

TiC(001) 면에 성장된 MgO 초박막의 전자구조 및 표면포논

황 연 · 左右田龍太郎*

한국자원연구소 자원활용소재부

*無機材質研究所

Electronic Structure and Surface Phonon of Ultrathin MgO Layers on TiC(001) Surface

Yeon Hwang and Ryutaro Souda*

Minerals Utilization & Materials Division, Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejon 305-350

*National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

(1997년 5월 12일 받음, 1997년 7월 1일 최종수정본 받음)

초 록 TiC(001) 면위에 Mg 금속을 단원자층으로 증착시킨 후 산화 및 열처리 과정을 거쳐서 MgO 초박막을 성장시키고, 성장된 MgO 막의 전자상태 및 표면포논을 UPS, XPS 및 HREELS를 사용하여 측정하였다. 전도성 기판위에 epitaxial 산화물막을 성장시킨 후 성장된 막의 전자구조 및 표면포논을 측정함으로써 벌크에서 분리된 2차원적 특성을 갖는 '표면 모델'의 물성을 연구하고자 하였는데, 이러한 '표면 모델'은 잘 배열된 원자구조를 얻을 수 있고 두께가 충분히 얇아서 전자측정을 피할 수 있기 때문이다. 기판으로는 MgO와 같은 압연형 결정구조를 갖고 있고, 격자상수 차이가 2.6% 로서 매우 작으며, 비저항이 매우 낮은 전이 금속 탄화물 중의 하나인 TiC(001) 면을 사용하였다. TiC(001) 면에 증착된 MgO 층의 UPS He-I 스펙트럼을 측정한 결과 O2p 궤도로부터 방출된 피크가 관찰되었으며, O2p 방출의 형태, 에너지 위치 및 에너지 폭은 단결정 MgO의 스펙트럼과 동일하였다. MgO 층의 XPS 스펙트럼으로부터 기판의 Ti2p 및 C1s 궤도에서 약간의 전자가 MgO 증착층으로 이동하였음을 확인하였다. UPS 및 XPS 스펙트럼은 열처리를 전후로 하여 변하지 않았으며, 이로부터 상온에서 산소의 확산만으로 MgO 상이 형성됨을 알 수 있었다. MgO 초박막의 표면 포논을 HREELS를 사용하여 검출하였다. 거시적 포논중에서 F-K 파 및 Rayleigh 모드가 관찰되었는데, F-K 파는 MgO 막의 2차원성으로 인하여 벌크의 경우보다 높은 진동 에너지를 갖고 있었고 Rayleigh 모드는 벌크 MgO와 유사한 분산관계를 보였다. 미시적 포논중에서 Wallis(S₂) 모드가 측정되었는데, 그 진동에너지는 벌크에서와 같고 off-specular 방향에서도 소멸되지 않았다.

Abstract The electronic structure and surface phonon of the hetero-epitaxial ultra-thin MgO layer, which was deposited by thermal evaporation of magnesium onto the TiC(001) surface and subsequent process of the oxygen exposure and annealing, were measured by using UPS, XPS and HREELS. By measuring the electronic structure and surface phonon of the epitaxial oxide layer which was grown on the conductive substrate, we intended to study the properties of the 'surface model' which had a two-dimensional characteristic separated from the bulk. The 'surface model' offers merits such as the well-defined atomic structure and no surface charging problem. TiC(001) surface, which belongs to the transition metal carbides, was selected as a substrate because it has a rock salt structure, small lattice mismatch of 2.6% with MgO, and very low resistivity. In the UPS spectrum of MgO layer on TiC(001) surface, the emission from the O2p orbital was observed, and its shape, energy position and width were the same as those of bulk MgO. From the XPS spectrum, it was revealed that small amount of electrons were transferred from the Ti2p and C1s orbitals of TiC substrate into the MgO layer. It was confirmed that the MgO phase was able to be formed only via the oxygen exposure of Mg metal at room temperature because the same UPS/XPS spectra were obtained before and after the annealing. Among the surface phonons of MgO, two macroscopic phonons (Fuchs-Kliewer and Rayleigh wave) and one microscopic phonon (Wallis mode) were detected in the MgO/TiC(001) surface. The F-K wave of MgO layer was found to have a higher vibration energy than that of bulk phase due to the two-dimensional character. The Rayleigh mode having almost the same dispersion relationship with bulk MgO was measured at the non-zero wave vector. Wallis mode (S₂) has been detected with the same vibration energy as that of bulk, and does not disappear in the off-specular direction.

1. 서 론

센서, 소결, 마찰, 부식, 촉매 등과 같이 표면을 이용한 대부분의 분야에서 표면 최외층의 원자/전자구조 및 원자

진동이 그 특성을 좌우한다¹⁾. 그러나 산화물의 표면/계면 층의 결정구조, 결합구조, 불순물 편석 등과 같은 표면 물성에 관하여 깊은 지식과 이해가 부족하다. 표면의 전자구조의 연구에는 자외선 광전자 분광법(ultraviolet photo-

electron spectroscopy; UPS)과 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)이 유효하게 사용되고, 표면층 또는 흡착층의 원자진동은 고분해능 전자에너지손실 분광법(high-resolution electron energy loss spectroscopy; HREELS)에 의하여 측정된다. 산화물과 같은 절연체에 대하여 위와 같은 분광학적 방법을 적용할 경우 전기 절연성으로 인하여 표면의 전하축적이라는 문제점이 발생하게 된다. 이러한 결점을 극복하기 위하여 각종 금속의 표면층을 산화시켜 산화물층을 성장시키는 연구가 시도되고 있다^{2~4)}. 그러나 이 방법은 조성의 조절(stoichiometry), 막의 두께 조절(uniformity), 배향 조절(directionality) 등이 어렵다는 결점이 있다.

