Journal of the Korean Chemical Society
1997, *Vol. 41, No. 5*
Printed in the Republic of Korea

Mo(100) 표면에 TiO_2 초박막의 성장과 특성

金 大 暎
한림대학교 자연과학대학 화학과
(1996. 11. 22 접수)

Growth and Characterization of Ultra-Thin TiO_2 Film on Mo(100) Surface

Dae Young Kim
Department of Chemistry, Hallym University, Chunchon 200-702, Korea
(Received November 22, 1996)

요 약. 초고진공조에서 산소 분압, 1×10^{-6} Torr, 하에서 Ti 금속을 Mo(100)에 증발시킴으로써 TiO_2 초박막을 성장시켰다. Ti 금속을 Mo(100) 표면에 증착시킨 시간에 따른 오제(Auger) 봉우리의 크기 변화율을 조사함으로써 Ti 금속의 증발 속도를 알아내고, 그것을 이용하여 TiO_2 박막 성장시 박막의 두께를 조절하였다. 30 ML, 5 ML, 1.6 ML 두께의 TiO_2 박막을 만들어 박막의 성장메카니즘, 박막의 화학적 조성, 박막의 표면 구조를 연구하였다. 박막의 성장 메카니즘은 층별 성장에 가까운 성장 방식인 것으로 설명할 수 있다. 박막의 화학적 조성은 본체 TiO_2와 동일하였다. 박막의 표면은 (001) 평면이며, 고온 1200 K에서 비가역적으로 부면화(faceting)한다. 박막으로부터 관찰된 저에너지 전자회절 무늬는 TiO_2(001) 표면이 {011} 평면을 가진 부면을 형성하고 각 부면이 다시 TiO_2(001) 평면에 대하여 $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$로 재건축한다는 것으로 설명될 수 있다. 박막은 1300 K의 고온에서 얼마간 열적 불안정성을 보인다. Ar^+ 이온으로 스퍼터링한 TiO_2 박막에 대하여 XPS를 이용하여 역시 알아보았다.

ABSTRACT. Ultra-thin TiO_2 films are grown on the Mo(100) surface using evaporated Ti metal under ambient O_2 pressure. The thickness of the TiO_2 film is controlled by the dosing rate of Ti metal over Mo(100) which is determined from the Auger signal changes with dosing time. 30 ML, 5 ML, and 1.6 ML thick films are prepared and used to determine the growth mechanism, the chemical composition, and the surface structure of the films. The growth mechanism of the TiO_2 film on Mo(100) is observed to follow the layer-by-layer growth mechanism. The chemical composition of the film is found to be that of bulk TiO_2. The surface plane of the film is (001), which facets irreversibly at 1200 K. The LEED pattern obtained from the film can be explained with the faceted surface with {011} planes reconstructed to $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ with respect to the TiO_2(001) surface. The film is somewhat thermally unstable when annealed to 1300 K. The film sputtered with Ar^+ ion is also studied by XPS.

서 론

금속 산화물(metal oxide)은 그것의 높은 녹는점, 낮은 밀도, 높은 경도, 그리고 선택적 화학반응에 대한 촉매로서 다양한 방면에 응용되며, 금속 산화물 표면은 화학적 활성을 가진 불균일 촉매나 촉매 지지체로서 뿐만 아니라 화학 센서, 산화 방지 제, 세라믹스, 전기 재료 그리고 유전체(dielectric material)로서 매우 중요한 성질을 나타낸다. 그럼에도 불구하고 금속 산화물 표면에 대한 원자나 분자 차원의 연구는 금속 표면이나 반도체 표면에 대한 연구에 비하여 대단히 미진한 상태이다. 그 이유는 금속 산화물의 전자 구조, 화학적 조성, 산화수 상태 등이 복잡하고, 표면을 연구하는 것이 고체 덩이를 연구하는 것보다 더 어려운 때문이다.[1,2] 과거 30여년에

걸친 표면과학 실험방법의 진보로 초고진공 상태에서 전하를 띤 입자를 이용하여 표면에 특히 민감한 측정을 함으로써 표면 원소나 흡착 원소의 구조, 전자 구조 그리고 화학적 상태에 대하여 대단히 정밀하고 정확한 정보를 얻을 수 있다.[3] 그러나 전하를 띤 입자를 이용하는 분석방법을 금속 산화물 표면 연구에 그대로 적용하는데는 제한이 있다. 그 이유는 금속 산화물이 에너지 띠 간격이 큰 절연체이거나 반도체이어서 전기 전도도가 대단히 작기 때문에 표면에 정전기 효과(charging effect)가 발생하여 스펙트럼 상의 봉우리(peak)가 이동하거나 대단이 넓어지기 때문이다.[4] 그리고 낮은 열전도성 때문에 시료의 온도를 균등하게 변화시키거나 일정한 속도로 온도를 상승시켜야 하는 temperature programmed desorption(TPD) 분광법을 적용하기 어려우며, 시료를 세척하는 작업 역시 용이하지 않다.

이러한 문제를 해결하기 위한 하나의 방법으로 격자 어긋남(lattice mismatch)이 최소인 내화성 금속(refractory metal) 기판에 헤테로 적층 성장(hetero-epitaxial) 방법으로 금속 산화물을 초박막 형태로 만들어 이용하는 것이 있다. 분석시 표면에 생성된 전하는 얇은 박막을 투과(tunneling)해서 기판에 전달됨으로써 정전기 효과가 발생하지 않게 된다. 금속 산화물 박막을 만드는 방법으로는 기판으로 사용한 금속 자체를 산화시키거나[5] 혹은 금속 기판에 다른 종류의 금속 산화물을 성장시키는 방법 등 다양한 방법이 있는데, 그 중에서 초고진공조에 산소 분압을 상승시킨 후 내화성 금속 기판 위에 만들고자 하는 산화물의 금속을 증발 흡착시키는 방법은 금속 산화물의 두께와 화학적 조성을 정확하게 조절할 수 있다는 장점이 있다.[6] 이러한 방법으로 MgO/Mo(100), NiO/Mo(100), Al_2O_3/Ta(110), Al_2O_3/Mo(110), SnO_2/Mo(110), Fe_2O_3/Mo(100) 등의 산화물 박막을 다양한 금속 표면에 성장시킨 결과가 최근에 발표되었다.[7-12]

TiO_2는 화학 촉매나 광촉매(photocatalysis)에[13] 활성을 띠는 물질로서 이에 대한 분자나 원자 차원의 표면 과학적 연구가 활발히 진행되고 있다. 박막의 TiO_2에 관한 연구로는 수천 Å 두께의 비단결정성의 Au와 단결정의 Pt(111)을 기판으로 이용하여 TiO_2 박막을 성장시킨 후 박막의 조성과 구조를 연구한 결과가 있다.[14,15] 이들의 연구는 Ti 금속을 먼저 증착시킨 후 그 표면을 산화하는 방법으로 10 Å 이내

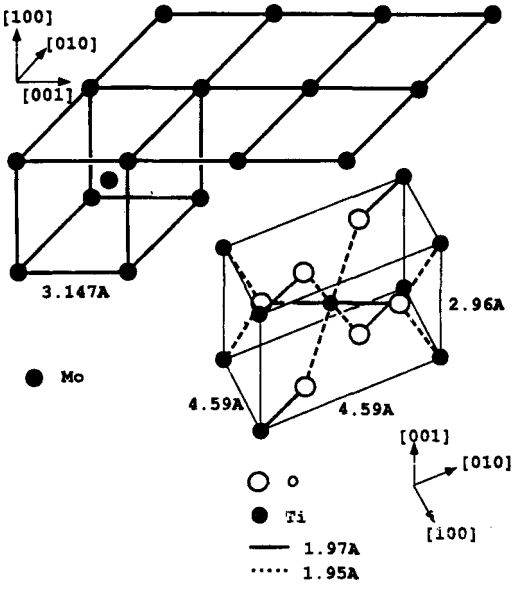

Fig. 1. The Mo (body centered cubic) and TiO_2 (rutile) crystal structures. The unit cell dimensions are a=3.47 Å for Mo and a=4.59 Å, c=2.96 Å for TiO_2. The lattice mismatch can be minimized with the <011> direction of Mo(100) aligned with <010> direction of TiO_2(001).

