

<연구논문>

텅스텐 결정면의 수소흡착에 관한 연구

김용욱 · 박노길 · 김기석 · 황정남 · 김성수* · 허경미** · 최대선**

연세대학교 물리학과, *목원대학교 물리학과, **강원대학교 물리학과
(1994년 1월 26일 접수)

A Study on the Hydrogen Adsorption on the Tungsten Crystal Surfaces

Y. W. Kim, N. G. Park, K. S. Kim, C. N. Whang, S. S. Kim*,
K. M. Huh** and D. S. Choi**

Department of Physics, Yonsei University, Seoul

**Department of Physics, Mokwon University, Seoul*

***Department of Physics, Kangwon National University, Kangwon*

(Received January 26, 1994)

요 약 - 장전자 방출법을 이용하여 kink 또는 loosely closed pack의 텅스텐 결정면((310), (221), (211))의 수소흡착에 대한 일함수의 변화를 측정하고 상대 흡착율을 주입량과 일함수의 변화로 결정할 수 있는 방법을 제시하였다. 또한 (310)면과 (221)면에 대한 수소의 heat of desorption을 측정하였으며 초고진공 장치내에서 팔라듐의 수소 source로서의 가능성을 확인하였다.

Abstract - Work function changes for various W planes, i.e. (221), (310), (211), induced by hydrogen adsorption have been measured using a field electron emission method and Fowler Nordheim equation. We have also measured the heat of desorption of these planes. An empirical relation between coverage and dose was obtained. And a possibility of palladium as a hydrogen source in a UHV system was discussed.

1. 서 론

텅스텐은 음극의 재질로 많이 사용되는 물질로 그 일함수에 대하여 많이 연구되고 있다. 그러나 low index면에 대하여서는 결과가 많이 있으나[1, 2] high index면에 대해서는 시료 준비가 어려워 극히 적은 양의 결과[3]가 보고되고 있어서 이러한 면들에 대한 더 많은 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 low index의 closed packed면이 아닌 high index의 kink 또는 unclosed packed면 중 (110)면과 (100)면 사이의 (310)면, (110)면과 (111)면 사이의 (221)면 그리고

(211)면을 연구대상으로 하였다.

장전자 방출 분광법(Field Electron Emission Microscopy)[4]은 시료의 오염 등을 육안으로 관찰할 수 있어서 일함수를 측정하는데 편리할 뿐만 아니라 한 개의 시료로 모든 결정면에 대한 실험을 할 수 있으며 시료의 크기가 작고 신호가 검출되는 시료의 표면적이 약 10^{-16} m^2 정도되어서 defect 등이 없는 거의 완벽한 결정구조를 가진 면에 대하여 연구를 할 수 있고, 표면 확산, 흡착 또는 탈착 실험과 같은 다른 연구를 할 수 있는 장점이 있어서 본 연구에서는 장전자 방출 분광 장치를 이용하여 high index 텅스텐 결정면들의 수소 흡착에 의한 일함수의 변화와 heat of desorption을 측정하였으며 수소 주입량(dose)과 흡착율 사이의 관계를 계산하였다.

이 논문은 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제(지방대 육성) 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

2. 이론적 배경

2.1. 장전자 방출

물질의 표면에 전기장을 가해주면 표면 근처의 포텐셜이 변하게 되어 물질의 Fermi level에 있던 전자가 tunneling 효과에 의하여 외부로 방출하게 된다. 이러한 현상을 장전자 방출(field electron emission)이라고 한다. Tunneling 효과에 의하여 전자가 방출될 확률[5]은

$$P = A \exp\left[\frac{(-2^{3/2} \times m^{1/2})}{h} \int (V - E)^{1/2} dx\right] \quad (1)$$

가 되며, 여기서 E 는 전자의 kinetic energy, V 는 potential energy 그리고 m 은 전자의 질량이다. 이 식을 계산하여 간단히 정리하면,

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln b - 6.83 \times 10^7 \phi^{3/2} / F, \quad F = V/kR, \quad (2)$$

로 표현되는 Fowler Nordheim 방정식[6, 7]이 된다. 여기서 I 는 시료로부터 방출되는 전류, ϕ 는 일함수이고, F 는 인가된 전기장 그리고 R 는 음극의 반경이다. 음극의 형태에 따라 음극에 인가해 준 전압에 대한 F 가 여러 가지 형태로 표현되는데 음극이 구형일 때 $F = V/R$ 가 되나 음극이 완전한 구형이 아니므로 $F = V/kR$ 로 보정해 주어야 한다. Form factor라고 부르는 k 는 3~6의 값[8]을 가지며 윗 식과 전자현미경을 이용해 결정된 반구형 음극의 k 의 값은 양극이 구형일 때 3.5[9]이다.

2.2. Thermal Desorption Spectroscopy

Thermal desorption은 결정면 위에 흡착된 분자들의 탈착에 대한 역학, heat of desorption 그리고 흡착율에 대한 연구에 폭넓게 이용된다[10]. 통상적으로 Thermal Desorption Spectroscopy(TDS)의 spectrum은 시료를 가열할 때 시료로부터 방출되는 기체로 인하여 변하는 진공함내의 진공도를 측정하여 얻는다. Redhead[11]는 TDS에 대하여 아래의 zero, first 그리고 second kinetic order의 세 가지 desorption 과정을 제시하였다.

$$\text{zero order, } E_0/R = \frac{v_0}{\theta\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad (3)$$

$$\text{first order, } E_1/RT_p^2 = (v_1/\beta) \exp\left(-\frac{E_1}{PR_p}\right) \quad (4)$$

$$\text{second order, } E_2/RT_p^2 = (v_1\theta/\beta) \exp\left(-\frac{E_2}{RT_p}\right) \quad (5)$$

