

< 연구논문 >

Stepped 텅스텐 결정면의 수소 흡착에 관한 연구 : I. (210)면

최대선 · 한종훈 · 백선목 · 박노길* · 김기석* · 황정남*

강원대학교 물리학과
*연세대학교 물리학과
(1995년 5월 15일 접수)

Hydrogen Adsorption on the Stepped Planes of Tungsten : I. (210) Plane

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

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

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

(Received May 5, 1995)

요 약—본 연구에서는 새로운 장전자 방출법(DOFEC법)으로 W(210)면의 수소 흡착에 의한 일함수의 변화, heat of desorption에 대하여 연구하였다. 텅스텐 (210)면에 수소가 흡착될 때 흡착율에 따라 일함수가 증가하다가 다시 감소하는데 이것은 수소가 처음에는 (210)면의 step((100)면)에 흡착되고 dose를 증가시키면 따라 terrace((110)면)에 흡착되기 때문임을 알았다. 즉, terrace보다 step의 sticking coefficient가 더 크며 zero coverage에서의 그 비는 2.57이며 이는 타 연구 결과와 잘 일치한다. (210)면의 step과 terrace의 수소 흡착에 대한 일함수의 정량적인 변화량 그리고 수소 dose량에 대한 각각의 면에 대한 상대적인 흡착율을 얻었으며, 이 결과는 독립된 (110)면 또는 (100)면의 결과와 잘 일치됨을 알았다. 또한 이 결과는 흡착 실험에 있어서 dose량을 흡착률로 환산하는데 사용될 수 있다. 텅스텐 (210)면에는 4개의 흡착 site가 존재하며 이 site들 중 β_2 과 β_1 state는 second order 탈착 과정을 따르며 β_3 과 β_4 state는 first order 탈착과정을 따른다. 따라서 텅스텐 (210)면에는 수소가 해리적 흡착을 할과 동시에 비해리적 흡착도 함을 알았으며 (210)면의 각 흡착 site를 이에 대응되는 (100)면과 (110)면의 흡착 site와 비교 검토하였다.

Abstract—By means of a new analysing method (DOFEC) of field emission microscopy, the heat of desorption and work function change of W(210) plane induced by hydrogen adsorption have been measured. For the (210) plane which is composed of (110) plane of terrace and (100) plane of steps, the work function change increases with increasing hydrogen dose and after passing through a maximum, decreases and becomes saturated. This result implies that the hydrogen adsorbs initially on the steps and then on the terraces with increasing the dose. Thus the sticking coefficient of hydrogen on the step is greater than that on the terrace. An estimated ratio of the sticking coefficient between the step and the terrace is 2.57. This value agrees well with other results obtained with separated single crystal planes. We determined the relative coverage of hydrogen adsorbed on the W(210) plane by measuring the work function change. We find that there are four adsorption sites for hydrogen adsorption on the W(210) plane. The β_1 and β_3 states obey the first-order adsorption kinetics and β_2 and β_4 states obey the second-order kinetics. Thus we conclude that hydrogen adsorbs on the W(210) plane dissociatively as well as non-dissociatively. Finally we discuss adsorption sites by conferring the heat of desorption and work function change with existing results.

1. 서 론

물질 표면의 기체 흡착에 대하여서는 오래전부터

물리화학적 관심의 대상이 되어왔으며 이 분야에 대하여 이론[1, 2] 뿐만 아니라 실험적으로도 최근에 많이 연구[3-8]되고 있다.

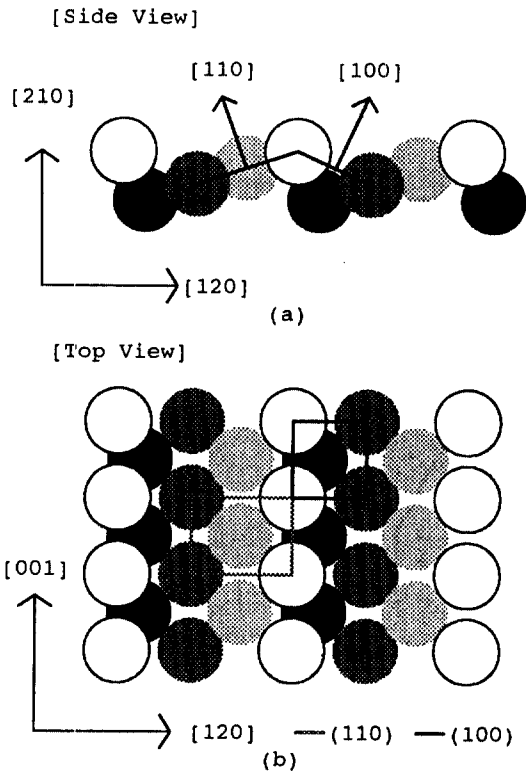


그림 1. W(210)면의 기하학적 구조.

