

산화이연 단결정 면에서 일산화탄소의 산화반응에 대한 연구

全 鎮 · 韓鍾洙*

全南大學校 自然科學大學 化學科

(1992. 9. 8 접수)

A Study of Carbon Monoxide Oxidation on ZnO Single Crystal Surface

Jin Jun and Chong Soo Han*

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received September 8, 1992)

요 약. 산화이연 단결정(1010) 면에서 나타나는 일산화탄소의 산화반응에 대한 특성을 298~573 K의 온도범위에서 두 결정면 사이의 축전용량변화를 추적함으로써 얻어진 절연층의 깊이 변화와 전도도 변화를 동시에 관찰하여 조사하였다. 흡착산소종이 없는 시료에 CO를 주입시켰을 때 373 K 이하에서는 절연층의 깊이가 증가되었고, 473 K 이상에서는 감소되었으나 그 변화는 100 Å 이내로 적게 나타났다. 그러나 산소가 미리 흡착된 시료에 CO를 주입시켰을 때 실온에서는 절연층의 깊이와 전도도의 변화가 거의 없었으며, 373 K에서는 절연층의 깊이가 약간 증가되고 전도도는 감소하였다. 또한 473 K 이상의 온도에서는 절연층의 깊이가 크게 감소하였으며 전도도는 증가되었다. 이들 결과와 각 온도에서 존재하는 흡착산소종의 형태를 연관시켜 CO의 산화반응에 대한 반응성과 반응경로를 제시하였다.

ABSTRACT. The properties of oxidation reactions of carbon monoxide on ZnO (1010) were studied at the temperature range of 298~573 K by measuring the capacitance and conductance in the insulating layer of two contacting crystal faces which vary with ZnO-gas interaction mechanisms. Exposure of the sample to CO resulted in an increase in the layer depth at 298~373 K, while it decreased above 473 K. But the variation of the layer depth was very small in all measurements. When CO was admitted to the sample previously treated with O₂ at the same temperature, we observed the different features compared with the case of CO adsorption. From these results we discussed the mechanisms of CO oxidation in connection with the adsorbed oxygen species at each temperature.

서 론

산화이연은 에틸렌의 수소화 반응, 일산화탄소의 산화반응 그리고 메탄올의 합성반응 등에서 활성적이고 중요한 금속산화물 촉매로 알려져 있으며 특히 일산화탄소에 대한 연구는 환경오염과 에너지 대체 문제 때문에 많은 연구가 되어오고 있다¹⁻⁵.

산화이연에서 일산화탄소의 산화반응은 흡착산소종의 형태에 따라 그 경로가 달라지는 것으로 나타나고 있으며, 전기적인 방법과 EPR 분광법 등에

의해 확인된 산소종은 O₂⁻, O⁻, O, O₃⁻ 등의 형태가 보고되고 있고⁶⁻⁸, 산화반응에 대한 각 형태들의 반응성들이 서로 다르게 나타나고 있으나 가장 활성적인 종은 O⁻ 형태로 알려지고 있다^{9,10}.

일반적으로 산화이연 표면에 기체가 흡착되는 과정은 상호간의 에너지 준위에 따라 흡착종에서 표면으로 혹은 그 역으로 전하가 전달되면서 시작된다고 할 수 있으며 그 형태에 따라 표면에서 고갈층(depletion layer)이나 축적층(accumulation layer)이

전개되어진다. 화학흡착과정에서 형성되는 이층 층(layer)에 대한 특성은 표면장벽의 전위, 표면운송자의 농도 그리고 표면상태의 밀도 등에 의해 결정지어지기 때문에 주로 표면전기전도도 측정¹¹이나 일함수 측정¹² 그리고 접촉전위차 측정¹³ 등의 전기적인 방법 등을 이용하여 그에 대한 정보를 얻을 수 있다. 물리적으로 반도체에서 고갈층(depletion layer)은 내부(bulk)에 비해 전하의 농도가 매우 낮기 때문에 두 개의 산화이온 단결정을 포개 틈 사이에서 흡착이 일어났을 경우에는 평행판 축전기와 같은 특성이 나타나게 된다. 본 실험에서는 이와 같은 성질을 이용하여 산화이온에 산소가 흡착될 때 나타나는 공간전하영역의 특성에 대해 보고한 바 있다¹⁶. 같은 관점에서, 어떤 상태의 흡착 산소종이 일산화탄소와 반응하게 되면 그 층의 깊이에 변화가 있을 것이라는 것을 예상할 수 있게 된다.

