

광전자회절을 이용한 Ni(111)(2×2)-O/CO의 표면 흡착 구조: 시편준비의 온도 의존성

강지훈*

국민대학교, 나노 전자 물리학과, 서울 정릉동 861, 136-702

(2006년 1월 19일 받음, 2006년 1월 28일 최종수정본 받음)

C 1s 에너지 스캔 방식 광전자회절을 이용하여 Ni(111)(2×2)-O에 공동 흡착된 CO의 흡착구조를 시편의 준비 온도에 따라 연구하였다. 실온근방에서 준비한 시편의 경우 표면진동분광결과와 잘 일치하는 결과인 atop 흡착을 얻었으나, 저온시편의 경우 atop 흡착 외에 상당량의 CO가 hollow 흡착으로 해석되었다. 일부분의 hollow 흡착 CO는 미리 흡착된 산소의 precoverage가 적거나 없는 곳에 흡착된 곳으로 해석된다. 유사한 결과가 C 1s와 O 1s를 통해 얻은 고 분해능 XPS 에서 얻은 흡착위치에서도 확인되었다.

주제어 : photoelectron diffraction, adsorption site, coadsorption

I. 서 론

전이금속 표면에서의 CO 흡착은 표면과학에서 가장 많이 연구된 주제이다. 이유는 CO가 불 균일 촉매 반응 (heterogenous catalytic reaction)에 중요한 역할을 하는 것과 표면과학의 중요한 목적 중 하나가 불 균일 촉매 작용의 기본적 이해에 있기 때문이다. 예로 CO의 촉매산화반응에 의하여 CO₂가 형성된다. 산소 또는 수소와 같은 기체와 같이 흡착하는 공동흡착(coadsorption)에 의한 효과는 촉매반응의 Promoter(예, K) 또는 inhibitors(예, S)의 연구의 일환으로 많이 연구되어 왔다. CO 연구와 공동흡착현상에 대한 연구는 주로 표면진동 의 분광학적인 방법(vibrational spectroscopy)으로 접근 되었다. 분자와 금속간의 결합형성은 C-O 내부 화학결합의 약화로 이어지며, 이는 C-O stretching vibration 의 변화로 측정 될 수 있다. C-O stretching frequency는 금속의 종류보다 표면 흡착위치에 크게 의존한다[1]. 이런 이유로 금속 카르보닐 착 화합물에서 C-O stretching frequency와 배위위치에 대한 관계가 정립되었다. 진동수 2000~2130 cm⁻¹ 영역에서는 atop 흡착, 1880~2000 cm⁻¹: bridge 위치, 1800~1880 cm⁻¹: threefold hollow 위치, 1800 cm⁻¹ 이하에서는 fourfold hollow 위치가 된다[2]. 이 방법은 흡착위치를 쉽게 결정 할 수 있는 잇점이 있다. 하지만 이 방법이 항상 정확한 흡착위치를 주는 것은 아니다. 예로 Ni(111)-CO 경우 vibrational spectroscopy에 의하면 bridge와 atop 흡착으로 해석되었지만, 두 개의 hollow site 즉 hcp와 fcc가 같은 비율로 섞여 있음이 SEXAFS[3], PhD[4, 5] 정량적 LEED

