

텅스텐 결정면의 질소 흡착에 관한 연구 : I. (210)면

최대선 · 한종훈 · 백선목 · 박노길* · 김기석* · 황정남*

강원대학교 물리학과, *연세대학교 물리학과
(1995년 12월 4일 접수)

Nitrogen 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 December 4, 1995)

요 약 - W(210)면의 질소 흡착에 의한 일함수의 변화, heat of desorption 및 흡착 site에 대하여 조사하였다. 텅스텐 (210)면에 질소가 흡착될 때 흡착율에 따라 일함수는 증가하다가 최대 변화량 0.29 eV에서 포화되었다. TDS 결과로부터 이 면은 질소에 대하여 적어도 3개의 흡착 site가 있음을 알았고 high dose에서 흡착되는 β_1 state까지 포함하면 모두 4개의 흡착 site가 있으며 이 흡착 site들 중 α_1 state를 제외하고는 모두 일함수를 증가시키는 site임을 알았다. 질소는 W(210)면의 step((100)면)과 terrace((110)면)의 중 step에 흡착되고 독립된, 즉 무한히 큰 W(100)면의 α_1 , α_2 그리고 β_2 state에 대응되는 흡착 site에 흡착된 질소의 dipole moment의 방향은 W(210)면의 step((100)면의 일부)의 α_1 , α_2 그리고 β_2 state에 대응되는 흡착 site에 흡착된 질소의 dipole moment의 방향과 반대 방향임을 알았다.

Abstract - The heat of desorption, the work function change and the adsorption site of W(210) plane induced by nitrogen adsorption have been measured. The work function change of W(210) planes increases as the nitrogen dose increases and saturated at 3 L to 0.29 eV. The thermal desorption spectrum of N/W(210) shows that there are four adsorption sites including a site corresponds to β_1 state that appears at very high dose. We find that all these adsorption sites raise the work function of W(210) plane except a site corresponds to α_1 state, and nitrogen adsorbs on the step((100)) plane but not on the terrace((110)) plane. The direction of dipole moment of nitrogen adsorbed on the sites correspond to α_1 , α_2 and β_2 states on step plane(this plane is a part of (100)) is found to be in opposite direction to that of infinite size of W(100) plane.

1. 서 론

물질 표면의 기체 흡착에 대한 지식은 촉매 또는 음극의 개발에 커다란 도움을 줄 수 있어서 오래전부터 물리화학적 관심의 대상이 되어 왔다[1-8]. 특히 텅스텐은 융점이 높고 강도가 커서 음극의 재질 외에도 여러 가지 생활의 이기에 사용되는 중요한 물질로 일함수에 대하여서는 물론 불순물의 흡착 또는 탈착에 대하여서도 많이 연구되었다. 그러나 (100) 또는 (110)면과 같은 low Miller index 면에 대하여서는 많은 연구 결과가 있

으나[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 결정면(결정 구조)에 따라 표면의 물리 화학적 현상의 변화는 다르게 나타난다. 예로서 수소가 텅스텐 (110)면에 흡착되면 일함수가 감소되고 (100)면에 흡착되면 일함수가 증가되는 것으로 알려져 있다[12]. 따라서 본 연

구에서는 (210), (310) 또는 (410)면과 같이 (110)면 (terrace)과 (100)면(step)으로 이루어진 면들에 대하여 연구하고자 하며 이러한 면들 중 우선 표면이 (110)면과 (100)면으로 이루어져 있으며 표면 구조가 1(110)×1(100)인 (210)면에 대하여 연구를 하였다.

장전자 방출 분광법(field electron emission microscopy : FEM)은 한 개의 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[13] 그리고 desorption에 대한 연구도 할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 장점을 활용하여 장전자 방출 분광법으로 텅스텐 (210)면에 대하여 질소 흡착에 대한 heat of desorption, 흡착 site에 대하여 일함수와 연관지어 연구하였다.

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[14]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 시료의 일함수(eV), F 는 tip에 가해 준 전기장(V/m)이다. Tip에서 방출된 전자들은 스크린의 중심에 있는 직경 1 mm의 구멍을 통하여 스크린에 부착된 micro-channel plate에 도달하게 된다. 이때 스크린은 외부에 연결된 bellows를 이용하여 진후 좌우로 이동할 수 있게 장치하였다. 시료인 tip은 직경이 0.1 mm인 텅스텐 선을 NaNO₂ 용액으로 electro-chemical etching 방법을 이용하여 만들었다. 이 방법으로 제작한 tip은 그림 2의 이 tip에 의한 상이 보여주는 바와 같이 끝이 [110] 방향이었으며 SEM을 이용하여 측정된 tip 끝의 곡률 반경은 ~1500 Å이었다. 일반적으로 closed packed 또는 loosely closed packed 면인 (110), (100), (111) 또는 (211)면들의 일함수[8]는 텅스텐의 평균 일함수인 4.5 eV[9]보다 커서 다른 면들 보다 어두운 상을 맺는다. 위와 같은 면에 대한 스크린 위의 위치는 육안으로 관측이 되고 이 면

