

<연구논문>

## LEED, SRPES를 이용한 Mg/Si(111)계의 연구

안기석 · 박래준 · 김정선 · 박종윤 · 이순보\*

성균관대학교 물리학과, \*성균관대학교 화학과  
(1994년 7월 11일 접수)

### The Study of Mg/Si(111)system using LEED and SRPES

K. S. An, R. J. Park, J. S. Kim, C. Y. Park and S. B. Lee\*

*Department of Physics, Sung Kyun Kwan University, Suwan 440-746*

*\*Department of chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwan 440-746*

(Received July 11, 1994)

**요 약** - Low Energy Electron Diffraction(LEED)와 Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy(SRPES)를 이용하여 Si(111)7×7 표면위에 Mg의 흡착에 의한 초기계면과 실리사이드의 형성에 대하여 연구하였다. 기판온도를 상온으로 유지하는 경우, 증착량의 증가에 따라 LEED pattern은 diffuse 7×7, diffuse 1×1,  $2/3\sqrt{3}\times 2/3\sqrt{3}$  R30° 구조로 변화하였다. 300°C의 기판온도에서 관측되는 1×1 구조에 대한 surface sensitive Si 2p core level spectrum의 fitting 결과로부터, 이 1×1 구조는 적층성장한 Mg<sub>2</sub>Si 박막에 의한 구조임을 알 수 있다. 그러나 이 1×1 구조를 가진 Mg<sub>2</sub>Si 박막은 기판과의 큰 격자 비정합에 의하여 계속 적층성장하지 못하고, 또한 이 박막이 Mg의 확산을 막는 장벽 역할을 함에 의하여 Mg<sub>2</sub>Si 박막이 성장하지 못함을 예상할 수 있다. 그 결과 Mg의 계속된 증착에도 불구하고 비정질의 Mg박막이 성장하였다.

**Abstract** - The initial interface and silicide formation induced by Mg adsorption on the Si(111)7×7 surface is studied using low energy electron diffraction(LEED), Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy(SRPES). At room temperature, we observed the LEED pattern of diffuse 7×7, diffuse 1×1, and  $2/3\sqrt{3}\times 2/3\sqrt{3}$  R30° with increase of Mg deposition amount, successively. From the fitting results for Si 2p core level spectrum of the 1×1-Mg phase formed at 300°C, we found that the Mg<sub>2</sub>Si film grow up to critical thickness epitaxially and that upon more deposition Mg film grow in disordered phase.

### 1. 서 론

반도체 표면위에 금속을 흡착시켰을 때, 기판온도나 증착량과 같은 형성조건에 따라 다양한 상으로의 반응을 일으키는 것으로 알려져 있다. 그리고 이 금속/반도체 계는 여러 분야에서의 응용성으로 인하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 금속/반도체 계의 이해를 위하여 금속의 초기 성장과정과 계면 형성에 대한 정보를 얻는다는 것을 중요한 의미를 가진다 [1, 2].

이러한 이유에는 Si(111)표면에 여러가지 금속을 흡착시킨 경우에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.

특히 simple metal인 Mg을 Si(111)7×7 표면위에 흡착시킨 경우 초기 계면의 형성에 대한 연구도 몇 가지 보고되고 있다. D. Vandre 등[3, 4]은 low energy electron diffraction(LEED)와 surface extended x-ray absorption fine structure(SEXAFS)를 이용한 연구에서 Si(111) 기판을 상온으로 유지하고 Mg을 증착시킨 경우,  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  구조를 관측하였고 300°C로 열처리하였을 때 (3×3)구조로 상전이 함을 보고하였다. 그러나 이러한 과정에서 그들은 Si(111) 기판으로의 Mg 원자의 내부확산에 의한 실리사이드 형성의 증거는 찾을 수 없음을 지적하였다. 그러나 J. Quinn 등[5]은 (3×3)와  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  구조는

