

<연구논문>

Si(111)7×7 표면에서 Mg 성장양상 연구

안기석 · 여환욱 · 이경원 · 이순보* · 조용국** · 박종윤

성균관대학교 물리학과, *성균관대학교 화학과

**경기대학교 물리학과

(1993년 11월 2일 접수)

Growth Mode Study of Mg on the Si(111)7×7 Surface

Ki-Seok An, Hwan-Wook Yeo, Kyung-Won Lee, Soon-Bo Lee*,
Yong-Kook Joh** and Chong-Yun Park

Department of Physics, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

**Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea*

***Department of Physics, Kyonggi University, Suwon 440-760, Korea*

(Received November 2, 1993)

요 약 - Si(111)7×7 위에 Mg를 흡착시켜 표면구조의 변화를 RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)와 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 연구하였다. RT~200°C까지의 기판온도에서 증착량의 증가에 따라 표면구조는 (7×7)에서 diffused (1×1) 그리고 (2√3/3×2√3/3-R30°) 구조로 변화하였다. 또한, 기판온도를 증가시킴에 따라 (1×1), three domain (3×1) 등의 구조를 볼 수 있었고, 특히, 450°C의 기판온도에서는 single domain (3×1) 구조를 최초로 관측하였다. 이렇게 형성된 각 구조에 대한 Mg KLL과 Si2p의 XPS peak intensity ratio를 증착량의 증가에 따라 측정하여 각기 다른 온도에서의 Mg 성장에 대한 메커니즘을 제시하였다.

Abstract - Changes of the Si(111)7×7 surface structure upon Mg adsorption have been studied by RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). The RHEED pattern of Si(111)7×7 is changed to the diffused (1×1) and (2√3/3×2√3/3--R30°) patterns with increasing deposition time of Mg at room temperature. The three domain (3×1) structure appear at the adsorption temperature of 350°C. In particular, we first observed (1×1) and single domain (3×1) structures at adsorption temperature of 300, 450°C, respectively. From these results and measuring Mg KLL/Si2p XPS peak intensity ratio, we would expect that the relative coverages of Mg on Mg-induced (3×1) and (1×1) structure are to be 1/3 and 1 ML, respectively.

1. 서 론

반도체 표면 위에 metal의 흡착은 반도체 위의 metal film의 초기 성장과정과 metal-반도체 계면 형성 과정의 이해를 위하여 광범위하게 연구되고 있다. 이러한 목적 중의 하나로 Si(111) 위에 Mg를 흡착시킨 경우 역시 몇 가지의 연구 결과가 보고된 바 있다[1-4]. 그러나 이러한 연구 결과들은 서로 상반된 결과를

보고하고 있고, 특히, 이 계에 대한 정확한 표면구조의 형성 및 성장 모드는 논란이 되고 있다.

먼저 Kaindl 등은 Mg/Si(111)7×7계에 대한 SE-XAFS 연구[2]에서 상온에서 Mg를 흡착시킨 경우, 낮은 피복량에서 (7×7) 구조가 서서히 사라져 (1×1) 구조로 변화한 후, 중간 피복량에서(√3×√3-R30°; 이후 √3이라 함) 구조를 형성하고, 높은 피복량에서는 아무런 구조도 관측되지 않음을 LEED를 이용하여

보고하였다. 또한, 이 $\sqrt{3}$ 구조를 열처리하여 (3×3) 구조가 관측됨을 보고하였다. 그리고 이들은 상온에서 Mg의 내부 확산에 의한 Mg silicide의 형성에 대한 증거는 찾을 수 없다고 주장하였다. 이와는 대조적으로 J. Quinn과 F. Jona 등[3]은 $\sqrt{3}$ 구조를 관측할 수 없고, 약 $0.1 \text{ \AA}/\text{min}$ (상온) 또한 $0.5 \text{ \AA}/\text{min}$ (기판온도, $100 \sim 200^\circ\text{C}$)의 단위시간당 증착량에서($2\sqrt{3}/3 \times 2\sqrt{3}/3 - R30^\circ$; 이후 $2\sqrt{3}/3$ 이라 함) 구조를 관측하고, 이 구조는 SiMg_2 의 $\{111\}$ 면의 (1×1) 구조에 해당한다고 보고하였다. 또한, 이렇게 형성된 $(2\sqrt{3}/3)$ 구조를 약 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 의 기판온도에서 한 시간 정도 열처리하여 three domain (3×1) 구조를 관측하여 보고하였다. 최근에 LEED와 PES를 이용한 C. Wigren 등의 결과 역시 약 200°C 이하의 기판온도에서 Mg를 흡착시킨 경우 J. Quinn 등의 결과와 일치하고 있다[4].

