

XPS, ISS, AES, TPD를 이용한 TiO_2 위에 지지된 Au 클러스터의 특성 연구

金大暎

한림대학교 자연과학대학 화학과
(1998. 5. 4 접수)

Properties of Au Clusters Supported on TiO_2 , Studied by XPS, ISS, AES, and TPD

Dae Young Kim

Department of Chemistry, Hallym University, Chunchon 200-702, Korea
(Received May 4, 1998)

요 약. $\text{TiO}_2(001)$ 박막을 $\text{Mo}(100)$ 기판에 약 90 \AA 두께로 적층 성장시키고 그 위에 Au를 증착시켜서 Au의 성장모드, 클러스터의 열적 변화, 열적 안정성, 증착량에 따른 Au 4f 전자 결합에너지의 변화를 오제 전자 분광법, 열탈착 분광법, 이온 산란 분광법, X-선 광전자 분광법을 이용하여 연구하였다. Au는 $\text{TiO}_2(001)/\text{Mo}(100)$ 박막에 3차원적인 성장을 하며 낮은 온도에서 성장된 Au 클러스터는 높은 온도에서 성장된 것보다 크기가 작고 온도가 높아지면서 클러스터는 비가역적으로 뭉친다. $\text{TiO}_2(100)/\text{Mo}(100)$ 에 증착된 Au의 열탈착은 1000 K부터 일어나며, 증착된 Au의 양이 증가해도 열탈착 스펙트럼의 봉우리는 선도 언저리가 동일하게 나타나고 그 최대점은 Au의 증착량이 많아질수록 더 높은 온도에서 나타난다. 선도 언저리 해석법으로 얻은 Au 클러스터의 탈착에너지는 약 50 kcal/mol 이다. Au의 TiO_2 박막에 대한 초기 흡착상수는 기판의 온도 200-600 K 사이에서는 거의 일정하였다. 400 K에서 TiO_2 박막에 2.0 MLE 보다 적은 양의 Au가 증착된 경우에는 Au 4f의 전자 결합에너지가 벌크 Au에 비해서 증가한다. 0.1 MLE의 경우에는 그 결합에너지가 벌크 Au에 비해서 $+0.30 \text{ eV}$ 이동하였다.

ABSTRACT. Au was dosed on $\text{TiO}_2(001)$ film grown epitaxially on $\text{Mo}(100)$ surface in about 90 \AA thickness. The growth mode of Au, thermal behavior and stability of the Au clusters, and the binding energy shift of Au 4f with the change in the amount of Au loading were studied by Auger Electron Spectroscopy (AES), Temperature Programmed Desorption (TPD) spectroscopy, Ion Scattering Spectroscopy (ISS), and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Au grows three dimensionally on $\text{TiO}_2(001)$ film and the average size of Au clusters prepared at low temperature is smaller than those at higher temperature and the size increases with temperature irreversibly. Au clusters on $\text{TiO}_2(001)/\text{Mo}(100)$ start evaporation at 1000 K. TPD spectra of Au show very asymmetric peaks with the same leading edges irrespective of the amount of Au loading. The temperature at the peak maximum increases with the amount of Au. The desorption energy of Au obtained from the leading edge analysis of the TPD spectra is about 50 kcal/mol . The initial sticking coefficient of Au on $\text{TiO}_2(001)$ is constant in the temperature range of 200-600 K. The binding energy of Au 4f for the Au loaded on the film less than 2.0 MLE shifts to higher energy compared with the bulk Au. The shift is $+0.3 \text{ eV}$ at 0.1 MLE Au amount.

서 론

금속 클러스터가 지지된 산화물은 불균일 촉매와 전기적인 장치 그리고 센서 분야에 이용되고 있기

때문에 이에 대한 관심이 최근에 높아지고 있다.¹ 실제로 이용되고 있는 대부분의 불균일 촉매는 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO 등과 같은 산화물에 전이금속들이

지지된 것이다.^{2,3} 그 이유는 이들 산화물이 우선 고온에서 비교적 안정하며, 그 위에 지지된 금속 입자들은 대체로 높은 분산상수를 가져서 그 표면적이 대단히 크고, 그 크기가 작아서 금속 입자에는 벌크(bulk) 금속에서 원자가 가지는 배위수(coordination number)보다 작은 배위수를 가지는 원자의 분포가 높기 때문이다. 배위수가 작은 금속 원자의 분포는 입자의 크기가 2.5 nm 보다 작을 경우 급격하게 증가한다. 금속 입자는 그 표면으로 여러 종류의 결정 단면을 가지고 있는데 이 정도의 크기부터 단면의 분포가 금속 입자의 촉매 활성과 선택성에 큰 상관관계를 보이기 시작한다.⁴ 금속과 금속 산화물이 가지고 있는 개별적인 성질과 서로의 상호작용에 따라서 금속 산화물에 지지된 금속 입자의 분산도, 모양, 열적 안정성 등과 같은 성질이 다양하게 나타난다. 소위 금속과 지지체 사이의 강한 상호작용(Strong Metal-Support Interaction; SMSI)이 작용하는 경우 온도에 따라 금속 지지체의 촉매 활성이 크게 변하기도 하며, 흡착 분자와 금속 지지체와의 상호작용으로 분자가 흡착될 경우에 그 모양이나 크기가 변하기도 한다.⁵ 금속이 지지된 금속 산화물은 넘침(spillover)라는 반응 메커니즘으로 그 금속이나 금속 산화물에서는 보이지 않는 촉매 반응을 일으킨다는 것이 알려져 있다.⁶

금속 산화물은 대체로 전기전도도가 낮기 때문에 하전 입자를 시료에 가하거나 시료로부터 방출된 하전 입자의 에너지를 측정하는 표면분석 방법을 쉽게 사용할 수 없는 문제점을 가지고 있다. 하지만 금속 표면을 산화시키거나 타 금속 산화물을 적층(epitaxial)으로 성장시켜서 100 Å 미만 두께의 박막을 만들어서 금속산화물의 표면으로 사용하면 기판과 산화물 표면 사이에 전자가 충분히 빠르게 전달되기 때문에 표면 충전 효과(surface charging effect)가 나타나지 않는다. 이러한 산화물 표면을 모델 시스템으로 한 연구가 최근에 많이 보고되고 있다.^{7,8} 우리는 Mo(100) 표면에 TiO₂를 적층 성장 방법으로 약 90 Å 두께의 박막으로 만들어서 사용하였다. TiO₂ 박막은 잘 선택된 실험 조건에서 Mo(100)에 (001) 표면을 가진 결정성이 높은 박막으로 성장될 수 있다는 것이 보고된 바 있다.^{9,10}

