

# Ar이온 충돌에 의한 Au, Pd(001) 표면에서 재증착 효과의 분자동역학 연구

김상필<sup>1,2\*</sup>, 김세진<sup>1,3</sup>, 김도연<sup>3</sup>, 정용재<sup>2</sup>, 이광렬<sup>1</sup>

<sup>1</sup>한국과학기술연구원 계산과학센터, 서울 136-791

<sup>2</sup>한양대학교 신소재공학부, 서울 133-791

<sup>3</sup>서울대학교 재료공학부, 서울 151-742

(2008년 1월 25일 받음)

분자동역학을 이용하여 이온빔 스퍼터링 과정에서 원자의 거동을 연구하였다. Ar이온이 Au와 Pd(001) 표면에 다양한 에너지와 입사각도로 충돌할 때, 표면원자들 중 일부는 공간으로 떨어져 나갔으며, 반응 후 일부 원자들은 초기 표면보다 위쪽에 재증착 되는 현상이 관찰되었다. 재증착 원자의 수율은 스퍼터된 원자보다 Au의 경우 약 5배, Pd의 경우 약 3배 많이 입사 에너지와 입사 각도에 상관없이 발생됨을 확인하였다. 연속된 입사계산을 통해, 스퍼터링 과정에 발생하는 다양한 표면 패턴 형성 메커니즘을 식각만으로 설명하고 있는 종래의 개념과는 달리, 이온빔으로 인해 끊임없이 발생하는 재증착 원자들이 표면의 구조를 형성하는데 중요한 역할을 하는 것으로 확인되었다.

주제어: 분자동역학, 이온빔 스퍼터링, 표면 구조

## I. 서 론

전자소자 등 핵심적인 기술에 널리 사용되는 공정인 스퍼터링(sputtering)은 가속된 이온을 타겟에 충돌시킴으로써 발생하는 원자의 되튐 현상을 이용한 것이다[1]. 이 현상은 타겟 원자를 강제로 떼어내어 거친 표면을 매끄럽게 하거나, 매끄러운 표면에 균열을 가해서 증착이나 흡착을 유도하는데 이용되기도 하며, 떼어낸 원자들을 모아서 기판에 쌓이게 하는 박막성장의 용도로 주로 응용되고 있다. 지금까지 스퍼터링에 관한 연구는 타겟으로부터 나온 원자와 증착될 기판과의 상호작용이 주된 관심의 대상이었다. 최근 기판에서의 상호작용이 아닌 이온과 타겟의 상호작용에 대한 매우 흥미로운 결과가 소개되면서 타겟 표면의 나노구조를 해석하려는 연구가 주목을 받고 있다[2]. 이것은 입사 이온의 에너지, 각도, 타겟 물질의 종류, 방위, 온도 등에 따라 다양한 형태의 표면 패턴을 형성하는 것으로 알려져, 종래의 나노소자의 제작공정인 ‘top-down’ 혹은 ‘bottom-up’ 방식과는 달리, 일종의 식각과 재배열의 연속적인 과정을 통한 ‘self-assembly’ 형태의 공정으로 간주되고 있다[3-6]. 응용의 예로 고분자들을 흡착시키는 매트릭스를 규칙적으로 배열[7], 광소자로 활용될 양자점 형성

[2], 나노규모의 성형 틀 제작[8], 비등방성 자성소자 제작 [9-10], 촉매반응을 촉진하기 위한 표면 개질[11], 박막증착 품질이 향상[12] 등이 있다.

이온빔 스퍼터링에 대한 이론적 연구는 1960년대 Sigmund의 이론을 기초로 하여 지금까지 수많은 연구가 발전되어 왔다[13]. 이 이론에 따르면, 표면 식각은 입사된 이온으로부터 전달된 에너지가 전파되면서 발생된다고 설명한다. 에너지의 전파는 가우시안(Gaussian) 형태로 분포되며, 표면의 높이는 이 에너지의 집중된 양에 비례하여 낮아진다. Sigmund는 수직입사의 경우를 모델로 설명하였지만, 이후, 이온의 입사각도에 따른 표면 확산과 식각 속도의 비등방적 성질을 이용하여 리플(ripple) 방위의 변화에 대한 이론적 해석을 성공적으로 한 Bradley-Harper 이론[14]이 소개되었고, 지금까지 이 두 이론이 기초가 되어 스퍼터링을 통한 표면 패턴 형성 및 식각 거동에 관한 이론적 연구가 발전되어 왔다.

최근에 이온의 충돌이 타겟 원자들의 식각만을 유도하는 것이 아니라 일부 원자들이 표면에 다시 증착이 되는 효과가 보고되었으며, 종래의 이론이 고려하지 않았던 이러한 효과의 중요성이 더욱 강조되고 있다[15-19]. 이러한 현상은 특히 분자동역학과 같은 원자단위 전산모사를 통해 분명히 관찰 되었다[20]. 특히, Facsko 등은 실험적으로 발견된

\* [전자우편] spkim@kist.re.kr

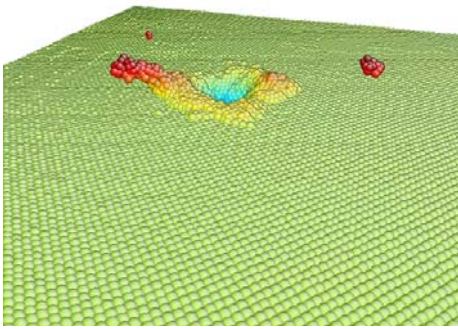


Figure 1. Snapshot of atomic configuration during Ar bombardment on Au(001) surface with 10 keV incidence energy.

