

Pt(111) 표면 위에 증착된 Fe 초박막의 산소 흡착에 관한 연구

박경훈 · 조성국 · 남창우*

한양대학교 물리학과, 서울 133-791

(2008년 2월 28일 받음)

내각준위 X선 광전자 분광법을 이용하여 Pt(111) 표면 위에 증착된 Fe 초박막의 산소 흡착에 대한 연구를 수행하였다. 6개 단층 이하의 두께를 갖는 Fe 초박막을 상온에서 산소에 노출시켜 산소 원자가 화학흡착된 것을 확인하고, 후열처리 과정에 따른 탈착 및 Fe층의 변화를 살펴보았다. 흡착된 산소 원자는 600 ~ 700 K에서 부분적으로 탈착되고, 700 K 이상에서 Fe 원자들이 Pt 기판 안으로 섞여 들어감을 내각준위 스펙트럼 세기들로부터 알 수 있었다. Fe 원자들과 Pt 원자들 간의 섞임은 산소가 흡착되지 않은 경우와 거의 동일한 경향을 보였으며, 섞임에 의한 Fe-Pt 합금의 형성은 Fe 2p_{3/2} 광전자 스펙트럼의 속박에너지의 변화로부터 확인할 수 있었다. 탈착되지 않고 남은 산소의 양은 전체의 1/2로서 속박에너지가 600 ~ 700 K 사이에서 탈착된 산소보다 약 1.3 eV 커서 Fe층 위에 흡착된 산소들과는 다른 상임을 알 수 있었다. 이들 산소 원자는 1000 K에서야 탈착되었다.

주제어 : Fe 초박막, 산소 화학흡착, Pt(111), X선 광전자 분광법

I. 서 론

금속산화물 박막은 화학공학적인 응용을 위한 촉매로서 뿐만 아니라 최근에는 스핀분극 터널링 소자로서의 활용 등 실용적인 측면에서 많은 관심을 받고 있다[1]. 특히 Fe의 표면자성은 산소의 흡착이나 산화에 의해 크게 영향을 받기 때문에 흡착과 산화의 초기 단계에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다 [2-3]. 산화철 박막에 대해서는 여러 종류의 기판을 사용하여 그 물성을 연구하고 있는데, 금속 기판으로는 화학적 비활성을 갖는 Pt(111)면 위에 Fe층을 증착하고 고온에서 산화시킬 경우 Fe₃O₄ 박막을 성장할 수 있음이 잘 알려져 있으며[4], 후열처리에 따른 변화는 본 연구진에 의해서 발표된 바 있다[5].

본 연구에서는 Pt(111)면 위에 성장된 Fe 박막의 초기 산화과정을 이해하려는 시도의 하나로서, 상온에서 산소에 노출된 Fe 박막에 산소가 화학흡착(chemisorption)되는 결과와 후열처리에 따른 변화를 X선 광전자 분광법을 사용하여 살펴보았다. 산화물 형성의 여부 및 후열처리에 따른 Fe 원자들과 Pt 기판 간의 섞임 등은 스펙트럼의 모양과 속박에너지의 변화로부터 판별하였는데, 실험 결과 산소노출(oxygen exposure)이 300 L (1 L = 1 × 10⁻⁶ Torr ·

s)일 때 두 가지 서로 다른 상의 화학흡착이 일어남을 알 수 있었다. 이 두 가지 상의 차이에 대해서는 본문에서 논하기로 한다.

II. 실험

실험은 4 × 10⁻¹⁰ Torr 이하의 초고진공 분위기를 갖는 진공 챔버에서 수행되었다. 실험에 사용된 Pt(111) 기판은 지름 10 mm, 두께 2.0 mm의 단결정으로서 표면의 오염물질을 제거하기 위해 1.0 keV의 Ar⁺ 이온을 사용한 스퍼터링과 870 K에서의 후열처리를 반복하였다. 표면의 청결도와 주기적 구조의 확인은 O 1s, C 1s X-선 광전자 스펙트럼 및 저에너지 전자 회절법(low energy electron diffraction)에 의한 회절패턴을 사용하여 확인하였다.

