

### [III~10]

#### A sensitive method for measuring adsorbed carbon on palladium surfaces: Titration by NO

R. D. Ramsier(Westing house), 이 경원(화학연구소 박막재료실), J. T. Yates, Jr.(University of Pittsburgh)

서론: 본 연구에서는 특정한 결정 표면, Pd(112)에 흡착된 탄소(C)에 대한 표면청정의 근본적인 의문을 제기한다. AES는 C(KLL)과 Pd(MNN)의 피크의 위치가 겹침으로 인해 Pd 표면 위에 있는 작은량의 C에 민감하지 않음을 증명하고, temperature programmed desorption (TPD)을 이용하여 NO 해리의 kinetics가 Pd(112)위에 존재하는 C에 아주 민감함을 보여 줄 것이다. UHV에서 Pd 표면을 청정하게 하는 이 새로운 방법의 함축적인 의미를 논의한다.

실험 방법: 본 연구를 위한 실험은 base pressure가  $1 \times 10^{-10}$  mbar 이하인 UHV 시스템에서 이루어 졌다. 데이터를 받는 동안 turbo-molecular pump 및 이와 결합된 rotaty-vane backing pump는 gate valve에 의해 main UHV chamber로 부터 분리되었다. TPD 데이터는 QMS ionizing energy는 70eV를 사용했고, QMS로 부터 오는 stray electron들에 의해 일어나는 흡착층의 damage를 막기 위해 결정에 -150V의 bias를 걸어준 상태에서 얻어 졌다. 결정 온도와 multiplexed QMS signal은 컴퓨터에 의한 AD converter 시스템으로 기록했다.

결과 및 고찰: 그림 1은 chamber를 backfill 해서 300 K에서 Pd(112) 위에 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>를 흡착시켜 얻은 대표적인 AE spectra이다. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 Exposure는 cm<sup>2</sup>당 10<sup>14</sup>개의 ethylene 분자를 단위로 해서 각각 (a) 0.00, (b) 0.58, (c) 1.5, (d) 8.8, (e) 12 이었다. 그림 1에서 AES line shape는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 흡착에 의한 표면에 C이 존재하는 것에 관계없이 본질적으로 똑같은데, 이는 AES가 Pd 표면에 있는 C의 검출에 민감하지 않음을 의미한다. 그림 2는 300K에서 C이 덮인 Pd(112) 표면위에 <sup>15</sup>NO를 흡착시킨 후에 얻은 <sup>15</sup>NO TPD spectra이다.