텅스텐은 음극의 재질에 많이 사용하는 중요한 물질로 그 일함수에 대하여 많이 연구되었으며 불순물의 흡착 또는 탈착에 대하여서도 많이 연구되었다. 그러나 (100) 또는 (110)면과 같은 low Miller index 면에 대하여서는 많은 연구 결과가 있으나[9, 10] step을 가진 high Miller index 면에 대해서는 발표된 연구 결과 [11]가 매우 적다. 따라서 high Miller index 면에 대한 연구 결과는 매우 흥미있는 영역이며 이러한 연구가 완료되어야 흡착에 대한 현상을 포괄적으로 설명할 수 있을 것이다.

같은 물질 표면에 같은 기체가 흡착되어도 그 물질의 면에 따라 표면의 물리화학적 현상의 변화는 다르게 나타난다. 예로서 수소가 텅스텐 (110)면에 흡착되면 일함수가 감소되고 (100)면에 흡착되면 일함수가 증가되는 것으로 알려져 있다[12]. 따라서 본 연구에서는 (210), (310) 또는 (410)면과 같이 (110)면(terrace)과 (100)면(step)으로 이루어진 면들에 대하여 연구하고자 하며 이러한 면들 중 우선 그림 1과 같이 표면이

(110)면과 (100)면으로 이루어져 있으며 표면 구조가 $1(110) \times 1(100)$ 인 (210)면에 대하여 연구를 하였다.

장전자 방출 분광법(field electron emission microscopy : FEM)은 한개의 시료로 모든 결정면에 대한 실험을 동시에 할 수 있고 시료의 cleaning이 용이하며 신호를 받는 시료의 면적이 작아서 defect 등이 없는 완전한 시료에 대한 연구를 할 수 있어서 물질의 표면에 대한 연구에 아주 적합하여 일함수에 대한 연구 뿐만 아니라 표면 확산 그리고 desorption에 대한 연구도 할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 장점을 활용하여 장전자 방출 분광법으로 텅스텐 (210)면에 대하여 heat of desorption을 일함수와 연관지어 다른 연구자의 (110) 그리고 (100)면에 대한 결과와 비교 검토하며 heat of desorption과 흡착 site 등을 연구하였다.

2. 실험

장전자 방출 분광 장치는 그림 2와 같이 시료인 tip과 스크린 그리고 방출 전자 측정 장치로 이루어져 있다. Tip의 전기장과 방출 전자 전류와의 관계식은 Fowler Nordheim 식[13]으로 알려진 다음 식으로 주어진다.

$$\ln\left(\frac{I}{F^2}\right) = \ln b - 6.38 \times 10^7 \phi^{3/2} / F \quad (1)$$

여기서 I 는 시료로부터 방출되는 전류, ϕ 는 시료의 일함수 F 는 tip에 가해진 전기장 그리고 b 는 상수이다. Tip에서 방출된 전자들은 스크린의 중심에 있는 직경 1 mm의 구멍을 통하여 스크린에 부착된 microchannel 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 끝이 [110] 방향이었으며 SEM을 이용하여 측정된 tip 끝의 곡률 반경은 1500 Å이었다. 그림 3의 a는 제작된 tip의 field emission image이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 closed packed 또는 loosely closed packed 면인 (110), (100), (111) 또는 (211)면들 일함수 [8]는 텅스텐의 평균 일함수인 4.5 eV[9]보다 커서 다른 면들에 대해서 어두운 상을 맺는다. 위와 같은