Fe의 증착은 상온에서 전자빔 증착기를 사용하여 이루어졌으며, quartz oscillator로 계량하였고, Fe 2p 스펙트럼의 세기변화로부터 재검증하였다. 전자빔 증착기는 Fe 원자의 유량을 측정할 수 있었으므로 두께는 10 % 이내의 오차에서 정확히 재현할 수 있었다. 실험에서는 4.0 개와 6.0 개의 단층(monolayer)을 사용하였으나 여기서는 6.0 개

* [전자우편] tschnahm@hanyang.ac.kr

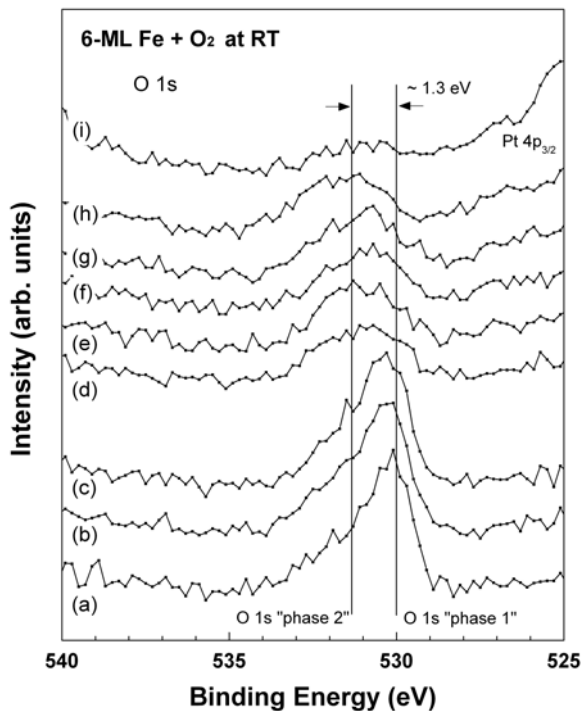


Fig. 1. O 1s core-level spectra of 6-ML Fe ultrathin film on Pt(111) after: (a) oxygen exposure of 300 L, (b) post-annealing at 473 K, (c) 593 K, (d) 723 K, (e) 833 K, (f) 892 K, (g) 948 K, (h) 988 K, and (i) 1036 K for 5 min.

단층의 결과만을 보고하고자 한다. 산소는 통상적인 밸브를 통하여 챔버 안으로 유입되었으며 실험에서는 1.0×10^{-6} Torr의 분압으로 5분 간 유입하여 상온의 Fe 초박막을 300 L의 산소에 노출시켰다. 후열처리에 따른 효과를 알아보기 위한 실험에서는 온도를 순차적으로 올리면서 각각의 온도에서 5분 동안 가열하였다.

X선 광전자 분광법에서는 Al K α 선($h\nu = 1486.6$ eV)을 광원으로 사용하였으며 O 1s, Fe 2p, Pt 4f 내각준위와 최외각 에너지띠 스펙트럼을 얻었다. 여기서는 내각준위 스펙트럼의 변화를 논하기로 한다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 Pt(111) 기판 위에 6개 단층 두께의 Fe층을 증착한 후, 상온에서 챔버에 300 L의 산소를 유입시킨 후의 O 1s 스펙트럼과 1036 K에 이르는 8 단계의 후열처리 후 O 1s 스펙트럼들을 나타낸다. 그림 1(a)에서 보는 바와