MgO는 금속^{5~7)}, 반도체⁸⁾, 초전도체⁹⁾, 광전자 소자¹⁰⁾ 등과 같이 다양한 재료의 성장용 기판으로 폭넓게 이용되고 있는데, MgO의 (001)면과 같은 경우 공기중 또는 초고진공에서 단결정을 벽개하여 잘 배열된 청정면을 쉽게 얻을 수 있어서 지금까지 많이 연구되었다^{11~13)}. MgO는 140 K 정도의 매우 낮은 온도에서도 homo-epitaxy 성장이 가능한 것으로 알려져 있다¹⁴⁾. 알칼리 할로겐 화합물의 결정성장은 금속이나 반도체와는 다른 성장기구를 갖고 있는데, 격자상수의 mismatch가 크다고 하더라도 성장면의 끝에서의 매우 강한 결합력 및 면 위에서의 약한 결합력에 기인하여 epitaxial 성장이 가능하다¹⁵⁾. 따라서 알칼리 할로겐 화합물과 마찬가지로 이온 결합성인 MgO는 적당한 기판 위에서 epitaxial 성장을 이룰 확율이 클 것으로 예상된다.

본고에서는 전도성 기판위에 epitaxial 산화물막을 성장시킨 후 성장된 막의 전자구조 및 표면포논을 측정함으로써, 벌크에서 분리된 2차원적 특성을 갖는 '표면 모델'의 물성을 연구하였다. 이러한 '표면 모델'의 연구는 잘 배열된 원자구조를 얻을 수 있고, 두께가 충분히 얇아서 전하축적을 피할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 또한 단결정의 벽개면은 벽개시 방출된 에너지에 의하여 결합이 변형되기도 하는데 '표면 모델'에서는 이를 피할 수 있다. 전이금속 탄화물(transition metal carbides; TMC)의 하나인 TiC를 기판으로 사용하여 Mg의 증착 및 산화공정에 의하여 MgO epitaxial 막을 성장시켰다. 기판으로는 TiC(001) 면을 사용하였는데, TiC는 MgO와 같은 암염형 결정구조를 갖고 있고, 격자상수 차이가 2.6% 로서 매우 작으며, 비저항이 매우 낮아서¹⁶⁾ 분광법을 사용한 구조해석시 전하의 축적을 막을 수 있기 때문에 TiC를 기판으로 선정하였다. TiC(001) 면에 증착된 MgO 초박막의 전자구조를 UPS 및 XPS를 사용하여 해석하였고, HREELS를 사용하여 표면포논을 측정하였다.

2. 실험 방법

MgO의 epitaxial 성장을 위한 기판으로서 부유대용융법(floating-zone method)으로 성장시킨 TiC를 사용하였고, 그 성장방법은 다른 논문에 상세히 설명되어 있다¹⁷⁾. 시편을 TiC 단결정 봉으로부터 (001) 면방향으로 방전가공법에 의하여 두께 1mm로 절단한 후 B,C분말 및 다이아몬

드 연마제를 사용하여 거울면 연마 하였다. (001) 면의 경사도는 0.5°C 이내였다. 시편을 Ta-holder에 고정시킨 후 load-lock 시스템으로 UHV chamber에 장입하였다. 시편의 뒷면을 Ta 필라멘트를 사용한 전자충격법으로 1600°C 까지 순간가열 함으로써 표면의 청정화를 이루었다. 시편의 온도는 2색 광학 온도계로 측정하였다. 청정화된 시편은 1×1 LEED pattern을 나타내었다.

순도 99.9%의 Mg 금속을 Ta 필라멘트를 사용하여 TiC(001) 면에 열증착하였다. 증착은 90°C의 입사각도에서 비행시간형 직충돌이온산란 분광법(time-of-flight impact-collision ion scattering spectroscopy; TOF-ICISS)을 사용하여 기판의 Ti 산란 피크가 검출되지 않을 때까지 행하였다. 증착된 Mg는 30 L(1 langmuir = 1 × 10⁻⁶ Torr)의 산소노출에 의해 상온에서 산화시켰다. 산화후 약 300°C의 기판가열에 의해 1×1 LEED pattern을 얻었다. 30 L의 산소노출량은 증착된 Mg의 산화에 필요한 최소량을 의미하지는 않는다. MgO(001) 표면은 산소흡착이 매우 어려운 것으로 알려져 있으므로¹⁷⁾ 완전한 Mg의 산화를 위해 충분한 양의 산소를 도입하였다. UPS, XPS 및 EELS 측정은 각각 별개의 초고진공조에서 행하였으며, TOF-ICISS에 의하여 결정된 필라멘트의 전류 및 증착시간에 의하여 MgO 막을 증착시켰다.