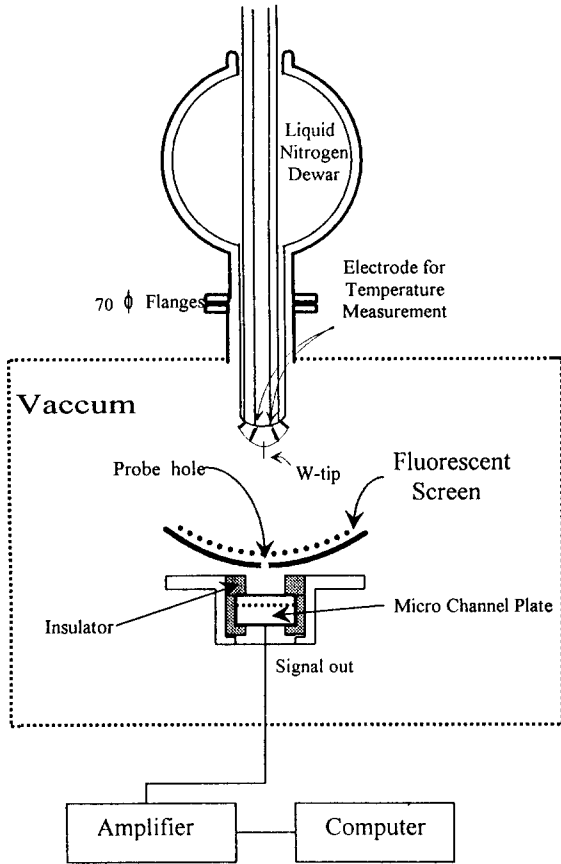


그림 2. Field electron emission microscopy 장치의 개략도.

면에 대한 스크린 위의 위치는 육안으로 관측이 되고 이 면들에 대한 상의 위치를 기준으로 그림 3의 b와 같이 관심의 대상인 면들의 상의 위치를 결정하였다. 육안으로 관측이 되지 않는 (210)면과 같은 면들의 위치는 [110] 방향을 기준으로 이 방향과 원하는 면의 방향이 이루는 각도를 계산하여 그 면에 대한 스크린 위의 위치를 결정하였다. 그리고 실험을 하고자 하는 면의 상을 스크린을 이동시켜 스크린의 중심에 있는 구멍(probe hole)의 위치에 고정시키고 실험을 하였다. 즉 tip의 어떤 면으로부터 방출된 전자들은 스크린의 probe hole을 통하여 microchannel plate에 도달하게 된다. 스크린과 tip의 거리가 5 cm이므로 이 장치의 배율은 3.5×10^5 이 되며 이 구멍을 통과한 전자들은 tip의 $7.06 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 의 면적으로부터 방출되었다고 할 수 있다.

측정함의 초기 진공도는 6×10^{-11} torr이며 액체 질

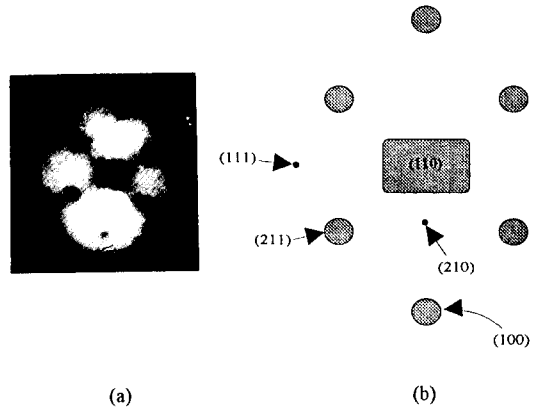


그림 3. 제작된 tip에 의한 (a) image와 (b) 각 결정면에 대한 위치.

소 온도(77 K)에서 수소를 dosing하였다. 수소를 dosing할 때의 진공도는 1×10^{-10} torr이었다.

시료의 cleaning은 용점이 낮은 시료에 대해서는 field desorption 방법이 많이 사용되나 본 연구에서는 시료의 용점이 높으므로 시료가 부착된 텅스텐 선을 가열하는 flash 방법을 이용하였다. 시료를 2000 °C 정도로 가열하면 대부분의 불순물이 탈착되나 탄소와 같은 흡착 물질은 이와 같이 높은 온도에서도 탈착되지 않는다. 이때에는 산소 처리를 하여 쉽게 탄소를 제거할 수 있었다. 즉 산소를 수 Langmuir로 시료에 dosing시켜 산소가 시료 표면의 탄소 원자와 결합하여 CO 또는 CO₂의 기체 상태로 탈착되는 과정을 거치도록 하여 clean surface를 만들었다. 일함수의 측정은 식 (1)을 이용하여 $\ln(i/V^2)$ 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. 통상적으로 TDS는 측정함내의 진공도의 변화를 측정하여 얻는다. 그러나 본 실험에서는 관심의 대상인 면으로부터 방출되는 전자 전류의 변화를 측정하여 TDS와 같은 정보를 가지고 있는 spectrum을 얻었으며 이 원리는 다음 장에 설명하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착물과 일함수