본 연구에서는 이미 보고된 축전용량 측정법을 응용하여 흡착시 나타나는 변화들을 더욱 빠르고 정확하게 추적할 수 있도록 개인용 컴퓨터를 주축으로 하여 그 장치를 새롭게 개선하여 일산화탄소의 산화반응시 나타나는 절연층의 깊이 변화를 반응 온도에서 직접 확인하였고, 같은 조건에서 전도도 변화를 관찰하기 위하여 시료에 걸어준 전압에 따른 전류변화를 추적하여 보았다. 또한 이들 결과와 이미 보고된 EPR 분광법에 의한 흡착산소종에 대한 결과¹⁵를 연관시켜 산화반응에 관여하는 산소종의 반응성과 반응경로에 대해 알아보았다.

이 론

표면 전하층은 1차원으로 취급할 수 있으며 이 층층에서의 potential은 poisson 방정식에 따른다²³.

$$d^2\phi/dx^2 = -\rho/\kappa\epsilon_0 \quad (1)$$

n 형 반도체의 단위 체적당 N_d 개의 bulk donor 원자와 N_a 개의 bulk acceptor 원자를 가지고 있고 이들 두 원자가 완전히 이온화된다면 bulk conduction band와 bulk valence band에는 각각 n_b 개의 electron과 p_b 개의 hole이 생길 것이고 bulk는 전기적으로 중성이므로 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$N_d + p_b = N_a + n_b \quad (2)$$

SAMPLE MODEL

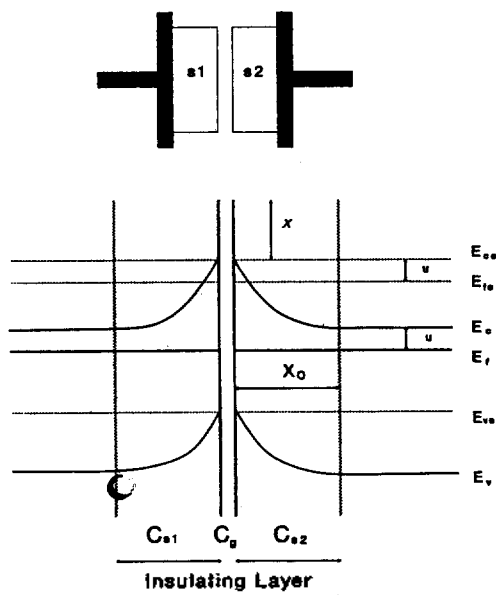


Fig. 1. Schematic diagram of sample assembly and band model illustrating the formation of the space charge region (x_0) in an n -type semiconductor by the adsorption of an acceptor. s_1 , s_2 represents the crystal 1 and 2, respectively. χ is the electron affinity of the conduction band and E_v , E_c , and E_f are Fermi energy, energy of valence band edge and energy of conduction band edge, respectively. Subscript zero show the model before charge is transferred to the surface.

n 형 반도체에서는 p_b 가 거의 0에 가까우므로 bulk conduction band에는 $N_d - N_a$ 개의 전자들을 갖게 된다.

만일 전자들을 교환할 수 있는 어떤 기체분자의 trap(E_t)이 반도체 표면에 있다면 기체 분자의 흡착 농도가 N_s 일 때 표면으로부터의 깊이 x_0 내에 있는 전자들을 가져감으로서 공간전하영역을 형성하게 된다 (Fig. 1).

따라서 표면으로부터 깊이 x_0 에 따른 전하 밀도는 다음과 같이 된다.

$$\rho = e(N_d - N_a) \quad (x < x_0) \quad (3)$$

$$\rho = 0 \quad (x > x_0) \quad (4)$$

어떤 공간내에 ρ 라는 체적밀도의 전하가 존재할 때 potential ϕ 는 poisson 방정식에 따르므로 (3)식과

(1)식으로부터 (5)식을 얻을 수 있고,

$$d\phi/dx = \{e(N_d - N_a)/\kappa\epsilon_0\} \cdot (x_0 - x) \quad (5)$$

반도체에서는 band bending의 함수 V 를 정의하는 것이 유용하므로 (5)식은 다음과 같이 표현된다.

$$V = \phi_b - \phi \quad (\phi_b : \text{bulk에서의 potential}) \quad (6)$$

$$V = \phi_b - \phi = \{e(N_d - N_a)/2\kappa\epsilon_0\} \cdot (x - x_0)^2 \quad (7)$$

n 형 반도체 표면에 electron acceptor 형의 분자 종이 흡착되면 반도체 내부에 비해 표면에 가까운 수직 전자의 potential energy(eV)가 높아진다. Fermi 준위를 기준으로 한 band model을 생각해 보면 Fig. 1에서처럼 conduction band나 valence band가 위쪽으로 구부러지는 고갈층(depletion layer)이 형성된다. 따라서 반도체 단위 표면적당 N_s 개의 전자가 포획되었다면 이 전자는 거리 x_0 에서 온 것이므로 흡착에 관여된 전자의 갯수는 다음과 같이 주어진다.

