

# X-선 광전자분광법을 이용한 MgO/Mg 표면에 증착된 Pd의 분석

태위승 · 서현욱 · 김광대 · 김영득\*

성균관대학교 화학과, 수원 440-746

(2009년 5월 28일 받음, 2009년 7월 21일 수정, 2009년 7월 23일 확정)

본 연구에서는 고진공 조건에서 열기화 증착 방법으로 산화막으로 덮인 Mg 리본(MgO/Mg) 위에 Pd를 증착하였다. 고진공 속에서 만든 시료의 전자구조를 in-situ X-선 광전자 분광법 (XPS)을 통하여 분석하였고, 분석 후, FE-SEM을 통해 증착량의 증가에 따른 표면구조의 변화를 확인하였다. Pd 증착량이 1 나노미터 (nm) 이하인 경우에는 증착량 증가에 따른 Pd 나노입자 크기의 증가를 확인하였으며, Pd를 1 nm 이상의 두께로 증착시킨 경우에는 Pd 입자들의 뭉침에 의해 얇은 필름이 형성됨을 관찰하였다. Pd과 기판사이의 전하이동에 의하여 산화물/금속 계면의 Pd 원자들은 부분적으로 양전하를 띠를 확인하였다.

주제어 : Pd 나노입자, MgO, 열기화증착법, X-선광전자분광법, 금속과 기판의 상호작용

## I. 서 론

최근 많은 분야에서 주목 받고 있는 나노물질은 입자의 크기, 모양 및 결정 구조 등의 변화에 따라 다양한 성질을 나타내는 특성을 보이며, 이는 많은 분야에서의 응용으로 이어질 수 있다. 입자의 크기 변화가 촉매활성에 큰 영향을 미친다는 사실이 80년대 후반에 밝혀졌고 일부 연구 결과에서 입자의 크기 변화가 전자구조의 변화를 수반하며 이것이 촉매활성의 변화와 긴밀한 연관성을 가지고 있다고 제안하였다 [1-7]. 고체 나노 입자 표면의 전자구조를 연구하는데 X-선 광전자분광법 (XPS)이 유용하게 쓸 수 있는데, XPS로 얻어지는 내각 및 외각 전자들의 스펙트럼들로부터 표면을 구성하는 원소들의 산화상태를 포함한 다양한 전자구조에 대한 유용한 정보도 얻을 수 있다 [8-25].

내각전자(core electron)는 화학적 결합에 참여하지는 못하지만, 내각전자의 결합에너지는 주위의 화학적인 환경의 변화에 많은 영향을 받는다. 표면구조의 변화, 다른 형태의 결정 구조, 이웃하는 원자의 변화 등은 원자가 전자(valence electron)의 변화에 영향을 주는데, 이런 원자가 전자의 변화는 내각전자와 원자핵 사이의 상호작용에 영향을 주게 되고 궁극적으로 내각전자의 결합상태에 영향을 주게 되어, 내각준위(core level)의 결합에너지는 이동하게

된다.

금속 나노입자 크기가 작아지면 금속의 내각 준위가 높은 에너지 쪽으로 이동 (positive core level shift)한다는 연구결과가 알려져 있다. 이런 내각 준위 이동 (core level shift)에 관한 해석에는 최종상태 (final state)와 초기상태 효과 (initial state effect)가 고려되는데, 대부분은 최종상태효과에 기인하는 것으로 해석되고 있다. 입사한 광자에 의해 생겨난 광전자와 이때 표면에 생성된 양전하를 띤 홀 사이에는 정전기적 인력이 작용하게 된다. 이웃한 원자들은 두 전하 사이에 가리움 효과를 일으키고 인력에 영향을 주는데, 이런 이웃한 원자들의 가리움의 효율은 금속원자의 평균 배위수, 즉 평균적인 입자크기에 따라서 변하게 되고, 이로 인하여 금속 내각준위의 결합에너지가 이동하게 된다. (최종상태 효과) [10,12-19]. 그 외에도 초기상태 효과를 고려할 수 있는데, 금속과 기판 사이의 상호작용에 의해 전하이동이 생성되고 따라서 금속 또는 기판의 전자구조가 변화를 일으킴으로 인하여, 금속 내각 준위가 변할 수 있다 [22-24]. 그 외에 다양한 격자구조, 배위수가 낮은 원자들의 작용, 금속/비금속 전환 등에 의하여 전자구조가 변하여 내각준위의 이동이 일어나는데, 이들 또한 초기상태 효과의 범주에 속한다 [8,20-21,25]. 입자 크기 변화에 따른 내각준위의 이동은 다양한 원인에 의해서 일어나기