물질의 표면에 불순물이 흡착되면 일함수는 아래의

식과 같이 변한다.

$$\begin{aligned} \Delta\Phi &= \int \frac{\vec{r} \cdot \Delta\vec{P}}{r^3} da \\ &= 2\pi \Delta P \\ \Delta\vec{P} &= \vec{P}_0 N \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 ΔP 는 흡착 물질에 의한 단위 면적당 dipole moment, P_0 는 흡착 물질 한개의 dipole moment 그리고 N 은 단위 면적당 흡착된 흡착 물질의 수이다. 최대 일함수의 변화를 $\Delta\phi_{max} = 2\pi\Delta P_{max}$, ($\Delta P_{max} = P_0 N_0$)라고 하면 상대 흡착율은 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\begin{aligned} \theta &= N / N_0 \\ &= \Delta\phi / \Delta\phi_{max} \end{aligned} \quad (3)$$

그림 4는 W(210)면에 수소가 흡착될 때 일함수의 변화량을 보여주고 있다. 이 그림에서 보는 바와 같이 초기에는 일함수가 증가하다가 흡착율을 증가시키면 다시 감소하다가 일정한 값으로 접근함을 알 수 있다. 이 실험 data를 fitting한 결과는 아래와 같은 식으로 주어진다.

$$\Delta\phi = 0.82(1 - \exp(-0.94L)) - 0.62(1 - \exp(-0.43L)) \quad (4)$$

여기서 L 의 단위는 Langmuir(1×10^{-6} torr·sec)이다. 그림 1에서 보는 바와 같이 W(210)면은 (110)면과 (100)면으로 이루어져 있으며 수소가 (110)면에 흡착되면 일함수가 감소하고 (100)면에 흡착되면 일함수가 증가하며 그 최대 감소 증가량은 각각 -0.55 eV와 0.95 eV로 알려져 있으며 그 변화의 추세도 본 연구 결과와 잘 일치하고 있다[16]. 따라서 식 (4)의 우변의 첫번째 항은 W(210)면 위에 존재하는 W(100)면 (W(210)면의 step)에 의한 효과이고 두번째 항은 W(110)면 (W(210)면의 terrace)에 의한 효과라고 할 수 있다. 이 식을 W(210)면의 step((100)면)과 terrace((110)면)에 의한 효과로 나누어 표기하면 아래와 같이 된다.

$$\begin{aligned} \Delta\phi_{(210)} &= \Delta\phi_{(100)} + \Delta\phi_{(110)} \\ \Delta\phi_{(100)} &= 0.82(1 - \exp(-0.94L)) \\ \Delta\phi_{(110)} &= -0.62(1 - \exp(-0.34L)) \end{aligned} \quad (5)$$

위에서 설명한 바와 같이 최대 일함수의 변화량은 정확히 일치하지는 않으나 측정오차 등을 고려할 때

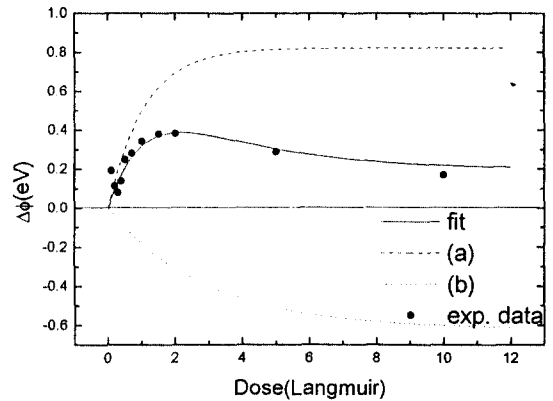


그림 4. W(210)면의 수소 흡착에 의한 일함수의 변화. (a)와 (b)는 fitting한 함수를 두개의 함수로 나누어 그린 그림이며 (a)는 수소 흡착에 의한 (100)면의 일함수의 변화, (b)는 (110)면에 대한 일함수의 변화와 같다.