$$N_s = -(N_d - N_a) \cdot x_0 \quad (8)$$

또한 전자에 대한 위치에너지는 표면에서 $V = V_s$, $x = 0$ 이므로 다음과 같이 주어지게 된다.

$$V_s = e(N_d - N_a)x_0^2/2\kappa\epsilon_0 \quad (9)$$

실 험

축전용량 및 전기전도도 측정장치. 같은 결정면을 갖는 두 개의 ZnO 결정을 서로 마주보게 하여 두고 그 사이로 기체분자를 흡착시켰을 때 얻어지는 전체의 축전용량 C_t 는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$1/C_t = 1/C_{s1} + 1/C_s + 1/C_{s2} \quad (10)$$

여기서 C_{s1} 과 C_{s2} 는 각각 결정 1과 결정 2로부터 전개되어지는 공간전하영역, 즉 절연층에 의한 capacitance이고, C_s 는 두 결정면들 사이의 거리에 의한 축전용량으로 $\epsilon_0 \cdot A/d$ 의 값을 가지며, 현재의 system으로는 그 거리를 조절할 수는 없으나 전처리한 후 기체를 주입하기 전에 나타나는 초기값을 기준으로 하였다. 따라서 결정 i 에서 층의 깊이 d_i 는 다음과 같은 관계식으로부터 쉽게 구할 수 있게 된다.

$$C_{si} = \kappa \cdot \epsilon_0 \cdot A/d_i \quad (11)$$

여기서 κ 는 산화이연의 유전상수로서 8의 값을 갖게 되며, ϵ_0 는 자유공간의 유전율 8.854×10^{-12} F/m이고, A 는 시료의 단면적으로 1.2×10^{-5} m²의 값을 갖게 된다. 초기상태에서 측정된 C_t 로부터 나타난 두 결정 사이의 거리는 100~120 Å로 나타났으며 시료를 새로이 지지시킬 때마다 약간씩의 차이는 있었으나 일련의 실험을 마칠 때까지 한번 지지시킨 상태를 그대로 두고 측정하였기 때문에 일련의 실험과정에서는 좋은 재현성을 얻을 수 있었다. 따라서 실제 측정된 절연층의 깊이에는 이 거리가 포함된 것이며 그 관계식은 다음과 같다.

$$C_t = \kappa \cdot \epsilon_0 \cdot A/2d \quad (2)$$

축전용량 측정장치는 크게 function generator, lock-in amplifier 그리고 ADC, DAC interface가 설치된 personal computer로 나뉜다. 원리적으로 시료의 임피던스에 의한 전압강하와 표준저항 R_s , 표준축전기 C_s 에 의한 전압강하의 합을 lock-in amplifier가 검출하도록 하고 lock-in amplifier의 X 와 Y 성분이 각각 0이 되도록 표준저항과 표준축전기에 가해주는 교류전압을 조정하도록 program을 작성하였다.

X 와 Y 성분이 모두 0일 때는 다음과 같은 관계를 갖는다¹⁷.

$$V_s \cos \omega t / Z(R) = V_s \cos \omega t / Z(R_s) \quad (13)$$

$$V_s \cos \omega t / Z(C) = V_s \cos \omega t / Z(C_s) \quad (14)$$

따라서 시료의 저항 R 과 축전용량 C 는 각각 $V_s R_s / V_s$ 와 $V_s C_s / V_s$ 가 되며, 측정 감도는 R_s , C_s , ω 를 조절하여 증감할 수 있게 하였다.

Fig. 2에 실험장치에 대한 개략도를 나타내었다. 본 실험에서 사용한 ADC, DAC는 8 channel 12 bit converter를 이용하였고, 그 분해능은 0.00244 V이며 conversion time은 25 microseconds(35 microseconds max) 이었다. 또한 실험에 이용된 주파수는 400 Hz 0.5 V_{pp} sine wave를 사용하였고, 5 V_{pp}까지는 capacitance에 큰 변화를 관찰할 수 없었다. 하나의 결과를 얻는데 소요되는 시간은 3.2 s 정도가 걸렸으며 이는 ADC, DAC, lock-in amp. 등에서 변환되는 시간들과 0이 되는 X 와 Y 성분의 값을 찾고 평균하는데 걸리는 시간 등을 충분히 고려한 시간이다.