실제로 three domain ( $3 \times 1$ )과 ( $2/3\sqrt{3} \times 2/3\sqrt{3}$  R30°) (생략해서  $2/3\sqrt{3}$ ) 구조의 잘못된 해석임을 주장하였다. 그리고  $2/3\sqrt{3}$  구조는 Si(111) 기판의  $1 \times 1$  구조에 대하여  $30^\circ$  회전하여 얇게 적층성장한  $Mg_2Si(111)1 \times 1$  구조의 형성에 의한 것으로 보고하였다.  $Mg_2Si$ 는 정방  $CaF_2$  구조이며 격자상수는  $6.39\text{\AA}$ 이므로 [6]  $Mg_2Si(111)1 \times 1$  면의 표면 격자상수는  $4.52\text{\AA}$ 이며, 이 거리는 Si(111) $1 \times 1$  표면 격자상수인  $3.84\text{\AA}$ 의  $2/3\sqrt{3}$ 배와 단지 2% 정도의 격자비정합(lattice mismatch)이 있다. 이 사실은 Si(111) $1 \times 1$  표면에  $Mg_2Si$ 의 적층성장의 가능성을 보여준다. 또한 이 Mg 실리사이드의 화학당량은  $Mg_2Si$  형태로만 존재하고 각각 2.17, 0.6 eV의 direct와 indirect band gap을 가진 반도체 상입이 보고되었다[7]. LEED와 photoelectron spectroscopy(PES)를 이용한 C. Wigren 등의 결과[8] 역시 약  $200^\circ\text{C}$  이하의 기판온도에서 Mg를 흡착시킨 경우 J. Quinn 등의 결과[5]와 일치하고 있다. 그리고 그들은 이  $Mg_2Si$  실리사이드의 Fermi level의 Si기판의 valence band maximum (VBM)위의  $0.59 \pm 0.06$  eV이고, 이 실리사이드의 VBM은 Fermi level 아래로  $0.3 \pm 0.1$  eV에 위치함을 보고하였다. 또한 이들은 약  $300^\circ\text{C}$ 의 기판온도에서는 초기에  $1 \times 1$ 구조가 관측된 후, 증착량의 증가에 따라 이 구조와 함께  $2/3\sqrt{3}$ 구조를 관측하였다. 최근에 An등[9]은 reflection high energy electron diffraction (RHEED)와 XPS를 이용한 이 계의 연구에서 상온~ $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  그리고  $450^\circ\text{C}$ 에서 각각  $2/3\sqrt{3}$ ,  $1 \times 1$ ,  $3 \times 1$  주기를 가진 표면이 형성됨을 보고하였다. 이 결과는 C. Wigren 등의 결과[8]와 함께  $300^\circ\text{C}$ 의 기판온도에서 상온과는 다른 형태의 Mg 실리사이드 또는 초격자 구조의 형성을 암시하고 있다.

LEED와 SRPES는 이러한 금속/반도체 계의 연구에 있어 표면 구조와 실리사이드의 형성과 성장에 대한 자세한 정보를 제공해 줄 수 있다. 본 연구에서는 상온과  $300^\circ\text{C}$ 로 유지된 Si(111) 표면에 Mg를 증착시켰을 때 형성되는 다양한 표면 및 계면에 대하여 LEED와 SRPES를 통하여 연구하였으며 그 결과를 다음과 같이 기술한다.

## 2. 실험

실험은 일본 고에너지 연구소(KEK)내의 Photon

Factory의 BL-18A beam line에서 수행하였다. 이 beam line의 분석 chamber에는 LEED, X-ray source 그리고 XPS용 전자분광기(VG CLAM)가 장착되어 있다.

시료는 boron-doped Si(111)( $8-15\ \Omega\text{cm}$ ,  $3.5 \times 25 \times 0.35\ \text{mm}^3$ ) wafer를 Shiraki method[10]로 화학적 에칭하여 얇은 산화막을 형성시킨 후, 진공속에서 약  $750^\circ\text{C}$ (약 8시간)로 degassing하였다. 그후 약  $1200^\circ\text{C}$ 로 순간 가열을 반복하여 깨끗한  $7 \times 7$ 구조를 얻을 수 있었다. 이때 관측된  $7 \times 7$  LEED pattern을 그림 1(a)에 나타내었다. 이  $7 \times 7$ 구조에 산소와 탄소 등에 의한 표면의 오염이 없음을 UPS와 XPS spectrum으로 확인하였다.

Mg 증착은 PBN(Pyrroric Boron Nitride)으로 가공한 튜브 형태의 용기에 Mg의 작은 덩어리(99.99%)들을 넣고 튜브 주위에 감겨있는 텅스텐 필라멘트에 전류를 흘려 가열하였다. 이때 Mg source와 기판과의 거리는 필라멘트의 방사열에 의한 기판의 온도 증가를 방지하기 위하여 약 6 cm 정도로 유지하였다. 이 chamber의 기본진공은  $3 \times 10^{-11}$  mbar, 그리고 Mg를 증착하는 동안은 약  $1 \times 10^{-10}$  mbar 이하를 유지하였다.

