

고분해능 전자에너지손실 및 자외선광전자 분광법을 이용한 NbC(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 NbC(111) Surface Studied 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 전자에너지손실 및 자외선광전자 분광법을 사용하여 단결정 NbC(111)면의 산소흡착을 연구하였다. NbC(111) 표면에는 산소가 원자 및 분자상태로 흡착되었다. 산소원자는 3-fold hollow site에 흡착되며 진동수는 548cm^{-1} 이었다. 산소분자의 신축진동수는 968cm^{-1} 로서 기체상태인 산소분자의 진동수보다 크게 낮았으며, 산소분자의 흡착으로 일함수가 증가하였다. 이는 NbC(111) 기관으로부터 산소분자의 $2p\pi_g^*$ 궤도로 전자가 이동하였음을 보여주는 증거이다.

Abstract Oxygen adsorption on the single crystal NbC(111) surface was studied by high-resolution electron energy loss and ultraviolet photoelectron spectroscopy. On the NbC(111) surface, oxygen molecules as well as oxygen atoms were adsorbed. Oxygen atoms were located at the 3-fold hollow site of the NbC(111) surface with the frequency of 548cm^{-1} . It was found that oxygen molecules had vibrational frequency of 968cm^{-1} which was much lower than that of the free oxygen molecule. Also the work function of the NbC(111) surface has increased by adsorption of oxygen molecule. These suggest electron transfer from the NbC(111) substrate to the $2p\pi_g^*$ orbitals of the oxygen molecule.

1. 서 론

IVa족 및 Va족 전이금속 탄화물(transition metal carbides; TMC)은 다음과 같은 특이한 물성을 갖고 있어서 흥미로운 연구대상이다.¹⁾ 첫째, 경도가 높다. 둘째, 융점이 3000°C 이상으로 매우 높다. 셋째, 넓은 범위에 걸쳐서 탄소 vacancy가 존재하고 이는 기계, 전기, 자기, 초전도 물성에 영향을 미친다. 넷째, 화학적으로 안정하다. 다섯째, 전기, 자기, 광학특성에 있어서 전형적인 금속특성을 나타낸다. 여섯째, 공유결합과 함께 금속결합, 이온결합이 존재한다.

최근에는 TMC의 표면물성을 이용한 연구가 활발한데 특히 전기와 열의 양도체이고 일

함수가 $3\sim 4\text{eV}$ 로 비교적 낮기 때문에 전계전자 방사재료(field electron emitter)로 유망하다.²⁾ 이 경우에 표면 연구의 중요성은 첫째, 전자방출 현상이 계면현상이고 둘째, 표면의 처리조건에 의하여 전류 안정화와 방출전류의 극대화가 이루어진다는데 있다.³⁾ NaCl구조인 TMC<111>tip 선단에는 (111)면과 (001)면이 나타나는데, (001)면은 금속과 탄소원자가 같은수로 배열된 중성면으로 산소와 같이 화학활동도가 높은 기체도 흡착하기 어려운 반면에⁴⁾ (111)면은 금속만으로 이루어진 극성면으로^{5, 6)} 기체가 쉽게 흡착된다. 따라서 TMC(111)면의 표면물성이 <111>tip의 전류방출 특성을 좌우하게 되며 (111)면의 기체흡착 연구가 중요하다.