전도도측정장치는 -10 V 에서부터 10 V 까지의 범위와 -0.62 V 에서 0.62 V 까지의 두 전압 범위에서, 연결된 DAC 분해능의 10배의 전압간격 차이로 시료에 걸리는 전압을 계속해서 변화시켜 주면서 각각의 전압에 대해 나타난 전류를 ADC에서 읽어들이도록 함으로써 특정 전압에서 나타나는 전류 변화를 관찰할 수 있도록 하였다. 여기서 얻은 결과는 각 전압 범위에서 500번씩 scan한 후 평균한 값이다.

실험방법. 실험에 사용된 시료 및 장치 그리고 시료의 전처리 과정 등은 이미 보고된 논문¹⁶에서와 같은 방법으로 하였으며 산화반응의 순서는 각 온도에서 (1) 초기상태에 대한 전류측정으로 $\pm 10\text{ V}$ 범위에서 전류측정, $\pm 0.62\text{ V}$ 범위에서 전류측정 (2) 약 10 Pa 의 산소를 주입하면서 축전용량을 측정, 이어서 $\pm 10\text{ V}$ 범위에서 전류측정, $\pm 0.62\text{ V}$ 범위에서 전류측정 (3) 10분간 배기시킨 후 $\pm 10\text{ V}$ 범위에서 전류측정, $\pm 0.62\text{ V}$ 범위에서 전류측정 (4) 약 200 Pa 의 일산화탄소를 주입하면서 축전용량 측정, 이어서 $\pm 10\text{ V}$ 범위에서 전류측정, $\pm 0.62\text{ V}$ 범위에서 전류측정 (5) 배기시키면서 축전용량측정,

이어서 $\pm 10\text{ V}$ 범위에서 전류측정, $\pm 0.62\text{ V}$ 범위에서 전류측정, 이와같은 순서로 하여 층의 깊이 변화와 전도도변화를 동시에 관찰할 수 있도록 하였다.

결과 및 고찰

흡착산소종이 없을 경우 산화아연과 일산화탄소의 상호작용에 의해 나타나는 절연층의 깊이 변화를 살펴보기 위해 일산화탄소의 압력에 따른 절연층의 변화를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 측정방법은 298, 373, 473 그리고 573 K의 온도에서 일정압력의 일산화탄소를 주입시킨 후 5~6분 유지시킨 다음 압력을 증가시켜가는 방법으로 하였으며 시료의 전처리는 이미 보고된 방법에서와 같이 하였다. 373 K 이하의 온도에서는 일산화탄소의 압력이 증가됨에 따라 절연층의 깊이가 증가되었으며 473 K 이상부터는 감소되었다. 모든 측정온도 범위에서 주입된 기체를 배기하였을 때 그 깊이가 약간씩 변화되었으나 원래의 값과 완전히 같게는 되지 않았다. 그리고 절연층의 변화폭이 100 \AA 이내로 산소와의 상호작용에서 나타난 변화보다 현저히 낮게 나타났

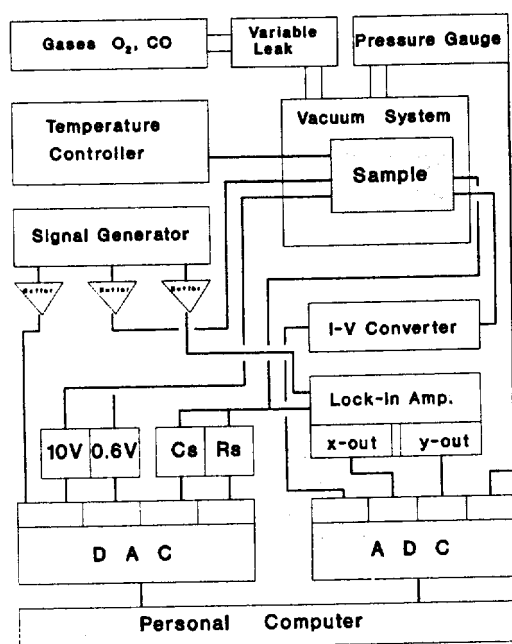


Fig. 2. Schematic diagram of experimental setup to measure the capacitance and conductance of two contacting ZnO (1010).

