

계단형 텅스텐 결정면의 질소 흡착에 관한 연구: II. W(210) 및 W(310)면

최대선 · 한종훈* · 백선목 · 박노길* · 김용욱* · 황정남*

강원대학교 물리학과, *연세대학교 물리학과
(1996년 6월 24일 접수)

Nitrogen adsorption on the stepped planes of tungsten: II. W(210) and W(310) plane

D. S. Choi, J. H. Han*, S. M. Paik, N. G. Park*,
Y. W. Kim* and C. N. Whang*

Department of Physics, Kangwon National University, Chunchon, Kangwondo 200-701

*Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749

(Received June 24, 1996)

요 약 - 장전자 방출법으로 텅스텐 (210)면 및 (310)면(100)면의 질소 흡착에 의한 일함수의 변화와 heat of desorption을 측정하였으며 Thermal Desorption Spectra(TDS) 결과로부터 adsorption site를 예측하였다. 텅스텐 (210)면 및 (310)면에 에 질소가 흡착될 때 흡착율에 따라 일함수는 증가하다가 각 면에 대하여 흡착을 5 Langmuir 일때 최대 변화량 0.29 eV 및 0.20 eV에서 포화되었다. TDS 결과는 이 면들은 낮은 dose의 영역에서 각각 3개의 흡착 site가 있음을 보였으며 이 흡착 site들 중 α_1 state의 spectrum의 강도는 (210)면에서 보다 (310)면에서 상대적으로 강해짐을 보였다. 또한 (210)와 (310)면의 α_1 과 β_2 state의 흡착 site에 흡착된 질소의 dipole moment의 방향은 이 흡착 site들에 대응되는 (100)면의 α_1 과 β_2 state의 흡착 site에 흡착된 질소의 dipole moment의 방향과 반대 방향으로 측정되었으며 이 현상으로부터 질소의 상대적인 흡착 위치를 예측하였다.

Abstract - The heat of desorption and the work function change induced by nitrogen adsorption on the stepped tungsten surface planes, W(210) and W(310), are measured using the Field Electron Emission Microscope(FEM). The adsorption sites are predicted from the Thermal Desorption Spectra(TDS). The work function change of both W(210) and W(310) planes increase as increasing the nitrogen dose and saturates at the nitrogen dose about 5 Langmuir to 0.29 eV and 0.20 eV respectively. We find three adsorption site on each plane for the low dose range. The TDS result shows that the intensity of α_1 state on W(310) is much stronger than that of α_1 state on W(210), and the direction of nitrogen dipole moment adsorbed on the sites correspond to α_1 and β_2 states on W(210) and W(310) planes are in the opposite direction to that of the e-quivalent states on W(100) plane. From this observation we can predict the relative atomic position in the z-direction (perpendicular direction to the surface) of nitrogen molecules/atoms adsorbed on these sites.

1. 서 론

텅스텐은 융점이 높아서 음극의 재질로 많이 사용되는 중요한 물질이며 음극의 효율을 좌우하는 텅스텐의 흡착 물질에 의한 일함수의 변화 및 흡착 구조에 대해 많은 연구[1-3] 결과가 있었으며 앞으로도 더 많은 연

구 결과가 요구되는 물질 중의 하나이다. 일반적으로 1족 또는 2족 원소가 물질의 표면에 흡착되면 일함수는 감소하고 6족 또는 7족의 원소가 물질의 표면에 흡착되면 일함수가 증가한다고 알려져 있다. 그러나 수소가 텅스텐에 흡착될 경우 1족 원소임에도 불구하고 (110)면에서는 감소하나 다른 면에서는 평균 일함수가 대체로 증가한다[4]. 또한 (210)면의 수소 흡착에 대해