TMC(111)면의 산소흡착에 대한 연구는 IVa-TMC에 속하는 TiC(111)과 ZrC(111)에 대하여 이루어진 바 있다.^{7, 8)} IVa-TMC(111)면에는 산소가 원자상태로 흡착되고 2개의 흡착 위치를 갖는다. 그러나 Va-TMC(111)면의 산소흡착에 대한 보고는 아직 없으므로 본 논문에서는 NbC(111) 면을 선택하여 고분해능 전자에너지손실 분광법(High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy; HREELS)과 자외선광전자 분광법(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy; UPS)을 사용하여 산소의 흡착 상태를 연구하였다. HREELS는 수~수십 eV의 전자선을 입사원으로 하여 표면에서 반사되어 나오는 전자선의 에너지 손실을 측정하는 방법으로서 표면포논, 흡착기체의 진동수, 흡착위치, 기관과 흡착물 또는 흡착물의 결합에너지 등을 검출할 수 있다.⁹⁾ UPS는 자외선 광을 조사시킬 때 시편에서 방출되는 광전자의 운동에너지를 측정하는 방법으로 금속이나 반도체의 표면상태, 기체의 흡착으로 인한 가전자대의 변화 등을 연구할 수 있다.¹⁰⁾ NbC(111)면에는 IVa-TMC(111)과는 달리 산소원자의 흡착위치는 하나이며 산소원자와 함께 산소분자가 흡착되는 현상을 발견하였으며 이를 본 논문에서 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 NbC 시편은 부유대응용법¹¹⁾(zone-leveling floating-zone)으로 육성된 단결정으로부터 얻었다. 방전가공법으로 직경 8mm, 두께 1mm의 크기로 절단한 후 거울면연마 하였다. 시편을 진공조에 장착한 후 배기계로 로타리펌프 및 확산펌프, Ti-승화펌프를 사용하여 2×10^{-10} Torr의 진공도를 이루었다. 시편을 초고진공하에서 1500°C의 온도로 순간가열(flash heating)함으로써 시편 표면을 깨끗이 하였다. 표면의 불순물과 결정구조는 AES(Auger Electron Spectroscopy)와 LEED(Low Energy Electron Diffraction)로 확인 하였다. 흡착에 사용한 산소의 순도는 99.999%이었다.

HREELS의 분해능은 10^{-10} A의 시편전류에서 7.0meV이었다. 모든 스펙트럼은 specular 방향에서 10분간 측정하여 얻어졌다. UPS의

자외선광원으로는 He가스를 방전시킬때 발생하는 방사광 중에서 He I($h\nu=21.2\text{eV}$)을 이용하였다. 광원은 비편향광이고 입사각도는 표면수직방향에서 65° 이었다. Spherical sector type인 에너지분석기의 분해능은 0.2eV이었다. 시편의 일함수는 UPS 스펙트럼에서 2차 전자의 threshold로부터 결정하였다. HREELS와 UPS 측정은 모두 상온에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

NbC(111)면의 산소 노출량에 따른 HREELS 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 산소가 흡착되면서 68meV와 120meV에서 손실

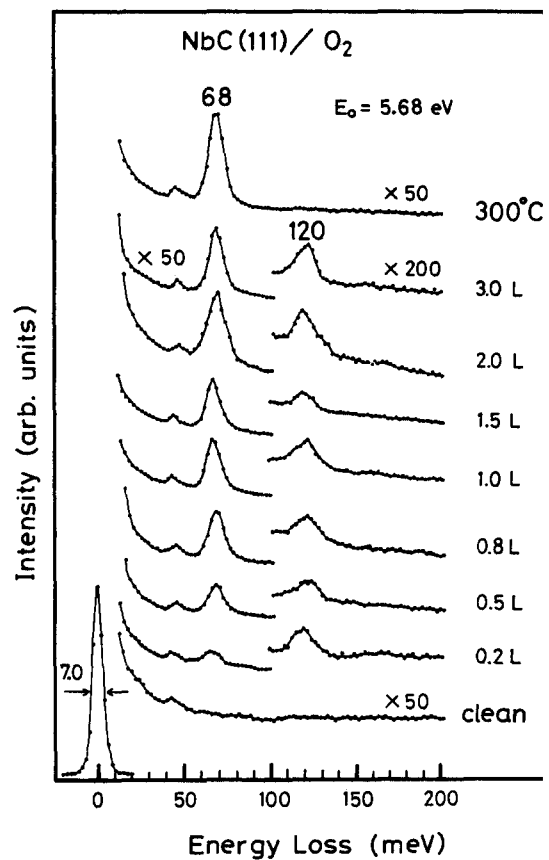


Fig. 1. HREELS spectra in the specular mode of the NbC(111) surface for various oxygen exposure. The topmost one is the spectrum of 31 (1langmuir = 1×10^{-6} Torr · sec) oxygen adsorbed surface after heated at 300°C for 10 seconds. All spectra were measured at room temperature.