본 연구에서는 RHEED와 XPS로서 Mg/Si(111) 7×7 계에 대하여 기판온도의 변화와 Mg 증착량의 변화에 따른 표면구조와 Mg KLL과 Si2p peak intensity의 ratio를 측정하여, 기판온도의 변화에 따른 표면구조의 변화와 Mg 성장 메카니즘에 대한 연구 결과를 보고한다.

2. 실험

실험은 RHEED, XPS, Mg 증착원 등이 장착된 UHV(Ultra High Vacuum) 용기내에서 수행하였고, 기판은 well-defined Si(111)(p-type, 8~15 cm) wafer를 $4 \times 15 \times 0.35 \text{ mm}^3$ 로 잘라 사용하였다. 시료를 UHV 용기에 넣기 전에 Shiraki 방법[5]으로 세정한 후, 용기내에서는 시료에 전류를 직접 흘리는 방법으로 약 700°C 로 수 시간 pre-annealing한 후, 약 1200°C 로 여러 번 순간 가열하여 깨끗한 Si(111) 7×7 초격자 구조를 얻었다. 이 구조에 대하여 RHEED, XPS를 측정하여 불순물에 의한 오염이 거의 없이 깨끗한 표면이 만들어졌음을 확인하였다.

Mg의 증착은 PBN(Pyrroritic Boron Nitride)으로 가공한 튜브 형태의 crucible에 Mg를 넣고 텅스텐 필라멘트를 감아 이를 가열하는 방법을 사용하였고, 시료와의 거리는 필라멘트의 방사열에 의한 가열을 방지하기 위하여 약 6 cm 정도로 하였다. XPS 측정시, analyser는 sample과 수직으로 하여 normal emission을 측정하였다.

실험에 있어 base pressure는 약 2×10^{-10} torr 이하였고, Mg 증착시 7×10^{-10} torr 이하를 유지하였다. 기판의 온도를 상온 그리고 $200 \sim 700^\circ\text{C}$ 범위에서 약 50°C 씩 단계적으로 증가시키고, 증착시간을 변화시키면서 RHEED와 XPS를 이용하여 표면구조의 변화와 Mg KLL Auger peak와 Si2p peak intensity ratio를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

기판의 온도를 상온으로 유지하면서 Mg를 흡착시킨 경우 Vandre 등[2]이 보고한 바 있는 $\sqrt{3}$ 구조는 관측할 수 없었고, 흡착량의 증가에 따라 초기에는 (7×7) 구조가 서서히 사라져서 diffused (1×1) 구조를 보인 후, $(2\sqrt{3}/3)$ 구조로 변화해 감을 관측할 수 있었다. 그러나 이 구조는 high background를 가지고, spot이 broad하여 좋은 RHEED pattern을 얻을 수 없었다. 계속하여 증착량을 증가시켜 감에 따라 $(2\sqrt{3}/3)$ 구조는 사라지고 비정질 형태의 disordered phase로 변화되었다. 이는 상온에서 Mg를 흡착시킨 결과 잘 배열된 표면 초격자 구조를 형성하지 않음을 알 수 있다. 또한 상온의 기판온도에서 Mg의 흡착으로 얻어진 (1×1) , $(2\sqrt{3}/3)$ 구조 그리고 disordered phase 각각의 구조에 대하여 기판을 약 350°C 로 한 시간 정도 열처리한 결과 3개의 domain이 형성되어 있는 3×1 구조(3-D 3×1)를 관측하였다. 이러한 결과는 J. Guinn 등의 결과[3]와 일치함을 알 수 있다. 그리고 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 의 기판온도에서도 같은 결과를 얻을 수 있었다.

