1/t 배기의 근원

The Origin of 1/t Pressure

Taekyun Ha

A variety of metal vacuum systems displays the celebrated 1/t pressure, namely, power-law dependence on time t, with the exponent close to unity, as to the origin of which there has been long-standing controversy. Here we propose a chemisorption model for water adsorbates, based on the argument for 2D fermion behavior of water adsorbed on a metal surface, and obtain analytically the power-law behavior of pressure with an exponent unity. Further, the model predicts that the pressure should depend on the temperature T according to $T^{1.5}$, which is indeed confirmed by our experiment.

(초)고진공 시스템을 다루다 보면 바쁜 마음과는 반대 로 시간이 갈수록 서서히 떨어지는 압력을 바라보며 한 숨을 쉬는 경험을 많이 한다. 더 큰 용량의 진공 펌프를 사용하더라도 이러한 경향은 크게 바뀌지 않으며 결국 원하는 진공도에 도달하기 위해서는 가열탈기체(bakeout)라는 귀찮은 작업을 공들여 하지 않을 수 없다. 본 글에서는 이렇게 진공 배기 과정이 더딘 원인, 즉, 1/t 배 기의 근원에 대해 논의한다.



[Fig. 1] A typical pumping down curve for a metal vacuum system.

금속 진공시스템에서 배기가 시작되면 시간에 따라 서 진공용기의 압력에 변화가 생긴다. 초기 단계에서는 공간을 채우던 기체가 줄어듦에 따라 압력이 시간에 대 해 지수적으로 감소한다. 공간 기체의 배기가 마무리되 면 이윽고 표면에 흡착된 입자의 지속적인 방출이 두드 러지면서 압력의 감소가 둔화되기 시작한다. 이후 배기 가 지속되어 표면 입자가 고갈되면 진공용기 자체에 함 유된 입자들의 확산이 주를 이뤄 압력이 시간의 제곱근 에 반비례하여 감소하는 확산의 영역에 들어간다. (그림 1) 공간 배기의 영역과 확산 배기의 영역에 대한 이론적 인 설명은 비교적 명확하게 기술될 수 있다. 그러나 그 중간 단계인 표면 배기의 영역에 대해서는 지난 60여 년 간 다양한 해석이 시도되었으나 아직 명확하지 않은 부 분이 남아있다.

주목할 점은 대부분의 금속 진공시스템에서 배기가 진



〈저자 약력〉

2009년 포항공과대학 물리학과에서 박사학위를 받았으며, 2010년부터 포항가속기연구소에 근무하였고, 2013년부터 동 연구소 의 가속기운영부 기계진공자석팀장으로 재직 중이다. (hatae@postech.ac.kr)

진공의 기초 : 수분배기

행됨에 따라 압력은 시간 t의 −η(η≈1) 제곱에 비례하는 모양으로 감소하게 된다는 점이다. 이는 알루미늄 합금 이나 스테인레스 강 등 진공 용기의 재료에 무관하게 나 타나며, 다양한 표면처리에도 일관되게 나타나는 현상 이다. [1, 2] 이에 대한 기존의 설명은 크게 확산모델과 탈착모델 두 가지로 분류할 수 있다. 확산모델[3, 4]에 서는 고체 내부에서 표면으로 나오는 확산의 과정이 표 면에서 공간으로 떨어져 나가는 탈착의 과정보다 오래 걸리므로 확산이 기체방출의 한계 과정이라고 가정하는 반면 탈착모델[5-7]에서는 그 반대이다. 이들 모두 반 경험적 가정을 바탕으로 1/t 배기 곡선을 설명하고 있지 만 그 근원에 대한 설명은 부족하다. [3-10] 그럼에도 불 구하고 최소한 확실하게 여겨지는 부분은 물이 이러한 현상의 원인이라는 사실이다. 최근에 1/t 배기 현상에 대한 보다 근원적인 분석을 시도한 연구 결과가 발표되 었는데 이에 대해 자세히 살펴보기로 하자.[11]