[10]에 의하여 확인되었다. C-O stretching frequency 의 흡착위치 의존성은 간단히 Blyholder 모델을 써서 설명할 수 있다[6]. 이 모델에 의하면, CO가 금속표면에 결합을 할 때 개입되는 상태는 CO의 5σ and 2π* 상태와 금속의 d-band 이다. 5σ는 C-O 결합궤도를 형성하고 HOMO(highest occupied molecular orbital)이다. 2π* orbital은 C-O anti-bonding orbital이며, LUMO(lowest unoccupied molecular orbital). 화학결합이 형성될 때 전하가 5σ CO orbital에서 금속 d_z 상태로 이동하고 동시에 금속 d_x states로부터 the 2π* orbital로 backdonation 현상이 일어난다. 금속과 분자간의 전하이동은 상호보완관계이며, 2π*로의 backdonation은 일반적으로 C-O 결합의 약화의 주 원인이 된다. backdonation 의 상대적 강도는 CO의 π orbital 겹침 에 의한 배위가 증가함에 따라 증가한다. 높은 대칭성 흡착위치(high symmetric adsorption site)는 일반적으로 낮은 C-O stretching frequency 를 나타낸다. CO 5σ orbital과 σ 성향의 금속의 3d_z orbital 은 atop 흡착에서 최대가 된다. Blyholder 모델은 C-O stretching frequency에 미치는 종종 공동흡착기체의 효과를 예측 하는 데 사용된다. 알칼리 금속은 금속표면의 전하밀도를 증가시켜주는 역할을 하기 때문에 backdonation의 증가로 C-O stretching frequency의 감소로 나타난다. 반면 산소나 황 같은 기체가 공동 흡착된 경우는 backdonation을 감소시켜 C-O stretching frequency의 증가로 나타난다. 흡착된 CO 간, CO와 산소간의 상호작용이 없다고 가정하고 이 모델을 적용하면 산소는 표면 전자밀도를 감소시키기 때문에 CO 는 고 대칭성 위치 에 흡착할 것으로 예상된다.

이러한 이유로 공동흡착에 의한 흡착위치에 연구가 진행되어 왔다. Ru(0001)-Cs/CO에 대한 LEED 연구에 의하면 CO

*Tel: (02) 910-4874, E-mail: spjk@kookmin.ac.kr

와 공동 흡착한 Cs 원자는 atop 흡착을 하는데 반하여 CO 만 흡착한 경우는 threefold hollow 흡착을 한다[7].

공동흡착에 대한 광전자회절 연구는 Ni(111) 면에 대하여 Ni(111)-CO/K 및 Ni(111)-CO/O계에 대하여 각각 진행된 바 있다. Ni(111)-CO/K 결과에서 얻은 CO의 흡착 구조결정 결과는 vibration 분광학적 결과와 잘 일치한다. 반면 Ni(111)-CO/O계의 광전자 회절 연구의 경우는 분자진동 측정결과와 광전자 회절결과와 일치하지 않는다. 광전자회절의 경우 CO가 hollow 흡착(70% hcp 흡착, 30% fcc 흡착)을 하는 반면 분자진동 측정결과(infrared reflection absorption spectroscopy, IRAS)는 atop 흡착 결과를 얻었다[8]. 0.25 mT 이하의 초기 산소흡착은 hollow/bridge 과 atop 흡착위치를 보였다. 산소 흡착 량의 증가에 atop CO 흡착이 증가하여 0.25 mT가 되었을 때 atop만이 흡착위치가 된다(Fig. 1a, 1b). 이러한 흡착 위치의 변화는 전술한 Blyholder 모델과 잘 일치하며, 325 K의 온도범위까지 안정하다. 온도에 따른 CO의 흡착 및 공동

흡착을 연구한 최근의 고 분해능 XPS 연구[9] 의하면, C 1s 및 O 1s peak 들이 최소한 두 개 이상의 화학적으로 서로 다른 상태를 관측하였고, 이들은 atop, bridge, hollow 흡착위치로 해석하였다. 공동흡착의 경우 광전자결합에너지는 주로 흡착위치에 의존하지만, 공동흡착기체에는 크게 의존하지 않는다고 가정한다. 이러한 spectral fingerprinting을 바탕으로, 이 연구에서는 시편이 260 K에서 또는 260 K 이하 준비된 경우 Ni(111)(2×2)-O/CO의 흡착위치는 atop 위치, CO가 저온에서 준비되었다면, 일부 CO 분자는 bridge나 threefold hollow 위치에 흡착한다고 결론지었다

본 논문에서 사용한 광전자 회절 기법은 에너지 스캔 방식의 광전자 회절 방법이다. 이 방법은 고체 표면에 흡착된 원자 또는 분자의 core level(주로 1s)로부터 방출된 광전자가 방출도중 기판 원자와 탄성 산란 된 성분(elastically scattered component)과 산란 되지 않고 방출된 성분(directly emitted) 간의 coherent interference 을 이용한다. Ni(111)-(2×2)-O/CO 계에 대한 기존의 광전자회절 결과와 표면진동분광결과와의 차이를 해결하기 시도한 서로 다른 온도에서 시편 준비한 새 광전자 회절 연구결과를 보고한다.