in-plane ordering 현상이 종래의 Kuramoto-Sivashinsky (KS) equation을 이용하여 해석될 수 없으며, 이를 해결하기 위해 재증착(redeposition) 효과를 고려한 damped KS equation을 적용해야 함을 제안하였다[17]. 그림 1은 Ar을 10 keV의 가속 에너지로 Au(001) 기판에 충돌시킨 과정의 한 부분을 보여준 것이다. 그림에서와 같이 충돌 이후 표면의 급격한 변화는 일부 원자가 초기에 공간으로 떨어져 나가는 소위 ‘스퍼터링(sputtering)’을 발생시켰으며, 시간이 지남에 따라 충돌지점의 주변에 테두리를 만들기도 하고 일부 원자는 표면으로 회귀하는 현상들까지 관찰되었다. 이러한 현상은 분자동역학 계산 결과에서 흔히 관찰되어왔음에도 불구하고, 지금까지 대부분의 연구는 이러한 현상에 대한 정량적인 이해가 부족하였다.

본 연구는 이온빔의 충돌 과정에서 발생하는 다양한 현상들 가운데, 충돌 이후 타깃 원자들이 표면위로 올라오는 재증착(redeposition)에 관한 정량적 분석을 하였다. 그림 2는 본 연구와 관련하여 스퍼터링 과정을 효과적으로 이해하기 위한 snapshot들이다. 입사된 이온이 타깃을 향해 가속된 에너지의 만큼의 속도로 돌진하게 되어 충돌이 발생되면, 이온의 에너지는 매우 빠른 순간에 타깃 원자들에 전달되기 때문에, 타깃 원자들 가운데 이온과 직접 충돌한 표면 근처의 원자들은 이러한 충돌에너지를 흡수하여 국부적인 용융상태로 변하게 된다. 그 중 원자간 결합을 끊을 만큼의 에너지를 얻은 원자들은 내부적으로 또 다른 충돌을 야기하거나, 표면 밖으로 나와서 공간으로 떨어져 나가버린다. 이때 공간으로 떨어지는 원자들이 바로 ‘sputtered atoms’이다. 이러한 급격한 반응은 이후 빠르게 안정화가 되며 대부분 수 십 pico-seconds (ps) 이내에 충돌로 인한 직접적

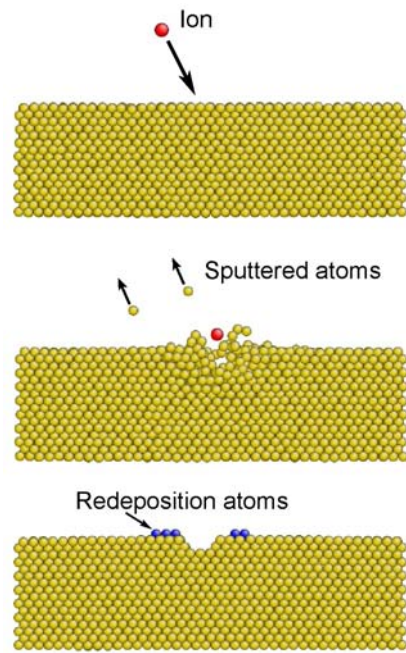


Figure 2. Atomic illustration of surface evolution during ion bombardment.

손상에서 회복된다. 이후 표면의 원자들을 관찰하면, 그림 2의 아래 그림과 같이 충돌 지점에 crater가 생기고 그 주변에 초기의 표면 보다 높은 위치에 원자들이 관찰된다. 이것이 본 연구에서 관심을 갖고 정량적으로 조사하게 될 재증착 원자들이다. 재증착 원자에 대한 정량적인 이해를 위해 원자의 입사와 충돌, 확산 및 안정화 과정의 구체적인 거동을 가장 효율적으로 관찰 할 수 있는 분자동역학 방법을 이용하였다. Ar원자의 입사 에너지, 입사 각도에 따른 Au와 Pd(001) 표면에서의 거동을 각각 조사하였으며, 분자동역학 계산 오차의 최소화를 위해 통계적인 기법을 이용하여 정량적으로 분석하였다.

## II. 계산과정

분자동역학 계산 결과의 신뢰도는 사용된 원자간 포텐셜의 정확도에 크게 의존한다. 본 연구는 이온 스퍼터링 현상을 모사하기 위해서 두 종류의 원자간 포텐셜 함수를 조합하여 적용하였다. 타깃 재료로 선택된 Au와 Pd의 열적 거동 모사하기 위해서 금속재료에 적합하기로 잘 알려진 embedded atom method (EAM)포텐셜 함수[21]를 사용하였다. EAM 포텐셜의 기본 형태는 다음과 같다.