윗 식은 기존의 결과와 잘 부합된다고 할 수 있다. 또한 식 (3)에서 정의한 상대적인 흡착율은 아래의 식과 같이 된다.

$$\theta_{W(100)} = 1 - \exp(-0.94L) \quad (6)$$

$$\theta_{W(110)} = 1 - \exp(-0.34L) \quad (7)$$

$$\theta_{avg} = 1 - \frac{\exp(-0.94L) + \exp(-0.34L)}{2} \quad (8)$$

한편 Smidth[17]에 의하면 300 K에서 수소에 대한 W(100)면과 W(110)면의 sticking coefficient는 각각 0.18과 0.07로 알려져 있다. 즉 수소는 W(110)면보다 W(100)면에 더 잘 흡착된다는 것을 말하는데 본 실험 결과로는 sticking coefficient를 정확히 계산할 수는 없으나 zero coverage의 sticking coefficient의 비는 계산할 수 있다. 즉 식 (6)과 (7)을 L 로 미분한 값의 비가 바로 sticking coefficient의 비가 되며 zero coverage에서의 비는 2.76이며 이 값은 비록 측정 온도가 다르나 위 Smidth의 값 2.57과 유사하다. 그리고 상대적인 coverage θ 는 $1 - \exp(-cL)$ 의 형태를 가지고 있는데 이것은 다음과 같은 물리적 의미를 가지고 있다. 즉 N 을 단위 면적당 흡착 site의 수, n 을 흡착 원자(또는 분자)의 수 그리고 c 를 sticking coefficient와 일차원적으로 비례하는 상수라고 하면 단위 시간당 흡착되는 원자의 수는

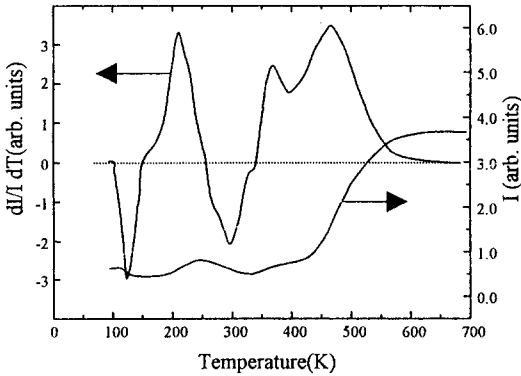


그림 5. 10 Langmuir의 수소가 W(210)면에 흡착되었을 때 field emission current와 이를 온도로 미분하여(DOFEC 방법) 얻은 TDS.

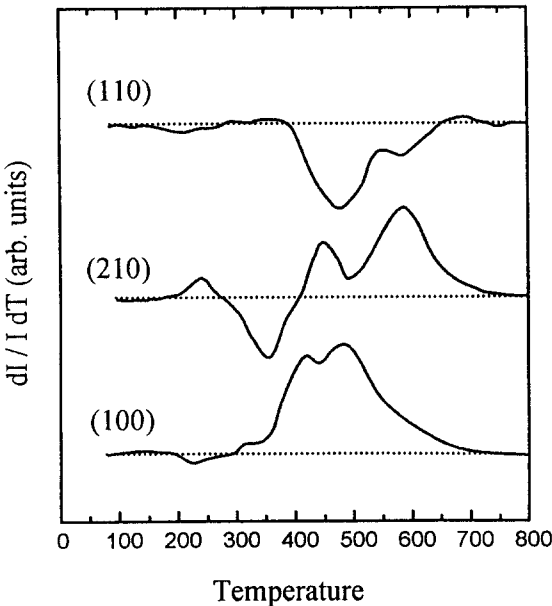


그림 6. 수소 흡착에 대한 W(110), W(100) 그리고 W(210)면의 TDS. 각 면에 대한 dosing은 6 Langmuir이다.

$$\frac{dn}{dt} = c(N - n) \tag{9}$$

이 된다. 이 식을 적분하면

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

$$\theta = \frac{n}{N} = 1 - \exp(-ct) \tag{10}$$

이 된다. 따라서 이 식은 실험 결과와 정확히 일치

하는 형태를 가지고 있으며 실험 결과인 식 (10)은 상대적인 흡착율 결정에 사용할 수 있다.

3.2. TDS

식 (1)을 온도에 대하여 미분하고 식 (2)을 이용하면 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dI}{I dT} = C \phi^{1/2} \frac{d\phi}{dT}$$

