Journal of Korean Association of Crystal Growth
Vol. 7, No. 4 (1997) 573-577

표면상변이의 강인력 의존성 : 점유통계를 이용한 정성적 고찰

김철호
호남대학교 전기전자공학부, 광주, 506-090

On the strong attractive force dependence of the surface phase transition : Qualitative consideration from the occupation statistics

Cheol-Ho Kim
Faculty of Electrical and Electronic Engineering, Honam University, Kwangju 506-090, Korea

요 약 표면상변이 현상은 표면 흡착입자들 사이에 강력한 인력포텐셜이 존재할 경우 일어나는 것으로 알려져 있다. 본 논문에서는 표면상변이 현상의 강인력 의존성을 간단한 점유통계를 이용하여 고찰하였다. 압력이 임계점에 도달하였을 때 표면 결정화가 급속히 진행되는 상변이 효과가 나타났으며, 온도가 증가함에 따라서 상변이가 일어나는 임계압력은 증가하였다. 이러한 결과는 표면상변이 현상에 대한 정성적 고찰로 사료된다.

Abstract Surface phase transition is known to be observed at the system that there exists a strong attractive potential between particles adsorbed. This study presents a dependence of the surface phase transition on strong attractive force using a simple occupation statistical method. It was found that the system exhibits a phase transition from the vacuum phase into the population phase and the critical pressure also increases with the temperature. This fact indicates that these results explain well qualitatively the surface phase transition.

1. 서 론

Nano meter order의 미세한 물체를 다루는 최근의 소자(device) 재료 과학에서 표면(surface)은 점점 그 중요성을 더해 가고 있다. 그것은, 물체가 작아지면 그 내부의 입자

수에 대한 표면 입자수의 비율이 증가하게 되어 물체 전체의 성질에 크게 좌우되기 때문이다[1]. 고체 표면은, 표면 재배열(surface reconstruction), 표면 완화(surface relaxation) 등으로 인하여 벌크(bulk)와는 다른 구조와 물성을 갖으며, 고체와 그 외부의 액체 혹은 기체간에 에너지, 입자, 전자 등의 출입이 직접 일어나는 곳이기도 하다. 고체 표면에 관한 연구는 크게 2가지로 나누어진다. 표면의 화학적 구성 및 구조를 조사하는 연구와 표면상에서의 입자의 동적 과정(dynamic process)에 관한 연구가 그것이다. 동적 과정에서는 예를 들어 입자의 탄성/비탄성산란[2,3], 흡착(adsorption)[4,5], 탈리(desorption)[6], 표면 확산(surface diffusion)[7], 결정성장 등이 있으며, 이들은 현재 표면에 관한 연구의 핵심주제로 되어 있다. 본 논문은 이들 중 흡착과 관련된다. Langmuir[8]가 tungsten/filament 표면상의 수소 원자의 흡착 현상을 설명하기 위해 Langmuir 흡착등온식(adsorption isotherm)을 제안한 이래 많은 흡착등온식이 실험과 이론의 양면에서 보고되어 왔다. 최근 T. Takaishi와 M. Mohri[9]는 KCl기판상의 Kr 기체의 흡착 등온선을 그리고 K. Morishige, S. Kittaka 그리고 T. Morimoto[10]는 NaF 기판상의 CH_4기체의 흡착 등온선을 관측 보고하였다. 이들의 실험 결과는 고온에서는 기압이 증가함에 따라 표면피복율(surface coverage)이 비교적 완만히 증가해 가나 온도를 내리면 특정한 압력에서 피복율이 급격히 증가하는 표면상변이(surface phase transition) 현상을 나타내고 있다. 이러한 현상은 표면 흡착입자들 사이에 강력한 인력포텐셜이 존재할 경우 일어나는 것으로 알려져 있다[11]. 표면상변이의 인력 의존성을 이론적으로 엄밀히 고찰하는 것은 대단히 어려운 문제인데, 이는 본질적으로 다체계 문제(many particle problem)이기 때문이다. 그래서 표면상변이도 계산기를 이용한 근사적 접근의 주 대상이 되고 있다. 예를 들어 K. Binder와 D.P. Landau는 격자기체모형(lattice gas model)에 Monte carlo simulation을 행하여 표면상변이 현상의 인력 의존성을 보인 바 있다[12]. 본 논문에서는 1차원 표면흡착모형에 점유통계(occupation statistics)와 미정계수법(undetermined multipliers)을 적용하는 간단한 이론적 취급 방법에 의해 표면상변이현상을 정성적으로 설명하고자 한다.