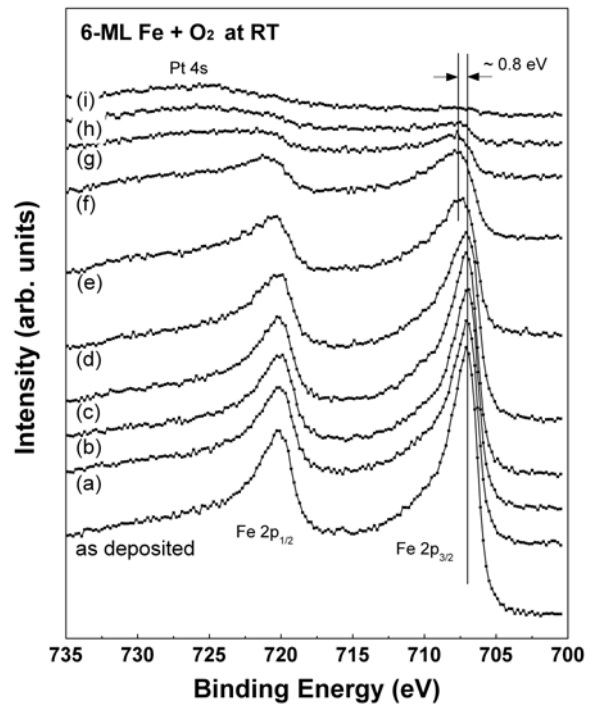


Fig. 2. Fe 2p core-level spectra of 6-ML Fe ultrathin film on Pt(111) after: (a) oxygen exposure of 300 L, (b) post-annealing at 473 K, (c) 593 K, (d) 723 K, (e) 833 K, (f) 892 K, (g) 948 K, (h) 988 K, and (i) 1036 K for 5 min; the spectra of as-deposited case is also shown.

같이 스펙트럼은 비대칭적인데, 하나의 스펙트럼선이 비대칭적인 경우는 복잡한 multiplet 구조가 아닌 이상 물질이 금속성을 갖는 것이므로[6] 실험에서 얻어진 스펙트럼은 적어도 두 개의 서로 다른 상태의 에너지 준위가 존재함을 의미한다. 그러나 일반적인 금속산화물의 O 1s 준위의 속박에너지와 금속 표면 위에 화학흡착된 산소의 1s 준위의 속박에너지는 530.1 eV 내외로 큰 차이가 없으므로 O 1s 스펙트럼만으로는 Fe 초박막이 산화되었는지의 여부를 판별할 수는 없다.

한편 593 K의 후열처리 후에도 스펙트럼은 크게 변화하지 않으나 723 K에서의 후열처리 후에는 전체적인 세기가 절반으로 줄어들고 봉우리의 속박에너지 값도 크게 바뀐 것을 알 수 있다 [그림 1(d)]. 전체 세기는 이후 큰 변화가 없다가 1036 K에서의 후열처리 후에는 크게 줄어들는데, 이러한 실험결과들로부터 (1) Fe 층의 산화가 이루어지지 않았다면 해리된 산소 원자는 Fe/Pt(111)에 흡착될 때 두 가지 서로 다른 상(phase)을 가지며, (2) 첫 번째 상은 600

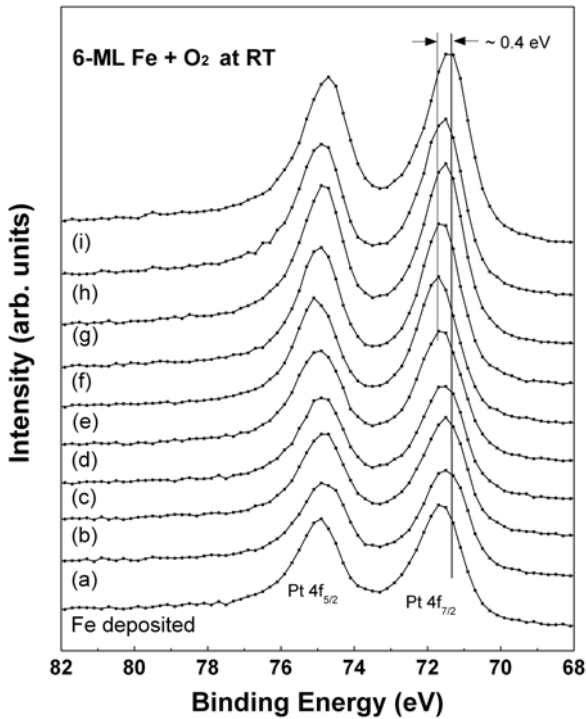


Fig. 3. Pt 4f core-level spectra of 6-ML Fe ultrathin film on Pt(111) after: (a) oxygen exposure of 300 L, (b) post-annealing at 473 K, (c) 593 K, (d) 723 K, (e) 833 K, (f) 892 K, (g) 948 K, (h) 988 K, and (i) 1036 K for 5 min; the spectra of as-deposited case is also shown.

