

고분해능 전자에너지손실 및 자외선광전자분광법을 이용한 ZrC(111)면의 산소흡착 연구

황 연, 박순자, 相澤俊*, 速水涉*, 大谷茂樹*, 石澤芳夫*

서울대학교 무기재료공학과, *無機材質研究所

Oxygen Chemisorption of ZrC(111) Surface by High-Resolution Electron Energy Loss and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

Yeon Hwang, Soon-Ja Park, Takashi Aizawa*, Wataru Hayami*, Shigeki Otani* and Yoshio Ishizawa*

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

*National Institute for Research in Inorganic Materials, Ibaraki 305, Japan

초 록 고분해능 전자에너지손실과 자외선광전자분광법을 사용하여 단결정 ZrC(111)면의 산소흡착을 연구하였다. 산소는 낮은 산소노출량에서 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 구조로 흡착된다. 노출량이 증가하면 1×1 구조로 바뀌는데 이때 흡착하는 산소원자는 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 구조에서보다 흡착높이가 낮으며 3-fold hollow site의 중심에 놓이지 않고 bridge site에 가까워진다. 서로 다른 산소흡착 거동은 깨끗한 ZrC(111) 표면에서 두개의 표면전자상태에 기인한다.

Abstract Oxygen chemisorption on single crystal ZrC(111) surface was studied by high-resolution electron energy loss and ultraviolet photoelectron spectroscopy. At a low amount of oxygen exposure, adsorbed oxygen atoms construct $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ structure. On the other hand, oxygen adsorption changes into 1×1 structure as the amount of oxygen exposure increases. The adsorbed oxygen atoms show smaller vertical distance from the Zr topmost layer in the 1×1 structure than in the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ structure and approach to the bridge site rather than 3-fold hollow site. The two different oxygen adsorption behavior comes from the two different surface states of the clean ZrC(111) surface.

1. 서 론

천이금속 탄화물(TMC)의 표면물성은 (i) heterogeneous 촉매, (ii) 핵반응용기의 내벽 물질, (iii) 전계전자 방사재료등에서 중요한 연구과제이다. TMC의 (111)면은 금속만으로 이루어진 1×1 구조를 갖고^{1,2)} 천이금속과 유사한 기체흡착특성을 보인다³⁾. 또한 (111)면은 일함수가 크고, 표면상태(surface state)가 존재하며, 가스흡착능이 높다는 특성이 있다^{1,2)}. TMC를 전계전자 방사재료로 이용할때 방출전류의 안정성은 단결정 tip의 선단에 나타나는 (111)면의 가스흡착에 의하여 결정된다고 알려져 있다⁴⁾. 따라서 가장 흡착하기 쉬운

기체중의 하나인 산소의 흡착에 관한 연구가 중요하다.

ZrC(111) 표면의 산소흡착을 고분해능 전자에너지손실 분광법(High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy; HREELS)과 자외선광전자 분광법(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy; UPS)으로 연구하였다. HREELS는 흡착산소의 진동에 의한 입사전자의 손실에너지를 측정하는 방법으로서 흡착 geometry에 관한 정보를 제공하고⁵⁾ UPS는 고체표면의 전자상태에 민감하다⁶⁾. ZrC(111)면의 산소흡착은 LEED pattern에서 산소노출량에 따라 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 구조와 1×1 구조를 보이는데 본 연구에서는 각각의 흡착구조

에서 산소위치를 HREELS와 UPS로 알아보고자 하였다. 또한 2가지 흡착위치의 생성원인에 대하여 논하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 ZrC 시편은 부유대용 용법⁷⁾ (zone-leveling floating-zone)으로 육성된 단결정으로부터 얻었다. 방전가공법으로 직경 8mm, 두께 1mm의 크기로 절단한 후 거울면연마하였다. 시편을 진공조에 장착한 후 배기계로 로타리펌프 및 확산펌프, Ti-승화펌프를 사용하여 2×10^{-10} Torr의 진공도를 이루었다. 시편을 초고진공하에서 1650°C의 온도로 순간가열(flash heating) 함으로써 시편 표면을 깨끗이 하였다. 표면의 불순물과 결정 구조는 AES(Auger Electron Spectroscopy)와 LEED(Low Energy Electron Diffraction)로 확인하였다.

