

Ag(001)에 성장된 NiO 극초박막의 화학 결합 연구

양설운¹ · 성시진¹ · 김재성^{1*} · 황한나² · 황찬국² · 장영준³ · 박수현³ · 민항기⁴

¹숙명여자대학교 자연과학부 물리학과, 서울 140-742

²포항 가속기 연구소, 포항 790-784

³서울대학교 물리학과, 서울 151-742

⁴홍익대학교 물리학과, 서울 121-791

(2007년 7월 18일 받음)

NiO 극초박막을 Ag(001) 단결정 위에 성장하는 과정에서 발생하는 화학 결합들을 X선 광전자 분광법을 이용하여 연구하였다. 특히 박막 두께, 산소 분압, 물 분압, 기판 온도 등을 잘 제어한 성장 환경에서 얻어진 O 1s, Ni 2p 스펙트라의 분석을 통하여 NiO 극초박막 성장 시 형성되는 화학 결합들의 정체를 일관성 있게 밝혀내었다. 이를 통하여 결합 밀도를 최소화 할 수 있는 최적의 성장 조건을 제안할 수 있게 되었다.

주제어 : NiO 극초박막, NiO/Ag(001), X선 광전자 분광법, 결합 구조

I. 서 론

최근 소자 크기의 축소에 따라 산화물 박막과 금속 기판 계면의 물성이 소자의 전체 물성에 미치는 영향이 커지면서 산화물-금속 계면 연구의 필요성이 증대되고 있다. 계면 연구의 한 방법은 산화물 극초박막을 성장하여 계면에서 형성되는 결합 구조, 계면의 전자 구조 및 원자 구조 등을 연구하는 것이다.

3d 전이 금속 산화물은 도체부터 부도체까지, 강자성에서 반강자성까지 다양한 물성을 나타내어 주목을 받고 있다. 3d 전이 금속 산화물 중 NiO는 Ni⁺²와 O⁻²로 이루어진 압연 구조의 비교적 간단한 이원자 산화물로서 전이 금속 산화물 연구의 모델계가 되어왔다. 특히, NiO 극초박막은 의사 2차원적 특성, 기판과의 격자 엇맞춤에 의한 스트레인 효과, 금속 기판과의 상호작용 등에 의해 전하 이동 에너지, 마텔롱 퍼텐셜 및 쿨롱 상호 작용의 감소 등을 보여 준다 [1]. 이로 인해 덩어리 NiO와는 다른 물성을 가질 수 있어 그 자체로도 흥미로운 연구 주제를 많이 담고 있다 [2~4]. 또한 에피 성장된 NiO 박막은 레이저나[5] 센서,[6] 촉매,[7] 자석 고정층[6, 8] 등과 같은 폭넓은 응용 가능성으로 인하여 주목을 받고 있다. 그런 이유로 지난 수십여 년에 걸쳐 NiO 박막의 전자 구조,[9~11] 자성[12, 13] 및 원자,[14, 15] 화학 구조,[16, 17] 결합 구조[18, 19]에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.

NiO 극초박막을 성장하기에 적합한 금속 기판은 NiO 성장 과정에 필수적인 산소와 되도록 반응하지 않아야 하며, NiO와 비슷한 격자 구조를 가져야 한다. Ag(001)는 덩어리 NiO(001) 단결정 면과 격자 엇맞춤이 2% 정도에 불과하고 산소에 대한 반응성이 낮아 NiO 극초박막 성장에 이상적 기판 물질이 된다. 실제 상온에서 Ag(001) 위에 NiO 박막을 성장하면 2ML까지는 섬구조 성장이 진행되다가 2ML 이후부터는 층별 성장을 한다는 보고가[20] 있다. 본 연구진의 STM[21] 및 표면 X선 회절 (SXR) 실험에서도[22] 성장의 초기를 지나면 NiO 박막이 상온 Ag(001) 위에서 층별 성장을 함을 확인할 수 있었다.

일반적으로 산화물 박막들은 화학적 결합의 밀도가 높아 이들이 산화물 물성에 결정적인 역할을 하는 경우가 종종 발견된다 [23]. 이상적인 조건에서 성장된 NiO 박막의 경우에도 다양한 산화물 결합 구조들이 보고되고 있다 [15, 24]. 박막 성장에서 나타나는 산화물 결합 구조의 정체 확인은 대부분 덩어리 상태의 결합 특성에 (예: 화학적 이동) 근거한다. 그러나 극초박막의 경우 기판의 영향과 차원적 특성을 고려할 때 덩어리와는 다른 특성을 보일 것으로 예상된다. 따라서 덩어리 시료에서 얻은 화학적 이동을 극초박막에 단순히 적용하기는 어렵다고 판단된다. 또한 NiO의 경우 한 결합 구조의 화학적 이동이 다른 결합 구조의 그것과 겹칠 정도로 넓게 보고되고 있어 이를 적용하여 화학 결

* [전자우편] jskim@sm.ac.kr

합 구조를 확인하는 것은 신뢰하기 힘든 상황이다. 그러나 예상 밖으로 NiO 극초박막 성장 시 발생하는 결합 구조의 정체 확인에 관한 직접적 연구는 아직까지도 찾아보기 어려워, NiO 극초박막 결합의 정체에 대해서는 늘 의견이 분분하다 [16, 18]. 따라서 잘 정의된 성장 환경에서 NiO 박막을 성장하고 생성된 결합 구조를 확인하기 위한 연구가 절실히 요청되고 있다.

이에 본 연구진은 NiO 극초박막 성장 시 나타나는 각 결합의 확실한 정체 분석을 위하여 성장 온도와 물 분압, 산소 분압 등이 잘 정의된 조건 하에서 NiO 박막을 Ag(001)에 성장하고 X선 광전자 분광법을 (XPS) 수행하였다. 특히 O 1s 및 Ni 2p의 화학적 이동을 분석하여 내적 일관성 있는 결합 구조 규명을 시도 하였다. 이를 통하여 NiO 박막 성장 시 1) Ni-Ag 계면 합금에 기인하는 것으로 보이는 산화물, 2) Ni₂O₃, 3) Ni(OH)₂, 4) NiO-OH와 같은 네 가지 결합의 발생을 확인하고 이들의 상대적 화학적 이동량을 얻었다. 이에 기반 하여 이상적인 NiO 성장의 최적 조건을 다음과 같이 제한할 수 있었다. 우선, 상온에서 증착 속도가 1 ML/10분일 때 1) 산소 분압은 2×10^{-6} Torr. 정도가 이상적인 NiO 박막을 형성하는데 효과적이며, 2) NiO 증착 후 650 K 이내의 어닐링 과정이 이상적인 박막 형성과 화학 결합의 치료에 꼭 필요하다. 또한, 3) NiO 기판은 물 분자를 포함한 다양한 극성 분자와 반응성이 높아 결합 구조를 매우 잘 형성하므로 이들 분압이 $\sim 10^{-11}$ Torr. 이하로 최소화되어야 이상적인 NiO 박막을 성장할 수 있다.