## 3. 결과 및 토의

상온으로 유지된 Si 기판에 Mg 증착량이 증가함에 따라 순간적으로 diffuse  $1 \times 1$ ,  $2/3\sqrt{3}$ 구조의 LEED pattern을 관측할 수 있었다. 그림 1(b)는 관측된  $2/3\sqrt{3}$  구조에 대한 LEED pattern이다. 또한 이 구조에 대한 SRPES 결과[11]는 C. Wigren 등과의 결과와 잘 일치하고 있다. 또한 기판온도  $200^\circ\text{C}$ 에서도 단지 단위시간당 흡착량의 차이만 보일뿐, 상온에서의 결과와 일치하고 있다.

$300^\circ\text{C}$ 의 기판온도에서는 Mg 증착량의 증가에 따라 차례로 diffuse  $7 \times 7$ ,  $1 \times 1$ 구조가 관측되었다. 계속하여 증착량을 증가시키면 이 구조는 사라지고 아무런 LEED pattern도 관측되지 않았다. 이때 관측된  $1 \times 1$ -Mg 구조에 대한 LEED pattern을 그림 1(c)에 나타내었다. 이 구조는 상온에서 관측된 high background를 가지고 spot이 broad하게 관측된 diffuse  $1 \times 1$  구조와 비교할 때 잘 ordering된 phase임을 보여주고 있다. 그러나  $300^\circ\text{C}$ 의 경우에는 상온과는

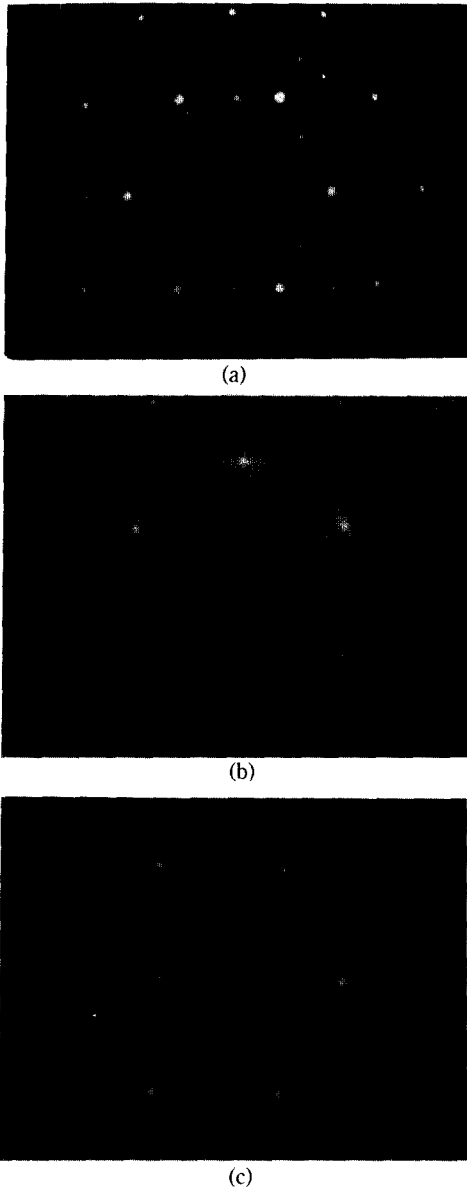


그림 1. Mg 증착에 의한 LEED pattern의 변화. (a) 깨끗한 Si(111)7×7, (b)  $2/3\sqrt{3} \times 2/3\sqrt{3}$  R30°(상온), (c) 1×1-Mg 구조(300°C).

달리 1×1-Mg구조를 보인 후,  $2/3\sqrt{3}$  구조는 관측되지 않았다. 이러한 두 기판온도에서 성장형태의 차이는 XPS intensity ratio[9]의 측정에서도 관측되었다.

그림 2(a)의 spectrum은 낮은 결합에너지쪽의 surface component가 잘 분해되어 있는 깨끗한 Si(111) 7×7 구조에 대한 spectrum을 보여주고 있다. Bulk