~ 700 K에서 탈착되고 (3) 속박에너지가 큰 두 번째 상은 1000 K 이상에서 탈착된다고 추정할 수 있다.

유입된 산소에 의해 Fe 층이 산화되지는 않았다는 사실은 Fe 2p 스펙트럼으로부터 알 수 있다. 그림 2(a)에서와 같이 산소가 유입된 직후 얻은 스펙트럼은 Fe 층이 증착된 직후 얻은 스펙트럼과 비교해 보았을 때 선형의 변화 없이, 광전자 신호가 갖는 유한한 비탄성 평균자유행로 값으로 인해 Fe층 위에 놓인 산소층을 거치면서 감쇄된 형태를 보인다. 속박에너지의 값(707.0 eV)이나 비대칭적인 선형은 Fe 덩어리 시료에서의 것과 유사하다.

이와 같은 Fe 2p 준위의 선형은 833 K, 892 K의 후열처리를 거쳐 급격히 변화하고 전체적인 세기 역시 감소함을 알 수 있다. Fe 2p_{3/2} 봉우리의 속박에너지 또한 약 0.8 eV 만큼 변화하는데 후열처리에 따른 이와 같은 변화는 산소의 흡착이 없는 경우의 실험결과 [7]와 그 경향이 같아 Fe 원자들이 후열처리에 의해 Pt 기판 안으로 섞여 들어가며 Fe 2p 준위의 온도에 따른 선형 변화는 O 1s 준위의 변화

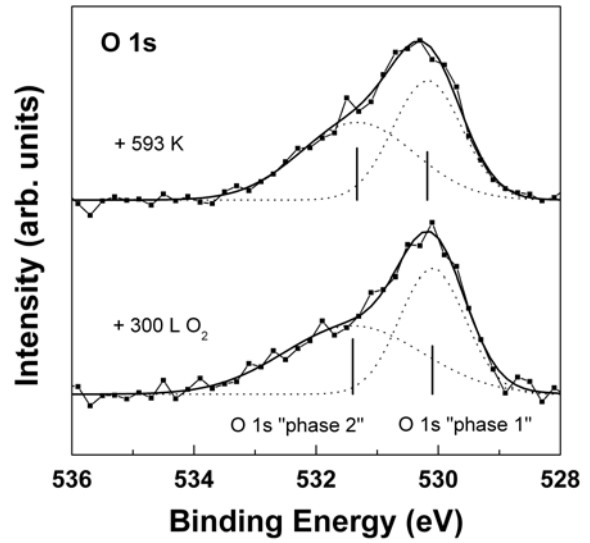


Fig. 4. Curve fitting results of O 1s spectra of the films after oxygen exposure (bottom) and 593 K post-annealing (top). The vertical lines indicate the binding energies and the relative intensities of the Gaussian distribution functions.

와 직접적인 연관성이 없다고 추정할 수 있다. O 1s의 경우 600 ~ 700 K에서 커다란 변화가 있는 반면 Fe 2p의 경우는 700 ~ 1000 K에 걸쳐 점진적인 변화를 보이고 있으므로 산소의 부분적인 탈착과 Fe 원자의 기판 안으로의 섞임은 서로 관련이 없는 과정이며 화학 흡착된 “상 1”의 산소들이 탈착된 후, Fe/Pt(111) 계에서 보이는 일반적인 Fe와 Pt 원자 간의 섞임이 일어났음을 알 수 있다.