* 현주소: 오리온전자 연구소

서는 low coverage에서는 일함수가 증가하고 high coverage에서는 일함수가 감소한다[5]. 이 현상은 H/W (210)계에 대해서는 적어도 2개의 흡착 site가 존재하고 그중 하나는 일함수를 증가하게 하고 다른 하나는 일함수를 감소하게 한다는 사실을 암시하고 있으며 질소의 경우에는 (110)면에는 흡착되지 않아서 일함수의 변화가 거의 없고 (100)면을 제외하고는 일함수가 모두 증가하는 것으로 알려져 있다[6]. 그리고 일함수의 결과만을 가지고는 위와 같은 물리적 현상을 정량적 그리고 정성적으로 설명하기가 어렵다. 이 일함수의 증가 및 감소는 흡착 물질의 dipole moment의 특성에 따라 좌우되며 따라서 일함수의 변화를 설명하기 위해서는 흡착 site와 각 흡착 site에서의 dipole moment의 특성을 알아야 한다. 한편 기체가 흡착될 때 해리적 흡착을 하는가 또는 비해리적 흡착하는가도 관심의 대상이 되어왔으며 이 분야도 low index plane에 대해서는 많은 연구 결과가 있으나[7, 8] high index plane에 대해서는 연구 결과가 많지않다. Thermal desorption spectroscopy(TDS)는 기체 흡착에 대하여 각 면에 대한 흡착 site의 수 그리고 비 해리적 흡착 또는 해리적 흡착 여부를 알 수 있다. 그러나 이 기존의 TDS방법은 각 흡착 site에 흡착된 원자(또는 분자)에 의한 일함수의 증가 및 감소를 알 수 없다. 그러나 본 연구에서 개발된 Derivative of field emission current(DFEC) TDS [9]는 흡착 해리적 또는 비 해리적 흡착의 여부 뿐만 아니라 각 흡착 site에 의한 일함수의 증가 및 감소도 동시에 알 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 DFEC TDS 법으로 N/W(the zone along (100) to (110)) 계, 그중 (210) 면과 (310) 면을 선택하여 이 면들에 대한 heat of desorption, 일함수의 변화 그리고 흡착 site에 대하여 연구를 하였다.

2. 실험

장전자 방출 분광 장치는 그림 1과 같이 시료인 tip과 스크린 그리고 방출 전자 측정 장치로 이루어져 있다. Tip의 전기장과 방출 전자 전류와의 관계식은 Fowler Nordheim 식[10]으로 알려진 다음 식으로 주어진다.

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \frac{F^2}{\phi} (-6.83 \times 10^7 \phi^{3/2}/F) \quad (1)$$

여기서 J 는 시료로부터 방출되는 전류(A/m²), ϕ 는 시료

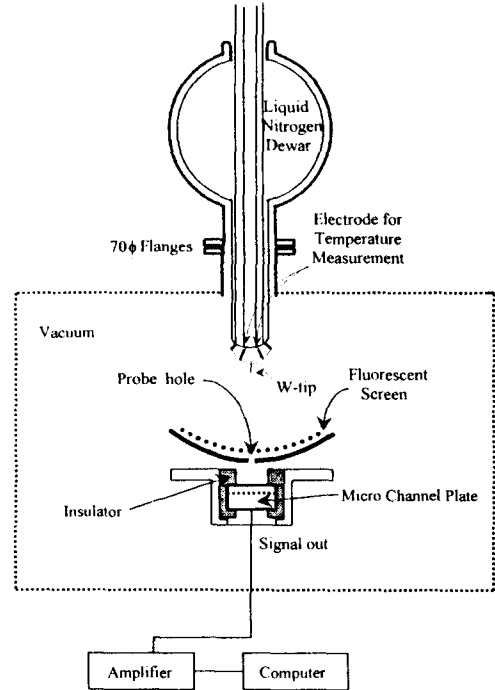


Fig. 1. Block diagram of the Field Emission Microscopy.

의 일함수(eV) F 는 tip에 가해 준 전기장(V/m)이다. 이 식을 온도에 대하여 미분하면 일정한 F 에 대하여 근사적으로 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dI}{IdT} = C \phi^{1/2} \frac{d\phi}{dT} \quad (2)$$

여기서 I 는 전류밀도 J 에 전자가 방출되는 시료의 표면적을 곱한 전류이다.

한편 물질의 표면에 불순물이 흡착되면 그 물질의 일함수가 변하게 된다. 이때 단위 면적당 흡착된 흡착 물질의 수를 Δn , 흡착 물질 한개의 dipole moment를 \vec{P}_0 , 면의 normal unit vector를 $\vec{\xi}$ 라고 하면 일함수의 변화량은 아래와 같이 된다.

$$\Delta\phi = -2\pi\Delta\vec{P} \cdot \vec{\xi} \quad (3)$$

$$\Delta\vec{P} = \vec{P}_0 \Delta n$$

식 (2)와 (3)에서

$$\frac{dI}{IdT} = -2\pi\phi^{1/2} C P_0 \vec{\xi} \frac{dn}{dT} \quad (4)$$

와 같은 식을 얻을 수 있으며 이 식을 온도에 대하여

plot하면 thermal desorption spectrum(TDS)이 된다. 지금까지는 TDS를 residual gas analyser를 이용해 얻었으며 시료도 단결정 덩어리를 사용하였다. 따라서 시료의 표면에서 흡착 물질이 탈착될 때 그 신호는 항상 양의 값을 가진 반면에 윗 식에 의한 방법(derivative of field emission current with respect to temperature: DFEC)은 dipole moment의 방향에 따라 음 또는 양의 값을 가지는 spectrum을 얻을 수 있다.

