

Li/Ge(111)-3×1 표면의 Core-level 스펙트럼에 대한 분석 연구

조혜진 · 김영훈 · 이근섭*

인하대학교 물리학과, 인천 402-751

(2006년 1월 11일 받음)

Li/Ge(111)-3×1 표면의 구조를 고찰하기 위해, Ge 3d core-level 광전자 스펙트럼을 분석하였다. Curve fitting을 통하여 스펙트럼에서 bulk Ge 3d peak에 해당하는 peak의 양쪽에 각각 하나씩의 표면 성분이 있음을 확인하였다. Li/Ge(111)-3x1 표면의 core-level spectrum에서의 두 표면 peak의 존재와 그 위치는 같은 금속에 의해 유도된 Si(111)-3×1의 경우와 유사하며, 이는 두 표면의 구조에서의 유사성을 시사한다. Li/Ge(111)-3×1 표면의 core-level 광전자 스펙트럼에서 보이는 두 개의 표면 성분의 존재와 위치는 알칼리 금속으로부터 유도되는 Si(111)-3×1의 구조 모형으로 제안된 honeycomb-chain 모형과 잘 일치한다.

주제어 : Ge(111), 알칼리 금속 흡착, core-level 광전자 분광학, 표면 재구성, honeycomb chain-channel(HCC) 구조, 원자 및 전자 구조

I. 서 론

알칼리 금속이 흡착된 반도체 표면은 전형적인 금속/반도체 경계면으로서, 그리고 간단한 s 전자들의 결합에 의한 금속에 의해 유도되는 기판구조 재배열(metal-induced substrate reconstruction)을 연구하는 데 많은 관심을 끌고 있다. 알칼리 금속에 의한 유도되는 표면구조 재배열 중의 하나는 준 1차원적인 성질을 가지는 3×1 재배열이다. 지금까지 축적된 광범위한 실험적 데이터들로부터 각기 다른 알칼리 금속(AM = Li, Na, K, Rb 등) 흡착물에 의하여 유도되는 Si(111) 표면의 3×1 재배열 구조는 서로 공통된 구조를 가짐이 알려져 있다 [1-6]. 이러한 AM/Si(111)-3×1 재배열의 구조적 모델은 이미 잘 확립되어 있다. 이 모델은 맨 윗층(topmost layer)에서 비어있는 줄 채널들(missing row channels)로 나누어진 평면 honeycomb chains로 구성되어 있다. 이는 준 1차원적인 구조를 형성한다 [7,8] (그림 1). Si=Si 이중 결합은 honeycomb chains 안에서 형성되고, 1/3 monolayer에 해당하는 양의 알칼리 금속들은 빈 채널 안에 위치한다. 이를 "honeycomb chain-channel(HCC)" 구조라 부르며, 알칼리 토금속[9,10]과 Ag[11]을 포함하는 다른 금속들에 의하여 유도되는 비슷한 재배열에서의 기본적인 구조로 여겨진다.

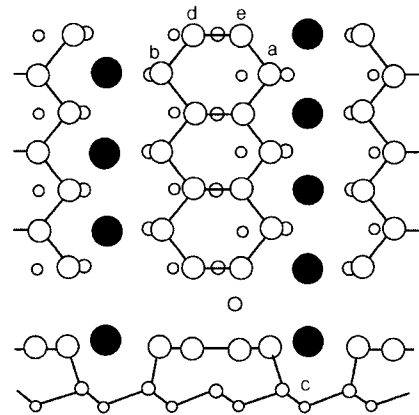


그림 1. HCC 모델

Si(111)과 전자수가 같은 시스템이면서 마찬가지로 알칼리 금속의 흡착에 의해서 (3×1) 구조로 재배열한다고 알려져 있는 Ge(111) 표면에 대한 연구는 상대적으로 많이 되어 있지 않다 [12]. Low-energy electron diffraction (LEED) [13], 표면 X-ray 회절 [14], scanning tunneling microscopy (STM) [15-17] 등을 이용한 연구를 통하여, Ge(111)-3×1 재배열 구조는 각기 다른 알칼리 금속에 대하여 공통되고 Si(111)-3×1 표면의 재배열 구조와 비슷하다고 제안되었다. Lee와 Kang에 의해 행해진 이론적인 계산은 AM/Ge(111)-3×1 표면이 AM/Si(111)-3×1 표면에서처럼 기저상태에서의 구조로서 HCC

* [전자우편] glee@inha.ac.kr

구조를 가진다는 것을 보여주었다.

