

직충돌 이온산란 분광법(ICISS)에 의한 고체 표면구조의 해석(4)- 금속 재료의 표면구조 해석

황연

서울산업대학교 신소재공학과

Surface Structure Analysis of Solids by Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy (4): Surface Structure of Metals

Yeon Hwang

Department of Materials Science & Engineering,
Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

요 약

직충돌 이온산란 분광법(ICISS: Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy)을 이용한 고체 표면 해석의 마지막 개설편으로서 금속 표면에 대한 연구를 소개하기로 한다. 금속은 도체이기 때문에 전하 축적을 방지하려는 별도의 장치가 필요 없다. 또한 결정구조가 간단하여 금속재료 자체보다는 표면의 흡착구조 및 반응, 박막 구조 등과 같은 분야에서 ISS를 이용하고 있다. 세라믹이나 반도체와 구별되는 응용 분야로서는 첫째 금속의 높은 표면 반응성을 이용하는 촉매와 같은 분야에 있어서 표면에서 일어나는 반응을 추적하기 위한 수단으로 사용된다. 둘째 표면 용융 현상을 표면 원자의 위치 결정을 통하여 연구할 수 있다. 마지막으로 자성재료의 표면 자성 특성을 스핀분극 ISS를 이용하여 접근할 수 있다. 이상과 같은 금속 표면물성 분야에 대하여 ICISS를 적용한 연구 사례를 소개하고자 한다.

1. 금속재료의 표면 구조

금속재료는 일반적으로 구조가 단순하여 표면 구조 해석을 할 경우가 많지 않으나, 완벽한 두 개의 결정이 계면으로 분리되어 있는 bicrystal의 경우는 결정면의 해석이 필요하다. ISS 신호의 강도는 최외층의 원자 밀도에 비례하기 때문에 서로 다른 결정면에 대하여 다른 강도를 나타낸다.

Fig. 1은 직경이 25 μm 인 3 keV Ne^+ 이온빔을 사용하여 Mo(100) 및 Mo(110) 면으로 이루어진 bicrystal을 측정된 결과이다.¹⁾ 이온산란 강도는 결정면에 크게 의존함을 알 수 있는데, 계면 즉 결정입계 두께의 측정은 사용한 이온빔의 직경에 의존한다. 결정 표면을 스퍼터하면 면의 거칠기가 증가하게 된다. 따라서 열처리한 시편의 이온산란 강도보다 스퍼터한 시편의 이온산란 강도나 낮아

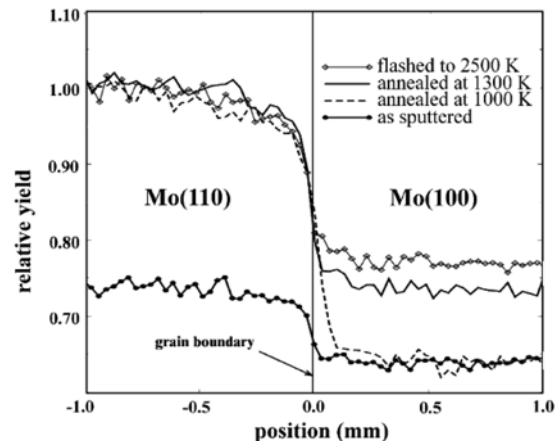


Fig. 1. A 25 μm diameter 3 keV Ne^+ beam was scanned over a Mo bicrystal containing a Mo(100) and a Mo(110) plane. The curves show the recovery of the Mo LEIS yield of the different planes after various annealing treatments.¹⁾

진다. (100)면은 (110)면보다 더 많은 공간이 확보되어 있으므로 표면 제 2층의 원자가 이온산란에 기여할 확률이 높고 따라서 스퍼터에 의한 표면 거칠기 증가효과는 감소된다.

2. 박막 구조

두 종류의 금속의 조합은 각각을 단독으로 사용할 경우보다 우수한 촉매특성을 나타내는 경우가 많다.²⁾ 예를 들어 Pd-Pt는 디젤유의 방향족의 hydrogenation을 위하여 사용되고 있다.³⁾ 신촉매의 개발을 위하여 일반적으로 표면조성, 전자 및 화학특성을 결정하는 원자 크기에서의 질서/무질서

도 등이 중요하게 연구되고 있다. 따라서 금속 표면 위에 다른 종류의 금속박막을 증착하여 신기능의 촉매를 구현할 수 있다.

