

<연구논문>

PtNi{111}의 표면 편석

서지근* · 강석태** · 한원근***

*한국표준과학연구원 압력진공연구실 · **연세대학교 물리학과 · ***홍익대학교 물리학과
(1994년 10월 25일 접수)

Surface Segregation on PtNi{111}

Jikeun Seo*, S-T. Kang** and W. K. Han***

*Pressure-Vacuum Lab., Korea Research Institute of Standards and Science

**Department of Physics, Yonsei University

***Department of Physics, Hong-Ik University.

(Received October 25, 1994)

요 약 — Pt-Ni 합금의 질서-무질서 상전이 현상과 {111} 표면에서의 편석 현상을 Ising 형태의 해밀토니안을 이용한 몬테 카를로 시뮬레이션으로 연구하였다. 표면 편석 현상을 질서-무질서 상전이 현상과 연관시켜 고려함으로써 기존의 편석과 질서에 관한 실험 결과들을 좀 더 구체적으로 이해하게 하였다. Pt_{1-x}Ni_x{111}의 경우 표면 편석 현상은 덩어리의 상전이 온도 이전에서 부터 나타나며, 이는 표면이 덩어리의 단면 형태의 질서와는 다른 화학적 질서를 갖는 특징에 기인하는 것임을 보였다. 표면 근방에만 한정된 진동하는 형태의 표면 편석 현상을 보았고, 이는 실험 결과들과도 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

Abstract — We study the order-disorder phase transition of Pt-Ni alloy and the segregation on {111} surface through Monte Carlo simulation of an Ising type Hamiltonian. It enables us to understand more systematically the existing experimental data on surface segregation and ordering by considering both the order-disorder transition and surface segregation. We observe that the surface segregation on PtNi{111} appears below the bulk transition temperature, that is due to the fact that the surface could have a different chemical order from the corresponding bulk truncation. We also observe that the oscillatory segregation is confined to a narrow region near the surface, which is in good agreement with the experimental data.

서 론

이종 합금 촉매의 성질은 표면에 편석되는 물질에 크게 의존한다. 그 중에서 천이금속으로 이루어진 Pt-Ni 합금은 촉매로서 널리 사용되며, 편석되는 원소가 표면의 방향에 따라 달라지기 때문에 표면 편석에 관한 연구가 많은 관심을 받고 있다[1, 2]. 이 합금은 면심 입방(fcc) 결정 구조를 갖고 있고, 비교적 높은 온도인 용점 이하에서 격자 구조가 잘 유지되는 치환형 합금이다. 낮은 온도에서 반강자성체처럼 Pt와 Ni 원자가 인접 격자 위치에 배열되는 화학적 질서를 갖는다. 이때 Pt_{1-x}Ni_x는 조성비 x에 따라 각기

다른 형태의 질서를 갖는다. 즉 x=0.5 근방에서 L1₀ 질서 구조를 갖고 x=0.25와 0.75 근방에서는 L1₂ 질서를 갖는 것이 보여졌다[3, 4]. 그러나, 온도가 상승하면 원자들이 fcc 격자 위치에 무질서하게 배열되는 질서-무질서 상전이 현상이 나타난다.

Pt-Ni 합금의 표면 현상에 대해서는 표면의 농도가 덩어리의 조성비와 달라지는 표면 편석, 표면 재구성 표면 완화 등의 구조 변화 뿐만 아니라, 표면에서의 화학적 질서 문제가 새롭게 관심을 받고 있다[1-5]. 여기서는 실험 결과가 가장 풍부하여 이론적 비교가 용이한 {111} 표면에만 한정하여 살펴본다. x-선 회절(XRD)이나 저에너지 전자 회절(LEED) 등

표 1. Pt, Ni, γ {111} 합금의 편석에 대한 실험 결과들을 덩어리의 조성비 x 에 따라 정리하였다. 실험에서 구한 각 층에서 Pt의 농도(표면; c_1 , 둘째 층; c_2 , 셋째 층; c_3)를 나타냈고, 단위는 %이다. 사용한 실험 방법과 실험 온도를 나열하였고, 각각의 실험은 끝 열의 참고 문헌으로부터 인용하였다.

Pt, Ni, γ	c_1	c_2	c_3	방 법	온 도	참고문헌
$x=0.5$	88 ± 2	9 ± 5	65 ± 10	LEED	1200K	[6], [7]
	75 ± 2	27 ± 3	54 ± 5	MEIS	870K	[18]
	95 ± 10	0 ± 20		IDEAS	1100K	[16]
	$99 \pm$			XPS	1300K	[19]
	$88 \pm$			ISS	725K	[10]
	$85 \pm$			ISS	1170K	[11]
$x=0.25$	$47.2 \pm$			STM	780K	[20]
	$46 \pm$	$25 \pm$		ISS	770K	[12] [13]
	$35 \pm$			AES	770K	[13]
$x=0.78$	99 ± 1	30 ± 5	87 ± 10	LEED	1200K	[7] [8]
	$95(94) \pm$			ISS	725K	[11]
$x=0.1$	$30 \pm$	$4 \pm$		LEED	1100K	[9]
	30 ± 3			AES	1100K	[14]
	34 ± 2			XPS	1100K	[14]
	$37 \pm$			ISS	1100K	[14]
	$31 \pm$			ISS	725K	[11]
	16-26			ISS	730K	[11]

의 방법을 사용한 기존의 실험 결과들은 용점 이하에서 덩어리 및 표면이 fcc 구조를 잘 유지하고 있음을 보이고 있다[6-14]. 다음으로, 조성비나 실험 방법에 따라 다소 차이가 있지만 모든 실험 결과들은 표면과 둘째 층 사이의 층간 간격이 이 합금의 다른 표면과 비교해 볼 때 작은 값인 1%-3% 정도만 수축된다는 것을 보이고 있다[6-11].