TiC(001) 면위에 성장된 MgO의 전자상태를 UPS 및 XPS를 사용하여 측정하였다. 자외선 광원으로는 He 가스를 방전시킬때 발생하는 방사광 중에서 He I(hν=21.2 eV)을 사용하였다. 광전자의 에너지는 angular acceptance가 2°C이고 에너지분해능이 0.2 eV인 spherical sector 분석기로 측정하였다. XPS에서 X선원 으로는 Mg Kα 선을 사용하였고, 가속전압 및 전류는 각각 10 kV, 30 mA 이었다. 전자의 운동에너지 측정에는 HSA(hemispherical analyser) 정전분석기를 사용하였고, 에너지 통과 방식은 constant analyser energy 방식 이었다. 통과에너지는 10 eV 이고, 0.2 eV 간격으로 각 에너지에서 0.5~2 s 동안 측정하여 광전자 스펙트럼을 얻었다. 표면포논의 측정에 사용된 HREELS 분광기는 2단 정전편향형 분석기¹⁸⁾(double-pass electrostatic cylindrical-deflector type)를 단색 광기와 에너지 분석기로 사용한 장치이다. 에너지 분해능은 10⁻¹⁰ A의 시편전류에서 5~6 meV이었다. 본 실험에서는 전자의 측정각도를 72°C로 고정시키고 입사각도를 변화시키면서 여기된 표면포논의 파수와 에너지를 구하였다. 스펙트럼의 측정시간은 specular 방향에서 10분, off-specular 방향에서 2시간 이었다. 240 meV의 손실 에너지 범위에서 Mg에 함유되기 쉬운 수소 및 기타 불순물이 발견되지 않았다. 각 실험에 사용된 초고진공조는 기름 확산 펌프, 터보분자 펌프 및 티타늄 승화 펌프가 부착되어 2×10⁻¹⁰ Torr의 초고진공을 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

MgO 초박막의 원자구조

TiC(001) 위에 성장된 MgO 막의 전자상태 및 표면포논

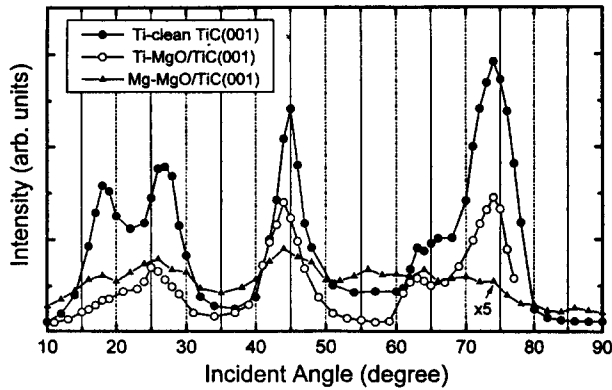


Fig. 1. Polar angle scanning of Ti and Mg peak intensities in TOF-ICISS at the clean and MgO deposited TiC(001) surface along the [110] azimuth. The intensity of Mg in MgO/TiC(001) was magnified by 5 times.

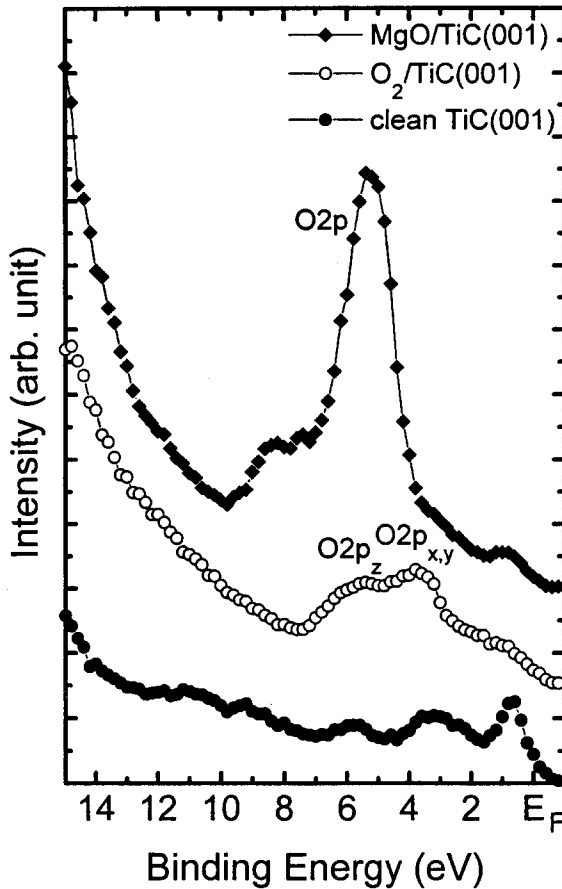


Fig. 2. Normal emission He-I UPS spectra of the clean, the oxygen saturated and the MgO deposited TiC(001) surface.

을 측정하기에 앞서 MgO 막의 원자배열 구조를 TOF-ICISS를 사용하여 구한 결과 Fig. 1과 같은 He⁺ 이온의 입사각도 의존성을 얻었으며¹⁹⁾, 이로부터 MgO 초박막은 다음과 같은 구조를 갖고 있음을 알 수 있었다. 첫째, MgO 막의 두께는 매우 얇고 기판의 대부분에서 2원자층 이내로 성장되어 있다. 둘째, Mg와 O원자는 TiC 기판의 on-top site에 자리하고, (001)면에 평행한 방향의 격자상수는 기판의 그것과 일치한다. 그러나 ICISS의 낮은 깊이방향 분해능 때문에 수직방향의 격자상수와 기판과의 거리는 결정

지을 수 없다. 셋째, 원자결합이 거의 없고 표면 최외층은 평탄하며, 기판과 급격한 계면을 이루고 있다.

