

<연구논문>

## 수소가 흡착된 W(011)표면의 재구성

김희봉 · 최원국 · 홍사용\* · 황정남 · 정광호

연세대학교 물리학과, \*Ames Lab., Iowa State University, Ames IA, U.S.A.  
(1991년 11월 15일 접수)

## Surface Reconstruction on Hydrogen Covered W(011)

Kim Hei Bong, Choi Won Kook, S. Y. Hong\*,  
Chung Nam Whang and Kwang Ho Jeong

Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749,  
\*Ames, Lab., Iowa State University, Ames IA, U.S.A.

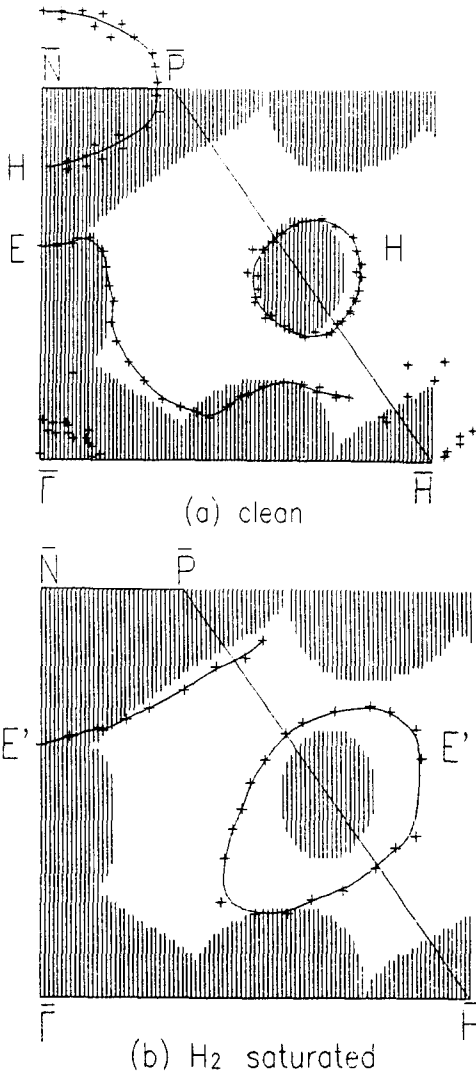
(Received November 15, 1991)

**요약**—최근 Angle Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy(ARUPS)를 통하여 Mo(011)과 W(011)의 surface Fermi contour에 관한 연구가 발표되었다. Hydrogen 흡착시 W(011)의 electron contour는 팽창하였다. 이것은 electron contour를 이루는 surface state가 hydrogen 흡착시 higher binding energy로 이동한 결과이다. Surface state의 higher binding energy로의 이동은 결국 band flattening으로 이해되며, 이 band flattening에 S. E. Trullinger의 long range dipole dipole force와 Kohn anomaly 현상을 부합시켜 W(011) surface에 수소 흡착시 일어나는 reconstruction 현상에 대한 설명을 시도해 보았다.