편석되는 물질의 종류와 양에 대해서는 LEED[1, 6~9], 저에너지 이온 산란(LEIS)[11-14], 입사 의 존 Auger 분광(IDEAS)[13-17], 중에너지 이온 산란(MEIS)[18], x-선 광전자 방출(XPS)[19], scanning tunneling microscopy(STM)[20] 등 다양한 실험 방법들로 연구되었고, 탄소 흡착을 통해 표면에서의 농도나 구조 등을 보는 실험 결과도 있다[21]. 또한 평형 상태에서의 편석 이외에 preferential sputtering에 의해 유도된 편석 현상을 측정할 경우가 있으며[5], 시료도 단결정은 물론 비정질 합금을 사용한 실험 결과들도 있다[22]. 이들 실험들 중에서 본 연구에서 관심을 갖는 단결정 PtNi{111} 합금의 평형 상태 편석 현상에 대한 실험 결과들은 표 1에 열거 하였다. 실험 방법이나 annealing 온도 등 실험 조건의 차이에 따라 편석되는 양이 다소 차이가 있

지만, 모든 실험은 표면으로 Pt가 편석된다는 점에서 일치하고 있다.

층별 편석의 형태는 실험 방법에 따라 서로 다른 결과를 보여 주고 있다. 즉, LEED나 MEIS 방법에 의한 실험에서는 층별 농도가 진동하는 형태를 갖는 편석 현상[6-9, 18]을 본 반면, 다른 실험 방법에 의한 결과들은 표면 근방 층들 전체에서 Pt이 편석된 것으로 해석한 경우[13], 또는 표면에서만 Pt가 편석되고 나머지 층은 덩어리의 조성비를 갖는 것으로 해석한 경우[10, 11] 등 아직 이견이 남아 있다. 표면의 화학적 질서에 대한 측정은 거의 이루어지지 않았으나 주어진 조성비에 따른 덩어리 질서 이외의 새로운 질서가 표면에 나타나지 않는 것을 관찰하였다[6-11]. 최근에 STM 방법에 의한 실험은 Pt와 Ni의 표면에서의 corrugation 높이 차이로 표면의 질서 정도를 측정할 수 있었다. 즉 Pt_{0.25}Ni_{0.75}{111} 표면은 안정된 fcc 구조를 보여주며, 덩어리 상전이 온도 이전인 780K에서 원거리 질서는 없지만 근거리 질서가 부분적으로 형성된 것을 보았다[20].

이러한 Pt-Ni의 표면 편석 현상에 대해 많은 이론적 연구들이 1960년대부터 이루어져 왔다. 전자 구조 계산으로 부터 시작한 embedded atom method

(EAM)[23]나 tight binding Ising model(TBIM) [24]을 이용한 연구들은 Pt-Ni 합금의 표면 방향에 따른 편석 물질 차이를 설명하는 등 편석 현상을 정성적으로 해석하였으나, 상전이 온도, 편석량 등의 실험 결과를 충분히 정량적으로는 설명하지 못하고 있다. 계산 방법으로는 Bragg-Williams 근사[24] 또는 cluster variation method[4, 25]와 같은 해석적 방법 또는 시뮬레이션 방법[26]을 사용하고 있다. 그러나 기존의 이론적 연구들은 아직 편석과 질서-무질서 상전이 현상과의 관련성이나 편석의 온도의존성 등 편석 현상의 구조를 완벽히 보여주지 못하고 있다.

표면 편석 현상이 질서-무질서 상전이 현상과 깊은 관련이 있다는 것은 이 합금의 {100} 면의 예에서 보여졌다[27]. {100} 표면의 편석 현상은 덩어리의 상전이 온도 이후에 덩어리 영역이 무질서하게 되어 주어진 조성비를 유지하고 있는 반면, 표면은 질서 상태가 남아 있어 Pt이 고농도를 유지하는, 표면과 덩어리의 질서 차이와 동일한 현상이었다. 이 결과는 편석 현상을 질서-무질서 상전이와 동시에 취급해야 하고 온도에 따른 표면의 변화를 고려해야만 한다는 것을 보여 주었다. 이러한 고찰을 위해서는 층별 질서와 층별 농도 등을 임계 온도 전후의 유한 온도에서도 계산하는 것이 필요하며, 이러한 계산을 위해서는 몬테카를로 시뮬레이션에 의한 접근이 유리하다. 특히 시뮬레이션 방법은 임계 온도 이하에서 표면과 덩어리가 다른 형태의 질서를 보이는 경우에 나타나는 해석적 근사 계산에서의 한계를 해결할 수 있다는 점에서 유용하다.

{111} 표면은 편석이나 표면의 질서에 관한 실험적 연구들이 가장 풍부하므로 이러한 현상의 구조를 보이는 데에 적합하다. Ising 모형 해밀토니안에서 출발하여, 몬테 카를로 시뮬레이션 방법으로 여러 물리량들을 계산하였으며, 이를 실험 결과들과 비교하였다. 본 연구는 PtNi{111} 합금의 표면 편석 현상과 질서-무질서 상전이 현상의 구조를 하나의 틀 안에서 설명하려고 한다.

모형 해밀토니안

PtNi 합금의 제현상을 살피기 위하여, 치환형 합금의 상전이를 설명하는 데 널리 쓰이는 Ising 모형을

선택했고 그 해밀토니안은 다음과 같다.