MgO 초박막의 전자구조

TiC(001) 면에 증착된 MgO epitaxial layer 및 기판으로 사용한 TiC(001)의 청정면과 30 L의 산소로 포화된 면의 UPS He-I 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 페르미 에너지(E_F)는 TiC(001) 면에서 관찰되는 표면상태(surface state)의 피크를 기준으로 하여 결정되었고, 모든 결합에너지는 E_F에 대하여 표시되었다. 벌크 MgO의 전자구조에 대한 실험측정과 이론적 계산에 의하면 MgO의 전자구조는 Mg²⁺(3s²)-O²⁻(2p⁶)와 같이 순수한 이온결합 근사로서 나타낼 수 있다¹⁾. 즉 O²⁻ 이온의 O2p 궤도에 채워진 전자가 최고점유 궤도를 형성하고, Mg²⁺ 이온의 Mg3s는 최저비점유 궤도를 형성한다.

MgO의 O2p가전자대는 대략 6~6.5 eV의 폭을 가지고 있으며 2개의 피크로 이루어져 있다²⁰⁻²²⁾. MgO/TiC(001)의 UPS스펙트럼을 보면 결합에너지 E_B=5.3 및 8.3 eV에서 O2p가전자대가 나타나고 있으며 O2p가전자대의 피크 형태, 에너지위치 및 폭은 단결정의 UPS 스펙트럼과 유사하다²³⁾. TiC(001) 면에 30 L의 산소를 노출시켜서 포화시킨 경우 O2p는 5.4 eV의 폭을 갖는데 비하여 MgO/TiC(001) 면의 O2p는 6.4 eV로서 큰 값을 갖는데, 이는 UPS 측정시 MgO 가전자대의 비결합 궤도로부터 기여한 부분이 있음을 의미한다¹⁾.

Fig. 2에 표시한 UPS스펙트럼은 Mg의 증착, 산화, 열처리와 같은 과정을 거쳐서 1×1 LEED pattern을 보이는 MgO epitaxial막에 대하여 측정된 것이나, 열처리를 하지 않아서 1×1 LEED pattern을 보이지 않는 MgO 막에 대해서도 동일한 UPS 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 이로부터 MgO 막은 증착된 Mg층의 상온 산화과정 만에 의해서 MgO상으로 형성됨을 알 수 있다. 열처리는 산소의 흡착에 의하여 형성된 무질서한 Mg-O의 결합을 ordering하는데 필요한 과정이다. 이와 같은 상온 (또는 저온) 산화과정은 Cabrera-Mott 기구²⁴⁾로 설명된다. 금속위에 놓인 얇은 산화층의 경우 기체-산화물 및 금속-산화물 계면에서 전기적 평형을 이루고자 산화층에 형성된 전기장에 의하여 산소 음이온이 기상으로부터 금속-산화물 계면으로 이동되어 저

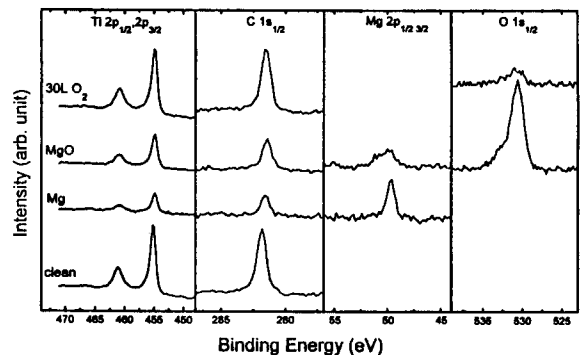


Fig. 3. X-ray photoelectron spectra of the clean, Mg-deposited, MgO-deposited and oxygen saturated TiC(001) surface.

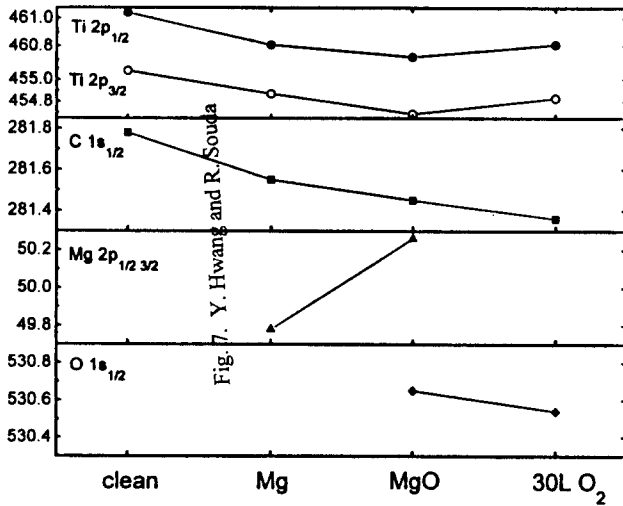


Fig. 4. Corresponding chemical shifts of the surfaces in Fig. 3.

온에서 산화층이 형성된다. 단위 격자당 포텐셜 강도가 이온 확산의 에너지 장벽보다 큰 경우에 전기장에 의한 이온의 이동이 일어난다.