II. 실험 방법

대부분 실험은 포항 가속기 연구소의 연 X선 (7B1) 빔라인에서 진행되었다. (그림 3의 산소 분압 의존성 실험은 실험실의 Mg K α line을 이용하였다.) 7B1 빔라인의 실험 챔버에는 이온 스퍼터 건, 박막 두께 측정 장치, 저에너지 전자 회절 장치 (LEED), 동심 반구형 전자 분석기, He 램프, 잔류 기체 분석기 (RGA)가 장착되어 있다. 챔버의 바닥 압력은 2×10^{-10} Torr.였고 RGA로 관측된 물 분압은 10^{-11} Torr. 영역이었다. 탄화 수소 관련 물질 등의 양은 무시할 수 있는 (10^{-12} Torr. 영역) 정도였다.

Ag(001) 시료는 저에너지 Ar⁺ 이온 스퍼터링과 650 K

에서의 어닐링을 반복하여 깨끗이 하였고, 잘 정의된 (1×1) LEED 패턴과 X선 광전자 분광법 분석을 통해서 깨끗한 Ag 표면이 잘 만들어졌음을 확인하였다. NiO 박막은 2×10^{-6} Torr.의 산소 분압에서 Ni을 열증착하여 성장하였다.

증착된 NiO의 두께는 NiO 박막이 층별 성장을 한다고 가정하고 정규화된 Ag 3d 피크의 세기 변화를 통하여 추정하였다. 증착 속도는 1 ML/10분 이었고, 수정 진동자 미량 저울을 통하여 NiO 성장을 실시간으로 측정하였다. 이후로 2×10^{-10} Torr.의 바닥 압력, 2×10^{-6} Torr.의 산소 분압, $\sim 10^{-11}$ Torr.의 물 분압, 1 ML/10분의 증착 속도, 상온 기판의 박막 성장 조건을 “표준 조건”이라 부르게 한다.

2.1. XPS 스펙트럼 분석

본 실험에서 주된 관찰 대상은 Ni 2p 및 O 1s 피크이다. 다양한 성장 조건에서 이들을 관찰하고 화학적 이동을 고찰하여 성장과 결합 구조에 관한 정보를 얻었다. 각 스펙트럼과 함께 얻은 Au 4f의 (결합 에너지: 84 eV) 스펙트럼을 이용하여 빔 에너지를 보정하였고, 각 스펙트럼으로부터 피크 위치와 피크 넓이 정보를 얻기 위하여 커브 피팅을 수행하였다. 로렌츠-가우스 곱 형태를 이용하여 피팅하였고[25] 피팅으로부터 주 (NiO) 피크에 대한 상대적 결합 에너지와 (RB) 상대적 피크 넓이에 (RA) 관한 정보를 얻었다.

피팅에서 가장 큰 영향을 주는 변수는 광전자의 수명과 관련된 로렌츠 폭과 분석기의 분해능 및 표면의 불균질 정도와 관련된 가우스 폭이다. 그러나 이들에 대한 정확한 값이 제시된 참고 문헌을 찾을 수가 없었다. 따라서 본 연구진은 로렌츠 폭과 가우스 폭의 범위를 변화시켜가며 피팅 변수의 최적 값을 결정하였다. 분석기의 분해능을 (~ 0.5 eV) 고려하고 이론 값과 실제 데이터 간의 분산 값 (χ^2)을 비교하여 최적 값을 선택하였다. 그 결과, Ni 2p 주 피크는 1.2~1.6 eV 범위에서, O 1s 주 피크의 경우 0.7~1.1 eV 범위에서 로렌츠 폭과 가우스 폭의 값을 선택하여 사용하였다. 위의 범위에서 피팅한 결과, 피크의 RB 및 RA의 오차 한계는 각각 ± 0.1 eV, ± 5 % 정도였다.

III. 결 과

3.1. Clean Ag의 산소에 대한 반응성

일반적으로 Ag는 산소에 대한 반응성이 낮다고 알려져 있다. 그러나 Ag₂O 또는 AgO같은 산화물이 존재한다는 보고를[26~29] 고려하여, Ag(001) 표면과 산소와의 반응성을 확인해 보았다. 이를 위하여 상온에서 a) 평평한 Ag(001), b) 스퍼터링된 Ag(001)을 표준 조건의 산소 분압보다 높은 1×10⁻⁵ Torr,의 산소 분압에 30분간 노출시킨 후 이들의 O 1s 스펙트라를 비교하였다. (그림 1)

평평한 Ag(001)은 산소에 노출되어도 반응을 하지 않았음을 그림 1 (a)를 통해서 알 수 있다. 그러나 스퍼터링되어 거친 표면을 산소를 노출시키면 NiO의 O 1s 피크를 기준으로 하여 결합 에너지가 +1 eV 정도 이동된 산소 피크가 발견된다. (그림 1, (b) 및 difference 스펙트럼 (b)-(a)) 또한 보고된 Ag 산화물의 (Ag₂O 또는 AgO) O 1s 가 보이는 결합 에너지 이동량도 1 eV 이내로 작다.[28] 이로부터 거친 표면에는 산소가 흡착되는 것을 알 수 있다. 이는 스퍼터링에 의해 결합이 끊어져 불안정한 자리가 많이 생성되

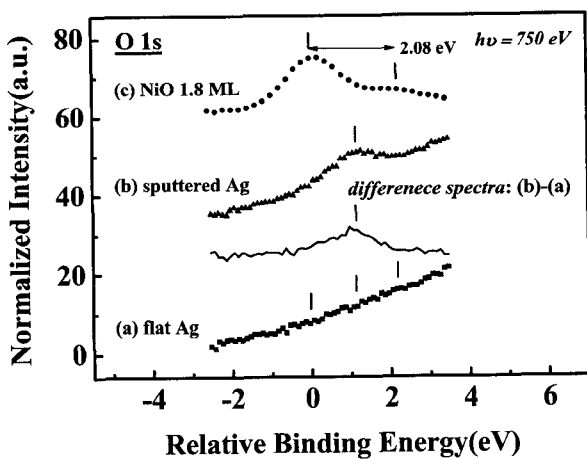


그림 1. 상온에서 Ag를 산소에 노출시킨 후 얻은 X선 광전자 분광법 스펙트라. 표시된 피크의 위치는 피팅 결과를 따르며 상황 별로 수직 이동하여 나타내었다. 에너지는 NiO의 O 주 피크에 대한 상대적 결합 에너지로 표현하였다: (a) 평평한 표면을 만들고 산소에 노출시킨 후, (b) 스퍼터링에 의한 거친 표면을 산소에 노출시킨 후의 O 1s 스펙트라. (c) 실온에서 평평한 표면에 NiO를 1.8 ML 증착한 후의 X선 광전자 분광법 스펙트럼. (b)-(a): 평평한 표면과 거친 표면 사이의 difference 스펙트럼. (b)에서 NiO 주 피크 (0 eV)으로부터 1 eV 가량 높은 결합 에너지를 갖는 피크가 나타난다.

어 그 자리의 Ag와 산소가 결합한 것이 그 원인으로 보인다. 초기 NiO 박막 성장 시 Ag도 산화되는지 확인하기 위하여 1.8 ML의 NiO를 평평한 Ag(001)에 성장 시킨 그림 1 (c)에서는 그림 1 (b)에서 보이는 거친 Ag 자리와 산소가 반응한 산소 피크를 찾을 수 없었다. 이로부터 초기 NiO 박막 성장 시 Ag 산화물이 생성되지 않는다는 것을 알 수 있었다.