Fig. 2(a), (b)는 2 keV $^{20}\text{Ne}^+$ 을 사용하여 Pd 원자가 3 ML의 농도로 증착된 Pt(111) 표면을 [110] and [211] 방향으로 측정된 TOF-ICISS 스펙트럼을 보여준다.⁴⁾ Fig. 2(c)는 Pd 원자로부터 산란된 이온 강도를 각 방향으로 입사각도를 변화시키면서 측정된 강도 변화를 나타낸다. 3 ML로 증착된 Pd 원자는 Pt(111) 면과 평행한 방향으로 증착되어 있고 반대방향은 없다. Pd와 Pt의 격자상수 불일치가 1.0%에 불과한데, 16%에 달하는 Au/Ni(111) 계에서는 Au 원자가 Ni과 평행 또는 반평행

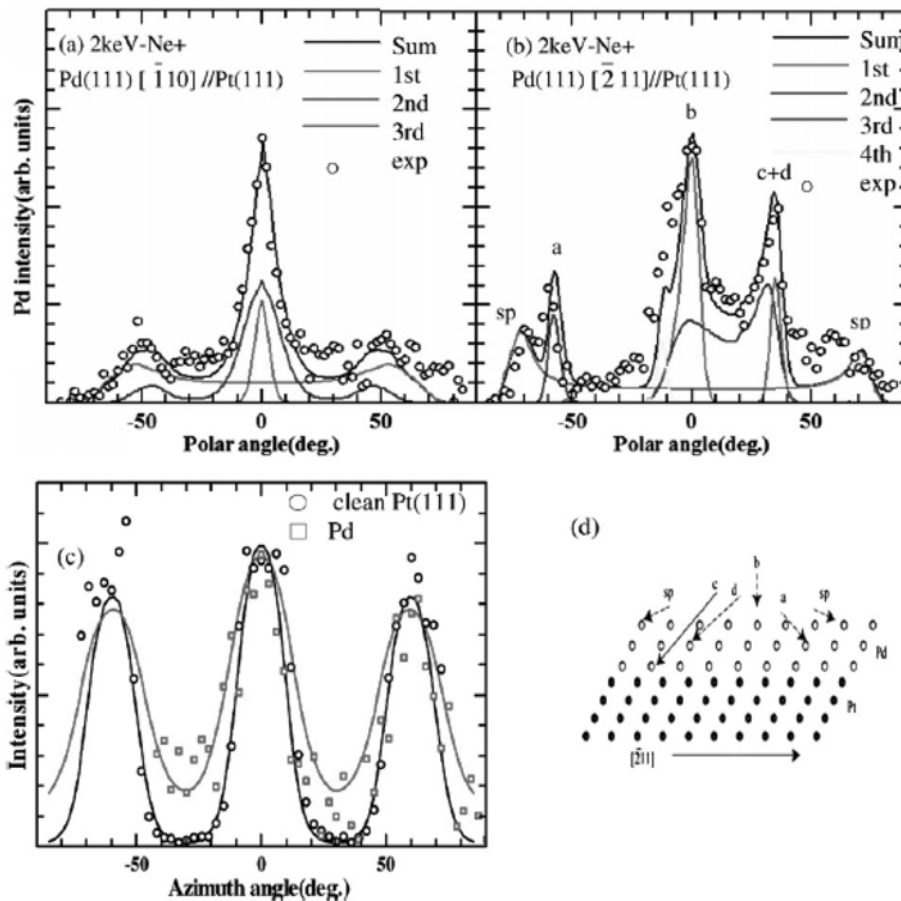


Fig. 2. A series of ICISS polar angle scans for 2 keV- $^{20}\text{Ne}^+$ ions backscattered from Pd atoms deposited on Pt(111) surfaces along (a) along [110] and (b) [211] azimuths, respectively. (c) shows the intensity of ICISS azimuth scans, and show experimental results for Pt and Pd, respectively. Solid lines show simulation results. (d) shows the side view of 3 ML-Pd(111) [211]/Pt(111) [211].⁴⁾