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j(j \neq i)} \phi(r_{ij}) + \sum_i F_i \left( \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}) \right) \quad (1)$$

여기서,  $\phi(r_{ij})$ 는  $i$  원자와  $j$  원자 간의 거리에 따른 원자간 이체(two-body) 포텐셜을 의미하며,  $\rho_j(r_{ij})$ 는 거리에 따른 주변의  $j$  원자들에 의한 전자의 기여도를 의미하는 전자밀도 함수이다. EAM 포텐셜은 금속재료의 결합구조를 기초로 제안된 함수로써 자유전자의 영향을 배제한 핵 간의 상호작용을 묘사하기 위한 이체 포텐셜( $\phi(r_{ij})$ )과 핵 주변 자유전자의 영향력을 묘사하기 위한 전자 밀도함수( $\rho_j(r_{ij})$ )를 이용하여 금속 원자의 운동을 효과적으로 기술한 것이다. 전자밀도는 주변 원자의 분포에 따라 원자마다 다양한 값을 가질 수 있으며, embedding 함수( $F(\rho)$ )를 통해서 에너지의 값으로 표현이 된다.

실제 실험에서는 Ar이 약한 전하를 띠고 있으나, 본 계산에서는 그 효과를 무시하였다. 즉, 금속기판은 도체여서 전하입자에 의한 charging이 일어나지 않기 때문에 표면 원자의 거동에 영향을 주지 않는다고 가정하였다. 여기서는 입사되는 Ar 원자는 불활성 이온이므로 타깃원자와 반응하지 않지만, 타깃원자에 매우 가깝게 접근했을 때에는 강한 척력을 보이게 된다. 이러한 거동을 기술하기 위해서는 Ziegler, Biersack, Littmark에 의해서 제안된 ZBL 포텐셜이 적합하다[22]. ZBL 포텐셜은 이온 스퍼터링 계산에서 가장 널리 사용되는 원자간 포텐셜이며, 상호작용할 두 물질의 원자 번호( $Z_1, Z_2$ )만으로 결정되는 함수이다. 이 함수는 Coulombic 포텐셜과 screening 함수의 곱으로 표현되며 다음과 같다.

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_{k=1}^4 c_k \exp(-b_k R/a) \quad (2)$$

Table 1. Parameters used in screening function.

$k$	1	2	3	4
$c_k$	0.1818	0.5099	0.2802	0.02817
$b_k$	3.2	0.9423	0.4029	0.2016

여기서  $c_k$ 와  $b_k$ 는 상수 값이며 물질의 종류 의존하지 않는 universal하게 보정된 값들이며, 표 1에 나와 있다.  $e$ 는 electron charge,  $\epsilon_0$ 는 진공의 permittivity,  $R$ 은 원자간 거리, 그리고  $a$ 는 screening length를 의미하며 다음과 같다.

$$a = \frac{0.8856 \times a_0}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}} \quad (3)$$

여기서  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  로 Bohr length에 해당한다. 본 연구에서는 Ar-Au, Ar-Pd과 Ar-Ar을 위해 ZBL 포텐셜이 사용되었다.

Ar 이온이 높은 에너지로 타깃에 충돌하면 순간적으로 타깃 원자들 간의 거리가 평형거리보다 훨씬 가까운 상태가 발생할 수 있다. 이때는 타깃 원자들 간에도 강한 척력이 발생하는데 이러한 거동은 위의 ZBL 포텐셜로 표현할 수 있다. 한편 EAM 포텐셜은 금속원자의 평형상태 근처에서의 거동에 최적화 되어 있기 때문에, 이온 충돌에 의한 현상을 제대로 기술하기 위해서는 원자간 거리가 짧을 때에는 ZBL 포텐셜이 작용되도록 기존의 EAM 포텐셜 (식 1)의  $\phi(r_{ij})$  부분을 개선하여야 한다. ZBL 포텐셜과 EAM 포텐셜을 자연스럽게 결합시키기 위해서 switching 함수의 개념을 이용하였다.

$$V(r) = V_{ZBL}(r)S(r) + V_{EAM}(r)(1 - S(r)) \quad (4)$$

여기서  $S(r)$ 이 switching 함수이며, 두 종류의 함수를  $r_1 < r < r_2$ 의 switching 구간에서 부드럽게 결합하기 위해 다음의 특성을 만족시켜야 한다.

$$S(r_1) = 1, S(r_2) = 0, S'(r_1) = S'(r_2) = 0 \quad (5)$$

이 조건은 switching 함수의 일반적인 조건이며 이를 만족하는 다양한 형태의 switching 함수가 있다[23-25]. 본 연구에서는 다음의 cosine함수 형태의 switching 함수를 사용하였다.

$$S(r) = \frac{1}{2} \cos\left(\frac{r - r_1}{r_2 - r_1} \pi\right) + \frac{1}{2} \quad (6)$$

본 연구에서는 두 개의 함수를  $1 \text{ \AA} \sim 2 \text{ \AA}$ 의 switching 구역에서 합쳤다. 따라서 0부터  $1 \text{ \AA}$ 까지는 ZBL이  $1 \text{ \AA} \sim 2 \text{ \AA}$ 는 두 함수의 공존구간으로 천천히 변하는 구간이며,  $2 \text{ \AA}$  이후부터는 EAM의  $\phi(r_{ij})$ 로 전환되었다. 전체적인 재료의 물성은 사용된 EAM 포텐셜의 특성을 그대로 유지하도록 하였으며, 실험 데이터와의 비교는 표 2에 있다.

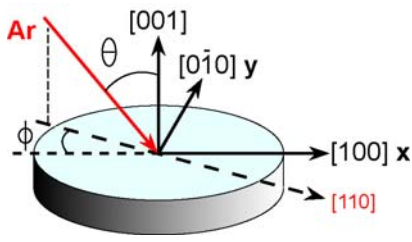


Figure 3. Schematic illustration of the simulation geometry on the (001) surface.