한편 UPS스펙트럼에서 O2p밴드의 신호만이 관찰되고, 다결정 Mg 금속 또는 Mg박막의 산화에서 보이는 표면의 step, 결합 등에 의한 스펙트럼 구조²³⁾는 관찰되지 않으므로 본 연구에서 증착시킨 MgO epitaxial 막은 결합이 없고 표면에 step이 없는 균일한 막으로 TiC(001) 면에 성장되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 MgO/TiC(001)의 각 원소에 대한 Mg-K α XPS스펙트럼을 나타낸 그림이고, Fig. 4에는 Fig. 3에서 구한 각 원소의 chemical shift를 표시하였다. Mg2p 및 O1s피크의 에너지 위치는 단결정 MgO의 에너지 위치와 일치하고 있으므로²¹⁾ MgO상이 증착되어 있음이 확인된다. Mg2p의 결합에너지는 산화에 의하여 0.4 eV만큼 증가하는데, 이는 Mg단체로부터 MgO화합물이 생성되는 과정에서 Mg-O사이에 결합밴드가 형성되었기 때문이다. 이와같은 산화에 따른 Mg2p피크의 chemical shift는 다결정 Mg 금속의 저온 및 상온 산화에서도 관찰된다²¹⁾.

Fig. 3 및 4에는 TiC기판의 Ti2p 및 C1s의 chemical shift도 표시하였다. TMC는 금속결합, 공유결합 및 이온결합이 동시에 존재하는 복잡한 전자구조를 갖고 있다²⁵⁾. 에너지 밴드구조에서 C2s밴드가 가장 결합력이 크며, E_F의 수 eV아래에 C2p와 M3d(4d)의 혼성밴드가 자리한다. 고체내에서 core-level의 결합에너지를 측정함으로써 대상이 되는 원자의 주위에 존재하는 화학적 상태 즉 전하의 이동 상태를 조사할 수 있는데, TiC의 Ti2p 및 C1s 밴드는 MgO의 증착으로 인하여 각각 0.4 및 0.3 eV만큼 결합에너지가 작아진다. 이로부터 TiC의 Ti2p 및 C1s밴드의 전자가 TiC(001) 면에 형성된 MgO 층으로 이동하였음을 알 수 있다. 그러나 측정된 chemical shift는 일반적으로 상변화에서 관찰되는 값보다 작은 값이며 전하이동의 양은 많지 않으리라고 판단된다. 증착된 MgO를 TiC기판으로부터 제거하기 위해서는 1600°C에서 수회의 flash heating이 필요한데, 기판과 증착층 사이의 전하이동이 결합력의 발생에

부분적으로 기여한 것으로 보여지지만 결합력의 생성 원인은 아직 불분명하다.

기판과 증착층 사이의 결합력에는 Ti3d밴드가 관계되어 있을 가능성이 높으나 Fig. 2에서 보는 바와 같이 2~7 eV 사이에서 관찰되는 TiC(001)의 Ti3d-C2p밴드는 MgO증착후 MgO의 O2p밴드에 의하여 overlap되어 관찰되지 않는다. 이는 TiC로부터 방출된 광전자가 MgO 층을 통과하는 동안 산란되었거나 또는 MgO스펙트럼의 강도가 TiC의 강도보다 훨씬 커서 TiC의 신호가 검출되지 않기 때문인 것으로 생각된다. TiC의 Ti3d밴드가 MgO증착으로 받는 영향은 본 실험에서 규명될수 없었으며, 금후 밴드 계산이 기대된다.

MgO 초박막의 표면포논

Fig. 5는 MgO/TiC(001)의 specular방향에서의 HREELS스펙트럼을 나타낸다. 86 meV 및 172 meV에서 강한 손실피크를 발견할 수 있으며, 이들은 MgO의 F-K 파와 그것의 2차 손실에 의한 것이다. F-K파는 장파장 표면 광학포논에 의한 여기(excitation)이고, 그 진폭은 표면으로부터 수층 내지는 수십층 까지 전파된다. 따라서 F-K파의 특성은 유전율과 같은 거시적 광학변수 및 횡단 광학모드의 진동수 등에 의하여 결정된다. Fuchs와 Kliewer²⁶⁾의 계산에 의하면 표면 광학포논은 다음 식의 해로 주어진다.

$$\text{Re}[\epsilon(\omega)] = -1 \tag{1}$$

여기서 $\epsilon(\omega)$ 는 유전율 함수이고, 식 (1)로부터 다음과 같은 표면 광학포논의 진동수(ω_s)가 구하여 진다.

$$\omega_s = \omega_{TO} [(\epsilon_s + 1)/(\epsilon_\infty + 1)]^{1/2} \tag{2}$$

여기서 MgO의 static 유전상수 $\epsilon_s = 9.8$, 고주파 유전상수 $\epsilon_\infty = 2.95$ 이고 벌크의 광학포논 진동수는 $\omega_{TO} = 48.9$ meV이다. TiC(001) 면에 증착된 MgO의 경우 측정된 F-K파의 에너지는 Γ 점에서 86 meV로서 단결정 MgO의 실험 및 계산으로부터 얻어진 $\omega_s = 80.9$ meV보다 큰 값을 보이고 있다. Cox 등²⁷⁾은 전도성 기판위의 이온성 slab에 대하여 F-K파의 진동수(ω_s)를 계산한 결과, slab의 두께가 0으로 접근하는 경우 전자의 손실은 $\text{Re}[\epsilon(\omega)] = 0$ 인 조건