\* [전자우편] ydkim91@skku.edu

때문에, 내각준위의 이동만으로는 나노입자의 크기변화에 따른 전자구조 변화에 대한 결론을 내리기 힘들다. 최종상태효과와 초기상태 효과를 구분하기 위하여 Auger analysis를 시행하기도 하지만, 그 유효성 역시 논란의 대상이다 [16,20].

최근 본 논문의 저자들 중 일부가 발표한 논문에서는 SiO<sub>2</sub>기판 위에 Au 나노입자를 크기를 바꿔가면서 증착시키고, 입자크기 변화에 따라서 발생하는 표면전자구조 변화에 대한 연구결과를 보고하였다. Au 입자 크기가 작아지면서 Au 4f 준위의 결합에너지가 높은 쪽으로 이동함을 관찰하였는데, 이는 앞에서 이야기했듯이 최종상태와 초기상태 효과 두 가지로 설명이 가능하며, 결합에너지의 이동만으로는 Au의 전자구조가 입자크기에 따라 변하는 지를 확인할 수 없다. Au 4f 스펙트럼을 자세히 관찰한 결과, Au 입자크기가 작아지면서, 봉우리의 모양도 달라짐을 확인하였다. 대략 입자크기가 3 nm 이하인 시료의 표면전자구조를 분석한 XPS 스펙트럼에서는 Au 4f 봉우리가 비대칭적으로 변하는 것을 확인하였는데, Au와 기판(SiO<sub>2</sub>)사이의 전하 이동에 의하여 부분적으로 양전하를 띤 Au 원자들이 작은 입자들의 Au 4f 준위에서 식별된 것으로 결론지어졌다 [7].

본 연구의 목적은 열기화증착법을 이용하여 Mg 리본 위에 Pd 을 증착시키고 Pd과 Mg 리본 기판 사이의 상호작용에 관하여 연구하는 것이다. 각 시료의 표면구조는 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) 으로 분석하였고 in-situ XPS을 통하여 각 시료의 Pd 3d 준위 봉우리들을 비교하여 전자구조에 관한 정보를 얻었다. 이전에 연구하였던 Au/SiO<sub>2</sub>의 연구결과와 같이 Pd의 입자크기 감소에 따라서 Pd 3d 봉우리의 모양이 변하는 것을 확인하였으며, 자세한 분석 결과 Pd/MgO 계면에서의 전하이동으로 인하여 Pd 원자들이 부분적으로 양전하를 띤다고 제안할 수 있다 [7].

## II. 실험방법

기본압력이  $1.0 \times 10^{-8}$ 인 고진공 용기에서 열기화증착법으로 Pd을 Mg 리본 위에 증착시켰다. 기판으로 사용되는 Mg 리본(순도: 99.9%)의 표면은 대기중에서 자연적으로 생성된 산화 막(MgO)으로 덮여 있고, 각 기판의 크기는

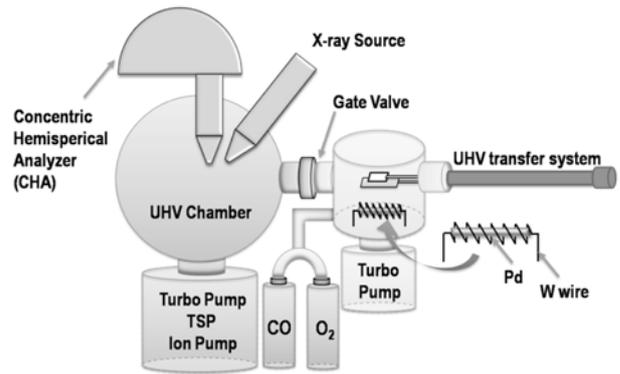


Figure 1. Schematic diagram of the experiment apparatus used for preparation and XPS analysis.