Au와 금속 산화물의 계면에 대한 연구는 광학적 기억장치를 위한 기판의 제작이나 반도체에 도체 선

을 연결하는 접합부의 계면 그리고 Ag 클러스터를 대체하는 새로운 감광성 재료에 관련되기 때문에 많은 관심의 대상이 되어 왔다.¹¹ 최근에는 금속 산화물에 지지된 Au가 저온에서의 CO 산화, NO 환원, 수소화 반응(hydrogenation), 연소 반응 등에 촉매로 작용하며 그 중에서 산화물 표면으로는 TiO₂를 사용한 경우 가장 높은 활성을 보인다는 보고가 있었다. Au/MnO_x, Au/Fe₂O₃, Au/Co₃O₄와 같은 여러 가지 산화물에 지지된 Au의 크기, 표면의 구조 그리고 전기적인 구조(electronic structure)와 촉매 활성간의 상관관계를 규명하기 위한 연구가 보고되기도 하였다.¹²⁻¹⁸ 단결정 표면을 가진 TiO₂ 박막에 Au를 지지한 시스템은 촉매 현상에 관련된 분자의 흡착과 촉매 반응에 대하여 기존의 표면 분석 방법을 적용해서 연구할 수 있는 좋은 모델 촉매로 활용할 수 있기 때문에 우리는 우선 Mo(100)에 결정성이 높은 TiO₂ 박막을 만들고 Au를 지지하여 그 특성을 연구하였다.

본 논문에서는 Au가 TiO₂(001) 박막에 증착할 경우 Au가 성장하는 메커니즘, TiO₂ 표면에 성장된 Au 클러스터의 열적 안정성과 온도의 변화에 따른 Au 클러스터의 변화를 이온 산란 분광법(Ion Scattering Spectroscopy; ISS)을 이용하여 조사하였으며, Au 클러스터가 TiO₂ 표면에서 탈착될 때 그 탈착 에너지를 열탈착 분광법(Temperature Programmed Desorption Spectroscopy; TPD)을 이용하여 알아내고, 증착된 Au 양에 따른 Au 4f 전자의 결합에너지(binding energy)의 이동을 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)을 이용하여 조사하였다. 아울러 Au를 Mo(100)에 증착할 경우 Au가 Mo 표면에서 증착/성장하는 속도와 성장 방식을 오제 전자 분광법(Auger Electron Spectroscopy; AES), 열탈착 분광법, 그리고 이온 산란 분광법을 이용하여 알아내었다. Au의 Mo(100)에 대한 증발/증착 속도는 Au를 TiO₂(001)/Mo(100) 표면에 증착시킬 때 증발/증착 속도의 기준으로 이용하였다.

실 험

본 연구를 위한 실험은 기본 압력이 2×10^{-10} Torr인 초고진공조에서 수행하였다. 초고진공조에는 저에너지 전자회절기(Low Energy Electron Diffraction; LEED), 열탈착 분광법을 위한 사극 질량 분석

계(Quadrupole Mass Analyzer), X-선 광전자 분광법과 오제 전자 분광법 그리고 이온 산란 분광법에 필요한 이중 음극(Mg/Al) X-선 발생기, 전자총(electron gun), 이온총(ion gun) 그리고 동심 반구 에너지 분석계(Concentric Hemispherical Analyzer)를 장착하였다.

TiO₂ 박막을 성장시키기 위한 기판으로는 직경이 10 mm이고 두께가 1 mm인 광택을 낸 단결정(single crystal)의 Mo(100)를 사용하였다. Mo(100)를 1×10^{-6} Torr의 산소 압력에서 1200 K로 약 5분 동안 고온으로 처리해서 표면에 존재하는 이물질을 산화시킨 후, 전자빔 총돌 가열법으로 시료의 온도를 2000 K까지 상승시켜서 산화된 이물질을 제거하였다. 주로 발견된 표면 오염 물질 성분은 탄소와 산소 성분이었었는데, 이들의 양은 오제 전자 분광법으로 쉽게 확인할 수 있었다. Mo(100) 결정의 뒷면에 W-5% Re/W-26% Re 열전기쌍을 점 용접(spot welding)하여 붙여서 시료의 온도를 측정하였으며 광학 고온계(optical pyrometer)를 이용하여 그 온도를 검정하였다.

박막 제작에서부터 분석까지 일련의 과정을 원위치(*in-situ*)에서 수행하였다. 시료조작기를 달아서 x, y, z, θ 축 방향으로 시료의 위치를 변화시킬 수 있었다. 시료를 붙들고 있는 구리 도선을 액체 질소를 채워둔 보온 관(Dewar column) 속을 통과하도록 만들어 시료의 온도를 110 K 이하까지 냉각할 수 있었다. Mo 단결정 기판의 가장자리를 Ta 선으로 용접하여 고정된 후에 구리 도선에 연결한 후 시료를 통해서 흐르는 전류를 외부에서 조절함으로써 시료를 임의의 온도 조건으로 변화시킬 수 있을 뿐만 아니라 온도 변화의 속도를 임의로 조절할 수 있었다.

산소 기체의 압력이 1×10^{-6} Torr인 조건에서 온도가 600 K인 Mo(100)를 표면을 향해서 Ti을 증발시켜서 TiO₂ 박막을 Mo에 성장하였다. TiO₂ 박막의 두께는 Ti을 증발시키는 시간을 조절해서 변화시켰다. 만들어진 TiO₂ 박막에 대하여 1000 K까지 스루기(annealing)를 하였다. TiO₂ 박막에 대해서는 LEED, AES, XPS를 이용하여 박막의 결정성과 화학적인 조성을 확인하였다. Au와 Ti 증발조는 고순도의 Au 선과 Ti 선을 텅스텐 필라멘트에 감아서 만들었으며 텅스텐 필라멘트를 흐르는 전류를 일정하게 유지함으로써 Au와 Ti의 증발 속도가 일련의 실험

과정을 통하여 일정하도록 하였다. 증발조는 사용하기 전에 금속에 묻은 오염 물질과 포함된 기체를 완전히 제거하였다. Au의 증발 속도는 Mo(100) 표면에 Au가 성장하는 속도를 측정하여 그 기준으로 사용하였다.

AES는 3 keV 에너지를 가진 전자빔을 시료에 대해서 45° 각도로 조사하고, 방출된 오제 전자를 표면에 수직인 방향에서 동심 반구 에너지 분석계를 이용하여 분산형(dispersive type) 스펙트럼으로 얻었다. 분산형 스펙트럼은 매끈하게(smoothing) 한 후 미분하여 나타내었다. 오제 전이를 일으키기 위해 시료에 가한 전자의 전류는 약 200 nA로 모든 오제 분광법을 적용할 경우 거의 일정하도록 하였다. X-선 광전자 분광 스펙트럼을 얻기 위해서 Mg K α 선(1253.6 eV)을 300 W 출력으로 이용하였다. X-선은 시료에 대해 45°에서 조사하고 시료면에 수직인 방향에서 광전자 스펙트럼을 측정하였다. 넓은 영역에 걸쳐 X-선 광전자 스펙트럼을 기록할 경우에는 동심 반구 에너지 분석계를 고정 분석기 투과(Fixed Analyzer Transmission; FAT) 모드에서 통과 에너지(pass energy)를 187.85 eV로 두고 측정하였으며, 특정한 봉우리에 대하여 고해상도 스펙트럼을 얻을 경우에는 통과 에너지를 23.5 eV에 두고 측정하였다. XPS에 나타난 봉우리들의 전자 결합에너지 값은 기판의 Mo 3d_{5/2} 봉우리(227.7 eV)를 기준으로 나타내었다.¹⁹