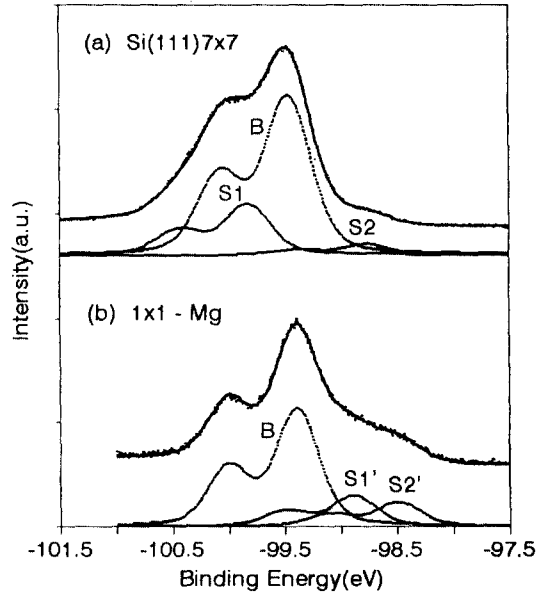


그림 2. (a) Si(111)7×7과 (b) 1×1-Mg 구조에 대한 surface sensitive Si 2p core level spectra의 fitting 결과. 여기서 입사에너지는 130 eV를 사용하였다.

component의 결합에너지에 대하여 각각 0.36, -0.70 eV 이동한 S1, S2 두개의 surface component가 있다. 최근의 연구에 의하면 7×7구조의 dimer-atom-stacking fault (DAS) model[12]에서 S1 component를 adatom과 이 adatom과 결합하고 있는 backbonding atom에 의한 기여로, 그리고 S2 component를 rest atom에 의한 기여로 해석하고 있다[13,14].

Bulk component의 결합에너지의 변화를 측정함으로써 band bending에 의한 band gap내에서의 Fermi level 위치의 변화를 알 수 있다. 두 spectrum의 bulk component의 결합에너지를 비교할 때, 1×1-Mg 구조의 bulk component가 낮은 결합에너지쪽으로 약 -0.08 eV 이동하였음을 알 수 있다. F. J. Himpsel 등은 7×7 표면의 Fermi level이 VBM위로 약 0.63 eV에 위치하는 것으로 보고하였다[15]. 이 값을 기준으로 할 때 1×1-Mg 구조에 대한 Fermi level 위치는 VBM 위로 약 0.55 eV에 위치하는 것을 알 수 있다.

그림 2(b)의 spectrum은 전형적인 실리사이드 형성의 초기성장에 대해 spectrum 형태를 보여주고 있다. 이 spectrum의 fitting 결과에 의하면 하나의

표 1. 그림 2의 Si 2p core level spectra에 대한 fitting 변수와 그 결과, bulk component의 결합에너지 이동은 Si(111)7×7 구조의 bulk component값을 기준으로, 그리고 surface component는 각 구조의 bulk component의 결합에너지를 기준으로 하였다. 여기서 높은 에너지로의 이동을 양수로 표시하였다.

		7×7	1×1-Mg
Spin-orbit splitting	(eV)	0.61	0.61
Branching ratio(2p <sub>1/2</sub> /2p <sub>3/2</sub> )		0.50	0.50
Lorentzian width	(eV)	0.15	0.15
Gaussian width	(eV)	0.28	0.28
Bulk component(B)			
Binding energy shift	(eV)	-	-0.07
Intensity ratio		0.72	0.67
Surface component(S1, S1')			
Binding energy shift	(eV)	0.36	-0.50
Intensity ratio		0.23	0.19
Surface component(S2, S2')			
Binding energy shift	(eV)	-0.70	-0.90
Intensity ratio		0.05	0.14

bulk component(B)와 S1'과 S2'로 표시한 두개의 surface component를 포함하고 있다. 이 두 surface component의 결합에너지는 bulk component와 비교할 때 낮은 쪽으로 각각 -0.53 그리고 -0.91 eV 정도 이동함을 볼 수 있다. Mg의 전기음성도는 Si에 비하여 낮은 값을 가지고 있으므로 Mg과 결합한 Si 원자의 core level의 결합에너지는 낮은 쪽으로 이동할 것이다. 그리고 Mg과 동일한 2가 금속인 Yb과 Ca의 경우 형성되는 3×1구조의 fitting 결과에 의하면 이 금속들과 결합한 Si 원자의 결합에너지 이동은 약 -0.4~-0.5 eV로 보고되고 있다[16, 17]. 따라서, S1' component는 하나의 Mg 원자와 결합하고 있는 Si 기판 최상층의 Si 원자에 의한 기여로, S2' component는 Mg 실리사이드 형성에 참여하는 Si 원자, 즉 두개의 Mg 원자와 결합하고 있는 Si 원자에 의한 기여로 해석할 수 있다. 그리고 S1' component와 S2' component의 상대 강도비는 1.36 : 1이다. 이는 한층 정도의 Mg<sub>2</sub>Si 층이 형성되었음을 시사한다. 상온의 Si(111)7×7 표면에 Mg을 증착하면 초기에는 Mg 실리사이드가 1×1 구조로 적층 성장하나 증착량이 증가하면 매우 큰 격자비정합에 의한 stress때문에 domain이 회전(30°)하여 격자비정합이 2% 정도인 2/3√3 구조로 바뀌어 상당한 두께까지 Mg<sub>2</sub>Si가 적층성장하는 것으로 생각된다.