HREELS의 분해능은 10^{-10} A의 시편전류에서 6.5~7.0meV이었다. 모든 스펙트럼은 specular방향에서 10분간 측정하여 얻어졌다. UPS의 자외선광원으로는 He가스를 방전시킬 때 발생하는 방사광 중에서 He I ($H\alpha=21.2\text{eV}$)을 이용하였다. 광원은 비편향광이고 입사각도는 표면수직방향에서 65° 이었다. Spherical sector type인 에너지분석기의 분해능은 0.2eV이었다. 시편의 일함수는 UPS스펙트럼에서 2차 전자의 threshold로부터 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

ZrC(111)면을 산소에 노출시켰을 때 HREELS스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 산소가 흡착되면 61meV에서 손실신호가 나타나고 노출량이 1L($1\text{langmuir}=1 \times 10^{-6}$ Torr sec) 이상이면 82meV에서 또 하나의 손실신호가 나타난다. 산소에 의한 손실에너지는 노출량이 많아질수록 증가하여 포화흡착에서 64meV의 값을 갖는데 이는 산소흡착으로 발생하는 쌍자극의 상호작용에 기인한다⁸⁾. Fig. 2는 3L의 산소에 노출시킨 ZrC(111) 시편을 여러 온도에서 20초간 열처리 시킨 HREELS 스펙트럼이다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 82meV의 신호강도는 작아지다가 1300°C 이상

이 되면 없어진다. 남아있는 신호의 에너지는 61meV로 환원된다. 한편 산소흡착시 LEED pattern을 보면 0.5L까지는 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 구조인 반면에 1L 이상에서는 1×1 구조로 바뀐다. 따라서 ZrC(111)면에서는 산소흡착 위치가 2가지 있음을 알 수 있다(이하 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 구조의 흡착위치를 A-위치, 노출량이 증가할 때 흡착되는 위치를 B-위치라고 부른다; Fig.3(a) 참조). 이와 같이 서로 다른 산소흡착 위치는 ZrC처럼 IV족-TMC에 속하는 TiC(111)에서도 발견된다²⁾.

산소는 TMC의 (111)면에서 3-fold site에 흡착한다고 알려져 있다⁹⁾. fcc 결정구조의 (111)면에는 2종류의 3-fold site가 있다. 하나는 3-fold site아래에 제2층의 탄소원자가 존재하는 site이고 다른 하나는 탄소원자가 존재하지 않는 site인데 실제로는 후자에만 흡착한다. 이 위치는 탄소원자가 놓여야 할 자리에 해당하고 이곳을 중심으로 (111)면을

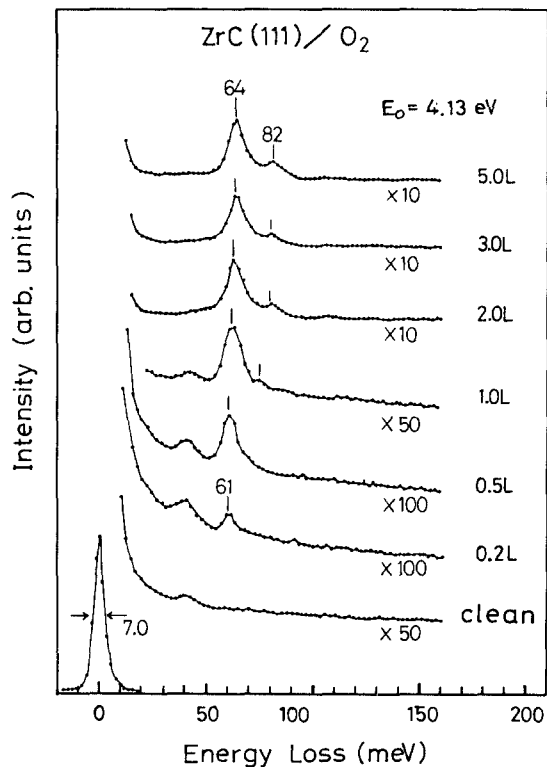


Fig. 1. HREELS spectra in the specular mode of the ZrC(111) surface for various oxygen exposure.