3.2mm×16mm×0.24mm였다. Pd (순도 99.95%)을 W 선으로 감고, 그 W선을 저항 가열하여 기화된 Pd은 Mg 리본 위에 증착되었으며, 증착속도와 증착량은 thickness/rate-monitor로 조절하였다. 다양한 두께(0.1, 0.5, 1, 3, 5 nm)의 Pd 막을 기판 위에 증착시킨 후, 시료들을 200℃에서 30분간 열처리를 하였다.

Pd 증착은 Fig. 1의 preparation chamber에서 진행되었고, 그 후 열처리를 거친 시료를 기본압력이  $3 \times 10^{-10}$  torr인 초고진공 chamber로 옮겨서 표면분석을 진행하였다. XPS 스펙트럼은 Mg-Kα(1253.6eV)광원과 Concentric Hemispherical Analyzer (CHA)를 이용하여 얻었으며, XPS 분석을 거친 시료의 표면구조를 FE-SEM를 이용하여 분석하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 산화 마그네슘 위에 Pd을 증착시켰을 때의, Pd 증착량에 따른 표면의 기하학적인 구조와 전자구조의 변화를 FE-SEM와 XPS로 분석하였다. Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)는 각각 Pd을 0.5, 1 nm 두께로 증착시킨 시료의 FE-SEM 사진이며, 이를 바탕으로 측정된 평균 나노입자 크기는 각각 2~3nm, 3~4nm이다. Fig. 2(c)와 Fig. 2(d)는 각각 3, 5 nm의 Pd을 증착시킨 시료의 FE-SEM 사진이다. 증착양이 증가되면 MgO위에 증착된 Pd 입자크기는 점차 커지고 1 nm 이상의 두께로 Pd을 증착시키면, 나노입자들이 뭉쳐서 얇은 막을 형성하는 것을 볼 수 있다.

Pd을 Mg 리본 위에 증착시킨 후 200℃에서 열처리한

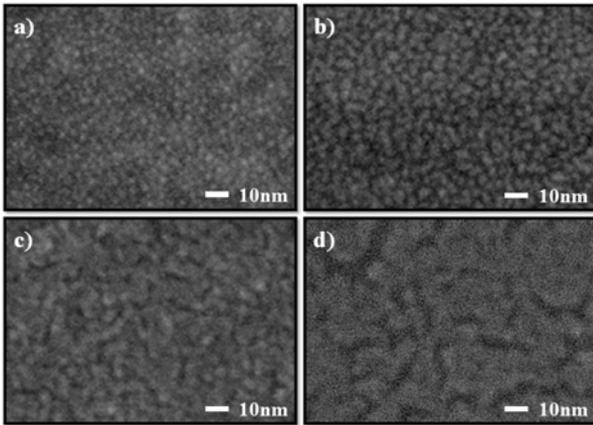


Figure 2. FE-SEM images of thermally evaporated Pd on MgO/Mg (thickness of Pd a) 0.5nm, b) 1nm, c) 3nm, d) 5nm).

시료들을 초고진공 chamber에 옮겨서 XPS로 시료 표면을 분석하였고, 이로부터 Pd 증착량의 증가에 따른 Pd 3d 준위 봉우리의 세기와 위치의 변화를 확인할 수 있었다 (Fig. 3). Pd 증착량이 0.1 nm에서 5 nm로 증가됨에 따라  $3d_{5/2}$  봉우리의 상대적인 세기는 증가되었고 결합에너지 위치는 점차적으로 낮은 에너지 쪽으로 이동하였다. Pd 0.1 nm가 증착된 시료의  $3d_{5/2}$  결합에너지 위치는 336.3 eV이고, Pd 5 nm를 증착시킨 시료의 Pd  $3d_{5/2}$ 의 결합에너지 위치는 0.1 nm인 시료의 봉우리 위치에 비하여 0.9eV 낮았다 (335.4eV). Fig. 4는 Pd 증착량에 따른 C 1s 봉우리의 변화를 보여주고 있다. Pd 증착량이 증가되면서, 표면의 불

