

## 산소 흡착에 의한 텅스텐 결정면의 일함수 변화

박노길 · 김기석 · 황정남 · 최대선\*

연세대학교 물리학과, \*강원대학교 물리학과  
(1993년 8월 3일 접수)

### Work Function Change Induced by Oxygen Adsorption on Tungsten Single Crystal Surfaces

N. G. Park, K. S. Kim, C. N. Whang and D. S. Choi\*

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

*\*Department of Physics, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea*

(Received August 3, 1993)

**요 약** — 깨끗한 텅스텐 결정면의 일함수와 산소 흡착에 의한 텅스텐 결정면((123), (310), (221))의 일함수의 변화를 장전자 방출법으로 측정하였다. 일함수는 Fowler Nordheim equation을 사용하여 계산하였으며 흡착율을 결정할 수 있는 간단한 방법을 제시하였다.

**Abstract** — Work function for various clean W planes have been measured using a field electron emission method. For the loosely closed packed planes, *i.e.* (123), (310), (221), we have also measured the changes in the work function due to oxygen adsorption. Fowler Nordheim equation was employed to estimate the change in the work function. An empirical relation between coverage and dose was obtained.

#### 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 closed packed면이 아닌 step형 면들을 연구 대상으로 하였다. 또한 한 실험자가 여러가지 면에 대하여 동시에 실험하지 않고 특정한 한 개 또는 두 개의 면에 대하여 실험하여서, W(112)면의 경우 보고된 일함수가 5.3 eV부터 4.5 eV[4, 5], W(110)면의 경우 5.8 eV부터

4.68 eV[6, 7]까지 분포하고 있어서 텅스텐 면의 경우 보고된 면들에 대한 일함수의 정확한 비교를 할 수 없고, 어느 면의 일함수가 어느 면의 일함수보다 크고 작다는 추측만을 알 수 있다. 최근 실험기기의 발달로 base pressure가  $10^{-11}$  torr인 진공도를 쉽게 얻을 수 있고, computer의 도움으로 실험상의 정밀도를 높힐 수 있어서 거의 모든 텅스텐 결정면의 일함수를 정확히 측정할 수 있게 되었다.

장전자 방출 분광법(Field Electron Emission Microscopy)[8]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<sup>2</sup> 정도 되어서 defect 등이 없는 거의 완벽한 결정구조를 가진 면에 대하여 연구를 할 수 있고, surface diffusion, 흡착 또는 탈착 실험과 같은 다른 연

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

구를 할 수 있는 장점이 있어서 본 연구에서는 장전자 방출 분광장치를 제작하여 텅스텐 결정면들의 일함수를 측정하였고 이 결정면에 산소가 흡착되었을 때의 일함수의 변화를 측정하여 흡착율을 산출하였다.

## 2. 이론적 배경

물질의 표면에 전기장을 가해 주면 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 확률은,

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

가 되며, 여기서  $E$ 는 전자의 kinetic energy,  $V$ 는 potential energy이다. 이 식을 계산하여 간단히 정리하면,

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

로 표현되는 Fowler Nordheim 방정식[9, 10]이 된다. 여기서  $j$ 는 전류밀도,  $\phi$ 는 일함수이고,  $F$ 는 인가된 전기장이다. 음극의 형태에 따라 음극에 인가해 준 전압에 대한  $F$ 가 여러가지 형태로 표현되는데 음극이 구형일 때  $F = V/R$ 가 되나 음극이 완전한 구형이 아니므로  $F = V/kR$ 로 보정해 주어야 한다. 여기서  $R$ 는 음극의 반경이고, form factor라고 부르는  $k$ 는 3~6의 값[11]을 가진다. 윗 식과 전자현미경을 이용해 결정된 반구형 음극의  $k$ 의 값은 3.5[12]이다.