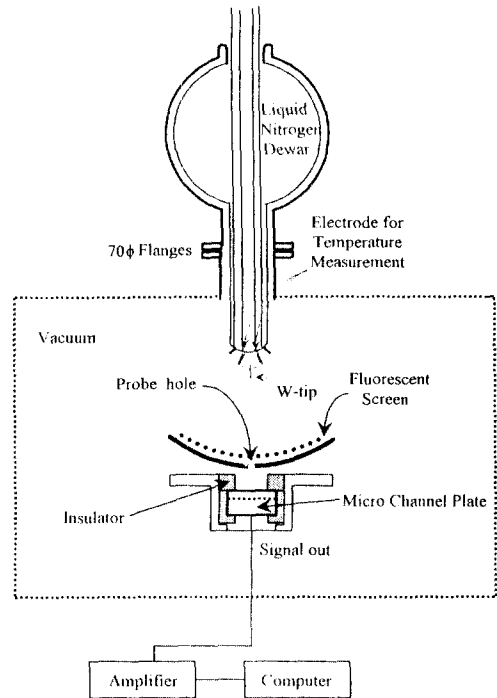
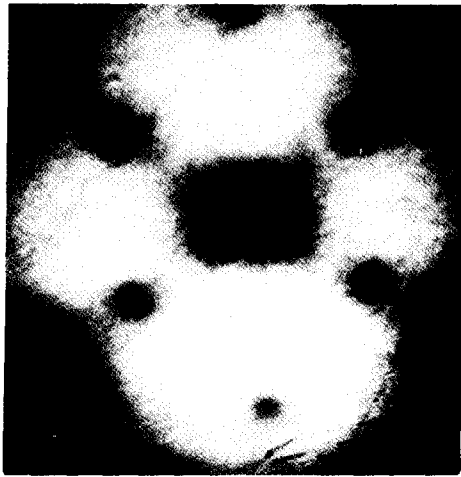


Fig. 1. Block diagram of the Field Emission Microscopy.

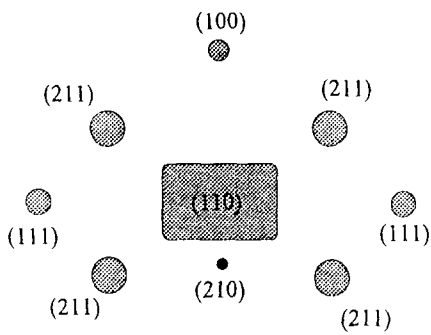
들에 대한 상의 위치를 기준으로 관심의 대상인 면들의 상의 위치를 결정하였다. 육안으로 관측이 되지 않는 (210)면과 같은 면들의 위치는 [110] 방향을 기준으로 이 방향과 원하는 면의 방향이 이루는 각도를 계산하여 그 면에 대한 스크린 위의 위치를 결정하였다. 그리고 실험을 하고자 하는 면의 상을 스크린을 이동시켜 스크린의 중심에 있는 구멍(probe hole)의 위치에 고정시키고 실험을 하였다. 즉 tip의 어떤 면으로부터 방출된 전자들은 스크린의 probe hole을 통하여 microchannel plate에 도달하게 된다. 스크린과 tip의 거리가 5 cm이므로 이 장치의 배율은 3.5×10^5 이 되며 이 구멍을 통과한 전자들은 tip의 $7.06 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ 의 면적으로부터 방출되었다고 할 수 있다.

측정함의 초기 진공도는 6×10^{-11} Torr이며 액체 질소 온도(77 K)에서 질소를 dosing하였다. 질소를 dosing할 때의 진공도는 1×10^{-9} Torr이었다.

시료의 cleaning은 시료가 부착된 텅스텐 선을 가열하는 flash 방법을 이용하였다. 시료를 2000~2500℃ 정도로 가열하면 대부분의 불순물이 탈착 되나 탄소와 같은 흡착 물질은 이와 같이 높은 온도에서도 탈착되지 않는다. 이때에는 산소 처리를 하여 쉽게 탄소를 제거할 수



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Field emission image of [110] orientation tungsten tip, (b) Positions of various planes on the field emission image.