전형적인 금속진공 계

그림 2는 진공 시스템을 간략하게 도식화한 그림이다. 여기서 N은 표면에 흡착된 입자의 양이고 S는 진공펌프 의 배기속도, p는 공간의 압력, V는 부피, R_a는 표면 흡 착률, R_d는 표면 탈착률로 표현하였다. 질량 보존의 원 리에 의해 공간의 압력 p는 표면 탈착에 의한 기체의 공 급량 대 표면흡착 및 펌프배기에 의한 소모량의 상호 경 쟁에 의해 결정된다. 즉, 공간 기체 양의 변화 Vdp/dt는 표면 탈착률 R_d에서 표면 흡착률 R_a와 펌프에 의한 배기 율 Sp를 뺀 양과 같다.

$$V\frac{dp}{dt} = R_d - R_a - Sp$$
 [41]

여기서 탈착률은 $R_d = -kT \times dN/dt$ 이고, (k = 볼츠만 상수, T = 절대온도, 음의 부호는 N이 감소하 면 R_d 가 양이 됨을 의미함) 흡착률 R_a 는 표면입사 빈도(impingement rate)와 표면적 A의 곱으로서 $R_a = sAp(kT/2\pi m)^{1/2} = r_a p$ 와 같이 표현할 수 있다. (s =표면흡착확률, m = 기체분자의 질량) 표면 배기의 영역 에서 압력의 시간에 대한 변화율은 작으므로 (식 1)에서 왼쪽 항을 무시할 수 있다. 따라서 시스템의 압력은 (식 2)와 같이 시간에 무관한 상수와 탈착률의 곱으로 간단 히 표현된다.





$$P = \frac{R_d}{r_a + S} = -\frac{kT}{r_a + S} \frac{dN}{dt}$$
 [42]

(식 2)에 의하면 탈착률, 즉, 표면 입자량의 변화율 dN/dt를 알면 곧바로 압력을 알 수 있다.

물의 표면흡착상태 - 2차원 페르미온 계

이제 표면 입자량의 변화율을 얻기 위해 표면에 흡착 된 입자의 거동에 대해 구체적으로 살펴보자. 그림 3에 서 기체 상태의 에너지는 0이고 흡착된 에너지는 -ɛb이 다. 흡착된 기체를 단단한 공이라고 보면 이미 한 입자 가 차지하고 있는 자리는 다른 입자가 흡착될 수 없다. 즉, 한 흡착 자리의 점유율(site occupancy)은 0 또는 1 이다. 물분자의 경우 그림 4와 같이 다양한 형태로 표면 에 흡착하는데 이 모두 짝수 개의 페르미온 (fermion) 을 가지고 있으므로 입자 자체는 보존(boson)의 형태로 볼 수 있다. 다만 한 자리에 대한 점유율이 0과 1만 허 용되므로 *de facto* hardcore boson(HCB)으로 기술할 수 있다.



[Fig. 3] A diagram describing the energy state of gas phase and adsorbed phase.



[Fig. 4] Various possible structures (cluster, molecule or fragment) of water on adsorption.

요 르 단 - 위 그 너 변환 (Jordan - Wigner transformation)에 의하면 2차원 보존 계의 장 연산 자 (field operator for boson: $\Psi_b(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$)에 적절한 위 상을 도입하여 페르미온 계로 변환할 수 있다.[12, 13] 변환된 계의 장 연산자 $\Psi_f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \Psi_f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \exp[-i\alpha$ $\Sigma_{i\neq j} \arg(i, j) n_j] \Psi_b(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) 으로 표현된다. 여기서 <math>\arg(i, j)$ 는 i 번째 입자와 j 번째 입자 사이의 각도이다. 두 입 자의 위치를 바꾸면 $\arg(j, i) = \arg(i, j) \pm \pi$ 이므로 $\Psi_f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = e^{\mp i\alpha\pi} \Psi_f(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$ 가 된다. 상수 α 를 흘수로 한정하 면 $\Psi_f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\Psi_f(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$ 를 만족하므로 반대바꿈성을 만 족하는 페르미온 계로 변환된다. 일단 고체표면과 기체 입자 사이의 상호작용을 제쳐두면, 위상 " $\alpha \Sigma_{i\neq j} \arg(i, j)$ n_j "에 의해 도입된 게이지 장(gauge field) A에 대하여 이 N개로 이루어진 입자 계의 해밀토니안 $H_N = H_N = \Sigma$



[Fig. 5] Transmutation between boson statistics and fermion statistics.