3.2. NiO 두께 의존성

NiO 박막의 두께에 따른 결합 구조의 변화를 알아보기 위해 표준 조건을 이용하여 상온에서 평평한 Ag(001) 위에 다양한 두께의 NiO 박막을 성장하였다.

3.3. O 1s

그림 2 A는 O 1s의 X선 광전자 분광법 스펙트라이다. 모든 스펙트라의 주 피크를 529.5 eV에 맞추어 상대적 결합 에너지로 표현하였다. 피팅한 결과, 그림 2 A에서, 주 피

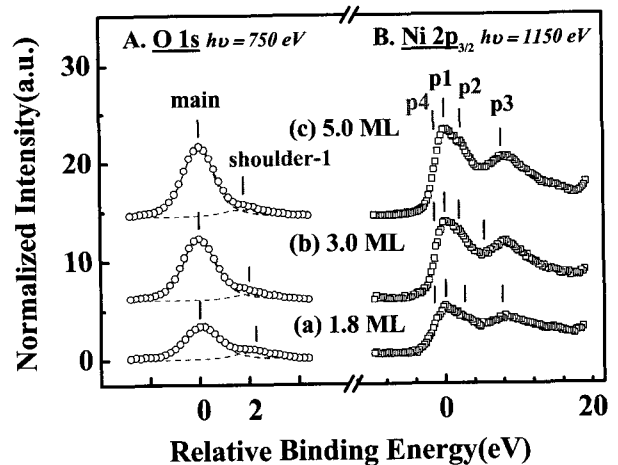


그림 2. 표준 조건을 이용하여 NiO 박막을 증착하고 얻은 X선 광전자 분광법 스펙트라. A는 O 1s, B는 Ni 2p_{3/2} 스펙트라이다. 표시된 피크의 위치는 피팅 결과를 따르며 두께 별로 수직 이동하여 나타내었다. 에너지는 NiO의 Ni 및 O 주 피크들에 대한 상대적 결합 에너지로 표현하였다: (a) 1.8 ML, (b) 3.0 ML, (c) 5.0 ML. A에서 RB가 +1.75~2.07 eV 범위의 shoulder-1이 나타난다. B에서는 NiO 주 피크 (p1) 및 non-local screening 또는 Ni⁺³에 기인하는 피크 (p2), unscreened 피크 (p3) 등 NiO의 고유 정보에 해당하는 피크들이 잘 나타난다. 그러나 금속 Ni 피크는 (p4) 결합 에너지가 낮은 쪽에 세기가 약한 피크가 관측된다.

크의 위치로부터 1.75~2.07 eV 높은 결합 에너지가 범위에 또다른 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 본 연구진은 이 범위에서 발견되는 피크를 shoulder-1이라고 부르기로 한다.

1.8 ML 증착 시 shoulder-1 피크가 잘 구별되어 발견된다. 박막이 두꺼워지면 주 피크의 세기는 증가하지만 shoulder-1은 증가하지 않는다. 이는 shoulder-1의 원인이 NiO 덩어리 상태라기 보다는, Ag와 NiO 계면에 국소화된 결합 구조에 기인함을 시사한다. 실제, Ag(001) 위의 NiO 박막 성장 시 초기 2 ML까지는 층별 성장을 하지 않는 것이 잘 알려져 있다 [20]. 또한 본 연구진의 STM 연구 결과[21] 초기 박막 성장 시 층 모서리 근방에서 Ag 원자와 증착 물질 사이에 반응이 두드러지게 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Ag와 Ni 혹은 NiO의 합금이 계면 근방에서 일어난 것일 수 있다 [30]. 특히, Ag의 전기 음성도가 Ni에 비해 높아, Ag와의 합금상태에서 산소의 산화수는 NiO 덩어리 상태 보다 작을 것이다. 그러므로 이들 결합 산소의 결합 에너지는 결합 에너지가 높은 쪽으로 이동할 것이며, 실제로 언급한 shoulder-1은 결합 에너지가 ~2 eV 정도의 높은 쪽으로의 이동을 보인다. 이는 이 shoulder-1이 NiO 덩어리 상태가 아니라 초기 박막 성장 시 계면 근방에 국소화된 Ag-Ni 합금의 산화물에 기인한다는 가정을 강화한다.

3.4. Ni 2p

Ni 2p의 스펙트럼에서는 기존에 잘 알려져 있는 Ni 2p 스펙트럼과 마찬가지로 spin orbit splitting에 의한 Ni 2p_{3/2} 부분과 2p_{1/2} 부분이 잘 나타났다. (그림 2 B. 모든 Ni 2p 스펙트럼은 Ni⁺² 주 피크에 대한 상대적 결합 에너지로 표현하였다.) 그 중 Ni 2p_{3/2} 부분을 살펴보면, Ni⁺² 주 피크와 (p1) non-local screening[31~33] 혹은 Ni⁺³[17, 34] 의한 것으로 해석되는 피크 (p2), unscreened final state에 기인하는 피크 (p3) 등 NiO 스펙트럼의 중요한 특징이 잘 드러나고 있다. NiO 박막의 두께가 두꺼워지더라도 각 피크의 위치는 두드러진 차이를 보이지 않는다. 그러나 NiO 주 피크 (p1)에 대한 p2 세기의 비율은 NiO의 두께에 비례하여 증가한다. 이를 좀 더 정량적으로 확인하기 위하여 커브 피팅을 수행하고 p1에 대한 p2의 넓이 비율을 계산하였다. 그 결과 p2의 비율이 NiO 1.8 ML에서 63.80 %,

3.0 ML에서 87.28 % 그리고 5.0 ML에서는 94.56 %였다.

위와 같은 p2 피크 세기 변화를 이해하기 위하여 p2의 원인을 좀 더 자세하게 살펴보고자 한다. 첫 번째 원인은 non-local screening 효과이다: 한 NiO 단위포 주변에 잘 정의된 가장 가까운 NiO 이웃 분자가 존재하면 이들에 의한 screening에 의해 NiO 주 피크의 결합 에너지보다 +1.5~2.2 eV 큰 결합 에너지를 갖는 피크가 나타난다고 보고된 바 있다 [31~33]. 따라서 non-local screening 효과의 기여가 크다는 것은 NiO 박막이 작은 결합 밀도를 가짐을, 즉 이상적인 이웃 분자를 갖는 NiO의 밀도가 높아졌음을 의미한다. 다른 원인은 결합과 관련된 Ni⁺³의 생성이다 [17, 34]. Carley 등은 [17]에서는 알칼리 금속을 덩어리 NiO에 첨가하여, p2의 변화를 관찰하였다. 알칼리 금속으로 인해 p2가 증가하는 원인을 Ni⁺³의 생성으로 보았고, 이 결합 구조의 O 1s 피크는 NiO의 O 1s 피크보다 1.8 eV 정도 높은 결합 에너지를 갖는다고 보고하였다. 또한, Galtayries 등은 [34] 스퍼터링 후 산화시킨 Ni 막을 산소 분위기에서 670 K로 어닐링하면 NiO 뿐만 아니라 Ni₂O₃가 형성된다고 보고한다. 이 때, 이 결합 구조는 Ni⁺³를 전자를 가지며 O 1s 피크의 결합 에너지가 +2.2 eV 정도 이동한다. 그림 2 A의 O 1s의 shoulder-1은 +2 eV 정도 이동하고 있어 관측된 결합이 Ni₂O₃의 형성에 기인할 가능성을 제시한다.