그림 1은 장전자 방출 장치의 개략도이다. 이 그림의 tip에서 방출된 전자들은 스크린의 중심에 있는 직경 1 mm의 구멍을 통하여 스크린에 부착된 micro-channel plate에 도달하게 된다. 이때 스크린은 외부에 연결된 bellows를 이용하여 전후 좌우로 이동할 수 있게 장치하였다. 시료인 tip은 직경이 0.1 mm인 텅스텐 선을 NaNO_2 용액으로 이용하여 electro-chemical etching 방법을 이용하여 만들었다. 이 방법으로 제작한 tip은 그림 2에의 field emission image에서 보는 바와 같이 끝이 [110] 방향이었으며 SEM을 이용하여 측정한 tip 끝의 곡률 반경은 $\sim 1500\text{\AA}$ 이었다. 일반적으로 closed packed 또는 loosely closed packed 면인 (110), (100), (111) 또는 (211) 면들의 일함수는 텅스텐의 평균 일함수인 4.5 eV보다 커서 이 면들에 대한 상은 다른 면들의 상보다 어둡다. 그림 2와 같이 위와 같은 면에 대한 스크린 위의 위치는 육안으로 관측이 되고 이 면들에 대한 상의 위치를 기준으로 관측의 대상인 면들의 상의 위치를 결정하였다. 육안으로 관측이 되지 않는 (210) 또는 (310) 면과 같은 면들의 위치는 [110] 방향을 기준으로 이 방향과 원하는 면의 방향이 이루는 각도를 계산하여 그 면에 대한 스크린 위의 probe hole의 위치를 결정하였다. 즉 tip의 어떤 면으로부터 방출된 전자들은 스크린의 probe hole을 통하여 microchannel plate에 도달하게 되어 원하는 면에 대한 실험을 할 수 있도록 하였다. 스크린과 tip의 거리가 5 cm이고 tip 끝의 곡률 반경이 ~ 1500 이므로 이 장치의 배율은 약 3.5×10^5 ($5 \text{ cm} / 1500\text{\AA}$)이 되며, 따라서 이 구멍을 통과한 전자들은 tip의 $7.06 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ (스크린 위의 전자가 통과하는 구멍의 넓이/배율)의 상당히 작은 면적으로부터 방출되었다고 할 수 있으므로 이 probe hole을 통과한 전자들은 tip 표면의 단결정 면에서 방출되었다고 할 수 있다.

시료의 cleaning은 시료가 부착된 텅스텐 선을 가열하는 flash 방법을 이용하였다. 시료를 $2000 \sim 2500^\circ\text{C}$ 정도로 가열하면 대부분의 불순물이 탈착 되나 탄소와 같은

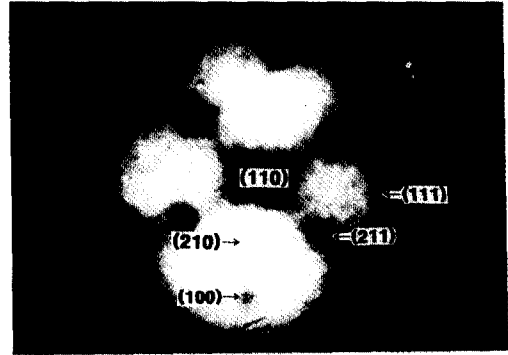


Fig. 2. Field emission image of [110] orientation tip of tungsten (positions of several planes are indicated).

흡착 물질은 이와 같이 높은 온도에서도 탈착 되지 않는다. 이때에는 산소 처리를 하여 쉽게 탄소를 제거할 수 있었다. 즉 산소를 수 Langmuir ($1 \times 10^6 \text{ Torr sec}$)로 시료에 흡착시켜 산소가 시료 표면의 탄소 원자와 결합하여 CO 또는 CO_2 의 기체 상태로 탈착 되는 과정을 거치도록 하여 그림 2와 같은 상[11]을 맺는 clean surface를 만들었다. 일함수의 측정은 식 (1)을 이용하여 $\ln(i/i^0)$ 와 $1/V$ 의 기울기의 비로부터 계산하였다. 즉 이미 일함수가 잘 알려진 (110) 면에 대한 기울기를 구하고 이 기울기와 다른 면들 또는 수소가 흡착된 면에 대한 기울기의 비를 계산하여 미지의 일함수를 측정하였다. 시료의 온도는 tip이 부착된 텅스텐 선의 저항을 측정하여 온도로 환산하여 측정하였다. 측정함의 초기 진공도는 $6 \times 10^{-11} \text{ Torr}$ 이며 액체 질소 온도 (77 K)에서 질소를 dosing하였다. 질소의 dosing은 $1 \times 10^{-9} \text{ Torr}$ 에서 하였다.