있었다. 즉 산소를 수 Langmuir(1×10^{-6} Torr·sec)로 시료에 흡착시켜 산소가 시료 표면의 탄소 원자와 결합하여 CO 또는 CO₂의 기체 상태로 탈착되는 과정을 거치도록 하여 clean surface를 만들었다. 이 장전자 방출법의 장점 중의 하나는 시료의 오염 여부를 육안으로 확인할 수 있는 것이다. 즉 시료가 깨끗하면 그림 2와 같은 상이 관찰되나 시료에 불순물이 흡착되면 그 상이 변한다. 예로서 시료에 산소를 흡착시키면 4개의 (211) 면을 잇는 부분에 검은 선이 생겨서(즉 이 부분의 일함수가 증가하여) 소위 cross-bone이 나타나며 질소를 흡

착시키면 (100)면의 상이 밝아지며 수소를 흡착시키면 (110)면의 상이 어두워진다. 그리고 탄소가 흡착될 때는 (111)면 주위에 해바라기꽃 같은 상이 생긴다. 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 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착물과 일함수

물질의 표면에 불순물이 흡착되면 일함수는 $\Delta\phi = 2\pi\Delta P$ 와 같이 변한다. ΔP 는 단위 면적당 흡착 물질에 의한 단위 면적당 dipole moment의 크기이고 ΔP 의 방향이 면으로 나오는 방향이면 일함수가 감소하고 면으로 들어가는 방향이면 일함수가 증가한다. 그리고 단위 면적당 흡착 물질의 수를 n , 흡착 물질 한 개의 dipole moment를 P_0 라고 하면 $\Delta P = nP_0$ 가 된다. 최대 일함수의 변화를 $\Delta\phi_{\max} = 2\pi\Delta P_{\max}$, ($\Delta P_{\max} = P_0N_0$)라고 하면 상대 흡착율은 다음과 같이 정의할 수 있다[15].

$$\theta = n / N_0 = \Delta\phi / \Delta\phi_{\max} \tag{2}$$

그림 3은 W(210)면에 질소가 흡착될 때 일함수의 변화량을 보여주고 있다. 이 그림에서 보는 바와 같이 흡착율을 증가시키면 일함수가 증가하다가 일정한 값으로 접근함을 알 수 있다. 이 실험 data를 fitting한 결과는 아래와 같은 식으로 주어진다.

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

여기서 L 의 단위는 Langmuir이다.

이 결과의 최대 일함수의 변화량은 정확히 일치하지는 않으나, 측정 오차 등을 고려할 때 기존의 단결정 W(210)면의 결과[16]와 잘 일치한다.

또한 식 (3)에 의하면 식 (2)에서 정의한 상대적인 흡착율은 아래의 식과 같이 된다.

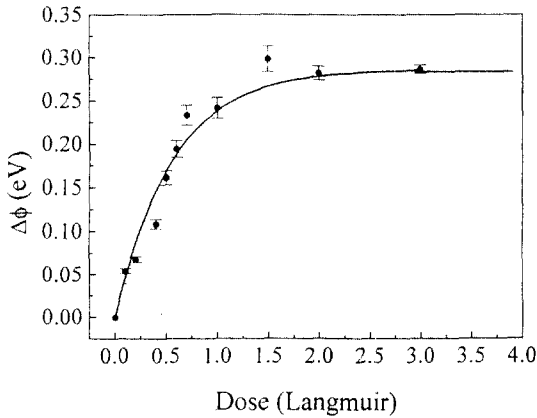


Fig. 3. The work function change of W(210) plane induced by nitrogen adsorption.

$$\theta_{W(210)} = 1 - \exp(- (1.70L + 0.165L^2 + 0.017L^3 + 0.008L^4)) \quad (4)$$

이 상대적인 흡착을 θ 는 $1 - \exp(-fL)$ 의 형태를 가지고 있는데 이것은 다음과 같이 설명된다. 즉 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 원자의 수는,

$$\frac{dn}{dt} = c(t)(N - n) \quad (5)$$

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

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

$$\theta = \frac{n}{N} = 1 - \exp(-\int c(t) dt) \quad (6)$$

이 되며 이 식은 위 실험 결과와 정확히 일치하는 형태를 가지고 있으므로 실험 결과인 식 (4)는 상대적인 흡착을 결정에 사용할 수 있다.

3.2. TDS

3.2.1. TDS

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

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

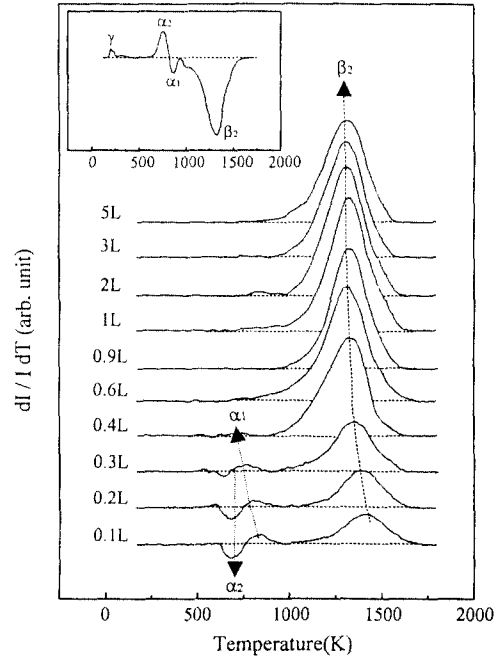


Fig. 4. Thermal desorption spectroscopy of a N/W(210) obtained by DFEC. For a comparison, the same spectrum of the W(100) plane at the nitrogen dose 1.0 L is plotted in the inset.