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} \sigma_i \sigma_j + \frac{1}{2} \sum_i \gamma_i \sigma_i \quad (1)$$

여기서 σ_i 는 1(-1)이면 i 번째 격자 위치에 Pt(Ni)가 존재함을 나타내고, V_{ij} 는 i 번째와 j 번째 격자 위치에 있는 원자 사이의 상호작용계수이다. 그 부호는 질서의 종류를 결정하고, 크기는 질서를 유지하는 정도를 나타낸다. 따라서 첫 번째 항은 질서 에너지 항이라 볼 수 있다. 합금 중에서 Pt-Ni와 Cu-Au 등은 양수의 값을 갖아 반자성체적 배열을 하고 Cu-Ag나 Cu-Ni 등의 경우 음수의 값을 갖는 것으로 알려져 있다[23]. 두 번째 항에서 γ_i 는 일반적으로 두 원자의 화학 퍼텐셜의 차이, 표면 에너지의 차이, 원자 크기의 차이에 의한 탄성 에너지 등을 구성 요소로 하는 편석력이다. 이중 합금의 경우 이것의 부호는 어떤 원자가 표면 쪽에 있기를 선호하는 가를 나타낸다 따라서, 두 번째 항은 편석 에너지 항으로 부를 수 있다. Pt-Ni 합금의 경우, 두 원자의 표면 에너지 차이가 거의 없는 것으로 알려져 있으므로[24, 28, 29] 원자들의 크기 차이에 의한 탄성력이 편석 에너지 항에서 가장 중요한 요소가 된다.

기존의 여러 연구에서 조성비에 의존하는 최근접 원자 사이의 상호 작용만을 고려하여 합금의 성질을 잘 설명할 수 있음이 보여진 바 있다[28]. 따라서, V_{ij} 는 최근접 원자 사이에서만 고려하였다. 또한 V_{ij} 는 격자 위치에 무관하므로 주어진 조성비에 따르는 상수(J_{ij})로 잡을 수 있다. 표면 근방에서는 표면의 효과를 고려하여 이들 계수를 J_{ij} 와 다르게 잡는 것이 일반적이나 {111} 표면의 경우 이러한 효과는 거의 무시되었다.

일반적으로 γ_i 는 덩어리 층에서 상수(γ_{bulk})로 일정하고, 표면 근방 층과 덩어리 층에서의 값의 차이 ($h_i = \gamma_i - \gamma_{bulk}$; i 는 i 번째 층을 나타내고 표면은 첫 번째 층이다.)만 의미를 가진다. 따라서 이중 합금의 경우 편석 에너지는 자성체 문제에서의 자기장과는 다르게 표면 근처의 층에서만 기여하는 항이다. {111} 표면의 경우 표면 원자의 최근접 원자가 둘째 층까지 놓인 것을 고려하여 표면(h_1)과 둘째 층(h_2)에서만 0이 아닌 값을 택하면 모형 해밀토니안은 다음과 같이 층에 따라 분리된 형태로 쓸 수 있다.

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i^{(1)} \sigma_j^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i^{(1)} \sigma_j^{(2)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i^{(2)} \sigma_j^{(2)}$$

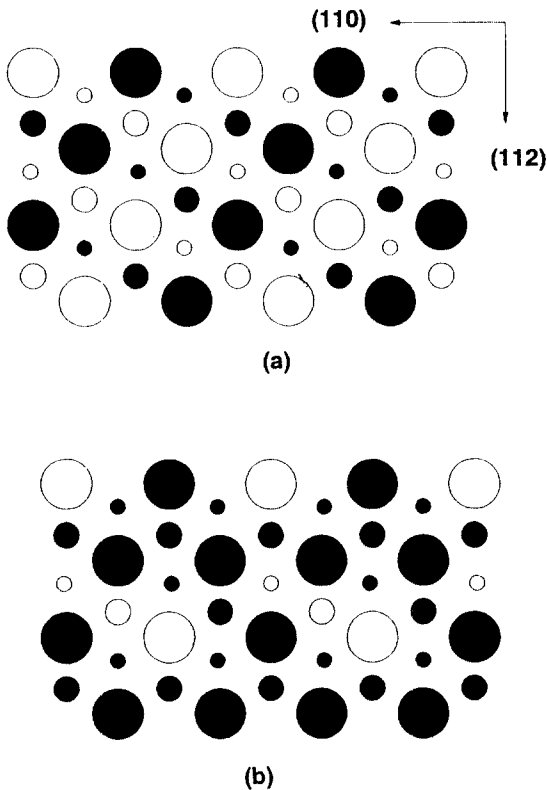


그림 1. PtNi[111]의 화학적 질서를 나타낸다. 각각의 질서에 대해 (a) L1-질서의 111 단면, (b): L1₂-질서의 111 단면을 그렸다. 표면의 원자(큰 원), 둘째 층의 원자(중간 크기 원), 셋째 층의 원자(작은 원) 배열을 나타낸 그림으로 단힌 원은 Pt이고 열린원은 Ni이다.

$$+\frac{1}{2}\sum h^{(1)}\sigma_i^{(1)} + \frac{1}{2}\sum h^{(2)}\sigma_i^{(2)} \quad (2)$$

여기서 최근접 원자 쌍만의 상호 작용만을 고려했고, (1)은 표면, (2)는 둘째 층, (m),(n)은 표면이 아닌 m-번째, n-번째 층을 뜻하며, i, j는 각 층에서의 원자의 위치를 나타낸다.

몬테 카를로 시뮬레이션

PtNi[111] 합금의 질서-무질서 상전이 현상과 표면 편석 현상에 따르는 열역학적 양을 계산하기 위하여 몬테 카를로 시뮬레이션 방법이 이용되었다. 여기서는 Metropolis 알고리즘이 사용되었으며, 각각의 원자 수를 고정시키기 위하여 두개의 원자를 교환하는 Kawasaki dynamics가 사용되었다[30].