¡[**p**_i-**A**_i]²/2m으로 기술된다. 이 형태는 우리가 익히 알 고 있는 수직 방향 자기장 속의 2차원 자유전자계와 동 일한 모양으로서, 에너지 스펙트럼 *ɛ*,은 란다우 준위 (Landau level)를 형성하며 각 에너지 준위에서의 평균 점유 수 (mean occupation number) $f(\varepsilon_n)$ 는 페르미-디락 분포를 따른다. 즉, $f(\varepsilon_n)=g[\exp[\beta(\varepsilon_n-\mu)]+1]^{-1}$ (β ≡1/kT), ε_n=(2n+1)ε₀이고 g는 각 준위에서의 겹침 요 소(degeneracy factor)이다. 여기서 µ는 유효 화학퍼텐 셜(effective chemical potential)로서 그림 6에서 나 타난 바와 같이 원래 이 계의 화학퍼텐셜 μ_b에 대하여 μ ▶=μ-ε▶의 관계에 있다. 한편 표면 퍼텐셜의 영향까지 포함하면 2차원 밀접결합 페르미온(2D tight-binding fermion)으로 기술할 수 있으나 자유 상태를 가정했을 때와 비슷한 결과를 얻으므로 2차원 자유 페르미온(2D free fermion) 계로 단순화해도 무방하다. (엄밀하게 는, 표면 퍼텐셜과 변환과정에서 도입된 게이지 장 사이 의 상호작용까지 포함한 하퍼 식(Harper's equation)을 고려해야 하나 연속체적 접근방식에 기초한 앞으로의 해



[Fig. 6] Fermi-Dirac distribution describing the 2D fermion behavior of adsorbed water in gas state basis (a) and in adsorbed ground state basis (b).

석에는 변화를 주지 않는다.)

여기까지 진공시스템에서 표면에 흡착된 N개의 입자 계를 2차원 자유 페르미온 계로 단순화하였다. 그림 6(a)에서 표면흡착 상태의 입자는 열적 활성화에 의해 볼츠만 인자(Boltzmann factor)인 $e^{-\beta\Delta U}$ 의 확률로 $\varepsilon=0$ 인 기체 상태로 탈출할 수 있다. *A U*는 활성화 에너지 장벽을 의미한다. 편의를 위해 그림 6(b)와 같이 원점을 $-\varepsilon_{\rm h}$ 로 이동한 새로운 좌표계를 설정하면 $\Delta U = \varepsilon_{\rm h} - \varepsilon_{\rm h}$ 이 다. 에너지가 ε_n 상태인 입자의 표면평균체류시간 $\tau(\varepsilon_n)$ 는 이 활성화 확률에 반비례하므로 $\tau(\varepsilon_n) = \tau_0 e^{\beta \Delta U} = \tau$ $_{0} \exp[\beta(\varepsilon_{b} - \varepsilon_{n})]$ 이며 이 때 τ_{0} 는 매회 탈출 시도에 걸리는 평균 시간으로 포논 진동수(phonon frequency)의 역 $\phi(\sim 10^{-13} \text{ }^{3})$ 에 해당한다. 시간 t일 때 에너지 ε_{n} 인 입 자의 탈착률은 흡착량 N(t)에 비례하고 표면평균체류시 간 $\tau(\varepsilon_n)$ 의 역에 비례하므로 $dN/dt = -N(t)/\tau(\varepsilon_n)$ 또는 $N(t) = \exp[-t/\tau(\varepsilon_n)]N(0)$ 로 표현된다. 모든 흡착 에너지에 대해 계산하면 (식 3a)와 같다.