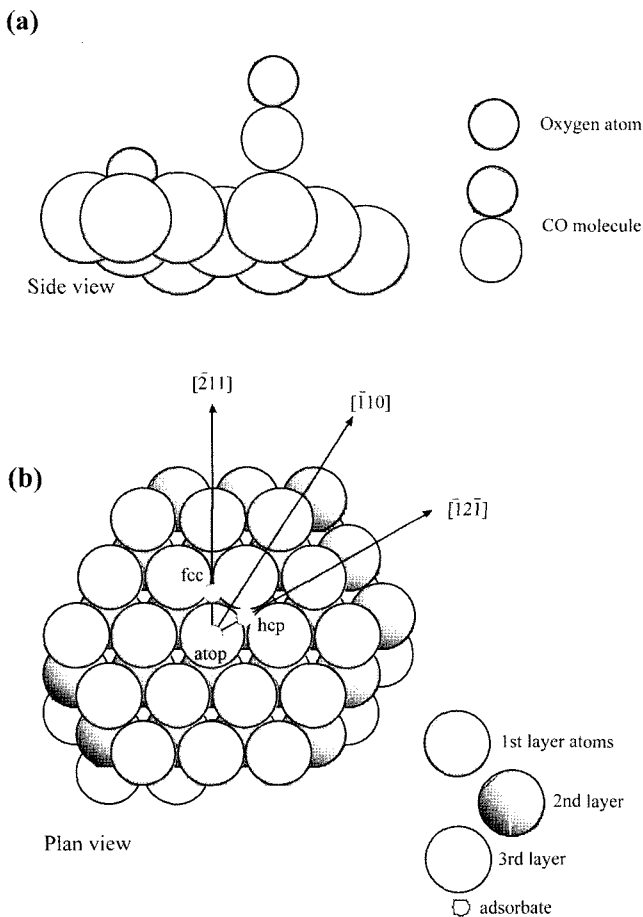


Fig. 1. (a) Schematic illustration showing the CO in the atop site with the oxygen in the fcc hollow site. (b) Plan view of a Ni(111) surface showing the atop, hcp and fcc hollow sites and defining the azimuths used in the data collection.

II. 실험 방법

광전자 회절은 베를린 방사광 가속기 시설 Bessy에서 측정되었고 시편은 온도 의존성을 측정하기 위하여 저온과 실온에서 시편을 준비하여 측정하였다. 기존의 결과는 저온에서 시편이 준비되었기 때문에 저온과 실온 두 종류의 실험 데이터를 얻었다. 먼저 산소가 흡착된 표면 Ni(111)(2×2)-O는 300~350 K의 온도에서 3.5×10^{-6} mbar.s의 산소를 표면에 노출시키고, 400 K까지 시편을 가열하여 뚜렷한 2×2 LEED 패턴을 얻었다(잘 정의된 p(2×2)-O 구조). CO 흡착위치의 온도 의존성을 알아보기 위하여 150 K 흡착 후 265~270 K로 시편을 anneal한 경우(실온 시편준비)와 추가 anneal 없는(저온 시편준비) 두 종류로 시편을 준비하였다. CO 흡착 후 얻은 XPS data에 의하면, 가열한 경우에는 약 30% 정도 흡착기체가 감소한 탈착 현상이 관찰 되었다. C 1s를 이용한 광전자 회절 spectrum은 10° 간격으로 polar emission과 방위각 방향 <211>, <121>, <110>에 따른 결과를 얻었다(Fig. 1a, 1b). 얻어진 실험 데이터는 저온과 상온에서 준비한 시편에서 얻은 데이터를 통하여 구조 분석을 진행하였고 구조 분석은 전자의 다중 산란계산 simulation으로 해석하였다. simulation의 goodness는 다음의 R-factor로 정의하며, 1인 경우 완전 일치, 0: 상관관계가 없는 경우, 2: 반 상관관계(anti-correlation)로 해석한다. χ_{th}^i , χ_{exp}^i 는 각각 이론 계산된 modulation function과 실험 데이터인 experimental modula-

tion function을 나타낸다.