따라서 그림 2 B에서 박막이 두꺼워짐에 따라 p2의 비율이 증가하는 것은 non-local screening 효과가 증대하였거나 Ni₂O₃의 양이 증가했음을 의미한다. 그런데 본 연구진의 O 1s 스펙트럼에서 (그림 2 A) 주 피크에 비해 2 eV 가량 높은 shoulder-1의 상대적 세기가 NiO의 두께 증가에 비례하여 늘지 않는다. 이는 NiO의 두께가 두꺼워지면서 결합 구조가 전체 박막에서 차지하는 비중이 상대적으로 감소하였다고 해석할 수 있다. 따라서 박막 두께 증가에 따른 p2의 RA 증가는 Ni⁺³의 증가에 의한 기여보다는 non-local screening 효과의 증대를 반영한다. 이는 박막이 두꺼워지면 혹은 계면을 벗어나면 잘 정의된 NiO가 형성됨을 보여준다. 이는 2 ML 이상에서 층별 성장을 한다는 기왕의 연구 결과와도 일치한다 [20~22].

p3도 두께가 두꺼워지면서 세기가 증가하고 있다. 만약 박막이 두꺼워짐에 따라 이상적인 NiO 박막 성장이 이루어지지 않았다고 해보자. 이 경우 금속 Ni이 많아지거나 screening에 기여할 수 있는 결합 상태를 제공하는 결합

구조가 증대하여 unscreened 피크의 세기가 줄어드는 결과를 보여줄 것이다. 따라서 p3의 세기 증가 역시 잘 정의된 NiO 박막이 성장하였음을 시사한다.

그림 2 B의 p4는 산화되지 못한 Ni 즉, 금속 Ni이 그 원인이다. 그러나 금속 Ni 피크는 박막의 두께가 두꺼워짐에 따라 상대적 크기가 작아지다가 5.0 ML가 되면 보이지 않는 것으로 보아 계면에서만 발생한다고 볼 수 있다. 이 계면에 존재하는 금속 Ni은 초기 박막 성장 시 산화되지 못한 Ni이 표면에너지가 매우 낮은 Ag 기판 아래로 들어간 결과 일 수 있다 [35].

3.5. O2 분압 의존성

그림 3 A는 산소 분압을 증대시켜가며 NiO를 증착 하였을 때 나타나는 O 1s 스펙트라다. 각 스펙트럼은 두 개의 피크로 잘 피팅 할 수 있었고, 그 결과 잘 알려진 NiO 주 피크와 결합 에너지가 1.78~1.97 eV 정도 높은 피크가 발견되었다. (shoulder-1)

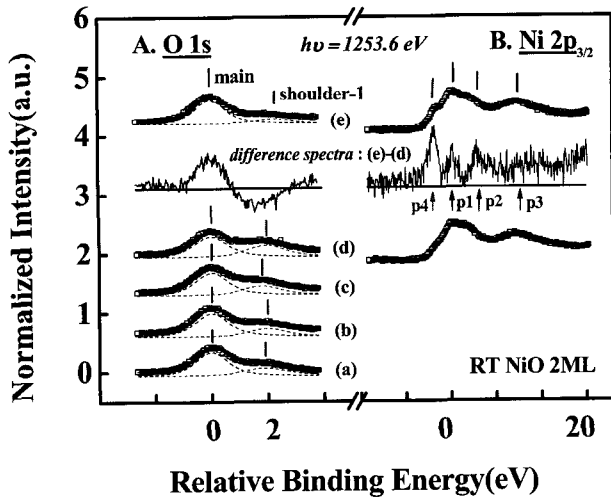


그림 3. 표준 조건에서 산소 분압을 달리하여 NiO 박막을 성장시키고 얻은 X선 광전자 분광법 스펙트라. A는 O 1s, B는 Ni 2p_{3/2} 스펙트라이다. 표시된 피크의 위치는 피팅 결과를 따르며 산소 분압 별로 수직 이동하여 나타내었다. 에너지는 NiO의 Ni 및 O 주 피크들에 대한 상대적 결합 에너지로 표현하였다: (a) 1×10^{-6} Torr.에서 b) 3×10^{-6} Torr.에서, (c) 5×10^{-6} Torr.에서, (d) 1×10^{-5} Torr.에서 NiO 2 ML를 증착한 후, (e) (d)를 어닐링한 후 스펙트라. (d)-(e): 실험 데이터 간의 difference 스펙트럼. 어닐링 후, A에서는 그림 2에서는 나타난 shoulder-1 이 감소하였고 B에서는 금속 Ni에 해당하는 p4의 양이 증가하였다.

산소 분압이 1×10^{-6} Torr.에서 1×10^{-5} Torr.로 증가함에 따라 O 1s 주 피크에 대한 shoulder-1의 RA가 33 %에서 64 %로 점차 커지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 1×10^{-5} Torr.에서 성장된 shoulder-1은 650 K에서 어닐링을 하면 RA가 64 %에서 23 %로 급격히 줄어든다. 이로 부터 이 피크가 적어도 두 개의 다른 원인에서 기인하였음을 알 수 있다. 즉, 1) 강한 결합을 하는 Ni 산화물 결합 구조와 2) 상대적으로 약한 결합을 하며 산소 분압이 증가함에 따라 함께 증가하는 Ni 산화물 결합 구조가 존재함을 짐작할 수 있다.

이 Ni 산화물들의 상대적 화학적 이동량에 근거하여 이들의 유력한 원인으로 잔존 H₂O 분자에 의해 생성된 Ni(OH)₂, [18, 36] 그리고 과산화된 Ni₂O₃[9, 34, 37] 등을 지목할 수 있다. 실험 조건 및 대상에 따라 상대적 결합 에너지 이동량이 Ni(OH)₂의 경우 1.4~2.3 eV에서, [18, 36, 38, 39] Ni₂O₃의 경우 1.8~2.2 eV에서 [9, 34, 37, 40] 매우 광범위한 값으로 보고되고 있다. Yoon 등에 [37] 따르면, 4가의 높은 산화수를 가진 Ni에서 2가 Ni (예: NiO) 또는 금속 Ni로 환원되는 과정에서 Ni₂O₃가 나타나며 이는 630 K 이하에서만 존재하는 준안정적인 중간 물질이다 [37, 41]. 따라서 높은 산소 분압에서 생성되어 650 K의 어닐링에 의해 사라진 약한 결합 물질은 아마도 준안정적 Ni₂O₃라 짐작할 수 있다. 650 K의 어닐링 후에도 발견되는 산소는 III, 3.2에서 보았듯이 NiO 박막 성장 초기에 생성된 계면 결합에 기인할 가능성이 있다.