시뮬레이션은 낮은 온도에서 시작하여 온도를 올리는 방향으로 수행되었으며, 한 온도의 최종 배열을 다음 온도의 출발 배열로 사용하였다. 무질서 상태의 배열을 초기 배열로 이용하여 상전이 온도 이하에서 평형 상태에 도달시키는 어려움을 피하고, 모든 온도 영역에서의 평형 상태에서의 특성을 보기 위하여 최초의 시뮬레이션에서 기저 상태를 초기 배열로 사용하는 것이 바람직하다. 평형 상태에 도달하는데, 상전이 온도 근방의 경우 20000 Monte Carlo Step (mcs)이 사용되었고 나머지 온도 영역에서는 5000 mcs 정도가 사용되었다. 평형 상태에 도달한 후에 10000~20000mcs 정도가 통계 처리에 사용되었다.

격자의 크기는 대부분 12×12 크기의 평면을 97개 층을 쌓아 놓은 형태의 크기나 20×20×97 크기를 사용하였다. 경계 조건은 먼 방향을 따라서는 주기적 경계 조건을 주었으며, 층의 깊이 방향으로는 아무런 조건이 주지 않아 양쪽 끝 층이 표면이 되도록 하였다. fcc{111} 표면의 경우, 3개 층에 대한 질서가 반복되는 형태로 나타나므로 양쪽 표면의 대칭성을 위해 3×정수+1 개의 층을 선택했다.

주어진 조성비로 이루어진 합금의 비열, 층별 원거리 질서(LRO), 층별 농도 등을 시뮬레이션을 통해 각 온도에서 구하였다. 비열(C_v)과 층별 LRO(η)는 각각

$$C_v \propto \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 / T^2$$

$$\eta = (C_A^i - C_B^i) / N_i$$

와 같은 정의를 이용하여 계산하였고, 여기서 $\langle \dots \rangle$ 는 열역학적 평균, C_A^i (C_B^i)는 각각 기저 질서 상태의 A (B)-sublattice에 A 원자의 갯수, N_i 는 i 번째 층에서 A 원자의 수, T는 온도를 말한다.

모형 해밀토니안의 상호작용 계수 J_{ij} 는 상전이 온도가 계수의 크기에 비례하는 성질을 이용하여 결정하였다. Pt, Ni_x 합금의 실험에서 알려진 덩어리의 질서-무질서 상전이 온도인 940K(x=0.5), 810K(x=0.25, 0.75)를 시뮬레이션에서 얻은 상전이 온도와 비교하는 방법에 의하여 $J_{ij} = 0.046$ eV/atom(x=0.5), 0.039 eV/atom(x=0.25, 0.75)로 잡았다. 본 연구에서 유한 크기의 격자를 사용하였으므로 약간의 오차를 포함하지만 비열이 최대가 되는 온도나 덩어리 층의 원거리 질서가 사라지는 온도를 유효한 상전이 온도로 삼았다. 표면 근방의 상호작용계수는 다른 표

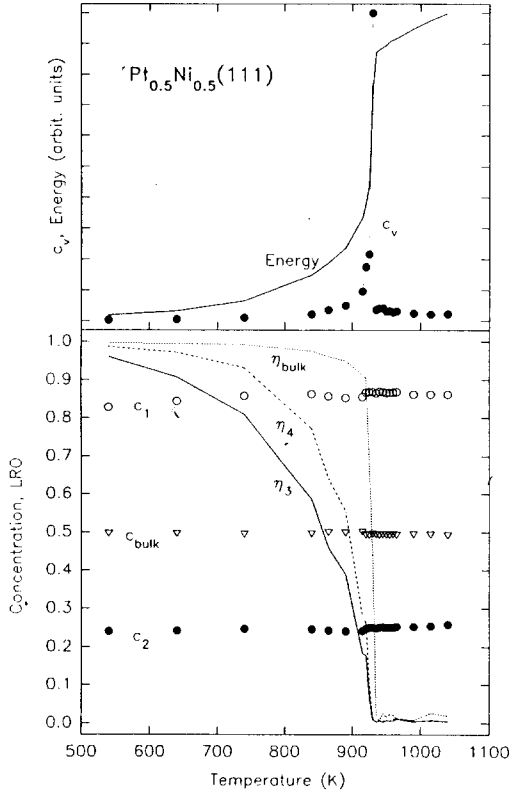


그림 2. 몬테 카를로 시뮬레이션으로 계산한 $Pt_{0.5}Ni_{0.5}$ {111} 합금의 온도의 변화에 따른 물리양들의 변화를 나타낸다. 위 그림은 각 온도에 따른 에너지와 비열을 나타내며, 아래 그림은 각 층에서 Pt의 농도(열린원: 표면, 닫힌원: 둘째 층, 열린 역삼각형: 덩어리 층)와 층별 LRO 값(η_3 : 셋째 층의 LRO, η_4 : 네째 층의 LRO, η_{bulk} : 48째 층의 LRO)의 온도에 따른 변화이다.

면에 비해 상대적으로 수축이 거의 없고, 면 방향으로의 결합력이 강한 {111} 면의 성질을 고려하여 J_{11} , J_{12} 를 J_{ii} 와 같은 값으로 선택하였다.

결 과

조성비에 따라 각각 완전한 $L1_0$ -질서와 $L1_2$ -질서를 갖는 Pt-Ni 합금의 {111} 단면은 그림 1과 같은 배열을 지닌다. 표면을 단순하게 덩어리의 단면으로 보는 경우에 이러한 질서는 기저 질서일 것이다. 이때 가능한 층별 질서 형태는 {100}, {110} 표면과는 다르게[27] 한가지 형태로 존재한다. 50%의 조성비를 가지는 $L1_0$ -질서의 경우, 층별 농도는 표면을 포함한