$$R = \frac{\sum_j \sum_i (\chi_{th}^{j,i} - \chi_{exp}^{j,i})^2}{\sum_j \sum_i (\chi_{th}^{j,i} + \chi_{exp}^{j,i})} \quad (1)$$

광전자 회절 데이터는 EXAFS의 modulation curve 얻는 방법과 유사하다. 입사 광자 에너지를 330 eV~700 eV(또는 50~400 eV 범위의 광전자 운동에너지) 영역에서 매 2 eV 또는 3 eV의 일정간격으로 입사 광자 에너지를 변화시킬 때 각각의 입사 광자 에너지에 대한 C 1s peak의 광전자 에너지 분포 curve(energy distribution curves, EDC) 즉 284 eV 근방의 EDC를 얻고 이를 전 영역에 대하여 모두 적분하여 얻는다. 적분 후 광전자 회절 modulation function(χ)을 얻기 위해 비 회절적 성분(nondiffractive component) 예를 들면, 광자 에너지 변화에 따른 산란단면적의 변화 등을 제거한 후 얻어진다. Modulation function 은 시편의 결정 방향과 광전자의 방출 각도(보통 0°~40° 영역에서 10° 간격)에 따라 각각의 modulation function 을 얻는다.

III. 결 과

실험 결과의 해석은 광전자 방출 각과 시편의 결정 방향(방위각)에 따라 얻은 experimental modulation function과 다중 산란 simulation 얻은 theoretical modulation function을 trial-and-error 방법으로 해석한다. 다중 산란 계산 프로그램은 흡착기체의 core level에서 광전자 detector까지의 모든 산란경로에 따른 총합이 광전자의 파동함수 이다 실제로, 모든 산란경로를 계산 하는 것은 불가능하고, 높은 산란수준(high scattering order)의 기여는 작고, 원자와 원자 간의 산란 진폭계산 시 주변 원자와의 산란진폭에 기여가 작은 높은 자기 양자 수(high magnetic quantum number)를 포함한 구면 조화함수를 $(l, m) = \{(1, 0), (1, \pm 1)\}$ 의 4개의 조화함수로 조합하여 표현하는 reduced angular momentum set expansion (RAME)을 써서 산란 진폭의 electron propagator 계산을 한다. 광전자의 lifetime effect와 detector angular resolution 과 흡착원자의 진동, 기판원자의 진동효과까지 고려하였다.

먼저 modulation function을 이용하여, 가능한 CO의 흡착 위치들인 atop, hcp hollow, fcc hollow 중에서 흡착 위치를 결정하고 정밀한 구조 해석을 진행하였다. Fig. 2는 the p(2×2)-O와 CO의 hcp와 atop에서 흡착된 경우를 나타내고 있다. unit cell 당 한 개의 CO가 흡착되었다고 가정하였고 이는 0.25 m/의 흡착 량 이다. 각각의 경우 탄소원자와 기판 원자간의 거리는 z_{C1} 로 정의되었다. 그 외의 고려된 변수들은