3. 결과 및 고찰

불질의 표면에 불순물이 흡착되면 일함수는 식 (3)과 같이 변하게 된다. 즉 일함수의 변화는 흡착 물질의 수 Δn 에 비례한다. 단위 면적당 흡착 site의 수를 N 이라고 하면, 상대 흡착률은 아래와 같이 정의할 수 있다.

$$\begin{aligned} \theta &= \Delta n / N \\ &= \Delta\phi / \Delta\phi_{\max} \end{aligned} \quad (5)$$

그리고 N 을 단위 면적당 흡착 site의 수, n 을 흡착 원자 (또는 분자)의 수 그리고 $c(t)$ 를 sticking coefficient에 관계되는 함수라고 가정하면 단위 시간당 흡착되는 원

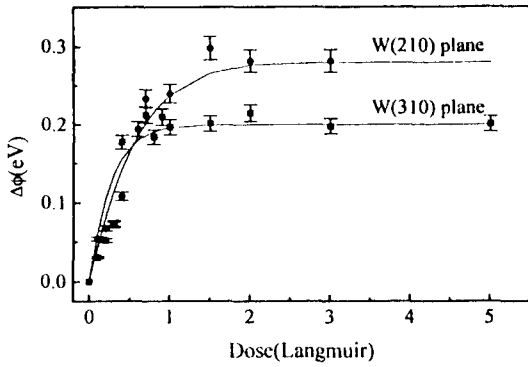


Fig. 3. The work function change of W(210) and W(310) planes induced by nitrogen adsorption.

자의 수는

$$\frac{dn}{dt} = c(t)(N - n) \tag{6}$$

이 된다. $c(t)$ 는 흡착된 원자의 수 n 의 함수로 주어지나 흡착 원자의 수가 흡착 시간의 함수로 주어지므로 위 식에서는 편의상 $c(n)$ 을 $c(t)$ 로 놓았다. 이 식 (5)를 적분하면

$$n = N(1 - \exp(-\int c(t) dt))$$

$$\theta = \frac{n}{N} = 1 - \exp(-\int c(t) dt) \tag{7}$$

이 상대적인 흡착을 θ 는 $1 - \exp(-f(L))$ 의 형태를 가지고 있음을 알 수 있다. 그림 3은 N/W(210)와 N/W(310) 계의 일함수의 변화를 보여주고 있다. 이 결과를 최소자승법으로 fitting하면 아래와 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\Delta\phi_{(210)} = 0.29(1 - \exp(-(1.70L + 0.165L^2 + 0.017L^3 + 0.0084L^4)))eV$$

$$\Delta\phi_{(310)} = 0.20(1 - \exp(-(4.50L + 0.170L^2 + 0.020L^3 + 0.0090L^4)))eV \tag{8}$$

여기서 L 의 단위는 Langmuir이다. 또한 식 (8)에 의하면 식 (5)에서 정의한 상대적인 흡착율은

$$\theta_{(210)} = (1 - \exp(-(1.70L + 0.165L^2 + 0.017L^3 + 0.0084L^4)))$$

$$\theta_{(310)} = (1 - \exp(-(4.50L + 0.170L^2 + 0.020L^3 + 0.0090L^4))) \tag{9}$$

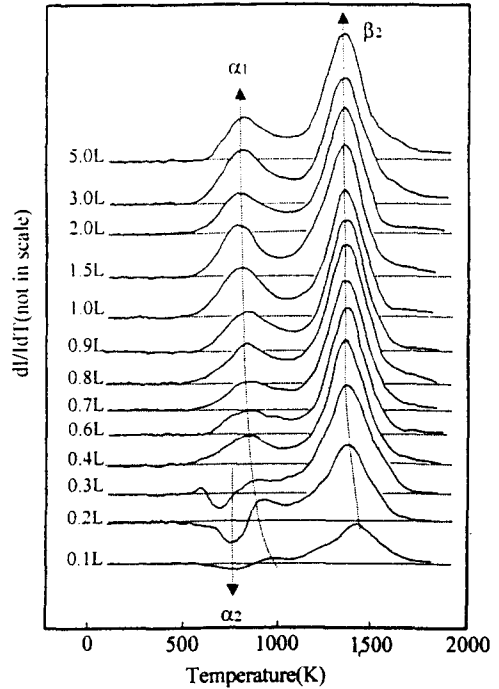


Fig. 4. Thermal desorption spectroscopy of N/W(210) obtained by DFEC method. For a comparison, the same spectrum of W(100) plane at the nitrogen dose 1.0L is plotted in the inset.

이 되어 위 식 (7)과 잘 일치하고 있음을 알 수 있으며 이 결과는 상대적인 흡착을 결정에 사용할 수 있다.