그림 3은 Pt 4f 내각준위 스펙트럼의 변화를 나타낸다. Fe의 증착 후 속박에너지는 0.4 eV 증가했는데, 이는 가장 위층에 위치한 Pt 원자들이 Fe와 결합을 형성하여 생긴 결과이며, 이전의 실험결과[7]와 일치한다. Fe/Pt(111)을 산소에 노출시킨 후 선형은 다소 변화되어 폭이 넓어졌음을 알 수 있는데 이것은 산소노출이 계면에 구조적 결합을 가져다 준 결과인 것으로 추정된다.

후열처리에 따른 변화는, Fe의 확산으로 인해 Pt 스펙트럼의 세기가 증가한다는 것과 섞임에 의해 계면에 합금이 형성되어 속박에너지가 변화한다는 것이었다. 이전에 수행한 산소 흡착이 없는 경우의 연구에서는 800 K 이하의 온도에서 후열처리를 하였는데, 이때 Pt 4f 내각준위의 속박에너지는 계속 증가했었고 [7], 이 결과는 본 연구와도 경향이 같다. 그러나 833 K 후열처리 이후에는 속박에너지가 다시 순수한 Pt의 값으로 접근해간다. 이는 고온의 후열처리에

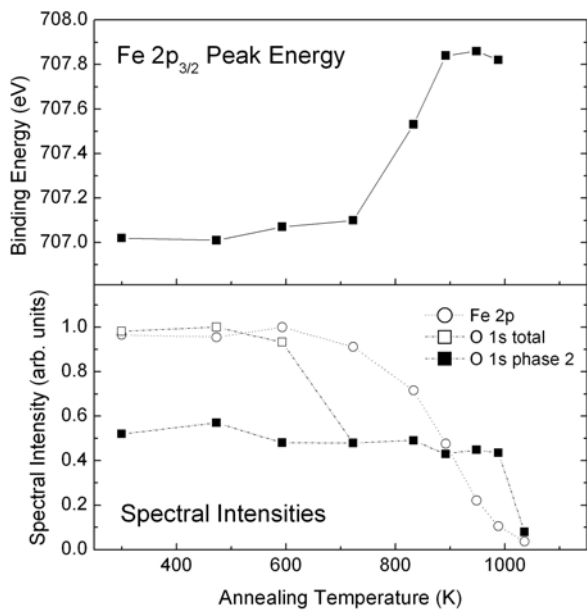


Fig. 5. Change in the binding energy of the Fe 2p_{3/2} peak upon post-annealing (top) and the change in the spectral intensities of Fe 2p and O 1s core levels. Note that the oxygen atoms in phase 1 desorb upon post-annealing at 723 K.

의해 계면의 Fe의 조성비가 점점 감소해감을 의미한다.

산소에의 노출 직후부터 두 가지 서로 다른 상의 산소 흡착상태가 존재함을 보다 확실히 보이기 위해 O 1s 스펙트럼의 곡선 맞추기를 시도하여 보았다(그림 4). 산소 유입 직후와 473, 593 K에서의 후열처리 후의 O 1s 스펙트럼들을 두 개의 가우스 분포곡선으로 맞춘 결과, “상 1”에 해당하는 곡선은 속박에너지 530.1 eV와 반치폭(full width at half maximum) 1.5 eV, “상 2”에 해당하는 곡선은 각각 531.3 ~ 531.4 eV와 1.9 ~ 2.2 eV의 값을 가지며 그 세기는 전체의 약 50 %임을 알 수 있었다.

흡착된 산소의 양은 쉽게 결정할 수 없었으나, 비탄성 평균자유행로의 차이를 무시할 경우, 고온에서 Fe₃O₄로 완전히 산화된 Fe/Pt(100)의 Fe 2p와 O 1s 스펙트럼 세기의 비율[8]과 본 실험에서의 산소 유입 전의 Fe 2p와 산소 유입 후의 O 1s의 스펙트럼 세기 비율을 단순히 비교해보면 O 1s의 coverage를 대략 0.5개 단층으로 추정할 수 있다. 이 결과는 면심입방구조의 Fe에 대한 산소흡착 실험결과가 없으므로 비교가 어렵지만, Fe(110)의 경우 FeO 형성을 위한 전구체(precursor)가 50 L 이하의 산소 유입만으로도 형성되며[3], W(110) 면 위에 증착된 Fe 단층의 경우 90 K

의 저온에서 산소 10 L 만으로도 Fe₃O₄로 산화된다는 점을 볼 때 [9], Fe/Pt(111)는 산소의 화학흡착이나 산화가 잘 이루어지지 않음을 알 수 있다.