여기서 E 는 heat of desorption, R 은 기체 상수, β 는 온도 상승율, v 은 pre-exponential factor 그리고 θ 는 흡착율이다. 이후 여러 사람들이 desorption에 대하여 연구하였으며 그 중 Gorte와 Schmidt[12]가 비교적 상세하게 desorption 과정을 실험 결과와 비교하며 이론적으로 명확한 식을 제시하였다. 그들이 제시한 아래와 같은 first와 second kinetic order desorption 과정의 수식은 위 식과 약간의 차이를 보이며 설명되지 않던 실험 결과를 잘 설명할 수 있게 하였다.

$$\text{first order, } \frac{E}{RT_p^2} = \frac{1}{(1-\theta_p)^2} \frac{v_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad (6)$$

$$\text{second order, } \frac{E\beta}{RT_p^2} = C \frac{\theta_p}{(1-u_p)^3} \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad (7)$$

여기서 T_p 와 θ_p 는 TDS의 peak점에서의 온도와 흡착율이다. 식 (4)와 (6)은 비해리적 흡착을 그리고 (5)와 (7)은 해리적 흡착을 가정하고 유도한 식이다. (6)식과 (7)식의 θ_p 가 1/2보다 상당히 작으면 이 식들은 (4) 및 (5)식과 같이 됨을 알 수 있다. 즉 low coverage 영역에서는 (4)식과 (5)식이 실험결과와 잘 일치하고 high coverage 영역에서는 잘 일치하지 않으나 (6)식과 (7)식은 모든 영역에서 실험결과와 잘 일치한다.

2.3. 일함수와 TDS

물질의 표면에 불순물이 흡착되면 그 불순물이 표면 쌍극자 층을 형성하게 된다. 이 쌍극자 층은 표면전위를 변화시키며 결국은 물질의 일함수를 변화시키게 된다. 이때 변화된 일함수는 쌍극자 층에 의하여 변화된 전위와 같게 된다. 즉,

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= \int \frac{r\Delta P}{r^3} da \\ &= 2\pi\Delta P \end{aligned}$$

$$\Delta P = P_d N \quad (8)$$

이 된다. 여기서 ΔP 는 단위 면적당 흡착 원자에 의한

쌍극자 능률의 크기이며 P_0 는 흡착 원자 1개의 쌍극자 능률 그리고 N 은 단위 면적당 흡착 원자의 수이다. 따라서 N 을 단위 면적당 원자의 수 또는 흡착 site의 수로 나누어 준 값이 바로 흡착율이다. 물론 단원자 층이 아닌 다원자 층으로 흡착된 경우에는 위 식이 바로 성립하지 않고 분극율 등을 고려하여 위 식을 수정해야 하지만 일반적으로는 위 식에 의하여 낮은 흡착율에서는 일함수의 변화량은 흡착율에 비례한다. 식 (2)에서 I 와 ϕ 가 온도의 함수이고 식 (8)에서 N_{max} 를 단위 면적당 최대 흡착 원자의 수 즉 1 mono layer로 흡착되었을 때의 수라고 할 때, $\Delta\phi = 2N_{max}\Delta\theta$ 이므로 식 (2)를 온도로 미분하면

$$\begin{aligned} \frac{\Delta I}{\Delta T} &= CI\phi^{1/2} \frac{\Delta\phi}{\Delta T} \\ &= C2\pi I f^{1/2} N_{max} \frac{\Delta\theta}{\Delta T} \end{aligned} \quad (9)$$

이 된다. 여기서 C 는 상수이다. 통상 TDS 즉, 시료를 가열함에 따라 시료에서 방출된 기체에 의한 진공함 내의 진공도의 변화는 바로 시료에 대한 그 기체의 흡착율의 변화와 같다. 식 (9)에서 보는 바와 같이 온도에 따른 흡착율의 변화율은 장전자 방출 장치에 있어서는 바로 온도에 따른 방출 전류의 변화에 비례한다. 따라서 장전자 방출법으로 얻은 전류에 대하여 I/T 대 T 로 plot하여 얻은 결과는 진공도의 변화를 측정하여 얻은 통상의 TDS와 완전히 같지는 않지만 최대 peak 등을 알 수 있는 TDS가 된다. 특히 이 방법의 장점은 탈착되는 기체의 양이 극히 적어서 통상의 residual gas analyser로는 측정하지 못하는 범위까지 측정할 수 있는 것이다.

3. Field Electron Emission 장치

본 연구에 사용된 장전자 방출 장치는 형광물질이 증착된, 직경이 8cm인 구형 pylex 유리로 된 양극(스크린)과 시료의 냉각과 교체 그리고 시료의 온도를 용이하게 측정할 수 있는 음극부로 구성되어 있다. 투명한 전도성 스크린을 만들기 위해서는 tin oxide가 사용되나[13] 본 연구에서는 Al을 증착시킨 후 형광 물질을 분무식으로 증착하고 300°C로 구워서 제작하였다. 제작된 스크린의 저항은 약 0.2 ohm/cm이었다. 그림 1은 본 연구에 사용된 장전자 방출 장치의 개

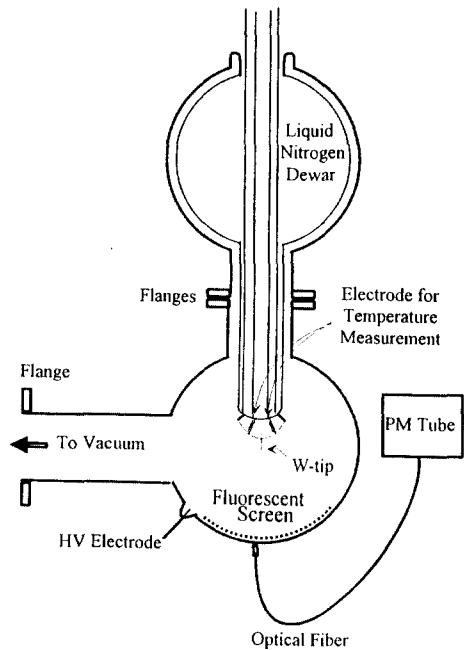


그림 1. Field electron emission 장치의 개략도.