어닐링 전과 후의 성분 변화를 알아보기 위하여 difference 스펙트라를 조사하였다. (그림 3 (e)-(d)) O 1s의 경우, 어닐링 후 shoulder-1은 감소하고 주 피크의 (NiO) 세기는 증가하였다. Ni 2p의 경우 p4와 (금속 Ni) p1가 (NiO) 어닐링에 의해 증가한다. 즉, 두 difference 스펙트라를 통해서 어닐링 후 산소 결합들이 금속 Ni과 NiO로 바뀌었음을 알 수 있다. 이는 Ni₂O₃가 금속 Ni 또는 NiO로 환원되는 과정의 중간 물질이라는 [37] 보고와 일치하는 결과이다. 이에 비추어 약하게 결합된 산소 결합이 Ni₂O₃에 기인함을 확신할 수 있다.

p2도 (non-local screening 또는 Ni³⁺) 어닐링 후 뚜렷이 증가함을 볼 수 있다. 이는 Ni₂O₃의 환원으로 인한 Ni⁺³ 감소량을 상쇄하고도 남을 정도로 non-local screening 효과가 증가하였음을 보여 준다. 따라서 어닐링에 의해 이 상적인 이웃 분자를 갖는 NiO의 양 혹은 결정성이 커졌음

을 시사한다. 어닐링 후 unscreened 피크의 (peak 3) 증가도 같은 맥락으로 즉, 결합 밀도의 감소에 따른 screening에 기여하는 결합 상태의 감소에 기인한 것으로 보인다.

또한, $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr.의 산소 분압에서 결합 구조의 RA는 (34.5 ± 2) %의 범위 정도로 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나 이보다 높은 산소 분압에서는 결합 구조의 RA가 급격히 증가하여 Ni_2O_3 의 형성이 효과적으로 이루어짐을 보여준다. 따라서 본 연구진이 실험 조건으로 결정한 표준 조건의 산소 분압 2×10^{-6} Torr.는 결합 구조 생성을 최소화하는데 적절하다고 할 수 있다. 그리고 650 K에서의 어닐링 후 결합 구조의 비율이 절반 이하로 줄어들었으므로, 어닐링이 결합 구조를 치유하고, 표면에 약하게 결합된 오염 물질을 제거하는데 필수적이라고 하겠다.

3.6. H_2O 분압 의존성

물은 극성 분자이어서 산화물 이온과의 결합이 매우 강하다는 것이 알려져 있다. 또한, 물과 산소를 동시 흡착하여 Ni를 산화하는 과정에서 물 및 그 파생 물질이 주된 결합 구조를 형성한다는 보고도 있다 [19, 36, 38]. 이를 감안하여, 챔버 내 주요 잔존 기체인 물 분자가 Ni 산화물 성장

에 미치는 영향을 확인하기로 하였다. 이를 위하여 물 분자를 챔버에 주입한 후 펌핑을 하여 잔존 물 분압을 높게 만들었다. 이 경우 바닥 압력이 2×10^{-10} Torr.에서 8×10^{-10} Torr.로 높아졌는데 압력 변화의 주요인은 RGA를 이용하여 확인한 결과 잔존 물 분압의 상승에 기인하며 탄화 수소 등 다른 잔존 기체의 양은 눈에 띄게 증가하지 않았음을 확인하였다.

그림 4 (a)는 위의 증가된 물 분압에서 NiO를 3.4 ML 성장하고 얻은 O 1s 스펙트럼이다. 주 피크 오른쪽으로 큰 피크가 성장함을 알 수 있다. 이를 피팅한 결과 주 피크 이외에 1.31~1.32 eV 정도 높은 결합 에너지를 갖는 피크가 나타나며 피크 넓이도 주 피크의 47 % 정도로 매우 큰 것을 알 수 있었다. 본 연구진은 이 영역에서 나타나는 피크를 shoulder-2라고 부르기로 한다. 이 스펙트라에서 나타나는 shoulder-2는 물 분압이 낮았을 경우 발견되는 shoulder-1과 (예, 그림. 2 A (b)) 비교하여 RB 및 RA값이 각각 -0.64 eV, +36.40 % 정도 큰 차이를 보인다. 놀라운 것은 이러한 큰 차이가 물 분압이 단지 $\sim 10^{-10}$ Torr. 영역 정도에 불과한 매우 작은 물 분압 증가에 의해 촉발되었다는 것이다.

물 분자와 산소 분자의 동시 흡착이 NiO 박막 성장에 미치는 영향에 관한 연구는 거의 전무하다. 그러나 물 분자 및 산소의 동시 흡착에 의한 (덩어리 또는 막) Ni 산화에 관한 연구들도 [17, 18, 19, 38] 10^{-8} Torr. 정도의 미량 물 분자가 산소와 동시 흡착 되었을 때 물 분자의 양이 그보다 작았을 때와는 크게 대조되는 반응 생성물을 표면에 남음을 보고하고 있다. 특히 본 연구에서와 같이 주 피크보다 1.4 eV 정도 높은 결합 에너지를 갖는 피크가 (shoulder-2) 두드러지게 나타나는데 이들을 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 형성을 매개하는 O- 중간 매개 기에 의한 피크라고 해석하고 있다 [36, 38]. 그러나 이 중간 매개 기가 매우 불안정하다는 보고와는 달리 NiO 성장 시 발견되는 많은 스펙트라에서 큰 세기의 피크로 나타나 O- 피크로 해석하는 것에 대한 의문 또한 제기 되고 있다 [16, 18]. 본 연구에서도 그림 4 (a)의 shoulder-2는 그림 4 (b)에서 보통 650 K의 어닐링에도 불구하고 RA나 RB에서 거의 변화를 보이지 않는 매우 안정된 상태임을 알 수 있다. (그림 4 (b)) 이에 Zaera 등이 shoulder-2의 정체로 NiO-OH 같은 안정된 과산화물을 제안하고 있다 [18].

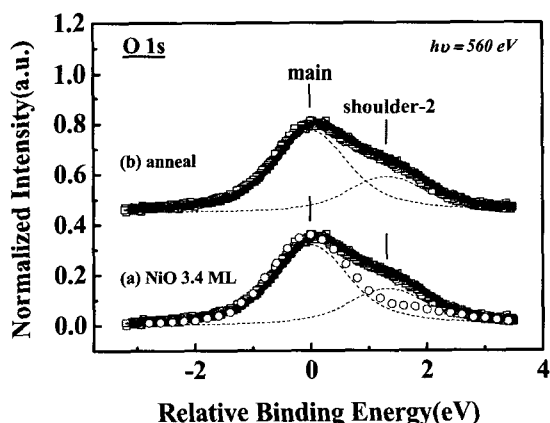


그림 4. 표준 조건에서 물분압만 $\sim \text{high } 10^{-10}$ Torr.로 높이고 얻은 X선 광전자 분광법 O 1s 스펙트럼. 표시된 피크의 위치는 피팅 결과를 따르며 상황 별로 수직 이동하여 나타내었다. 에너지는 NiO의 O 주 피크에 대한 상대적 결합 에너지로 표현하였다: (a) NiO를 3.4 ML 증착한 후 얻은 O 1s 스펙트럼. \circ 은 상온 3.0 ML와의 비교를 위한 그림 2 A (b) $\times 0.33$, (b) (a)를 650 K에서 어닐링 한 후 얻은 O 1s 스펙트럼. 그림 2, 3과는 다르게 결합 에너지가 1.3 eV 정도의 높은 위치에 shoulder-2가 나타난다.