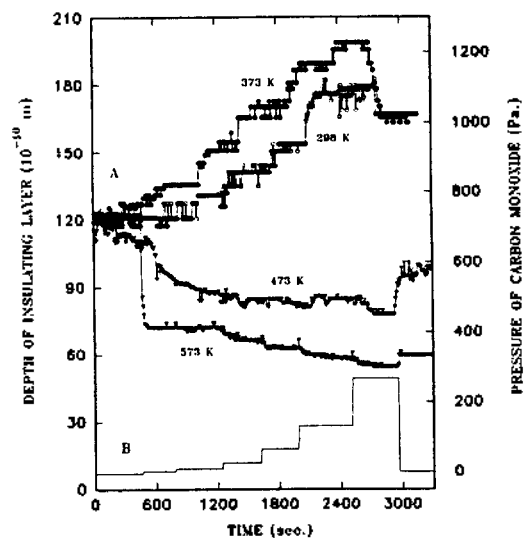


Fig. 3. Variation of the apparent depth of the insulating layer (depletion layer) of ZnO (1010) depend on the pressure of carbon monoxide at 298, 373, 473 and 573 K. A: depth of the insulating layer at each temperature, B: pressure of CO.

다. 이는 산화이온에 CO의 결합형태를 에너지준위 관점에서 볼 때 CO의 5 σ 전자가 Zn²⁺의 4s와 4p 준위로 전자를 주는 형태로 설명되고 있으며, Zn 이온의 d 전자로부터 CO의 2 π^* 분자궤도로의 π -back donation에 의한 결합은 관여하지 않는 것으로 보고되고 있다^{18,19}. 따라서 산화이온-일산화탄소 계에서의 전자 수수 상호작용이 다른 계에서보다 약하게 되어 가역성이 관찰되고 절연층의 변화가 적게 나타나는 것으로 설명할 수 있다.

산화이온에 CO의 흡착은 473 K 이하에서는 표면 Zn 원자에 CO가 bridge 형태나 산소 끝을 통해 선형으로 화학흡착되고, 그 이상의 온도에서는 CO₂로 탈착되면서 표면이 환원되는 것으로 나타나고 있으며^{18,20,21}, 이 과정에서의 전도도 변화는 시료의 전처리 방법에 따라 다르게 보고되고 있다. W. Hotan 등³은 CO가 격자산소와 반응함으로써 산소 빈자리가 생성되어 항상 전도도가 증가된다고 하였으나, P. Amigues 등²¹은 323 K 이하에서 그 변화를 관찰할 수 없다고 하였다. 산화이온은 n-type의 반도체로서 과량의 zinc 혹은 산소빈자리가 donor로 알려져 있다². 따라서 CO가 373 K 이하의 온도에서

zinc 이온에 약하게 화학흡착된다면^{18,19} 표면에서 donor의 농도가 감소하게 되어 절연층의 깊이가 증가된다고 할 수 있다. 또한 473 K 이상의 온도에서 절연층의 깊이가 줄어든 것은 주입시킨 CO가 격자 산소와 반응하여 CO₂로 탈착되면서 표면의 전자 농도를 증가시켜 주기 때문으로 생각할 수 있다.

Fig. 4는 298~573 K의 온도 범위에서 약 10 Pa의 산소를 흡착시킨 후 일산화탄소를 주입시켰을 때의 절연층의 변화를 시간에 따라 추적한 결과이다. 또 절연층의 깊이 변화가 측정된 여러 측정점에서 도체(절정 빛면의 증착된 금면)들 사이의 전압에 따른 전기전도도 변화를 Fig. 5부터 Fig. 8까지에 나타내었다.

773 K에서 열적인 전처리에서 얻어진 시료계(반도체-물리적 접촉-반도체)의 전기전도도는 산화이온 단결정의 전기전도도보다 현저하게 낮다. 두 절정면의 일부가 전기적으로 완전히 연결되었다고 보고 Hall effect 측정으로부터 얻은 시료의 전자농도와 전자의 이동도(298 K, 4.3268×10^{23} 개/m³, 175×10^{-4} m²/V-sec; 373 K, 4.8423×10^{23} 개/m³, 132×10^{-4} m²/V-sec; 473 K, 5.2912×10^{23} 개/m³, 96×10^{-4} m²/V-sec; 573 K, 5.7182×10^{23} 개/m³, 74×10^{-4} m²/V-sec)