$$= 2\pi \phi^{1/2} P_0 C \frac{dn}{dT} \quad (7)$$

여기서 C 는 상수이다. 이 식 즉 field emission current를 온도로 미분한 식(derivative of field emission current with respect to temperature : DFEC)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 대체할 수 있는 data가 된다. 그림 4는 이 방법으로 얻은 TDS로 기존의 residual gas analyser(RGA)를 이용하여 얻은 TDS는 항상 양의 값을 가지는 반면에 식 (7)을 이용하여 얻은 data는 흡착 물질의 dipole moment의 방향에 따라 양 또는 음의 값을 가지게 됨을 보여주고 있다. 본 DFEC 방법으로 얻은 결과가 다른 방법으로 얻은 결과와 잘 일치하는지 확인하기 위하여 이미 결과가 발표된 N/W(100)계에 대하여 실험을 하여 그 결과를 그림 4에 삽입시켰다. 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 Schmid[17]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(이 이유는 dipole의 크기가 작다는 것을 뜻함) β_2 state는 second order desorption 과정을 보여주는 것으로 Schmidt의 결과와 잘 일치하였다. 그리고 β_1 state는 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. 이것은 sample cleaning을 flash method를 이용했으므로, 이 때 시료의 온도가 순간적으로 약 2500 K로 상승하게 되는데 이 때 생길 수 있는 thermal disorder 또는 면 위의 free W 원자의 효과에 의한 peak들일 수 있고, 또는 실제로 존재하는 다른 흡착 site에 의한 peak일 수도 있다. 그러나 전자의 경우 실험시 thermal annealing을 수시로 하기 때문에 그 가능성은 희박하여 후자의 경우가 더 가능성이 있다. Schmidt의 방법과 같이 residual gas analyser를 이용하여 TDS를 측정할 때는 항상 양의 신호만 검출할 수 있으므로 근접한 두 peak, 즉 α_1 과 α_2 state는 한 개의 peak로 측정될 수도 있지만 본 방법에 의하면 dipole의 방향이 다르면 두 peak는 분리되므로 분해능이 더 좋은 결과를 얻을 수 있다. 즉, 본 TDS 실험 결과가 보여주는 바와 같이 식 (7)의 P_i 에 의하여 각 흡착 site에 대한 흡착 물질의 dipole의 방향을 바로 알 수 있다. 따라서, 이 방법은 기존의 통상적인 RGA를 이용한 방법보다 때에 따라서는 분해능이 좋게 된다.

3.2.2. Heat of desorption

기체가 물질 표면에 흡착될 때는 해리적 흡착을 할 수 있고 비해리적 흡착도 할 수 있다. 각 흡착 과정에 대한 관계 식은 아래와 같이 주어진다[18].

$$\frac{E_1}{RT_p^2} = \frac{v_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_p}\right) \quad (8)$$

$$\frac{E_2}{RT_p^2} = \frac{\theta v_2}{\beta} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_p}\right) \quad (9)$$

여기서 E 는 heat of desorption, v 는 pre-exponential factor, T_p 는 최대 탈착 온도, R 은 기체 상수, θ 는 흡착율, β 는 온도 상승률 그리고 첨자 1과 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 흡착

율의 함수로 주어진다. 그림 3에서와 같이 W(210)면의 질소 흡착에 대해서는 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 state들은 일함수를 증가시킴을 알 수 있다. 그리고 α_2 peak의 방향이 아래 방향이므로 이 state는 일함수를 감소시키는 state임을 알 수 있다. 흡착율과 최대 탈착 온도에 대하여 $\ln(\theta T^2)$ 대 $1/T$ 로 그리면 그 기울기는 E_d/R 이 되며 이 기울기로부터 계산한 heat of desorption은 β_2 site에 대하여 65.8 ± 1.0 kcal/mole 그리고 α_2 state의 heat of desorption은 38 ± 1.0 kcal/mole이다. First order desorption 과정에서 pre-exponential factor v_1 은 $\sim 10^{13}$ /sec로 가정하였다[1, 19-22]. Schmidt[17]의 $N/W(100)$ 결과에 의하면 β_2 state의 heat of desorption은 73.5 kcal/mole인데, 이 차이는 유사한 흡착 site라고 해도 실험 대상 면이 다르므로 나타나는 당연한 결과라고 할 수 있다. 그리고 α_1 state의 heat of desorption은 본 실험 결과의 spectrum을 이용하여 계산할 경우 그 오차의 범위가 너무 커서 물리적으로 무의미하므로 본 연구에서는 state가 존재한다는 사실만 밝히기로 한다.