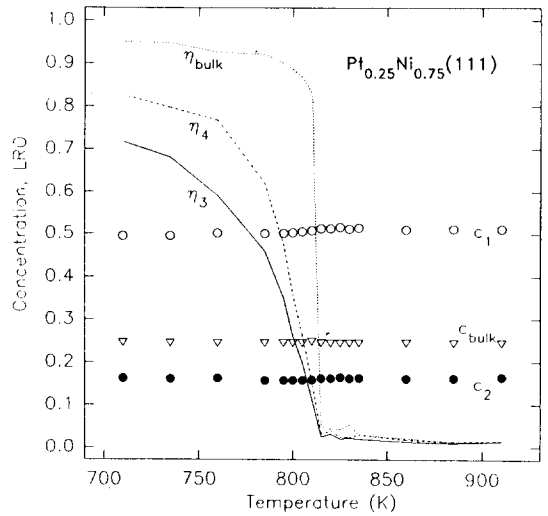


그림 3. 몬테 카를로 시뮬레이션으로 계산한 $Pt_{0.25}Ni_{0.75}$ {111} 합금의 온도의 변화에 따른 각 층에서 Pt의 농도(열린원: 표면, 닫힌원: 둘째 층, 열린 역삼각형: 덩어리 층)와 층별 LRO 값(η_3 : 셋째 층의 LRO, η_4 : 네째 층의 LRO, η_{bulk} : 48째 층의 LRO)이다.

모든 층에서 Pt이 50%이며, $L1_2$ -질서의 경우도 모든 층에서 주어진 덩어리의 조성비와 같이 Pt의 농도가 각각 25% 또는 75%이다. $PtNi$ {111} 합금에 관한 모든 실험 결과들이 다량의 Pt 편석을 관측한 점으로 보아 $PtNi$ {111} 합금의 편석력은 상대적으로 큰 것으로 볼 수 있다. 이러한 큰 편석력이 있는 경우에는 이 편석력의 영향으로 표면에 한 물질이 고농도로 분포된 경우가 기저 배열로 나타날 가능성이 있다. 즉, 편석력이 작은 경우에 표면은 덩어리의 단면 형태의 질서가 보이는 반면, 편석력이 큰 경우에는 표면 근방과 덩어리가 다른 형태의 질서를 갖아서 표면에서 Pt의 고농도, 둘째 층에서 Pt의 결핍, 그리고 셋째 층부터는 주어진 덩어리 상태인 층별 배열이 낮은 온도에서 나타남을 보았다. 그러나 정확한 기저 상태의 배열은 아직 확인하지 못 하였다.

먼저, Pt 조성비가 50%인 $Pt_{0.5}Ni_{0.5}$ {111} 합금의 물리적 성질의 온도에 대한 변화를 각각 $h_1 = -0.51$ eV, $h_2 = 0.2$ eV로 선택한 계수를 갖고 시뮬레이션을 통해 계산하였다. 그림 2에 보인 것처럼 910K 근방에서 비열의 최대치가 나타나고, 또한 이 온도에서 덩어리 영역의 LRO(η_{bulk})가 불연속적으로 0으로 감소하는 결과를 볼 수 있다. 이로 부터, 덩어리는 이미

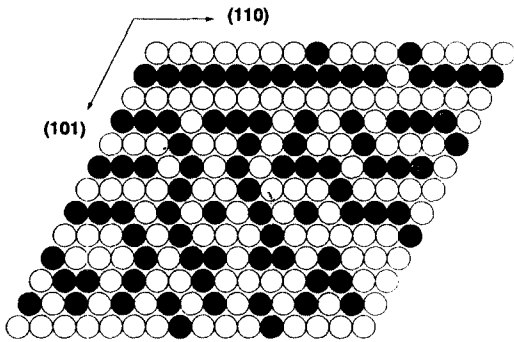


그림 4. 몬테 카를로 시뮬레이션으로 계산한 $Pt_{0.25}Ni_{0.75}$ 합금의 {111} 표면에서의 원자의 배치로 채워진 원은 Pt 원자를 빈 원은 Ni 원자를 나타낸다. 온도는 550K이며 20×20 의 평면의 일부를 그렸다.

알려진 대로 $L1_0$ -질서 상태에서 무질서 상태로 상전이할 함을 잘 재현해 주고 있음을 볼 수 있다. 또한, 비열과 에너지의 상전이 부근에서의 불연속적인 변화는 이 상전이가 1차 상전이임을 잘 보여 준다. 표면 근방에서 층별 농도와 LRO는 덩어리 영역에서와 다른 형태를 보여준다. 덩어리는 질서 정도에 무관하게 모든 온도 영역에서 50%의 농도를 유지하고 있는 반면 표면은 Pt이 편석되어 있고 둘째 층은 Ni이 비교적 많이 나타나고 있음을 볼 수 있다. {111} 표면의 경우 낮은 온도에서부터 보이는 편석 현상은 질서 형태와 관련이 있다. 시뮬레이션에서 사용한 큰 편석 에너지 값에 대한 기저 배열은 모든 층이 같은 $L1_0$ 질서를 갖는 덩어리의 단면 형태의 층별 배열이 아니라, 표면과 둘째 층에서 Pt농도가 각각 75%, 25%인 새로운 질서를 갖고 나머지 층은 모두 50%의 Pt 농도를 갖는 배열로 추정된다. 모든 층이 균질한 $L1_0$ 질서를 갖는 층별 배열보다 에너지가 낮고 안정된 이러한 복합된 층별 질서의 존재로 낮은 온도에서부터 표면과 덩어리의 농도가 다른 편석 현상이 나타난 것으로 해석할 수 있다. 표면 근방의 질서를 살펴 보면 표면 근방이 덩어리보다 먼저 무질서해지는 것을 볼 수 있다. 계산된 LRO 값은 표면과 덩어리가 같은 형태의 질서를 갖는다는 가정하의 값이다. 따라서 표면과 둘째 층의 값들은 의미가 없는 값이므로 고려하지 않고, 셋째 층부터 질서를 살펴 보면 표면 근방이 덩어리에 비해 보다 낮은 온도에서부터 무질서해지는 현상을 볼 수 있다. 이러한 표면 근방의