Ar원자의 Au와 Pd 표면에서의 스퍼터 수율( $Y_{spt}$ )과 재증착 수율( $Y_{redepo}$ )을 계산하기 위해, 본 연구에서는 기판의 방위는 모두 (001)면을 선택했으며, Ar의 입사 방향은 [110] 방향으로, 이것은 [100] 방향에 대해서 45도의 방위각(azimuthal angle,  $\phi$ )에 해당된다. 입사각도에 대한 변화를 조사하기 위해 극각(polar angle,  $\Theta$ )은 표면에 수직 방향을 기준으로 0, 30, 45, 60, 75도의 경우를 선택하였다. Ar 원자의 입사 방향에 대한 기하학적인 간략도가 그림 3에 나타나 있다. 입사 에너지에 대한 거동을 조사하기 위해 0.5, 1.0, 그리고 2.0 keV의 에너지를 선택하였다. Ar의 입사 에너지에 따라 타깃의 크기는 입사에너지가 충분히 흡수 되도록 0.5, 1.0, 2.0 keV에 각각 32,000, 48,080, 그리고 108,000개의 원자로 이루어진 타깃 기판을 준비하였다. 원자간 힘이 미치지 않는 충분한 거리에서  $xy$  평면으로 임의의 위치에서 Ar원자를 입사시키고, 충돌 후, 기판으로부터 떨어져 없어지는 원자를 추적하여 '스퍼터링 원자'로 정의하였으며, 최종적으로 초기 기판 위쪽으로 자리를 잡는 원자들을 '재증착 원자'로 정의하였다. 각 경우에 대한 수율은 이 계산을 1,000번씩 수행하여 전체 경우에 대한 평균과 표준편차를 구하였으며, 이것들이 각각  $Y_{spt}$  및  $Y_{redepo}$ , 그리고 이들의 오차로써 활용되었다. 여러 개의 원자를 입사시키는 경우, 기판의 크기는  $15.56 \times 15.56 \times 3.89$  ( $\text{nm}^3$ )의 크기의 Pd(001) 기판을 사용하였으며, 입사 조건 등은 수율을 계산할 때 사용된 방법과 동일하게 하였다. 다만, 추가적인

Ar 원자는 이전의 충돌로 인해 기판이 충분히 안정화가 된 이후에 입사시켰다.

모든 계산은 다음과 같은 공통적인 조건으로 수행되었다. 주기 경계조건은  $x$ 와  $y$ 방향으로만 적용하였으며, 기판의 맨 아래 3층은 고정하였고, 나머지에서 아래쪽 절반은 300 K 온도를 유지하도록 하였으며, 나머지는 초기 온도만 300 K를 주어 충돌 후 표면의 안정화가 자연스럽게 진행되도록 하였다. 분자동역학 계산오차를 최소화하기 위해 time step도 원자 간의 반응 정도에 따라 0.001부터 1.0 femto-seconds (fs)로 다양하게 변화시켰다. 모든 원자에 대한 위치 정보는 10.0 fs 마다 저장하였다.

### III. 결과 및 고찰

관련된 연구들에서 주로 조사되었던  $Y_{spt}$  을 계산하였다. 그림 4는 Au와 Pd(001)표면에서 입사에너지 (0.5, 1.0, 2.0 keV)와 입사각도 ( $\Theta$ ) (0, 30, 45, 60, 75도)에 따른  $Y_{spt}$  을 나타낸 것이다. Au(001)의 경우, 0.5 keV에너지에서 수직입사 시 3.63 atoms/ion의 Au원자가 스퍼터링 되는 것으로 나타났다. 에너지가 1.0 keV인 경우와 2.0 keV인 경우 각각 5.59, 9.91 atoms/ion의  $Y_{spt}$  이 계산되었다. 이것은 입사에너지가 증가 할수록 타깃에 전달되는 에너지가 증가 되어 보다 많은 수의 원자가 높은 에너지를 얻고 타깃으로부터 이탈할 수 있기 때문인 것으로 사료된다. Pd(001)의 경우, Au에 비해서 전반적으로  $Y_{spt}$  이 적게 나타났다. 0.5 keV에너지에서 수직입사 시 3.01 atoms/ion의 Pd원자가 스퍼터링 되었으며, 1.0, 2.0 keV인 경우 4.18, 4.95 atoms/ion의  $Y_{spt}$  이 계산되었다. 2.0 keV인 경우 Au가 거의 10 atoms/ion인 것과 비교하면 절반밖에 되지 않는 값이다. 또한 0.5 keV에서 2.0 keV로 증가되면서 Au의 경우 2.73배로  $Y_{spt}$  가 증가된 반면, Pd의 경우 1.64배 증가된 것으로 나타나 Au에 비해 Pd이 에너지 증가에 따른  $Y_{spt}$  의 증가가 민감하지 않은 것

Table 2. Properties of Au, Pd predicted by EAM potentials employed in this study in comparison with calculated(upper values) and experimental\*(lower values) data.