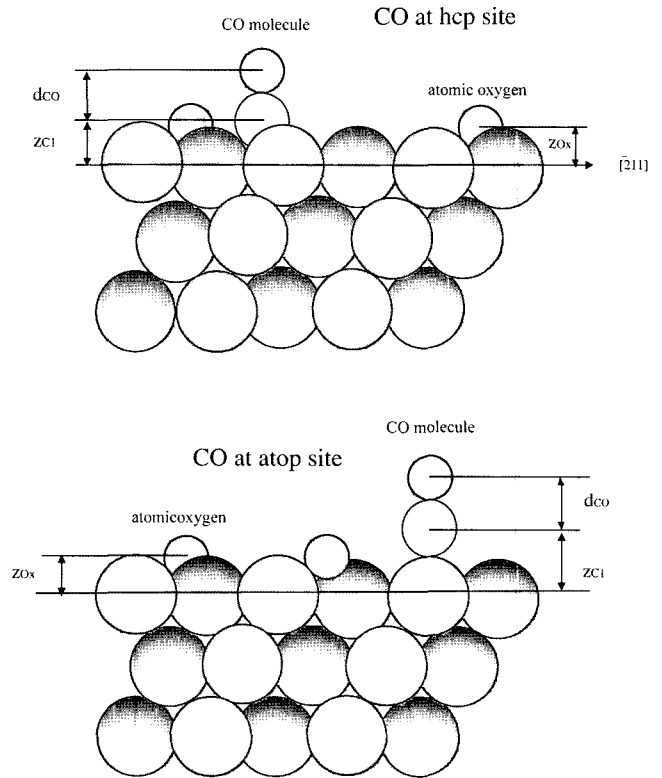


Fig. 2. Side views of the model structure of Ni(111) (2×2)-O/CO (for the case of CO molecule in the hcp and atop site) defining the structural parameters.

emitter와 산란 원자들의 진동 진폭들이다. 탄소 1s 광전자회절 데이터는 산소원자와 탄소-산소간 결합길이에 크게 민감하지 않았다. 즉 산소원자는 fcc hollow 위치에 of $z_{Ox}=1.13 \text{ \AA}$ 로 고정시켰다. 이 결과는 LEED로 얻은 산소(2×2)-O 구조의 결과와 유사하다($1.11 \pm 0.05 \text{ \AA}$ [10a], 1.09 ± 0.03 [10b]). C-O 간의 결합 길이($1.17 \pm 0.03 \text{ \AA}$) 역시 기존의 광전자회절에서 얻은 결과를 이용하였다. 기판의 표면 상태는 bulk와 같다고 가정하였다(bulk termination). Ni(111)-p(2×2)-O의 LEED와 기존의 Ni(111)-p(2×2)-O/CO 광전자 회절의 결과는 최 외곽층의 완화는 매우 작으며 완화(relaxation) 정도는 측정오차범위 내였다.

265 K와 170 K에서 얻은 결과 중 가장 simulation과 잘 맞는 경우는 두 경우 모두 atop site이며, R-factor는 각각 0.23 and 0.31였다. 추가 구조해석은 온도에 따른 흡착위치의 섞임에 집중하였다. 이러한 경우는 기존의 광전자 회절 결과(hcp)와 다르다. 온도에 따른 적은 양의 CO가 bridge site, bridge site, hcp hollow site, fcc hollow site 위치에 흡착되어 있을 가능성을 고려하였고, fcc hollow site 또는 bridge site의 가능성은 매우 작음을 알 수 있었고, atop과 hcp 흡착의 섞임 가능성을 분석하였다.

Table I. optimized structural parameters and site mixing ratio for sample preparation temperatures.

Preparation temperature (K)	Proportion of atop site (%)	C-Ni layer spacing (atop) Å	C-Ni layer spacing (hcp) Å
265	95 (+5/-25)	1.77±0.02 Å	1.26*
170	70±20	1.79±0.03 Å	1.28±0.12