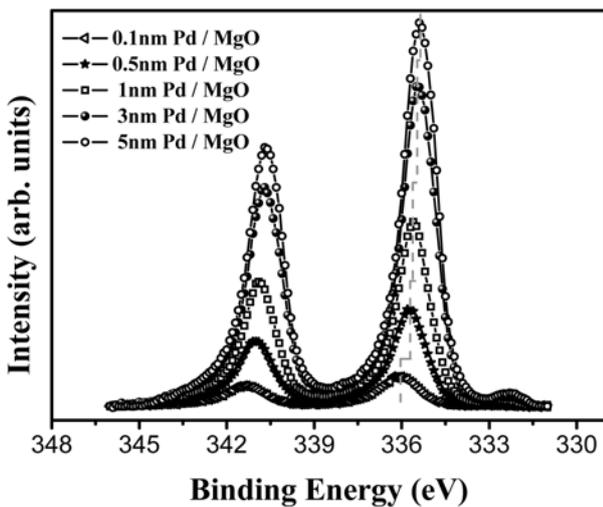


Figure 3. Pd 3d spectra of Pd nanoparticles formed on MgO support with various Pd coverages.

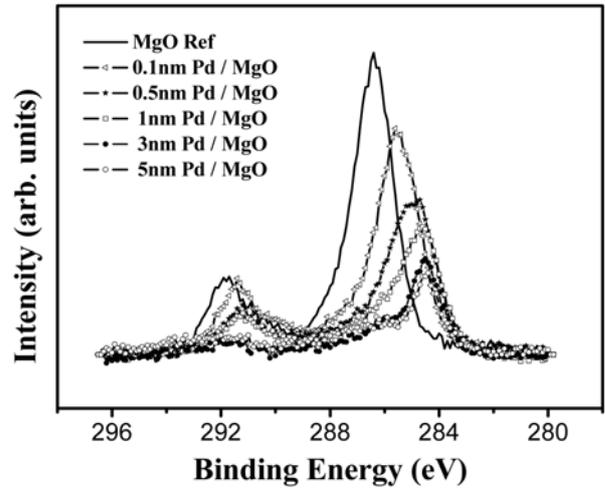


Figure 4. C 1s core level spectra recorded from the samples composed of Pd and MgO as a function of coverage.

순물인 C(불순물 C량 37%)의 1s 봉우리의 상대적인 세기는 감소되었고, 위치는 286.4 eV에서 284.5 eV로 점차 낮은 결합에너지 쪽으로 이동하였다 [10]. Mg, O의 내각준위는 Pd 준위들과 겹쳐 분석이 용이하지 않았다.

입자크기가 작아짐에 따라 XPS 금속 내각준위 봉우리의 위치가 점차 높은 결합에너지 쪽으로 이동하는데, 이는 서론에서 언급했듯이 원인을 정확히 밝히기 어렵다. Auger analysis 또한 Auger 봉우리의 세기가 작아서 실행이 힘들었다. Pd 증착량의 증가에 따라 단순히 금속 내각 준위 위치가 변할 뿐만 아니라, 봉우리 너비와 모양도 변하는 것을 확인할 수 있는데, 이를 분석하면, 금속의 전자구조에 대한 정보를 얻어낼 수 있다고 최근 Au/SiO<sub>2</sub> 시스템의 연구를 통하여 제안한 바 있다 (Fig. 5(a), Fig. 5(b)) [7]. Pd 0.1 nm를 증착시켰을 때 Pd  $3d_{5/2}$  봉우리의 반폭치 (FWHM)는 1.71eV이었고, Pd 1 nm를 증착시킨 후에는 FWHM이 1.35eV이었다. 이 결과는 증착량이 낮은 경우 표면근처에 있는 Pd원자들의 화학적 환경이 더 불균일하다는 것을 의미한다. 흥미로운 것은 증착량을 1nm 이상으로 더 증가시키면 peak의 반폭치가 다시 1.42eV로 되면서 조금 증가한다는 것이다.