3.2.3. 흡착 site

일반적으로 W(100)면은 질소 및 수소에 대하여 각각 낮은 흡착율에서 나타나는 β_2 state와 높은 흡착율에서 나타나는 β_1 state의 2개의 강한(때에 따라 γ state가 약하게 그 흔적을 보임)흡착 site가 있다고 알려져 있으며 [17, 20] W(110)면에 대해서는 높은 질소 압력과 같은 특별한 조건이 아니면 질소는 흡착되지 않고[23] 수소에 대해서도 2개의 흡착 site(β_1 , β_2)가 있다고 알려져 있다[20]. 그림 5는 Tamm과 Schmidt[19]가 제시한 W(100)면의 가능한 흡착 site를 5d와 6s orbital이 결합된 bonding orbital의 방향을 고려하여 다시 그린 그림이다. 그들은 각 site에서 bonding orbital configuration이 다르지만 bonding orbital을 고려하지 않고 표면 원자의 기하학적인 구조만 고려하여 그 모형을 제시하였다. 즉, 그들은 본 연구에서 제시한 모형의 A, B₁, B₂ 그리고 C site를 같은 하나의 site로, D₁, D₂ 그리고 D₃ 하나의 같은 site, 그리고 추가로 원자의 바로 위에 한개의 가능한 흡착 site 등 모두 3개의 흡착 가능한 site를 설정하였다. 그러나 그림 5에서 보는 바와 같이 A, B₁, B₂, C, D₁, D₂ 그리고 D₃ site 주위의 bonding orbital의 방향이 모두 다

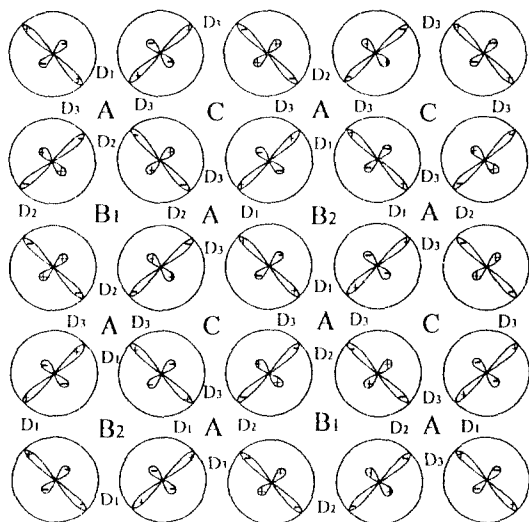


Fig. 5. Binding orbitals and possible adsorption sites of a W(100) plane, from ref. [17]. The site A and the site C correspond to the β_2 and the α_1 state, respectively. Either the B1 or B2 sites corresponds to the β_1 , and the other to the γ state. One of the D1, D2 or D3 sites corresponds to the α_2 state in the TDS in Fig. 4, but we can not identify the exact site.

르며 원자와 원자 사이에 존재하는 D₁, D₂ 그리고 D₃ site의 상하 또는 좌우의 bonding configuration이 다르므로 이 site들은 정확히 원자와 원자 사이의 한 가운데 존재하지 않고 그림 5와 같이 한쪽 측 bonding orbital이 큰 쪽으로 치우쳐 존재할 것이다. 또한 원자의 바로 위의 흡착에 대해서는 현재까지 발표된 결과를 찾아보지 못했다. 따라서 본 연구의 모형에서는 원자의 바로 위의 흡착 site는 배제하였다. 기존의 연구 결과에 의하면 N/W(100) 및 H/W(100)계에 대한 β_1 state는 그림 5의 B₁, B₂ 또는 C site에 대응되고 2 state는 A site에 대응된다고 한다. 그리고 LEED 결과에 의하면 W(100)면에 대한 질소 및 수소 흡착에 대하여 흡착율이 0.5일 때 $c(2 \times 2)$ 구조가 관측이 되어[24] β_2 state가 A site에 대응되는 것을 확인하고 있다. 그리고 질소에 대한 γ state에 대응되는 site도 B₁, B₂ 또는 C site 중 하나일 것이라고 추측을 하고 있으며 D₁, D₂ 그리고 D₃ site에는 질소가 흡착되지 않는다고 하였다[17]. 따라서 질소 및 수소는 A site에 주로 흡착된다고 할 수 있으며 나머지 site에는 sticking coefficient가 A site보다 작아서 TDS로는 측정이 되지만 LEED로 측정이 안될 정도로 미량이 흡착된다고 할 수 있다. 그러나 아무리 sticking coefficient가 작아서 적은