TiO_2 박막을 만들어 연구하였다. 이렇게 만든 TiO_2 박막은 온도 조건에 따라 환원되고, 구조가 불안정하며 박막의 결정성이 떨어지는 결과를 보여주었다. 본 연구에서는 내화성 금속인 Mo(100) 표면에 보다 높은 결정성을 가진 TiO_2 박막을 성장시켜 앞으로 모델 촉매계로 활용할 수 있도록 하였다. Mo는 상온에서 격자변의 길이가 3.1469 Å인 체심 입방체(body centered cubic) 구조를 가지며, 루틸(rutile) 구조의 TiO_2는 *Fig.* 1과 같다.[16] TiO_2의 단위 격자의 크기는 4.59 Å×4.59 Å×2.96 Å이다. TiO_2의 <100> 축상의 두 Ti 원자가 Mo(100) 표면상의 <011> 방향으로 Mo 격자와 포개질 경우 격자 불일치가 4% 밖에 되지 않는다. 따라서 TiO_2는 Mo(100) 표면에 적층 성장 방식으로 박막 성장을 하며, 그 박막의 표면은 (001) 구조를 가지게 될 것이라고 예측할 수 있다.

본 실험에서는 Mo(100) 표면에 TiO_2 초박막을 성장시켰으며 박막의 성장 모드, 박막의 화학적 조성, 박막의 구조, 박막의 온도에 대한 안전성 등을 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS), 오제 전자 분광법(Auger electron spectroscopy; AES), 저에너지 전자 회절법(low energy electron diffraction;

LEED), 이온 산란 분광법(ion scattering spectroscopy; ISS)과 TPD 분광법을 이용하여 알아보았다. 박막의 표면의 구조에 관해서는 이미 이전에 발표된 단결정 TiO_2(001)의 표면 구조와 비교 검토하였다.

실 험

본 실험은 바탕 압력이 2×10^{-10} Torr인 초고진공조에서 수행하였다. 본 연구에 사용된 표면분석 기기와 금속 및 기체 조사기(doser)는 동일한 초고진공조에 장착되어 있으며, *x*, *y*, *z*, θ 방향으로 이동시킬 수 있는 시료 조작기를 이용하여 박막 합성에서부터 분석까지 원위치(*in-situ*)에서 수행하였다. 직경이 10 mm이고 두께가 1 mm이며 한 쪽면을 연마한 단결정의 Mo(100) 표면을 금속 기판으로 사용하였다. 이 단결정 주위를 0.03"Ta 선으로 휘감아 싼 다음 각 지점을 국소 용접하여 고정시켰다. 시료 후면의 중앙에 W-5%Re/W-26%Re 열전기쌍을 국소 용접하여 시료의 온도를 측정할 수 있도록 하였다. 시료의 온도를 조절하면서 상승시킬 때에는 Ta 선을 통해 흐르는 전류의 양을 조절하는 방법인 저항 가열(resistive heating)법을 이용하였다. 이 방법으로 시료의 온도를 1500 K까지 올렸다. 그 이상의 온도를 위해 더 많은 전류를 흘리게 되면 Ta 선이 끊어지는 경우가 발생했다. 시료의 온도를 낮은 온도 영역에서 조절할 때에는 시료 조작기에 액체 질소를 채워 시료의 온도를 떨어뜨림과 동시에 저항 가열법을 이용하였다. 시료의 온도를 낮게는 110 K까지 떨어뜨릴 수 있었다. 더 높은 온도까지 시료를 가열할 필요가 있을 때는 전자살(electron beam)을 시료의 후면에 충돌시켰으며 이 방법으로 시료의 온도를 2300 K까지 상승시킬 수 있었다. Mo(100) 표면은 주로 탄소 원소로 오염되어 있었는데, 이를 제거하기 위해서 먼저 초고진공조에 산소의 분압을 1×10^{-6} Torr로 유지한 상태에서 약 5분 동안 시료를 1200 K까지 가열해서 표면의 탄소를 산화시킨 후, 전자살 플레쉬 방법으로 산화된 탄소를 탈착시켰다. 전자살 플레쉬 방법은 금속 박막이나 산화물 박막을 제거할 필요가 있을 때 용이하게 이용되었다. 이 방법으로 오염 물질이 완전히 제거되지 않을 때는 Ar^+ 이온 스퍼터링을 적용하였다. 시료를 오염하고 있는 원소의 종류와 양은 AES에 나타난 해당 원소의 봉우리 크기를 관찰함으로써 알 수 있었다.

Mo(100) 단결정 표면은 표면의 여러 영역에서 AES와 LEED 무늬를 관찰해서 오염이 있거나 표면의 결정 구조가 다른 구역이 존재하는지를 확인하였다. TiO_2 박막은 초고진공조에 1×10^{-6} Torr의 산소 분압을 유지한 채로 Ti 금속을 Mo(100) 표면을 향해 증발시켜 증착시켰다. 증발조는 실험실에서 간단하게 제작한 것으로 Ti 선을 텅스텐 선에 감아 만들었다. 직류 전류를 텅스텐 선으로 흘려 온도를 증가시켰다. 흘리는 전류의 양을 소수점 3자리까지 읽어서 조절함으로써 Ti의 증발 속도를 제어하였다. TiO_2 박막을 만들기 전에 증발조를 장시간 고온으로 가열해 두어 증발조에 있는 탄소 성분의 오염 물질을 제거하였다. Ti 금속의 증발 속도는 Mo(100) 표면에 증착한 Ti 박막으로부터 얻은 오제 스펙트럼으로 알아내었다.