이온 산란 스펙트럼을 얻기 위해서 600 eV의 He⁺ 이온빔을 이용하였다. 산란 각도는 135° 이었다. He⁺ 이온에 의해서 시료가 훼손될 수 있는 가능성을 최소화하기 위하여 이온총은 레스터(raster) 모드로 작동시켰다. 하나의 시료에 대하여 이온 산란 스펙트럼을 15회 연속적으로 반복 주사(scan)한 스펙트럼을 처음 주사해서 얻은 스펙트럼과 비교한 결과 신호 대 잡음비의 범위 내에서 동일하게 나타났기 때문에 이온빔에 의한 시료의 훼손은 무시할 수 있을 정도라고 할 수 있다.

열탈착 분광법을 적용할 때는 시료의 표면에서 탈착하는 원소만이 측정될 수 있도록 하기 위하여 사극 질량 분석계의 이온화 영역을 시료의 표면만을 향하도록 평행화기(collimator)로 제한하였다. 사극 질량 분석계를 작동시킬 때에는 그 것의 이온화 전자가 시료에 영향을 주는 것을 방지하기 위하여 시

료에 -100 V를 바이에스하였다. 열탈착 분광 스펙트럼은 시료의 온도를 5 K/s의 속도로 증가시키면서 측정하였다.

결과 및 고찰

Au의 Mo(100)에 대한 성장모드와 증착 속도.

Mo(100)에 Au를 50초, 100초, 150초, 200초, 250초, 300초, 350초, 400초, 450초 동안 증착한 시료들에 대해서 측정된 Au($m/q=197$)의 열탈착 스펙트럼 결과가 Fig. 1에 있다. 250초 동안 Au를 증착한 Mo에서는 열탈착 스펙트럼 봉우리의 최대점이 약 1300 K에서 나타나며, 300초 동안 증착한 Mo에서는 1220 K에서 새로운 봉우리가 나타나는 것을 볼 수 있다. 450초 동안 Au를 증착시킨 표면으로부터 얻어진 스펙트럼에는 1220 K의 봉우리가 크게 성장하지만 1300 K에 나타난 봉우리의 크기는 250초 동안 증착한 경우와 거의 비슷하다. 1300 K에 나타나는 봉우리는 Mo 기판에 단층으로 증착된 Au의 탈착 봉우리이며, 1220 K에 나타나는 봉우리는 Au 위에 다중층으로 증착된 Au가 탈착하는 봉우리에 해당한다. 이와 같은 TPD는 하나의 금속이 다른 단결정의 금속에 층별 성장할 경우 나타나는 전형적인 TPD 양상이기 때문에 Fig. 1의 결과로부터 Au는 Mo(100)에 층별 성장을 한다고 볼 수 있을 것이다.²⁰ 사용된 증발조의 작동 조건에서 약 250초 동안의 Au를 Mo

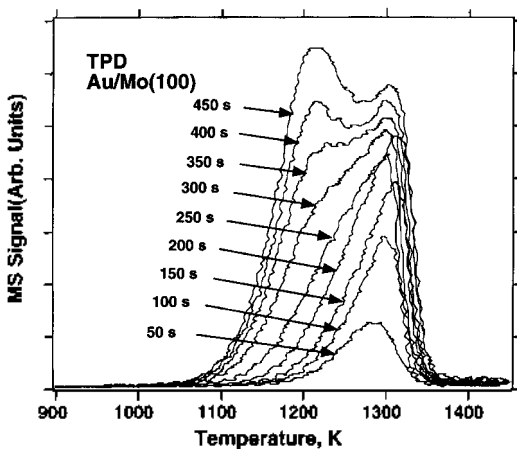


Fig. 1. The TPD spectra (mass=197) of Au/Mo(100) samples with Au dosed for 50 s, 100 s, 150 s, 200 s, 250 s, 300 s, 350 s, 400 s, and 450 s. The temperature was increased at 5 K/s.

(100)에 증착시키면 그 양은 1 ML(monolayer, 단 층)에 해당한다는 것을 알 수 있다.

이온 산란 분광법을 이용하여 Au가 Mo(100)에 증착하는 양상과 그 속도를 역시 조사하였다. He^+ 이온은 표면 원소와 산란시 큰 충돌 단면(collision cross section)을 가지고 있으며 충돌에 의한 큰 그림자 원뿔 각(shadowing cone angle)을 형성하고 He^+ 이온의 중성화 상수(neutralization coefficient)가 크기 때문에 He^+ 이온을 이용한 이온 산란 분광법은 표면 원소에 특히 민감한 분석 방법으로 알려져 있다.²¹ Mo(100)에 Au를 45초씩 증착하면서 측정된 이온 산란 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 524 eV로 산란된 He^+ 봉우리는 기판으로 사용된 Mo 원소에 의해서 완전 충돌 산란된 봉우리이며 566 eV에 나타난 봉우리는 Au에 의한 것이다. Au를 전혀 증착하지 않은 Mo(100) 표면에 대해서는 Mo 원소에 의해서 산란된 봉우리만이 나타나는 것을 볼 수 있어 표면에는 이 물질이 전혀 존재하지 않는다는 것을 확인할 수 있다. Au를 증착한 시간이 길어짐에 따라 Mo에 의해서 산

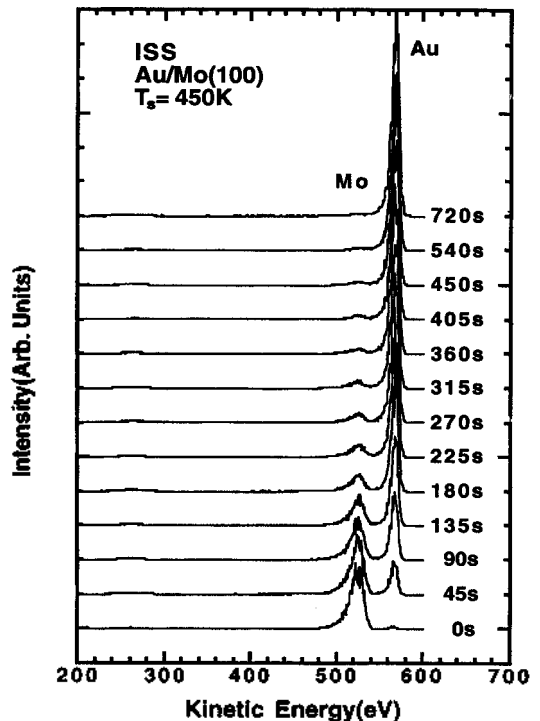


Fig. 2. The He^+ ion scattering spectra of Au/Mo(100) at 450 K. The number on the right of each spectrum indicates the dosing time of Au on Mo(100).