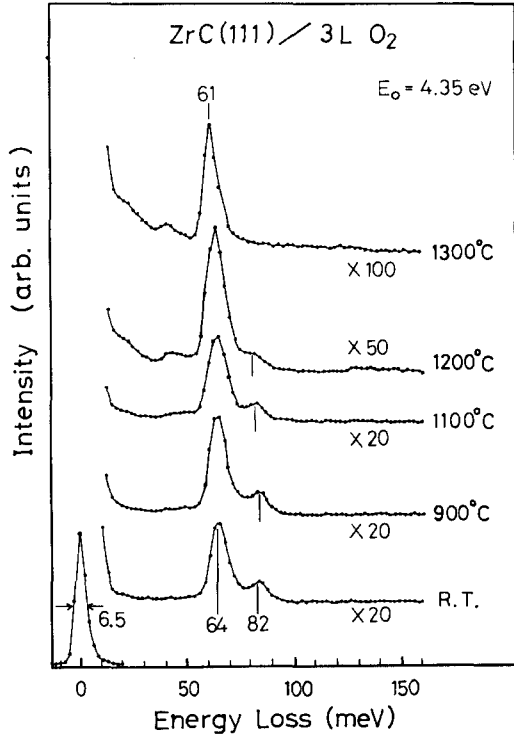


Fig. 2. HREELS spectra in the specular mode of the ZrC(111) surface pre-exposed to 3L O₂ at room temperature and subsequently heated to high temperature. The specimen was held for 20 sec at corresponding temperatures. All spectra were measured at room temperature.

구성하는 천이금속의 dangling bond가 모여 있어서¹⁰⁾ 산소흡착이 가능하다. Fig. 3(a)에 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 구조를, Fig. 3(b)에 1×1 구조를 표시하였고 각각의 LEED Pattern을 Fig. 3(c), (d)에 나타냈다.

산소 노출량에 따른 광전자 스펙트럼을 Fig. 4에 표시하였다. 깨끗한 ZrC(111)면을 보면 $\sim 3\text{eV}$ 에서 Zr4d-C2p밴드가 나타나고 10eV 에서 C2s 밴드가 보인다. 또한 0.3eV 와 1.1eV 의 신호는 산소가 흡착하면 곧 없어지므로 표면상태에 의한 신호로 볼 수 있고, 이와 같은 결과는 Bradshaw 등³⁾의 TiC(111)면에 대한 결과와 일치한다. 흡착산소의 광전자 스펙트럼은 6.0eV 근처에 나타나고 이는 O₂/metal계에서 얻는 스펙트럼과 비슷한 위치이다¹¹⁻¹³⁾. Fig. 4로부터 구한 일함수를 Fig. 5에 나타냈다. 2L까지는 일함수가 증가하나 그 이상 노출량이 증가하면 오히려 감소한다. 이러

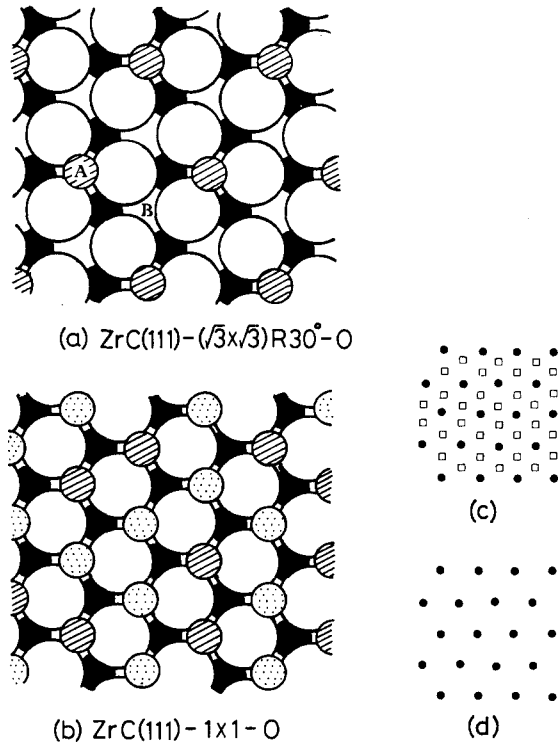


Fig. 3. Schematic diagram of the oxygen adsorption sites for (a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ and (b) 1×1 structures of the ZrC(111) surface. The large open circles are Zr atoms and the small black circles are C atoms, respectively. Oxygen atoms are the circles with hatches and dots. (c) and (d) Traced LEED patterns of (a) and (b), respectively.