	Structure	Mass(amu)	Z	$a_0$ [Å]	$E_{coh}$ [eV]	B[GPa]	$T_m$ [K]
Au	FCC	196.96	79	4.08	3.93	166.7	1200
				4.08	3.93	167	1337
Pd	FCC	106.42	46	3.89	3.91	195.4	1600
				3.89	3.91	195	1828

\* Ref. [30]

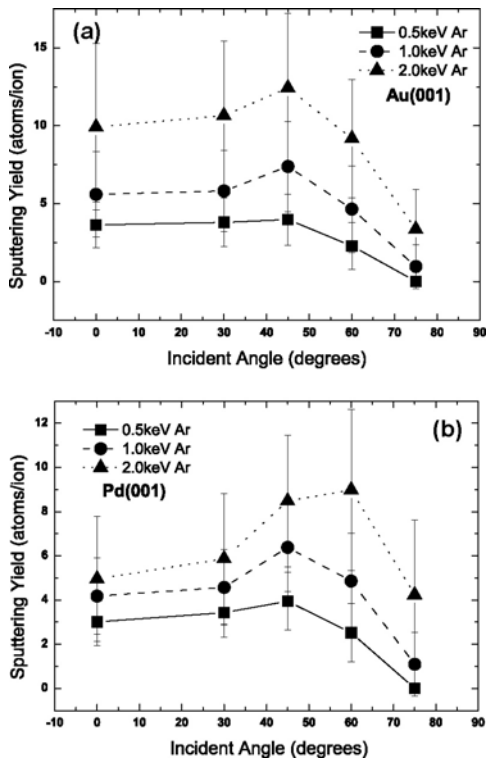


Figure 4. Sputtering yields with respect to incident energy and angle of Ar on (a) Au and (b) Pd(001) surface. Error bar denotes the standard deviation of each case.

으로 나타났다. 이러한 차이는 표 2에서 나와 있는 두 재료의 물질들 가운데 재료의 기계적 열적 특성을 나타내는 bulk modulus ( $B$ )와 melting temperature ( $T_m$ )의 차이가 주된 원인인 것으로 사료된다.

입사 각도에 따른  $Y_{spt}$  은 Au기판에서 0.5 keV에서는 45도까지 조금 증가(3.63 atoms/ion  $\rightarrow$  3.97 atoms/ion)하였다가 이후에 점차 감소하여 75도에서는 0.004 atoms/ion로 거의 발생되지 못했다. 이때는 대부분의 입사되는 Ar원자가 표면에서 그대로 반사되는 것으로 나타났다. 에너지가 증가되면서 이러한 현상이 더욱 두드러지게 되는데, 1.0 keV 및 2.0 keV의 경우, 45도에서 가장 높은  $Y_{spt}$  을 나타내었다. 이러한 현상은 수직입사의 경우, Ar원자가 타깃 표면으로부터 깊이 침투하여 에너지를 전파하기 때문에, 표면 원자가 얻게 되는 에너지가 크지 않으며, 45도인 경우, 비스듬하게 입사되는 Ar에 의해 표면 원자들이 튕겨나가는 기회가 많아졌으며, 표면의 원자들이 가장 많이 에너지를 얻게 되는 것으로 사료된다. Pd의 경우도 입사각도에 따른  $Y_{spt}$  변화는 Au의 경우와 유사하게 나타났으며, 다만, 2.0 keV의 경

우 최대  $Y_{spt}$  이 45도에서 60도 쪽으로 이동한 것을 추가로 확인할 수 있다. Friedrich 등에 의한 결과에 따르면, 분자동역학 방법으로 Xe을 Pt(111)에 입사시킨 경우, 완전한 표면에서는 75도 이상의 입사각에서는 표면의 손상 없이 단순히 반사되며, 수율의 최대는 60-65도에서 발견되는 것으로 보고된 바가 있어 본 연구 결과와 정성적으로 일치한 거동을 보였다[26].

그림 4가 스퍼터링 관련 연구에서 가장 일반적으로 조사했던  $Y_{spt}$  에 관한 결과였다면, 그림 5는 스퍼터링 현상이 종료된 이후 표면에 남게 되는  $Y_{redepo}$  을 계산한 것이다. 스퍼터링 이후 표면에 남는 원자는 Friedrich 등의 분자동역학 연구에서도 정량적으로 보고되며, Michely 등의 실험연구에서도 그 존재가 확인되었다[26, 27]. 그림 4에서  $Y_{spt}$  이 Au의 경우 에너지에 따라 3-10 atoms/ion 정도, Pd의 경우 3-5 atoms/ion 정도 계산된 반면, 그림 5에서와 같이  $Y_{redepo}$  은 그 범위가 Au의 경우 17-41 atoms/ion, Pd의 경우 10-14 atoms/ion 정도의 값을 보였다. 두 경우를 비교해 보면  $Y_{redepo}$  이  $Y_{spt}$  보다 매우 높게 나타남을 확인할

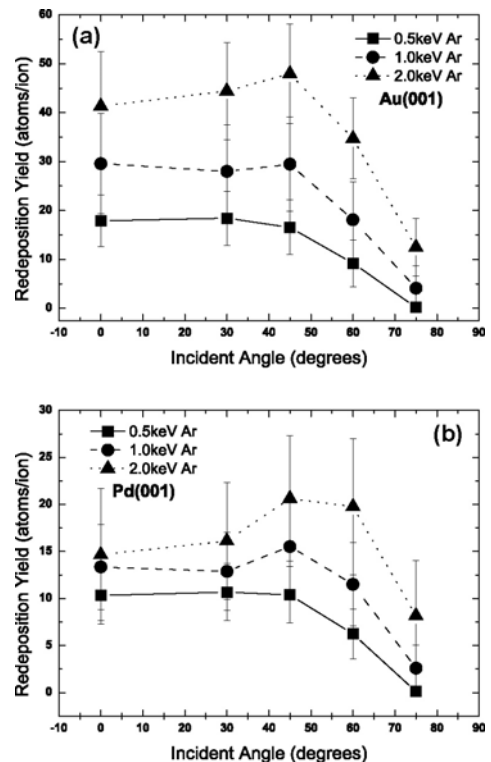


Figure 5. Redeposition yields with respect to incident energy and angle of Ar on (a) Au and (b) Pd(001) surface. Error bar denotes the standard deviation of each case.