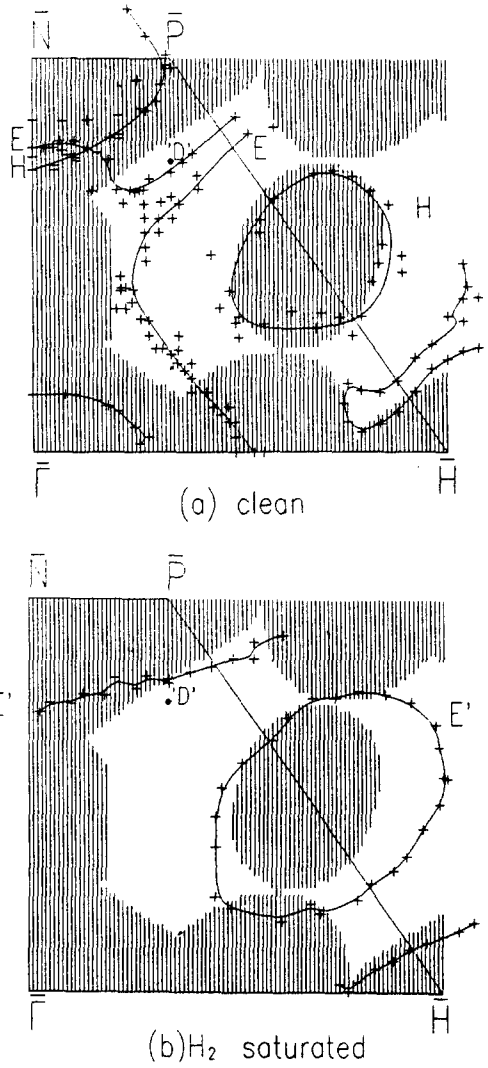
**Abstract**—Recently, angle-resolved ultraviolet photoemission measurements of the Fermi surface contours for Mo(011) and W(011) are reported. The electron contour of W(011) is expanded upon hydrogen adsorption, which implies that the surface states consisting of electron pockets are shifted to higher binding energy. This phenomena can be explained by the band flattening. We explained here the reconstruction of W(011) surface induced by adsorption of hydrogen in terms of band flattening of surface states with a combination of S. E. Trullinger long range dipole-dipole interaction force and Kohn anomaly.

금속결정체의 페르미 면은 열용량, 수송 현상, 또는 그리고 광학적 성질 등[1] 금속의 중요한 미시적, 거시적 물리현상과 직접적으로 관련된 기본적인 물리적 성질이다. 이러한 중요성 때문에 3차원에서의 페르미 면의 측정은 de Haas-van Alphen effect 그리고 magnetoacoustic effect 등으로 많이 연구되고 있다[2, 3]. 한편, 최근에 쌍극자층 형성, 일함수, 원자의 재구성, 그리고 화학적 반응 등 표면의 여러 중요한 현상을 이해하기 위해 고체 표면의 전자구조에 관한 연구가 많은 실험과 이론으로 진행되고 있다. 이에 따라 표면, 즉 2차원(2D)에서의 페르미 면에

관한 연구는 금속표면에서의 물리적현상을 이해하는데 기본이 될 수 있다. 그러나 2차원의 페르미 면을 측정하는데 기존의 측정방법들이 지닌 결점 때문에 2차원에서의 페르미 면의 측정은 요즘에 photoemission spectroscopy를 통하여 본격적으로 시작되었다. 고체의 전자구조를 이해하는데 적절한 방법으로 잘 알려진 Angle Resolved Photoemission(ARP) 실험은 [4] 표면의 전자구조 측정을 통하여 2차원에서의 surface state 측정을 가능케 한다. 특히 전이금속 중 bulk로서는 유사하지만 표면에서는 상이한 물리적 성질을 갖는 W(011)과 Mo(011)의 깨끗한 표면과



**Fig. 1.** W(011)의 Fermi contour  
 (a) clean 상태, E : electron pocket, H : hole pocket  
 (b) 수소흡착시, E'확장된 electron pocket.



**Fig. 2.** Mo(011)의 Fermi contour  
 (a) clean 상태, E : electron pocket, H : hole pocket  
 (b) 수소흡착시, E'확장된 electron pocket.

수소 흡착상태에서 surface state를 찾고 그들로 이루어진 2차원 Fermi contour에 관한 연구가 최근 발표된 바 있다[5,6]. 이들의 결과를 바탕으로 surface state와 surface reconstruction의 관계를 알아보고자 한다.

본 실험에 사용한 Mo, W 시료의 제작 과정과 ARUPS 장치에 관한 상세한 설명은 이미 발표된 논문에 잘 나타나 있다[5,6]. 표면의 깨끗한 상태를

low-energy diffraction과 Auger-electron spectroscopy로 확인하였고, 측정 중의 초고진공계 내의 압력은  $(0.8\sim 1.2)\times 10^{-10}$  Torr로 유지시켜 15~20분 정도 표면을 깨끗한 상태로 유지시킬 수 있었다. 전자에너지 분석기는 에너지 분해능 80 meV(FWHM), 각분해능 1° 정도로 동작하였다. 실험은 BNL/NSLS U4A beam line에서 수행하였으며, 입사하는 빛에너지는 20~50 eV로 하였다.