그림 4는 DFEC 방법으로 얻은 N/W(210) 그리고 그림 5는 N/W(310) 계에 대한 TDS이며 그림 4에 삽입한 N/W(100)계에 대해서는 이미 그 결과가 발표되었으나 본 DFEC방법으로 얻은 결과가 다른 방법으로 얻은 결과와 잘 일치하는지 확인하기 위하여 이 계에 대하여 실험을 하고 그 결과를 그림 삽입시켰다. 이 그림은 기존의 residual gas analyser(RGA)를 이용하여 얻은 TDS는 항상 양의 값을 가지는 반면에 앞에서 기술한 바와 같이 이 방법으로 얻은 data는 흡착 물질의 dipole moment의 방향에 따라 양 또는 음의 값을 가지게 됨을 보여주고 있다. 질소가 W(100) 면에 흡착되면 일함수가 감소한다고 알려졌으며 이 그림에 삽입된, 추가 실험 결과인 W(100)면의 질소 탈착 spectrum도 이 사실을 확인하고 있다. 또한 Clavenna와 Schmidt[12]의 결과에 의하면 N/W(100) 계에는 β_1 과 β_2 그리고 γ state가 관측되었는데 본 결과에 의하면 비록 강도는 작지만 γ state는

그 흔적을 볼 수 있었으며 β_2 state는 second order desorption 과정을 보여주는 것으로 Schmidt의 결과와 잘 일치하였다. 그리고 β_1 state는 low dose의 경우인 본 실험 결과에는 관측이 되지 않았으나 Schmidt의 결과와 같이 100 Langmuir 이상의 high dose인 경우에는 관측될 것으로 생각된다. 그리고 본 실험 결과에 의하면 Schmidt의 결과에서는 발견하지 못한 peak들, 즉 α_1 과 α_2 state가 600-800 K에서 발견되었다. Smidth가 이 state들을 발견하지 못한 것은 여러가지 원인이 있을 수 있으나 실험 장비의 분해능이 가장 큰 원인중의 하나로 생각된다. 즉 기존의 RGA방법으로는 미량의 기체가 탈착될 때는 측정이 안될 수 있으나 본 DFEC방법은 배율이 $\sim 10^5$ 정도 되고 신호를 미분하여 data를 얻기 때문에 아주 작은 신호도 측정이 되기 때문이라고 할 수 있다.

기체가 물질 표면에 흡착될 때는 해리적 흡착을 할 수 있고 비해리적 흡착도 할 수 있다. 각 흡착 과정에 대한 관계 식은 아래와 같이 주어진다[13].

$$\frac{E_1}{RT_p^2} = \frac{v_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_p}\right) \quad (9)$$

$$\frac{E_2}{RT_p^2} = \frac{\theta v_2}{\beta} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_p}\right) \quad (10)$$

여기서 E 는 heat of desorption, θ 는 pre-exponential factor, T_p 는 최대 탈착 온도, R 은 기체 상수, θ 흡착을 β 는 온도 상수를 그리고 첨자 1 과 2는 first(비해리적)와 second(해리적) order desorption 과정을 뜻한다. 이 식들에서 알 수 있듯이 비해리적 흡착을 할 때는 최대 탈착 온도가 흡착율에 무관하고 해리적 흡착을 할 때는 흡착율의 함수로 주어진다. 그림 4와 5에서와 같이 W(210)면 및 W(310)면의 질소 흡착에 대해서는 각각 모두 3개의 peak가 관측되었다. 이 peak들 중 β_2 state는 분명히 흡착율에 따라 최대 탈착 온도가 변하고 있음을 보여주고 있으므로 second order 즉 해리적 흡착에 의한 state임을 알 수 있으며 α_1 과 β_2 peak의 방향이 양의 방향이므로 이 state들에 질소가 흡착되면 일함수가 증가됨을 알 수 있다. 그리고 α_2 peak의 방향이 아래 방향이므로 이 state에 질소가 흡착되면 일함수가 감소됨을 알 수 있다. 또한 일함수의 증가, 감소와 탈착 온도를 보면 N/W(210) 및 N/W(310) 계의 α_1 peak와 α_2 peak는 유사한 흡착 site에 의한 결과임을 알 수 있다. N/W(210) 계에 대해서는 흡착율이 증가됨에 따라 α_1 peak와 α_2