2. 모 형

고체상(solid phase)과 기체상(gas phase)이 서로 접하고 있다. 이들의 경계를 이루는 고체표면에 주목하고, 표면을 다수의 구간(block)으로 나눈다. j(j=1, 2, 3, …)번째 구간에는 N_j개의 흡착점(site)이 있으며, 각 흡착점의 점유입자수는 0 혹은 1만이 허용되는 것으로 한다. 각 구간은 서로 영향을 주지 않는 독립적 구간으로 가정하고, 같은 구간 내의 흡착입자들 사이에는 강력한 인력이 작용하고 있다고 가정한다. 같은 구간내에서 흡착입자들 간에 상호작용이 존재할 경우, 그 구간내 흡착점상에서의 그들의 random한 분포는 기대하기 어렵다. 특히 지금 우리가 고려하고 있는 경우인 입자간에 강한 인력이 작용하는 경우, 평형상태에 있어서의 흡착입자의 배치는 가급적 뭉쳐진(즉 이어진) 모양인 클러스트(cluster) 모양의 배치를 취할 가능성이 훨씬 배치할 가능성 보다도 상대적으로 높다고 할 수 있다. 그래서 우리는 여기서 구간내 입자간의 인력이 대단히 큰 것으로 가정하여, 애초부터 흡착입자

가 취할 수 있는 배치구조 가운데서 클러스트 형태를 하지 않는 입자 배치구조의 가능성은 배제하기로 한다. 그러면 j번째 구간에서의 흡착입자들의 가능한 배치방법의 수는

$$W_j=N_j-g_j+1 \tag{1}$$

로 주어진다(Fig. 1). 여기서 g_j는 j번째 구간내의 흡착점상에 흡착된 기체입자수이고, 그리고 계산을 간단히 하기 위하여 표면을 1차원 공간으로 간주하였다.

3. 흡착등온선

그러면 표면에 가능한 총 상태수는

$$W=\prod_j W_j=\prod_j (N_j-g_j+1) \tag{2}$$

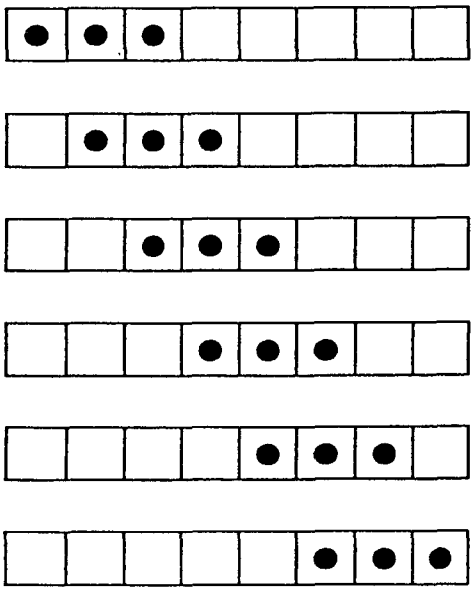

Fig. 1. Illustration of the number of ways for three particles to be adsorbed on the eight sites of one block.

로 주어지고, 표면이 평형에 있을 때 lnW가 최대값을 가지므로

$$\delta \ln W=\sum_j \frac{-1}{N_j-g_j+1}\delta g_j=0 \tag{3}$$

의 관계식을 만족한다. 표면의 총 흡착입자수 g와 E가 일정하다고 가정하면

$$\delta g=\sum_j \delta g_j=0 \tag{4}$$

$$\delta E=\sum_j E_j \delta g_j=0 \tag{5}$$

이 성립한다. 여기서 E_j는 j번째 구간내의 흡착입자 1개에 해당하는 에너지이다. (3), (4), (5)식으로 부터

$$\sum_j \left(\frac{-1}{N_j-g_j+1}-\alpha-\beta E_j \right)\delta g_j=0 \tag{6}$$

으로 된다. 여기서 α, β는 미정계수(undetermined multipliers)이다. (6)식을 풀면

$$g_j=N_j+1+\frac{1}{\alpha+\beta E_j} \tag{7}$$

이 된다. 미정계수 α, β는 열역학적 관계식으로부터 각각

$$\alpha=-\frac{\mu}{kT} \tag{8}$$

$$\beta=\frac{1}{kT} \tag{9}$$

로 된다[13]. 여기서 k는 Boltzmann상수, T는 온도 그리고 μ는 화학포텐셜이다. 표면 엔트로피 S는

$$S=k\ln W=k\sum_j \ln(N_j-g_j+1) \tag{10}$$

로 주어진다. (10)식의 양변을 k로 나눈 뒤

$(\alpha g+\beta E)$를 빼어 주면 좌변은, (8), (9)식과 열역학 관계식을 이용하여,

$$\frac{S}{k}-\alpha g-\beta E=\frac{ST+\mu g-E}{kT}=\frac{PV}{kT}\sum_j N_j \quad (11)$$

으로 되고 우변은, (7)식으로부터,

$$\frac{S}{k}-\alpha g-\beta E=\sum_j[\ln(N_j-g_j+1)-(\alpha+\beta E_j)g_j]$$
$$=\sum_j[\ln(N_j-g_j+1)+\frac{g_j}{N_j}-g_j+1] \quad (12)$$

와 같이 된다. 여기서 P는 압력(표면압력 즉 표면과 접하는 기체상의 압력)이고, V는 표면층의 흡착점 1개가 차지하는 체적, $V\sum_j N_j$는 j구간 표면층의 체적을 나타낸다.