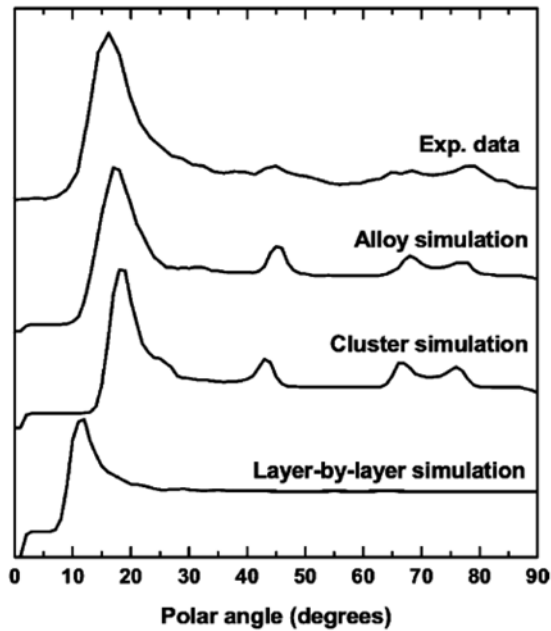


Fig. 3. Experimental Pt peak profile from Cu(100) with a Pt coverage of 0.55 ML and simulations of three possible growth models (layer-by-layer, Pt clusters on the surface, and a Cu-Pt alloy in the top three layers of the crystal).⁵⁾

하게 증착된다. Fig. 2(c)를 보면 표면 최외층의 원자들은 60°의 주기, 즉 6-fold symmetry를 가진다.

Fig. 3은 0.55 ML의 Pt를 증착시킨 Cu(100) 면의 ICISS 스펙트럼과 세 가지의 Pt 성장 모델에 의한 계산을 보여준다.⁵⁾ 즉 layer-by-layer 성장, Pt clusters 모델 및 3층 합금 모델에 대한 계산이 나타나 있는데, 17°, 45°, 68° 및 78°의 입사각도에서 나타나는 피크는 3층 합금 모델에 의하여 잘 설명되고 있다. 이 모델은 32°에서 나타나는 작은 피크를 잘 재현하고, 17°의 표면 피크의 각도가 정확하다.

3. 금속 표면의 흡착 구조

Fig. 4는 W(100) 면에 흡착된 중수소의 LEIS 스펙트럼을 보여준다. 청정 및 중수소흡착 표면에 대하여 입사각도 변화에 따른 강도를 나타내는데,⁶⁾ 청정표면에서는 각 90°마다 강한 강도의 피크가 나타난다. 이는 인접한 W 원자에 의한 shadowing

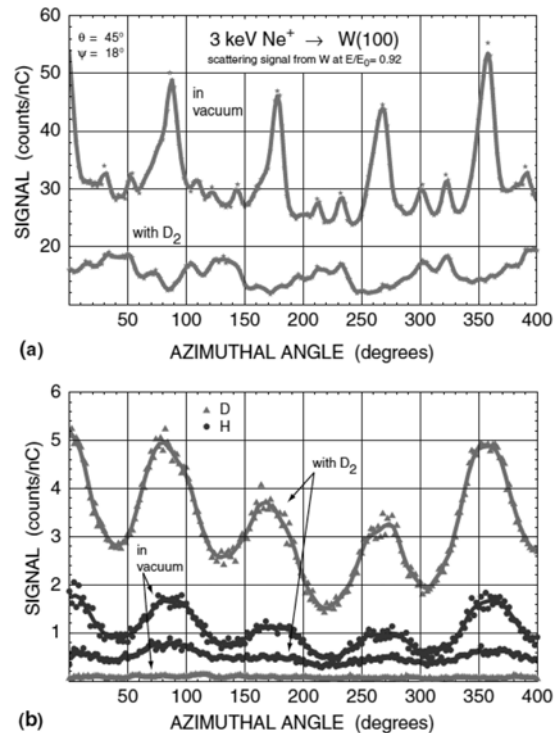


Fig. 4. (a) Azimuthal variation in intensity of 3 keV Ne^+ scattered from a W(100) surface at 45° in vacuum and during exposure to 20 μPa D_2 . (b) Azimuthal variation in the intensity of H^+ and D^+ from W(100) recoiled at 45° by 3 keV Ne^+ at 18° incidence under the same two conditions.⁶⁾