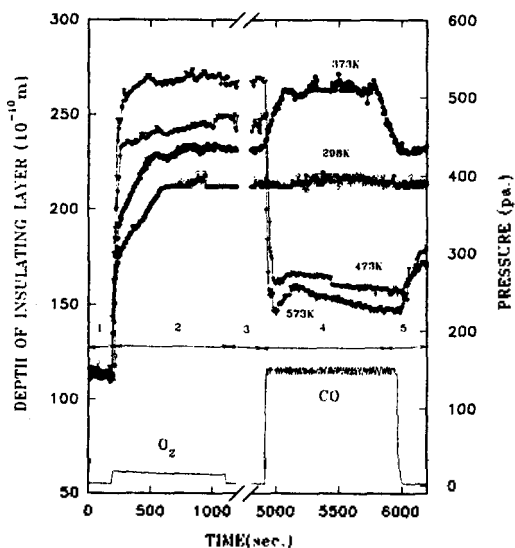


Fig. 4. Effect of admission of O₂ and CO on the depth of insulating layer of ZnO (1010) at 298, 373, 473 and 573 K. 1: Sample previously evacuated at 773 K, 2: Exposure of 1 to 10 Pa O₂ for 20 min, 3: Evacuation of 2 for 60 min, 4: Exposure of 3 to 200 Pa CO for 20 min, 5: Evacuation of 4.

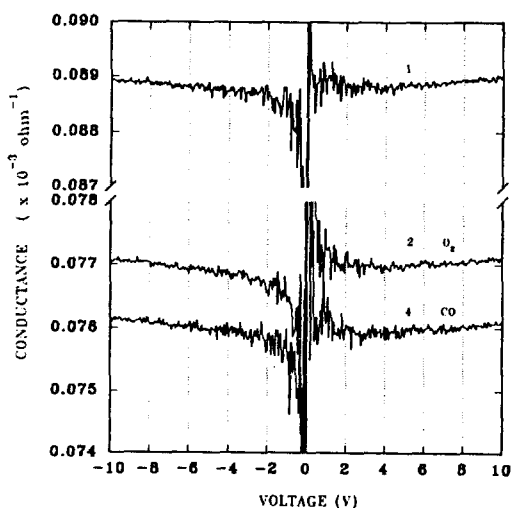


Fig. 5. Effect of admission of O₂ and CO on the conductance of ZnO (1010) depending on applied voltage to the sample in the range of -10 V to 10 V at 298 K. 1: Sample previously evacuated at 773 K, 2: After 10 Pa O₂ admission for 20 min, 4: After 200 Pa CO admission for 20 min.

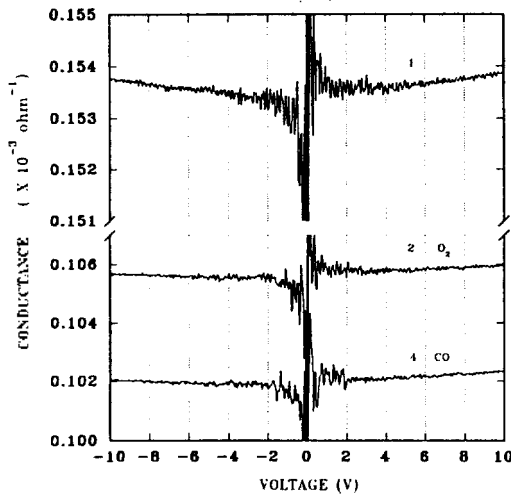


Fig. 6. Effect of admission of O_2 and CO on the conductance of ZnO (1010) depending on applied voltage to the sample in the range of -10 V to 10 V at 373 K. 1: Sample previously evacuated at 773 K, 2: After 10 Pa O_2 admission for 20 min, 4: After 200 Pa CO admission for 20 min.

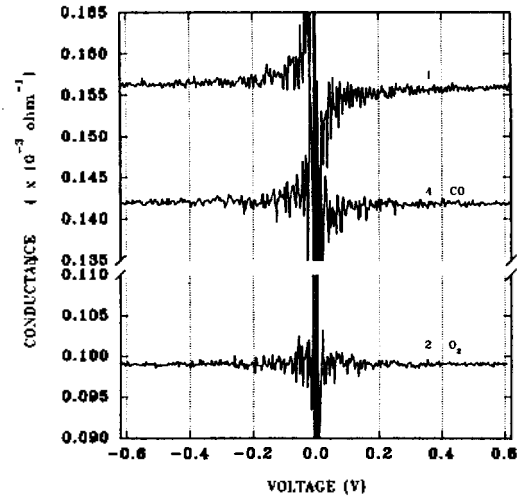


Fig. 7. Effect of admission of O_2 and CO on the conductance of ZnO (1010) depending on applied voltage to the sample in the range of -0.62 V to 0.62 V at 473 K. 1: Sample previously evacuated at 773 K, 2: After 10 Pa O_2 admission for 20 min, 4: After 200 Pa CO admission for 20 min.