XPS와 ISS를 얻기 위하여 동심 반구 분석기(concentric hemispherical analyzer; CHA; Perkin-Elmer, PHI 10-360)를 이용하여 광전자와 He^+ 이온의 운동 에너지를 측정하였다. X-선으로는 Mg Kα선(1253.6 eV)을 300 W의 출력으로 이용하였다. XPS를 얻을 때는 시료면으로부터 수직인 방향에서 CHA가 광전자를 측정하였다. 넓은 영역에 걸쳐 XPS를 스캔할 경우에는 CHA를 fixed analyzer transmission(FAT) 모드에서 통과 에너지(pass energy)를 187.85 eV로 두고 측정하고, 특정한 봉우리들에 대하여 스펙트럼을 얻을 경우에는 통과 에너지를 23.5 eV로 두고 측정하였다. XPS 상의 각 봉우리에 해당하는 결속 에너지(binding energy) 값은 Mo $3d_{5/2}$의 결속 에너지 227.7 eV를 기준으로 나타내었다. ISS는 600 eV의 에너지를 가진 He^+ 이온을 시료에 산란시킨 후 135°로 후방 산란한 He^+ 이온의 에너지를 측정하였다. 이때 He^+ 이온에 의하여 발생할 수도 있는 시료의 훼손의 가능성을 최소화하기 위하여 이온빔은 래스터 모드로 작동시켰다. 산란된 He^+ 이온의 에너지는 이온 모드로 전환한 CHA를 FAT 모드에서 통과 에너지를 23.5 eV에 두고 측정하였다.

AES는 45° 각도에서 시료를 겨냥한 전자총으로부터 나온 3 keV 전자살을 시료에 조사하여 시료의 핵심부 전자를 전이시킨 후 방출되는 오제 전자의 에너지를 CHA를 이용하여 분산형(dispersive type) 스펙트럼으로 얻었다. 분산형 스펙트럼은 매끈하게한 후 미분하여 나타내었다.

단결정의 표면 구조는 6" LEED(Perkin-Elmer)로부터 그 역격자의 모양을 확인하였다. LEED 무늬는 6" 윈도를 통해서 정면에서 45° 각도에서 관찰하고 필요시 수동식 카메라를 이용하여 흑백사진에 담았다.

박막이나 흡착 분자에 대하여 TPD 스펙트럼을 알아볼 수 있었다. 시편의 온도는 저항가열법으로 일정한 속도(5 K/s)로 시료의 온도를 증가시키고, 각 온도에서 탈착되는 원소는 사중극자 질량 분석계(quadrupole mass spectrometer; QMS; UTI-100C)를 이용하여 측정하였다. 사중극자 질량 분석계의 끝에 9 mm 크기의 평행화기를 부착해서 표면으로부터 탈착한 원소만이 측정될 수 있도록 하였으며, 시료에 음극 전위차(−100 V)를 걸어 사중극자 질량 분석계의 이온화 전자가 역으로 시료 표면에 충돌하여 전자 자극 탈착(electron stimulated desorption) 현상이 일어나는 것을 방지하였다.

결과 및 고찰

표면의 오염 물질을 제거한 단결정의 Mo(100) 표면으로부터 얻어진 LEED 무늬는 체심 입방체의 (100) 평면의 역격자 모양과 일치하는 대단히 선명한 LEED 점들을 관찰할 수 있었다. TiO_2 박막을 증착시키기 직전에 Mo(100) 표면으로부터 얻은 오제 스펙트럼과 XPS 스펙트럼을 *Fig.* 2(a)와 (b)에 나타내었다. *Fig.* 2(a)의 227.5 eV 픽은 Mo $3d_{5/2}$ 전자의 결속 에너지에 해당한다. 시료가 오염되었을 때 보여지는 산소 1s나 탄소 1s에 의한 봉우리는 AES나 XPS 상에 관찰되지 않았다.

TiO_2 박막 성장시 Ti과 Mo 기판의 상호 작용을 이해하고, TiO_2 박막을 성장시킬 때 그 두께를 조절할 수 있기 위해서 Mo(100)에 Ti 금속을 성장시키는 실험을 하였다. AES를 이용하여 Mo(100) 표면에 대한 Ti 금속의 성장 메카니즘과 Ti의 성장속도 즉 Ti의 증착 속도를 알아내었다. 증착에 의한 표면 성장 방식은 크게 세 가지로 분류된다. 표면에 금속이 층별로 성장하는 2 차원적인 성장을 하는 경우가 있는데 그것을 Frank-van der Merwe(FM)형 성장이라고 한다. 박막이 표면에 성장할 때 적심이 잘 일어나지 않는 경우는 표면에 흡착 물질이 섬 구조를 만들게 되는 3차원적인 성장을 하게 된다. 이때는 상당히 많은 흡착 물질을 증착시키더라도 원래의 기판 표면이 밖으로 드러나 있게 된다. 이러한 성장 방식을 Volmer-Weber(VW)형 성장 방식이라고 한다. 또 하나의 성장 방식은 표면에 처음 단층을 먼저 완전히 뒤덮는 층별 성장을 한 후, 그 위에 3차원적인 성장 방식으로 성장하는 것으로 이를 Stranski-Krastanov(SK)형 성장 방식이라고 부른다. 피흡착질의 표면 에너지, 흡착 금속의 표면 에너지, 그리고 계면 에너지 값의 상대적인 크기에 따라 성장 방식을 얼마간 예측할 수 있다. 경우에 따라서는 표면 에너지 외에 온도나 표면 확산 상수 그 밖의 동력학적인 요소가 고려되어야 하며 그러한 경우에는 위의 3가지 성장 방식이 약간 변형될 수 있다.

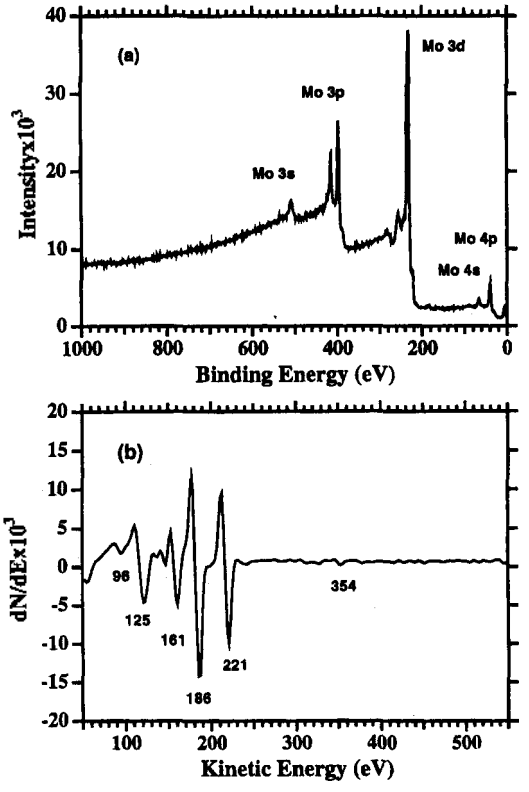

Fig. 2. The (a) XPS and (b) AES of clean Mo(100) surface used as a substrate for the TiO_2 film growth.