수 있었다. 이 경우도 역시 입사각도가 변함에 따라 45도 근처에서 최대값을 보였으며, 75도에서 급격히 감소됨을 확인되었다. 이것은  $Y_{spt}$ 의 변화양상과 동일한 거동을 보였다.

위의 두 경우의 상관관계를 조사한 결과가 그림 6에 나타나 있다. 그림 6은  $Y_{redepo}$ 을  $Y_{spt}$ 로 나누어준 결과이며, 입사 에너지, 각도에 따른 상관관계를 확인할 수 있다. 그림 6 (a)의 경우, 흥미롭게도 전체적인  $Y_{redepo}/Y_{spt}$ 가 Ar 이온의 입사에너지, 입사각도와 무관하게 4-5의 값으로 동일하게 유지되는 것으로 나타났다. Pd의 경우 (그림 6 (b)) 2-3의 값을 보이며 Au의 경우와 같이 일정한 값을 갖는 것으로 나타났다. 이와 같이  $Y_{redepo}$ 이  $Y_{spt}$ 보다 항상 높게 나타나는 현상은 Ar, Ne, Xe을 Pt(111)에 다양한 에너지로 충돌시킨 결과에서도 확인되었으며, 이 경우  $Y_{redepo}/Y_{spt}$ 가 1-3 정도로 균일하게 측정되었다[27]. 또한 Gades 등에 의해서 같은 현상을 분자동역학을 통해 검증해 본 결과, 실험 결과와 정성적으로 일치함이 입증되었으며, 이 경우  $Y_{redepo}/Y_{spt}$ 가 실험보다 약간 증가된 2-5 정도로 보고되었다[28].

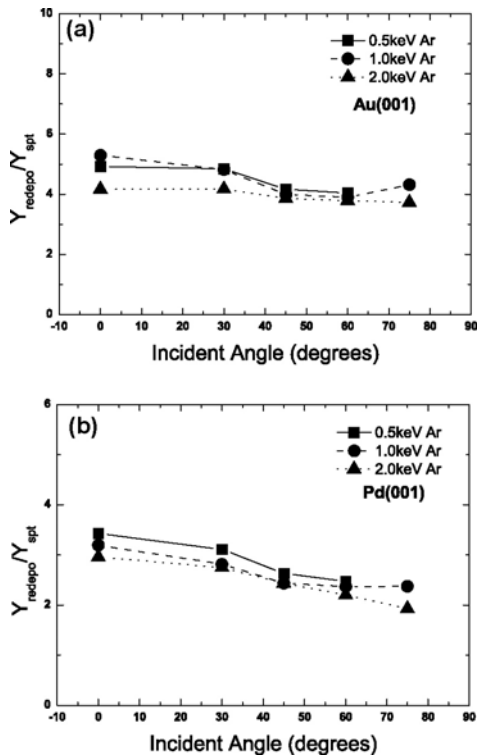


Figure 6. Ratio between redeposition and sputter yields computed from the results in Fig. 4 and 5. (a) Au(001) and (b) Pd(001). 스퍼터된 원자에 비해 재증착된 원자의 수가 2배에서 5

배까지 많기 때문에 이온빔 충돌에 의해 형성되는 표면의 패턴은 재증착된 원자에 의해 결정될 가능성이 더 높을 것으로 기대된다. 이것은 음의 증착(negative deposition) 즉, 스퍼터링에 기반을 두고 있는 기존의 이론적 접근에 많은 수정이 필요하다는 것을 의미한다. 이러한 재증착 효과가 표면 패턴 형성에 미치는 영향을 확인하기 위해, 분자동역학을 이용하여 연속적으로 Ar을 충돌시킨 계산을 수행하였다. 계산은 임의의 위치에서 Ar원자를 Pd(001)표면에 0.5 keV의 에너지로 수직과 60도의  $\theta$ 로 충돌을 시켰으며, 반응이 끝나고 난 후, 다시 임의의 위치에서 이어서 Ar원자를 입사시키는 방법으로 계산을 하였다. 그 결과는 그림 7에 나타나 있다. 그림 7에 나타난 Pd기판의 크기는 가로 세로 약 16nm이며, 4,200번의 Ar 충돌 계산이 진행된 이후의 결과를 보여준 것이다. 그림에 나타난 원자의 색은 높이를 의미하며, 초기 기판의 표면 원자의 색에 해당하는 주황색을 기준으로, 파란색으로 갈수록 낮은 위치의 원자 즉, 식각이 많이 된 부분에 해당되며, 붉은색으로 갈수록 높은 위치에 존재하는 원자이다. 특히, 초기 위치보다 높게 나타난 원자들은 '재증착'에 의해서 생겨난 것들이다. 그림 7 (a)는 수직입사의 경우이며, 여러 번의 충돌이후 표면이 많이 손상된 것을 확인할 수 있다. 흥미롭게도, 표시된 초기 원자의 높이를 기준으로 4,200번의 충돌이 있는 후임에도 불구하고 초기 표면보다 높은 위치에 남아 있는 원자들이 다수 발견되었다. 사용된 Pd 기판은 1층당 3,200개의 Pd 원자로 구성되어 있고, 그림 4에서 확인했듯이, 수직입사 시 Ar 1개당 평균적으로 3개의 Pd원자가 스퍼터링 되기 때문에, 계산 결과 12,600개의 Pd원자가 스퍼터 될 것으로 예상할 수 있다. 이 수라면, 약 3.9층의 Pd 타겟 기판 원자가 깎여서 없어져야 했지만, 그림 7에서 확인되듯이 파인 곳도 있지만, 심지어 어떤 곳은 초기 표면의 높이 보다 높아졌다. 그림 7 (b)는 60도의 각도로 계산한 결과이다. 그림 7 (a)와 마찬가지로, 많은 수의 원자들이 초기 표면보다 높은 위치에 남아 있는 모습을 쉽게 확인할 수 있으며, 이 경우 입사 빔의 방향에 따라 표면 패턴이 길게 늘어져 있는 모습도 확인할 수 있었다.