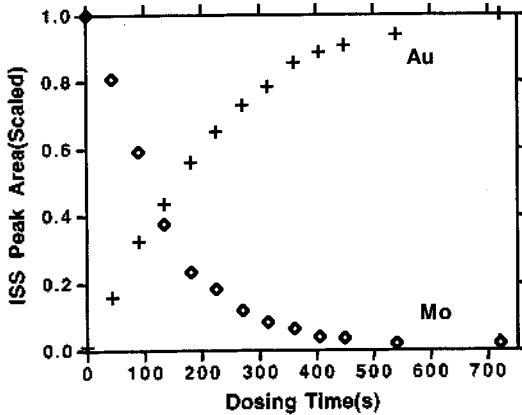


Fig. 3. The area of Au and Mo peak in the ion scattering spectra of Fig. 2 as a function of the Au dosing time. The Au peak area is scaled to the peak area of Au dosed for 720 s. The area of Mo peak is scaled to the peak area of neat Mo(100).

란된 봉우리의 크기가 감소하고 Au에 의한 봉우리의 크기는 증가한다. 720초 동안 Au를 증착한 표면에서는 Mo에 대한 봉우리가 전혀 나타나지 않는다. Fig. 2의 ISS에 나타난 Mo와 Au 봉우리의 면적의 변화를 Au를 증착한 시간에 대해서 도표화하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 나타낸 값들은 Au를 720초 동안 증착한 시료의 표면에서 얻어진 Au 봉우리의 면적을 1로 잡고, Au를 증착하기 전의 Mo로부터 얻어진 Mo 봉우리의 면적을 1로 잡아서 나타낸 Au와 Mo의 봉우리의 면적 값이다. Au에 의해 산란된 봉우리는 초기에 선형적으로 증가한다. Au 봉우리의 면적이 증가함에 따라 Mo 봉우리의 면적은 초기에 선형적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. Mo 봉우리가 감소하는 경향은 약 250초까지는 급격하지만 그 후로는 대단히 완만하다. 초기의 기울기로 직선을 그어서 시간 축과 만나는 시점이 약 250초가 되는데 이 시간을 1 ML(monolayer, 단 층)가 증착되는 시간으로 간주해도 큰 오차는 없을 것이다. 그리고 이 시간은 TPD로부터 얻은 결과와 거의 일치한다.

Mo(100) 기판에 45초 간격으로 Au를 추가 증착시키면서 AES를 얻은 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Au를 증착한 시간이 길어짐에 따라 69 eV의 Au 봉우리가 커지고 186 eV의 Mo 봉우리가 작아지는 것을 볼 수 있다. Au의 시그널과 Mo의 시그널의 비율 Au를 증착한 시간에 대하여 Fig. 5에 도표화하였다.

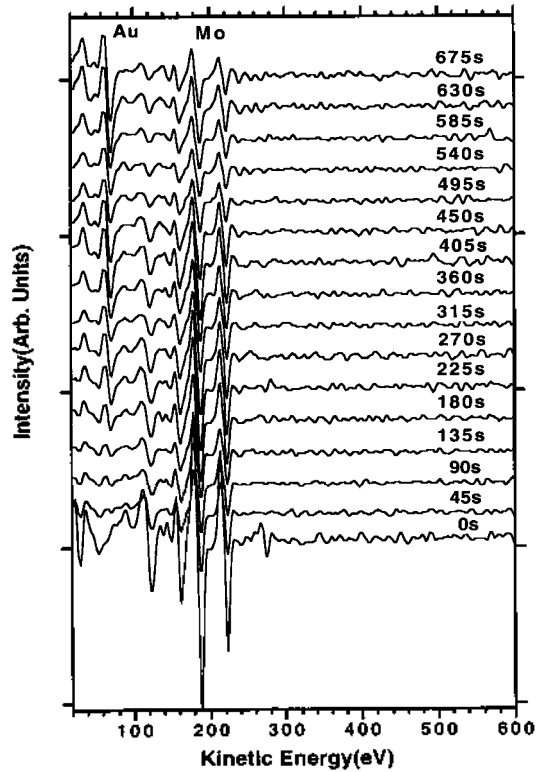


Fig. 4. The Auger electron spectra of Au dosed on Mo(100) for the indicated amount of time.

Auger 시그널 비의 변화를 기울기가 다른 세 직선으로 연결해 보았다. 우선 500초에서 기울기가 변하는 것이 분명하게 나타난다. 그러나 100-300초 사이에서는 그 기울기의 변화가 선명하지는 않지만 위에서 얻어진 ISS와 TPD 실험 결과를 미루어 약 250초에서 단 층을 형성하는 것을 알 수 있으므로 Fig. 5와 같이 250초에서 기울기가 변하는 직선으로 연결할 수 있을 것이다. 135초에 얻어진 오제 스펙트럼에 약간의 실험적인 오차가 개입된 것으로 생각되며, 이 스펙트럼을 무시해 볼 경우 Fig. 5의 세 직선은 실험 결과들과 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 오제 시그널 비의 기울기에 변화가 나타나는 것은 금속이 층별 성장 할 경우에 보여지는 일반적인 특징이다. 첫 번째 직선과 두 번째 직선이 교차하는 시간 동안 증착된 Au는 Mo(100)에 한 층을 형성하는 양으로 간주할 수 있다.²²

이상의 TPD, ISS 그리고 AES의 결과로부터 Au가 Mo(100)에 성장할 경우에는 첫 층을 먼저 완결해서

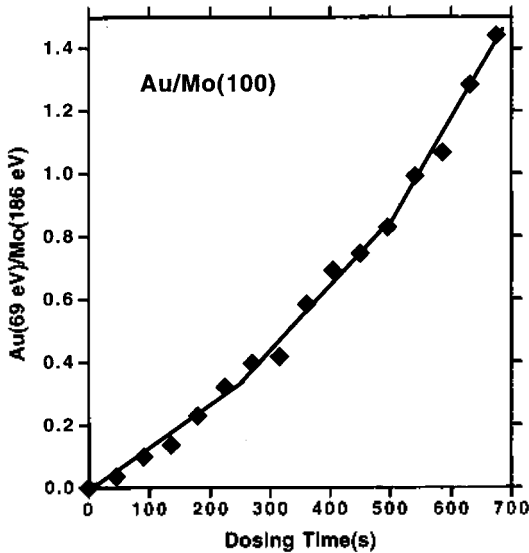


Fig. 5. The Auger signal ratio of Au(69 eV) to Mo(186 eV) for Au/Mo(100) sample as a function of Au dosing time.

