Heterogeneous 표면 흡착등온식의 형식화

김 철 호 황보 승
호남대학교 전기전자전파공학부, 광주 506-714

Formalization of Adsorption Isotherm for Heterogeneous Surface

Cheol Ho KIM and Seung HWANGBO
Faculty of Electrical, Electronic and Radio-wave Engineering, Honam Univ. Kwangju 506-714

Abstract - 흡착열공간분포를 외형적으로 포함하는 Heterogeneous 표면상의 흡착등온식을 형식화한다. 그리고 흡착열공간분포는 위치에 대한 주기함수로서 주어지는 것임을 논한다. 본 논문에서 얻어진 결과를 재료의 박막형성 문제에 결부시켜 논의한다.

1. 서 론

고체표면에 기체분자가 흡착하는 경우, 고체표면과 흡착 기체분자간의 상호작용의 크기에 따라서 물리흡착(physical adsorption)과 화학흡착(chemical adsorption)으로 나누어 진다. 물리흡착은 고체표면-흡착기체분자간의 Van der Waals력과 같은 약한 상호작용에 의해 일어나는것이고, 화학흡착은 흡착분자와 표면간의 전자 이동을 동반하는 강한 화학결합력에 의한 것이다[1-3].

단분자층 흡착이론인 Langmuir이론은 표면상의 흡착점(adsorption site)의 흡착열은 모두 같고(homogeneous 표면) 각 흡착점은 1개의 분자까지만 수용할 수 있으며 그리고 흡착분자간의 상호작용은 무시한다는 가정을 전제로 하고 있다[4,5]. Langmuir의 흡착이론은 너무 단순한 모형에 근거하고 있기 때문에 실험과 맞지 않는 경우도 많다. 다양한 모습으로 나타나는 흡착현상의 메카니즘을 이해하기 위해 Langmuir이론에 대한 여러 각도에서의 수정, 보완이 지금까지도 계속 이루어져 오고 있다[6-12]. 예를들어, 표면 흡착점들의 흡착열이 서로 동등한 것이 아니라 강하게 기체입자를 끌어당기는(즉 흡착열이 큰)것으로부터 약하게 끌어당기는 것까지 여러 가지 종류의 흡착점으로 구성(Heterogeneous 표면)되어 있다고 보는 관점도 그 하나이다. 고체 표면에는 벌크 혹은 표면을 구성하는 입자들간의 상호작용에 의해 퍼텐셜우물이 일정 간격으로 존재하게 되며, 우물의 깊이는 일반적으로 표면상에서의 위치에 따라 달라진다. 흡착점은 표면상에서 퍼텐셜우물(potential well)이 패어져 있는 지점에 형성되며, 퍼텐셜우물의 깊이가 그 흡착점의 흡착열을 결정하게 된다. 따라서 흡착점의 흡착열은 흡착점의 위치함수로도 나타낼 수 있게된다. 그러나 이러한 Heterogeneous 표면에 대한 지금까지의 흡착이론에서, 흡착열의 공간분포와 흡착량간의 관계에 대해서는 논의된 바는 없다[13-17].

흡착열 공간분포는 표면입자들의 화학적조성 및 구조에 이해 결정되는 양이다. 그러므로 흡착열 공간분포와 흡착량간의 관계는 최근 주목받고 있는 Nano 표면구조와 흡착량간의 관계를 유추하는 중요한 단서가 된다.이러한 점에 입각하여 본 논문의 주 목적은 흡착열 공간분포함수를 외형적으로(explicitly) 포함하는 흡착등온식을 형식화(formalization)하는 문제를 거론하는 데에 있다.

2. 본 론

2.1 Heterogeneous표면 흡착등온식의 형식화

편의상 표면을 1차원 공간으로 간주한다. 표면상의 위치는 위치 x로 나타내기로 한다. 그리고 위치 x에서의 흡착점수밀도를 $n(x)$, 흡착분자수밀도를 $N(x)$로 표시키로 한다. 그러면, 위치 x와 $x+dx$ 사이의 미소구간에서의 피복율을 뜻하는 피복율밀도 $\Theta(x;dx)$는