신호가 나타나고 있다. Table 1에는 ZrC(111)면 또는 여러가지 금속면의 3-fold hollow site에 흡착된 산소원자의 진동수를 표시하였는데 Fig. 1에 나타난 2개의 손실신호 중에서 68meV(548cm⁻¹)의 손실신호는 3-fold hollow site에 흡착된 산소원자의 진동수 범위에 해당된다. 따라서 NbC(111)면의 3-fold hollow site에는 산소가 원자상태로 흡착되어 있음을 알 수 있다. 또한 LEED pattern은 전 노출량에 걸쳐서 1×1구조를 보이므로 Va-TMC에 속하는 NbC(111) 표면은 산소원자에 대하여 하나의 흡착 위치만 제공한다. 이에 비하여 IVa-TMC에 속하는 TiC(111)과 ZrC(111)면은 2개의 산소원자의 흡착위치를 갖는다고 알려져 있다.^{7, 8)} 산소원자의 탈착 온도, 즉 68meV의 peak가 사라지는 온도는 1500°C로 매우 높았다.

Table 1. Vibrational frequencies of oxygen atoms adsorbed on 3-fold hollow site of various surfaces.

SURFACE	FREQUENCY (cm ⁻¹)	ADSORPTION SITE	REFERENCES
Pt(111)	490	3-fold hollow	18
Ni(111)	580	"	22
ZrC(111)	516	"	8
NbC(111)	548	"	this work

한편 120meV(968cm⁻¹)의 손실에너지는 3-fold hollow site에 흡착된 산소 원자에 의한 손실에너지 범위보다 상당히 높은 값이다. 특히 기판의 온도를 300°C 정도로 약간 올리면 120meV의 신호는 쉽게 사라지므로 기판과의 결합력은 매우 약한 상태이다. 그러므로 120meV의 손실 peak는 분자상태로 흡착된 산소에 의한 신호라고 판단된다. Fig. 1에서 산소 노출량이 증가함에 따라 흡착 산소원자에 의한 손실신호의 강도는 증가하는 반면에 산소분자의 신호는 노출 초기에 나타나서 그 이후의 노출량에 대해서는 거의 강도 변화가 없다. 따라서 산소원자의 흡착량은 노출량이 많아짐에 따라 증가하고 있는 반면에 산소분자는 노출 초기에 흡착이 완료됨을 알 수 있다.

NbC(111)면에 흡착된 산소분자와 여러가지 금속에 흡착된 산소 분자의 HREELS에

Table 2. Vibrational frequencies of adsorbed oxygen molecules on various metals and NbC(111) surfaces.

SURFACE	ν_{0-0} (cm ⁻¹)	REFERENCES
Ag(110)	640	16
	629	23
Pt(111)	870	18, 24
	875, 700	14
Pt(321)	885	25
Cr(110)	1020	13
Pd(100)	726	15
NbC(111)	968	this work

체 상태의 산소분자는 결합차수에 따라 O-O 진동수가 직선적으로 변함이 실험적으로 알려져 있는데 O₂⁺, O₂, O₂⁻, O₂²⁻의 진동수¹²⁾를 Fig. 2에 나타내었다. O₂/NbC(111)계와 O₂/Cr(110)¹³⁾, O₂/Pt(111)¹⁴⁾, O₂/Pd(100)¹⁵⁾, O₂/Ag(110)¹⁶⁾ 계에서 흡착된 산소분자의 진동수를 함께 표시하였다. 본 연구의 경우 흡착된 산소분자의 결합차수는 약 1.2로서 기상 분자의 2.0에 비하여 크게 작아졌다. 즉 산소분자는 NbC(111) 표면에 흡착함으로써 O-O 결합력이 약화 되었는데 이러한 결과는 기판으로부터 산소분자로의 전하이동으로 설명된다.

산소분자의 기저상태에서 전자구조는 다음과 같이 표시된다.¹⁷⁾

$$O_2(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u^*)^2(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u^*)^2(2p\sigma_g)^2(2p\pi_u)^4(2p\pi_g^*)^1(2p\pi_g^*)^1$$

반결합 2p π_g 궤도는 축퇴 되어 있으므로 2개의 전자는 Hund의 법칙에 의해 서로 평행한 스핀을 갖는다. 반결합 2p π_g 궤도의 전자는 결합 2p π_u 궤도의 전자를 상쇄하여 산소분자의 결합에 기여하는 전자는 4개, 즉 결합차수는 2가 된다. 중성 산소분자에 전자가 더해지면 superoxo(O₂⁻) 또는 peroxo(O₂²⁻) species를 형성하는데, 전자는 비어 있는 2p π_g^* 궤도에 들어가서 결합 2p π_u 궤도에 의한 결합력을 상쇄시켜 신축 진동수 및 결합차수가 낮아지게 된다.