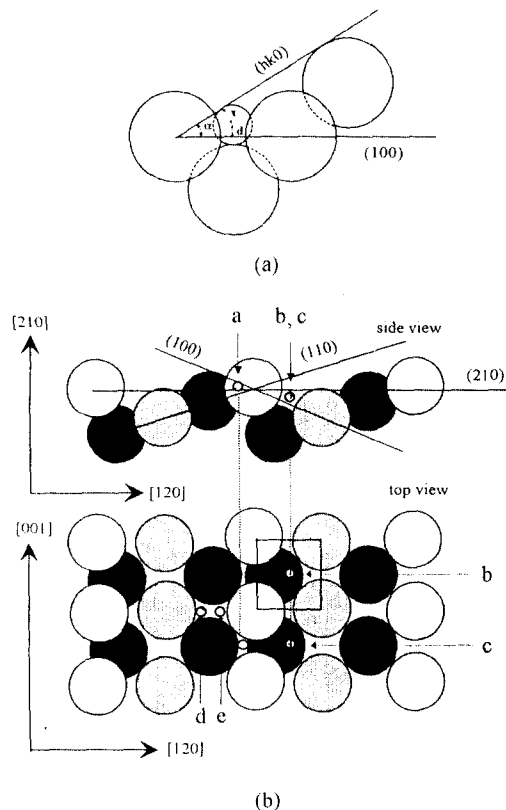


Fig. 6. (a) Projection of superficial tungsten atom (large circle) on the (100) plane, showing location of a nitrogen atom (small circle) on a (100) site, from ref. [27]. (b). Surface structure and geometrical plane of the W(210) and the possible adsorption sites. Note that if the reference plane is changed from the (100) plane to the (210) plane, the adsorption position of a, b and c are changed from below to above reference plane, thus the directions of dipole moment of adsorbates are also changed.

양의 기체가 흡착되어도 측정 장비의 분해능이 우수하면 이 site들의 흡착 효과도 측정될 것이다. 즉, 본 실험 장치는 시료의 면적이 약 $7 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ (약 100×100 atomic layer) 정도로 작고 신호를 미분해서 TDS data를 얻으므로 RGA로 측정이 안될 정도로 적은 양의 원자 (또는 분자)가 탈착되어도 본 장치로는 측정이 될 수 있다. 본 연구 대상 면인 W(210)면은 $1W(100) \times 1W(110)$ 면으로 이루어졌으며, 본 연구는 N/W(210)계의 결과는 N/W(100)계와 N/W(110)계의 결과가 복합되어 나타날 것으로 기대했다. 즉 N/W(100)계에 대해서는 1200~1400 K 영역에서 일함수를 감소시키는 β_2 state, 그리고 900 K 부근의 high dose에서 β_1 state 존재하며 N/W

Table 1. Comparison of TDS results of a N/W(210) system with a N/W(100) system. The adsorption sites denoted by A, B₁, B₂ ... indicate that denoted in Fig. 5. Note that the W(210) plane is composed of a step((100) plane) and a terrace((110) plane), thus we use the same denoting characters for the sites on the W(100) plane corresponding to that of the step plane of the W(210) plane

State	Plane	Adsorption site	Kinetic order	Heat of desorption	$\Delta\phi$	Reference
γ	(100)	B ₁ , B ₂ or C	1	9.2~10.5 kcal/mole		[17]
α_1	(210)	C (step plane)	2	N/C	+	this work
α_2	(210)	D ₁ , D ₂ or D ₃	1	38.0 kcal/mole	-	this work
β_1	(210)	B ₁ or B ₂	1	49.0 kcal/mole		[17]
β_2	(100)	A	2	73.5 kcal/mole		[17]
	(210)	A (step plane)	2	65.8 kcal/mole	+	this work

(110)계에 대해서는 일함수의 변화가 거의 없고 sticking coefficient가 아주 작아서[25] 이 계에 대한 효과는 작으므로 전체적으로는 주로 N/W(100)계와 유사한 결과를 기대했다. 그러나 본 실험 결과에 의하면 N/W(210)계의 β_2 state는 비록 dipole moment의 방향은 바뀌었지만 N/W(100)계의 β_2 state와 유사하고 β_1 state는 흡착율이 작아서 관측이 되지 않았지만, N/W(100)계 뿐만 아니라 N/W(210)계에서도 β_1 state가 나타나는 온도와 흡착율 영역이 아니며 β_2 state와는 구분되는 α_1 state와 α_2 state가 추가로 관측되었다. N/W(210)계에 대해서도 LEED 결과로 β_2 state에 의한 (2×1) pattern이 보고되어[25] 질소가 β_2 state에 대응되는 A site에 주로 흡착됨을 보여주고 있다. 따라서, 본 연구에서 추가로 발견된 state들은 상대적으로 sticking coefficient가 상당히 작은 흡착 site에 의한 결과라고 할 수 있다. 그림 5에서 보듯이 α_1 state와 α_2 state에 대응되는 가능한 site들은 A site를 제외한 D₁, D₂, D₃, B₁, B₂, 그리고 C site가 있다. 그리고 그림 4에서 보면 흡착율이 증가함에 따라 α_1 peak와 α_2 peak들이 사라진 것을 볼 수 있는데, 이것은 처음에 질소가 비록 적은 양이지만 unstable한 흡착 site에 흡착되어 low dose에서는 측정되나 시간이 지남에 따라(즉 dosing 시간이 길어짐에 따라) stable한 site 즉 그림 5의 A site로 표면 확산하여 평형상태가 되어 high dose에서는 측정이 안되는 것으로 생각된다. 다른 가능성으로는 α_1 state가 second order desorption 그리고 α_2 state가 first order desorption 과정을 만족하여 흡착율이 증가함에 따라 α_1 peak의 최대 탈착 온도가 평행되고 최종적으로는 α_2 state의 최대 탈착 온도와 아주 근접한 최대 탈착 온도를 가지게 됨으로서 두 peak의 spectrum이 서로 중첩되어 사라지는 현상 및 depolarization 현상[27]이 있는데 두 peak가 동시에 depolarization에 의하