한 경향은 O₂/TiC(111)계와 비슷하다²⁾. 이상 설명한 ZrC(111)면의 산소흡착 특성을 Table 1에 정리하였다. ZrC와 TiC의 (111)면은 모두 산소흡착에 대하여 2가지의 산소흡착 위치를 갖고, 산소노출량에 따라 일함수변화에 극대점이 나타난다.

Souda 등⁹⁾은 He⁺-ICISS(Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy)를 사용하여 TiC(111)면에서 발생하는 두가지 산소흡착 위치를 연구하였는데 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 구조로 배열된 산소의 흡착높이는 1×1 구조인 경우보다 높음이 밝혀졌다. 이와 마찬가지로 O₂/ZrC(111)계의 경우도 각 흡착위치에서 흡착높이가 다르다고 생각되는데 이는 다음과 같이 일

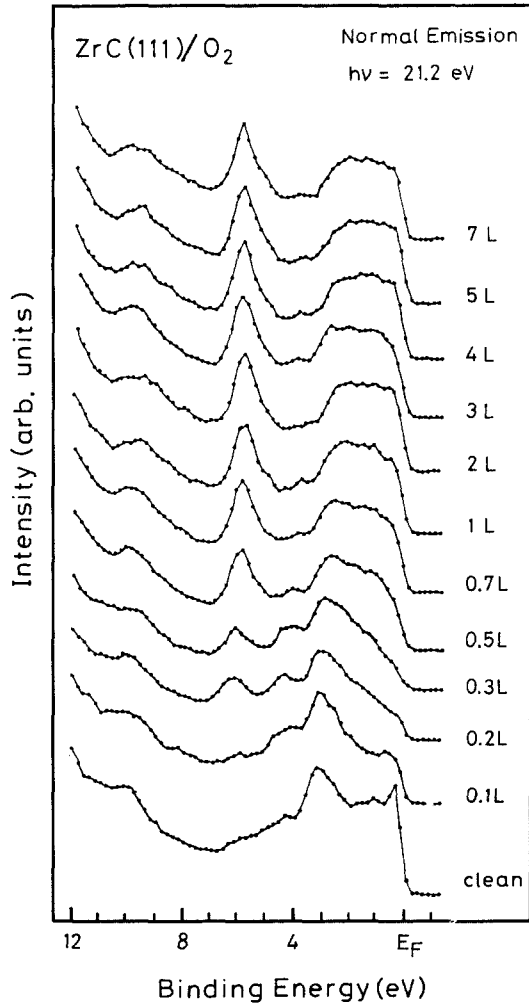


Fig. 4. Normal photoemission spectra of the ZrC(111) surface as a function of oxygen exposure at room temperature. The incidence angle of the He I radiation is 65°.

함수 결과로 밀받침된다.

고체 표면에서의 일함수는 표면항 및 벌크항으로 분리하여 표기할 수 있다⁽⁴⁾.

$$\Phi = \chi - \mu/e \quad (1)$$

여기서 χ 는 표면포텐셜이고 μ 는 온도와 물질의 내부성질에만 의존하는 화학포텐셜이다. 고체의 표면성질이 변함에 따라 일함수가 달라지는데 이때 일함수의 변화는

$$\Delta\Phi = \Delta\chi = 4\pi\theta\sigma_0/\mu_e \quad (2)$$

로 표시된다. θ 는 coverage, σ_0 는 흡착이 가능

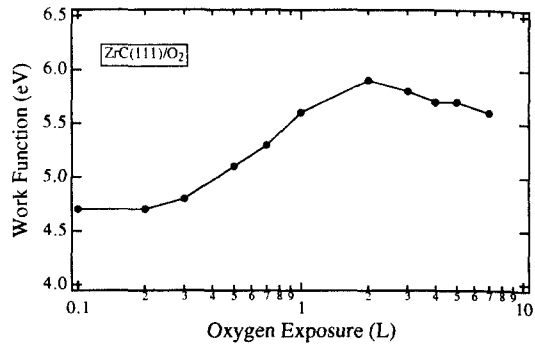


Fig. 5. Work function change of the ZrC(111) surface as a function of the oxygen exposure.

Table 1. Oxygen chemisorption behavior of the ZrC(111) surface.