덜은 층별 성장에 가까운 성장을 방식을 취한다는 사실을 알 수 있다. Au의 Mo(100)에 대한 증발/증착 속도는 이와 같은 실험으로 결정하였으며, 이후 모든 실험 과정에서 그 속도가 동일하도록 증발조건을 동일한 조건으로 작동하였다. 그리고 증착하는 Au의 양을 변화시키기 위해서는 Au를 증발하는 시간을 변화시켰다. Au를 TiO_2 박막에 성장시킬 때에도 여기서 보정된 Au의 증발 속도를 이용하고 증착 시간을 조절함으로써 증착량을 조절할 수 있었다.

$\text{TiO}_2(001)$ 박막의 성장. 초고진공조에 O_2 를 1×10^{-6} Torr 정도로 유지한 채로 Ti 금속을 Mo(100) 표면에 증발시켜 TiO_2 박막을 만들고, LEED, XPS, AES를 이용하여 박막의 표면 구조, 전기적 구조, 화학적 조성, 금속의 산화 상태를 조사하였으며 그 결과는 다른 논문에서 보고되었다.^{9,10} TiO_2 박막의 표면은 (001) 구조를 가지며 박막의 온도를 변화시킬 경우에 단결정의 $\text{TiO}_2(001)$ 표면에서 면노출(faceting)과 표면의 재구성(reconstruction) 현상이 관찰되었다. 600 K에서 30 단위세포 두께(약 90 Å)의 $\text{TiO}_2(001)$ 박막을 성장시킨 후 동일한 산소 압력에서 1000 K까지 스루기한 박막을 Au 금속을 증착하기 위한 기판으로 이용하였다. 주사터널 현미경(Scanning Tunneling Microscopy)을 이용한 실험 결과에 의하면

30 단위세포 두께의 TiO_2 박막 표면은 크기가 200-1000 Å 정도 되는 산화물 결정 입자로 분포되어 있다는 것으로 나타났다.

$\text{TiO}_2(001)$ 박막에 Au의 성장. 이온 산란 분광법을 이용하여 $\text{TiO}_2(001)/\text{Mo}(100)$ 박막에 증착된 Au의 성장 모드를 알아보았다. 0.2-10 MLE(monolayer equivalent; 단 층 등량)의 Au를 600 K에서 $\text{TiO}_2(001)/\text{Mo}(100)$ 에 증착시킨 시료들에 대하여 얻어진 이온 산란 스펙트럼이 Fig. 6에 있다. 여기에서 1 MLE라는 양은 앞에서 Au를 Mo(100)에 증착시킬 때 사용한 동일한 증발조건에서 1 ML 양이 증착되는 시간(여기서 250초) 동안 Au를 TiO_2 박막에 증착시킨 경우 증착된 양을 의미한다. Au의 $\text{TiO}_2(001)$ 에 대한 흡착상수 값에 따라 실제로 증착된 1 MLE의 양은 1 ML의 양보다 적을 수 있다. 264 eV, 450 eV, 566 eV에 나타나는 봉우리는 각각 O, Ti 그리고 Au에 의해서 산란된 봉우리에 해당한다. 증착된 Au의 양이 증가함에 따라서 Au의 봉우리는 증가하고 기판의 Ti과 O 봉우리가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 Au가 증착되면서 TiO_2 의 표면을 뒤덮기 때문이다. 5.0 MLE의 Au를 증착한 후에도 Ti과 O에 의한 산란 봉우리가 여전히 나타난다. 이 봉우리들

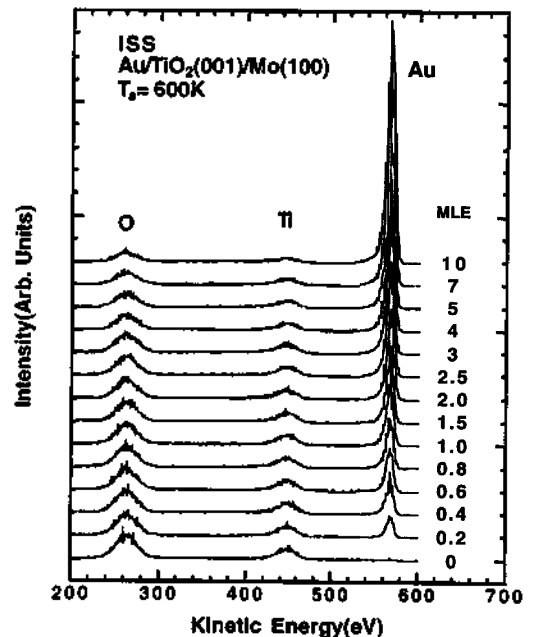


Fig. 6. The He^+ ion scattering spectra of Au/ $\text{TiO}_2(001)/\text{Mo}(100)$ with various amount of Au loading at 600 K.

의 세기는 원래 TiO₂ 기판으로부터 관찰된 Ti과 O의 산란 봉우리에 비해서 80% 정도가 감소한 크기이다.

TiO₂에 증착된 Au의 양이 실지로 어느 정도 되는지 알아보기 위하여 1.0 MLE의 Au를 Mo에 증착한 시료에 대해서 얻어진 Au TPD 봉우리의 면적과 1.0 MLE의 Au를 TiO₂ 박막에 증착한 시료에 대하여 얻은 Au의 TPD 스펙트럼 봉우리의 면적을 비교하였다. 그 결과 TiO₂ 박막에 증착된 1.0 MLE의 Au는 Mo(100)에 증착된 1.0 ML의 Au에 비해서 약 75% 정도로 나타났다. ISS의 Au 봉우리의 크기 역시 증착한 시간에 선형으로 증가하지 않는 것으로 나타났다. 이들 결과는 Au가 TiO₂(001) 표면에 성장 할 경우 3차원적인 성장을 한다는 사실을 뒷받침한다.

Au/TiO₂(001) 클러스터의 열적 안정성. 기판의 온도가 120 K와 200 K인 조건에서 1.0 MLE와 2.0 MLE의 Au를 TiO₂(001)/Mo(100)에 각각 증착하고 1300 K 까지 온도를 단계별로 상승시키면서 이온 산란 스펙트럼을 얻었으며 그 결과를 Fig. 7(a), (b)에 각각 나타내었다. 온도가 증가할수록 566 eV의 Au 봉우리는 감소하며 반대로 264 eV와 450 eV의 Ti과 O의 봉우리는 상대적으로 증가하는 경향을 보인다. 이런 변화는 온도에 비가역적이었다. Fig. 8에는 Au를 증착한 초기 온도에서 얻어진 ISS 봉우리의 면적

을 각각 1로 잡았을 때 얻은 ISS의 상대적인 봉우리의 크기를 온도의 증가에 대해서 표시하였다. 전체적으로 온도에 따른 ISS의 변화 양상을 크게 네 영역으로 구분할 수 있다. 110-300 K 사이에서 Au 봉우리의 세기가 급격히 줄어들고 반대로 Ti과 O 봉우리의 크기는 급격히 증가한다. 300-700 K 사이에서는 완만한 변화를 보이며, 700-1000 K 사이에서는 Au 봉우리가 다시 급하게 감소하고 Ti과 O의 봉우리가 증가하는 것을 볼 수 있다. 1000 K 이상에서는 Au의 봉우리가 더욱 급격히 감소하며 1300 K에서 Au 봉우리는 결국 사라진다.