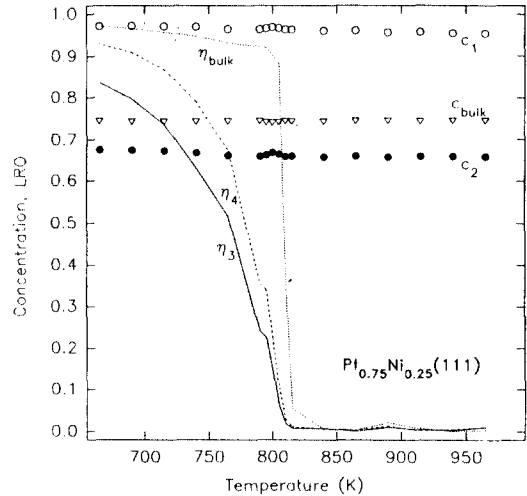


그림 5. 몬테 카를로 시뮬레이션으로 계산한 $Pt_{0.75}Ni_{0.25}$ {111} 합금의 온도의 변화에 따른 각 층에서 Pt의 농도(열린원: 표면, 닫힌원: 둘째 층, 열린 역삼각형: 덩어리 층)와 층별 LRO 값(η_i : 셋째 층의 LRO, η_i : 둘째 층의 LRO, η_{bulk} : 48째 층의 LRO)이다.

무질서화 즉 $L1_0$ -질서의 파괴가 임계 온도 이전에서의 표면 편석 현상이다. 편석량에 대한 실험들 이외에 표면의 질서에 대한 실험 결과나 온도에 따른 실험 결과가 없어 이를 확인할 수 없지만, 고농도의 Pt 편석을 본 현재까지의 실험 결과로 볼 때, $Pt_{0.5}Ni_{0.5}$ {111} 합금의 편석과 표면의 질서-무질서는 시뮬레이션에 의한 계산 결과와 같은 형태일 것으로 예측할 수 있다.

$Pt_{0.25}Ni_{0.75}$ 합금의 경우도 $x=0.5$ 인 경우와 같이 표면에 Pt의 농도를 높이려는 편석력의 역할과 결합력의 역할이 반대로 작용하는 예이다. 따라서 편석력이 크고 표면에 고농도의 Pt로 된 표면 근방만의 독특한 질서가 나타난다. 계수를 $h_1 = -0.52$ eV, $h_2 = 0.2$ eV로 사용한 경우 표면은 Pt의 농도가 50%이고 둘째 층은 0%, 나머지 영역은 25% 농도로 배열된 것이 기저 배열을 이룬다고 추정된다. 또한 상전이 온도 이전에서부터 표면 편석 현상이 나타나는 것은 아주 낮은 온도에서부터 50% 농도를 갖는 표면의 질서에 기인한다. $\eta_3, \eta_4, \eta_{bulk}$ 를 보면 표면 근방이 덩어리 영역에 비해 온도가 올라 감에 따라 먼저 무질서해지는 것이 보인다. 그러나 표면에 남아있는 질서의 영향으로 상전이 온도 이전에서 표면은 그림 4와 같이 화학적 질서가 부분적으로 형성된 배열을

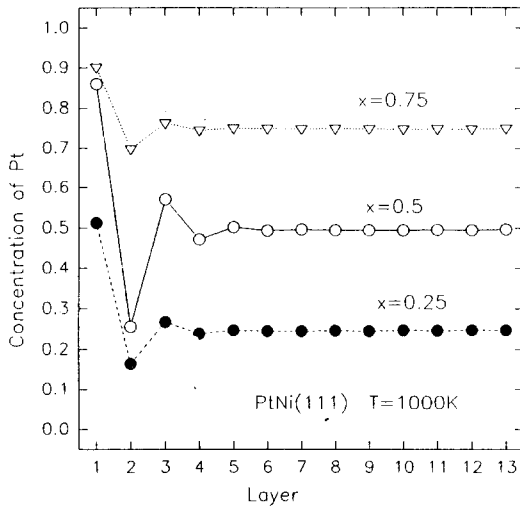


그림 6. Pt_xNi_{1-x} 합금의 층별 농도 분포를 세 개의 조성비($x=0.5$: 열원자, $x=0.25$: 단원자, $x=0.75$: 역삼각형)에 대해 각각 그렸고, 이것은 1000 K에서 시뮬레이션으로 계산한 결과이다.

보이고 있고, 이는 STM 방법으로 관측한 결과인 $Pt_{0.25}Ni_{0.75}$ {111} 표면은 실험 온도 560K에서 전체적으로 무질서하지만 국소적으로 화학적 질서가 나타나는 것을 잘 설명해 준다. 즉 원거리 질서는 사라지나 근거리 질서가 부분적으로 나타남을 보여 주고 있다. 다만 이들이 이의 원인으로 고려한 preferential sputtering에 의한 농도 변화[10, 13, 20]에 의해서가 아니라 평형 상태에서의 편석에 의해서도 이러한 편석과 질서 형태가 나타나는 것이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 ISS에 의한 실험에서 sputtering한 후에 annealing 과정에서 편석량이 증가하는 결과는[12] 나타난 편석이 평형 상태에서의 편석 현상이 크게 기여하는 것임을 뒷받침 해준다. 또한 실험 결과에서 보이는 표면의 부분적인 질서는 이들이 원인으로 언급한 표면 유도 질서화[20]에 의한 것이 아니라 표면과 덩어리가 다른 질서를 갖고 있어 나타나는 것임을 알 수 있다. 덩어리의 상전이 온도 이전에 표면이 무질서해지는 표면 유도 무질서화[31]가 {111} 표면이 갖는 특징임을 덧붙인다.