산소의 두 가지 서로 다른 상의 탈착은 그림 5에 보인 것과 같은 스펙트럼 세기의 변화에서도 확실히 알 수 있다. 산소가 유입된 직후의 스펙트럼 세기는 723 K에서의 후열처리 후 50 %로 줄어드는데, 바로 이 후열처리 온도에서 “상 1”이 사라짐을 그림 1(d)에서 볼 수 있다. 즉, 앞서의 추정과 같이 “상 1”은 600 ~ 700 K 사이에서 완전히 탈착되고, “상 2”는 1000 K 부근에서 탈착되며, 두 가지 서로 다른 상으로 존재하는 산소의 양은 거의 같다.

“상 2”의 존재는 MgO(001) 위에 성장된 Fe₃O₄ 박막이나 TiO₂(110) 위에 성장된 RuO₂(110) 박막에서도 관측되어 표면에 화학흡착된 산소에 의한 것으로 추정된 바 있다 [10,11]. 한편 최근 김재성 등의 NiO 박막에 관한 연구결과 [9]에서는 높은 속박에너지를 갖는 산소의 존재는 계면에 형성된 결합 구조에 기인한 또 다른 형태의 산화물인 것으로 해석하고 있다 [12]. 본 연구에서는 Fe 2p 내각준위 스펙트럼의 선형으로부터 산화가 전혀 이루어지지 않았음을 보았다. 따라서 “상 2”는 “상 1”과는 다른 형태로 화학흡착된 산소 원자들에 의한 것임은 확실하다. 이들 산소 원자는 과도한 산소노출로 인해, Pt 4f 내각준위 스펙트럼의 변화에서 보았듯이 (그림 3) 계면의 구조적 변화를 일으키며 계면의 Fe 원자들 사이에 들어간 경우로 잠정적으로 결론 내리는 것이 타당해 보인다. 하지만 이 결론은, 앞서 흡착된 산소의 coverage가 대략 0.5 개 단층이라고 한 것과 절충하기 어렵다. 이 결론이 옳다면 “상 2”의 coverage는 0.25 개 단층이 되어 탈착 직전 표면의 산소 원자 개수는 Fe 원자 개수에 비해 과도하게 많다. 보다 확실한 결론을 위해서는 흡착된 산소의 양을 정확히 결정짓는 한편, 낮은 산소노출 분위기에서의 실험을 수행하여 “상 2”가 존재하는 노출량을 찾는 것이 필요하다고 판단된다.

한편 후열처리에 의해 Fe 원자가 Pt 기판으로 섞여 들어가는 것은 그림 5의 Fe 2p 준위 스펙트럼의 세기 변화 및 속박에너지 변화에서 확인할 수 있었으며 Pt 4f 준위 스펙트럼의 세기도 후열처리 온도가 증가함에 따라 함께 증가함을 확인하였다. 속박에너지가 커지는 것은 Fe-Pt 합금의 형성에서 그 원인을 찾을 수 있으며 앞서의 언급과 같이 이 결과들은 이전의 Fe/Pt(111)의 연구결과[7]와 같은 경향을 보인다. 이와 같은 급속적인 섞임은 고온에서 수행된 확

산실험결과로부터도 설명 된다. 참고문헌 [13]에서는 Pt₃Fe에서의 Fe 원자의 화학적확산을 1223 ~ 1375 K의 온도영역에서 연구한 결과를 보고하고 있는데, 같은 온도의 금속 Fe 내에서의 Fe의 확산계수에 비해 합금에서의 화학적확산계수는 10 ~ 30 배 큰 것으로 확인된 바 있다.