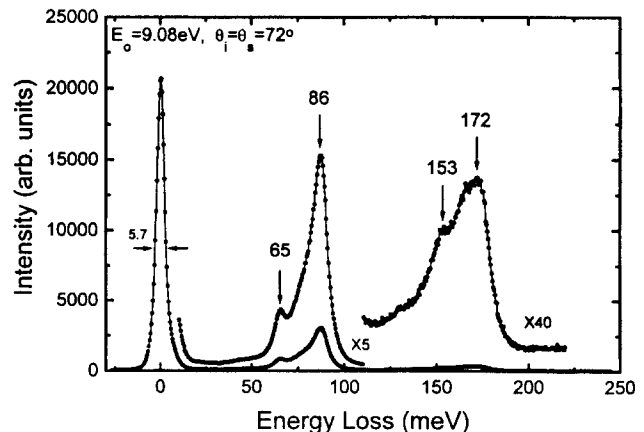


Fig. 5. Specular HREELS spectrum of MgO epitaxial layers grown on TiC(001).

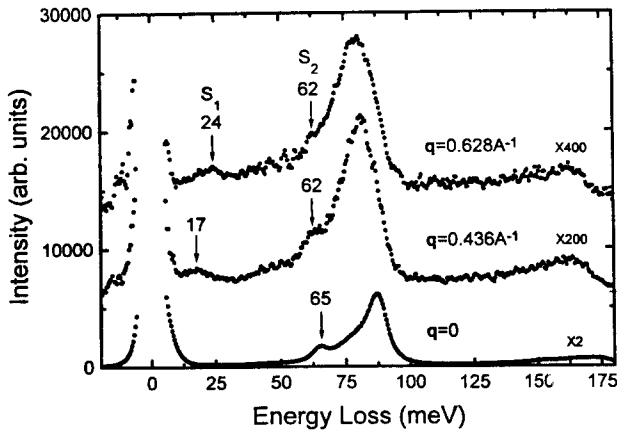


Fig. 6. Off-specular HREELS spectra of MgO layers on TiC (001). q denotes the wave number parallel to the surface.

에서 최대가 되고, ω_s 는 벌크의 longitudinal 광학 진동수 (ω_{LO})에 상응하게 됨을 밝혔다. Slab의 두께가 증가하면 F-K파의 진동수는 파수벡터가 표면에 평행한 방향으로 일정하다는 가정하에 ω_{LO} 에서 ω_{TO} 로 이동한다. 본 연구에서 MgO 막의 F-K파는 벌크 MgO의 ω_s 와 ω_{LO} 사이의 값을 갖는 것으로 나타났다. 앞에서 언급한 바와 같이 MgO 막은 2 원자층으로 제한되어 있다. 따라서 MgO 막은 2차원적인 특성을 갖게 되고, 이는 F-K파의 진동수가 벌크에서 보다 큰 값을 갖게 한다. 막의 두께가 증가할수록 F-K파는 벌크의 ω_s 에 접근할 것으로 예상된다.

MgO 막의 두께의 표면포논에 대한 또 다른 영향은 F-K파의 강도에서 나타난다. 이온결합을 갖는 물질에서 쌍극자 모멘트가 100 Å 정도의 두께에 걸쳐서 분포하여 쌍극자의 산란 단면적이 크므로 F-K파의 강도는 매우 강하게 나타난다²⁸⁾. 본 연구에서 TiC(001) 면에 성장된 MgO 초박막의 F-K파에 의한 2개의 연속된 손실 피크의 강도가 포아송 분포(Poisson distribution)를 갖고 있는데, 강도가 감소하는 비율은 MgO 단결정의 경우보다 크다. TiC기판의 F-K파는 전도 전자가 표면 polariton의 근원이 되는 장범위 쿨롱 상호작용의 형성을 방해하기 때문에 HREELS로 검출되지 않는다²⁹⁾. 따라서 MgO/TiC(001) 계의 F-K파는 MgO 단결정에서 보다 얇은 원자층에 제한되어 있고, 이는 낮은 강도를 나타낸다.

Off-specular 방향으로 이동하면 Fig. 6에서 보는 바와 같이 새로운 손실 피크가 나타나기 시작한다. 이는 거시적 음향모드에 속하는 Rayleigh파이고, 그 진동 에너지는 파수가 커짐에 따라 증가한다. Fig. 7에 MgO/TiC(001)의 검출된 표면 포논의 Γ -X 방향에 대한 분산관계를 Oshima 등³⁰⁾의 MgO 단결정 표면 포논에 대한 실험 및 밴드계산 결과와 함께 표시하였다. 빗금친 부분이 벌크의 밴드이며, SP 및 SH는 각각 sagittal plane 및 shear horizontal 모드를 표시한다. 본 실험에서 측정된 포논과 계산결과를 비교할 때, MgO/TiC(001) 계의 Rayleigh분산은 단결정과 일치하는 것으로 보인다. 앞절에서 언급하였듯이 TiC기판위에 성장된 MgO 막의 제거를 위해서는 1600°C 이상으로 수회의 순간가열이 필요함에 비추어 MgO 막과 기판의 결