## 3. Field Electron Emission 장치 제작

### 3.1. 시료(tip) 제작

음극의 제작에는 여러가지 방법이 있으나 본 연구에서는 탄소 전극과 0.3%의  $\text{NaNO}_3$  전해액을 이용한 chemical etching 방법(manual dipping method)을 이용하여 시료를 제작하였다. 시료 제작시 가해주는 전압은 통상적으로 AC 3~5 volt이나 전압을 안정하게 가해줄 경우 시료의 표면에 불순물이 부착되어 원하는 모양의 시료를 얻을 수 없을 때가 있다. 이러한 단점을 없애기 위하여 2~3초마다 5~8 volt를 순간적으로

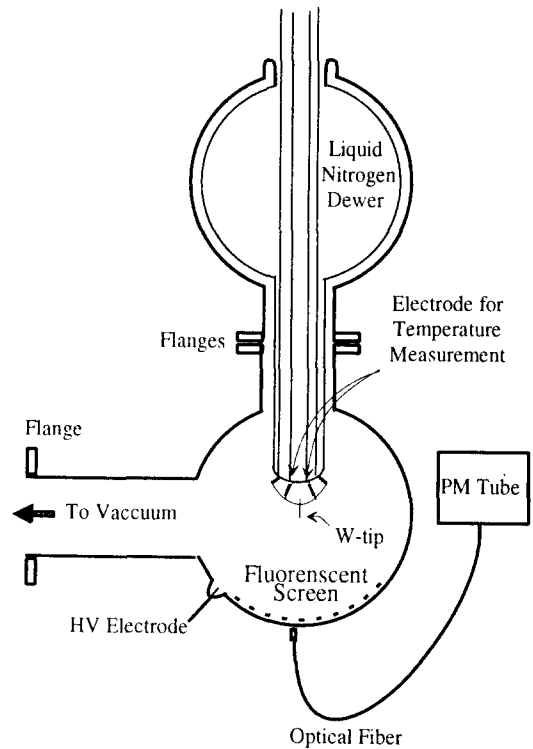


그림 1. Field electron emission 장치의 개략도.

가해줌으로서 양호한 상태의 시료를 얻을 수가 있다. 또한 시료인 텅스텐 선을 너무 길게 하면 etching되는 부분의 아래 부분이 중력의 영향을 받아서 tip의 끝이 휘어지든가 아니면 부러지는 경향이 있다. 그리고 전해액의 농도가 너무 크면 etching용 전극과 시료 사이에서 불꽃 방전이 일어나서 원하는 시료를 얻을 수가 없다. 이러한 요소들을 고려하여 여러 개의 양호한 시료를 제작하였는데 모든 tip의 끝이 [110] 방향이었다.

### 3.2. Field Electron Emission Tube의 제작

Field electron emission tube는 직경이 8 cm인 구형 pylex 유리를 70 φ flange에 부착시키고 이 tube의 윗부분에 34 φ flange를 부착시켜 시료의 냉각과 교체를 용이하게 하였다. 투명한 전도성 screen을 만들기 위해서는 tin oxid가 사용되나 본 연구에서는 Al을 coating시킨 후 형광물질을 분무식으로 coating한 후 300°C로 구웠다. 제작된 스크린의 저항은 약 0.2 ohm/cm이었다. 그림 1은 완성된 field electron emis-

sion 장치의 개략도이다.

### 4. 실험

Tip으로부터 방출되는 전자는 시료 주위의 등전위 선이 완전히 구형이 아니므로 tip의 끝 부분쪽으로 휘어지는 focusing 효과가 있다. 따라서 각 면들이 이루는 각과 동일한 방향 위의 스크린에 그 면에 대한 image가 맺혀지지는 않는다. 면에 대한 정확한 image의 위치를 결정하기 위하여 tip으로부터 방출되는 전자의 궤적을 computer simulation으로 추적하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다. 측정함의 base pressure는  $6 \times 10^{-11}$  torr이다. 산소나 질소가 시료에 1 mono layer 흡착되는데 필요한 시간은  $10^{-8}$  torr에서 대략 수십 또는 수백 초가 걸리므로[13] 이 진공도에서는 수 만초에 1 mono layer가 흡착된다. 따라서 이러한 base pressure에서는 clean surface에 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 emission image를 관찰하면 시료의 표면에 여러가지 불순물들이 흡착되어 깨끗한 image를 볼 수 없다. 불순물들을 제거하기 위하여 field desorption method[14]가 많이 사용되나, 본 연구 대상 물질은 텅스텐이고 텅스텐의 용점이 매우 높으므로 본 연구에서는 flash method를 이용하여 불순물을 제거하였다. 시료의 온도는 시료가 부착된 텅스텐 선의 비저항을 측정하여 온도로 환산하여 측정하였다. 그림 2는 시료가 부착된 텅스텐 선에 흐르는 전류와 시료의 저항 관계를 보여주고 있다. 이 그림이 보여주는 것같이 텅스텐 선에 아주 적은 전압이 인가될