략도이다.

4. 실험

Tip으로부터 방출되는 전자는 시료 주위의 등전위선이 완전히 구형이 아니므로 tip의 끝 부분쪽으로 휘어지는 focusing 효과가 있다. 따라서 각 면들이 이루는 각과 동일한 방향 위의 스크린에 그 면에 대한 상이 맺혀지지는 않는다. 면에 대한 정확한 상의 위치는 computer simulation으로 추적하여 결정하였다. 측정함의 초기 진공도는 6×10^{-11} torr이다. 산소나 질소가 시료에 1 mono layer 흡착되는데 필요한 시간은 10^{-8} torr에서 대략 수십 또는 수백 초가 걸리므로[14] 이 진공도에서는 수만초에 1 mono layer가 흡착된다. 따라서 이러한 진공도에서는 깨끗한 표면에 대한 실험 뿐만 아니라 흡착 및 탈착에 관한 실험도 가능하다. 처음 tip을 field electron emission tube에 장착하고, field electron emission tube를 진공함에 부착시킨 후 field emission상을 관찰하면 시료의 표면에 여러 가지 불순물들이 흡착되어 깨끗한 image를 볼 수 없다. 불순물들을 제거하기 위하여 field desorption method[15]가 많이 사용되나, 본 연구대상 물

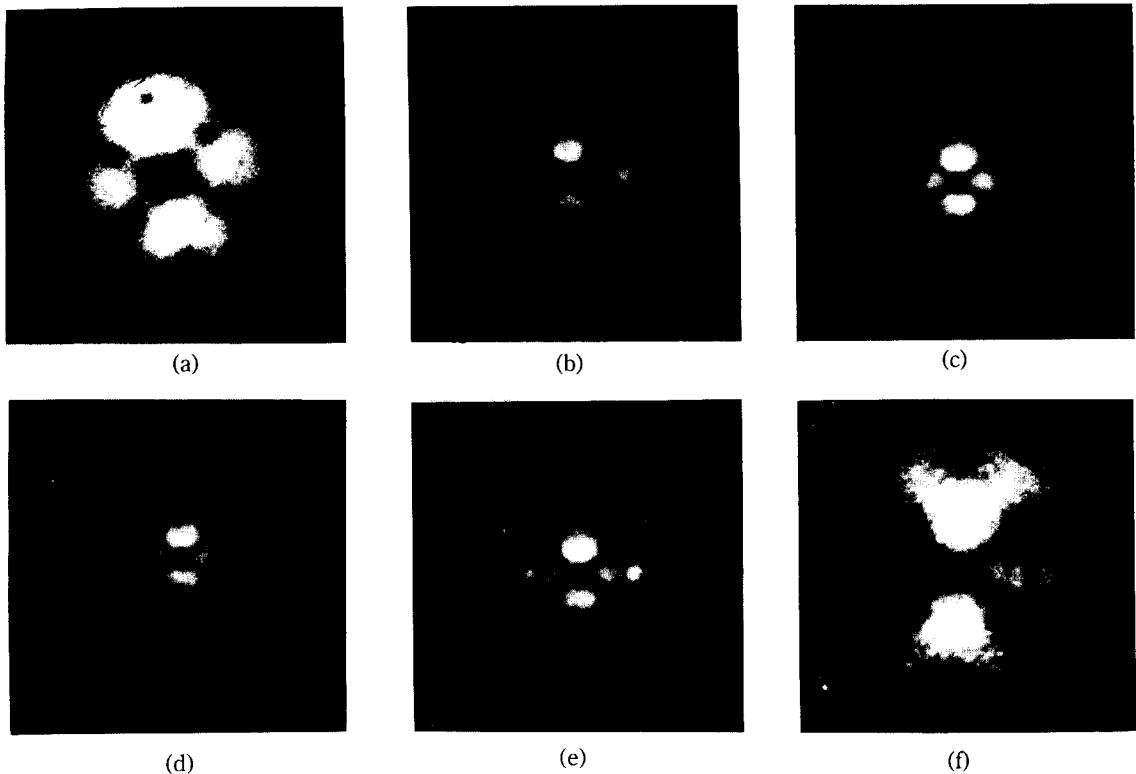


사진 1. 텅스텐 Field Emission tip의 산소흡착에 의한 결정면의 상의 변화. (a) tip을 약 2500°C로 flash한 후의 clean surface에 대한 image (b), (c) 및 (d)는 산소를 각각 0.1, 0.4 그리고 1.2 L로 dosing한 후의 상이며 (e)는 수소기체를 직접 흡착시키지 않고 팔라듐 선을 가열하여 0.2 L로 흡착시킨 후의 상이고 (f)는 산소를 흡착시킨 후의 상이다.

질은 텅스텐이고 텅스텐의 용점이 매우 높으므로 본 연구에서는 flash method를 이용하여 불순물을 제거하였다. 시료의 온도는 시료가 부착된 텅스텐 선의 비저항을 측정하여 온도로 환산하여 측정하였다. Tip 온도의 보정은 실온과 액체 질소를 이용하여 하였으며 액체 질소 온도에서의 시료가 부착된 텅스텐 선의 저항은 0.19 ohm이고 실온(293 K)에서는 0.45 ohm이었다. 처음 tip을 field emission tube에 부착시키고 cleaning을 하지 않고 상을 보면 tip 끝의 방향이 [110]이라는 것만 알 수 있을 정도로 contamination되어 있으며, 때로는 (110)면에 해바라기 같은 무늬가 나타나는데 이와 같은 무늬는 시료를 낮은 온도는 물론 2000 K 정도의 높은 온도로 가열을 해도 제거되지 않으나 산소 처리[9], 즉 산소를 수십 Langmuir로 시료에 흡착시킨 후 약 2000 K로 가열을 하면 제거되는 현상을 관찰하였다. 사진 1의 (a)는 약 2500°C로