EXPERIMENTS	PROPERTIES
LEED	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ / 1 \times 1$
HREELS	two loss peaks at high exposure
Work Function	positive $\Delta\phi$ change maximum value exists
Surface State*	two states little dispersion

*ARUPS experiment on clean (111) surface

한 위치의 수, μ_e 는 기체흡착으로 형성된 전하층의 쌍극자 모멘트이다. 쌍극자 모멘트 $\mu_e = qd$ 이고 전하(q)는 일정함으로 산소 노출량이 많을때 일함수가 작아짐은 흡착산소층의 높이(d)가 낮아지는 것을 의미한다. 일함수에 미치는 영향중에서 산소가 흡착되는 위치는 3-fold site로 제한되어 있으므로 σ_0 는 상수로 간주할 수 있다. 또한 HREELS 스펙트럼을 보면 1L의 노출량 부터 B-위치에 산소가 흡착되는데 반하여 일함수의 극대점은 1L보다 높은 노출량에서 나타난다. 이는 산소의 coverage에 의한 일함수 증가분이 흡착높이에 의한 일함수 감소효과를 상쇄시킨 결과라고 생각된다. $O_2/TiC(111)$ 계에 대한 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 실험에 의하면⁽²⁾ 산소는 2~3L에서 흡착이 대부분 완료되고 그 이후의 노출에 대해서는 coverage가 크게 변하지 않는다. 이와 마찬가지로 TiC(111)면

과 유사한 산소흡착 거동을 보이는 ZrC(111) 면에서도 높은 산소 노출량에서 coverage는 거의 일정한 값을 갖고 흡착높이가 일함수에 기여하는 주된 요인이 된다고 판단된다.

한편 산소흡착층의 높이만으로는 HREELS 스펙트럼에서 나타난 손실에너지를 설명하지 못한다. 왜냐하면 1×1 구조에서 흡착높이가 낮아진다면 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 구조에서보다 오히려 손실에너지가 낮아져야 하기 때문이다. 따라서 1×1 구조에서 높은 손실에너지를 가짐은 B-위치에 흡착하는 산소원자가 3-fold site의 한가운데에 놓여있지 않음을 의미한다. 일반적으로 흡착원자의 진동수는 결합수가 많아질수록 복원력의 방향이 표면 수직방향으로부터 멀어지기 때문에 감소한다. Table 2에 여러가지 고체표면에서 흡착산소의 진동수를 표시하였는데 실제로 on-top site에서 산소의 진동수는 1007cm^{-1} 이지만 bridge site에서는 741cm^{-1} , 3-fold hollow site에서는 $490\text{--}600\text{cm}^{-1}$ 로 낮아진다. ZrC(111)면에 흡착된 산소의 진동수는 516cm^{-1} (64meV)와 661cm^{-1} (82meV)로 전자는 3-fold hollow site와 일치하지만 후자는 bridge site와 3-fold site의 중간에 해당한다. 즉 B-위치에 흡착된 산소는 3-fold hollow site의 중심에 놓여있지 않고 bridge site로 치우쳐 있다.

Table 2. Frequencies of oxygen atoms adsorbed on various surfaces.

SURFACE	FREQUENCY (cm^{-1})	ADSORPTION SITE	REFERENCES
W(100)	1007	on-top	16
	741	bridge	"
	604	4-fold hollow	"
Cr(110)	605	bridge	17
Pt(111)	490	3-fold hollow	18
Ni(111)	580	"	19
Cr(100)	520	4-fold hollow	20
Cu(100)	338	"	21
Ni(100)	320	"	22,23
ZrC(111)	516	3-fold hollow	this work
	661	bridge/3-fold	"

ZrC(111)면에서 산소는 Zr-O결합을 형성하게 되는데 ZrO의 격자상수는 4.62\AA 으로 ZrC의 4.70\AA 보다 작으므로 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 구조에서 Zr원자는 산소원자를 향하여 완화된다. 따라서 1×1 구조에서 산소가 흡착될 3-fold site(B-위치)는 공간이 넓어지며, 이 때문에 산소원자는 흡착높이가 낮아지고 3-fold hollow site보다는 bridge site에 가까워진다고 생각된다.