300°C 의 기판온도에서는, 상온에서 관측된 high background를 가진 diffused (1×1) 구조와는 달리 잘 배열된 (1×1) 구조(Fig. 1)를 관측할 수 있었다. 그리고 증착량을 더 증가시킨 high coverage에서는 상온~ 200°C 의 경우와는 달리 $(2\sqrt{3}/3)$ 구조는 관측되지 않고 disordered phase로 변화하였다.

350°C 의 영역에서는 3-D (3×1) 구조를 관측할 수 있다. Fig. 2는 3-D (3×1) 구조에 대한 RHEED pattern이다. 이 RHEED pattern으로 보아 여기서 형성된 (3×1) 구조를 가진 3개의 domain이 거의 비슷하게 분포되어 있음을 알 수 있고 이때 관측된 구조는 상온인 기판에 Mg를 흡착시킨 후, 350°C 의 온도로 열처리하여 관측한 구조와 동일하였다.

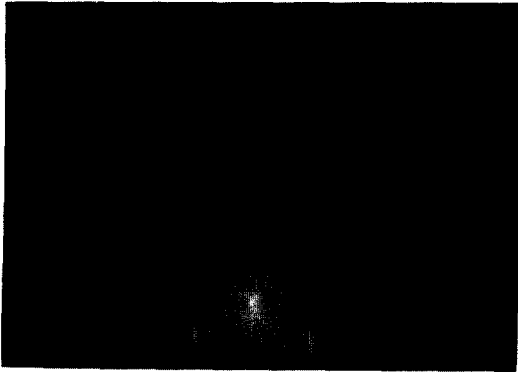


Fig. 1. RHEED pattern obtained from (1×1) structure formed by Mg-depositing on the Si(111)7×7 surface at 300°C.



Fig. 2. RHEED pattern obtained from 3-D (3×1) structure formed by Mg-depositing on the Si(111)7×7 surface at 350°C.



Fig. 3. RHEED pattern obtained from 1-D (3×1) structure formed by Mg-depositing on the Si(111)7×7 surface at 450°C.

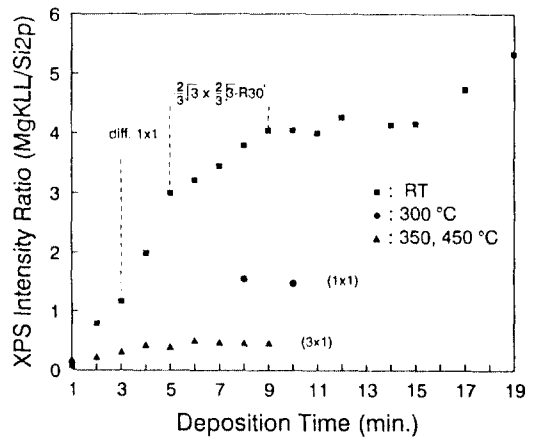


Fig. 4. Mg KLL to Si2p peak intensity ratio (R) as a function of deposition time on the Si(111)7×7 surface at RT, 300, 350 and 450°C.

400~500°C의 기판온도에서는 Fig. 2의 3-D (3×1) 구조에서 다른 두 방향의 domain이 거의 사라지고, 나머지 한 방향의 domain만이 우세한 single domain (1-D)의 (3×1) RHEED pattern(Fig. 3)을 관측할 수 있다. 이 1-D (3×1) 구조는 기판의 온도가 증가함에 따라 3-D (3×1) 구조의 다른 두 방향의 domain이 서서히 사라지고, 한쪽 방향만이 형성되었다. 또한 약 350°C의 온도에서 Mg의 단위시간당 증착량을 증가시킨 경우에도 역시 1-D (3×1) 구조를 관측할 수 있었다. 3-D (3×1) 구조에서 한쪽 domain만이 우세해지는 변화에 대한 정확한 메카니즘은 알 수 없으나, 기판의 온도와 단위시간당 증착량에 아주 민감하게 변화됨을 알 수 있다. 한쪽 방향의 domain이 가장

우세해지는 1-D (3×1) 구조가 관측되는 기판온도는 약 450°C이었다. 그리고 550°C 이상의 기판온도에서는 Mg이 흡착되지 않음을 XPS로서 관측하였다. 또한, 이와 같이 형성된 phase들은 약 550°C의 온도에서 열처리할 때 탈착되기 시작하여 (7×7) 구조의 초격자점들이 보이기 시작하고, 약 700°C에서 완전한 (7×7) 구조로 회복되었다.