flashing한 후의 깨끗한 표면에 대한 상이다. 가운데의 검은 직사각형이 (110)면에 대한 상이고 위의 작은 검은 점은 (100)면에 대한 상이고 (110)면의 모서리 쪽에 있는 4개의 검은 점은 (211)면에 대한 상이다. (b)~(d)는 측정함내에 수소를 각각 0.2, 0.4 그리고 1.2 L로 주입한 후의 상이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 수소가 흡착이 되면 (211)면과 (110)면 사이에 검고 가는 줄이 나타나고 (211)면의 상이 검고 커짐을 알 수 있다. 즉 이와 같이 검어지는 면은 일함수가 증가한다는 것을 뜻한다. 그리고 high dosing으로 갈수록 (110)면이 밝아지는데 이것으로부터 (110)면에 수소가 흡착되면 일함수가 감소함을 알 수 있다.

시료에 가해진 전압에 대한 시료로부터 방출되는 총 전류를 tip과 접지 사이에 연결된 미소 전류계로 측정된 후 $\ln(i/V^2)$ 대 $1/V$ 로 plot하여 그 기울기와 식 (2)를 이용하여 텅스텐 tip의 반경 그리고 $\ln b$ 를 결

정하였으며, 이때 tip의 곡률 반경은 여러 개의 시료에 대하여 1800~2500 Å로 측정되었다. 스크린에서 발광하는 빛의 밝기는 tip으로부터 방출되는 전자의 수 뿐만 아니라 전자의 에너지에도 영향을 받으므로 특정 결정면에 대한 일함수는 스크린 상의 그 결정면에 대한 image의 밝기를 식 (2)에 적용시켜 그 기울기로부터 일함수를 계산할 수는 없다. 따라서 그러한 면들의 일함수는 같은 조건하에서의 전류의 비로 계산하였다. 즉 직경이 1 mm인 광섬유와 광증배관을 이용하여 스크린상의 그 면에 대한 전류의 상대적인 비를 측정하여 일함수를 계산하였다. Tip의 곡률 반경이 1800~2500 Å이고 tip과 스크린 사이의 거리가 3 cm이므로 이 장치의 배율은 $1.67-1.2 \times 10^5$ 이며 직경이 1 mm인 광섬유로는 약 $8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ 의 시료 표면적으로부터 신호가 검출된다. 따라서 defect의 효과도 상당히 적고 정확한 결정면으로부터 신호를 받았다고 가정할 수 있다. 수소의 흡착은 시료를 액체 질소 온도로 고정시키고 초기 진공도가 6×10^{-11} torr인 상태에서 수소를 주입하여 진공도가 1×10^{-9} torr가 되게 한 후 100초, 200초 ... 1000초 동안 유지시켜서 실행하였다. 탈착에 대한 실험도 수소를 액체 질소 온도에서 주입한 후 역시 액체질소 온도로부터 일정한 율로 시료의 온도를 올리며 하였다.

5. 결 과

5.1. 일함수의 변화

장전자 방출 장치의 음극에 focusing 효과가 없다고 가정할 때 [110] 방향과 (310), (221) 그리고 (211)면의 방향 사이의 각은 각각 27°, 20° 그리고 30°이다. Computer simulation을 이용하여 관측되는 실제 image의 방향을 계산한 결과 (310), (221) 그리고 (211)에 대하여 각각 23°, 17° 그리고 26°임을 알았다. 이 값은 사진 1에서 보는 바와 같이 육안으로 쉽게 구분되는 (211)면의 위치로부터 확인할 수 있었다. 사진 1의 field emission image를 보면 알 수 있듯이 (310)면과 (221)면의 image는 다른 면보다 밝다. 즉 step 또는 kink형 면들의 일함수는 다른 면 즉 closed pack면에 비해 작다는 사실을 알 수 있다. (211)면은 closed pack면은 아니나 원자들의 배열이 여러 개의 column형으로 이루어진 면이다. 즉 loosely closed pack인 면이라고 할 수 있으며, 이 면은 (110)면, (100)

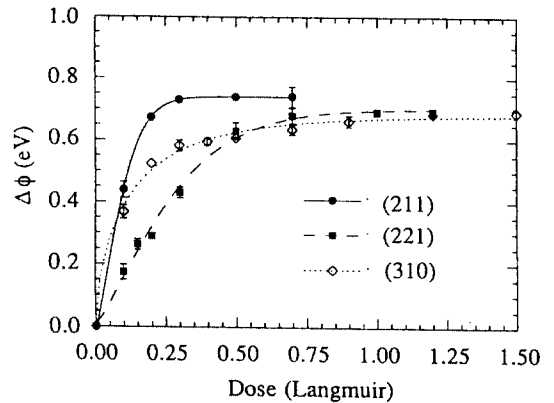


그림 2. 수소 흡착에 의한 W(211), W(221), W(310)면의 일함수의 변화.

면 또는 (111)면과 같이 일함수가 크다는 것을 보여 주고 있다. (310), (221) 그리고 (211) 면의 수소 흡착으로 인한 일함수의 변화는 그림 2에 나타내었다. 이 결과는 다음 식으로 표기된다.

$$\Delta\phi(310) = 0.68(1 - 1.00\exp(-3.90 L^{0.67})) \quad (10)$$

$$\Delta\phi(221) = 0.70(1 - 0.99\exp(-4.93 L^{1.31})) \quad (11)$$

$$\Delta\phi(211) = 0.74(1 - 1.00\exp(-23.48 L^{1.42})) \quad (12)$$

여기서 L 은 주입량이며 1×10^{-6} torr.sec 즉 Langmuir의 단위를 가진다.