때는 텅스텐 선이 발열하지 않고 그 이상 되어야 발열하기 시작한다. Tip 온도의 보정은 실온과 액체질소를 이용하여 하였다. 그림에서 보는 것과 같이 액체질소 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 image를 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 산소처리[12], 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 image이다. 사진 1의 (b)~(d)는 측정함내에 산소를 여러가지 dose로

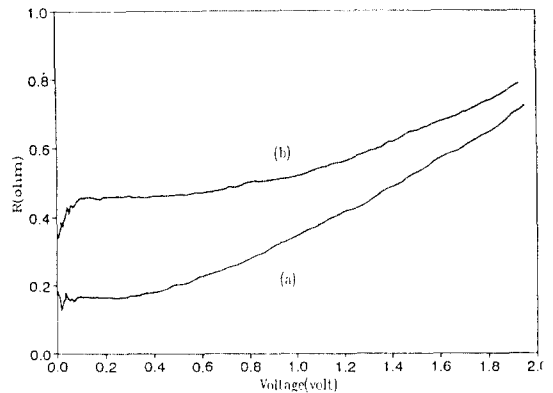


그림 2. Tip이 부착된 텅스텐 선에 인가된 전압과 텅스텐 선의 저항과의 관계. (a) 텅스텐 선을 액체질소 온도에서 가열하였다. (b) 텅스텐 선을 실온(293°K)에서 가열하였다.

표 1. Computer simulation법으로 계산한 [011] orientation 텅스텐 tip으로부터 방출되는 전자가 향하는 방향 W(110)면 기준 (단위 : degree)

W(110)-W(211)	면	871	651	972	321	532	211
사이의 면	각	5.7	7.7	11	17	20	26
W(110)-W(100)	면	980	540	750	210	720	100
사이의 면	각	3	5.5	8.3	16	25	39
W(110)-W(111)	면	771	331	773	221	775	111
사이의 면	각	17	5	15	17	23	30