본 연구에서 언급하는 재증착 효과는 특정 조건에서 발생하는 현상이 아니라, 원자의 충돌로 인해 표면에서 식각이 발생되고 이 가운데, 스퍼터링과 함께 동시에 발생하는 현상이다. 재증착 원자는 식각된 원자들 중 일부이며, 스퍼터링 원자들은 재증착되지 못하고 떨어져 사라지는 원자들

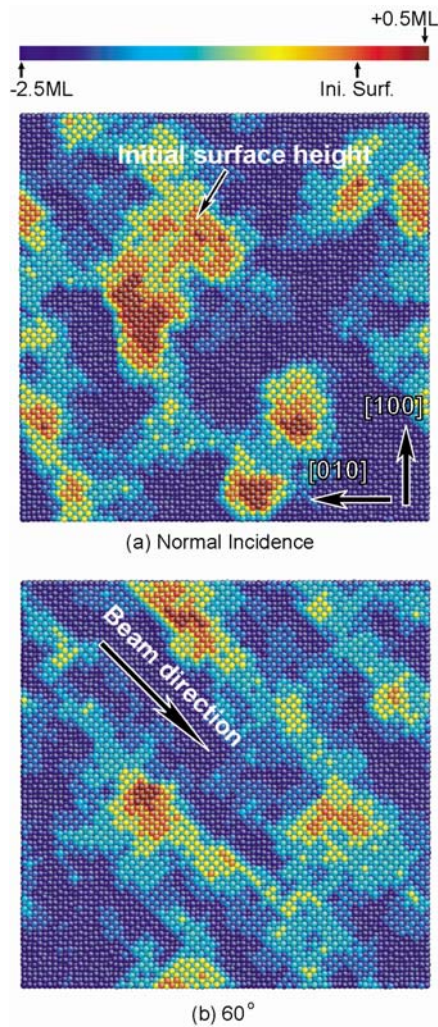


Figure 7. Atomic configurations after 4,200 ( $=1.73 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>) Ar bombardments on Pd(001) surface ( $15.56 \times 15.56$  nm<sup>2</sup>). Color depth denotes the height. (a) normal, (b) 60° incident angle.

이다. 이것은 스퍼터링 원자들과 달리, 식각된 원자들을 표면의 다른 곳으로 ‘재배열(rearrangement)’하는 역할을 한다. 이 과정에서 재증착된 원자들끼리 뭉치기도 하며 파괴되어 분리되기도 한다. 따라서 그림 7은 이들의 연속된 경쟁을 통해 얻어진 결과이며, 표면의 패턴으로 드러나는 islands 혹은 dots의 형태는 스퍼터링 원자들이 아닌, 재증착 원자들이 주요한 역할을 한 것으로 사료된다. 그림 7 (a)와 (b)를 비교해 보면, 입사 각도에 따라 다른 패턴이 형성된 것을 관찰할 수 있는데, 이는 실험적으로도 잘 알려져 있다[29]. 이러한 현상은 또한 Bradley-Harper 이론에서

예측된 것과 일치하는 것이지만, 표면 패턴이 표면 형상에 따른 식각속도의 차이에 의해서만 형성되는 것이 아니라 원래 표면보다 높이 쌓이는 재증착 원자들에 의해 주로 형성된다는 점에서 Bradley-Harper 이론과 물리적 기원이 다르다. 이상의 결과는 지금까지 식각만의 개념으로 생각했던 스퍼터링 연구의 한계와 실제로 표면으로 드러나는 패턴의 모양을 결정하는 것이 식각된 원자 보다 재증착된 원자들이 주요한 역할을 하는 것을 분명히 보여주고 있다.

#### IV. 결 론

분자동역학 전산모사를 이용하여 스퍼터링 현상의 이온 충돌 후 타깃의 원자가 표면위로 올라와 배열하는 재증착 효과에 대해 정량적인 계산을 수행하였다. Ar원자를 Au와 Pd(001) 표면에 다양한 입사에너지, 입사각도에 따라 충돌 거동을 모사하였으며, 결과의 통계적 처리를 통해,  $Y_{redepo}$ 은  $Y_{spt}$ 에 비해 적게는 3배 크게는 5배 많이 발생되었으며, 이것은 Ar 이온의 입사에너지, 입사각도와 상관없이 타깃 재료에 따라 일정하게 나타났다. 연속적인 충돌 계산을 통해, 충분히 많은 충돌이 발생된 이후에도 초기 표면 높이 이상으로 남아 있는 원자들이 존재함을 확인하였으며, 타깃 표면에 나타나는 패턴의 모양 및 형성에 재증착 원자가 매우 중요한 역할을 하는 것으로 확인되었다. 이 결과는 식각 현상에 기반을 두고 있는 종래의 kinetic theories와는 다른 관점에서 스퍼터링에 의해 형성되는 표면패턴을 기술해야 한다는 것을 의미한다.