봉우리의 상대적인 크기를 정규화 시켜주고, 각 스펙트럼의 결합에너지를 임의로 이동시켜, 각 스펙트럼에서 최대세기를 보이는 결합에너지가 일치하도록 하였다 (Fig. 5(b)). 그리고 Pd 증착량에 따른 봉우리의 모양 변화를 비교하여 보았다. 증착량이 1.0 과 0.1 nm인 경우를 비교해

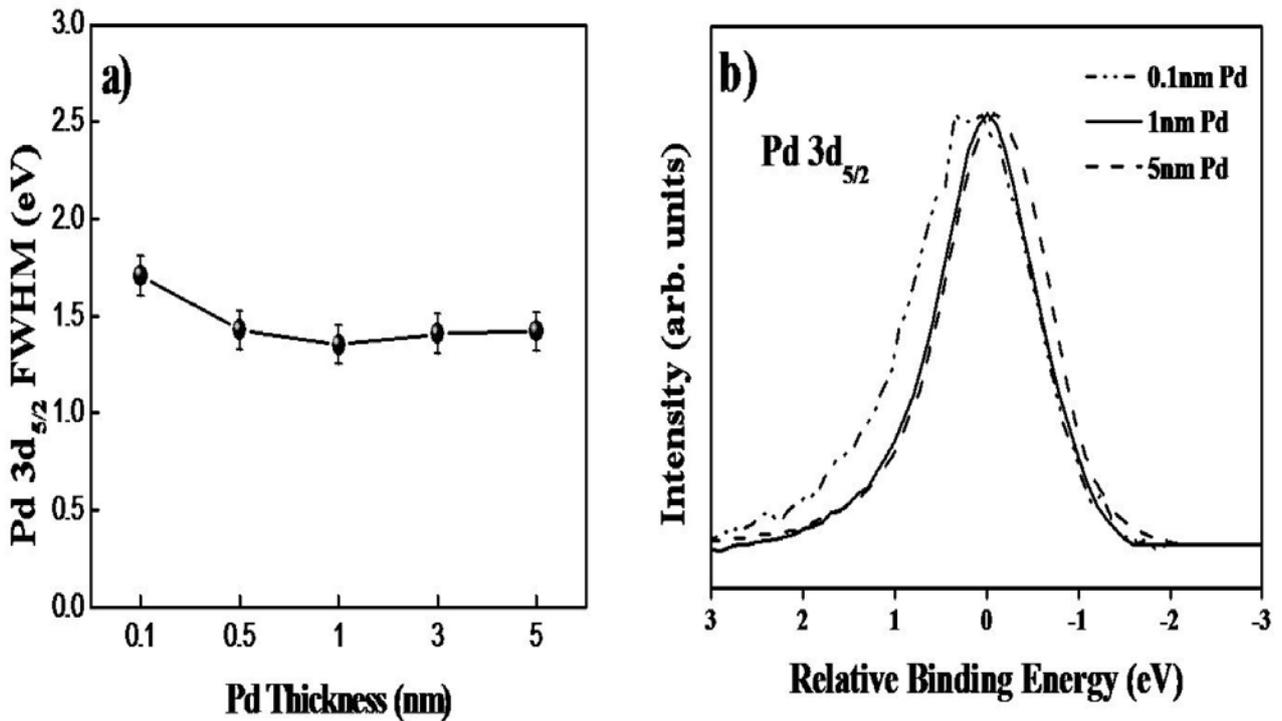


Figure 5. XPS results of Pd deposited on MgO are displayed. a) Pd 3d levels were recorded with different amounts of Pd deposited. b) Full-width-Half-Maximum (FWHM) of the 3d<sub>5/2</sub> of each sample is summarized as a function of Pd thickness.