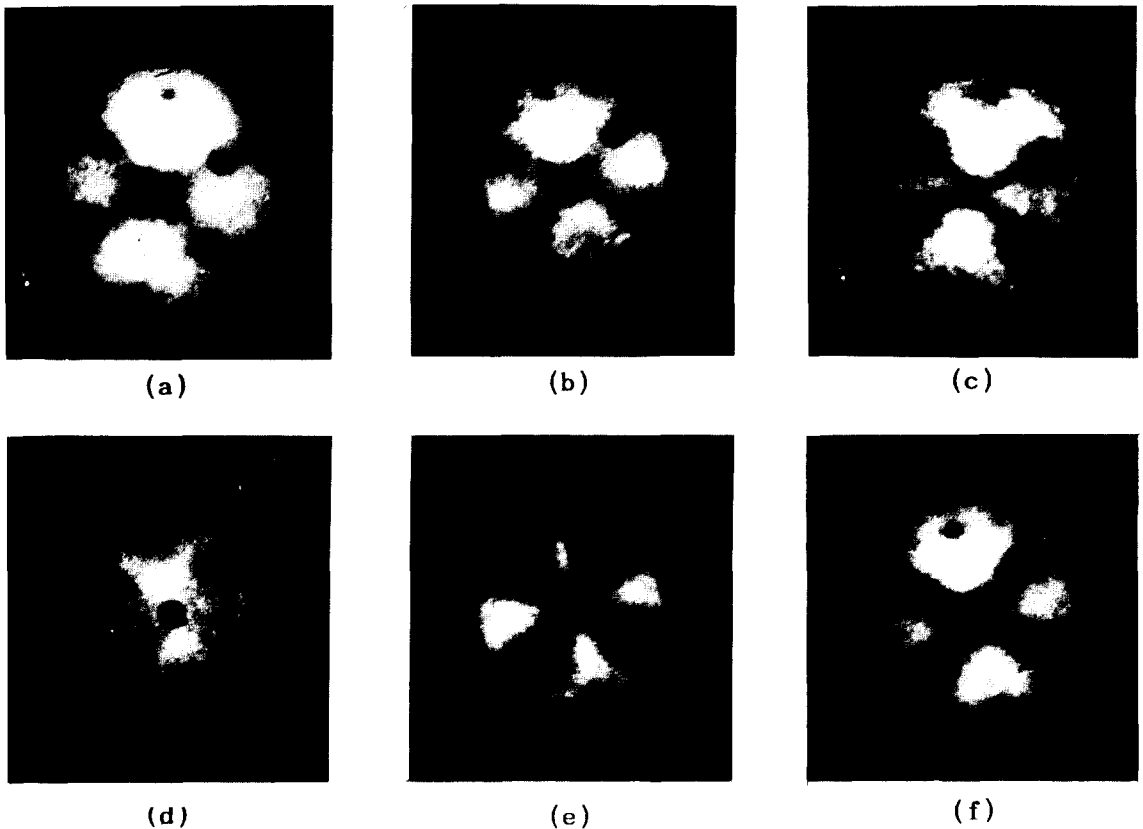


사진 1. 텅스텐 field emission tip의 산소 흡착에 의한 결정면의 image의 변화. (a) tip을 약 2500°C로 cleaning한 후의 clean surface에 대한 image (b), (c) 및 (d)는 산소를 각각 0.15, 0.5 그리고 1.0 dosing한 후의 image이다. (e)와 (f)는 (d) 상태에서 tip을 각각 1000°K 및 1300°K로 3초 씩 가열한 후의 image이다.

주입시켰을 때의 image이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 산소가 흡착이 되면 (211)면과 (110)면 사이가 겹치게 되어 cross bone 형태를 나타내게 된다. 사진 1의 (e)와 (f)는 사진 1의 (d) 상태에서 tip을 1000°K와 1300°K로 정도로 수 초간 가열한 후의 image이며 이 결과는 tip을 annealing하면 (110)면 부근의 면으로 산소가 확산되는 것을 암시하고 있다. 본 연구에서는 시료의 온도를 78°K로 고정시키고 시료를 annealing 하지 않은 조건에서 실험을 하였다.

시료에 가해진 전압에 대한 시료로부터 방출되는 total current를 tip과 접지 사이에 연결된 A-meter로 측정할 후  $\ln(i/V^2)$ 대  $1/V$ 로 plot하여 그 기울기로부터 텅스텐 tip의 반경 또는 식 (2)의 상수들을 결정하였으며, 이 때 tip의 곡률 반경은 여러 개의 시료에 대하여 1800~2500 Å로 측정되었다. 스크린에서 발광하는 빛의 밝기는 tip로부터 방출되는 전자의 수 뿐만

아니라 전자의 에너지에도 영향을 받으므로 특정 결정면에 대한 일함수는 스크린상의 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 1mm인 광섬유와 광 증배관을 이용하여 스크린상의 그 면에 대한 current의 상대적인 비를 측정하여 일함수를 계산하였다. Tip의 곡률 반경이 1800~2500 Å이고 tip과 스크린 사이의 거리가 3cm 이므로 이 장치의 배율은  $1.67 \sim 1.2 \times 10^5$ 이며 직경이 1mm인 광섬유로는 약  $8 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ 의 시료 표면적으로부터 신호가 검출된다. 따라서 defect의 효과도 상당히 적고 정확한 결정면으로부터 신호를 받았다고 가정할 수 있다. 산소의 흡착은 base pressure가  $6 \times 10^{-11} \text{ torr}$ 인 상태에서 산소 주입용 valve를 열어서  $1 \times 10^{-9} \text{ torr}$ 가 되게 한 후 100초, 200초 ... 1000초 동안

유지시켜서 실행하였다.