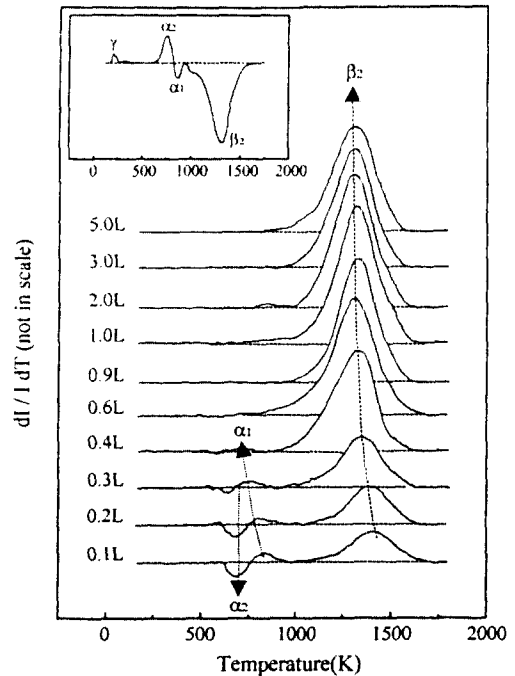


Fig. 5. Thermal desorption spectroscopy of N/W(310) obtained by DFEC method.

peak들이 사라진 것이 관측되었으며, 한편 N/W(310) 계에서도 N/W(210)계의 결과와 같은 state들이 발견되었으나 특이한 점은 이 계에서는 α_1 peak와 α_2 peak들이 모두 사라지지 않고 α_1 peak는 second order desorption 과정을 만족하며 dose를 증가시키기에 따라 peak가 커지다가 포화되는 것이다. 이 현상은, N/W(210) 계에 있어서는 α_1 state가 second order desorption 그리고 α_2 state가 first order desorption 과정을 만족하여 흡착율이 증가함에 따라 α_1 peak의 최대 탈착 온도가 편향되고 최종적으로는 α_2 의 최대 탈착 온도와 아주 근접한 최대 탈착 온도를 가지게 됨으로서 두 peak가 서로 중첩되어 사라지기 때문이라고 수 있으며, N/W(310) 계에 있어서는 α_1 peak를 유발하는 dipole moment의 크기가 α_2 peak를 유발하는 dipole moment의 크기보다 크므로 두 peak가 중첩되어도 α_1 peak가 없어지지 않고 남아 있는 것으로 생각된다. 한편 Adams와 Germer[14]의 결과에 의하면 N/W(100), N/W(210) 그리고 N/W(310) 계의 LEED 결과로 각각 $c(2 \times 2)$, $p(2 \times 1)$ 및 $c(2 \times 2)$ 구조가 관측되었으며 결과로부터 그림 6과 같은 흡착 site가 있음을 밝혔다. 특이한 점은 질소는 (210) 또는 (310)면의 step 면

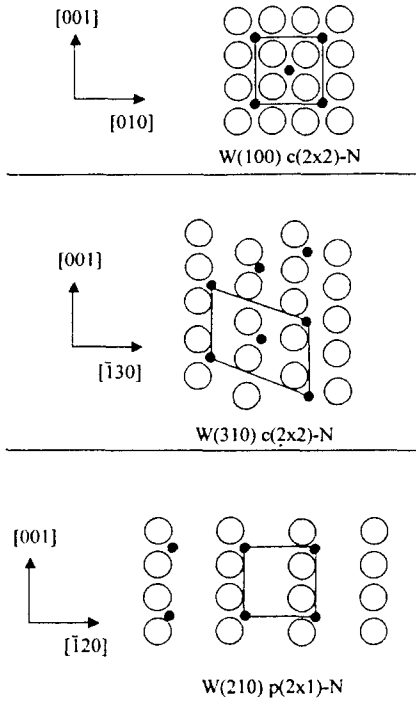


Fig. 6. Adsorption sites of nitrogen on the W(100), W(210) and W(310) planes corresponding to 2 state, from ref[14].

인 (100) 면에 흡착되며 (110) terrace에는 흡착되지 않는 것이다. 본 실험 결과인 N/W(210)와 N/W(310)의 두 계 모두에서 공통된 주 state가 β_2 state 이므로 이 state가 위 LEED결과를 유발한 흡착 site에 대응된다고 할 수 있다. 따라서 α_1 peak와 α_2 peak는 흡착량이 너무 작아서 LEED결과에는 나타나지 않는 다른 흡착 site에 의한 peak들이라고 할 수 있다. Adams와 Germer[14]는 질소 흡착에 의한 W(100) 면과 W(110)면 사이의 영역 ((100), (610), (310), (210) 그리고 (110) 면)의 일함수의 변화에 대하여 흡착 site의 위치로 잘 설명하고 있다. 즉, 이 면들은 모두 (110) terrace와 (100) step으로 이루어져 있으나 (100) 면과 (610) 면에 질소가 흡착되면 일함수가 감소하고 (110)면에는 질소가 흡착되지 않고 (310)면과 (210)면에는 질소가 흡착되면 일함수가 증가하는데 이 현상에 대하여 그들은 각 면에 대한 기학적 표면을 설정하고 같은 (100) terrace면에 질소가 흡착되어도 흡착된 질소의 위치가 그 기학적 표면 위인 경우에는 일함수가 감소하고 아래인 경우에는 일함수가