보면, 증착량이 0.1 nm인 경우 Pd 3d 준위의 봉우리가 더 넓을 뿐만 아니라 더 비대칭적인 모양을 보인다. 0.1 nm의 Pd를 증착시켰을 경우, 높은 결합에너지 부분에 새로운 shoulder가 나타나는 것으로 해석된다. 증착량이 1과 5 nm인 경우를 비교해 보면, 5 nm인 경우, 낮은 결합에너지 쪽에 새로운 shoulder가 형성되었음을 알 수 있다. 종합해서 정리해보면, Pd증착량이 0.1에서 1 nm로 증가하면서, 높은 결합에너지 영역에 존재하는 봉우리는 점차 사라지고, 1 nm 이상의 증착량에서는 낮은 결합에너지 쪽에 새로운 봉우리가 생긴다는 것이다.

Pd 3d<sub>5/2</sub>봉우리는 3가지 성분 (Pd1, Pd2, Pd3)을 이용하여 fitting 하였고, 증착양이 바뀌에 따라 Pd1, Pd2, Pd3의 상대적인 비율도 바뀌는 것을 확인하였다 (Fig. 6). Fitting과정에서는 Gaussian과 Lorentzian 함수의 선형 조합으로 이루어진 함수를 사용하였다. Fitting을 하는 동안, 각 성분의 FWHM은 항상 일정하게 유지하였으며, 각 성분 사이의 에너지 차이도 일정하게 유지하였고, 각 성분의 상대적인 세기만 바꾸어 주었다. Pd를 1 nm 미만의 두께로 증착하였을 때, Pd 3d<sub>5/2</sub> peak에는 Pd1, Pd2 두가지

성분이 보였고 Pd 증착량이 증가됨에 따라 Pd1 요소의 상대적인 비율은 점차 작아졌다. 1 nm이상의 두께로 Pd를 증착시키면 Pd3d<sub>5/2</sub>준위에서 Pd1 성분에 해당하는 봉우리는 사라지고 보다 낮은 결합에너지쪽에서 Pd3 성분이 나타나고 증착량이 증가되면 Pd3의 상대적인 비율도 증가하였다. Pd1은 금속의 두께가 작아지면서 상대적인 크기가 증가하였기 때문에 Pd/MgO 계면에 존재하는 Pd 원자들에 기인하는 것으로 해석될 수 있다 [7]. Pd 나노입자와 MgO 기판 사이에는 전자적인 상호작용이 생기게 되는데, 금속입자와 기판의 다른 전자구조에 의하여 전하의 이동이 생기게 되고 두 물질은 서로 다른 전하를 띠게 된다. 본 실험에서 Pd를 적은 양으로 증착시키면 보다 높은 결합에너지쪽에서 계면의 Pd에 의한 Pd 3d<sub>5/2</sub>의 봉우리가 나타나는데, 이것은 Pd과 MgO사이의 전하이동에 의하여 생긴 봉우리이고, 이 봉우리가 높은 결합에너지쪽에서 나타났으므로 Pd의 전자들이 MgO로 이동하여서 Pd는 부분적으로 양전하를 띠고 기판은 음전하를 띠게 된다고 해석할 수 있다 [7,20-22]. 표면에 결합자리(defect)가 존재하지 않는 경우, 금속과 산화물 표면의 상호작용은 매우 약하나, 산화물