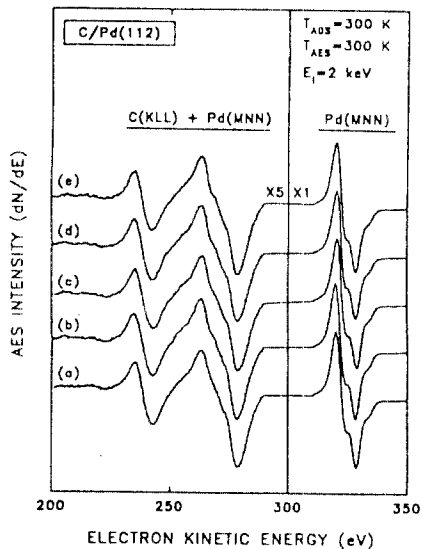


그림 1

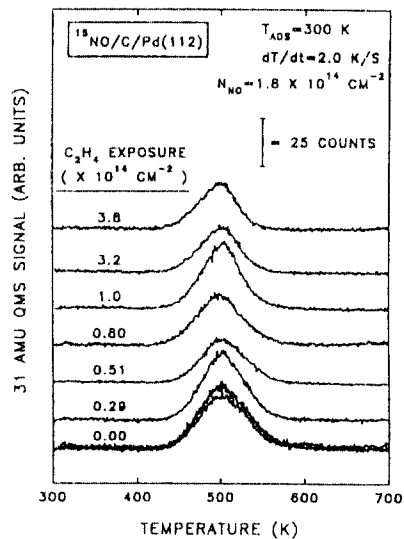


그림 2

그림 2의 중요한 점은 C의 존재가 ~500K  $^{15}\text{NO}$  desorption feature의 피크 모양이나 면적에 거의 영향을 미치지 않는다는 사실이다. 그림 3은 본 연구의 가장 중요한 결과를 나타내고 있는데, 깨끗한 Pd(112)에서  $^{15}\text{NO}$ 가 해리되어 약 500K에서 single  $^{15}\text{N}_2$  desorption peak를 생성시킨다는 것이다. 또한 C precoverage의 증가는  $^{15}\text{N}_2$  thermal desorption spectra에 큰 영향을 미치고 있다.  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  이하의  $\text{C}_2\text{H}_4$  exposure에서조차도 high-temperature (~500K) feature를 볼 수 있는데, 이는 C이 표면에 존재하고 있음을 나타낸다. 이 작은량의 C exposure는 단지 아주 작은량의 C을 Pd(112) 표면에 만드는데, 이것은 AES로는 전혀 검출되지 않는다(그림 1). Schmick와 Wassmuth는 slightly miscut ( $3^\circ$ ) Pd(111) 표면에 흡착된 NO가 625K 근처에서 부가적인  $\text{N}_2$  feature를 가지면서 TPD에 NO,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ 가 생성됨을 밝혔다. 본 연구의 결과로부터 볼 때, 이들 연구에서 600K 이상에서  $\text{N}_2$  desorption feature의 관측은 surface-bound C이 존재했음을 나타낸다. 따라서, 여기서 Pd(112) 표면에 존재하는 C을 검출하기 위해 도입한 정성적 방법은 다른 Pd 표면에도 마찬가지로 적용할 수 있을 것으로 보인다. 그림 4의 CO TPD spectra는  $^{15}\text{NO}$ (그림 2) 및  $^{15}\text{N}_2$ (그림 3)의 spectra와 동시에 얻은 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이, higher C precoverages의 경우 520K 근처에서 recombinative CO desorption이 일어 나는데, 이는 NO가 해리해서 표면에 남은 surface O이 surface C을 산화시킴을 의미한다. 따라서, 520K 근처에서의 CO 탈착은 비록  $\text{C}_2\text{H}_4$  (28 amu)로 부터 오는 background signal 때문에 측정이 더욱 어렵긴 해도 또하나의 surface C이 존재한다는 증거다.

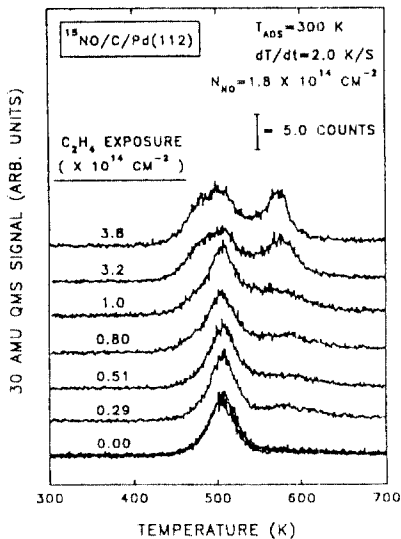


그림 3

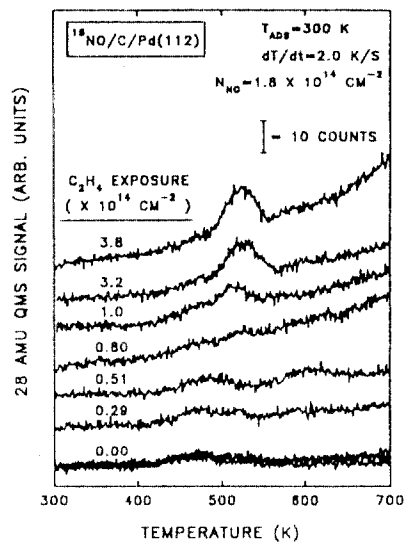


그림 4

**결론:** 본 연구는 AES의 검출한계보다 훨씬 낮은 monolayer level의 약 3% 정도에서 Pd(112)에 존재하는 C의 양을 확인하는 간단한 chemical titration-TPD method를 찾아서 증명했다. 이들 결과를 이용하여 UHV에서 Pd 표면들로부터 C contamination을 제거하는 재현성있는 절차를 공식화했다.