를 이용하여 계산한 가상적 연결 단면적은 Fig. 5~8 (298 K, $0.089 \times 10^{-3} \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}$; 373 K, $0.154 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}$; 473 K, $0.156 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}$; 573 K, $0.212 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}$)에 대해서 각각 $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2$, $3.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2$, $3.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2$, $6.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ 이 된다. 이 가상적 연결 단면적은 거시적인 접촉 단면적 $1.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ 에 비해 매우 작은 값으로 본 연구에서 측정된 전기전도도는 반도체 자체보다도 결정면 사이의 접촉이나 접촉점에 가까운 표면의 성질이 주로 측정되었다고 할 수 있다. 전기전도도의 관점에서 본 시료계는 반도체 bulk-표면전하층-표면-표면-표면전하층-반도체 bulk나 반도체 bulk-표면전하층-표면-흡착층-표면-표면전하층-반도체 bulk의 직렬 연결이며 표면 전하층(절연층)의 주 운송자(majority carrier)의 농도가 반도체 bulk보다 적어 표면 전하층이 증가하면 시료계의 전체적 전기전도도는 감소할 것이 예측되고 실제 실험에서도 표면 전하층의 깊이가 증가하면 전기전도도가 감소함을 관찰할 수 있다. 따라서 Fig. 3, 4와 Fig. 5~8의 결과로부터 산화아연에 산소가 흡착하면 표면에 절연층이 생성되고 그 흡착된 표면에 일산화탄소가 주입되면 373 K 이하에서는 절연층의 깊이가 증가하고, 473 K

이상의 온도에서는 절연층의 깊이가 감소함을 알 수 있다. Fig. 5~8의 전압에 따른 전도도의 변화는 낮은 전압 부분에서 매우 불규칙적인 형태를 보여주는데 이는 표면-표면의 접촉면이나 표면-흡착층-표면에서의 전자의 거동에 관여된다고 생각된다. 가상적인 연결 단면적에 해당하는 표면 원자수가 $10^7 \sim 10^8$ 개로 많은 전도특성들의 결합이므로 현재로서는 정량적인 설명을 할 수 없다. 그러나, 낮은 전자 부분의 전기전도도 형태는 산소가 흡착된 경우와 흡착되지 않는 경우는 확실히 다르며 산소가 흡착된 경우도 298 K(또는 373 K)의 경우와 473 K, 573 K 경우는 구별됨을 볼 수 있어 그 미세 구조가 흡착종과 표면의 결합들과 긴밀한 관계를 갖는다고 생각된다.

산화아연에서 일산화탄소의 산화반응을 EPR 분광법을 이용하여 흡착산소종과의 상호관계를 연구한 K. M. Sancier와 T. Freund의 결과를 살펴 보면^{9,10} 산소를 주입시켰을 때 전도대에 있는 전자들의 신호로 알려진 $g=1.960$ 의 강도가 크게 감소하였으며 여기에 CO를 주입시키면 그 세기가 다시 증가하는 현상을 관찰하여 산소의 흡착과정에는 전도대에 있는 전자가 관여하며, CO와 반응하는 산소종이 O^- 형태임을 확인하였다. 이는 C. S. Han¹⁵이 EPR 분

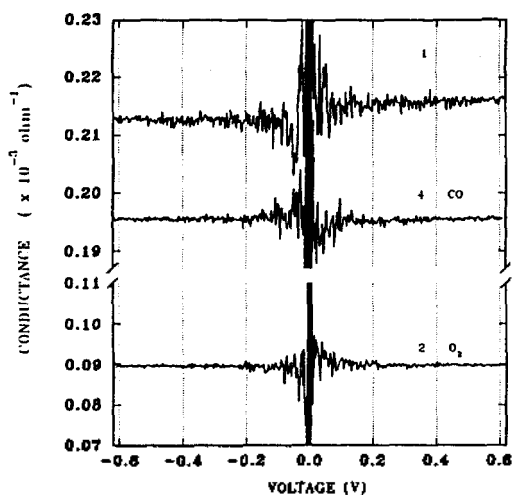


Fig. 8. Effect of admission of O_2 and CO on the conductance of ZnO (1010) depending on applied voltage to the sample in the range of -0.62 V to 0.62 V at 573 K. 1: Sample previously evacuated at 773 K, 2: After 10 Pa O_2 admission for 20 min, 4: After 200 Pa CO admission for 20 min.