초기 110 K와 300 K 사이에서 일어나는 변화는 작은 Au 클러스터들이 서로 옆으로 뭉치기 때문으로 설명할 수 있다. 이것은 Au가 더 낮은 온도에서 증착된다면 그 크기가 더 작아진다는 것을 의미한다. 300 K와 700 K 사이에서는 클러스터가 비교적 안정하다고 할 수 있으며, 700 K와 1000 K 사이에서 ISS 봉우리의 크기가 급하게 변화하는 것은 옆으로 뭉쳐진 클러스터가 공 모양으로 부풀어오르는 (balling-up) 현상으로 설명할 수 있을 것이다.

Pt/TiO₂(110)의 경우에 관찰된 것과 같이 Pt 클러스터가 TiO_x에 의해서 도포(encapsulation)되는 현상은 Au/TiO₂(001)에서는 관찰되지 않았다. Pt/TiO₂(110)의

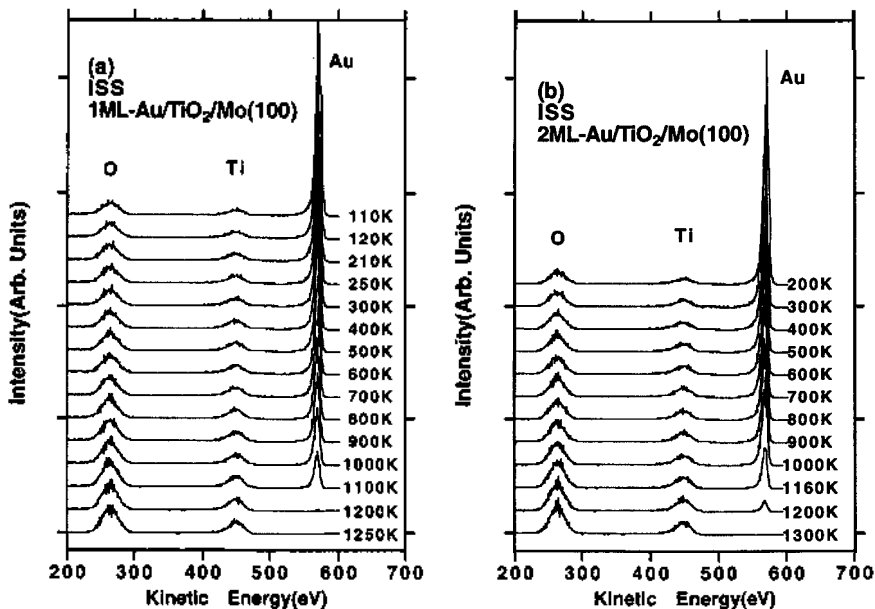


Fig. 7. The ion scattering spectra of Au/TiO₂(001)/Mo(100) obtained at different temperature conditions. (a) For the sample with 1.0 MLE Au dosing at 110 K. (b) For the sample with 2.0 MLE Au dosing at 200 K.

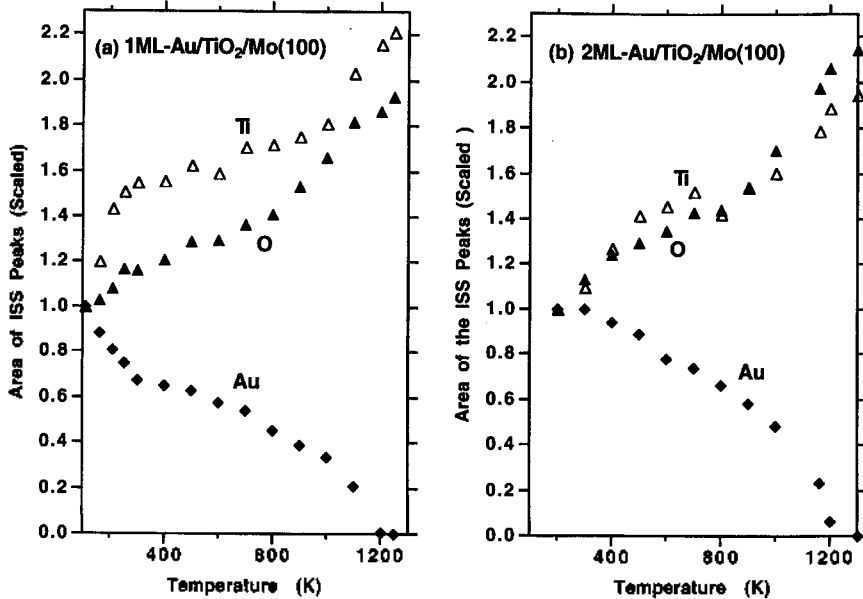


Fig. 8. The peak area of Au(◆), Ti(△), and O(▲), in the Fig. 7 are plotted against temperature. (a) For 1.0 MLE Au/TiO₂(001)/Mo(100). (b) For 2.0 MLE Au/TiO₂(001)/Mo(100).

경우 600 K 이상에서 오랜 시간 방치할 경우 Pt 봉우리가 ISS로부터는 완전히 사라지지만 XPS 상에는 Pt의 봉우리가 강하게 나타나는 것으로 도포 현상이 있음을 발견하였다.²³ 그러나 Au/TiO₂(001)의 경우는 열탈착이 일어나는 온도 이하의 어느 온도에서도 장시간 방치하더라도 ISS에서 Au 봉우리가 사라지는 것은 관찰되지 않았다. 1000 K 이상의 온도에서 Au 봉우리가 대단히 급격히 감소하고 1300 K에서 완전히 소멸하는 것은 아래의 TPD의 실험 결과에 비추어 이 온도에서 Au가 TiO₂ 박막 표면으로부터 열탈착하기 때문으로 설명할 수 있다.

Au/TiO₂에 대하여 TPD를 조사한 결과가 Fig. 9에 있다. Fig. 9(a)에는 600 K에서 TiO₂(001)/Mo(100)에 Au를 0.2 MLE, 0.4 MLE, 0.6 MLE, 0.8 MLE, 1.0 MLE를 증착시킨 시료들에 대하여 얻은 TPD 스펙트럼이다. Au의 열탈착은 1000 K부터 일어나고 1300 K에서 모든 Au가 표면으로부터 증발한 것을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 8에 있는 ISS에 나타난 바와 같은 1000 K 이상에서 Au의 시그널이 급격히 줄어드는 사실에 대한 이유를 설명해줄 수 있다. 위의 모든 Au 증착량에 대하여 열탈착 스펙트럼에는 하나의 봉우리만이 관찰되었다. Au의 증착량이 증가함에 따라 Au의 탈착 봉우리의 최대점이 0.2 MLE의 경