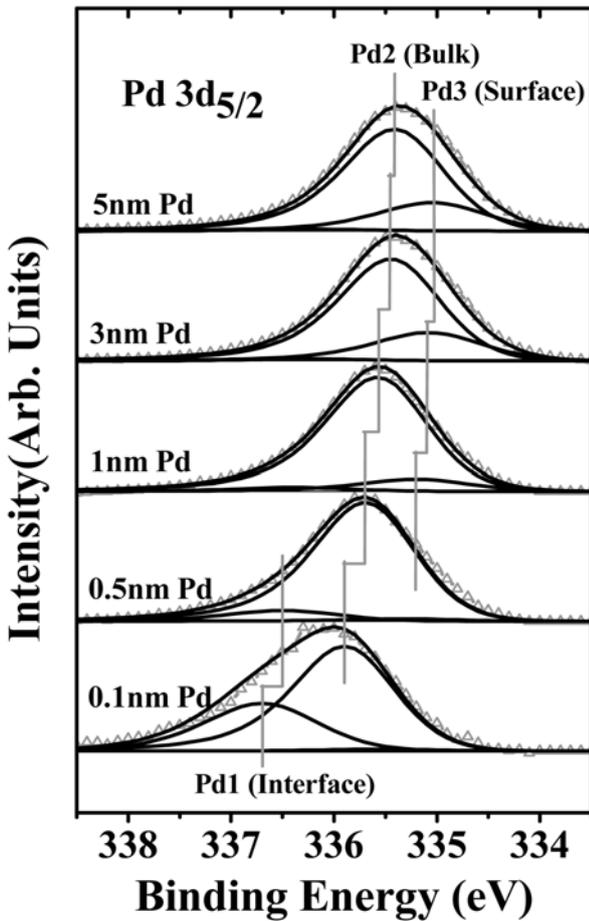


Figure 6. Fit-results of 3d<sub>5/2</sub> spectra of Pd with a thickness of 0.1, 0.5, 1, 3 and 5nm, respectively.

표면의 결합자리는 금속과 강하게 상호작용할 수 있다. 특히 MgO의 F, F+, F<sub>2+</sub> 자리들은 금속과 강한 상호작용을 할 수 있다 [26]. F+, F<sub>2+</sub> 자리의 경우, 금속으로부터 전자를 잡아당길 수 있는 성질이 있는 것으로 알려져 있다. 표면에 존재하는 탄소원자들도 Pd원자들과 인접해 있을 수 있는데, 탄소의 전기음성도가 Pd보다 낮은 것을 고려할 때, Pd이 C쪽으로 전자를 주는 것은 불가능할 것으로 추측된다.

Pd 1nm가 증착된 경우 Pd<sub>2</sub>와 Pd<sub>3</sub>의 구분이 명확하지 않으나, Pd의 증착량이 증가하면서 두 성분의 구분이 뚜렷해지는 이유는 아직 불분명하며, 이를 밝히기 위해서는 앞으로 지속적인 연구가 필요하다 [27]. 일반적으로 문헌에는 두 성분이 금속 내부와 표면성분에 기인한다고 알려져 있는데 금속 두께가 증가하면서 Pd<sub>3</sub>의 성분의 세기가 증가하는 것은 이런 기존의 설명과는 부합되지 않는다 [27].

#### IV. 결 론

본 연구에서는 열기화증착방법으로 마그네슘 리본 위에 Pd를 증착시키고, 증착량의 변화에 따른 표면의 기하학적 구조 및 전자구조의 변화를 연구하였다. In-situ XPS로 시료표면을 분석한 결과, Pd 증착량이 감소함에 따라 Pd 3d 준위의 결합에너지는 점차 증가되었다. 증착량이 1 nm 미만 즉 Pd 나노 입자크기가 2~3nm 일때 bulk Pd의 Pd 3d<sub>5/2</sub>보다 높은 에너지쪽에서 Pd/MgO 계면에 해당하는 봉우리를 관찰하였다. 이는 Pd과 MgO사이의 상호작용 (initial state effect)으로 인해 전하이동이 일어나고 Pd이 양전하를 띠므로써 나타난 봉우리라고 볼 수 있다. 본 연구에서는 광전자분광법에서 금속 내각준위 봉우리의 결합에너지 변화뿐만 아니라 봉우리 모양의 정밀한 분석을 통하여, 나노입자의 전자구조가 입자 크기의 변화에 따라서 어떻게 변하는 지를 연구할 수 있음을 보여주었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국 교육과학기술부의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행됨(R01-2007-000-10280-0).

#### 참고문헌

- [1] M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman, *Science* **281**, 1647 (1998).
- [2] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, and B. Delmon, *J. Catal* **144**, 175 (1993).
- [3] A. L. De Oliveira, A. Wolf, and F. Schüth, *Catal. Lett.* **73**, 157 (2001).
- [4] D. Stolcic, M. Fischer, G. Ganteför, Y. D. Kim, Q. Sun, and P. Jena, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2848 (2003).
- [5] S. H. Jeong, D. C. Lim, J. -H. Boo, S. B. Lee, H. N. Hwang, C. C. Hwang, and Y. D. Kim, *Appl. Catal. A.* **320**, 152 (2007).
- [6] J. S. Wu, S. Dhara, C. T. Wu, K. h. Chen, Y. F.