$$N = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau(\varepsilon_n)}} f(\varepsilon_n) = g \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-t/\tau(\varepsilon_n)}}{e^{\beta(\varepsilon_n - \mu)} + 1}$$

[식 3a]

수학적인 방법을 동원하여 식을 간단히 해보자. 먼저 오일러-맥클로린 공식을 적용하면

$$N = D \int_0^\infty d\varepsilon \frac{e^{-t/\tau(\varepsilon)}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} - \frac{\beta \varepsilon_0^2 D}{6} \frac{e^{-t/\tau(0)}}{1+e^{-\beta\mu}}$$
$$\left(\frac{t}{\tau_0} e^{-\beta\varepsilon_b} + \frac{1}{e^{\beta\mu}+1} + \cdots\right)$$
[4]3b]

와 같이 전개할 수 있다. 이 때 *g*는 기저 에너지 ε₀와 *g*=2ε₀D인 관계에 있고, *D*는 2차원에서의 상태 밀도 (density of state)로서 상수임을 이용하였다. (*D*=*mA*/2πħ²) 시간에 대해 미분하면 (식 4)와 같이 탈 착률에 관한 식을 얻는다.

$$-\frac{dN}{dt} = D \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\tau(\varepsilon)} \frac{e^{-\frac{t}{\tau(\varepsilon)}}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} - \frac{\beta \varepsilon_0^2 D}{6\tau_0} \frac{e^{-\beta \varepsilon_b - t/\tau(0)}}{1+e^{-\beta\mu}}$$
$$\left(\frac{t}{\tau_0} e^{-\beta \varepsilon_b} - \frac{1}{1+e^{-\beta\mu}} + \cdots\right)$$
$$[4]4]$$

그림 6(b)에서 흡착에너지 ε_b 는 보통 수 eV이므로 화 학 퍼텐셜 μ 가 열에너지 kT에 비해 훨씬 크다. 즉, $\beta\mu \gg$ 1이므로 페르미 함수는 그림 6(b)와 같은 계단 함수로 근사할 수 있다: $f(\varepsilon)=g[e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1]^{-1}\simeq g\Theta(\mu-\varepsilon)$. 한편 $\exp(-\beta\varepsilon_b)\ll 1$ 이므로 (식 4)의 두 번째 항도 무시할 수 있다. 또한 적분 변수를 ε 에서 τ 로 변환하면 (식 5)를 얻 는다.

$$-\frac{dN}{dt} \approx D \int_0^{\mu} \frac{d\varepsilon}{\tau(\varepsilon)} e^{-\frac{t}{\tau(\varepsilon)}} = DkT \int_{\tau(\mu)}^{\tau(0)} \frac{d\tau}{\tau^2} e^{-t/\tau}$$

그림 6(b)에서 τ(0)=τ₀exp(βε₀)≫1 이고 τ(μ)=τ₀exp[β (ε₀-μ)]≪1이므로, (식 5)를 적분하면 (식 6)와 같이 탈 착률을 얻는다.

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{DkT}{t}$$

(식 6)를 (식 2)에 대입하면 압력 p는

$$p = -\frac{kT}{r_a + S} \frac{dN}{dt} = -\frac{Dk^2 T^2}{(r_a + S)_t} \equiv \gamma t^{-1} \qquad [47]$$

으로 표현되며 바로 "1/t 배기"를 나타낸다. γ (T)=Dk²T²/(r_a+S)는 시간에 무관하고 온도에 의존하는 비례상수인데 γ의 온도 의존성을 측정하면 (식 7)을 실 험적으로 검증할 수 있다.