및 blocking 효과에 의한 것이고 원자 위치를 결정한다. 중수소 기체를 흡착시키면 입사각도에 따른 변화가 크게 발생하는데, 청정표면의 강한 피크는 사라지는 반면에 <100> 방향에서 $\pm 36^\circ$ 벗어난 작은 피크는 변화가 거의 없고 흡착 후에도 관찰된다. Fig. 4(b)는 입사방위에 따른 변화를 나타내는데, H 원자의 recoil에 의한 신호는 90° 주기로 관찰되고 중수소의 흡착으로 같은 주기의 recoil 피크 보인다. 이는 청정 W(100) 면의 강한 Ne^+ 산란피크와 일치한다.

4. 금속 표면의 반응

Fig. 5는 Pt(111) 면을 산소에 노출시켜 표면 산화층이 형성되었을 경우의 [211] 방위에 대한 산란 결과와 계산을 모델과 함께 나타낸다.⁷⁾ 고농도

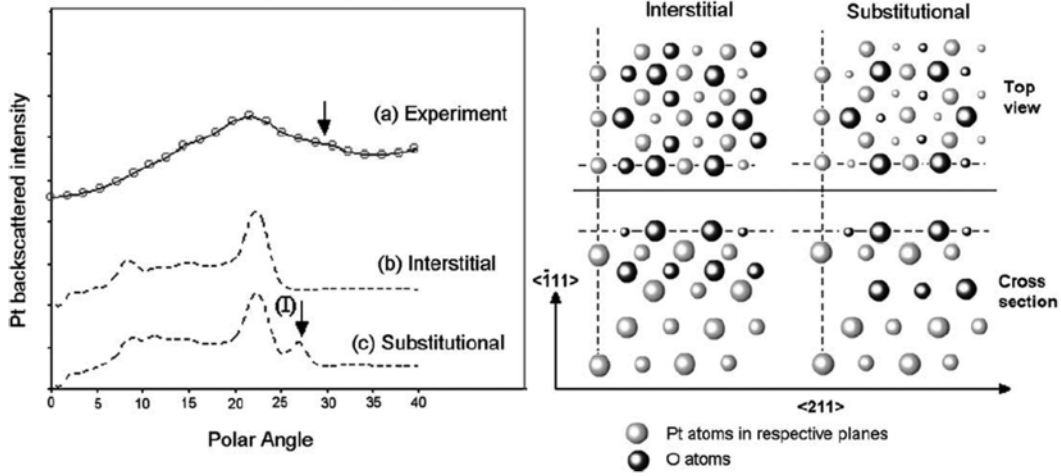


Fig. 5. Experimental data for the Pt scattering peak intensity as a function of the incidence of angle along the $[211]$ azimuth for the Pt(111) surface exposed to 50 L atomic oxygen at 25°C (a). The results of simulations based on the two proposed structures, shown in the inset; for interstitial (b) and substitutional incorporation (c) of O are shown.⁷⁾

의 산소에 대해서는 하층의 Pt 원자로부터 산란이 검출되지 못하여 정확한 모사가 불가능하다. 그러나 Pt 원자의 산란이 관찰되지 않는다는 사실은 표면의 산화층이 산소 원자의 도입에 의해서 기존의 장거리 질서를 잃어버린다는 것을 의미한다. 따라서 산소 원자가 침입형으로 존재하는 경우와 팔면체 자리에 Pt 원자를 치환하는 경우로 나누어 모사한 결과 산소원자가 제 2층의 Pt 원자를 치환하는 모델이 CAICISS 실험결과를 잘 설명하는 것으로 나타났다.