반면 300°C로 유지된 Si(111)7×7 표면위에 Mg를 증착하면 초기에 Mg 실리사이드가 1×1 구조로 약 한층 정도 성장하는 것으로 추정된다. 그러나 Mg를 계속해서 증착하여도 Mg가 흡착되지 않을 뿐 아니라 실리사이드 층이 두꺼워지지 않고 있다. 이때 1×1 구조로 형성된 실리사이드 층은 Si 표면으로의 확산을 방해하는 장벽 역할을 하는 것으로 추정된다. 따라서 Mg 실리사이드의 표면으로 Si이 공급되지 않음으로 실리사이드 층이 더이상 성장하지 않는 것으로 생각된다. 동시에 실리사이드의 1×1 표면에 Mg를 계속 증착하면 Mg의 흡착과 탈착이 경쟁적으로 일어나서 Mg의 양이 증가하지 않다가 더 많은 Mg를 증착하면 Mg이 비정질 형태로 흡착, 성장하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

이상과 같은 LEED와 PES결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. 기판온도를 상온으로 유지하며 Mg가 증착됨에 따라 형성된 2/3√3구조를 가진 Mg<sub>2</sub>Si(111) 구조는 기판의 1×1 구조에 대하여 30° 회전하여 격자비정합이 줄어들게 되어 상당한 두께로 적층성장 된다.

300°C에서도 상온에 비하여 상대적으로 작은 양으로 1×1 구조를 가지는 Mg 실리사이드가 형성되고 있음을 알 수 있다. 그러나 상온의 결과와는 달리 1×1-Mg 구조의 경우는 Si 기판과 상대적으로 큰 격자 비정합을 가지게 된다. 그러므로 계속된 Mg의 증착에 따라 계속해서 Mg 실리사이드가 성장하지 못하고 Mg bulk가 비정질 형태로 무질서하게 성장하는 것으로 예상된다.

#### 감사의 글

본 연구는 포항가속기 연구소와 과학재단 목적기초 연구의 지원으로 이루어졌음

#### 참고문헌

1. S. P. Murarka, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 775 (1980).
2. *Thin Films. Interdiffusion and Reactions*, edited by J. M. Poate, K. M. Tu, and J. W. Mayer (Wiley,

- New York, 1978).
3. D. Vandre, L. Incoccia, and G. Kaindl, *Vacuum* **41**, 687 (1990).
  4. D. Vandre, L. Incoccia, and G. Kaindl, *Surf. Sci.* **225**, 223 (1990).
  5. J. Quinn and F. Jona, *Surf. Sci. Lett.* **249**, L307 (1991).
  6. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. **1**, 2nd ed., (Interscience, New York, 1963).
  7. See e.g., D. M. Wood and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B34**, 4105 (1986), and references therein.
  8. C. Wigren, J. N. Andersen, R. Nyholm, and U. O. Karlsson, *surf. Sci.* **289**, 290 (1993).
  9. K. S. An, H. W. Yeo, K. W. Lee, S. B. Lee, Y. K. Joh and C. Y. Park, *J. Kor. Vac. Soc.* vol. **2**, 399 (1993).
  10. A. Ishizaka and Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **33**(4), 666 (1986).
  11. K. S. An, R. J. Park, J. S. Kim, and C. Y. Park, to be published.
  12. K. Takanayagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 1502 (1985).
  13. D. H. Rich, T. Miller, and T. -C. Chaing, *Phys. Rev.* **B37**, 3124 (1988).
  14. C. J. Karlsson, E. Landemark, U. O. Karlsson, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev.* **B41**, 1521 (1990).
  15. F. J. Himpsel, G. Hollinger and R. A. Pollak, *Phys. Rev.* **B28**, 7014 (1983).
  17. Marjorie A. Olmstead, R. I. G. Uhrberg, R. D. Brigans, and R. Z. Bacharch, *J. Vac. Sci. Technol.* **B4**(4) 1123 (1986).