금속을 일정한 속도로 기판에 증착시키면서 AES를 얻으면 증착한 시간에 따라 기판의 봉우리에 해당하는 오제 신호(Auger signal)는 감소하며 증착한 물질의 오제 신호는 증가한다. 이를 AS(Auger signal)-t(time) 도표로 표시하면 박막이 성장하는 메카니즘에 따라 특이한 모양이 나타난다. 그 중에서 박막이 Frank-van der Merwe형으로 성장할 때는 각층이 완

성될 때마다 AS-t 도표에서 기울기가 다른 직선들로 이어지며, 그 직선들간의 교차점은 지수함수형으로 둘러싸인다. 층별 증착이 끝날 때마다 기울기가 변하는 이유는 기판의 오제 전자 투과상수와 증착된 금속의 오제 전자 투과상수가 다르기 때문이다.[17]

Ti 금속을 Mo(100)에 25초 간격으로 증착시키면서 얻은 오제 스펙트럼을 *Fig.* 3에 나타내었다. 증착시 Mo(100) 시료의 온도는 400 K이었으며, 금속 증발원에 흐르는 전류는 7.400 A이었다. 증발조로부터 시료까지의 거리는 약 3 cm이었다. 증발조의 위치와 오제 분광기는 다른 위치에 있었기 때문에 매번 일정한 시간 동안 금속을 증착한 후 오제 분광 위치로 시료를 옮겼으며 이때 각 위치에 시료가 정확하게 옮겨질 수 있도록 하였다. 오제 스펙트럼을 얻을 때 시료를 흐르는 전자살의 전류가 200 nA 정도로 일정하게 되도록 하였다. *Fig.* 3의 오제 스펙트럼에서 186 eV를 주위로 나타난 픽들은 Mo의 MNN 오제 전이에 의한 봉우리들이며, 387 eV를 주위로 나타난 봉우리들은 Ti의 LMM 오제 전이에 의한 것이다.[18] Ti을 증착시킨 시간에 따라 Mo의 오제 봉우리는 점차 줄어들고 Ti의 오제 봉우리가 성장하는 것을 볼 수 있다. 오제 스펙트럼이 일정한 형태를 가질 때는 미분형 스펙터럼에서의 봉우리와 골간의 거리는 오제 시그널의 크기에 비례하므로, 오제 시그널의 크기로서 *Fig.* 3에서 봉우리와 골간의 거리로 잡았다. 186 eV의 Mo 오제 시그널에 대한 387 eV의 Ti의 오제 시그널의 비를 증착시킨 시간의 함수로 도표화한 그림이 *Fig.* 4에 나타내어져 있다. 실험시 금속증착과 AES 측정이 반복될 때 오제 전이 전자의 전류와 CHA의 민감도의 차이가 간혹 개입되었지만 Mo와 Ti의 개별적인 오제 봉우리의 크기의 변화를 도표화하지 않고 두 오제 봉우리의 크기 비를 도표화함으로써 그러한 차이에 의한 영향을 제거할 수 있었다. *Fig.* 4에는 Ti을 증착시킨 시간에 대한 오제 봉우리의 크기 비의 변화가 기울기가 다른 직선들로 연결되는 것을 볼 수 있는데, 이 것은 박막 성장이 층별 성장일 때 나타나는 전형적인 AS-t 그래프에 해당한다. 따라서 Ti은 Mo(100) 표면에 Frank-van der Merwe형 성장을 한다고 할 수 있다. *Fig.* 4의 도표에서 처음 기울기가 변하는 시점은 Ti이 Mo(100)에 층별 성장을 완료한 시점으로 간주할 수 있다. 사용된 실험 조건에서 처음 한 층의 Ti을 증착시키는데 약 90초가 걸리며, 두 번째 층까지 성장시키는데 약

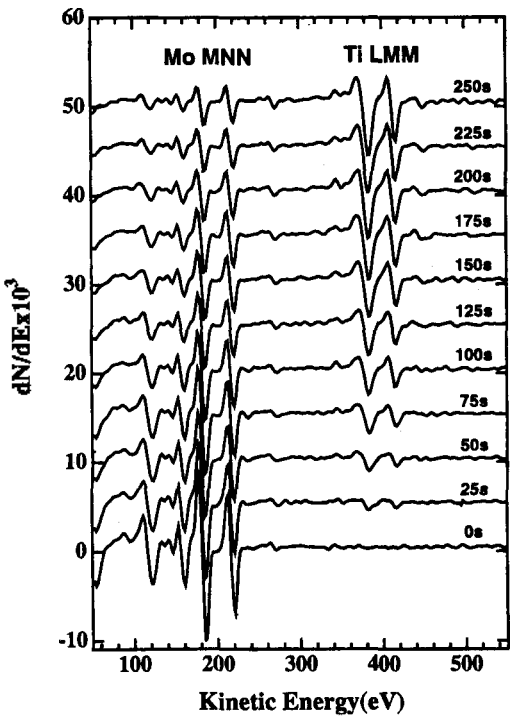

Fig. 3. Changes in AES with Ti dosing time from Ti/Mo (100).

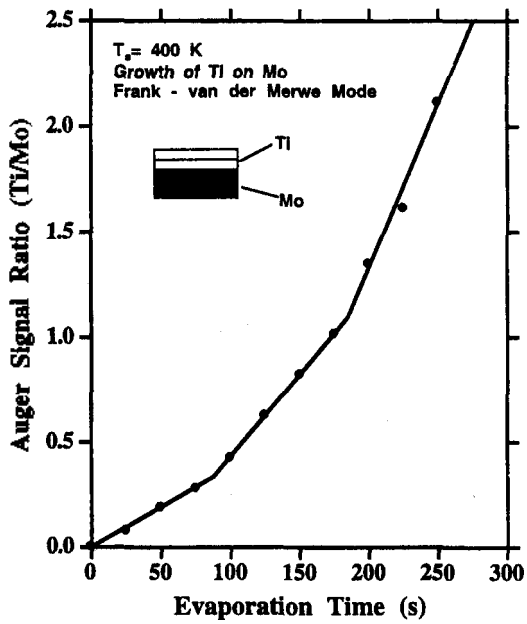

Fig. 4. The changes in Auger signal ratio, Ti(387 eV)/Mo(186 eV), with dosing time of Ti.

185초의 증착 시간이 걸린다는 것을 알 수 있다. 두 번째 층의 원소가 증착할 때는 첫 층이 쌓일 때와는 다른 기존의 표면 원소와 흡착하므로 흡착상수가 달라질 수 있다. 일반적으로 첫 번째 층의 금속이 두 번째 층의 금속보다 강한 결합을 하며 따라서 한 층을 완성하는 속도가 더 빠를 수 있다. 이러한 차이는 TPD 분광법으로 관찰할 수 있지만 TPD를 이용한 검정은 하지 않았다. 위의 Ti 성장에 대하여 Ti을 Mo(100)에 증착시키면서 단계적으로 ISS를 얻어보았는데 90초에서 한 층이 거의 덮이는 것을 볼 수 있었다. *Fig.* 5는 단층의 Ti을 Mo(100)에 증착시킨 후 관찰한 LEED 모양이다. LEED의 모양은 대단히 선명한 점으로 나타나며 Mo(100)의 기판에서 관찰된 LEED의 모양과 방향이 일치하였다.

TiO_2 박막은 바탕 산소 압력하에 Ti을 Mo(100) 기판을 향에 증착시켜 만들었다. 성장시 Mo(100) 기판의 온도, 산소의 압력, Ti 금속의 증발 속도를 달리한 여러 증착 조건에서 박막을 만들고 분석해서 박막의 결정성과 화학적 조성이 뛰어난 실험 조건을 택하였다. 결정성은 LEED로부터 화학적 조성은 XPS로부터 판단하였다. 시편의 온도가 500 K, 600 K, 800 K, 900 K 그리고 산소의 분압을 1×10^{-6} Torr와 1×10^{-7} Torr을 시도해 본 결과 시편의 온도가 600 K에서 그리고 산소의 분압이 1×10^{-6} Torr인 조건에서 상대적으로 결정성이 뛰어났으며 화학적인 조성이 고체상의 TiO_2과 일치하는 것을 알 수 있었다. 800 K 이상의 온도에서는 기판의 온도가 증가할수록 오히려 박막의 결정성이 떨어질 뿐만 아니라 기판의 온도가 낮은 경우에 비해서 동일한 시간 동안 성장시킨 박막의 두께가 더 얇은 것을 관찰할 수 있었다.