덧붙여 Ni(OH)₂ 생성을 매개한다고 주장되는 shoulder-2의 RA가 매우 큼에도 불구하고 예상되는 생성물인 Ni(OH)₂의 피크는 (shoulder-1) 본 연구에서 전혀 발견되지 않고 있다. 또한, 아래에 언급하겠지만, (3.4 장) 표준 조건에서 저온 성장을 하면 Ni(OH)₂에 기인하는 shoulder-1은 나타나지만 Ni(OH)₂의 중간 매개 기인 O-라 주장되는 shoulder-2가 전혀 보이지 않는다. 이러한 두 가지 결과는 shoulder-2의 원인이 O-가 아니라는 추측을 더욱 강화한다. 본 연구진도 shoulder-1의 원인을 Zaera 등의[18] 견해에 따라 본 논문에서도 잠정적으로 NiO-OH로 삼는다.

3.7. 저온 성장

그림 5는 각각 NiO를 110 K의 Ag(100)에 표준 조건으로 성장 하였을 때 O 1s와 Ni 2p 스펙트라이다.

3.8. O 1s

NiO 1.8 ML를 저온에서 성장한 그림 5 A (a)를 상온에서 성장한 그림 2 A (a) 스펙트럼과 비교하여 볼 때, 1.89 eV의 높은 상대적 결합 에너지를 갖는 피크가 저온에서 상대적으로 매우 크게 성장하여 주 피크 보다 큰 넓이를 갖게 되었음을 알 수 있다. 이 피크의 RB만 보면 1) 약하게 결합된 Ni₂O₃의 생성의 결과이거나 (III. 3.3. 참조), 2) Ni(OH)₂

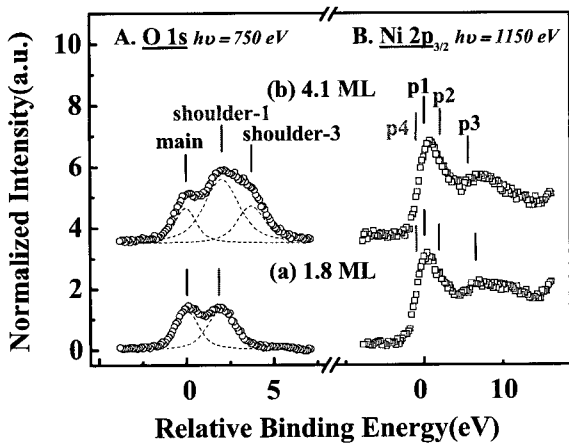


그림 5. 저온에서 표준 조건을 이용하여 NiO를 증착하고 저온에서 X선 광전자 분광법 스펙트라. A는 O 1s, B는 Ni 2p_{3/2}이다. 표시된 피크의 위치는 피팅 결과를 따르며 두께 별로 수직 이동하여 나타내었다. 에너지는 NiO의 Ni 및 O 주 피크들에 대한 상대적 결합 에너지로 표현하였다: (a) 1.8 ML, (b) 4.1 ML.

의 생성의 (III. 3. 4. 참조) 결과로 볼 수 있다.

본 실험에서는 성장 온도가 (110 K) 물 분자의 탈착 온도 보다 (190 K) 낮아 물 분자의 표면 밀도 상승이 이루어지고 그 결과 Ni(OH)₂의 성장이 촉진될 수 있다. 또한 저온 성장 시에는 NiO 박막의 섬 구조의 크기가 작아 반응할 수 있는 모서리 부분의 밀도가 높아져 이들 모서리 부근에서 Ni 및 NiO가 잔존한 물과 반응하여 Ni(OH)₂를 형성할 수 있다 [18]. 이에 덧붙여, 4.1 ML로 박막이 두꺼워 졌을 때, 얼음으로 예상되는[19] shoulder-3이 주 피크로부터 ~4 eV 정도 높은 상대적 결합 에너지를 갖고 분명히 드러난다. 이는 시료 표면에 많은 양의 물 분자가 있고 이들에 의한 Ni(OH)₂ 형성의 가능성이 높음을 시사한다.

그런데 앞서 언급하였듯이 O⁻ 상의 Ni(OH)₂ 형성을 매개하는 물질이다. 따라서, Ni(OH)₂의 shoulder-1이 크게 나타난다면 O⁻ 상의 shoulder-2가 함께 나타나야 할 것으로 예상된다. 그리고 준안정적인 상이 저온에서는 상대적으로 안정되므로 O⁻/Ni(OH)₂ 비율이 저온에서 상온에 비해 증대되어야 한다. 그러나 본 연구진의 실험 결과에는 shoulder-2가 전혀 보이지 않는다. 이는 3.4 장에서 발견된 shoulder-2를 O-로 판단하는 것이 신빙성이 없음을 다시 한번 뒷받침 하고 있다.

저온에서 NiO를 성장한 결과에서 주목되는 점은 NiO 주 피크에 비해 결합 피크의 크기가 같거나 (그림 5 A (a) 1.8 ML) 더 크다는 (그림 5 A (b) 4.1 ML) 것이다. 이는 110 K에서 이상적인 NiO 성장이 이루어지지 않음을 의미한다. 이는 아래에 논의될 Ni 2p 스펙트라에서 금속 Ni의 중대 및 non-local screening 피크의 감소를 통해 더욱 분명히 알 수 있는 바이기도 한다.

3.9. Ni 2p

그림 5 B를 살펴보면, 주 피크 (p1), non-local screening 효과 또는 Ni⁺³에 의한 피크 (p2), unscreened 피크 (p3), 과 금속 Ni 피크 (p4)을 볼 수 있다. 이들 스펙트라는 상온 성장의 경우 얻은 스펙트라와 (그림 2 B) 두드러진 차이를 보이지 않는다. 그러나 다음 두 가지 작은 차이를 스펙트라에서 발견할 수 있다. 먼저 금속 피크 (p4)을 보면 박막의 두께가 얇은 경우 (1.8 ML) 상온 시료가 더 큰 피크를 보이거나 박막의 두께가 두꺼워지면 상온 시료는 p4이 거의 안 보이거나 저온 시료는 4.1 ML 시료에서도 피크를 발견

할 수 있다. 이는 상온에서 금속 Ni이 저온에서 보다 원활하게 Ag 부분 계층으로 확산할 수 있어 계면 근방의 금속 Ni 피크가 상온 증착 시료가 더 큰 세기를 보인다. 반면 NiO 박막이 두꺼워지면 부분 계층 Ni 피크는 screening에 의해 작아지지만, 저온 증착 시에는 표면에서 산소 및 산화되지 않은 Ni의 확산 정도가 낮아 산화되지 못한 Ni이 표면에 잔존 확률이 증대하여 저온 NiO 박막이 상온 박막보다 상대적으로 큰 p4 세기를 보인다. 이는 저온에서 NiO 박막을 성장하면 부분 계층 Ni의 성장은 줄일 수 있지만 산화되지 못한 Ni의 생성을 낳아 NiO 박막이 이상적으로 성장하기 어렵다는 것을 의미한다.

또한 상온 성장한 NiO와 (그림 2 B)와 저온 성장한 결과 그림 5 B를 비교하면, 저온 성장 시 p2 세기가 줄어 주 피크 (p1)이 좀 더 예리해 보인다. 이를 정량적으로 확인하기 위하여 커브 피팅 후 p1에 대한 p2의 넓이 비율을 계산한 결과, 1.8 ML에서 27.19 %, 4.1 ML에서 71.73 %로 나타났다. 이에 비해 상온에서 성장한 1.8 ML과 3 ML의 NiO가 보여주는 비율은 각각 63.60 %와 87.28 %에 이른다. (III. 3.2. 참조) 이는 저온 성장 시 결합 밀도의 증가에 의해 잘 정의된 가장 가까운 NiO 이웃 분자를 갖지 못한 NiO들의 밀도가 증가하여 non-local screening이 상온에 비해 덜 일어나고 그 결과 p2 세기의 감소가 야기된 것으로 보인다. 이미 언급하였듯 많은 양의 Ni(OH)₂와 금속 Ni의 생성이 그 결합들의 원인이 된 것으로 보인다.