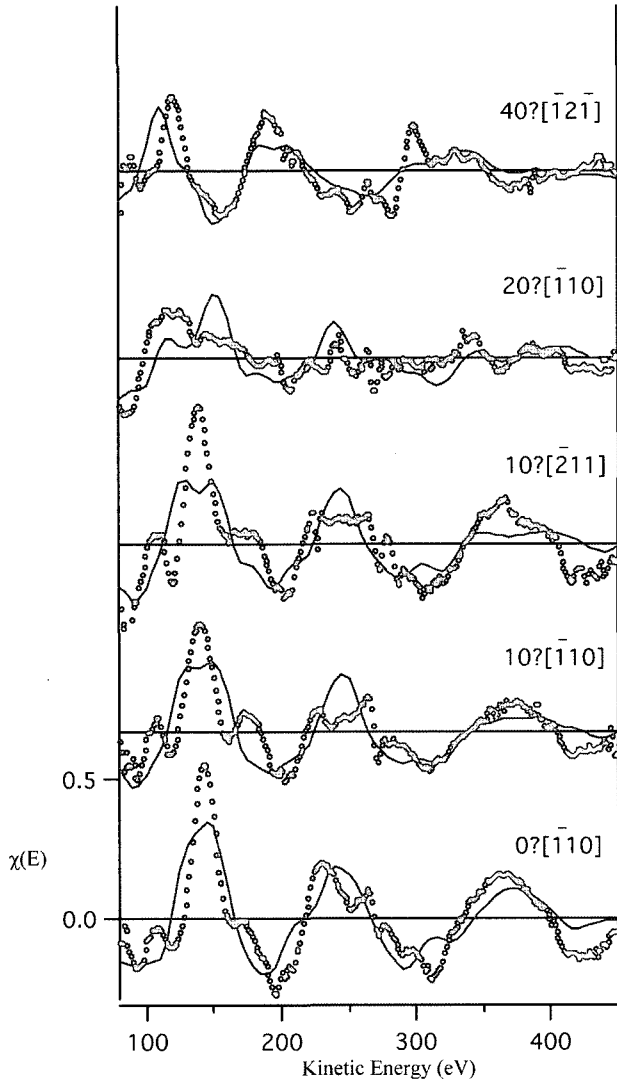


Fig. 3. Comparison of the best-fit model (full lines) with the experimental data (circles) for the preparation at 170 K.

Fitting 결과는 Table I에 정리하였다. Fig. 3, 4, 5는 실험 결과와 simulation 결과를 비교한 것이다. Fig. 5는 두 흡착 위치의 섞임 상태로 존재할 경우의 fitting 수준을 나타낸 것이다. Fig. 5는 265 K 가열하여 준비한 경우는 명백히 최적화된 흡착 위치는 atop임을 알 수 있다. 이 경우 5% 정도의 작은 비율은 hcp에 흡착가능성을 고려하면 약간의 fitting 개선이 있다. 반면, 170 K인 경우는 30% hcp 흡착 위치의 섞

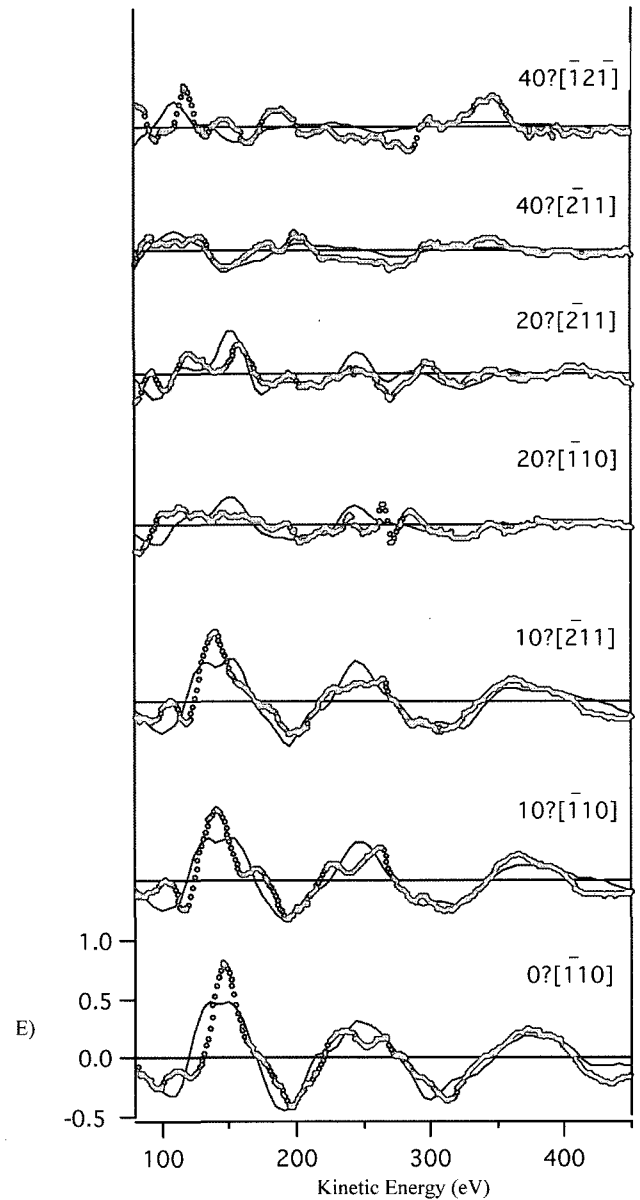


Fig. 4. Comparison of the best-fit model (full lines) with the experimental data (circles) after annealing at 265 K.