(11), (12)식으로부터 압력 P와 피복율 $\theta_j=g_j/N_j$와의 관계식 즉 흡착등온식이 구해진다.

$$\frac{PVN_j}{kT}=\ln N_j(1-\theta_j)+\frac{\theta_j}{1-\theta_j} \quad (13)$$

여기서 $N_j \gg 1$을 가정하였다.

4. 논의 및 결론

본 논문에서 도입한 표면흡착 모형이 갖는 특징 중의 하나로서, 표면을 다수의 구간으로 나누고 각 구간들은 상호작용하지 않는다고 가정하였었다. 이는 표면의 피복화 과정이 각 구간을 단위로 하여 독립적으로 진행되는 상황에 대응된다. 실제, 기체입자가 기판에 증착되어 박막을 형성할 때 대부분의 경우, 기판상에 핵이 이산적으로 먼저 형성되고 그 다음 기체상으로 부터 날아온 입자들이 핵에 결집하여, 그 핵들이 점점 커져가면서 박막이 형성(Volmer-Weber형 박막형성)되게 된다[14]. 도입 모형은 이와같은 실제 흡착상황을 반영하고 있다. 즉, 이산적으로 배치된 각 핵들의 점유공간을 구간에 대응시킬 수 있다.

(13)식에서의 θ_j(j=1, 2, 3, …)는 다수의 표면 구간중 어느 구간에 대해서도 성립하는 것이므로, 이 값 자체를 전 구간을 포함하는 표면전체의 평균적 피복율로 취급할 수 있다. Fig. 2는 (13)식을 그린 것으로서, 압력이 임계점에 도달하면 표면 결정화가 급속히 진행되는 상변이효과가 나타남을 보이고 있다. 또한 온도가 증가함에 따라서 상변이가 일어나는 임계압력은 커져 간다. 이러한 결과는 T. Takaishi, K. Morishige 등[9,10]의 실험과 일치하며, 이로부터 표면상변이 현상이 흡착 입자간의 강한 인력에 의한 것임을 확인할 수 있다.

그러나 압력이 영에서 임계점까지 변화하는 동안 실험에서는 소폭이기는 하지만 피복이 진행되는데 반해, 우리의 결과는 임계점 이하의 압력에서는 피복율의 변화가 전혀 보이지 않다가 임계압력에 도달해서는 순식간

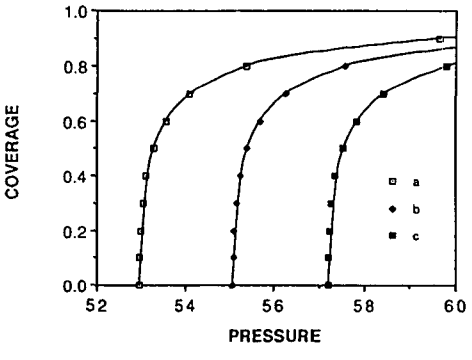

Fig. 2. Plots of coverage θ_j versus pressure P/P_0 for the various values of kT/P_0V. $N_j=10^{23}$, $kT/P_0V=10^{23}$ (a), 1.04×10^{23} (b), 1.08×10^{23} (c). P_0 represents unit pressure.

에 피복이 전격적으로 진행되고 있다. 이는, 도입 모형에서 흡착입자들이 각 구간내에서 반드시 클러스트를 이룬 결집된 형태로만 배치 가능할 정도로, 흡착입자간에 작용하는 인력을 극단적으로 크게 설정하였기 때문이라 추측된다. 강하기는 하되 극단적이지는 않는(실제에 부합되는) 인력상태에 대한 흡착등온선은 저압 영역에서도 실험을 잘 설명할 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 흡착등온선을 구하는 문제의 핵심은, 앞서 설명한 바와 같은 흡착입자간의 강인력상태를 반영하는 입자 배치구조를 어떻게 설정할 것 인가에 있으며, 이에 대한 연구는 현재 진행중에 있다.

참 고 문 헌

[1] A. Zangwill, Physics at Surfaces (Cambridge Univ. Press, 1988).

[2] C.H. Kim and M. Fujinohara, J. Korean Phys. Soc. 25 (1992) 415.

[3] C.H. Kim, New Physics (Korean Physical Society) 32 (1992) 793.

[4] M. Fujinohara and C.H. Kim, J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 4381.

[5] C.H. Kim, Proc. the 12th KACG tech. meeting and the 4th Korea-Japan EMGS, Seoul (1997) pp.87-94.

[6] C.H. Kim, New Physics (Korean Physical Society) 36 (1996) 589.

[7] C.H. Kim, J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 2154.

[8] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.

[9] T. Takaishi and M. Mohri, JCS Faraday Trans. I 68 (1972) 1921.

[10] K. Morishige, S. Kittaka and T. Morimoto, Surf. Sci. 148 (1984) 401.

[11] Chap. 11 of the ref. [1].

[12] K. Binder and D. P. Landau, Surf. Sci. 108 (1981) 503.

[13] R.K. Pathria, Statistical Mechanics (Pergamon Press, New York, 1972) chap. 4.

[14] A. Kinbara and H. Fujiwara, Thin Films (Shokabo, Tokyo, 1988) chap. 2.