#### 참고문헌

- [1] M. V. R. Murty, Surf. Sci. **500**, 523 (2002).
- [2] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdts, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, and H. L. Hartnagel, Science **285**, 1551 (1999).
- [3] C. W. Chan, and E. Chason, J. Appl. Phys. **101**, 121301 (2007).
- [4] M. J. Aziz, *Ion Beam Science: Solved and Unsolved Problems* (Karada Publishing Services, Slovenia, 2006) pp.187-206.
- [5] S. Vogel, and S. J. Linz, Europhys. Lett. **76(5)**, 884

- (2006).
- [6] U. Valbusa, C. Boragno, and B. Mongeot, *Mater. Sci. and Eng. C* **23**, 201 (2003).
- [7] P. Chaudhari, J. Lacey, J. Doyle, E. Galligan E, and S. C. A. Lien, *Nature* **411**, 56 (2001).
- [8] O. Azzaroni, P. L. Schilardi, R. C. Salvarezza, R. Gago, and L. Vazquez, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 457 (2003).
- [9] Y. J. Chen, J. P. Wang, E. W. Soo, L. Wu, and T. C. Chong, *J. Appl. Phys.* **91**, 7323 (2002).
- [10] R. Moroni, D. Sekiba, B. Mongeot, G. Gonella, C. Boragno, L. Mattera, and U. Valbusa, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167207 (2003).
- [11] L. Vattuone, U. Burghaus, L. Savio, M. Rocca, G. Costantini, F. Mongeot, C. Boragno, S. Rusponi, and U. Valbusa, *J. Chem. Phys.* **115**, 3346 (2001).
- [12] K. C. Ruthe, and S. A. Barnett, *Surf. Sci.* **538**, L460 (2003).
- [13] P. Sigmund, *J. Mater. Sci.* **8**, 1545 (1973).
- [14] R. M. Bradley, and J. M. E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6(4)**, 2390 (1988).
- [15] I. Koponen, O.-P. Sievanen, M. Hautala, and M. Hakovirta, *J. Appl. Phys.* **82(12)**, 6047 (1997).
- [16] M. Castro, R. Cuerno, L. Vazquez, and R. Gago, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 016102 (2005).
- [17] S. Facsko, T. Bobek, A. Stahl, and H. Kurz, *Phys. Rev. B* **69**, 153412 (2004).
- [18] W. Fan, L. Ling, L. Qi, W. Li, H. Sun, C. Gu, Y. Zhao, and M. Lu, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 3367 (2006).
- [19] A. Friedrich, and H. M. Urbassek, *Surf. Sci.* **547**, 315 (2003).
- [20] E. M. Bringa, K. Nordlund, and J. Keinonen, *Phys. Rev. B* **64**, 235426 (2001).
- [21] S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
- [22] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York 1985).
- [23] M. A. Karolewski, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **230**, 402 (2005).
- [24] R. Smith, M. Shaw, R. P. Webb, and M. A. Foad, *J. Appl. Phys.* **83**, 3148 (1998).
- [25] V. Belko, M. Posselt, and E. Chagarov, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **202**, 18 (2003).
- [26] A. Friedrich, and H. M. Urbassek, *Surf. Sci.* **547**, 315 (2003).
- [27] T. Michely, and C. Teichert, *Phys. Rev. B* **50**, 11156 (1994).
- [28] H. Gades, and H. Urbassek, *Phys. Rev. B* **50**, 11167 (1994).
- [29] P. Mishra, and D. Ghose, *Phys. Rev. B* **74**, 155427 (2006).
- [30] C.J. Smith, *Metal Reference Book* (Butterworths, London 1976).



## Molecular dynamics study of redeposition effect by Ar ion bombardments on Au, Pd(001)

S.-P. Kim<sup>1,2</sup>, S.-J. Kim<sup>1,3</sup>, D.-Y. Kim<sup>3</sup>, Y.-C. Chung<sup>2</sup> and K.-R. Lee<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Computational Science Center, KIST, Seoul 136-791

<sup>2</sup>Division of Materials Science Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

<sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

(Received January 25 2008)

Atomic behavior during ion beam sputtering was investigated by using classical molecular dynamics simulation. When Ar ion bombards on Au and Pd(001) surface with various incidence energies and angles, some atoms which gained substantial energy by impacting Ar ion were sputtered out and, simultaneously, others were landed on the surface as if surface atoms were redeposited. It was observed that the redeposited atoms are five times for Au and three times for Pd as many as sputtered atoms irrespective of both incidence energy and angle. From sequential ion bombarding calculations, contrary to the conventional concepts which have described the mechanism of surface pattern formation based only on the erosion theory, the redeposition atoms were turned out to play a significant role in forming the surface patterns.

Keywords: molecular dynamics, ion beam sputtering, surface structure

\* [E-mail] spkim@kist.re.kr