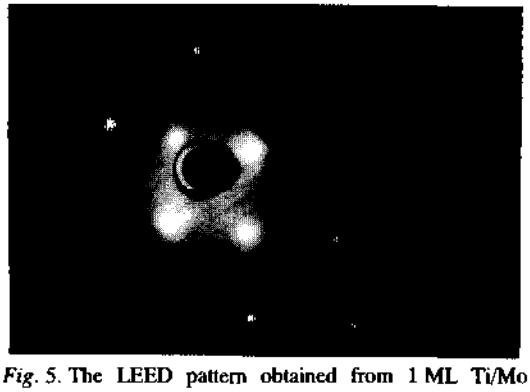

Fig. 5. The LEED pattern obtained from 1 ML Ti/Mo (100) (the electron energy is about 130 eV).

TiO_2 박막의 두께는 앞에서 Ti의 이 Mo(100)에 증착하는 속도를 표준 상수로 이용하여 그 두께를 예측하였다. 즉, 30 ML의 TiO_2 박막을 만들기 위해서 적절한 바탕 산소 분압하에서 Ti을 Mo(100) 표면에 1 ML 증착시키는데 걸리는 시간의 30배에 해당하는 시간 동안 증착시켰다. 따라서 실지 증착된 TiO_2 박막의 두께는 30 ML보다 얇을 수 있다. 여기서 1 ML의 두께는 루틸 TiO_2의 단위 격자 높이에 해당하며 서로 직교하는 이중 층의 높이를 의미한다. 30 ML 증착된 박막이 루틸 TiO_2 구조를 가지며 그것의 (001) 평면이 Mo(100) 기판 면에 평행하다면 박막의 두께는 88.8 Å 정도에 해당할 것이다.

기판의 온도 600 K에서 30 ML의 TiO_2 박막을 만든 후 1200 K까지 스루기(annealing)를 하고 나서 얻은 XPS가 *Fig.* 6에 보여져 있다. *Fig.* 6(a)의 Ti 봉우리와 O 봉우리의 크기 비는 단결정 TiO_2으로부터 얻어지는 스펙트럼의 봉우리 크기 비와 일치한다. *Fig.* 6(b)에서 Ti 2p의 픽은 Ti^{4+}의 스핀 궤도 상호작용에 의한 Ti $2p_{1/2}$와 Ti $2p_{3/2}$의 결속 에너지인 464.3 eV와 458.8 eV 부근에 각각 나타나며 두 봉우리간의 간격이 5.5 eV인 것을 볼 수 있다.[19] 457 eV 부근에 아주 작은 봉우리가 중첩되어 있는 것을 볼 수 있는데 이것은 Ti^{3+}에 의한 것이다. 단결정의 TiO_2(110)를 1000 K까지 스루기해서 표면에 얼마간의 산소가 이탈된 결함을 만든 후 관찰된 XPS의 결과와 매우 유사하다.[20,21] 환원된 Ti에 의한 픽, 예를 들면 금속성의 Ti_0, TiO의 Ti^{2+}에 의한 픽은 거의 나타나지 않는 것으로 보인다.[19]

1.6 ML와 5 ML 두께의 TiO_2 박막을 온도 600 K에서 Mo(100)에 역시 증착 합성시켰다. 그들 시료에 대하여 ISS를 얻은 결과가 *Fig.* 7에 있다. *Fig.* 7의 (a)는 Mo(100) 표면 자체에서 얻은 ISS 스펙트럼이다. (b)~(d)는 600 K에서 TiO_2 박막을 만들어서 스루기를 하지 않고 얻은 ISS 스펙트럼이다. 1.6 ML TiO_2 를 증착시킨 표면으로부터는 표면 산소원자에 의해서 산란된 봉우리와 표면의 Ti 원소에 의해서 산란된 봉우리가 각각 260 eV와 440 eV에서 관찰되며, Mo 원소에 의해서 산란된 봉우리는 거의 나타나지 않음을 볼 수 있다. 이 결과는 1.6 ML의 TiO_2 증착으로 Mo(100) 표면이 거의 완전히 덮이게 된다는 것을 의미하며, 따라서 TiO_2가 Mo(100)에 층별 성장에 가까운 성장을 한다고 할 수 있다. 5 ML TiO_2에

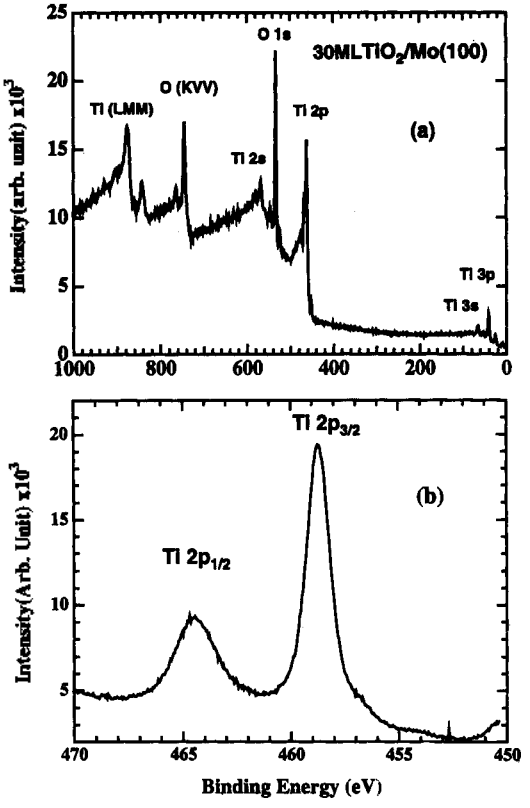

Fig. 6. The XPS obtained from the 30 ML TiO_2/Mo(100) after annealing to 1200 K: (a) in the binding energy range of 0~1000 eV and (b) in the Ti 2p binding energy region.

서 얻은 ISS에도 Mo의 봉우리가 전혀 나타나지 않음을 볼 수 있으며, O에 의한 봉우리와 Ti에 의한 봉우리의 비가 1.6 ML TiO_2의 경우와 동일한 값을 보이는 것으로 표면의 화학적인 조성비는 5 ML나 1.5 ML의 경우나 거의 동일하다고 볼 수 있다. 30 ML TiO_2 표면에서 얻은 ISS 역시 Mo의 픽은 관찰되지 않으며 O 봉우리와 Ti 봉우리의 크기 비가 거의 동일함을 볼 수 있다.