상대적인 흡착율을

$$\theta = \Delta\phi / \Delta\phi_{max} \quad (13)$$

로 정의할 때, 주입량에 대한 상대 흡착율은 아래 식과 같이 된다.

$$\theta(310) = 1 - 1.00\exp(-3.90 L^{0.67}) \quad (14)$$

$$\theta(221) = 1 - 0.99\exp(-4.93 L^{1.31}) \quad (15)$$

$$\theta(211) = 1 - 1.00\exp(-23.48 L^{1.42}) \quad (16)$$

이 식들은 모두 $1 - \exp(-ax)$ 의 형태를 가지고 있는데 이 식들은 물리적으로 아래와 같은 의미를 가지는 당연한 결과이다.

텅스텐 표면의 면적당 흡착 물질이 흡착될 수 있는 site의 수를 N 그리고 흡착된 흡착 물질의 수를 n 이라고 할 때 단위 시간당 흡착되는 흡착 물질의 수는

$$\frac{dn}{dt} = c(N-n) \quad (17)$$

이 된다. 여기서 c 는 상수이다. 식 (17)을 적분하면 흡착된 흡착 물질의 수는

$$n = N(1 - \exp(-ct)) \quad (18)$$

이 되며 일함수의 변화량은 흡착 물질의 수 n 에 비례하고 주입량 L 은 시간에 비례하므로 일함수의 변화량 또는 상대 흡착율이 위와 같은 결과의 식을 가지는 것은 당연하다. 단 식 (18)은 흡착 물질 사이의 interaction을 무시했을 경우이고 흡착 물질 사이의 interaction을 고려하면 식 (17)의 sticking coefficient 등을 포함하고 있는 비례상수 c 가 흡착율에 따라 변하게 되므로 식 (10)부터 식 (16)까지의 L 의 지수가 식 (18)의 t 의 지수와 같은 1이 아니고 0.67(2/3) 또는 1.42(약 3/2) 등과 같은 수가 될 수 있다. 그러나 이 논문에서는 이와 같은 결과에 대한 정확한 이론식은 이론적 모델을 설정하여 계산하여야 할 문제로 남겨 두기로 한다.

수소 주입 후 열처리하면 흡착 물질이 확산되어 각 면에 대한 흡착율이 변하게 되는 현상은 잘 알려진 사실이다. 즉 최대로 주입하였다고 할지라도 열처리하면 더 많은 혹은 더 적은 양의 수소가 흡착되거나 흡착 site의 변화로 일함수가 변하게 된다. 실제로 W(123)면에 산소를 흡착시키고 열처리한 후의 일함수의 변화는 열처리를 하지 않고 측정본 연구 결과와 유사하나 적은 주입의 영역에서는 그 결과가 다르게 보고되고 있다[8]. 또한 그림 2에서 보는 바와 같이 면에 따라 포화되는 주입량이 다르며, 일함수의 변화량도 다르다. 즉 온도, 열처리 등 주입 조건에 따라 상대적인 흡착율이 달라지고 또 결정면에 따라서도 흡착율이 달라진다. E. A. Daniel과 그의 동료들[16]은 W(211)면에 수소가 흡착될 때의 일함수의 변화를 측정하였는데 그들의 실험 조건 즉 시료의 온도와 수소 주입량은 본 연구의 조건과 같을 때, 그 결과를 본 연구에서와 같이 일함수의 변화를 수식화 하지는 않았으나 그들의 결과인 최대 일함수의 변화량 0.71 eV는 본 연구의 결과 0.74 eV와 유사하고 그림으로 보여준 주입량에 따른 일함수의 변화의 추세 등도 본 연구 결과와 유사하다. 그리고 그들은 수소를 300 K에서 주입하고 80 K에서 일함수의 변화를 측정하였을

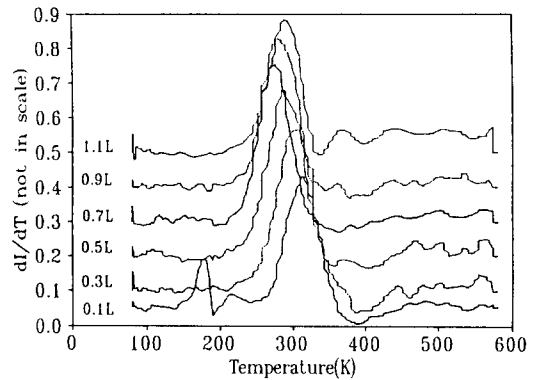


그림 3. W(310)면으로부터 방출되는 전류의 온도에 대한 미분으로 얻은 TDS.

때에는 최대 일함수의 변화량이 0.75 eV, 그리고 슬릿을 이용하여 (211)면의 channel과 step 중 channel을 많이 포함하고 있는 면의 일함수의 변화를 측정본 결과는 최대 일함수의 변화량이 0.5 eV임을 보였다. 한편 또 다른 연구자인 R. R. Rye[17] 등은 Kelvin probe를 이용하여 (211)면의 일함수를 측정하였는데 그들의 결과는 최대 변화율이 0.61 eV였으며 그 추세는 본 연구의 결과인 0.74 eV와는 근본적인 차이를 보이고 있다. 이 차이는 실험 조건에서 온 것이다. 그들은 그 논문에서 수소가 W(211)면에 흡착될 때 두 개의 흡착 state가 있다고 밝히고 있으며 이 두 개의 state 중 수소가 흡착될 때, β_1 state는 일함수를 감소하게 하고 β_2 state는 일함수를 증가시킨다고 설명하고 있다. 그리고 β_1 state에 수소가 늦게 채워지고 β_2 state에 수소가 먼저 채워진다고 밝혔다. 즉 그들의 결과에 의하면 β_2 state에는 주입량이 1.4 Langmuir일 때 흡착율이 포화되고 β_1 state는 수소 주입량이 약 24 Langmuir일 때 포화되는 것으로 나타나 있다. 따라서 본 연구에서의 수소 주입량 0.75 Langmuir의 범위내에서는 β_1 state에 의한 효과가 거의 없기 때문에 일함수가 증가하는 영역만 나타난다. 이와 같이 같은 면이라고 할지라도 주입 온도 또는 측정시의 시료의 온도와 같은 실험 조건이나 시료의 상태에 따라 그 결과는 약간씩 차이가 날 수 있다. 그러나 위와 같은 조건, 즉 액체 질소 온도에서 수소를 주입하고 주입 후 열처리를 하지 않고 주입량의 범위가 본 연구 결과와 같을 때에는 식 (14), (15) 및 (16)을 상대적인 흡착율에 대한 표준식으로 사용할 수 있다.