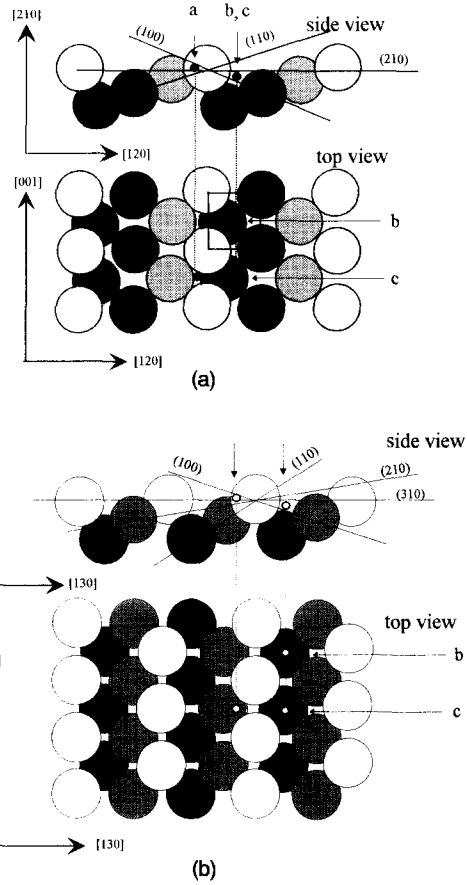


Fig. 7. Adsorption sites of nitrogen on W(210) and W(310) planes corresponding to 1 and 2 and 2 states.

증가한다고 설명하였으며, 이 이론을 본 실험 결과에 적용하면 그림 7과 같은 흡착 site를 설정할 수 있다. 즉 그림에서 a site는 (100) 면에서는 표면 아래에 위치하고 (310)나 (210) 면에서는 표면 위에 위치하게 된다. 따라서 a site는 (100) 면에서는 일함수를 감소하게 하고 (210) 및 (310) 면에서는 일함수를 증가하게 한다. 이러한 일함수의 증가 또는 감소의 특징을 보이는 state는 β_2 peak와 α_1 peak가 있는데 β_2 peak는 LEED 결과에 의하여 b site에 대응되는 것으로 밝혀 졌으므로 α_1 peak가 a site에 대응됨을 알 수 있다. 다음으로 α_2 peak는 (100) 면에서는 일함수의 감소 그리고 (210) 및 (310) 면에서는 일함수가 증가하는 데 이러한 특징을 보이는 site로는 b 또는 c site가 있는데 b site는 β_2 peak에 대응되므로 c site가 α_2 peak에 대응됨을 알 수 있다. 또한 (210) 면의 α_1 peak는 α_2 peak와 중첩되어 없어지는 반

면에 (310) 면의 α_1 peak는 α_2 peak와 중첩되어 없어지지 않는다. 이 현상은 흡착 site의 위치가 인접한 원자의 위치에 따라 바뀌어서 나타나는 현상이라고 할 수 있다. 즉 인접한 원자의 영향으로 (310)면의 α_1 peak를 유발하는 c site의 위치가 (210)면의 α_1 peak를 유발하는 c site의 위치보다 기하학적인 면으로부터 더 깊은 곳에 존재하거나 (310)면의 α_1 peak를 유발하는 a site가 (210)면에서의 a site보다 기하학적인 표면에 더 근접하여 존재하여 (310) 면에서의 α_1 peak를 유발하는 dipole moment가 α_2 peak를 유발하는 dipole moment보다 상대적으로 더 커진다는 것을 암시하고 있다.

Heat of desorption은 식 (9) 와 (10)으로부터 계산하였다. 즉 최대 탈착 온도가 흡착율에 따라 변하는 second order desorption 과정에 대해서는 식 (10) 그리고 최대 탈착 온도가 흡착율과 무관한 first order desorption 과정에 대해서는 식 (9)를 적용해 계산한 heat of desorption은 $N/W(210)$ 면의 β_2 state에 대하여 65.8 ± 1.0 kcal/mole 그리고 α_2 state에 대하여 38 ± 1.0 kcal/mole 이고 $N/W(310)$ 면의 β_2 state에 대하여 67.2 ± 2.0 kcal/mole 그리고 α_1 state의 heat of desorption은 45.0 ± 2.0 kcal/mole, α_2 state에 대하여 49.0 ± 2.0 kcal/mole이다. First order desorption 과정에서 pre-exponential factor ν_1 은 $\sim 10^{13}$ /sec로 가정하였다 [15-19]. Schmidt[8]의 $N/W(100)$ 결과에 의하면 β_2 state의 heat of desorption은 73.5 kcal/mol 인 데 흡착 site는 같아도 대상 면이 다르므로 이러한 차이를 보이는 것은 당연하다고 할 수 있다. 그리고 $N/W(210)$ 계의 α_1 state의 heat of desorption은 본 실험 결과로 계산하기에는 그 오차의 범위가 너무 커서 본 연구에서는 state가 존재한다는 사실만 알 수 있다. 이상과 같이 본 연구에서는 기존의 LEED 결과를 참고로 하고 본 실험 결과를 이용하여 흡착 site 및 heat of desorption 그리고 일함수의 변화에 대하여 설명하였다. 이 결과는 이론적으로 뒷받침이 되면 더욱 신뢰할 수 있으나 이론적인 흡착 site의 계산은 본 연구의 범위를 벗어나므로 본 연구에서는 실험 결과에 의한 위와 같은 모형만 제시한다.