금속과 결합한 산소분자는 Fig. 3과 Table 3에서 보는것 처럼 O-O신축 진동수에 의하여

흡착구조를 구분할 수 있다. NbC(111)면에 흡착된 산소분자에 결합차수는 1.2이고 진동수는 968cm^{-1} 로서 peroxo species(O_2^{2-})에 가

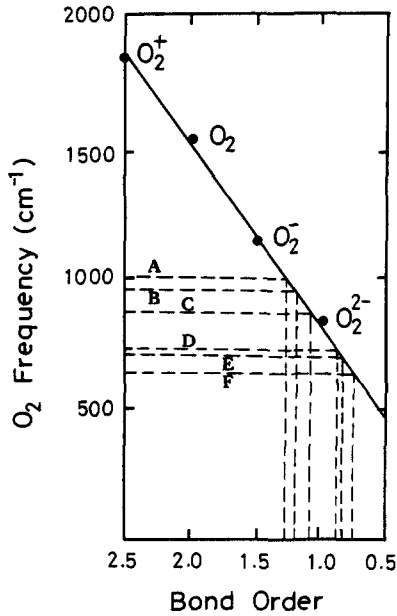


Fig. 2. Plot of measured O_2 frequency versus formal bond order for di-oxygen species¹²⁾ (solid circles) and molecular oxygen adsorbed on A ; Cr(110)¹³⁾, B ; NbC(111)(this work), C ; Pt(111)¹⁴⁾ [chelating], D ; Pd(100)¹⁵⁾, E ; Pt(111)¹⁴⁾ [bridging] and F ; Ag(110)¹⁶⁾ surfaces (dashed lines).

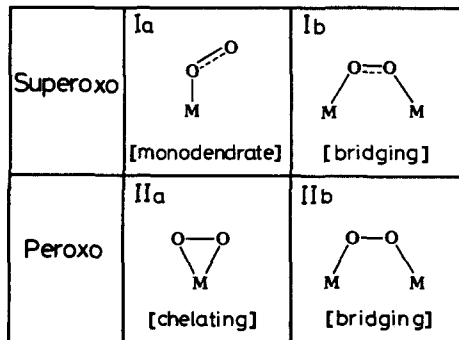


Fig. 3. Principal types of presently known metal-dioxygen geometries. Bond orders : — means single bond and --- means half bond.

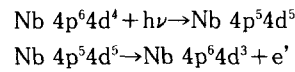
깝다. 따라서 흡착구조는 chelating 또는 bridging 구조일 것으로 예상되는데 이들 구조는 O-O 분자축이 표면에 평행하지만 분자

가 진동할 때 기관과의 전자 교환에 의하여 O-O 신축 모드가 dipole activity를 가질수 있어서¹⁸⁾ HREELS로 검출이 가능하다. Pt(111)면에 흡착된 peroxo형 산소분자의 경우¹⁴⁾ bridging 구조는 700cm^{-1} 로 비교적 낮은 진동수를 갖는 반면에 chelating 구조의 진동수는 875cm^{-1} 로서 bridging 구조보다 높은 값이다. 또한 Nb 금속의 dioxygen complex는 chelating구조를 갖는다고 알려져 있으므로¹⁹⁾ $\text{O}_2/\text{NbC}(111)$ 계에서 산소분자는 peroxo형 chelating구조로 흡착되어 있다고 생각된다.

Table 3. Di-oxygen vibrational frequencies in metal complexes(from Ref. 12).

STRUCTURE	FREQUENCIES(cm^{-1})
Ia	1130~1195
Ib	1075~1122
IIa	800~932
IIb	790~884

Fig. 4는 산소 노출량에 대한 NbC(111)면의 UPS스펙트럼이다. 깨끗한 NbC(111)표면에서 페르미 준위 바로 아래에 있는 피크는 큰 강도를 갖고 있고 산소가 흡착된 후에도 소멸하지 않는다. 이는 Nb금속에서 방출된 Fano type resonance신호라고 여겨진다.^{20,21)} NbC에서 광여기에 의한 resonance과정은 다음과 같다.