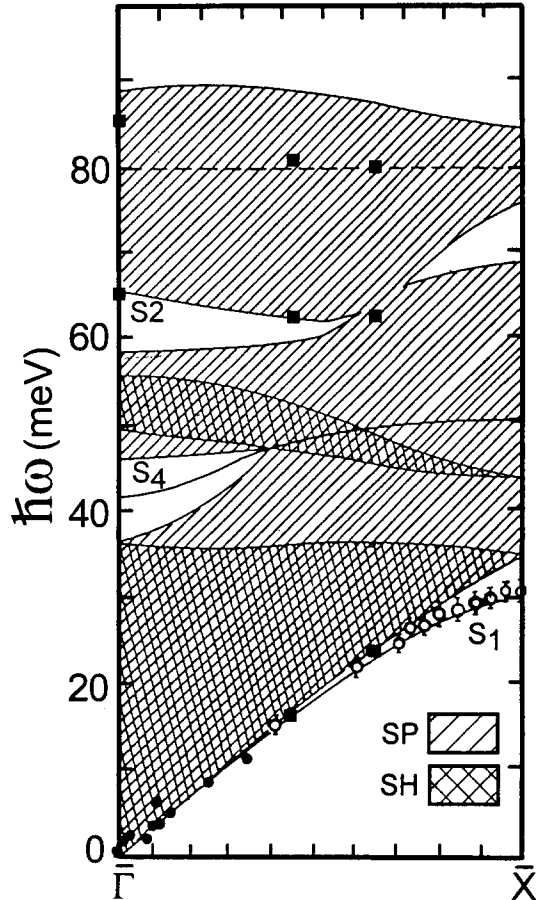


Fig. 7. The surface phonon dispersion relationship of MgO layers on TiC(001) (solid squares). The measured phonons and calculated band of MgO single crystal, which are cited from Oshima et al.³⁰⁾, are also shown.

합력은 강하다고 판단되며, 이로 인하여 Rayleigh모드가 단결정과 유사한 분산을 갖는다고 생각된다. 그러나 Rayleigh모드의 특성, 즉 표면 수직방향으로 진동하고 Brillouin 영역의 선단에서 표면 최외층의 원자 결합 형태에 민감하다는 사실을 감안하면 MgO 초박막의 결합을 알기 위해서는 X 점 근처의 Rayleigh모드를 측정할 필요가 있다.

Fig. 5를 보면 탄성 피크와 F-K파의 사이에 65 meV에서 작은 손실 피크가 있음을 알 수 있다. 이 피크는 Oshima 등³⁰⁾이 단결정에서 측정된 바와 같이 미시적 표면 포논중의 하나인 Wallis모드(S_2)이다. 표면 최외층에 자리한 산소 원자의 수직 진동이 이 손실의 발생 원인이다. MgO 단결정의 경우 off-specular 방향으로 바뀌면 Wallis모드는 벌크의 밴드로 들어가 resonance 상태로 되기 때문에 소멸된다. 이에 반하여 MgO/TiC(001)의 Wallis모드는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 파수가 0으로부터 증가하여도 소멸되지 않고 HREELS로 검출되고 있다. Fig. 7로부터 Wallis모드는 벌크 밴드의 하단부와 일치함을 알 수 있는데, 이는 MgO 초박막이 2 원자층으로 제한되어 있어서 벌크 밴드가 완전히 형성되지 않았음을 의미한다³¹⁾. 산란 단면적이 벌크 밴드내에서 작을 것으로 예상됨에도 불구하고 위와같은 MgO의 2차원 특성으로 인하여 Wallis모드가 측정되었다.

Γ 점에서 Wallis모드의 진동 에너지는 단결정의 측정치와 일치하고 있다. 원자간 거리가 S_2 모드에 미치는 영향을 조사하기 위해서는 lattice dynamics의 계산이 필요하나 현상학적 해석은 다음과 같다. MgO 초박막의 면내방향 격자상수는 TiC기판과의 격자 부정합으로 인하여 약간 팽창되어 있다. 이는 Wallis 모드의 softening을 유발 시킬 수 있다. 그러나 격자결합이 없는 MgO 막은 성장시 격자 부정합으로 유기된 변형을 최소화 시키기 위하여 표면의 수직 방향으로 완화를 일으킬 것으로 예상된다³²⁾. 이러한 완화는 수직방향의 결합력을 증대시키고, 전체적으로 S_2 모드의 진동에너지는 벌크의 그것과 일치하게 된다.

끝으로 Fig. 5로부터 153 meV에 손실피크가 보이고, 그 에너지의 반에 해당되는 위치에 shoulder가 나타남을 알 수 있다. Shoulder의 위치는 MgO의 transverse 또는 longitudinal광학모드와 전혀 다른 값이다. 또한 TiC 기판의 광학모드(S_2 모드) 또는 TiC(001) 면의 최외층과 제 2 층간의 stiffening으로 발생하는 광학모드²⁹⁾ 등과도 다른 값이다. 그러므로 이는 LiF(001) 표면³³⁾에서 관찰된 것과 마찬가지로 스텝의 선단에 국재하는 F-K파로부터 여기된 손실 피크로 생각된다.