기판의 온도 600 K에서 만든 박막을 1200 K까지 스루기한 후 상온에서 얻은 ISS 스펙트럼을 *Fig.* 7의 (e)~(g)에 나타내었다. (e)는 1.6 ML TiO_2로부터 얻은 것으로 600 K에서 얻어진 스펙트럼과 큰 차이를 보이지 않고 있다. (d)의 5.0 ML TiO_2는 1200 K까지 스루기한 후에 Mo 픽이 ISS상에 다시 나타나는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 박막의 두께가 두꺼워질수록 열적 안정성이 증가하는 경향이 있으므로 이것이 열 탈착에 의한 것으로 보기 어렵다. 1200 K까지 스루기하면서 사중극자 질량 분석계를 이용하여 조사해 보았지만 Ti을 포함하는 원소는 관찰되지 않았다. 하나의 가능성으로는 열적 섭세김(etching)과 같은 표면의 변화가 발생한 것으로 가정할 수 있는데 이는 단결정의 TiO_2(001) 표면이 고온에서 부면화하는 특성과 관련지어 설명할 수 있다. TiO_2(001)의 표면 Ti은 배위수가 4로서 TiO_2(001) 표면에는 불포화

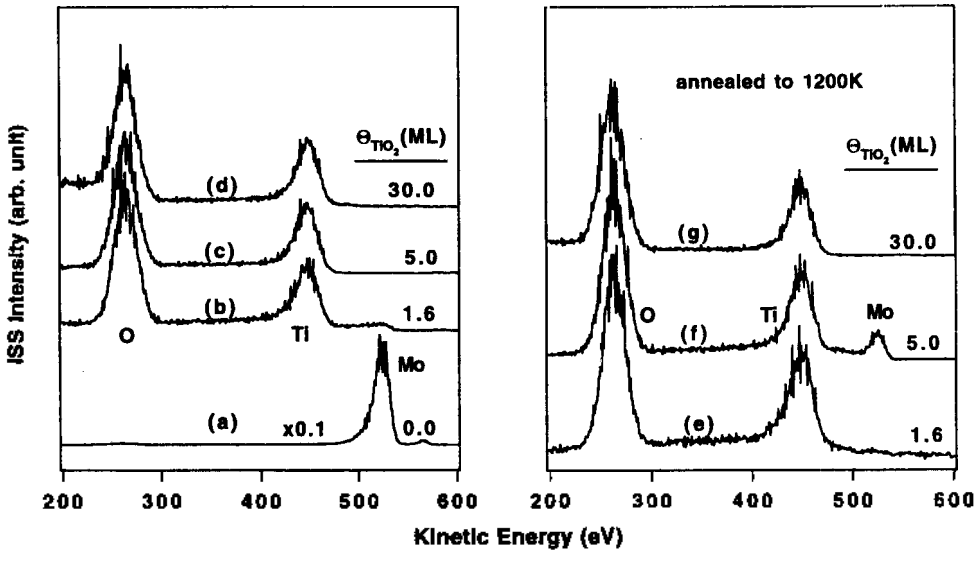

Fig. 7. The ISS spectra (a) of Mo(100), (b) and (e) of 1.6 ML TiO_2 thin film, (c) and (f) of 5.0 ML TiO_2 thin film, and (d) and (g) of 30 ML TiO_2 thin film grown on Mo(100). (b), (c), (d) are obtained from the samples as prepared and (e), (f), (g) are obtained from the sample after annealing to 1200 K.

(dangling) O 2p 결합이 밖으로 드러나 있어 낮은 지수 표면 중에서는 열역학적으로 가장 불안정한 표면이다. 온도를 증가시키면 Ti 원소의 배위수가 5로 증가하면서 표면이 부면화하여 전체적인 표면 에너지가 감소하게 된다.[22] 단결정의 TiO_2에 대하여 이전에 보고된 결과에 의하면, Ar^+ 이온으로 스퍼트링한 TiO_2(001) 표면은 온도를 상승시키면 900 K에서부터 표면에 {011} 면을 가진 부면이 형성되며 각각 {011} 면은 (2×1)으로 재건축된다(phase I). 그리고 1100 K부터는 그 부면의 표면이 {114} 면으로 재건축한다(phase II). 이들 표면 구조의 변화는 온도의 변화에 비가역적이다.[23-25]

Fig. 1에서 설명한 것처럼 Mo(100) TiO_2 박막이 (001) 표면구조를 가지면서 성장한다면 그 표면은 온도가 증가할 때 표면의 구조가 열적 부면화와 각 부면의 재건축이 일어날 것으로 예측할 수 있다. 부면화가 생기면 표면의 원자배열이 특정한 지역으로 몰려 수 층의 높낮이를 가진 골과 마루가 생기는데, 5.0 ML의 박막의 경우에 표면의 부면화로 인하여 골이 형성되는 영역에서 Mo 기판이 드러나는 것으로 설명할 수 있을 것이다. 이에 반해 1.6 ML의 경우에 온도가 상승되어도 Mo 표면이 드러나지 않는 이유는 단층막의 경우에는 표면과의 상호 작용이 훨씬 큰 영향을 미치고 있기 때문에 5 ML에서와 같은 부면화는 관찰되지 않는 것 같다. 30 ML TiO_2의 ISS는 스루기하기 전이나 후의 차이가 분명하게 나타나지는 않는다.

1200 K까지 스루기한 30 ML TiO_2 박막으로부터 얻은 LEED 무늬가 *Fig.* 8에 보여져 있다. LEED의 점들은 Mo에서 관찰된 점들에 비해 비교적 확산된 형태로 관찰되었다. *Fig.* 8의 LEED 모양은 온도에 의해서 부면화와 재건축이 일어난 phase I 상태의 단결정 TiO_2(001) 표면에서 얻어진 LEED 모양인 (2×1) 모양과 일치한다.[25] 이 LEED 점의 모양과 ISS의 실험결과 그리고 *Fig.* 1에서 격자 일치를 바탕으로 설명한 TiO_2 박막의 성장을 토대로 TiO_2은 루틸 구조를 가지며 [001] 방향으로 성장한다고 할 수 있다. 본 연구에서는 Mo(100) 위에 TiO_2(001) 박막을 만들었기 때문에 Mo(100)와 TiO_2(001) 표면에 대한 LEED 점의 모양, 크기 그리고 방향을 동일한 틀에서 관찰할 수 있으며 TiO_2(001) 표면의 부면화와 재건축에 대한 이전의 해석을 다시 검정할 수 있다.

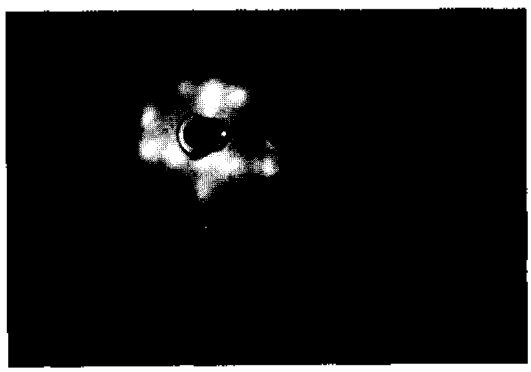

Fig. 8. The LEED pattern for the 30 mL TiO_2/Mo(100) annealed to 1200K (electron energy is about 95 eV).