Surface state는 Surface Brillouin Zone(SBZ)에 bulk 페르미 면을 투영했을 때 그 운동량이 gap에 해당되는 영역에 존재하며, surface contamination에 민감하여 전자에너지 분포곡선(electron energy distribution curve : EDC)상의 peak가 사라지거나 이동한다. 또, 표면에 평행한 성분의 운동량  $k_{\parallel}$ 의 변화에 따라 에너지가 변화하는 dispersion을 나타내지만 표면에 수직인 성분의 운동량( $k_{\perp}$ )은 2차원 계에서는 정의되지 않으므로 dispersion을 나타내지 않는다. 이러한 surface state를 찾아내는 방법은 다른 문헌에 잘 기술되어 있으며[4, 5], 이러한 state들을 운동량을 조금씩 바꾸어 가며 추적하면 2차원 Fermi contour을 얻을 수 있다.

Fig. 1, 2는 Surface Brillouin Zone(SBZ)에 투영된 W과 Mo의 2차원 페르미 면들과 페르미 면 근처에 존재하는 surface state들을 표시한 Fermi contour이다. Bulk 페르미 면은 비직교화 밀접결합 보간법(non-orthogonal tight-binding interpolation) 방법으로 얻어진 것으로 실험으로 측정된 것과 아주 잘 일치하였고[8-10], 이 bulk band를 SBZ에 투영하고 대칭성을 이용하여 하나의 사분면만으로 표시하였다. 페르미 면 근처에 존재하는 surface state들은 2차원에서 곡선을 이루므로 이를 Fermi contour라 부른다. 깨끗한 상태에서 Fermi contour는 Fig. 1, 2의 (a)와 같은 모양을 하고 있는데, E는 electron pocket, H는 hole pocket의 boundary를 각각 나타내며, E'은 수소흡착 후의 변화된 contour를 나타낸다. 표면에 수소가 흡착되면 hole orbit는 민감하게 사라지며, electron orbit는 흡착된 수소의 양이 증가함에 따라 점점 확장되어 Fig. 1, 2의 (b)와 같은 모양이 된다. Fig. 2의 D 점에서 흡착된 수소의 양에 따라 얻어진 EDC들이 Fig. 3에 나타나 있다. 이 점은 깨끗한 상태에서 band gap에 해당되므로 페르미 에너지 준위에 state가 존재하지 않던 것이 흡착된 수소의 양이 증가함에 따라 peak가 점점 커지는 것을 알 수 있다. 이는 수소 흡착량의 증가에 따라 peak가 점점 커지는 것을 알 수 있다. 이는 수소 흡착량의 증가에 따라 band가 점점 확장되어 감을 보여준다.

이상과 같은 논의에서, 표면에 수소가 흡착되면 band는 점점 확장되어 깨끗한 때보다 더 편평해지는 것을 알 수 있다. 앞에서 살펴 본 바와 같이 Mo(011), W(011) 표면에 수소가 흡착되면 band flattening이

