이 계산을 수행하기 위해서는 shadow cone을 계산하여야 한다. 상호 작용 퍼텐셜은 이온과 표적 원자 사이의

전자에 의하여 차폐되는 쿨롱 퍼텐셜이 사용된다. 가장 근접한 상호작용 퍼텐셜은 Thomas-Fermi-Moliere(TFM) 퍼텐셜로 주어진다.⁵⁾

$$V(r) = z_1 a_2 \frac{e^2}{r} \Phi_{Moliere} \left(\frac{r}{a_F} \right)$$

$$\Phi_{Moliere}(x) = 0.35 \exp(-0.3x) + 0.55 \exp(-1.2x) + 0.10 \exp(-6.0x)$$

$$a_F = 0.8853 (\sqrt{z_1} + \sqrt{z_2})^{-2/3} a_B$$

여기서 a_F 는 Firsov가 제안한 가리기길이(screening length), a_B 는 보어 반경이다. 차폐거리 a_F 에 scaling factor를 곱하여 $a = C \cdot a_F (C \leq 1.0)$ 를 사용하는 경우 원자번호에 따라 $C = 0.7 \sim 0.8$ 범위의 값이 실험과 잘 맞는다. 가상적인 표면에 대하여 원자 구조를 계산하는데 사용한 프로그램을 Fig. 7에 나타내었다.

4. 집속효과를 이용한 원자구조의 해석

이제 이온의 집속효과에 의하여 발생하는 shadow cone을 이용하여 표면의 원자구조를 해석한 예를 살펴보기로 한다.⁶⁾ MgO(001)에 TiO를 증착한 후 청정 MgO(001)면의 Mg 산란 신호 및 TiO가 증착된 MgO(001)면의 Ti 산란 신호의 입사 각도에 따른 산란 강도 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 스펙트럼의 강도는 입사각도에 따라 크게 변함을 알 수

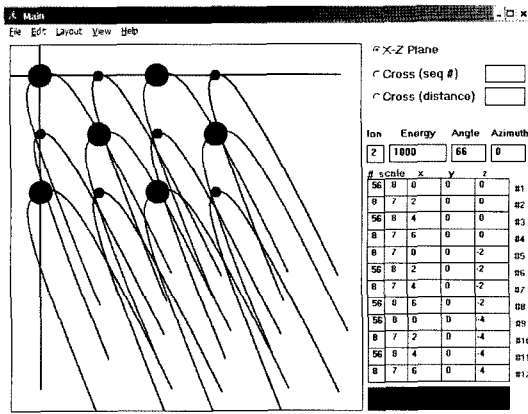


Fig. 7. The result of the calculation of shadow cone. The incident ion was He of 1000 eV. It is shown that at the incident angle of 66°, focusing effect occurs between the atoms at the first and the second layers.

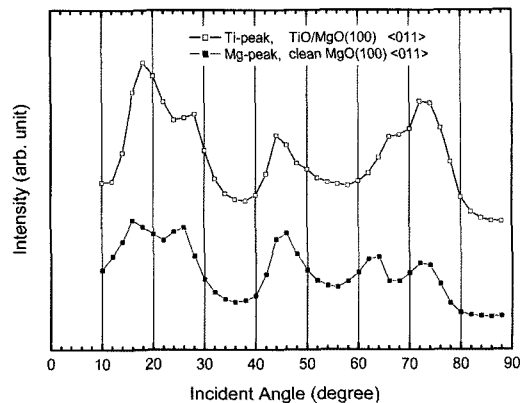


Fig. 8. Polar angle scan of Ti peak intensities at the TiO deposited MgO(100) surface along the [011] azimuths.