$$= 2\pi \phi^{1/2} P_0 C \frac{dN}{dT} \tag{11}$$

여기서 C 는 상수이다. 이 식 즉 field emission current를 온도로 미분한 식(derivative of field emission current with respect to temperature : DOFEC)이 보여주는 바와 같이 전류에 대한 온도의 미분은 바로 온도에 대한 흡착 분자 또는 원자의 탈착율과 같다. 즉 dI/dT 대 온도의 그래프는 바로 TDS를 대치할 수 있는 data가 된다. 그림 5는 이 방법으로 얻은 TDS로 기존의 residual gas analyser(RGA)를 이용하여 얻은 TDS는 항상 양의 값을 가지는 반면에 식 (11)을 이용하여 얻은 data는 흡착 물질의 dipole moment의 방향에 따라 양 또는 음의 값을 가지게 됨을 보여주고 있다. 따라서 이 방법이 기존의 통상적인 RGA를 이용한 방법보다 분해능이 좋을 수 있는 장점이 있는 것은 물론 식 (11)의 P_0 에 의하여 각 흡착 site에 대한 흡착 물질의 dipole의 방향을 바로 알 수 있는 장점이 있다. 그림 6은 수소를 W(110), W(100) 그리고 W(210)면에 흡착시킨 후 위 방법으로 얻은 TDS이다. W(110)면에 수소가 흡착되면 일함수가 감소하고 W(100)면에 대해서는 증가한다는 것은 잘 알려진 사실이며 이 그림에서도 그러한 현상을 잘 보여주고 있다. 그리고 (110)면과 (100)면으로 이루어진 (210)면에 대해서는 일함수가 증가하는 site와 감소하는 site가 함께 존재함을 보여주고 있다.

그림 7은 W(210)면의 여러가지 dose의 수소 흡착에 대한 TDS를 같은 방법으로 얻은 결과이다. 수소에 대한 W(100)면은 두개의 흡착 site β_1 및 β_2 가 있으며 각 site에 대한 heat of desorption은 각각 26 및 32 kcal/mole이며 β_1 은 first order 그리고 β_2 는 second order desorption 과정을 만족하는 반면에 W(110)면에 대해서는 heat of desorption이 각각 27.0과 32.7 kcal/mole

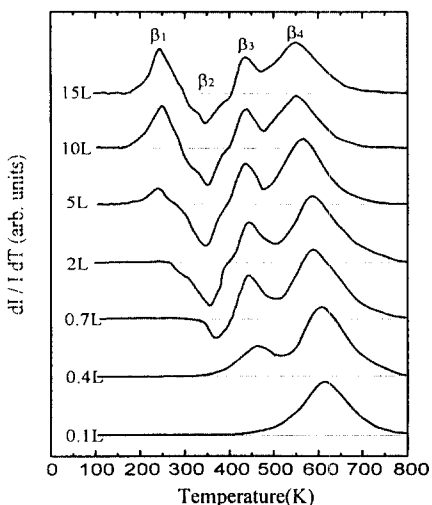


그림 7. 수소 흡착에 의한 W(210)면의 흡착율에 대한 TDS의 변화.

인 두개의 site β_1 과 β_2 가 있으나 이 두개 모두가 second order desorption 과정을 따른다고 알려져 있다 [18]. 그림 7에서 보는 바와 같이 (110)면과 (100)면으로 이루어진 (210)면에 대해서는 모두 네개의 흡착 site가 있는 것으로 측정되었다. 각 흡착 과정에 대한 heat of desorption은 비해리적 흡착에 대한 식 (12)와 해리적 흡착에 대한 식 (13)으로 주어진다[19].

$$\frac{E_1}{RT_p^2} = \frac{v_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_p}\right) \quad (12)$$

$$\frac{E_2}{RT_p^2} = \frac{\theta v_2}{\beta} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_p}\right) \quad (13)$$

이 식에서 v 는 pre-exponential factor, T_p 는 최대 탈착 온도, R 은 기체 상수, θ 는 흡착율 β 는 온도 상승을 그리고 첨자 1과 2는 first와 second order desorption process를 뜻한다. 식 (12)와 (13)을 이용하여 계산한 각 site β_1 , β_2 , β_3 및 β_4 에 대한 heat of desorption은 각각 14.7 ± 0.5 , 18.8 ± 0.9 , 27.1 ± 0.5 그리고 36.0 ± 0.9 kcal/mole이다. First order desorption 과정의 heat of desorption을 계산할 때는 pre-exponential factor v_1 은 10^{12} /sec부터 10^{14} /sec의 값을 가지나[20] 정확한 값을 측정하기가 어려워 통상적으로 $\sim 10^{13}$ /sec로 가정하고[1, 18, 20-22] 계산한다. 그러나 본 연구에서는 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ /sec로 가정하여 가정으로 인한 오류의 확률을 줄