### 5. 결 과

Field electron emission용 W tip의 제작시 0.3%의 NaNO<sub>3</sub>가 적당하였고 etching 전원으로서는 직류 또는 교류를 가해주는 것보다 교류전원에 3~4초마다 순간적인 pulse를 가해 주어 시료 주위의 기포발생에 의한 문제를 해결할 수 있었고 텅스텐선의 길이를 너무 길지 않게 하여(직경이 0.1 φ인 선 0.1의 경우 1 mm가 적당함) 중력에 의한 문제점을 해결할 수 있었다. 여러 개의 시료를 제작하여 field electron emission image를 관찰해 본 결과 모두 tip의 끝이 [011] 방향인 단결정 형태가 되었다. 이것은 (110)면이 chemical etching이 잘 되지 않는 안정한 면이라는 것을 뜻한다.

Field electron emission tube의 스크린은 Al을 coating한 후 형광물질을 분무식으로 다시 coating하고 oven 속에서 300°C로 구웠다. 이러한 공정을 거친 tube는 형광물질이 균일하게 coating되었고 탈착이 되지 않았으며 초고진공내에서 out gassing이 없는 양호한 tube가 되었다.

Computer simulation을 이용하여 관측되는 실제 image의 위치를 계산하고 high index를 가진 면의

image의 위치를 정확하게 예측하여 그 면들에 대한 일함수를 측정할 수 있었다.

일함수를 측정하지 않고 field emission image를 보면 알 수 있듯이 (110), (211), (100) 및 (111)면의 일함수가 다른 면에 비해 크다는 사실을 알 수 있다. 이 면들은 closed pack 또는 loosely close pack인 면들이다. (123)면이나 (257)과 같은 면들은 step을 가진 면들이며, 사진에서 보는 바와 같이 이러한 면들의 일함수는 작음을 알 수 있다. 표 2는 본 연구에서 각 면에 대한 측정된 일함수의 값들과 발표된 일함수를 비교한 표이다. 이 표에서 보는 바와 같이 발표된 결과로는 각 면들에 대한 일함수의 크고 작음에 대한 수평적인 비교가 불가능하나 본 연구 결과에 의하면 한 개의 시료로 같은 조건하에서 실험을 하였으므로 수평적인 비교가 가능하다.

그림 3에 W(123), W(310) 그리고 W(221)면의 산소 흡착에 의한 일함수의 변화를 보였다. 이 결과는 다음 식으로 표기된다.

$$\Delta\phi(123) = 1.17(1 - 0.98\exp(-0.80 L^{1.46})) \quad (3)$$

$$\Delta\phi(310) = 1.78(1 - 0.99\exp(-0.97 L^{1.52})) \quad (4)$$

$$\Delta\phi(221) = 1.97(1 - 0.96\exp(-0.82 L^{1.30})) \quad (5)$$

위 식의 correlation factor는 두 식 모두 0.99보다 크다.

표 2. 텅스텐 결정면의 일함수. 측정된 값의 오차는 표기하지 않았으나 모든 값에 대하여 ±0.06 eV보다 작음 (단위 eV)

면		551	331	773	774	332	776	111	
W(110)-W(211)	This work	4.73	4.7	4.23	4.59	4.07	4.3	4.7	
	사이의 면	Other works					4.46	4.39 [15]	
							[14]	4.64 [16]	
면		761	752	321	532	211			
W(110)-W(100)	This work	4.78	4.53	4.76	4.03	4.84			
	사이의 면	Other works			4.85 [17]		4.94 [18]		
							4.84 [19]		
면		650	320	210	730	510	910	100	
W(110)-W(111)	This work	4.51	4.28	4.41	4.23	4.32	4.79	4.74	
	사이의 면	Other works						4.97 [16]	
								4.56 [7]	