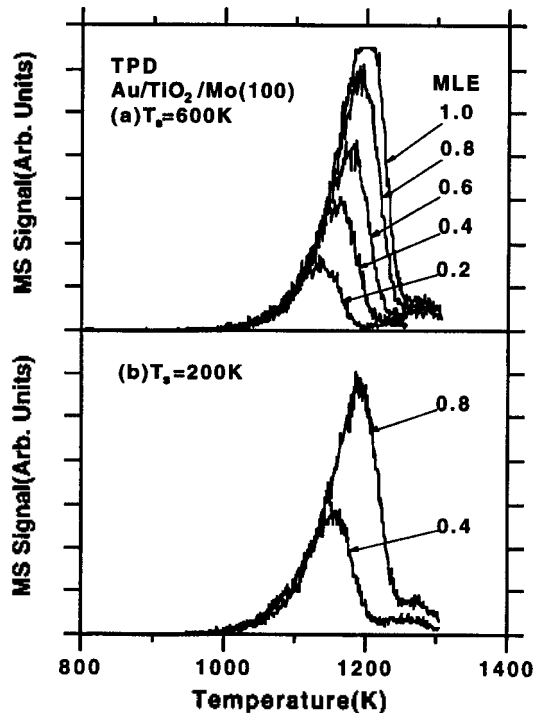


Fig. 9. (a) The TPD spectra of Au supported on TiO₂(001)/Mo(100) in 0.2 MLE, 0.4 MLE, 0.6 MLE, 0.8 MLE, and 1.0 MLE at 600 K and (b) 0.4 MLE and 0.8 MLE at 200 K.

우 1090 K에서 1.0 MLE의 경우 1200 K로 점차 증가한다. 이 온도는 Au가 Mo(100) 표면에 증착된 시료에 대해서 얻어진 TPD에(Fig. 1) 나타난 탈착 온도에 비해 낮은 온도이다. Au의 증착량이 증가해도 TPD 스펙트럼은 모두 동일한 선도 언저리(leading edge)를 보이며 TPD 봉우리가 대단히 비대칭형으로 나타난다. 이러한 열탈착 스펙트럼은 열탈착할 때 클러스터가 부풀어오르는(balling-up) 변화를 보일 경우 나타난다.²⁴ 선도 언저리 해석법(leading edge analysis)으로²⁵ Au의 탈착 에너지(desorption energy)를 계산한 결과 50 ± 10 kcal/mol을 얻었다. 이것은 Au의 응축 에너지(condensation energy)인 90 kcal/mol에 비해 대단히 작은 값이다.²⁶ 탈착 에너지가 응축에너지에 비해 작은 이유로는 Au 클러스터가 증발할 경우 산화물 표면의 경계면에 접하고 있는 Au가 탈착하기 시작하는 메커니즘을 들어 설명할 수 있을 것이다.

Fig. 9(b)는 200 K에서 Au를 0.4 MLE와 0.8 MLE 양으로 증착한 시료로부터 얻은 TPD이다. 600 K에서 Au를 증착시킨 경우의 TPD와 비교할 때 해당 봉우리의 위치와 면적이 거의 동일한 것을 알 수 있다. 400 K에서 같은 실험을 한 결과 역시 동일한 결과를 얻었다. 1 MLE 이하의 Au를 TiO₂(001)에 증착시킬 경우 초기 점착계수(initial sticking coefficient)는 200-600 K 사이에서는 온도에 대한 의존성이 없다고 할 수 있다.

Au 증착량과 Au 4f 전자 결합에너지의 관계. 금속 클러스터의 크기가 작아지면 전기적인 성질이 금속에서 비금속으로 전이된다. 입자의 크기가 작아지면 벌크 금속의 에너지 띠가 궁극적으로는 원자 에너지 준위로 전이되는데, 특정한 금속 입자의 크기에서 에너지 준위 간격이 온도(kT) 보다 작은 경우에 금속의 성질을 띠게 되며 반대의 경우에는 비금속의 성질을 띤다고 할 수 있다. 대개 원소의 수가 100개 정도에서 금속-비금속 전이가 일어난다. 금속클러스터의 크기에 따른 전기적 구조의 변화는 광전자 방출 스펙트럼에 전자 결합에너지의 이동(shift)으로 관찰된다(size effect).²⁷⁻²⁹ 금속 입자의 크기가 작아질수록 핵심부 전자(core electron)의 에너지 준위와 원자가 띠(valence band)의 중심이 전자 결합에너지가 더 큰 쪽으로 이동하며 원자가 띠나비가 작아지는 것이 일반적인 경향이다. 이들 현상은 초기 상태 효과

(initial state effect), 최종 상태 효과(final state effect) 그리고 전하 효과(charge effect)로 설명하고 있다. 하지만 각 효과는 복합적으로 관여하고 있으며 각각의 상대적 기여도는 금속과 기종류 그리고 금속과 기판 간의 상호작용에 따라서 다르다.

온도 600 K에서 TiO₂ 박막에 증착한 Au의 양을 증가시키면서 얻은 XPS가 Fig. 10에 있다. 10 MLE에 해당하는 양의 Au를 증착한 경우에는 Au 4f_{7/2}와 4f_{5/2}의 봉우리가 각각 83.8 eV와 87.5 eV에 나타난다. 이 값은 벌크 Au의 4f 전자 결합에너지와 동일한 값이다.¹⁹ 2.0 MLE 이하의 증착량에서는 Au 4f 전자 결합에너지가 증가한다. 전자 결합에너지의 변화는 0.1 MLE가 증착된 Au의 경우 0.30 eV으로 나타났다. 이 값은 SiO₂나 Al₂O₃에 증착된 Au의 경우 클러스터의 크기가 대단히 작을 때 보이는 변화량(SiO₂의 경우 1.3 eV, Al₂O₃의 경우 1.1 eV)에²⁸ 비해서 대단히 작은 값이다. 전자 결합에너지의 이동이 나타나는 것은 TiO₂(001) 표면에 만들어진 클러스터의 크기와 흡착량이 상관 관계를 가지고 있다는 것을 의미한다.

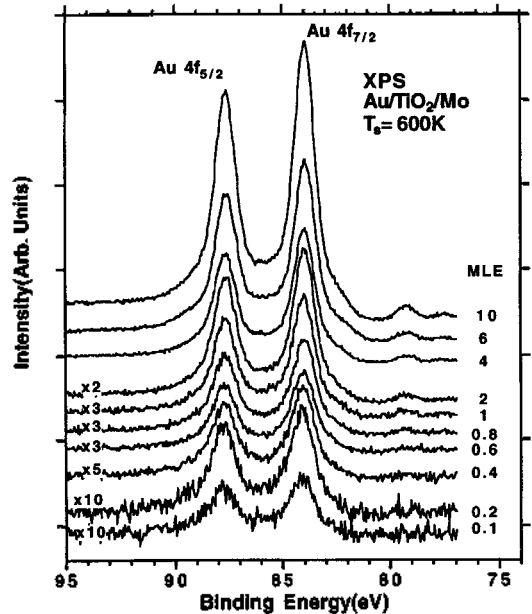


Fig. 10. The X-ray photoelectron spectra in the Au 4f binding energy region for the Au clusters supported on TiO₂(001)/Mo(100) in 0.1 MLE, 0.2 MLE, 0.4 MLE, 0.6 MLE, 0.8 MLE, 1.0 MLE, 2.0 MLE, 4.0 MLE, 6.0 MLE, and 10 MLE at 600 K.