Kurtz에 의하면 TiO_2(001) 표면은 TiO_2의 (001) 표면에 대하여 (2×1)으로 표면의 부면화/재건축이 일어난다고 설명했다.[25] 그들의 실험은 단결정 TiO_2을 이용하였으며, 표면을 이온스퍼터링으로 처리한 후 온도를 상승시키면서 표면에 나타나기 시작하는 구조를 관찰했기 때문에 원래 TiO_2(001) 표면에 대한 LEED를 관찰하지 못했다. 본 실험에서는 Mo(100) 표면에 대해서 얻어진 LEED 점 모양이 TiO_2(001) 표면이 재건축하는 방향에 대한 좌표축으로 이용될 수 있다. TiO_2(001)의 격자 축은 언급된 바와 같이 Mo(100)의 격자 축에 대해서 이미 45° 회전되어 있으므로, 재건축이 일어난 TiO_2(001) 표면이 *Fig.* 8과 같은 LEED 점 모양을 보이기 위해서는 우선 TiO_2(001)의 격자 축이 45° 회전되어야만 가능하다. 그리고 LEED 점의 모양이 Mo(100) 표면에 대해서는 (2×1) 형태를 보이는데 원래 TiO_2(001) 축의 길이가 Mo(100)의 축의 길이에 비해 약 $\sqrt{2}$배 길고 일반적으로 부면화와 재건축시 새로운 단위 격자의 길이가 원래보다 길어지기 때문에 TiO_2(001) 표면의 재건축이 TiO_2(001) 표면 구조에 대하여 $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45°$로 이루어진다고 설명할 수 있다. 이 재건축은 Mo(100) 표면 구조에 대해서는 (4×2) 재건축에 해당한다. 동일한 방법으로 성장시킨 TiO_2 박막에 대한 scanning tunneling microscopy(STM) 이미지의 결과는 다른 논문에 발표될 것인데 그 이미지 역시 위의 설명을 지지하는 결과를 보여주었다.[26]

30 ML TiO_2 박막은 온도에 비교적 불안정한 성질을 보여주었다. 1300 K까지 스루기를 반복한 경우 박막의 두께가 얇아지는 것을 XPS로부터 알 수 있

었다. 30 ML 박막을 1300 K까지 약 20회 스루기를 반복한 후 얻은 XPS를 *Fig.* 9에 나타내었다. 처음 신선한 박막에서 조사한 XPS(*Fig.* 6)에는 기판 Mo에 대한 XPS 봉우리가 전혀 보이지 않는데 비해서 스루기를 반복한 박막에 대한 XPS 스펙트럼에는 Mo의 봉우리가 강하게 나타나는 것을 볼 수 있다. Mo 광전자의 운동에너지(1026 eV)를 전자의 비탄성 평균 자유 행로(inelastic mean free path; IMFP)에 대한 일반적인 곡선에 대입하면 박막의 두께가 10~30 Å 정도로 얇아졌음을 짐작할 수 있다. 시료의 온도를 1500 K까지 올려두고 사중극자 질량 분석계를 이용하여 탈착 원소에 대하여 질량 분석을 하였지만 Ti을 포함하는 원소의 탈착은 관찰되지 않았다. *Fig.* 9(b)의 Ti 2p에 대한 XPS는 환원된 Ti 봉우리가 관찰되지 않는 것으로 보아 박막이 열에 의해서 얇아지더라도 화학적 조성은 대체로 TiO_2를 유지하고 있다고 할 수 있다.

TiO_2 박막을 Ar^+ 이온(1000 eV)으로 스퍼터링해서

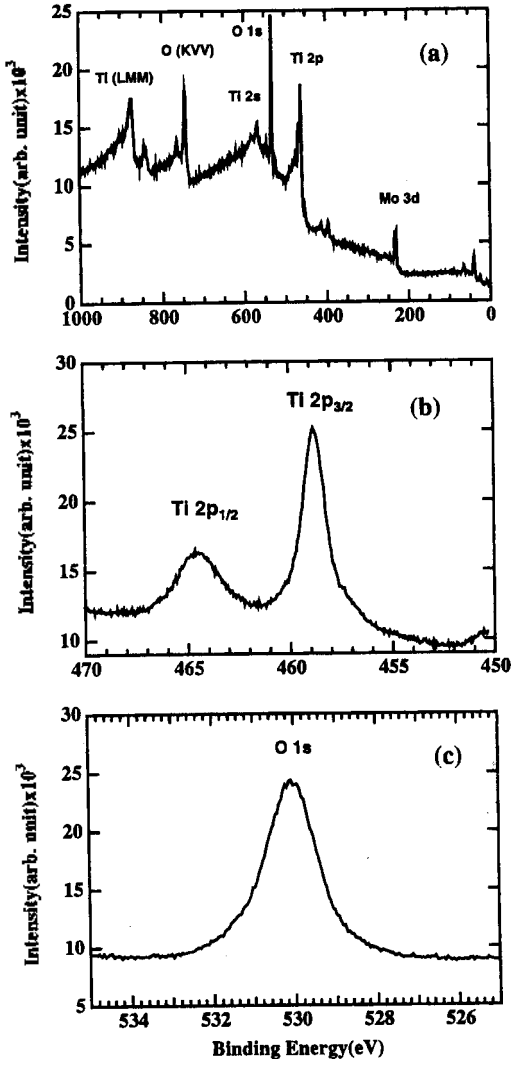

Fig. 9. The XPS for the 30 ML TiO_2/Mo(100) annealed to 1300K for 20 times (a) in the binding energy range of 0~1000 eV, (b) in the Ti 2p binding energy region, and (c) in the O 1s binding energy region.

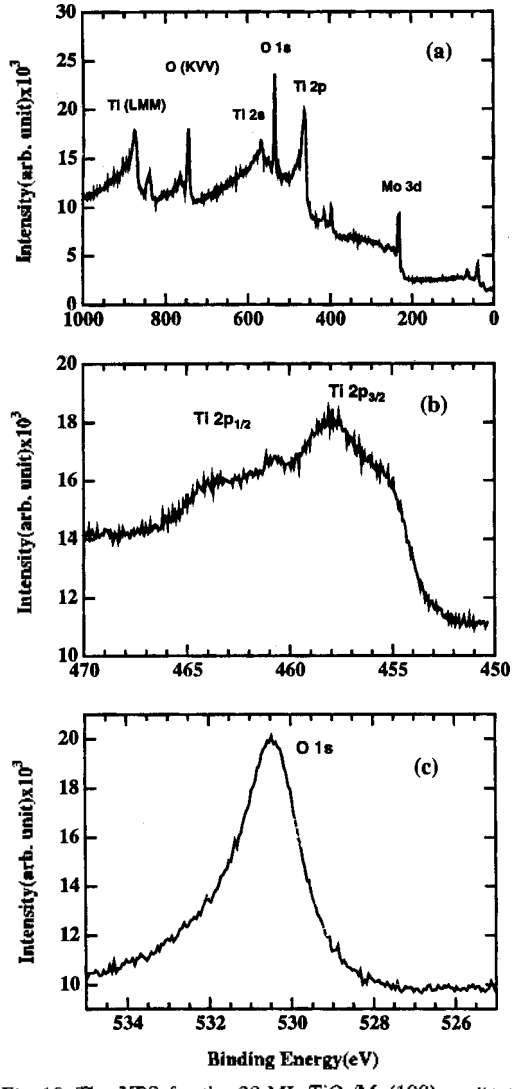

Fig. 10. The XPS for the 30 ML TiO_2/Mo(100) sputtered with Ar^+ ion (1000 eV) for 10 min (a) in the binding energy range of 0~1000 eV, (b) in the Ti 2p binding energy region, and (c) in the O 1s binding energy region.