한편 산소노출량이 증가한 후에도 A-위치가 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 구조를 유지한다면 LEED pattern도 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 구조를 나타내야 한다(흡착높이가 다른 산소가 규칙성을 갖고 배열되어 있다면 LEED에서 회절점이 나타나야 한다). 그러나 노출량이 많아질 때 LEED pattern이 1×1 구조로 바뀐다는 것은 A-위치가 무질서한 배열로 전환됨을 의미한다. 서로 흡착높이가 다른 A,B위치가 공존하나 이들의 배열에는 규칙성이 없다. 결론적으로 1L 이후의 산소흡착은 Fig. 3(b)와 같은 형태를 갖는다.

Fig. 6은 깨끗한 ZrC(111) 표면의 UPS스펙트럼이다. 측정방향은 기판의 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 및 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 방향인데 각각 표면브릴루앵 영역에서 $\bar{\Gamma}\text{--}\bar{M}$ 및 $\bar{\Gamma}\text{--}\bar{K}$ 방향에 해당한다. Fig. 6에 나타난 스펙트럼으로부터 ZrC(111)면의 표면상태 분산 관계를 Fig. 7에 표시하였다. 0.3eV와 1.1eV에서 나타나는 표면상태는 분산이 거의 없으므로 벌크 에너지상태와의 궤도혼성은 ZrC의 극성면에서 중요하지 않다³⁾. ZrC의 (111)면에는 하나의 금속원자에 대하여 dangling bond가 3개 있으므로 (001), (110)등 다른면보다 표면에너지가 높다. 표면에너지를 낮추기 위해 표면 최외층이 내측으로 완화되거나^{0,15)} 금속사이의 결합력이 높아져서²⁾ 결과적으로 표면부근에서 전자에 작용하는 포텐셜은 결정내부와 현저하게 달라진다. 따라서 두개의 표면상태는 서로 다른 전자상태를 의미하며, 이로인하여 ZrC(111)면이 두개의 산소흡착 위치를 가질수 있다고 생각된다.

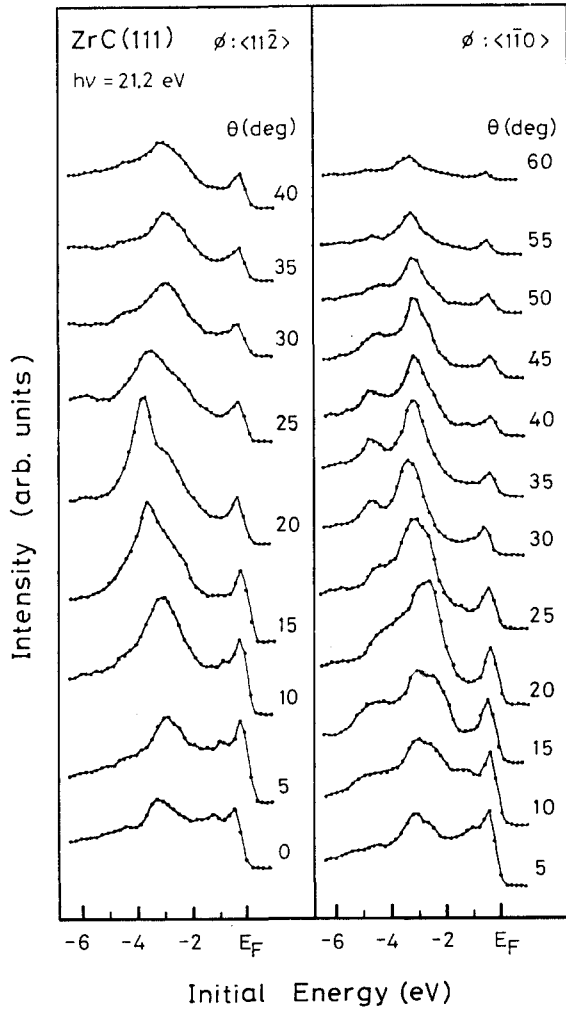


Fig. 6. Experimental angle-resolved photoelectron spectra of ZrC(111) using He I ($h\nu = 21.2\text{eV}$) radiation. The spectrum was measured at various emission angles θ along $\langle 11\bar{2} \rangle$ and $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ azimuths. The incidence angle of the radiation was 65° .