이는 Nb 금속으로부터 발생하는 것이기 때문에 표면상태에 의한 전자방출과는 달리 표면조건에 민감하지 않다. Fig. 4를 보면 노출량이 증가함에 따라 페르미 에너지를 기준으로 9.6eV 와 6.2eV 의 결합에너지를 갖는 광전자 신호가 나타난다. 이들 값에 일함수를 보정하여 진공준위에 대하여 표기하면 각각 15.6eV 와 12.2eV 로 된다. 전자와 후자를 각각 산소분자의 $2p\pi_u$ ($E_B^V=16.7\text{eV}$)와 $2p\pi_g^*$ ($E_B^V=12.3\text{eV}$)궤도에서 방출된 광전자에 의한 신호로 보면 흡착으로 인한 에너지 이동은 $+1.1\text{eV}$ 와 $+0.1\text{eV}$ 이다. 결합에너지가 작아졌으므로 NbC(111) 기관으로부터 산소분자로 전하가 이동하였음을 보여준다. 또한 이동한 에너

지크기는 서로 일치하지 않으므로 산소분자의 흡착상태는 화학흡착으로 보여진다.

Fig. 4로부터 구한 일함수를 Fig. 5에 표시 하였다. 산소 노출량에 따른 일함수 변화는 $O_2/ZrC(111)$ 계에서는 2L(1 langmuir = 1×10^{-6} Torr · sec)의 노출량까지는 일함수가 증가하다가 그 이상 노출량이 증가하면 오히려 감소하는 경향을 보이는 반면에⁸⁾ $O_2/NbC(111)$ 계에서는 낮은 노출 영역과 1L 이상의 노출 영역에서 step과 같은 변화를 보이고 있다. HREELS 스펙트럼에서 알 수 있듯이 산소분자는 노출 초기에 포화흡착되므로 초기의 일함수 증가분은 흡착 산소 분자에 의한 것이다. 산소분자에 의한 일함수 변화는 (+) 값

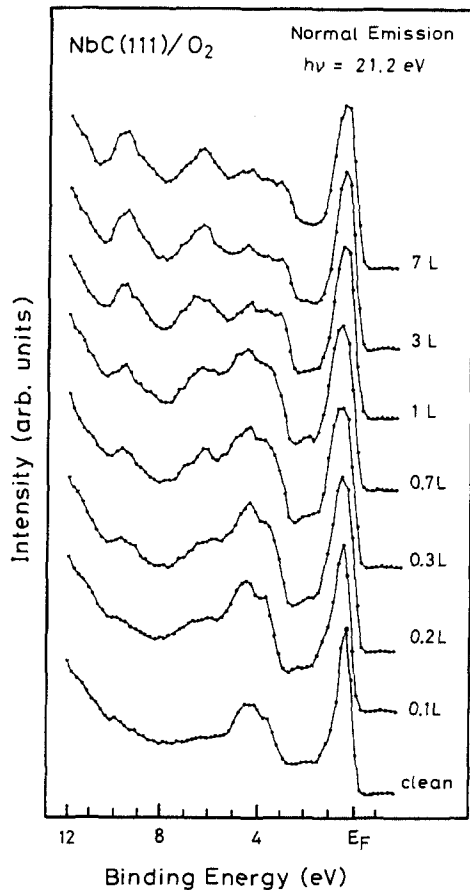


Fig. 4. Normal photoemission spectra of the NbC(111) surface as a function of oxygen exposure at room temperature. The incidence angle of the He I radiation is 65° .

인데 이는 기판으로부터 산소분자로 전자가 이동하였음을 보여주는 또 하나의 증거이다. 이같은 일함수의 증가는 $O_2/Pt(111)$ 계¹⁸⁾에서도 관찰된 바 있다. 또한 높은 산소 노출영역에서 일함수는 극대점을 보이지 않고 일정한 값을 갖는데 이는 2개의 흡착위치를 갖는 ZrC(111)면과는 달리 NbC(111)면에는 산소의 흡착위치가 하나이어서 흡착위치의 변동에 따른 일함수의 변화가 없기 때문이다.