결 론

Au/Mo(100)에 대하여 Au의 열탈착 스펙트럼을 측정한 결과에 의하면 Au를 250초 이상 증착한 경우 단 층 Au의 탈착에 해당하는 1300 K 위치의 봉우리에 다 층 Au의 탈착에 해당하는 봉우리가 1220 K 위치에서 나타나기 시작하는 것을 볼 수 있었다. 이 시간은 Au가 Mo에 1 ML 성장하는 증착 시간에 해당한다. Au 증착량을 증가하면서 측정된 ISS에 나타나는 Mo 봉우리의 감소 경향과 Au 봉우리의 증가 경향으로 단 층을 덮는 증착량을 조사한 결과는 TPD에서 얻은 결과와 거의 일치한다. Au/Mo(100)에 대한 AES에 나타난 Au(96 eV) 봉우리와 Mo(186 eV) 봉우리의 비를 Au를 증착한 시간에 대한 함수로도 표화하면 기울기가 변하는 시점들이 나타나는데, 첫 번째 기울기가 변하는 시점은 Au가 Mo(100)에 단 층을 만드는 시점이며 이 시간은 TPD와 ISS에서 얻은 결과와 거의 동일하였다. 이들 실험 결과는 Au가 Mo(100)에 성장할 때 층별 성장에 가까운 성장을 한다는 것을 나타낸다.

Mo(100) 단결정 표면에 TiO_2 박막을 90 Å 두께로 만들고, 그 위에 Au를 증착하였다. Au는 TiO_2 박막에 3차원적인 성장을 한다는 것이 ISS에 나타났다. 온도 110 K와 200 K에서 Au를 1.0 MLE와 2.0 MLE로 각각 증착하고 온도를 올려가면서 ISS의 변화를 조사한 결과 온도가 증가하면서 클러스터는 서로 뭉쳐 큰 입자를 만든다는 것을 알 수 있었다. 온도에 따른 변화 경향은 110-300 K에서는 클러스터가 옆으로 뭉치는 경향으로 설명할 수 있고, 300-700 K에는 비교적 안정한 변화를 보이며, 700-1000 K에서는 클러스터가 위로 부푸는 변화로 설명할 수 있다. 온도 1000 K부터는 Au가 TiO_2 박막으로부터 증발하기 시작한다. Au/ $\text{TiO}_2(001)$ /Mo(100)에 대하여 얻은 TPD 스펙트럼은 Au의 양이 증가해도 그 봉우리가 동일한 선도 언저리를 보이고, 대단히 비대칭 형태로 나타나며, 최대점은 증착량이 증가할수록 더 높은 온도로 이동한다. Au 클러스터의 탈착에너지는 약 50 kcal/mol이다. 기판의 온도가 200 K와 600 K 사이에서는 1 MLE 이하의 Au가 증착될 경우 $\text{TiO}_2(001)$ 박막에 대한 초기 흡착상수가 거의 일정한 것으로 나타났다. 온도 600 K에서 TiO_2 에 Au의 양을 줄여서 증착하면 XPS에서 Au 4f 전자 결합에너지가

이동하는 것이 관찰되었다. Au의 증착량 0.1 MLE의 경우 벌크 Au에 비해 Au 4f 전자 결합에너지가 0.30 eV 이동되어 나타나며, 2.0 MLE 이상에서는 벌크 Au의 전자 결합에너지 값에 수렴하였다.

이 논문은 1998년도 한림대학교 지원 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다. 본 연구에 도움을 주신 Texas A&M 대학의 D. W. Goodman 교수님과 오원식 박사 그리고 Chen Xu 박사에게 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Henrich, V. E.; Cox, P. A. *The Surface Science of Metal Oxides*; Cambridge University Press: Cambridge, U. K., 1994.
2. Kung, H. *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*; Elsevier: Netherlands, 1989.
3. Gates, B. C. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 511.
4. Poppa, H. *Vacuum* **1984**, *34*, 1081.
5. Haller, G. L.; Resasco, D. E. *Adv. Catal.* **1989**, *36*, 173.
6. Conner, Jr., W. C.; Falconer, J. L. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 795.
7. (a) Goodman, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 523. (b) Goodman, D. W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13090.
8. Vurens, G. H.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. *Prog. Surf. Sci.* **1989**, *32*, 333.
9. Oh, W. S.; Xu, C.; Kim, D. Y.; Goodman, D. W. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*(3), 1710.
10. Kim, D. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **1997**, *41*(5), 223.
11. Hamilton, J. F.; Baetzold, R. C. *Science* **1979**, *205*, 1213.
12. Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301.
13. Haruta, M. *Now & Future* **1992**, *7*, 13.
14. Bocuzzi, F.; Tsubota, S.; Haruta, M. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1993**, *64/65*, 241.
15. Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Gonet, M. J.; Delmon, B. *J. Catal.* **1993**, *144*, 175.
16. Gardner, S. D.; Hoflund, G. B.; Davidson, M. R.; Laitinen, H. A.; Schryer, D. R.; Upchurch, B. T. *Langmuir* **1991**, *7*, 2140.
17. Henry, C. R.; Chapor, C.; Duniez, C.; Giorgio, S. *Surf. Sci.* **1991**, *253*, 177.
18. Meunier, M.; Henry, C. R. *Surf. Sci.* **1994**, *307/308*, 514.
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: Minnesota, U.S.A., 1978.
20. Berlowitz, P. J.; Goodman, D. W. *Surf. Sci.* **1987**, *187*, 463.
21. Niehus, H.; Heiland, W.; Taglauer, E. *Surf. Sci. Rept.* **1993**, *17*, 213.
22. Agile, C.; Rhead, G. E. *Surf. Sci. Rept.* **1989**, *10*, 277.
23. Steinruck, H.-P.; Pesty, F.; Zhang, L.; Madey, T. E. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 2427.
24. Van Campen, D. G.; Hrbek, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16389.
25. Chittenden, C. N.; Pylant, E. D.; Schwaner, A. L.; White, J. M. In *The Handbook of Surface Imaging and Visualization*; Hubbard, A. T., Ed.; CRC Press: New York, U.S.A., 1995; p. 817.
26. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of The Elements*; Pergamon Press: U.S.A., 1984.
27. (a) Wertheim, G. K.; DiCenzo, S. B.; Buchanan, D. N. E. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 5384. (b) Wertheim, G. K.; DiCenzo, S. B. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 844.
28. Mason, M. G. *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 748.
29. Eberhardt, W.; Fayet, P.; Cox, D. M.; Fu, Z.; Kaldor, R.; Sherwood, R.; Sonderiker, D. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 780.