다음으로 상온과 300, 350, 450°C 각각의 기판온도에서 증착량에 따른 Mg KLL/Si2p XPS peak intensity ratio(R)를 XPS로서 측정된 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 450°C의 기판온도에서는 1-D (3×1) 구조를 형성하면서 약 R=0.4에서 saturation된다. 또한, 3-D

(3×1) 구조 역시 비슷한 값에서 saturation되는 것으로부터, 이 두 구조는 같은 양의 피복량을 가지는 동일한 구조이고, 다만 기판의 온도 또는 단위시간당 증착량의 영향에 의해 세 방향의 (3×1) 구조 중 한쪽 방향이 우세해지는 것으로 볼 수 있다.

Li, Cs, Na 등과 같은 alkali metal[6]이나 Ag[7] 등과 같은 metal에서 형성되는 (3×1) 구조가 모두 symmetry한 세 방향으로 동일한 domain을 형성하는 것으로 알려져 있고, 이러한 점이 이 phase에 대한 atomic structure에 대한 분석을 어렵게 하고 있다. 그러나 Mg의 경우 특이하게 Fig. 3과 같이 세 방향의 domain 중 한쪽 방향이 아주 우세해지는 1-D (3×1) 구조를 형성하므로, 이에 대한 분석을 통해 이 구조의 atomic structure 분석이 가능할 것으로 예상할 수 있다. 또한, 300°C의 기판온도에서 형성되는 (1×1) 구조는 $R=1.4$ 정도에서 형성된다. 이 R 값은 (3×1) 구조의 R 값의 약 3배에 해당하는 것으로 보아 이 구조는 (3×1) 구조의 약 3배에 해당하는 피복량을 가지는 것으로 볼 수 있다.

기판온도를 상온으로 유지한 경우, 피복량이 증가하면서 $R=1.5$ 정도의 값에서 diffused (1×1) 구조를 형성한다. 상온에서 Cs/Si(111)7×7 등의 경우에서, Cs 원자가 Si(111)7×7 기판 위에 약 1 ML의 상대적인 피복량을 가지고 saturation되어 diffused (1×1) 구조를 가지는 것으로 보고되고 있다[8]. Mg의 흡착의 경우 역시 표면구조의 재배열이 아닌 Si 기판 위에 약 1 ML의 상대적인 피복량으로서 흡착되어 diffused (1×1) 구조를 나타내는 것으로 보여진다. 그러나 alkali metal/Si(111)7×7의 경우와는 달리 포화 피복량을 가지지 않고, diffused (1×1) 구조가 형성된 이후, 흡착량은 급격하게 증가하여 약 $R=3.0$ 의 값에서 ($2\sqrt{3}/3$) 구조를 형성하기 시작한다. 또한 이 구조가 형성되기 시작한 후, R 값의 기울기는 상대적으로 완만해지지만 약 $R=4.2$ 까지 계속하여 증가한다. 이 구조의 RHEED pattern 역시 약간 선명해짐을 알 수 있었다. 이러한 결과를 보아 diffused (1×1) 구조의 상대적인 피복률을 약 1 ML로 추정되며 ($2\sqrt{3}/3$) 구조를 Mg atom의 내부 확산에 의한 Mg silicide 형성에 의한 구조로 해석한 J. Quinn 등[3]과 C. Wigren 등[4]의 해석과는 달리, 본 연구의 XPS와 RHEED의 결과는 ($2\sqrt{3}/3$) 구조가 약 2 ML 이상의 피복량을 가진 Mg multilayer에 의해 형성되는 구조임을 보여

주고 있다.

그 후 증착량의 증가에도 R 값이 거의 변화되지 않는 것은 Mg multilayer의 ($2\sqrt{3}/3$) 구조 위에 Mg이 3 차원적인 cluster 형태로 성장하는 것으로 볼 수 있다. 그리고 계속해서 Mg을 증착시키면 이러한 cluster의 lateral diffusion에 의해 layer가 형성되고 Mg bulk가 비질질 형태로 무질서하게 성장하는 것으로 예상할 수 있다.