배기곡선의 온도 의존성

실험적 검증을 위해 그림 7과 같은 진공 계를 구축하 고 온도 조건을 변화하면서 정밀하게 배기곡선을 측정 하였다. 사용된 스테인레스강 진공용기는 표면에 진공 중 산화처리 방법으로 치밀하고 순수한 크롬산화막이 형성되어 있어 표면 결함이 적고 실질 표면적이 작은 것 이 특징이다. [12] 압력변화에 상관없이 배기속도를 일 정하게 유지하기 위해 배기구에 작은 구멍(orifice; 지 름 8 mm)을 추가하였다. 각기 다른 온도에서 물에 대한 배기곡선을 측정하면 그림 8과 같은 직선을 얻을 수 있 고 logp = -logt + logy 관계에 있으므로 γ는 이 그래

14



[Fig. 7] Schematic of the metal (stainless-steel) vacuum system used in this experiment. The test chamber has a volume of about 42 I and an internal surface of about 10,600 cm² whereas the diameter of the pumping orifice placed at the end of a short high vacuum line, 8 cm long and 15 cm diameter, is 0.8 cm.



[Fig. 8] Sample set of pump-down curves, displaying the time evolution of the system pressure on a logarithmic scale. The dashed line represents the extrapolation to estimate the intercept on the p axis.

프의 y 절편으로부터 구한다.

이 시스템에서 배기속도 S는 분자류 영역에서 구멍 의 컨덕턴스로 대체되며 각 온도에서 입자의 평균속도 에 비례한다. 흡착률로부터 나온 r_a 또한 표면입사빈도 에 비례하므로 (식 7)의 분모에 있는 (r_a+S) 항은 온도 의 제곱근에 비례한다. (배기의 초기 단계에서는 분자류 라고 단정할 수 없으나 그림 8에서 보듯이 짧은 시간 안 에 분자류 영역에 도달하므로 이로 인한 오차는 작다.) 즉, 상수 γ는

$$\gamma(t) = \frac{Dk^2 T^2}{r_a + S} = CT^{1.5}, \log \gamma = 1.5 \log T + C'$$

와 같이 온도의 3/2 제곱에 비례하고, $\log \gamma - \log T$ 그래 프에서 직선의 기울기는 3/2이다.

여러 온도에 대해 배기곡선을 측정할 때 온도 이외의 다른 조건은 일정해야 한다. 즉, 초기 흡착량 N(0) 또는



[Fig. 9] The initial number of adsorbates and hence the chemical potential (related by equation (3*a*) at t = 0) should be the same for each experimental run. We choose the numerical value of the (bare) chemical potential $\mu_b = -0.677$ eV and determine the initial pressure according to: $p = (mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2}kT \exp(\mu_b/kT)$.

초기 화학 퍼텐셜 µb는 매 측정 시 일정하게 고정해야 한다. (N은 그림 6(a)에서 면적에 해당하고 μ_b에 의해 결정된다.) 흡착 상태의 화학 퍼텐셜은 평형 상태에서 기체 상태의 화학 퍼텐셜과 같다. 따라서 기체 상태의 압력과 흡착 상태의 화학 퍼텐셜은 *p*=(*mkT*/2πħ²)^{3/2} ×kT exp(µ,/kT) 식에 의해 관계 지어진다.[15] 그림 9(a)에서 보듯이 압력을 일정하게 하면 온도가 높을수록 표면 흡착량이 적어진다. 시작 압력을 온도에 따라 적절 하게 조정하면 그림 9(b)와 같이 다른 온도에서도 동일한 화학 퍼텐셜, 즉, 동일한 초기 흡착량을 갖도록 할 수 있다. 이와 같은 방법으로 초기 흡착량을 고정하고 다양한 온도에서 물의 배기 곡선을 측정하면 그림 9와 같이 일 련의 평행한 직선을 얻는다. 이 직선들의 y 절편으로부 터 그림 11과 같이 비례상수 y와 온도 T의 관계를 구하 면 기울기≃1.5인 직선을 얻을 수 있으며 (식 8)과 잘 부 합한다. 이렇게 이론적 예측과 실험적 결과가 잘 일치하 므로 표면에 흡착된 물의 입자 계를 2차원 페르미온 계 로 해석하는 본 접근 방법은 매우 성공적이다.