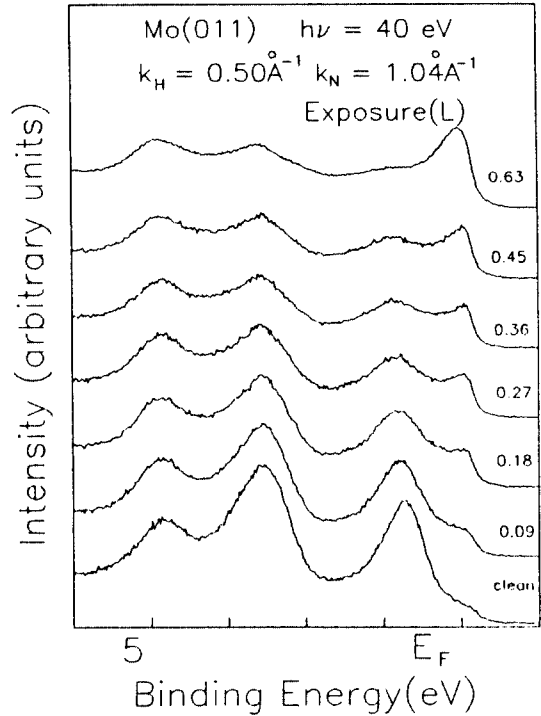


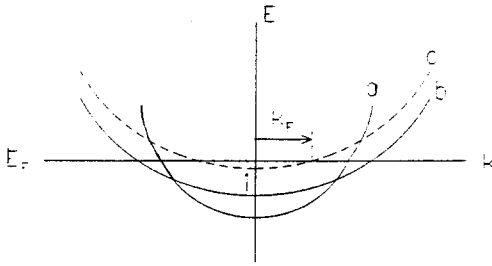
Fig. 3. 수소 흡착에 따른 EDC의 변화.

일어난다는 것을 알았다. Surface reconstruction을 설명하기 위한 기존의 한 가지 이론은 electronic structure가 phonon에 미치는 영향에 의해 surface reconstruction을 설명하였는데, 결정구조를 가진 고체의 표면은 dangling bond들 때문에 표면전하가 존재하고 이러한 전하는 long range dipole dipole force를 생기게 한다. 이것이 포논을 강하게 softening하여 포논의 파수벡터  $q$ 값이 0가 아닌 곳에서  $\omega$ 가 0 되는 곳이 생기면 표면 원자층이 불안정해져서 표면에 평행한 방향으로 이동함으로써 reconstruction이 일어난다는 것이다[11].

그러나 위의 설명을 금속에 적용할 경우, 자유전자의 가리기(screening)에 의해 phonon softening이 위에서처럼 강하게 일어나지 않을 것이므로 surface reconstruction을 설명하기에 곤란한 점이 있다.

한편, 금속내의 전자의 유전함수는 아래와 같이 주어진다.

$$\epsilon(q) = \frac{1}{\pi a_0 q^2} \left[ 1 + \frac{k_F}{q} \left( 1 - \frac{q^2}{4k_F^2} \right) \ln \left| \frac{q+2k_F}{q-2k_F} \right| \right]$$

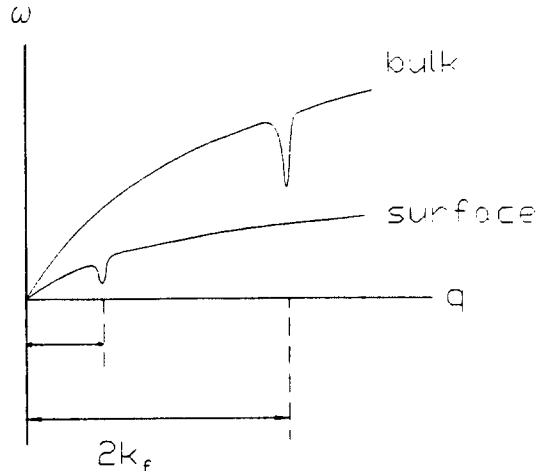


**Fig. 4. Band flattening**  
 (a) clean surface의 band  
 (b) 수소 흡착시의 개념적 band  
 (c) 섭동에 의한 band shift(작은  $k_F$ 에서 Kohn anomaly 유도).

이 함수는  $q=2k_F$ 에서 특이점이 생기는데, 이 지점에서 가리기 효과가 없어져서 phonon dispersion curve에 kink가 나타나게 된다. 이러한 Kohn anomaly 현상은[12, 13] bulk에서 뿐만 아니라 2D 표면에서 특히 더 중요한 효과로 작용하리라 기대되는데, Surface Kohn Anomaly를 관측했다는 보고도 있다[14].