5. 표면 응용 해석

금속 표면의 원자는 온도가 올라감에 따라 진폭이 커지고 위치의 변동이 발생하게 되는데, 이러한 현상을 ICISS를 사용하여 추적할 수 있다. Fig. 6은 Ag(110) 표면의 온도를 910 K까지 올리는 경우 나타나는 ISS 스펙트럼인데, $[001]$ 방위에 대하여 표면의 무질서도가 전개됨이 관찰된다.⁸⁾ 표면 원자의 무질서도는 인접한 최외층 원자 간의 집속효과가 크게 발생하는 낮은 입사각도에서 뚜렷이 나타난다(삽입 그림의 path 1). 큰 입사각도에서는 제 2층의 집속 효과에 기인한다(path 2). 온도가 증가함에 따라 background 및 저각도의 산란

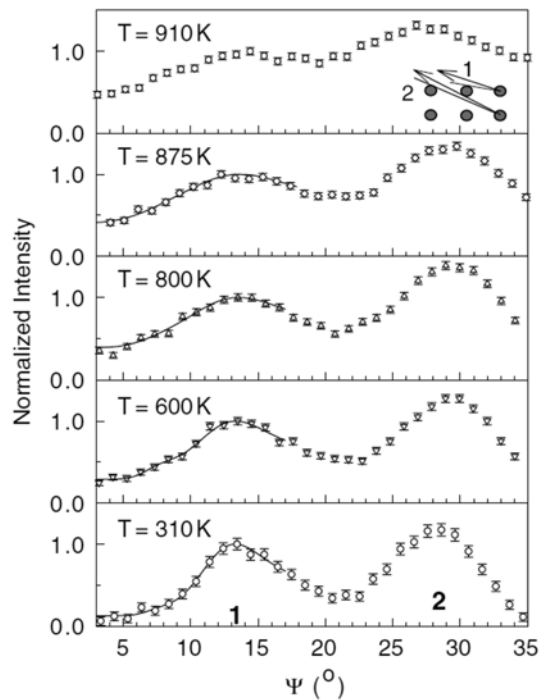


Fig. 6. Symbols are the NICISS scans, intensity vs. the incidence angle for He^+ at 1.5 keV scattered from Al(110) along the $[001]$ azimuth at $\theta = 165^\circ$. The spectra measured at increasing temperature are normalized to the first peak maximum. Solid lines are the best-fitting intensities obtained within a two-atoms scattering model.⁸⁾

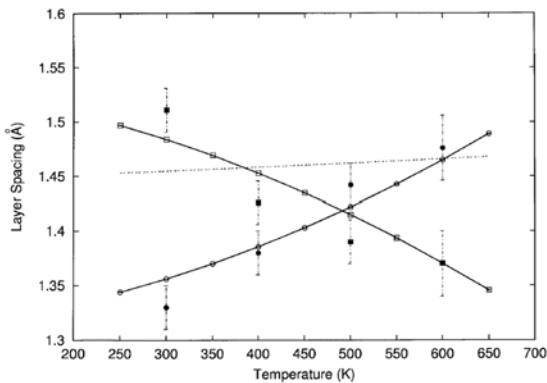


Fig. 7. Interlayer distances d_{12} (open circles) and d_{23} (open squares) of Ag(110) versus temperature. The dashed line is the bulk interlayer distance.¹⁰⁾

강도가 증가하고 있고, 이는 표면 결함 및 표면원자의 열진동 폭의 증가에 기인하는 것이다.⁹⁾ [110] 방위에서 900 K에서 피크가 낮아지기 시작하나 용융온도 이상에서도 집중 피크가 관찰된다. 두 개의 원자를 사용한 모델에서 최외층 원자의 수직방향 진폭을 fitting 한 결과를 Fig. 6에 실선으로 표시하였다. 이는 900 K까지 적합하였는데, 상온에서 700 K까지의 온도 구간에서는 Debye 온도 $\theta = 370 \pm 15$ K에 해당되었고, 800 K 이상에서는 조화진동에서 벗어나는 것으로 관찰되었다.

Fig. 7은 Ag(110) 표면에서 원자간 거리를 온도에 대하여 측정된 결과이다.¹⁰⁾ d_{12} 거리는 온도가 올라가면 제2층 및 제3층 원자의 비조화성이 증가함에 따라 멀어지고, 그 반면에 d_{23} 거리는 제2층 및 제3층의 비조화성이 감소하기 때문에 수축한다. 열팽창의 측정은 650 K까지 가능한데, 이는 700 K 이상의 온도에서 표면 roughening이 발생하기 때문이다.