- Chen, and L. C. Chen, *Adv. Mater.* **14**, 1847 (2002).
- [7] H. S. Kim, S. Y. Shin, S. H. Uhm, J. Han, H. N. Hwang, B. Kim, J. W. Chung, Y. D. Kim, and C. C. Hwang, *Chem. Pys. Chem.* **10**, 1270 (2009).
- [8] M. G. Mason, *Phys. Rev. B.* **27**, 748 (1983).
- [9] I. Jirka, *Surf. Sci.* **232**, 307 (1990).
- [10] V. Vijayakrishnan and C. N. R. Rao, *Surf. Sci. Lett.* **255**, L516 (1991).
- [11] Y. Wu, E. Garfunkel, and T. E. Madey, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **14**, 1662 (1996).
- [12] H. Hövel, I. Barke, H. -G. Boyen, P. Ziemann, M. G. Garnier, and P. Oelhafen, *Phys. Rev. B.* **70**, 045424 (2004).
- [13] H.-G. Boyen, A. Ethirajan, G. Kästle, F. Weigl, P. Ziemann, G. Schmid, M. G. Garnier, M. Büttner, and P. Oelhafen, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 016804 (2005).
- [14] D. -Q. Yang and E. Sacher, *Appl. Surf. Sci.* **195**, 187 (2002).
- [15] S. Zafeirotosm and S. Kennou, *Surf. Sci.* **443**, 238 (1999).
- [16] K. Luo, X. Lai, C. -W. Yi, K. A. Davis, K. K. Gath, and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 4064 (2005).
- [17] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, and S. E. Youngquist, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2310 (1983).
- [18] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, and D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev. B.* **33**, 5384 (1986).
- [19] W. Eberhardt, P. Fayet, D. M. Cox, A. Kaldor, R. Sherwood, and D. Sondericker, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 780 (1990).
- [20] B. Richter, H. Kuhlenbeck, H. -J. Freund, and P. S. Bagus, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 026805 (2004).
- [21] V. Vijayakrishnan, A. Chainani, D. D. Sarma, and C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.* **96**, 8679 (1992).
- [22] A. Howard, D. N. S. Clark, C. E. J. Mitchell, R. G. Egdell, and V. R. Dhanak, *Surf. Sci.* **518**, 210 (2002).
- [23] Y. D. Kim, T. Wei, S. Wendt, and D. W. Goodman, *Langmuir.* **19**, 7929 (2003).
- [24] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 4007 (2000).
- [25] A. Felten, J. Ghijsen, J. -J. Pireaus, W. Drube, R. L. Johnson, D. Liang, M. Hecq, G. Van Tendeloo, and C. Bittencourt, *Micron.* **40**, 74 (2009).
- [26] Y. D. Kim, J. Stultz, T. Wei, and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B.* **106**, 6827 (2002).
- [27] J. N. Andersen, D. Henning, E. Lundgren, M. Methfessel, R. Nyholm, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B.* **50**, 17525 (1994).

## X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Pd Supported MgO/Mg

Wei Sheng Tai, Hyun Ook Seo, Kwang Dae Kim, and Young Dok Kim\*

*Department of chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746*

(Received May 28, 2009, Revised July 21, 2009, Accepted July 23, 2009)

Pd was deposited on magnesium-oxide-covered magnesium ribbon substrate by metal thermal evaporation method in high vacuum. The electronic and chemical properties of Pd samples with different coverages were studied using in-situ X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (SEM). For relatively lower amounts of Pd deposited (< 1nm), separate Pd particles could be observed, whereas at higher Pd coverages, Pd thin films caused by agglomeration of Pd nanoparticles was found. The metal support interaction with Pd-support was observed. The Pd atoms on the metal oxide/metal interface were partially negative charged by charge transfer.

Keywords : Pd nanoparticle, MgO, Thermal evaporation, X-ray photoelectron spectroscopy, Metal support interaction

\* [E-mail] ydkim91@skku.edu