4. 결 론

TiC(001) 면위에 Mg금속을 단원자층으로 증착시킨 후 산화 및 열처리 과정을 거쳐서 MgO 초박막을 성장시키고, 성장된 MgO 막의 전자상태 및 표면포논을 UPS, XPS 및 HREELS를 사용하여 연구하였다. TiC(001) 면에 증착된 MgO층의 UPS스펙트럼에서 O2p 궤도로부터 방출된 피크가 관찰되었으며, O2p 궤도의 형태, 에너지 위치 및 폭은 단결정 MgO의 스펙트럼과 동일하였다. MgO 막의 XPS 스펙트럼으로부터 기판의 Ti2p 및 Cls 궤도에서 약간의 전자가 MgO증착층으로 이동하였음을 확인하였다. 열처리 전후로 동일한 UPS/XPS스펙트럼을 얻었으며, 상온에서 산소의 확산만으로 MgO 상이 형성됨을 알 수 있었다. MgO 초박막의 표면 포논 중에서 2개의 거시적 포논 및 1개의 미시적 포논이 검출되었다. F-K파는 MgO막의 2차원성으로 인하여 벌크의 경우보다 높은 진동 에너지를 갖고 있었다. Rayleigh모드는 벌크 MgO와 유사한 분산관계를 보였다. 미시적 포논중에서 Wallis(S_2)모드가 측정되었는데, 그 진동에너지는 벌크에서와 같고 off-specular방향에서도 소멸되지 않았다.

참 고 문 헌

1. V.E. Henrich and P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*(Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
2. P.A. Thiry, J. Ghijsen, R. Sporken, J.J. Pireaux, R. L. Johnson and R. Caudano, *Phys. Rev.* **B39**, 3620 (1989).
3. X.D. Peng and M.A. Barteau, *Surf. Sci.* **233**, 283 (1990).

4. P. Gassmann, R. Franchy and H. Ibach, *Surf. Sci.* **319**, 95 (1994).
5. T. Harada, M. Asano and Y. Mizutani, *J. Cryst. Growth* **116**, 243 (1992).
6. Y.C. Lee, P. Tong and P.A. Montano, *Surf. Sci.* **181**, 559 (1987).
7. H. Onishi, C. Egawa, T. Aruga and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **191**, 479 (1987).
8. J. Lahthinen, J. Vaari, A. Talo, A. Vehanen and P. Hautojrvi, *Surf. Sci.* **245**, 244 (1991).
9. R. Sum, H.P. Lang and H. -J. Guntherodt, *Physica C* **242**, 177 (1995).
10. R.A. McKee, F.J. Walker, E.D. Specht, J.G.E. Jellison, L.A. Boatner and J.H. Harding, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2741 (1994).
11. D.L. Blanchard, D.L. Lessor, J.P. LaFemina, D.R. Baer, W.K. Ford and T. Guo, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**, 1814 (1991).
12. P. Maksym, *Surf. Sci.* **149**, 157 (1985).
13. H. Nakamatsu, A. Sudo and S. Kawai, *Surf. Sci.* **194**, 265 (1988).
14. S. Yadavalli, M.H. Yang and C.P. Flynn, *Phys. Rev.* **B41**, 7961 (1990).
15. M.H. Yang and C.P. Flynn, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2476 (1989).
16. L.E. Tóth, *Transition Metal Carbides and Nitrides* (Academic Press, New York, 1971).
17. S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, *J. Cryst. Growth* **92**, 359 (1988).
18. C. Oshima, R. Souda, M. Aono and Y. Ishizawa, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 227 (1985).
19. Y. Hwang, R. Souda, T. Aizawa, W. Hayami, S. Otani and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **380**, 45 (1997).
20. L.H. Tjeng, A.R. Vos and G.A. Sawatzky, *Surf. Sci.* **235**, 269 (1990).
21. J.C. Fuggle, *Surf. Sci.* **69**, 581 (1977).
22. S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely, L. Ley, V.T. Gritsyna and D.A. Shirley, *Solid State Commun.* **23**, 161 (1977).
23. D. Ochs, W. Maus-Friedrichs, M. Brause, J. Gnster, V. Kempter, V. Puchin, A. Shluger and L. Kantorovich, *Surf. Sci.* **365**, 557 (1996).
24. C. Ocal, S. Ferrer and N. Garcia, *Surf. Sci.* **163**, 335 (1985).
25. L.I. Johansson, *Surf. Sci. Rep.* **21**, 177 (1995).
26. R. Fuchs and K.L. Klierer, *Phys. Rev.* **140**, A2076 (1965).
27. P.A. Cox, M.D. Hill, F. Peplinskii and R. G. Egdell, *Surf. Sci.* **141**, 13 (1984).
28. H. Ibach and D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spec-*

- troscopy and Surface Vibrations (Academic Press, New York, 1982).
29. C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa, Surf. Sci. **178**, 519 (1986).
 30. C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda and Y. Ishizawa, Solid State Commun. **73**, 731 (1990).
 31. 압연형 구조의 단위격자를 구성하기 위해서는 3층의 MgO가 필요하다.
 32. B.W. Dodson and P.A. Taylor, Appl. Phys. Lett., **49**, 642 (1986).
 33. Ph. Lambin, T. Laloyaux, P.A. Thiry, J.P. Vigneron and A.A. Lucas, Europhys. Lett. **2**, 409 (1986).