5.2. IDS

그림 3은 W(310)면에 여러가지 dose로 수소를 흡착시킨 후 시료를 가열할 때 면으로부터 방출되는 전류를 온도로 미분하여 얻은 TDS이다. 이 그림에서 보면 low dose에서는 분명히 peak 온도에 흡착율 의존성이 있다. 따라서 수소가 W(310)면에는 해리적 흡착을 한다. 그림 2에서 보는 바와 같이 수소가 W(310)면에 흡착될 때 dose가 0.7 Langmuir 정도되면 일함수의 변화가 거의 없어서 0.7 Langmuir 이상에서는 더 이상 흡착되지 않는다고 가정할 수 있다. 그리고 그림 3의 0.9 Langmuir 또는 1.1 Langmuir에서는 최대 peak 온도가 저온쪽으로 편향되지 않는 것이 이 사실을 확인해 주고 있다. 0.9 Langmuir 이상의 영역에서는 약간 고온쪽으로 편향되는 현상을 보이고 있는데 이것은 이 주입량 이상에서는 비해리적 흡착과정이 일어나거나 또는 실험 오차에 의한 것으로 생각되며 정확한 원인은 이론적으로 고찰해 봐야 알릴 것이다. 하여간 그림 3과 같이 TDS가 적은 주입의 영역에서는 해리적 흡착을 보여주므로 이 결과는 식 (7)에 적용하여 heat of desorption을 계산하여야 한다. 즉 식 (7)의 양변에 자연 로그를 취하여 $\ln\theta/(1-\theta)^3 \cdot T^2$ 대 1/T의 기울기로부터 heat of desorption을 구할 수 있다.

본 실험에서 얻은 상대적인 흡착율은 바로 시료에 흡착된 원자의 수에 비례하므로 상대 흡착율 θ_R 과 절대 흡착율 θ_A 는 일차원적으로 비례하여 $\theta_A = C\theta_R$ (C: 비례상수)가 된다고 가정할 수 있다. 즉 θ_R 을 식 (5)에 대입하여 heat of desorption을 계산하여도 절대 흡착율 θ_A 를 대입하여 계산한 결과와 같다. 그러나 식 (7)에 θ_R 을 대입하여 풀 수는 없다. 식 (5)보다 식 (7)이 높은 흡착율까지 적용되는 더 정확한 식이므로 식 (7)을 이용하기 위해서는 θ_A 를 θ_R 로 환산해 줄 필요가 있다. θ_A 를 결정하는 데는 추가의 표면 분석장비가 요구되나 식 (5)와 식 (7)을 이용하면 θ_A 와 θ_R 사이의 비례 상수를 구할 수 있다. 즉 임의의 θ_A 값을 식 (5)와 식 (7)에 동시에 대입하여 그 값의 차이를 계산하고 다시 $\theta_A = C\theta_R$ 을 식 (5)와 식 (7)에 대입하여 두 값의 차이가 앞에서 구한 값의 차이와 같게 되는 C를 구하면 된다. 이와 같은 방법으로 구한 C값은 W(310), W(221) 그리고 W(211) 면에 대하여 모두 0.95이다. 즉 최대 흡착율은 0.95이다. 수소가 액체 질소 온도에서 W(310), W(221) 그리고 W(211)면에 흡착될 때

최대 흡착율을 계산 또는 실험으로 밝힌 예는 아직 없고 다만 유사하게 수소가 실온에서 Ni(111)면에 흡착될 때 최대 흡착율이 0.7이 된다는 것은 밝혀져 있으나[18] 다른 문헌[19]에는 0.15 등으로 보고되어 있어서 어느 값이 정확하다고 확정지을 수는 없다. 다만 전자의 값 0.7은 정확하지는 않지만 실험 결과와 비교적 잘 맞는다고 보고되고 있다. 액체 질소 온도에서 텅스텐 최대 흡착율을 니켈의 경우와 직접적으로 비교할 수는 없지만 위의 값이 실온에서의 값인 것을 비교할 때 액체 질소 온도에서는 최대 흡착율이 0.7보다 큰 0.95가 될 수 있다고 유추할 수 있다. 이와 같은 방법으로 계산한 최대 흡착율을 계산해 heat of desorption 값이 정확한지를 알아보기 위하여 이미 Rootsart[20]에 의하여 연구가 된 W(211)면에 대하여 실험을 하여 heat of desorption을 계산하여 48 ± 2 kcal/mole을 얻었으며 이 값은 그의 결과 46 kcal과 유사하다. 한편 R. Rye [17] 등도 같은 면에 대하여 같은 연구를 하였는데 본 연구에서는 한 개의 state만 확인된 반면에 이들은 β_1 과 β_2 의 두 개의 state가 있음을 알았으며 두 개의 state에 대하여 heat of desorption이 각각 16 kcal/mole과 35 kcal/mole가 됨을 밝혔다. 이 결과가 본 연구 결과와 다르게 두 개의 state가 나온 것은 당연하다. 왜냐하면 β_1 state는 수소를 수십 Langmuir로 주입하여야 하나 본 연구의 최대 주입량은 1.1 Langmuir이기 때문이다. 즉 본 연구에서는 수소 주입량이 적기 때문에 β_2 state만 관측될 수 있기 때문이다. 그리고 같은 시료라고 할 지라도 측정 온도에 따라 여러가지 값의 heat of desorption이 보고되고 있다. 예로서 Pt(111)면에 대한 수소 흡착 실험에서는 한 연구자[21]가 실험을 했음에도 불구하고 150 K에서의 heat of desorption은 9.5 kcal/mole, 그리고 실온에서는 15~20 kcal/mole로 보고되었으며 W(110)면에 대하여서는 Tamm[22]은 액체질소 온도에서 27과 32.7 kcal/mole, Gomer[23]는 180~220 K에서 60~82 kcal/mole로 보고하고 있다. 이와 같이 측정시 시료의 온도에 따라 그 결과들이 다르게 나타나는 이유는 thermally activated surface diffusion(열표면 확산)에 기인하는 것으로 보여진다. Choi[24]의 결과에 의하면 수소가 W(123)면에 흡착되었을 때 시료의 온도가 100~125 K에서 수소가 열표면 확산을 시작한다고 보고하였고 Daniel[25]은 수소가 W(211)면에 흡착되면 약 170 K부터 열표면