광범 실험으로부터 관찰한 내용에서도 같은 결과를 볼 수 있으며, 특히 453 K 이하에서 존재하는 것으로 확인된 O_2^- 형태는 CO와 반응하지 않았고, 503 K 이상에서 존재하는 O^- 형태와는 실온에서도 반응하는 것으로 나타나 이 반응에 가장 활성인 산소의 형태가 O^- 종이라고 하였다. 또한 이들 산소종과 일산화탄소 사이의 반응메카니즘은 Eley-Rideal 형태와 Langmuir-Hinshelwood 형태에 의해 설명되고 있으나 높은 온도에서는 Eley-Rideal 형태에 의한 반응경로가 훨씬 우세하다고 보고되고 있다¹⁴. 이상의 결과들과 본 실험에서의 결과를 종합해 보면 흡착된 산소종이 O_2^- 상태로 존재하는 것으로 알려진 373 K 이하에서 CO를 주입시켰을 때 실온에서는 흡착산소종이 없는 경우에서와는 달리 거의 변화가 없었고, 373 K에서도 그 변화가 더 적게 나타났다 때문에 이 온도 범위에서는 CO가 흡착산소종(O_2^-)과 직접 반응하지 않음을 알 수 있다. 반면에 흡착산소의 형태가 O^- 상태로 존재하는 473 K 이상의 온도에서는 흡착산소종이 없는 경우에서보다 그 깊이의 변화가 2배 이상 크게 나타난 것으로 보아 그 반응경로를 흡착산소와의 반응에 이온 CO_2 의

생성과 탈착과정인 Eley-Rideal 형태로 생각할 수 있고, O^- 형태로 흡착된 산소가 CO_2 로 탈착되면서 전자를 표면으로 되돌려 주기 때문에 전도도는 증가되고 절연층의 깊이는 감소되는 것이다.

본 실험에서 이용한 측전용량측정 방법의 가장 큰 특징은 반응온도에서 직접 절연층의 깊이변화를 확인할 수 있다는 것이고 이온흡착된 표면상태의 농도에 의존하는 그 측정감도는 표면의 덮힘정도가 낮았을 때에도 매우 민감함을 보여주었다.

본 연구를 지원해 주신 교육부(1990 지방대 육성 연구비)에 감사드립니다. 또한 산화이온의 물성측정에 도움을 주신 촉매공정연구센터(한국과학기술원)와 전북대학교 반도체연구소에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. A. L. Dent and R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3781 (1969).
2. J. S. Choi and B. W. Kim, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 21 (1972).
3. W. Hotan, W. Gopel, and R. Haul, *Surf. Sci.*, **83**, 162 (1979).
4. R. C. Baetzold, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4150 (1985).
5. M. A. Vest, K. C. Lui, and H. H. Kung, *J. Catal.*, **120**, 231 (1989).
6. R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 99 (1962).
7. H. Chon and J. Pajares, *J. Catal.*, **14**, 257 (1969).
8. M. Codell, J. Weisberg, H. Gisser, and R. D. Iyengar, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7762 (1967).
9. K. M. Sancier and T. Freund, *J. Catal.*, **3**, 293 (1964).
10. K. M. Sancier, *J. Catal.*, **9**, 331 (1967).
11. Y. Shapira, S. M. Cox, and D. Lichtman, *Surf. Sci.*, **54**, 43 (1976).
12. H. Moormann, D. Kohl, and G. Heiland, *Surf. Sci.*, **80**, 261 (1979).
13. J. Lagowski, E. S. Sproles, and H. C. Gatos, *J. Appl. Phys.*, **48**, 3566 (1977).
14. M. Kobayashi, T. Kanno, and T. Kimura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **84**, 2099 (1988).
15. C. S. Han and Hakze Chon, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 218 (1980).
16. C. S. Han, J. Jun, and Hakze Chon, *Bull. Korean*

- Chem. Soc.*, **13**, 30 (1992).
17. R. E. Cavicchi and R. H. Silsbee, *Rev. Sci. Instrum.*, **59**, 176 (1988).
18. H. Idriss and M. A. Barteau, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3382 (1992).
19. R. R. Gay, M. H. Nodine, V. E. Henrich, H. J. Zeiger, and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6752 (1980).
20. T. S. Nagarjunan and J. G. Calvert, *J. Phys. Chem.*, **68**, 17 (1964).
21. P. Amigues and S. J. Teichner, *Disc. Faraday Soc.*, **41**, 362 (1966).
22. W. Gopel, *Surf. Sci.*, **62**, 165 (1977).
23. S. R. Morrison, "The Chemical Physics of Surfaces", p. 25, Plenum Press, New York, U.S.A., 1977.