임을 고려하면 fitting은 증진되었다(0.31에서 0.27).

IV. 토의 및 결론

Ni(111)/O/CO system의 XPS 연구[9]에 의하면, 산소와 공동 흡착된 CO(coadsorbed CO)는 실온 이하에서 준비된 경우 atop에 위치하며 더 낮은 온도에서 준비될 경우 일부 CO는 hcp 흡착을 하며, 이 hcp 흡착 CO는 265 K까지 가열할 경우는 atop CO에 비하여 선택적으로 탈착 된다고 한다. 이는 본 실험결과 및 해석과 잘 일치한다. 하지만, 서론에서 논의한 바와 같이 Yates 등의 vibration 분광학 연구에 의하

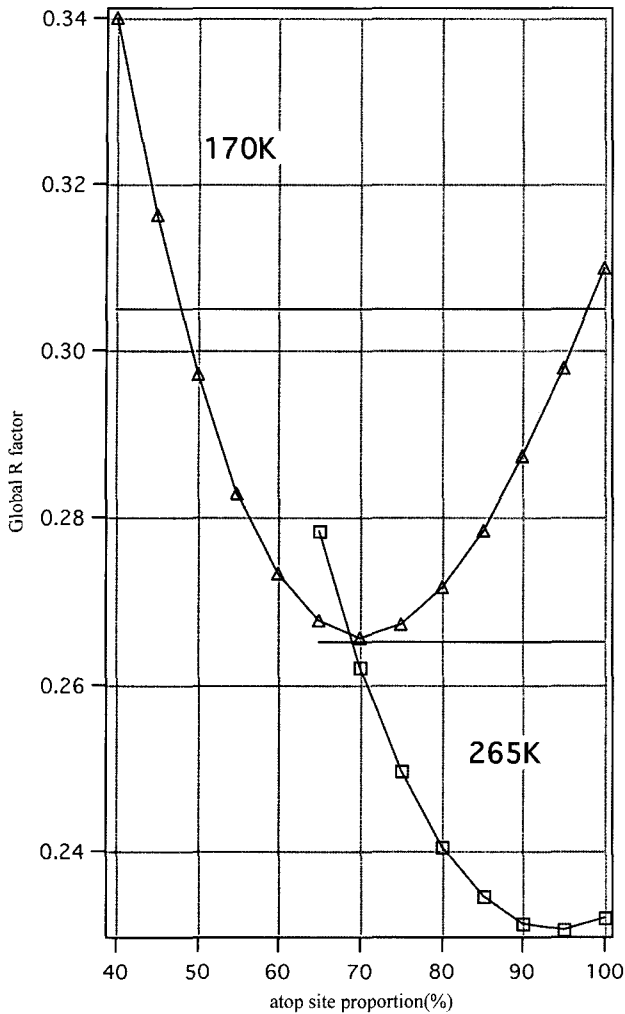


Fig. 5. The dependence of the R-factor on the relative proportion of atop and hcp hollow site occupation for the adsorbed CO molecule in the surface prepared at different temperatures. The dashed lines parallel to the abscissa correspond to the values define the estimated precision.