확산을 시작한다고 보고하였다. 물론 두 경우 모두 그 온도 이하에서는 tunneling diffusion을 함을 보여주고 있다. 그리고 Park[9]는 수소 또는 중수소가 W(123)면에 흡착될 때의 일함수의 변화를 측정하였는데 수소를 흡착시킨 후 시료를 200 K로 열처리하였을 때와 하지 않았을 때의 일함수의 변화는 현저한 차이를 보이고 있음을 보였다. 따라서 본 연구의 조건과 같은 Roosaert의 결과와 본 연구의 결과가 유사하고 시료의 온도가 110 K인 Barfard의 결과는 다를수 있으며, 이와 같은 사실로 미루어 볼 때, 대부분의 경우 액체질소 온도에서는 표면 확산을 하지 않고 170 K 또는 때에 따라서는 100 K에서 텅스텐 표면에 흡착된 수소 원자가 표면 확산을 하기 시작하므로, 상대적으로 저온에서는 표면에 흡착된 수소 원자가 준 안정 상태(meta-stable state)에 있다가 면에 따라 차이가 있지만 면의 온도가 상승되면 더 안정한 상태로 표면 확산되므로 수소 주입시의 시료의 온도에 따라 heat of desorption이 다르게 나타나는 것으로 생각되며 더 상세한 것은 이론적으로 고찰해 봐야 할 문제로 이 연구에서는 여기까지 다루기로 한다.

같은 방법으로 계산한 W(221)과 W(310)의 면의 수소에 대한 heat of desorption은 각각 30 ± 2 kcal/mole과 9.8 ± 1 kcal/mole이다.

5.3. 수소원으로서의 팔라듐

그림 4는 길이가 2 cm 직경이 0.5 mm인 팔라듐 선을 장전자 방출 장치가 부착된 진공함에 넣고 수소를 흡착시킨 후 팔라듐을 가열하며 진공함내의 수소의 진공도를 측정된 결과이다. 수소를 액체 질소 온도에서 흡착시켰다 가열할 때는 약 500 K에서 peak점이 생긴 후 다시 감소한 후 계속 일정한 수소 진공도를 유지하였다. 그러나 실온에서 수소를 흡착시킨 후 가열할 때는 이런 peak점을 측정할 수 없었으며 텅스텐에 수소를 흡착시킨 후 가열할 때는 peak점이 다시 생긴 후 다시 진공도가 가열하기 전과 같게 되었다. 따라서 이 peak는 팔라듐의 표면에 흡착된 수소의 탈착에 의한 것이라고 할 수 있다. 즉 액체 질소의 온도에서는 팔라듐의 표면에 수소 흡착이 잘되나 실온에서 팔라듐의 표면에 흡착이 잘되지 않는 사실을 보여주고 있다. 사진 1의 (e)에서 보는 바와 같이 실온에서 팔라듐을 가열하여 팔라듐으로부터 방출되는 기체를 장전자 방출 장치의 tip에 주입한 후

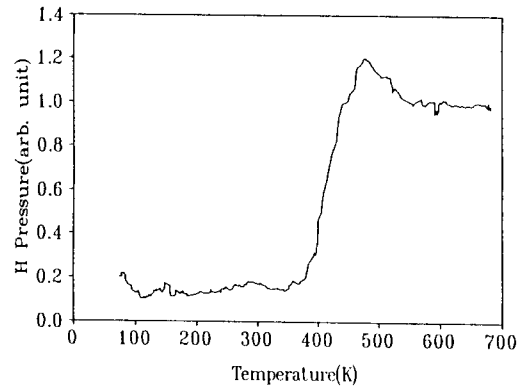


그림 4. 직경이 0.5 mm 길이가 2 cm인 팔라듐 선에 액체 질소 온도에서 수소를 2 L로 흡착시킨 후 팔라듐 선을 가열할 때 방출되는 수소의 진공도의 변화.