그리고 350~450°C에서의 3-D과 1-D의 (3×1) 구조의 intensity ratio는 상온에서의 diffused (1×1) 구조와 300°C에서 형성되는 (1×1) 구조의 ratio에 약 1/3 정도에 해당함을 알 수 있다. 이것으로부터 (3×1) 구조의 피복량은 상대적으로 1/3 ML 정도에 해당함을 알 수 있다. J. Quinn 등은 LEED I-V curve 측정에서 Li, Na 그리고 Ag[8] 등에 의해 형성된 (3×1) 구조는 Mg[3]의 경우와 거의 유사한 I-V curve 형태를 가지는 것으로 보아 이들은 유사한 atomic structure를 가지는 것으로 보고하였다. 또한, 이 (3×1) 구조에 대한 여러 측정에 있어서 이 구조가 1/3 또는 2/3 ML의 피복량을 가지는 것으로 보고되고 있다[9-11]. 다른 adsorbate에 의해 형성된 (3×1) 구조에 대한 측정이 필요하지만 본 연구의 결과는 Mg-induced (3×1) 구조는 약 1/3 ML에서 형성되는 것으로 예상할 수 있다.

4. 결 론

Si(111)7×7 위에 Mg을 흡착시킨 경우 상온에서는 먼저 (7×7) 구조가 서서히 사라지고 1 ML 정도에서 diffused (1×1) 구조를 형성한다. 그리고 계속해서 흡착량이 증가함에 따라 약 2 ML 이상에서 ($2\sqrt{3}/3$) 구조를 형성한다. 본 실험 결과는 ($2\sqrt{3}/3$) 구조가 Mg silicide의 형성에 의한 것이 아닌 약 2 ML 이상의 Mg multilayer로 이루어진 초격자 구조임을 보여준다. 또한, 계속해서 Mg을 흡착시키면 Mg bulk가 무질서한 형태로 성장하는 것을 알 수 있다. 그리고 이렇게 형성된 diffused (1×1), ($2\sqrt{3}/3$) 구조에 대하여 350°C로 열처리한 결과 3-D (3×1) 구조가 형성되는 것을 관측하였다.

그리고 350°C의 온도 영역에서 3-D (3×1) 구조가 관측되었다. 특히 약 450°C의 기판온도에서는 다른

두 개의 domain이 거의 사라진 single domain이 아주 우세한 1-D (3×1) 구조가 형성되는 것을 본 연구에서 처음으로 발견하였다. 이 두 초격자 구조는 모두 약 1/3 ML의 포화 피복량을 가지는 안정된 표면으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학재단(과제번호: 91-01-00-07)의 지원으로 이루어졌음.

참고문헌

1. D. Vandre, L. Incoccia and G. Kaindl, *Vacuum* **41**, 687 (1990).
2. D. Vandre, L. Incoccia and G. Kaindl, *Surf. Sci.* **225**, 233 (1990).
3. J. Quinn and F. Jona, *Surf. Sci. Lett.* **240**, L307 (1991).
4. C. Wigren, J. N. Anderson, R. Nyholm and U. O. Kallsson, *Surf. Sci.* **289**, 290 (1993).
5. A. Ishizaka and Y. Sakurai, *J. Electrochem. Soc.* **33**(4), 666 (1986).
6. H. Daimon and S. Ino, *Surf. Sci.* **164**, 320 (1985).
7. Y. Gotoh and S. Ino, *J. Appl. Phys.* **17**, 2097 (1978).
8. K. S. An, H. W. Yeo, K. W. Lee, R. J. Park, J. S. Kim, S. B. Lee and C. Y. Park, (to be published).
9. W. C. Fan and A. Ignatiev, *Phys. Rev.* **B40**, 5489 (1989); **B41**, 3592 (1990).
10. T. Okuda, H. Daimon, H. Shigeoka, S. Suga, T. Kinoshita and A. Kakizaki, Activity Report of Synchrotron Radiation Laboratory. p. 66 (1992) (THE INSTITUTE FOR SOLID STATE PHYSICS, THE UNIVERSITY OF TOKYO).
11. D. Jeon, T. Hashizume and T. Sakurai, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1419 (1992).
12. K. J. Wan, X. F. Lin and J. Nogami, *Phys. Rev.* **B46**, 13635 (1992).