박막을 임의로 얇게 한 후 얻은 XPS를 *Fig.* 10에 나타내었다. *Fig.* 10(a)는 넓은 영역에서 얻은 XPS인데 역시 Mo의 픽이 나타나는 것으로 보아 Ar^+ 이온 스퍼터링으로 상당히 박막의 두께가 얇아진 것을 알 수 있다. *Fig.* 10(b)에 Ti 2p 영역에서의 XPS는 *Fig.* 9(b)와 대단히 대조적이다. 이온 스퍼터링으로 변화된 박막으로부터 얻어진 스펙트럼은 Ti^{+4}의 2p 봉우리 외에도 환원된 Ti에 의한 XPS 봉우리들이 (Ti $2p_{1/2}$의 경우 460~464 eV, Ti $2p_{3/2}$의 경우 452~459 eV) 중첩되어 있는 것을 볼 수 있다.[19,27] *Fig.* 10(c)의 산소 1s에 대한 XPS에 결속 에너지가 높은 쪽에 어깨가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 표면에 결함이 생긴 곳의 산소 원소로부터 Ti 원소로 전자가 전달되어 산소 1s의 결속 에너지가 높아지기 때문인 것으로 설명될 수 있다.[28] *Fig.* 6(a), *Fig.* 9(a) 그리고 *Fig.* 10(a)에서 산소와 Ti 봉우리의 크기 비, (O 1s)/(Ti 2p)를 비교하면 30 ML TiO_2과 열에 의해 얇아진 TiO_2 박막은 거의 같은 비 값을 보이는데 반해 Ar^+ 이온 스퍼터링에 의해서 얇아진 박막의 경우에는 그 비가 훨씬 작은 값을 보인다. 이것은 Ar^+ 이온이 Ti 보다 O 원소를 더 선택적으로 탈착시킨다는 것으로 설명될 수 있다.[21]

결 론

이 연구를 통해서 우리는 Mo(100) 표면에 결정성이 높고 화학적 조성이 본체 TiO_2에 해당하는 TiO_2 초박막을 성장시킬 수 있었다. Ti 이 Mo(100)에 층별 성장을 한다는 것을 AES로부터 알 수 있었으며, Ti이 Mo(100)에 증착하는 속도를 이용하여 TiO_2 박막의 성장을 층별 두께 단위로 조절할 수 있었다. 30 ML TiO_2 박막은 본체 TiO_2의 화학적 조성을 하며, TiO_2 박막의 표면은 (001) 평면인데 1200 K까지 스루기를 하면 부면화가 발생하고 각 부면이 TiO_2 (001) 표면에 대하여 $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ 재건축을 한다. ISS 실험 결과에 의하면 TiO_2는 Mo(100)에 층별 성장에 가까운 성장 방식으로 성장한다는 것을 알 수 있으며, 1200 K까지 스루기를 할 경우 1.6 ML 두께의 박막은 부면화가 일어나지 않지만 5 ML 두께의 박막은 부면화를 보이면서 기판의 Mo가 표면으로 드러나는 것을 알 수 있었다. TiO_2는 1300 K까지 스루기를 반복하면 두께가 얇아져 온도에 다소 불안정한 성질을 보인다. 박막이 열에 의해서 두께가 얇아져도 화학적 조성에는 큰 변화가 관찰되지 않았다. TiO_2를 Ar^+ 이온으로 스퍼터링해서 얇아진 박막에는 환원된 Ti 이온의 분포가 있어 XPS에 Ti 2p 봉우리가 결속 에너지가 낮은 봉우리들과 중첩되어 있으며, O 1s 픽은 결속 에너지가 더 큰 쪽에 어깨를 보인다.

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었습니다. Texas A&M 대학의 D. W. Goodman 교수와 오원식씨의 도움에 대단히 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Henrich, V. H.; Cox, P. A. *The surface science of metal oxides*; Cambridge University Press: Cambridge, 1994.
2. Kung, H. H. *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*; Elsevier, 1989.
3. *Surface Science: The first thrity years; Surf. Sci.* **1994**, 299/300.
4. Cross, A. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1992**, *59*, 1.
5. Vurens, G. H.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. *Prog. Surf. Sci.* **1990**, *32*, 333.
6. Street, S. C.; Goodman, D. W. *Chem. Phys. Sol. Surf., submitted.*
7. Corneille, J. S.; He, J. W.; Goodman, D. W. *Surf. Sci.* **1994**, *306*, 269.
8. Wu, M. C.; Truong C. M.; Goodman, D. W. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4182.
9. Chen, P. J.; Goodman, D. W. *Surf. Sci.* **1994**, *312*, L767.
10. Wu, M. C.; Goodman, D. W. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9874.
11. He, J. W.; Xu, X.; Corneille, J. S.; Goodman, D. W. *Surf. Sci.* **1992**, *279*, 119.
12. Corneille, J. S.; He, J. W.; Goodman, D. W. *Surf. Sci.* **1995**, *338*, 211.
13. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, Jr., J. T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
14. Vogt, K. W.; Kohl, P. A.; Carter, W. B.; Bell, R. A.; Bottomly, L. A. *Surf. Sci.* **1994**, *301*, 203.
15. Boffa, A. B.; Galloway, H. C.; Jacobs, D. W.; Benitez, J. J.; Batteas, J. D.; Salmeron, M.; Bell, A. T.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* **1995**, *326*, 80.
16. Burdett, J. K.; Hughbank, T.; Miller, G. J.; Richardson, Jr., J. W.; Smith, J. V. *J. Am. Chem.*

Soc. **1987**, *109*, 3639.

17. Agile, C.; Rhead, G. E. *Surf. Sci. Rept.* **1989**, *10*, 277.
18. Davis, L. E.; MacDonald, N. C.; Palmberg, P. W.; Riach, G. E.; Weber, R. E. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd Ed.; Physcial Electronic Division, Perkin-Elmer Cooperation, Minnesota, 1976.
19. Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenber, G. E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Coorporation: Minnesota, 1978.
20. Kurtz, R. L.; Stockbauer, R.; Madey, T. E.; Roman, E.; De Segovia, J. L. *Surf. Sci.* **1989**, *218*, 178.
21. Pan, J.-M.; Maschhoff, B. L.; Diebold, U.; Madey, T. E. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, *10*, 2470.
22. Henrich, V. E.; Kurtz, R. L. *Phys. Rev. B* **1970**, *23*, 6280.
23. Tait, R. H.; Kasowski, R. V. *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 5178.
24. Firment, E. *Surf. Sci.* **1982**, *116*, 205.
25. Kurtz, R. L. *Surf. Sci.* **1886**, *177*, 526.
26. Oh, W. S.; Xu, C.; Kim, D. Y.; Goodman, D. W. submitted to *J. Vac. Sci. Technol. A*.
27. Sayer, C. N.; Armstrong, N. R. *Surf. Sci.* **1978**, *77*, 301.
28. Gopel, W.; Anderson, J. A.; Frankel, D.; Jaehnig, M.; Phillips, K.; Schaffer, J. A.; Rocker, G. *Surf. Sci.* **1984**, *139*, 333.