field emission image를 관찰하면 사진 1의 (b)와 유사한, 수소를 주입한 후의 상과 같음을 보여주고 있다. 수소나 불활성 기체가 아닌 산소 또는 탄소 등의 흡착 물질은 2500°C 이상의 온도로 flash 또는 산소처리 등의 방법으로 제거되는 반면에 이 불순물은 tip을 약 800 K로 가열하면 없어지고 또 이 불순물에 의한 무늬는 UHV 장치내에서 흡착이 잘되는 사진 1의 (f)와 같은 산소흡착에 의한 무늬와 다른, 수소 흡착에 의한 무늬와 같으므로 수소라고 할 수 있다. 즉 팔라듐에서 방출된 불순물이 수소 외에 다른 것도 있다고 할지라도 무시할 수 있는 정도임을 보여주고 있다. 그림 5는 실온에서 수소를 2 Langmuir로 팔라듐에 흡착시킨 후 팔라듐을 약 800 K로 가열할 때 팔라듐에서 방출된 수소에 의한, 즉 W(310)면의 수소 흡착에 의한 일함수의 변화와 dose를 시간의 함수로 표시한 것이다. 팔라듐을 약 800초 가열하였을 때, W(310)면의 일함수의 변화는 0.5 eV이었고 이때의 dose는 0.2 L에 해당한다. 이 결과는 앞에서 측정된 그림 3의 결과와 잘 일치한다. 실온에서는 팔라듐에 수소가 잘 흡착되지 않으나 앞의 Ni(111)의 결과와 위 결과로 미루어 보아 미량의 수소가 팔라듐의 표면에 흡착되었거나 팔라듐의 내부로 수소가 확산되어 들어간 것으로 생각된다. 이것은 추가의 실험으로 확인해 보아야 정확히 밝혀질 문제이며, 본 실험에서 팔라듐의 수소원으로서의 수명은 측정하여 보지 않았으나 field emission image와 일함수의 변화 등의 결과는 팔라듐의 고순도 수소원으로서의 가능성을 보여주고 있다.

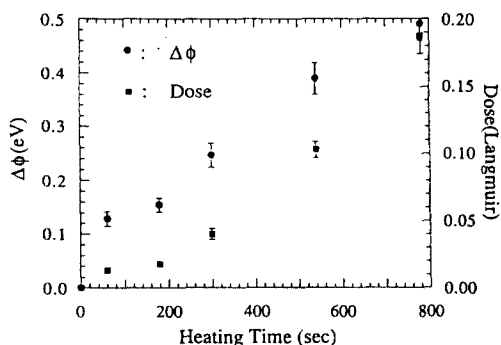


그림 5. 팔라듐 선을 가열할 때 탈착되는 수소에 의한 dose와 W(310)면의 일함수의 변화.

6. 결 론

본 연구의 결과 통상의 방법으로는 시료의 준비가 어려워 연구가 되지 않았던 W(310), W(221) 그리고 일부 연구가 된 W(211)면의 수소 흡착에 의한 일함수의 변화와 thermal desorption 과정에 대하여 장전자 방출 분광법으로 연구를 하였으며 W(211)면에 대하여 다른 연구자에 의하여 수행된 연구 결과를 본 연구 결과와 비교하여 본 결과 두 결과가 비교적 잘 일치하여 장전자 방출 분광법이 high index 결정면의 흡착 연구에 적합함을 알았다.

측정된 일함수의 변화를 수식화하였으며 이 수식들은 다른 흡착에 대한 연구를 할 때 표준식으로 사용될 수 있다.

통상적으로는 TDS를 residual gas analyser를 이용하여 얻으나 이 방법은 고가의 장비를 사용하여야 하고 sample holder 등에서 방출되는 불순물 등의 처리에 유의하여야 하나 장전자 방출법을 TDS에 응용할 경우 위와 같은 단점이 없어서 그 활용도가 크다. 특히 이 분야의 연구에서는 시료의 준비가 어려운 high index면에 대한 실험이 용이하고 지금까지 연구 결과가 발표되지 않은 H/W(310) 그리고 H/W(221)면에 대한 결과를 얻을 수 있었다.

수소를 주입한 팔라듐선을 가열할 때 변화하는 장전자 방출 image의 모양과 텅스텐 결정면의 일함수의 변화량 그리고 측정함내의 수소 진공도를 고려할 때 팔라듐은 수소 흡착 실험의 수소원으로 사용될 수 있음을 알았다.

參考文獻

1. H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* **48**, 4729 (1977).
2. L. D. Schmidt and R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **45**, 1605 (1966).
3. G. A. Haas and R. E. Thomas, *J. Appl. Phys.* **40**, 3919 (1969).
4. M. Prutton, *Surface Physics* 83 (Oxford Univ Press 2nd Ed. New York 1975).
5. S. Gasiorowicz, *Quantum physics*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974), p. 81.
6. R. H. Fowler, L. W. Nordheim, *Proc. Roy. Soc.* **A119**, 173 (1928).
7. L. W. Nordheim, *Proc. Roy. Soc.* **A121**, 626 (1928).
8. W. P. Dyke and W. W. Polan, *Adv. Electron Electron Phys.* **8**, 89 (1956).
9. N. G. Park, *et al.*, *J. Korean Vacuum Society* **1**, 78 (1992).
10. R. Gomer, *Interactions on metal surfaces* (Springer-Verlag, New York, 1975), pp. 102-142.
11. P. A. Redhead, *Vacuum* **12**, 203 (1962).
12. R. Gorte and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **76**, 559 (1978).
13. R. Gomer, *Rev. Sci. Inst.* **24**, 993 (1953).
14. A. Roth, *Vacuum technology*, (North-holland, New York, 1978), p. 3.
15. E. Muller, *J. Appl. Phys.* **26**, 732 (1955).
16. E. A. Daniels, J. C. Lin and R. Gomer, *Surf. Sci.* **204**, 129 (1988).
17. R. R. Rye, B. D. Barford and P. G. Cartier, *J. Chem. Phys.* **59**, 1693 (1973).
18. K. Christmann, O. Schober, G. Ertl and M. Neumann, *J. Chem. Phys.* **60**, 4528 (1974).
19. J. Laupjoulade and K. S. Neil, *J. Chem. Phys.* **57**, 3535 (1972).
20. W. J. M. Rootsart, *et al.*, *J. Catal.* **1**, 416 (1962).
21. K. Christmann, G. Ertl and T. Pignet, *Surf. Sci.* **54**, 365 (1976).
22. P. W. Tamm and L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **54**, 4775 (1971).
23. R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **27**, 1099 (1957).
24. D. S. Choi, C. Uebing and R. Gomer, *Surf. Sci.* **259**, 139 (1991).
25. Ref. 16.