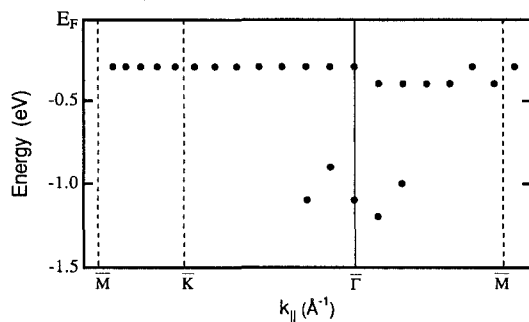


Fig. 7. Measured dispersion relationship of the surface states for ZrC(111) in the two-dimensional Brillouin zone.

4. 결 론

HREELS와 UPS를 사용하여 ZrC(111)면의 산소흡착을 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다. ZrC(111)면은 서로 다른 두개의 표면전자상태가 존재하기 때문에 두개의 산소흡착위치를 갖는다. 낮은 산소노출량에서는 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 구조로 흡착된다. 노출량이 증가하면 1×1 구조로 바뀌는데 이때 흡착되는 산소는 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 구조에서보다 흡착높이가 낮고, bridge site에 가까워진다. 또한 이미 흡착되어 있던 산소의 구조는 규칙성을 잃고 무질서한 구조로 바뀐다.

참 고 문 헌

1. C.Oshima, M.Aono, S.Zaima, Y.Shibata and S.Kawai, J.Less-Comm. Metals, 82, 69 (1981).
2. S.Zaima, Y.Shibata, H.Adachi, C.Oshima, S.Otani, M.Aono and Y.Ishizawa, Surf.Sci., 157, 380(1985).
3. A.M.Bradshaw, J.F.van der Veen, F.J. Himpsel and D.E. Eastman, Solid State Commun., 37, 37 (1980).
4. Y.Ishizawa, S.Aoki, C.Oshima and S.Otani, J.Phys. D : Appl. Phys., 22, 1763(1989).
5. G.Ertl and J.Kuppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, p.285, VCH, Weinheim, (1985).
6. E.W.Plummer and cap. Eberhardt, Adv. Chem. Phys., 49, 533(1982).
7. S.Otani, T.Tanaka and A. Hara, J.Cryst. Growth, 51, 164 (1981).
8. H. Ibach and D.L.Mills, Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, p.116, Academic Press, New York, (1982).
9. R.Soua, C.Oshima, S.Otani, Y.Ishizawa and M.Aono, Surf. Sci., 199, 154(1988).
10. M.Aono, C.Oshima, S.Zaima, S.Otani and Y.Ishizawa, Jpn. J.Appl. Phys., 20, L829 (1981).
11. P.M.Stefan, C.R. Helms, S.C.Perino and W. E.Spicer, J.Vac. Sci. Technol., 16, 577

- (1979).
12. T.Komeda, Y. Sakisaka, M.Onchi, H. Kato, S. Masuda and K.Yagi, Surf. Sci., 188, 45 (1987).
 13. J.Kuppers and G.Ertl, Surf.Sci., 77, L647 (1978).
 14. L.W.Swanson and P.R.Davis, "Work Function Measurement," p.1 in Methods of Experimental Physics, Vol. 22, Solid State Physics : Surfaces. Ed. by R.L. Park and M. G. Lagally, Academic Press, London, (1985).
 15. T.Hoshino and M.Tsukada, J. Magn. & Magn. Mater., 31-34, 901(1983).
 16. H.Froitzheim, H.Ibach and Cap.Lehwald, Phys. Rev. B14, 1362(1976).
 17. N.D. Shinn and T.E. Madey, Surf. Sci. 173, 379(1986).
 18. J.L.Gland, B.A.Sexton and G. Cap.Fisher Surf.Sci., 95, 587(1980).
 19. H.Ibach and D.Bruchmann, Phys. Rev Lett., 44, 36(1980).
 20. A.G.Baca, L.E.Klebanoff, M.A. Schulz, E. Paparazzo and D.A. Shirley, Surf. Sci., 173, 215(1986).
 21. B.A. Sexton. J.Vac.Sci. Technol., 16, 1033 (1979).
 22. T.Komeda, Y.Sakisaka, M.Onchi, H.Kato, S. Masuda and K. Yagi, Surf. Sci., 188, 32 (1987).
 23. S.Anderson, P.A.Karlsson and M.Persson, Phys. Rev. Lett., 51, 2378 (1983).