IV. 결 론

Pt(111) 면 위에 성장된 Fe 초박막의 산소의 화학흡착에 대해 연구하였다. 해리된 산소 원자는 두 가지 서로 다른 상으로 흡착되었는데, 흡착된 양의 절반은 600 ~ 700 K에서 탈착되었으며 나머지 절반은 1000 K 이상에서 탈착되었다. 두 상은 서로 다른 속박에너지를 가졌는데, 1000 K에서 탈착되는, 보다 높은 속박에너지를 가지는 상은 Fe 원자들 사이에 들어간 경우로 추정되나, 이에 대해서는 추가의 연구가 필요하다. 한편 600 ~ 700 K에서 일부 산소가 탈착된 후의 Fe 원자의 섞임은 산소가 흡착되지 않은 경우와 유사했다.

감사의 글

본 논문은 2단계 BK 21사업 지원에 의하여 이루어졌음에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] H. J. Freund, Surf. Sci. **500**, 271 (2002).
- [2] M. Fonin, Yu. S. Dedkov, U. Rüdiger, and G. Güntherodt, Surf. Sci. **536**, 61 (2003).
- [3] M. Busch, M. Gruyters, and H. Winter, Surf. Sci. **600**, 4598 (2006) and references therein.
- [4] W. Weiss, A. Barbieri, M. A. Van Hove, and G. A. Somorjai, Phys. Rev. Lett. **71**, 1848 (1993).
- [5] B.-S. Byun, M.-S. Kim, and T.-U. Nahm, J. Korean Phys. Soc. **49**, 1006 (2006): 이 논문에서 3-ML Fe/Pt(111)의 경우 상온에서 일부 산화가 진행됨을 보고하였으나 두께를 잘못 측정된 결과로 2, 3 ML는 각각 6, 9 ML에 해당함을 확인했다.
- [6] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer Verlag, Berlin, 1996), pp. 112-116.
- [7] T.-U. Nahm, W. Kim, and S.-J. Oh, J. Korean Phys. Soc. **46**, S125 (2005).
- [8] M.-S. Kim and T.-U. Nahm, unpublished.
- [9] T.-U. Nahm and R. Gomer, Surf. Sci. **373**, 237 (1997).
- [10] S. A. Chambers and S. A. Joyce, Surf. Sci. **420**, 111 (1999).
- [11] Y. J. Kim, Y. Yao, and S. A. Chambers, Appl. Surf. Sci. **120**, 250 (1997).
- [12] S. Yang, S. Seong, J.-S. Kim, H. Hwang, C.-C. Hwang, Y. J. Chang, S.-H. Phark, and H. G. Min, J. Korean Vac. Soc. **16**, 311 (2007).
- [13] Y. Nosé, T. Ikeda, H. Nakajima, K. Tanaka, and H. Numakura, Mater. Trans. **44**, 34 (2003).

Oxygen Chemisorption on the Fe Ultrathin Films on Pt(111) Surface

K.-H. Park, S.-K. Cho, and T.-U. Nahm*

Department of Physics, Hanyang University, Seoul 133-791

(Received February 28, 2008)

We have studied the chemisorption of oxygen at room temperature on Fe layers deposited on Pt(111) substrates by using core-level X-ray photoelectron spectroscopy. It was found that the oxygen atoms are chemisorbed when the thickness of the Fe layers is not larger than 6 monolayers. Upon post-annealing, it was found that part of the chemisorbed atoms are desorbed at a temperature range 600 - 700 K, after which the intermixing between Fe and Pt atoms occurs. The overall trend of this intermixing was very similar to the Fe/Pt(111) surface without oxygen exposure. The remaining oxygen adatoms, the amount of which is about a half of the total, were found to be eventually desorbed from the surface upon post-annealing at 1000 K. The binding energy of this phase was higher than that of the oxygen atoms desorbed at lower temperatures by 1.3 eV.

Keywords: Fe ultrathin film, oxygen chemisorption, Pt(111), x-ray photoelectron spectroscopy

* [E-mail] tschnahm@hanyang.ac.kr