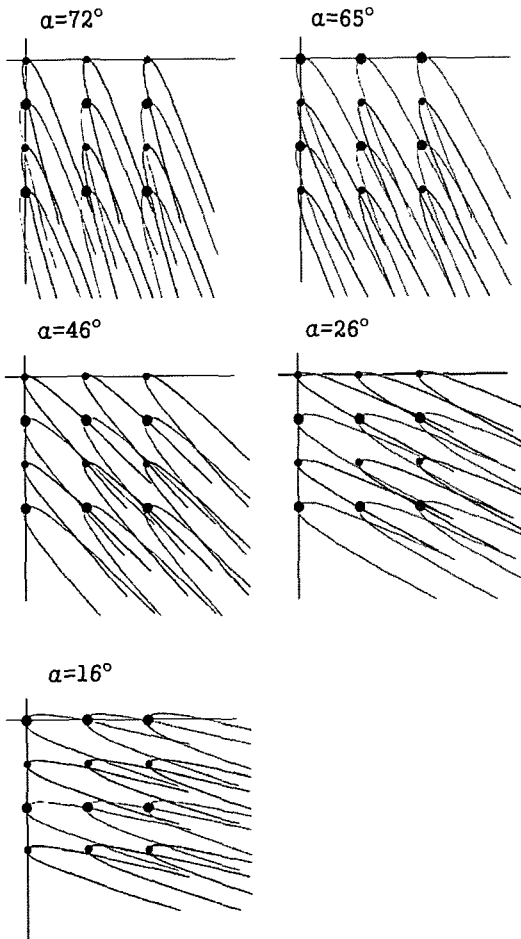


Fig. 9. Schematic views of the shadow cones for 2 keV He^+ ions impinging on the TiO deposited MgO(100) surface along the [011] azimuth. Small and large circles represent oxygen and magnesium atoms, respectively.

있다. 청정 MgO(001) 면에서 2 keV He^+ 이온을 사용하여 [110] 방향으로 입사시킨 후 입사각도를 변화시키면 5개의 집속 피크가 나타나는데, 기판의 Mg 피크와 입사각도가 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

TiO가 증착된 MgO(001) 면의 [110] 방위에 대한 5개의 집속 피크는 Ti과 O 원자의 shadow cone을 계산함으로써 설명되고, TiO가 MgO와 동일한 격자상수를 갖고 있다고 가정하여 발생될 수 있는 5개의 집속 피크를 Fig. 9에 표시하였다. 표면 제 1층에 속한 O 또는 Ti 원자에 의하여 생성된 그림자원뿔은 제 1층부터 제 3층에 속한 Ti 원자에 대하여 16°, 26°, 46°, 65° 및 72°의 입사각도에

서 집속효과를 나타내고, 계산 결과는 Fig. 8의 실험결과와 잘 일치한다. 청정 MgO(001) 및 TiO 표면에서 Mg과 Ti의 집속 피크의 위치 즉 입사각도가 실험오차 이내에서 서로 일치하고 있는데, 이로부터 MgO 막의 표면 평행방향의 원자간 거리는 TiO의 원자간 거리와 같음을 알 수 있다.

한편 TiO 막의 표면 수직방향 격자상수 및 MgO 기판과 MgO 막 사이의 결합거리를 결정하기는 어렵다. Shadow cone의 계산에 의해서도 수직 방향으로 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.⁷⁾ 그리고 Fig. 8을 보면 낮은 입사각도에서 [110] 방위에 대하여 실험 또는 계산으로 얻은 집속 피크 이외에 다른 피크가 발견되지 않고 있으므로 표면에는 공공이 거의 없는 것으로 판단된다.

Ti와 O의 그림자원뿔 반경이 비슷하기 때문에 Ti와 O 원자가 기판의 Mg 위치 또는 O 위치 중 어느 자리에 위치하는지 산란 스펙트럼으로부터 결정짓기는 어렵다. 최근 산화물 헥테로 에피택시에서 증착되는 막의 안정성은 층간 정전기적 에너지의 최소화에 의해서 확보된다는 보고가 있다.⁸⁾ 즉 기판의 양이온 자리 위에는 박막의 음이온이 위치하고 음이온 자리는 그 반대로 증착되어야 정전기적으로 안정해진다. 예를 들어 MgO(001) 기판 위에 BaTiO₃ 박막을 증착하는 경우, BaO(001) 면을 먼저 증착하면 기판과 박막의 양이온 또는 음이온끼리 결합하는 자리가 필연적으로 발생하므로 양질의 박막을 성장시킬 수 없으나 TiO₂ 면을 먼저 성장시키면 위와 같은 정전기적 반발을 없앨 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 이 경우도 기판의 Mg 및 O 자리에는 각각 박막의 O 및 Ti 원자가 결합되어 있을 것으로 예상할 수 있다.

참고문헌

- 1) M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y.

- Ishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, L829 (1981).
- 2) R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.*, **128**, L239 (1984).
 - 3) R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa and Y. Ishizawa, *Phys. Rev.*, **B51**, 4463 (1995).
 - 4) H. A. Lu, L. A. Wills, G. W. Wessels, W. P. Lin, T. G. Zhang, G. K. Wong, D. A. Neumayer and T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.*, **62** 1314 (1993).
 - 5) O. S. Oen, *Surf. Sci.*, **131**, L407 (1983).
 - 6) Y. Hwang, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39**(5), 433 (2002).
 - 7) B. W. Dodson and P. A. Taylor, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 642 (1986).
 - 8) R. A. McKee, F. J. Walker, E. D. Specht, G. E. Jellison, Jr. and L. A. Boatner, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2741 (1994).