[Fig. 10] Pump-down curves at various temperatures.

진공의 기초 : 수분배기



[Fig. 11] Proportionality coefficient χ in equation (8) versus temperature T, presented in the logarithmic scale. (slope=1.515)

한편, (식 6)을 시간에 대해 적분한 후 (식 7)을 이용 하여 시간 항을 없애면 흡착량 N과 압력 p 및 온도 T의 관계식을 얻을 수 있다. 즉,

$$N = DkT \ln(\frac{r_a + S}{Dk^2 T^2} p)$$
 [49]

이다. 이 식은 잘 알려진 흡착 등온선(adsorption isotherm) 중 하나인 템킨 등온선 (Temkin isotherm)을 재현한다. 템킨 등온선은 일종의 반경험 식으로서 넓은 에너지 영역에서 일정한 밀도의 흡착 자리가 존재한다 는 실증 없는 가정을 바탕으로 하며, 비록 제한된 압력 구간이지만 1/t 배기를 잘 설명하는 식이다. 가정 없이 도출된 (식 7)이 템킨 등온선과 부합한다는 것은 물의 표면흡착 계에 대한 2차원 페르미온 계로의 해석이 성 공적이라는 것을 뒷받침하는 또 다른 근거이다.

이 글에서는 흔히 접하는 1/t 배기 현상의 근원에 대 해 이론적으로 설명하였고 이를 뒷받침하는 실험적 결 과도 소개하였다. 표면의 한 흡착 자리에는 점유율 0과 1만 허용되므로 흡착된 입자를 실질적인 단단한 보존(*de facto* hard core boson)으로 기술하였으며 이 계를 다 시 2차원의 페르미온 계로 변환하였다. 이 변환된 계에 서 상태밀도(density of state)는 일정하다는 성질로부 터 흡착된 입자 계의 탈착율을 완전하게 도출하였으며 이로부터 압력의 시간에 대한 역수 관계, 즉, *p*=γ*t*⁻¹ 를 바로 이끌어내었다. 결과 식에서 예측된 상수 γ의 온도 의존성은 다양한 온도에서의 배기곡선 측정 실험을 통 해 정밀하게 검증되었다. 여기서 제시된 이론에 근거하 면 고체 표면과 비교적 강하게 결합할만한 물 이외의 다 른 분자도 비슷한 결과를 보일 것으로 기대된다.

References

- [1] J. F. O'Hanlon, A User's Guide to Vacuum Technology, 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1989).
- [2] J. B. Hudson, in Foundations of Vacuum Science and Technology, edited by J. M. Lafferty (John Wiley & Sons, New York, 1988).
- [3] B. B. Dayton, Proceedings of the 2nd International Vacuum Congres(Pergamon, New York, 1961), p.42.
- [4] M. Li and H. F. Dylla, J. Vac. Sci. Technol. A 12, 1772 (1994).
- [5] G. Horikoshi, J. Vac. Sci. Technol. A 5, 2501 (1987).
- [6] K. Kanazawa, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 3361 (1989).
- [7] P. A. Redhead, J. Vac. Sci. Technol. A 13, 467 (1995).
- [8] T. Kraus, Trans. 5th National Vacuum Symp., AVS (New York: Pergamon) (1958), p.38.
- [9] A. Schram, Le Vide 103, 55 (1963).
- [10] R. J. Elsey, Vacuum 25, 299 (1975).
- [11] T. Ha, M. Y. Choi and S. Chung, J. Phys.: Condens. Matter 21, 202101 (2009).
- [12] E. Fradkin, Phys. Rev. Lett. 63, 322 (1989).
- [13] M. Y. Choi, Phys. Rev. B 50, 10088 (1994); A. A. Odintsov and Y. V. Nazarov, ibid. 51, 1133 (1995).
- [14] B. Cho et al. Surf. Sci. 439, L779 (1999).
- [15] C. Kittel, Thermal physics, 2nd ed. (W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980), p. 286.

16