조성비가 $x=0.75$ 인 경우에 대해 편석력을 $h_1 = -0.2eV$, $h_2 = 0.05 eV$ 로 놓고 계산한 결과도 앞의 두 경우와 비슷하다.[32] 표면에 Pt이 편석됨이 낮은 온도에서 나타나 모든 온도 영역에서 표면 편석이 나타나는 것을 볼 수 있으며, 표면의 질서가 덩어리에

비해 먼저 사라지는 현상을 볼 수 있다(그림 5). 여기서는 거의 Pt원자로 이루어진 표면을 낮은 온도에서 부터 갖기 때문에 다른 경우와 다르게 표면에 특별한 질서가 나타나지 않는다. 다만 아직 실험이 이루어 지지 않아 비교할 수 없다.

마지막으로, 층별 농도는 그림 6과 같이 표면 근방의 좁은 영역에서 나타나는 진동하는 형태의 분포를 보이고 있다. 이것은 PtNi 합금이 반강자성적 화학적 질서를 갖는 데에서 기인하고, 이 결과는 LEED나 MEIS 방법에 의한 실험 결과와 잘 일치한다. 진동하는 깊이를 보면 {111} 면의 경우에 둘째층 근방까지만 진행됨을 보이고 있다. 이것은 {100} 면이나 {110} 면의 층별 농도의 진동 깊이와 비교할 때 훨씬 짧다. 표면 만의 편석이나 표면 근방 만의 편석을 주장하는 ISS 방법에 의한 실험 결과들[11, 12, 14]은 이러한 얇은 편석 층을 본 것으로 볼 수 있다. 따라서 편석은 진동하는 형태로 보는 것이 타당하고 이것은 둘째 이하 층의 농도를 보다 정확하게 측정할 실험에 의해서 뒷받침될 것으로 보인다. 이러한 특징은 질서 형태의 차이에서 기인한 것으로 볼 수 있다. {111} 표면의 경우 안정된 배열은 모든 층이 같은 평균 농도를 갖는 형태인 것에 반해, {100} {110} 면은 낮은 온도에서의 질서가 층별 농도가 100%와 0%가 반복되거나 50%와 0%가 반복되는 형태이고, 이러한 배열 형태의 차이에 의해서 {100} 면이나 {110} 면은 큰 층별 농도의 진동이 있다. {100} 면이나 {110} 면에서 큰 진동 형태의 층별 농도비를 본 실험과 비교하여 거의 표면 만이 편석되는 것을 본 {111} 면에 대한 실험 결과들은 이러한 시뮬레이션의 결과를 뒷받침한다.

결 론

Pt-Ni 합금의 {111} 면에서의 표면 편석 현상과 질서-무질서 상전이 현상을 Ising 형태의 해밀토니안으로 잘 설명할 수 있음을 보았고, 이들 두가지 현상들이 깊이 연관되어 동시에 고려하여야 함을 보였다. 편석력이 큰 $PtNi$ {111}의 편석 현상은 온도 영역에 따라 세가지로 구분하여 볼 수 있다. 매우 낮은 온도의 영역에서는 표면 근방과 덩어리 모두가 질서 상태인 기저 질서 형태의 편석 현상과 임계온도 바로 이전의 온도에서 나타나는 표면 근방의 무질서와 덩

어리 영역의 질서 상태에서 나타나는 편석 현상, 그리고 임계 온도 이후에 나타나는 표면과 덩어리가 모두 무질서 상태인 경우에 나타나는 편석 현상으로 구분하여 볼 수 있다.

{111} 표면에 대한 표면 편석의 실험 결과는 전부 표면에서 Pt이 편석됨을 보여 주고 있다. 반면 {111} 면은 가장 면 방향의 결합력이 큰 면이고 상대적으로 편석이 어려운 면이다. 따라서 편석 에너지는 매우 커져야 하며, 이것은 표면 근방이 덩어리와 다른 질서를 가질 정도로 커야한다. 이러한 조건에 기인하여, 표면 편석은 모든 온도에서 나타나며 상전이 온도 이전에 표면에 Pt가 고농도이나 표면 근방의 질서가 덩어리에 비해 먼저 없어지는 결과를 보여 준다. 이것은 $x=0.25$ 의 경우에서 표면에 50% 농도의 근거리 질서가 부분적으로 남아 있는 것을 보인 STM에 의한 실험 결과를 좀 더 잘 해석할 수 있게 하였다. 또한 반강자성적인 화학적 질서의 편석에 대한 영향으로 층별 농도 분포는 {111} 표면 근방에만 한정된 진동하는 형태의 표면 편석 현상을 볼 수 있었다. 온도에 대한 편석량의 의존성이나 표면에 한정된 편석 현상 등 편석 현상의 경향에 있어서도 실험 결과와 일치하는 것을 보았다. 이러한 여러가지 결과들은 질서-무질서 현상과 표면 편석 현상을 동시에 고려함으로써 얻어낼 수 있었다. 온도에 따른 편석량이나 질서 정도등을 측정할 실험은 본 연구와 같은 접근 방법의 정당성과 여러 가지 계산 결과들을 확인시켜 줄 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비 및 1994년도 교육부 기초과학육성연구비 (BSRI-94-2440)의 지원에 의해 연구되었음.