면[8], 90~300 K 사이의 온도에서 산소의 흡착량이 정확히 0.25 m²에서는 CO는 atop 위치에만 흡착하는 것으로 알려졌다. 이 결과와 큰 차이를 보이는 이유는 초기의 p(2×2)-O 흡착상태와 관련이 있다. 저온결과에서 hcp 흡착이 발견되는 이유는 산소의 초기 흡착량이 약간 다르거나 완전히 질서가 잡히지 않는 영역이 있는 것으로 생각된다. 보통 p(2×2)-O island 내와 같은 전자밀도가 작은 영역과 달리 산소의 흡착

량이 작은 영역에서는 CO는 산소가 있는 영역보다 상대적으로 더 강하게 기판과 결합한다고 생각된다. 이러한 분석 역시 고 분해능 XPS 연구에서도 제기 되었다[9]. Ni(111) c(4×2)-CO에서 저온 CO 흡착은 정확히 hcp와 fcc에서 일어나지만, 실온 흡착의 경우 부분적인 atop과 bridge site 일어날 수 있음을 보였다. 이런 점에서 열거한 구조들이 완벽하지 않은 장거리 질서 또는 국부적 구조의 요동이 일어났거나, LEED 패턴이 실제로 전체가 아닌 일부 well-ordered 영역의 정보만 준 것으로 이해 할 수 있다.

본 광전자 회절 연구에서 p(2×2)-O 표면 위에 CO가 흡착된 경우는 CO는 atop이 흡착 위치임을 알 수 있으며, 이 결과는 vibration 분광 분석 결과와 잘 일치한다. 이 분석은 Blyholder 모델에 의한 예측과 잘 부합된다. 이 모델에서는 전하 acceptor인 산소가 표면에 존재 할 경우 atop 위치를 선호한다.

참고문헌

- [1] S. Holloway and J. Norskov, Bonding at surfaces, Liverpool University Press(1991), p10.10.
- [2] N. Sheppard and N. T. Nguyen, Adv. IR. Raman. Spectrosc. **5**, 67(1978).
- [3] L. Becker, S. Aminpirooz, B. Hilbert, M. Pedio, D. L. Hasse, and J. Adams, Phys. Rev. B **47**, 9710(1993).
- [4] K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, K.-U. Weiss, R. Dippel, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, M. E. Davila, M. C. Asensio, J. C. Conesa, and A. R. Gonzalez-Elipse, J. Electr. Spectros. Rel. Phenom. **64/65**, 75(1993).
- [5] M. E. Davila, M. C. Asensio, D. P. Woodruff, K.-M Schindler, Ph. Hofmann, K.-U. Weiss, R. Dippel, P. Gardner, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, J. C. Conesa, and A. R. González-Elipse, Surf. Sci. **311**, 337(1994).
- [6] G. Blyholder, J. Phys. Chem. **68**, 2772(1964).
- [7] H. Over, H. Blundau, R. Kose, and G. Ertl, Phys. Rev. B **51**, 4661(1995).
- [8] Z. Xu, L. Surnev, K. J. Uram, and J. T. Yates Jr. Surf. Sci. **292**, 235(1993).
- [9] G. Held, J. Schuler, W. Sklarek, and H.-P. Steinrück, Surf. Sci. **398**, 154(1998).
- [10] a) E. Schmidtke, C. Schwennicke, and H. Pfnür, Surf. Sci. **312**, 301 (1994). b) D. T. Vu Grimsby, Y. K. Wu, and K. A. R. Mitchell, Surf. Sci. **232**, 51(1990).

Quantitative Structure Determination of Ni(111)(2×2)-O/CO: Temperature Dependent Study

J.-H. Kang*

Department of Electro and Nano Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 19 January 2006, in final form 28 January 2006)

A study for the adsorption site of CO in the Ni(111)/p(2×2)-O/CO coadsorbed phase over different sample preparation temperatures revealed that the atop site is favoured. The Ni-C spacing is given by 1.77 ± 0.01 Å. A study of the adsorption site of CO in the Ni(111)/p(2×2)-O/CO coadsorbed phase over different sample preparation temperatures revealed that the atop site is favoured. The Ni-C spacing is given by 1.77 ± 0.01 Å. The data from the sample prepared at 265 K showed atop sites, which is well consistent with vibrational spectroscopy, whilst the data from the low temperature preparation appears the mixture of atop and hcp (35 %). The occupation of hcp hollow sites is probably due to an incorrect pre-coverage of atomic oxygen (different from 0.25 ml). Similar observation of site mixture also found in recent high resolution XPS measurements using C 1s and O 1s chemical shifts.

Key words : photoelectron diffraction, adsorption site, coadsorption