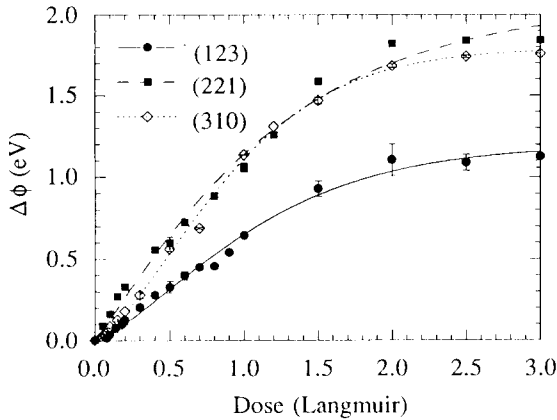


그림 3. 산소 흡착에 의한 W(123), W(221) 및 W(310) 면의 일함수의 변화.

상대적인 coverage를

$$\Theta = \Delta\phi / \Delta\phi_{max} \quad (6)$$

로 정의할 때, dose에 대한 상대적인 coverage는 아래 식과 같이 된다.

$$\Theta(123) = 1 - 0.98 \exp(-0.80 L^{1.45}) \quad (7)$$

$$\Theta(310) = 1 - 0.99 \exp(-0.97 L^{1.52}) \quad (8)$$

$$\Theta(221) = 1 - 0.96 \exp(-0.82 L^{1.30}) \quad (9)$$

그림 1의 (e)와 (f)에서 보듯이, dose 후 annealing하면 (123) 또는 (257)면의 일함수가 증가함을 알 수 있다. 즉 최대로 dosing하였다고 할지라도 annealing을 하면 더 많은 양의 산소가 흡착되거나 흡착 site의 변화로 일함수가 변하게 된다. 실제로 W(123)면에 산소를 흡착시키고 annealing한 후의 일함수의 변화는 annealing을 하지 않고 측정된 본 연구 결과와 유사하나 적은 dose의 영역에서는 그 결과가 다르게 보고되고 있다[12]. 또한 이 그림에서 보는 바와 같이 면에 따라 포화되는 dose량이 다르며, 최대 일함수의 변화량도 다르다. 즉 온도, annealing 등 dosing 조건에 따라 상대적인 coverage가 달라지고 또 결정면에 따

라서도 coverage가 달라진다. 그러나 위와 같은 조건에서 즉 액체질소 온도에서 dosing하고 dosing 후 annealing하지 않을 경우에는 식 (7), (8) 및 (9)는 상대적인 coverage에 대한 표준 식으로 사용될 수 있다.

### 참고문헌

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, R. E. Thomas, *J. Appl. Phys.* **40**, 3919 (1969).
4. H. Gienapp *Z. Angew. Phys.* **12**, 254 (1960).
5. C. Mendenhall and C. Devoe, *Phys. Rev.* **51**, 346 (1937).
6. M. Dechsler and Z. Muller, *Z. Phys.* **134**, 208 (1953).
7. C. Herring and M. Nichols, *Rev. Mod. Phys.* **21**, 185 (1949).
8. M. Prutton, *Surface Physics 83* (Oxford Univ press 2nd Ed. Newyork 1975).
9. R. H. Fowler and L. W. Nordheim, *Proc. Roy. Soc.* **A119**, 173 (1928).
10. L. W. Nordheim, *Proc. Roy. Soc.* **A121**, 626 (1928).
11. W. P. Dyke and W. W. Polan, *Adv. Electron Electron Phys.* **8**, 89 (1956).
12. N. G. Park, *et al.*, *J. Korean Vacuum Society* **1**, 78 (1992).
13. A. Roth, *Vacuum technology 3* (North-holland, 1978).
14. E. Muller, *J. Appl. Phys.* **26**, 732 (1955).
15. Ref. 7.
16. M. Wilkinson, *J. Appl. Phys.* **24**, 1203 (1953).
17. Y. M. Gong and R. Gomer, *J. chem. Phys.* **88**, 1359 (1988).
18. M. Tringides and R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **84**, 4049 (1986).
19. L. W. Swanson and L. C. Crouser, *Phys. Rev.* **163**, 626 (1967).
20. L. W. Swanson and R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **39**, 2813 (1963).