참고문헌

1. Y. Gauthier and R. Baudoing, in Surface Segregation Phenomena, Ed. by A. Dowben and Miller, (CRC Press Inc., Boca Raton, 1990).
2. Y. Gauthier, W. Hoffmann and M. Wuttig, *Surf. Sci.* **233**, 239(1990);
Y. Gauthier, R. Bauding, M. Lundburg and J. Rundgren, *Phys. Rev.* **B35**, 7867 (1987).
3. F. Ducastelle, Order and Phase Stability in Alloys, (North Holland, Oxford, 1991).
J. L. Moran-Lopez, F. Mejia-Lira, and J. M. Sanchez, Structural and Phase Stability of Alloys, (Plenum, New York, 1992).
4. C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, J. M. Sanchez, J. L. Moran-Lopez, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1208 (1985);
C. E. Dahmani, M. C. Cadeville and V. Pierron-Bohnes, *Acta. Metall.* **33**, 369 (1985).
5. P. A. Dowben and A. Miller, Surface Segregation Phenomena, (CRC Press Inc., Boca Raton, 1990).
6. Y. Gauthier, R. Baudoing, Y. Joly, J. Rundgren, J. Bertolini and J. Massardier, *Surf. Sci.* **162**, 342 (1985).
7. Y. Gauthier, Y. Jolly, R. Baudoing and J. Rundgren, *Phys. Rev.* **B31**, 6216 (1985).
8. Y. Gauthier, R. Baudoing, J. M. Bugnard, U. Bardi, and A. Atrei, *Surf. Sci.* **276**, 1 (1992).
9. R. Baudoing, Y. Gautier, M. Lundberg and J. Rundgren, *J. Phys.* **C19**, 2825(1986).
10. L. de Temmermann, C. Creemer, H. van Hove and A. Neyens, *Surf. Sci.* **183**, 565 (1987).
11. L. de Temmermann, C. Creemer, H. van Hove, A. Neyens, J. C. Bertolini, and J. Massardier, *Surf. Sci.* **178**, 881 (1986)
12. P. Weigand, P. Novacek, G. van Husen, T. Neidhart and P. Varga, *Surf. Sci.* 269-270, 1129 (1992).
13. P. Weigand, W. Hofer and P. Varga, *Surf. Sci.* **28** 7-288, 350(1993).
14. J. C. Bertolini, J. Massardier, P. Delichere, B. Tardy, B. Imelik, Y. Jugnet, T. M. Duc, L. de Terman, C. Creemers, H. van Hove, and A. Neyens, *Surf. Sci.* **119**, 95 (1982).
15. D. Dufayard, R. Boudoing and Y. Gauthier, *Surf. Sci.* **223**, 223 (1990).
16. J. P. Segaud, E. Blanc, C. Lauroz and R. Baudoing, *Surf. Sci.* **206**, 297 (1988).
17. M. Abone, J. C. Bertolini and H. Montes, *Appl. Surf. Sci.* **32**, 343 (1988).
18. S. Decker, F. H. P. M. Habraken, W. F. van der Weg, A. W. Denier van der Gon, B. Pluis, J. F. van der Veen and R. Baudoing, *Phys. Rev.* **B42**, 3253 (1990).
19. Y. Jugnet, J. C. Bertolini, G. Grnet, J. M. Duc and H. C. Poon, *Surf. Sci.* 189-190, 649 (1987).
20. M. Schmid, H. Stadler and P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1441 (1993).

21. Y. Jugnet, J. C. Bertolini, J. Massardierr, B. Tardy, J. M. Duc, and J. C. Vedrine, *Surf. Sci.* **107**, L320 (1981);
J. C. Bertolini, B. Tardy, M. Abone. J. Billy, P. Delichere and J. Massarrdier, *Surf. Sci.* **135**, 117 (1983);
J. Massardier, B. Tardy, M. Abone, J. C. Bertolini, *Surf. Sci.* **126**, 154 (1983).
22. Sedlacek, L. Hilaire, P. Legare and G. Maire, *Surf. Sci.* **115**, 541 (1982).
23. S. M. Foiles, Phys. Rev. B32, 7685 (1985);
S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw, *Phys. Rev.* **B33**, 7983 (1986);
M. Lundberg, Phys. Rev. B36, 4692 (1987).
24. G. Treglia and B. Legrand, *Phys. Rev.* **B35**, 4338 (1987);
G. Treglia, B. Legrand and F. Ducastelle, *Europhys. Lett.* **7**, 575 (1988);
F. Ducastelle, B. Legrand and G. Treglia, *Prog. Theor. Phys. Supp.* **101**, 159 (1990);
B. Legrand, G. Treglia and F. Ducastelle, *Phys. Rev.* **B41**, 4422 (1990).
25. J. M. Sanchez and J. L. Moran-Lopez, *Phys. Rev.* **B32**, 3354 (1985);
Y. Teraoka, *Surf. Sci.* **238**, L453 (1990); *Surf. Sci.* **242**, 113 (1991).
26. J. Eymery and J. C. Joud, *Surf. Sci.* **231**, 419 (1990).
H. Stadler, W. Hofer, M. Schmid and P. Varga, *Surf. Sci.* **287-288**, 366 (1993).
27. J. Seo, S. T. Kang and W. K. Han, *Jour. Kor. Phys. Sci.* **26**, 388 (1993).
28. A. Bieber, F. Gautier, G. Treglia and F. Ducastelle, *Solid. Stat. Comm.* **39**, 149 (1981);
A. Bieber, F. Ducastelle, F. Gautier, G. Treglia and P. Turchi, *Solid. Stat. Comm.* **45**, 585 (1983).
29. V. K. Kumikov and Kh. B. Khokonov, *J. Appl. Phys.* **54**, 1346 (1983).
F. R. de Boor, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen, *Cohesion in Metal*, (North Holland, Oxford, 1988).
30. W. Schweika, K. Binder, and D. P. Landau, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3321 (1990).
31. K. Binder and D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, (Springer-Velag, Berlin, 1990).
32. 일반적으로 h_1 은 Pt의 농도가 증가하면서, 감소하는 것으로 알려져 있다. 이 값을 -0.2 eV에서 -0.32 eV로 변화시키면 1100K에서 표면의 Pt 농도가 94%에서 98%로 바뀜이 확인되었으나, 아직 정확한 실험 결과가 없어 비교할 수 없다.