IV. 고 찰

기왕의 텅어리 NiO 연구에 사용된 비정질 혹은 다결정 Ni의 산화를 통해 얻어진 NiO는, 도메인 크기가 작고, 결합 밀도는 높으며, 결정성 등이 매우 낮아 매우 다양한 국소 화학 결합 환경을 보여주어 화학적 이동량도 상당한 분산을 보인다 [17, 18, 19, 38]. 그 결과 이들을 근거로 한 화학 결합 확인은 매우 불확실성이 높다. 특히 이들을 NiO 극초박막의 화학 결합 확인을 위해 그대로 적용하는 것은 낮은 차원 효과, 기판 효과에 의한 화학적 이동량의 변화를 고려할 때 더욱 더 신뢰하기 어렵다. 실제로 본 연구진의 NiO 극초박막 시료의 O 1s 스펙트라와 기왕의 텅어리 시료의 스펙트라를 비교하면, 주 피크에 대한 각 결합 피크의 RB가 평균적으로 ± 0.3 eV 가량 차이가 난다. 따라서, NiO

극초박막에서 얻은 X선 광전자 분광법 스펙트라 해석에 텅어리에서 얻은 화학적 이동량 정보를 지문으로 사용하는 것은 주의를 요한다.

본 연구진의 화학 결합 분석에 기반 하면, 이전까지 결합 피크의 결합 에너지가 넓은 영역에서 발견된 것을 다음과 같이 해석할 수 있다. 대부분의 실험 조건에서 H₂O는 어느 정도 존재하고 이들의 높은 반응성으로 인하여 NiO와 함께 NiO-OH, Ni(OH)₂가 늘 생성될 것으로 예상된다. 이에 덧붙여 산소 분압이 높으면 Ni₂O₃ 피크가 추가적으로 생성될 것이다. 만약 분석기의 해상도가 높으면 적어도 NiO-OH (shoulder-2)와 Ni(OH)₂ 혹은 Ni₂O₃ 피크를 (shoulder-1) 구별할 수 있을 것이다. 본 연구진은 방사광 가속기의 높은 해상도를 이용하여 두 피크를 구별할 수 있었다. 그러나 분석기의 분석력이 그에 미치지 못하면 두 피크는 각 피크 세기를 가중치로 하는 평균 위치에서 발견될 것이다. 이 경우 성장 조건에 따라 두 피크의 세기가 달라지고 그 경우 이전의 실험에서 보고된 것처럼 하나의 결합 피크가 넓은 영역에 걸쳐 발견될 수 있을 것이다.

본 연구진의 실험에서 관찰한 매우 흥미로운 사실은 물 분자의 분압이 매우 낮음에도 불구하고 NiO 성장 시 쉽게 측정될만한 양의 수산화물이 생성된다는 것이다. 이것의 원인을 다음과 같이 추측하여 보았다. NiO의 극성 표면과 극성 분자의 쌍극자간 인력에 의해 극성 분자가 NiO 박막 표면으로 모이고, 기판 표면 근처에 오래 머무를 수 있다. 이러한 결과로 표면 근처에서의 물 분압은 챔버 전체의 평균 물 밀도보다 매우 클 가능성이 있다. 그리고 물과 산소의 동시 흡착은 물의 해리 장벽을 낮추어 OH-를 만드는데 매우 효과적이라고 보고된 바 있다 [42]. 이러한 요소들이 상보적으로 작용하여 NiO 표면에서 관찰된 바와 같이 수산화물이 형성될 가능성을 증폭시키리라 예상된다.

이와 같은 극성 산화물-극성 분자 상호작용은 H₂O의 경우 뿐만 아니라 매우 일반적으로 나타난다. 일례로 본 연구진의 실험에서[43] NiO를 바닥 압력이 2×10^{-10} Torr, 인 챔버에 NiO 박막을 놓아두면 잔존 물질로는 드문 NO 흡착이 매우 효과적으로 일어남을 고분해능 전자 에너지 손실 분석을 통하여 확인할 수 있었다. CO는 탈착 온도가 낮아 큰 흡착 밀도를 보이지 않는다. 이는 극성 기판에 대한 극성 분자의 고착 계수와 반응성이 동질의 극성 분자 간에 대한 것보다 매우 높을 수 있음을 확인시켜 준다. 따라서 화학 결합이 없는 NiO를 성장하기 위해서는 극성 분자

의 극소화가 필요함을 본 연구로부터 알 수 있다.

V. 결 과

본 연구진은 잘 정의된 성장 환경에서 결정성 NiO 박막을 성장하고 각 경우에 얻어지는 결합 스펙트라를 분석하여 이들의 화학적 이동량 값을 박막 결합의 지문으로 삼고자 본 연구를 수행 하였다. 지금까지의 연구 결과에서는 1.4~2.3 eV 범위의 높은 상대적 결합 에너지를 갖는 피크가 NiO의 결합으로 발견되고 이들을 Ni(OH)₂나 Ni₂O₃에 기인한다고 모호하게 판단하여 왔다. 그러나 본 연구에서는 두 개의 결합 피크가 주 피크에 대한 상대적 결합 에너지가 +2.0 eV (shoulder-1), +1.3 eV (shoulder-2) 근방에서 발견되었다. shoulder-1은 1) Ni-Ag 계면 합금의 산화물, 2) 높은 산소 분위기에서 생성되는 준안정적인 Ni₂O₃ 및 3) 잔존 물 분자에 의한 Ni(OH)₂ 등 세가지 다른 원인에 기인함을 알 수 있었다. 이들이 발생하는 성장 환경은 각기 달라 주어진 성장 조건에 따라 발생하는 주된 결합을 예상할 수 있다. shoulder-2 의 원인은 이전의 주장들과는 달리 O-1가 아님을 확인하였다. 한 가능성으로 4) 잔존한 물 분자에 의한 NiO-OH의 형성이, [18] 1.3 eV 근방에 나타나는 피크의 원인이 될 수 있을 것이다. 또한, 저온에서는 위에 언급한 결합 구조 이외에도 표면에 5) ice가 물리 흡착되어 결합 에너지가 4 eV 가량 높은 위치에 새로운 피크가 나타남을 관측하였다. 잘 정의된 환경에서 이들 결합 구조들을 생성하고 내적 일관성 있게 분석하여 이들의 분광기를 이용한 조사에 대한 정보를 얻어낸 것은 본 연구의 중요한 소득으로써 향후 NiO 박막 연구에 긴요한 참조가 되리라 기대한다.

한가지 흥미로운 점은 잔존 물 분압이 $\sim 10^{-10}$ Torr. 정도로 매우 적은 양이었으나 NiO 성장 시 물 분자와 NiO 기판의 쌍극자간 상호작용, 물과 산소의 동시 흡착에 기인한 반응성 증대 등에 의해 매우 효율적으로 수산화물의 생성을 촉진하게 된다. 따라서 결합 밀도가 낮은 NiO 성장을 위해서는 극성 분자의 분압이 최소화되어야 한다.