$$\Theta(x;dx)=\frac{N(x)dx}{n(x)dx} \tag{1}$$

로 된다. 이로부터 표면 전체의 피복율 θ는

$$\theta=\frac{N}{n}=\frac{\int\Theta(x;dx)\ n(x)dx}{\int n(x)dx} \tag{2}$$

와 같이 쓸 수 있다. 여기서 n은 표면인 단층흡착층(mono-layer) 전체의 흡착점수, N은 표면 전체의 흡착분자수이다. 표면 전체로서는 Heterogeneous라 할지라도, 근접 흡착점간의 흡착열 변화는 연속적일 것이므로, 미소 표면적내의 표면은 Homogeneous로 취급할 수 있다. 이러한 이유에서 미소 표면적내에서는 Langmuir흡착등온식이 성립한다고 근사할 수 있다. 그러면 heterogeneous한 표면 전체의 피복율을 나타내는 흡착등온식은

$$\theta=\frac{p\int\frac{n(x)}{p+p_1\exp(-Q(x)/kT)}dx}{\int n(x)dx} \tag{3}$$

와 같이 형식화된다. 여기서 $Q(x)$는 흡착열 공간분포함수이다.

2.2 흡착열공간분포의 주기성

표면을 구성하는 원자 혹은 분자는, 단위포(unit cell)를 기준 사이클로하는 주기적인 배열을 하고 있다. 결국 주로 표면구성입자들로 부터의 상호작용에 의해 결정되는 표면상 퍼텐셜에너지 혹은 표면상 흡착열도 단위포를 기준 사이클로하여 주기적일 것으로 추정할 수 있다. 이런 점을 고려하면 흡착열공간분포는 다음과 같은 주기함수 형태로 줄 수 있다.

$$Q(x)=f(x+L) \tag{4}$$

여기서 L은 단위포의 길이이다.

3. 결 론

이상에서 흡착열공간분포를 외형적으로 포함하는 Heterogeneous 표면상의 흡착등온식을 형식화하였다. 그리고 흡착열공간분포는 위치에 대한 주기함수로서 주어지는 것임을 알 수 있었다. 앞으로의 과제로서, 여러 재료에 대해 그 재료의 표면구조에 기초한 정량적인 흡착열공간분포함수를 구하여야 하며, 이를 이용하여 식(3)을 계산해 보아야 할 것이다. 그러므로서 궁극적으로는 표면구조와 피복율간의 관계도 이론적으로 정립될 수 있을 것이다. 예를들어, 반도체재료에서 피막형성문제는

중요한 의미를 갖는다. 어떤 재료의 웨하(wafer)가 원하는 모양, 정도의 피막형성에 적당한지를 그 표면구조로부터 예측한다든지 하는 문제도 본 연구와 관련하여 금후 구체화시켜 나갈 수 있는 분야라 사료된다.

[참 고 문 헌]

[1] A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces(John Wiley & Sons, New York, 1976)
[2] S. Ross and J. P. Oliver, On Physical Adsorption(John Wiley & Sons, New York, 1964)
[3] J. H. de Boer, The Dynamical Character of Adsorption(Oxford Univ. London, 1968).
[4] I.Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918)
[5] R. Kubo, Statistical Mechanics(North-Holland, Amsterdam, 1964) p.92.
[6] A. Zangwill, Physics at Surfaces(Cambridge Univ. 1988).
[7] C.H.Kim and M.Fujinohara, J. Korean Phys. Soc. **25**, 415 (1992)
[8] M.Fujinohara and C.H.Kim, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 4381 (1992)
[9] C.H.Kim, New Physics(Korean Physical Society) **36**, 589 (1996)
[10] C.H.Kim, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 2154 (1992)
[11] C.H.Kim, J. Korean Association of Crystal Growth, Vol. 8, No. 3, 474 (1998)
[12] C.H.Kim, J. Korean Association of Crystal Growth, Vol. 7, No. 4, 573 (1997)
[13] L. B. Harris, Surf. Sci. **15**, 182 (1969)
[14] D. N. Misra, J. Chem. Phys. **52**, 5499 (1970)
[15] G. F. Cerofolini, Surf. Sci. **24**, 391 (1971)
[16] R. H. V. Dongen, Surf. Sci. **39**, 341 (1973)
[17] M. Jaroniec and W. Rudzinski, Surf. Sci. **52**, 641(1975)