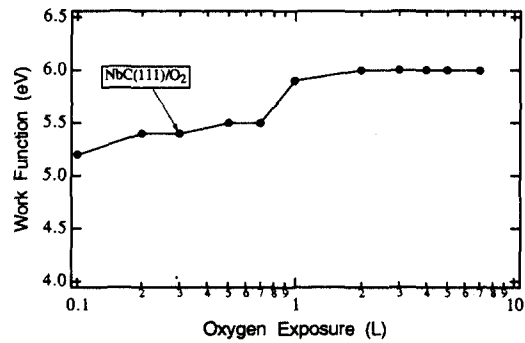


Fig. 5. Work function change of the NbC(111) surface as a function of the oxygen exposure.

4. 결 론

HREELS와 UPS를 사용하여 NbC(111)면의 산소흡착 특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

NbC(111)면에는 산소가 원자상태로 흡착되는 동시에 분자상태로도 흡착되었다. HREELS 스펙트럼 으로부터 산소원자는 548cm^{-1} 의 진동수를 갖고 3-fold hollow site에 흡착되었음을 알았다. 산소분자는 968cm^{-1} 의 신축진동수를 갖는데 이는 기체상태인 산소분자의 진동수보다 크게 낮은 값이며 결합차수는 1.2이었다. 또한 산소분자의 흡착으로 UPS스펙트럼에서 구한 일함수가 증가하였다. 이와 같은 신축진동수 및 일함수의 변화는 기판으로부터 산소분자의 $2p\pi_g^*$ 궤도로 전자가 이동하였음을 보여주는 결과이다.

참 고 문 헌

1. L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1977.

2. Y. Ishizawa, M. Koizumi, C. Oshima and S. Otani, *J. de Physique*, 48, C6-9 (1987).
3. H. Adachi, K. Fujii, S. Zaima, Y. Shibata, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa, *Appl. Phys. Lett.*, 43, 702(1983).
4. C. Oshima, M. Aono, S. Zaima, Y. Shibata and S. Kawai, *J. Less-Comm. Metals*, 82, 69(1981).
5. M. Aono, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B2, 374(1984).
6. C. Oshima, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa, *Solid State Commun.*, 48, 911 (1983).
7. R. Souda, C. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa and M. Aono, *Surf. Sci.*, 199, 154(1988).
8. Y. Hwang, S. J. Park, T. Aizawa, W. Hayami, S. Otani and Y. Ishizawa, *Kor. J. Mater. Res.*, 1, 184(1991).
9. H. Ibach and D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, p. 116, Academic Press, New York, 1982.
10. E. W. Plummer and W. Eberhardt, *Adv. Chem. Phys.*, 49, 533(1982).
11. S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, *J. Cryst. Growth*, 62, 211(1983).
12. R. D. Jones, D. A. Summerville and F. Basolo, *Chem. Rev.*, 79, 139(1979).
13. N. D. Shin and T. E. Madey, *Surf. Sci.*, 176, 635(1986).
14. H. Steininger, S. Lehwald and H. Ibach, *Surf. Sci.*, 123, 1(1982).
15. C. Nyberg and C. G. Tengstal, *Surf. Sci.*, 126, 163(1983).
16. B. A. Sexton and R. J. Madix, *Chem. Phys. Lett.*, 76, 294(1980).
17. J. A. Vallentine, *Chem. Rev.*, 73, 235 (1973).
18. J. L. Gland, B. A. Sexton and G. B. Fisher, *Surf. Sci.*, 95, 587(1980).
19. L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, 9, 175(1976).
20. K. Edamoto, Y. Abe, T. Ikeda, N. Ito, E. Miyazaki, H. Kato and S. Otani, *Surf. Sci.*, 237, 241(1990).
21. K. Edamoto, S. Maehama, E. Miyazaki and H. Kato, *Phys. Rev.*, B39, 7461(1989).
22. H. Ibach and D. Bruchmann, *Phys. Rev. Lett.*, 44, 36(1980).
23. C. Backx, C. P. M. de Groot and P. Biloen, *Surf. Sci.*, 104, 300(1981).
24. G. B. Fisher, B. A. Sexton and J. L. Gland, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17, 144 (1980).
25. M. R. McClellan, F. R. McFeely and J. L. Gland, *Surf. Sci.*, 123, 188(1983).