6. 표면층의 자성 특성

스핀 분극된 $^4\text{He}^+$ 이온을 사용하면 산란된 이온의 스핀 의존성을 분석하여 표면 및 계면원자의 스핀 배열 등과 같은 자기적 특성을 연구할 수 있고, 이 장치를 SP(spin-polarized)-ISS라고 부른다. ISS에서 표면민감성의 근원은 표면에서 이온의 중화확률이다. He^+ 이온의 중화확률은 매우 높은

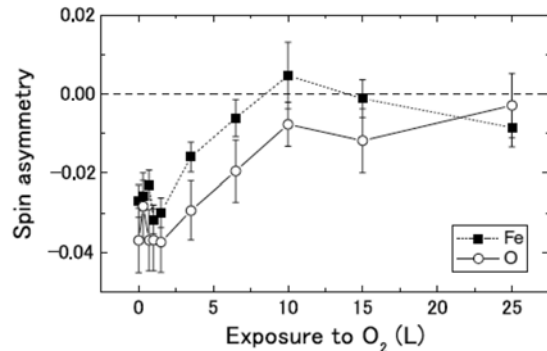


Fig. 8. Spin asymmetry of SP-ISS for iron (filled squares) and oxygen (open circles) on an Fe(100) surface as a function of exposure to oxygen atmosphere. Broken line shows the level of zero spin asymmetry.¹²⁾

데, 이는 이온화 에너지가 24.6 eV로서 매우 높기 때문이다. 중성화 과정중의 하나가 오제이 중성화(Auger neutralization)인데, 1s 궤도를 채운 전자와 정공을 채운 전자의 스핀은 파울리 배타원리에 의하여 반대로 된다.¹¹⁾ 따라서 산란된 $^4\text{He}^+$ 이온 강도는 표면 자화의 스핀과 평행한 경우와 반평행한 경우에 따라서 다를 것으로 예상된다. Fig. 8은 산소가 흡착된 Fe(100) 면에 대하여 입사각도 45° 및 산란각도 115° 에서 측정된 SPISS 스펙트럼을 보여준다.¹²⁾ 철 원자의 반평행 스핀은 상온에서 산소흡착에 따라 단조 감소한다. 즉 산소층이 형성됨에 따라 비자성 층이 성장함을 의미한다. 앞으로 SPISS는 표면 자성을 이용한 소자 개발에 중요한 역할을 할 것으로 예상된다.

참고문헌

- 1) Ermolov, S. N., Jansen, W. P. A., Markin, S. N., Glebovsky, V. G. and Brongersma, H. H., *Surface Science*, **512**, 221 (2002).
- 2) Woodruff, D. P., *The chemical physics of solid surfaces, Surface Alloys and Alloy Surfaces*, Vol. 10, Elsevier (2002).
- 3) Hoyer, R., Kibler, L. A. and Kolb, D. M., *Electrochim. Acta*, **49**, 63 (2003).
- 4) Umezawa, K., Narihiro, E., Ohta, Y., Ohira, Y. and Yoshimura, M., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **266**, 1903 (2008).

- 5) Walker, M., Parkinson, C. R., Draxler, M. and McConville, C. F., *Surface Science*, **584**, 153 (2005).
- 6) Bastasz, R., Medlin, J. W., Whaley, J. A., Beikler, R. and Taglauer, E., *Surface Science*, **571**, 31 (2004).
- 7) Parkinson, C. R., Walker, M. and McConville, C. F., *Surface Science*, **545**, 19 (2003).
- 8) Pedemonte, L., Bracco, G., Beikler, R., Taglauer, E., Robin, A. and Heiland, W., *Surface Science*, **532-535**, 13 (2003).
- 9) Niehus, H., Heiland, W. and Taglauer, E., *Surf. Sci. Rep.*, **17**, 213 (1993).
- 10) Franchini, A., Magherini, C. and Santoro, G., *Surface Science*, **502-503**, 443 (2002).
- 11) Onellion, M., Hart, M. W., Dunning, F. B. and Walters, G. K., *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 380 (1984).
- 12) Suzuki, T. and Yamauchi, Y., *Surface Science*, **602**, 579 (2008).

(Received 24 August 2009; accepted 8 September 2009)
Published online 16 September 2009