여 일함수가 변화될 확률은 극히 적고 특히 depolarization에 의하여 일함수의 변화량이 0이 될 확률은 더욱 적으므로 표면 확산 및 중첩에 의한 현상이 복합되어 나타난 현상이라고 할 수 있다. 그러나 어느 효과가 더 큰 영향을 미쳤는지는 이 결과로는 알 수 없고 다른 면((310), (410) 등)에 대한 추가 실험을 하면 밝혀질 것으로 생각된다. 만일 β_1 state와 γ state가 각각 B₁, B₂, 또는 C site 중 하나의 site에 대응된다고 해도 한개의 site가 남아 있다. 이 site들 중 해리적 흡착을 하는 A site와 가장 유사한 electron orbital의 극성을 가진 site는 C site이다. 따라서 이 site들 중 해리적 흡착을 할 수 있는 가능성이 가장 큰 site는 C site이며 second order desorption 과정을 보이는 α_1 state가 C site에 대응되고 β_1 state와 γ state는 B₁ 또는 B₂ site에 대응된다고 할 수 있다. 비록 sticking coefficient가 작아서 질소가 잘 흡착되지 않는 이러한 site들에 대해서는 기존의 RGA 방법으로는 측정이 안되나 본 DFEC 방법에 의하면 신호를 미분하여 측정하므로 신호가 작아도 측정이 되기 때문에 이와 같은 state들이 발견되었다고 생각된다. 또 하나의 흥미 있는 현상은 N/W(210)계에 있어서 질소는 W(210)면의 terrace인 W(110)면에는 잘 흡착되지 않고 step인 W(100)면에 흡착이 된다고 해도 N/W(210)계의 TDS spectrum과 N/W(100)계의 TDS spectrum과 비교해 보면 각 state들의 peak의 방향(일함수의 증가 감소)이 바뀐 특이함 점이 있다. 이 현상은 step과 terrace로 이루어진 면에 대하여 그림 6의 (a)와 같이 흡착 원자가 step edge와 step edge를 잇는 기하학적 평면의 아래(그림의 (hk0) 선의 아래)에 흡착되면 일함수가 증가하고 평면의 위((hk0) 선의 위)에 흡착되면 일함수가 감소한다는, 즉 stepped surface에서는 인접한 면이 원자(또는 분자)가 흡착된 면의 일함수의 증가 감소에 영향을 준

다는 Germer[26]의 모형과 잘 부합된다. 즉 그림 6의 (b)에서와 같이 흡착 가능한 site를 설정하면 W(100)면을 기준으로 보면 이 면의 질소 흡착에 대해서는 a site는 일함수를 감소시키고 b와 c site는 일함수를 증가시킨다. 반면에 W(210)면을 기준으로 보면 a site의 위치는 면의 아래에서 위로 그리고 b와 c site의 위치는 위에서 아래로 변화되어, 즉 dipole moment의 방향이 바뀌어서 a site는 일함수를 감소시키고 b와 c site는 일함수를 증가시키는 state로 β_2 state와 α_1 state가 있으며 일함수를 감소시키는 site로는 α_2 state가 있음을 상기하고 그림 5의 가능한 흡착 site를 고려하면 β_2 state는 그림 6의 c site에 대응되고 α_1 state는 b site 그리고 α_2 state는 a site에 대응됨을 알 수 있다. 그리고 이 site들을 그림 5의 흡착 site와 비교해 보면 A site는 c site에 대응되고 high dose에서 나타나며 본 실험 결과인 그림 6에는 나타나지 않은 β_1 state 또는 γ state에 대응되는 B₁ 과 B₂ site에 대응되는 site는 표기하지 않았으며 D₁, D₂ 또는 D₃ site가 a site에 해당된다고 할 수 있다. 또한 그림 5를 참고로 하면 (100)면과 (110)면의 경계인 step edge에 존재하는 site로는 D₁, D₂ 또는 D₃ site가 모두 가능하다.