4. 결 론

일반적으로 W(100)면에는 3 개의 흡착 site가 있다고 알려져 있으나 본 연구 결과는 high dose에서 관측되는 β_2 state를 제외하고도 모두 4 개의 흡착 site(γ , α_1 , α_2 , β_2)가 있음을 보였으며 W(100)면의 step과 W(110)면의

terrace로 이루어진 W(210) 및 W(310) 면에 대해서도 state는 관측되지 않았으나 high dose에서 관측되는 β_1 state를 제외하고도 모두 3 개의 state (α_1 , α_2 , β_2)가 있음을 보였다. 그리고 W(110) 면에는 질소가 잘 흡착되지 않으며 따라서 이 면은 질소 흡착에 의한 일함수의 변화가 거의 없으며 반면에 W(100)면은 질소 흡착에 의하여 일함수가 감소한다고 알려져 있다. 따라서 W(110)면의 terrace와 W(100) 면의 step으로 이루어진 텅스텐 (210) 또는 (310)면에 질소가 흡착될 때, terrace와 step에 의한 효과를 고려하여 일함수가 감소할 것으로 예상되었으나, 흡착율에 따라 일함수가 증가하는 것으로 추정되었다. 이 결과로 같은 W(100) 면이라고 할지라도 W(210)면 또는 W(310) 면의 step을 형성하는 W(100) 면에 흡착된 질소의 dipole moment는 인접한 terrace인 W(110) 면의 효과에 의하여 바뀌게 됨을 알 수 있었다. 같은 원인으로 W(310) 면의 1 peak는 W(210)면의 α_1 peak보다 그 강도가 상대적으로 커짐을 보였다.

감사의 글

본 연구는 교육부 지원(BSRI-95-2402), 한국과학재단 지원 핵심 전문 연구(KOSEF 941-0200-009-1)의 일부 및 Science Research Center of Excellent Program(1995)의 일부에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. A. Gorodetskii and A. A. Yas'ko, Sov. Phys. Solid state, **14**, 636 (1972).
2. E. Bauer, H. Poppa and G. Todd, Thin Solid Films, **28**, 19 (1975).
3. B. J. Hopkins and G. D. Watts, Surf. Sci. **47**, 195 (1975).
4. B. D. Barford and R. R. Ray, J. Chem. Phys. **60**, 1046 (1974).
5. N. G. Park, et al., J. Korean Vac. Soc. **1**, 78 (1992).
6. M. Prutton, *Surface Physics*, (Oxford Univ. press, London, 1975), p. 85.
7. H. B. Michaelson, J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977).
8. L. D. Schmidt and R. Gomer, J. Chem Phys. **45**, 1605 (1966).
9. D. S. Choi, J. H. Han, N. G. Park, K. S. Kim and C. N. Whang, Rev. Sci. Inst. **67**, 2573 (1996).
10. R. H. Fowler and L. W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. **A119**, 173 (1928).

11. P. 84 in ref. [6].
12. L. R. Clavenna and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **22**, 365 (1970).
13. G. A. Smorjai, *Chemistry in two dimensions: surface*, (Cornell Univ. Press, Ithaca and London, 1981). P. 78.
14. D. L. Adams and L. H. Germer, *Surf. Sci.* **27**, 21 (1971).
15. R. Gorte and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **76**, 559 (1978).
16. P. W. Tamm and L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **54**, 4775 (1971).
17. P. W. Tamm, and L. D. Smith, *J. Chem. Phys.* **51**, 5352 (1969).
18. D. P. Woodruff and T. A. Delchar, *Modern techniques of surface science*, (Cambridge Univ. London, 1986). P. 278.
19. Edited by R. Vanselow and R. Howe, *Chemistry and Physics of Solid Surface IV*, (Springer-Verlag, New York, 1982). P. 391.