Mo(011), W(011) 표면에서 수소 흡착시 band flattening을 관측할 수 있는데, W(011) 표면은 수소 흡착시 reconstruction되므로 관측되는 band는 reconstruction된 후의 모습이다. 따라서 reconstruction되기 전의 상황을 알 수 없다. 그러나 Mo와 W는 주기율표상의 같은 족에 속해 있어 물리적 성질이 아주 유사하고 band 구조도 유사하다. Mo(011) 표면은 산소 흡착시 coverage  $\theta=1/4$  정도에서 [110] 방향으로  $p(2 \times 2)$  형태의 reconstruction이 일어나지만 [15] 수소흡착시 reconstruction하지 않는 것은[16, 17] 산소와의 결합력이 수소에 비해 크기 때문이라 생각되며, 반면에 Mo-H 결합강도는 W-H의 결합강도보다 강하지 않다고 볼 수 있다[18, 19]. 따라서 W(011) 표면이 reconstruction되기 직전의 상황은 Mo(011)에 수소가 흡착되었을 때의 상황과 비슷하다고 생각된다.

Mo(011) 표면에서의 band flattening을 그림으로 나타내면 Fig. 4와 같다. 편평해 진 band는 표면 원자와 수소의 결합 또는 표면에서 일어날 수 있는 작은 섭동에 의해서도  $k_F$  값이 크게 변화하게 된다. 즉 어떠한 섭동에 의해 band가 위쪽으로 이동하면  $k_F$  값은 작아지고 Kohn anomaly도 작은  $q$ 값에서 일어나게 된다. 이러한 것이 phonon softening에 더



**Fig. 5. Phonon softening과 Kohn anomaly.**

하여지면 Fig. 5와 같이  $q$ 값이 작은 곳에서 phonon dispersion curve의 급격한 강하가 생기므로  $\omega$ 가 0이 될 정도로 낮아질 수 있다. 이로 인하여 표면 원자층이 불안정해져서 표면에 평행한 방향으로 이동하여 reconstruction이 일어난다고 설명할 수 있다. 이는 Kohn anomaly 현상에 의해 자유전자의 가리기 효과가 없어져 S. E. Trullinger의 long range dipole force에 의한 reconstruction을 설명할 수 있음을 의미한다. 결론적으로 말하면 금속의 surface reconstruction은 phonon softening에 더하여 Kohn anomaly가 그 원인이 될 것이라고 제안한다.

### 감사의글

본 연구는 한국과학재단의 기초연구비 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. M. Springfield, ed., *Electrons at the Fermi Surface* (Cambridge University Press, Cambridge, 1980)
2. R. F. Girvan, A. V. Gold and R. A. Phillips, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1485 (1968).
3. T. Holstein, R. E. Norton and P. Pincus, *Phys. Rev.* **B8**, 2649 (1973).
4. E. W. Plummer and W. Eberhardt, *Advances in Chemical Physics* (Wiley, New York, 1982). Vol. 49.
5. K. Jeong, R. H. Gaylord and S. D. Kevan, *Phys.*

- Rev.* **B39**, 2973 (1989).
6. K. Jeong, R. H. Gaylord and S. D. Kevan, *Phys. Rev.* **B38**, 10302 (1988).
  7. R. H. Gaylord and S. D. Kevan, *Phys. Rev.* **B37**, 8491 (1988).
  8. D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids* (Plenum, New York, 1986).
  9. D. M. Sparlin and J. A. Marcus, *Phys. Rev.* **144**, 484 (1966)
  10. J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
  11. S. E. Trullinger and S. L. Cunningham, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 913 (1973).
  12. P. L. Taylor, *Phys. Rev.* **131**, 1995 (1963).
  13. E. J. Woll JR and W. Kohn, *Phys. Rev.* **126**, 1693 (1961).
  14. U. Harten, J. P. Toennies, C. Wohl and G. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2308 (1985).
  15. K. Grzelakowski, I. Lyuksyutov and E. Bauer, *Surf. Sci.* **216**, 472 (1989).
  16. M. Altman, J. W. Chung, P. J. Estrup, J. M. Kosterlitz, J. Prybyla, D. Sahu and S. C. Ying, *J. Vac. Sci. Technol.* **5**, 1045 (1987).
  17. J. W. Chung, S. C. Ying and P. J. Estrup, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 749 (1986).
  18. B. D. Barford and R. R. Rye, *J. Chem. Phys.* **60**, 1046 (1974).
  19. K. Jeong, R. H. Gaylord and S. D. Kevan, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**(3), 2199 (1989).