본 연구진의 성장 조건 변화 실험 결과, 다음과 같은 최적 박막 성장 조건을 제시할 수 있었다. 1) 산소 분압은 2×10^{-6} Torr.가 적당하고, 2) 물 분압을 10^{-11} Torr. 이하여야 하며 3) Ni₂O₃와 같은 결합을 제거하고 잘 정의된 NiO

구조를 형성하기 위해서는 어닐링이 필요하다. 그러나 어닐링에 따라 금속 Ni도 생성될 수 있으므로 어닐링 온도의 최적화 및 적절한 산소 분위기에서 금속 Ni의 산화를 위한 후처리가 필요하다.

VI. 감사의 글

본 연구는 한국 과학 재단의 특정 기초 연구 사업에 의해 지원되었다. (과제 번호 R01-2004-000-10452-0)

참고문헌

- [1] S. Altieri, L. H. Tjeng, F. C. Voogt, T. Hibma and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **59**, R2517 (1999).
- [2] V. E. Henrich and P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [3] H.-J. Freund, Faraday Discuss. **114**, 1 (1999).
- [4] C. Noguera, *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
- [5] T. Seto, K. Koga, H. Akinaga, F. Takano, K. Sakayama, M. Hirasawa and T. Orii, Appl. Phys. A **79**, 1165 (2004).
- [6] D. G. Hwang, C. M. Park and S. S. Lee, J. Magn. Mater. **186**, 265 (1998).
- [7] H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck and V. Staemmler, Rep. Prog. Phys. **59**, 283-347 (1996).
- [8] D. T. Dekadjevi, a. Suvorova, S. Pogossian, D. Spenato and J. Ben Youssef, Phys. Rev. B **74**, 100402 (2006).
- [9] J. M. McKay and V. E. Henrich, Phys. Rev. B **32**, 6764 (1985).
- [10] G. Lee and S.-J. Oh, Phys. Rev. B **43**, 14674 (1991).
- [11] G. A. Sawatzky and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2339 (1984).
- [12] P. Luches, M. Liberati and S. Valeri, Surf. Sci. **532-535**, 409 (2003).

- [13] H. Ouyang, K. -W. Lin, C. -C. Liu, S. -C. Lo, Y. -M. Tzeng, Z. -Y. Guo and J. van Lierop, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 097204 (2007).
- [14] M. Caffio, B. Cortigiani, G. Roviada, A. Atrei, and C. Giovanardi, A. di Bona and S. Valeri, *Surf. Sci.* **531**, 368 (2003).
- [15] P. Luches, S. Altieri, C. Giovanardi, T.S. Moia, S. Valeri, F. Bruno, L. Floreano, A. Morgante, A. Santaniello, A. Verdini, R. Gotter and T. Hibma, *Thin Solid films* **400**, 139 (2001).
- [16] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. St. C. Smart and N. S. McIntyre, *Surf. Sci.* **600**, 1771 (2006).
- [17] A. F. Carley, S. D. Jackson, J. N. O'Shea, and M. W. Robert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 274 (2001).
- [18] J. C. de Jesus, J. Carrazza, P. Pereira and F. Zaera, *Surf. Sci.* **397**, 34 (1998).
- [19] St. Uhlenbrock, Chr. Scharfschwerdt, M. Neumann, G. Illing, and H.-J. Freund, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 7973 (1992).
- [20] J. Wollschläger, D. Erdős, H. Goldbach, R. Höpken, and K. M. Schröder, *Thin Solid films* **400**, 1 (2001).
- [21] Y. J. Chang, S. H. Park. and T. W. Noh. (unpublished.)
- [22] Y. S. Kim et al. (unpublished.)
- [23] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, W. Jo, *Nature*, **401**, 682 (1999).
- [24] M. Caffio, B. Cortigiani, G. Roviada, A. Atrei, and C. Giovanardi, *J. Phys. Chem. B* **108**, 9919 (2004).
- [25] FITT program, <http://www.gtk.org>
- [26] F. B. de Mongeot, A. Cupolillo, U. Valbusa and M. Rocca, *J. Chem. Phys.* **106**, 9297 (1997).
- [27] S. Messerli, S. Schintke, K. Morgenstern, J. Nieminen and W. -D. Schneider, *Chem. Phys. Lett.* **328**, 330 (2000).
- [28] M. Gajdo, A. Eichler and J. Hafner, *Surf. Sci.* **531**, 272 (2003).
- [29] I. Costina, M. Schmid, H. Schiechl, M. Gajdoš, A. Stierle, S. Kumaragurubaran, J. Hafner, H. Dosch and P. Varga, *Surf. Sci.* **600**, 617 (2006).
- [30] H. P. Noh, T. Hashizume, D. Jeon, Y. Kuk, H. W. Pickering and T. Sakurai, *Phys. Rev. B* **50**, 2735 (1997).
- [31] A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2459 (1993).
- [32] D. Alders, F. C. Voogt, T. Hibma and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **54**, 7716 (1996).
- [33] S. Altieri, L. H. Tjeng, A. Tanaka and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **61**, 13403 (2001).
- [34] A. Galtayries and J. Grimblot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **98-99**, 267 (1999).
- [35] K. S. Lee, S. H. Kim, H. G. Min, J. Seo and J. - S. Kim, *Surf. Sci.* **377-379**, 918 (1997).
- [36] C. N. R. Rao, V. Vijayakrishnan, G. U. Kulkarni and M. K. Rajumon, *Appl. Surf. Sci.* **84**, 285 (1995).
- [37] W. -S. Yoon, J. Hanson, J. McBreen and X. - Q. Yang, *Electrochem. Commun.* **8**, 859 (2006).
- [38] G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao and M. W. Roberts, *Langmuir* **11**, 2572 (1995).
- [39] N.S. McIntyre, and M. G. Cook, *Anal. Chem.* **47**, 2208 (1975).
- [40] K. T. Ng, and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* **80**, 2094 (1976).
- [41] P. S. Aggarwal and A. Goswami, *J. Phys. Chem.* **65**, 2105 (1961).
- [42] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **46**, 1 (2002).
- [43] S. - J. Seong, J. - S. Kim. (Unpublished.)

XPS study of NiO Growth on Ag(100)

Seolun Yang¹, Shijin Seong¹, J. - S., Kim¹, Hanna Hwang², C. - C. Hwang², Chang, Young J.³,
Phark, Soo-hyon³ and H. G. Min⁴

¹*Division of Natural Science, Sookmyung Women's University, Seoul, 140-742*

²*Pohang Acceleration Laboratory, Pohang, 790-784*

³*Department of Physics, Seoul National University, Seoul, 151-742*

⁴*Department of Physics, Hong Ik University, Seoul, 121-791*

(Received July 18 2007)

We have researched the chemical defects of NiO ultrathin films grown on Ag(001) by x-ray photoelectron spectroscopy. In particular, O 1s and Ni 2p spectra were analyzed consistently with control film thickness, O₂ and H₂O partial pressure and substrate temperature. As a result, we could identify each chemical defect. In addition, we suggest the optimum growth condition to minimize the defect density.

Keywords : NiO ultrathin film, NiO/Ag(001), X-ray Photoelectron Spectroscopy, defect

* [E-mail] jskim@sm.ac.kr