였으며 그 결과의 차이는 오차 처리를 하였다. 이들 흡착 site중 β_2 와 β_3 state는 최대 탈착 온도가 흡착율에 따라 변하므로 second order desorption 과정을 만족하고 β_1 과 β_4 state는 최대 탈착 온도가 흡착율에 무관하므로 first order desorption 과정을 만족한다. 이 state들 중 β_2 state는 일함수를 감소시키는 second order desorption 과정을 만족하고 이 state보다 낮은 온도에서는 일함수를 감소시키는 state가 관측되지 않았으므로 이 state는 (210)면의 terrace인 (110)면의 1 state와 대응되는 것이 분명하다. 그리고 β_3 state는 first order desorption 과정을 만족하고 (100)면과 (110)면에 존재하는 site 중 first order desorption 과정을 따르는 state는 (100)면의 β_1 state밖에 없으므로 이 state는 (100)면의 β_1 state에 대응된다고 할 수 있다. 그리고 (110)면과 (100)면의 β_2 state는 그 면들의 β_2 state보다 높은 온도에서 나타나므로 (210)면의 β_2 state는 (110)면의 β_2 state와 (100)면의 β_2 state가 중첩되어 나타난 결과이다. 그러나 그림 4에서 보듯이 (210)면의 일함수에 영향을 주는 효과가 (110)면보다 (100)면이 더 크므로 β_4 state의 spectrum 형성에는 주로 (100)면의 β_2 state가 기여했다고 할 수 있다. 마지막으로 β_1 state는 독립된 단결정의 (100)면 또는 (110)면에서는 나타나지 않는 state이며 낮은 온도와 높은 흡착율에서 나타나는 것으로 보아 step edge나 multi-layer adsorption에 의한 결과라고 할 수 있다.

계산된 heat of desorption의 결과에서 (210)면의 terrace 또는 step인 (110)면이나 (100)면의 heat of desorption이 이 면들에 대응되는 독립된 단결정의 (110)면이나 (100)면 즉 무한히 큰 면의 state의 heat of desorption[18]과 다른 값을 가지는 것은 각 면의 크기에 의한 효과 때문이라고 할 수 있다. 즉 인접하는 원자가 없을 경우((110)면 또는 (100)면 위의 site라고 할 지라도 step edge 바로 옆의 site)에는 흡착 site의 surface potential도 변하게 되어 heat of desorption이 변하게 되는 것은 당연하다. 즉 tip의 끝이 hard sphere 형태이므로 tip으로부터 probed된 (210)면은 한 개 또는 수 개의 unit cell로 (110)면의 terrace와 (100)면의 step이 이루어졌으므로 이 면위의 흡착 site의 potential은 무한한 크기의 (110)면 또는 (100)면의 흡착 site의 potential과는 비슷한 양상을 띠지만 완전히 같지는 않을 것이다. tip의 (210)면이 한 개 또는 수 개의

(110)면과 (100)면의 unit cell로 이루어졌다는 사실은 field electron image로 확인할 수 있다. 즉 이 장치의 배율이 3.5×10^6 이 되고 probe hole의 직경이 1 mm이므로 probed된 시료표면의 직경은 약 30 이어서 본 장치는 약 100여개의 unit cell로부터 신호를 검출하고 있으며 일함수를 증가시키거나 감소시키는 물질이 균일하게 흡착되지 않고 국소적으로(원자 몇개가 모여서 또는 고분자 한개) 흡착되었을 경우에는 본 실험 장치의 probe hole의 면적보다 작은 probe 면적에서도 그 결과가 분명히 깨끗한 점으로 스크린에서 관측이 된다[23]. 그리고 (210)면의 terrace 또는 step을 형성하는 (110) 또는 (100)면이 여러 개의 unit cell로 이루어진 곳이 있으면 probed된 시료의 표면이 일함수가 큰 (110)면 또는 (100)면도 존재하므로 그 image가 분명히 스크린에 검은 줄이나 점으로 나타날 것이다. 그러나 본 실험에서 이러한 상은 관측되지 않았다. 따라서 본 실험의 대상인 텅스텐 tip의 (210)면은 대부분 한개의 (110)면의 unit cell과 (100)면의 unit cell로 이루어진 면이라고 할 수 있으며 이 면으로부터 얻은 결과는 다른 방법으로 얻은 결과보다 더욱 신뢰할 수 있다고 결론지을 수 있다.

4. 결 론

본 연구의 결과는 아래와 같이 요약할 수 있다.

텅스텐 (210)면에 수소가 흡착될 때 흡착율에 따라 일함수가 증가하다가 감소하는데 이것은 수소가 처음에는 (210)면의 step((100)면)에 흡착되고 dose가 증가됨에 따라 terrace((110)면)에 흡착되기 때문임을 알았다. 즉 terrace보다 step의 sticking coefficient가 더 크며 zero coverage에서의 그 비는 2.57이다.