한편 (110) terrace의 관점에서 보면, 그림 6의 a site는 terrace와 step의 경계인 step edge에 존재하지만 이 site는 (110) terrace의 한 부분이라고도 할 수 있다. 이 점은 (110) plane과 (110) terrace의 chemical reactivity가 다르다는 것을 의미한다. 그리고 경계에 존재하는 원자의 바로 옆의 흡착 가능한 d 또는 e site[28]들의 potential은 경계면에 존재하는 원자들의 screening 효과로 인하여 인접한 (100) step의 효과가 크게 미치지 못할 것이다. 따라서 이 site들에는 (110) plane에서와 같이 질소가 흡착되지 않는다고 할 수 있다.

이상의 N/W(210)계의 heat of desorption, 흡착 site 등에 대한 결과는 N/W(100)의 결과와 비교하여 표 1에 보였다. 어느 site가 step edge에 존재하는가를 포함하여 본 연구에서 제시한 흡착 모형은 또 다른 면 즉 (310) 또는 (410)면에 대한 추가의 연구 및 이론적 연구를 병행하면 더 정확히 규명될 수 있으나 본 연구에서는 실험 결과와 이 모형이 잘 일치하므로 모형만 제시하기로 한다.

4. 결 론

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. 그러나 W(110)면의 terrace와 W(100)면의 step으로 이루어진 텅스텐 (210)면에 질소가 흡착될 때 terrace와 step에 의한 효과를 고려할 때 일함수가 감소할 것으로 예상되었으나 흡착율에 따라 일함수가 증가하는 것으로 측정되었다. 이 결과로 같은 W(100)면이라고 할지라도 W(210)면의 step을 형성하는 W(100)면에 흡착된 질소의 dipole moment는 인접한 terrace인 W(110)면의 효과에 의하여 바뀌게 됨을 알 수 있었다.

일반적으로 W(100)면에는 3개의 흡착 site가 있다고 알려져 있으나 본 연구 결과에 의하면 두개의 흡착 state(α_1 과 α_2)가 추가로 발견되어, high dose에서 관측되는 β_1 state를 제외하고도 모두 4개의 흡착 state(γ , α_1 , α_2 , β_2)가 존재하며 이 state들 γ 와 α_2 state는 일함수를 증가시키고 α_1 과 β_2 state는 일함수를 감소시키는 것으로 밝혀졌다. W(210)면에 대해서도 γ state는 관측되지 않았으나 high dose에서 관측되는 β_1 state를 제외하고도 모두 3개의 state(α_1 , α_2 , β_2)가 존재하며 이 state들 중 α_2 state를 제외한 모든 state는 일함수를 증가시키며 3개의 state에 대한 흡착 site가 모두 (210)면의 step인 (100)면 위에 존재함을 알았다. 그리고 일반적으로 기체가 흡착되지 않는다고 알려진 D site에도 미량의 질소가 흡착됨을 알았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지원(KOSEF 951-0209-042-1)의 일부 및 Science Research Center of Excellent Program(1995)의 일부에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. Gorte and L. D. Schmidt, Surf. Sci. **76**, 559 (1978).
2. I. Bönick, 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. Ray, *J. Chem. Phys.* **60**, 1046 (1974).
 13. D. S. Choi, C. Uebing and R. Gomer, *Surf. Sci.* **259**, 139 (1991).
 14. R. H. Fowler and L. W. Nordheim, *Proc. Roy. Soc.* **A119**, 173 (1928).
 15. Edited by R. L. Park and M. G. Lagally, *Methods of experimental physics*, Vol. 22, (Academic press, London, 1985), p. 360.
 16. D. L. Adams and L. H. Germer, *Surf. Sci.* **27**, 21 (1971).
 17. L. R. Clevenna and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **22**, 365 (1970).
 18. G. A. Smorjai, *Chemistry in two dimensions : surface* (Cornell Univ. Press, Ithaca and London, 1981), p. 78.
 19. P. W. Tamm and L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **54**, 4775 (1971).
 20. P. W. Tamm, and L. D. Smidth, *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. T. A. Delchar and G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **42**, 2686 (1965).
 24. J. C. Tracy, *J. Chem. Phys.* **56**, 2736 (1971).
 25. Ref 17, p. 354.
 26. D. L. Adams and L. H. Germer, *Surf. Sci.* **27**, 21 (1971).
 27. J. Hölzl, F. K. Schulte and H. Wagner, *Solid Surface Physics* (Springer-Verlag, New York, 1979), p. 108.
 28. J. R. Chen and R. Gomer, *Surf. Sci.* **79**, 413 (1979).