수소의 텅스텐 (210)면에 대한 흡착 실험으로부터 dose량을 흡착율로 환산할 수 있는 관계식과 (210)면의 step과 terrace의 수소 흡착에 대한 일함수의 정량적인 변화량을 얻었다.

텅스텐 (210)면에는 4개의 흡착 site가 존재하며 이 site들 중 β_1 과 β_2 state는 first order 탈착 과정을 따르며, β_3 와 β_4 state는 second order 탈착과정을 따른다. 즉 수소는 텅스텐 (210)면에 해리적 흡착을 함과 동시에 비해리적 흡착도 한다.

네개의 흡착 site 중 β_1 state는 step edge 또는 multi-

layer adsorption에 의한 효과이며 β_2 state는 (210)면의 terrace인 (110)면, β_3 state는 step인 (100)면 위에 존재하는 site의 효과이고 β_4 는 독립된 (110)면과 (100)면의 단결정에 존재하는 β_2 state들을 형성하는 site들에 대응되나, (110)면에 존재하는 site의 효과보다는 (100)면에 존재하는 site에 의한 효과가 크므로 β_1 state를 나타내는 spectrum은 주로 (100)면의 효과에 의하여 형성되었다.

끝으로 본 연구 과정 중 개발된 장전자 방출장치를 이용한 DOFEC법은 이 분야의 다른 방법에 비하여 여러가지 장점을 가지고 있어 앞으로 그 활용도가 크게 기대된다.

감사의 글

이 연구는 한국과학재단의 지원(KOSEF-941-0200-009-1)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 그리고 Field Emission Tube제작에 기술적 지원을 해주신 연세대학교 초자실 김원호 선생님께 감사드립니다.

참고문헌

1. R. Gorte and L. D. Schmidt, Surf. Sci. **76**, 559 (1978).
2. I. Bonick, W. Kristein, S. Spinzig and F. Thime, Surf. Sci. **313**, 231 (1994).
3. C. Pisani, F. Cora and R. Orlando, Surf. Sci. **282**, 185 (1993).
4. P. B. Rasmussen, P. M. Holmblad, H. Christoffersen, P. A. Taylor and I. Chorkendorff, Surf. Sci. **287/288**, 79 (1993).
5. T. Wada, T. Nomura, M. Miyao and M. Hagino, Surf. Sci. **285**, 188 (1993).
6. Dina E, A. Gordon and R. M. Lambert, Surf. Sci. **287/288**, 114 (1993).
7. C. Mundt and C. Benndorf, Surf. Sci. **287/288**, 119 (1993).
8. Y. Song and R. Gomer, Surf. Sci. **290**, 1 (1993).
9. H. B. Michaelson, J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977).
10. L. D. Schmidt and R. Gomer, J. Chem Phys. **45**, 1605 (1966).
11. G. A. Haas and R. E. Thomas, J. Appl. Phys. **40**, 3919 (1969).
12. B. D. Barford and R. R. Rye, J. Chem. Phys. **60**, 1046 (1974).

13. R. H. Fowler and L. W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. **A119**, 173 (1928).
14. R. W. Strayer, W. Mackie and L. W. Swanson, Surf. Sci. **34**, 225 (1973)
15. J. Holzt, F. K. Schulte and H. Wagner, *Solid Surface Physics* (Springer-Verlag, New York, 1979), p. 93.
16. Ref. 6.
17. L. D. Schmidt, ed. R. Gomer, *Interaction on Metal Surfaces* (Springer-Verlag, New York, 1975), p. 63.
18. P. W. Tamm and L. D. Schmidt, J. Chem. Phys. **54**, 4775 (1971).
19. G. A. Smorjai, *Chemistry in two dimensions: surface* (Cornell Univ. Press, Ithaca and London, 1981), p. 78.
20. P. W. Tamm, and L. D. Smith, J. Chem. Phys. **51**, 5352 (1969).
21. D. P. Woodruff and T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science* (Cambridge Univ., London, 1986), p. 278.
22. Edited by R. Vanselow and R. Howe, *Chemistry and Physics of Solid Surface IV* (Springer-Verlag, New York, 1982), p. 391.
23. Edited by R. L. Park and M. G. Lagally, *Methods of experimental Phys.*, Vol. 22 (Academic Press, London, 1985), p. 371.