각기 다른 알칼리 금속에 의해 형성되는 Si(111)-3×1과 Ge(111)-3×1 표면이 공통적인 원자 구조를 갖는다면 이들 표면이 가지는 각각의 전자적, 화학적 성질은 서로 비슷할 것이라고 예상을 할 수 있다. 그러나 각기 다른 알칼리 금속들로 유도된 Ge(111)-3×1 표면에 대해 보고된 광전자 분광 스펙트럼(PES, photoelectron spectra)는 이 예상과 일치하지 않는다. Na/Ge(111)-3×1과 K/Ge(111)-3×1로부터 얻어진 Ge 3*d* core-level PES가 두 개의 표면성분을 가지는 것 [18,19]과 대조적으로 Li/Ge(111)-3×1에서 얻어진 Ge 3*d* core-level PES는 단일 표면성분을 가지는 것으로 보도되었다 [20]. 그러나 단일 표면 성분을 가지는 Li/Ge(111)-3×1에 대한 이전의 PES 데이터는 오염에 의한 영향을 받았을 가능성이 그 이후의 연구에 의하여 제시된 바 있다 [21]. Na과 K에 의해 유도된 Ge(111)-3×1 표면의 경우, PES에서 두 표면 성분을 보인다는 점은 Si(111)-3×1의 경우와 유사하다. 그러나 bulk peak의 위치에 대한 상대적인 에너지 위치에 있어서는 Si(111)-3×1의 경우와 명백히 구분된다. Si(111)-3×1 표면의 Si 2*p* PES에서 두 표면 성분 중 하나는 bulk보다 낮은 binding energy 쪽에 있고 다른 하나는 높은 binding energy 쪽에 있다. 반면에 Ge 3*d* PES에서는 두 표면 성분 모두 낮은 binding energy 쪽에서 발견된다고 보도되어 두 표면에 대한 차이점으로 알려져 있다.

본 논문에서, Li에 의한 유도된 Ge(111)-3×1 표면의 Ge 3*d* PES에서 표면 core-level shift에 대한 분석을 보고하고자 한다. Curve fitting을 통하여 bulk 성분 이외에 두 개의 표면 성분이 있으며 그 중 하나는 낮은 binding energy 쪽에 존재하고 다른 하나는 높은 binding energy 쪽에 존재한다는 것을 확인하였다. 낮은 binding energy 쪽의 성분은 알칼리 금속 원자와 결합한 Ge 원자로부터 기인하는 반면 높은 binding energy 쪽의 성분은 이중 결합을 가지는 Ge 원자들로부터 기인하는 것으로 해석하였다. 또한, 높은 binding energy 쪽의 성분에는 두 번째 층에 있는 Ge 원자들에 의한 성분들도 포함되어 있을 것으로 여겨진다. Li/Ge(111)-3×1 표면의 Ge 3*d* PES에서의 두 표면 peak의 존재와 그 위치에 대한 본 연구 결과 및 해석은 같은 금속에 의해 유도된 Si(111)-3×1의 경우와 일관성을 가진다.

II. 실험 및 분석

본 논문에서 분석한 원래의 PES 데이터는 이미 보고된 것으로 한국 포항 가속기 연구소의 synchrotron beam line 2B1-VUV으로부터 얻어진 것이다 [21]. 시료의 준비와 PES 데이터를 얻는 실험에 대한 세부적인 절차는 다른 곳에서 찾아볼 수 있다 [21,22]. Li/Ge(111)-3×1 표면으로부터 얻어지는 Ge 3*d* core-level 스펙트럼에서 표면성분에 대한 감도를 보다 높이기 위하여 90 eV의 에너지를 갖는 빛을 사용하였다. 이전의 연구에 의하면, Na/Ge(111)-3×1 표면과 K/Ge(111)-3×1의 표면이 매우 불활성인 (그러므로 PES 스펙트럼은 바뀌지 않는다) 것에 반하여 Li/Ge(111)-3×1 표면은 시간에 따라 오염의 영향을 크게 받는 것으로 알려졌다. 따라서 본 논문에서 분석된 Li/Ge(111)-3×1의 Ge 3*d* 스펙트럼은 약간 오염된 annealing을 하여 오염물을 제거한 후 10분 이내에 얻어진 것으로 표면 오염을 최소화 시킨 것이다. 비록 소량의 Li 원자들이 또한 표면으로부터 제거되었지만, 결과로서 생긴 표면은 좋은 3×1 LEED 패턴을 보여주는 것을 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 2는 Li/Ge(111)-3×1 표면에서 얻어진 Ge 3*d* core-level 스펙트럼과 깨끗한 Ge(111)-c(2×8) 표면에서 얻어진 Ge 3*d* core-level 스펙트럼을 비교한 그림이다. 가장 카운트 수가 큰 부분을 기준으로 두 스펙트럼을 정렬하였고 그 에너지 위치를 기준으로 binding energy를 표시하였다. Curve fitting을 통한 자세한 세부 분석이 없이도, 알칼리 금속에 의해 유도된 Ge(111)-3×1 표면으로부터의 스펙트럼은 Ge(111)-c(2×8) 표면으로부터의 스펙트럼과 비교하여 상당한 변화를 보여준다. 3×1-Li 표면에서 얻어진 스펙트럼의 모양으로부터 주요 peak가 되는 bulk 성분 이외에도 최소한 두 개의 성분이 필요함을 추론할 수 있다. 가장 명백한 것은 낮은 binding energy 쪽에 약간 턱지게 나온 부분(S1)이다. 낮은 binding energy 쪽에서는 bulk 3*d*_{5/2}-3*d*_{3/2} 이중 peak 사이의 골짜기를 메우고 있는 또 다른 성분(S2)으로 나타남을 볼 수 있다.

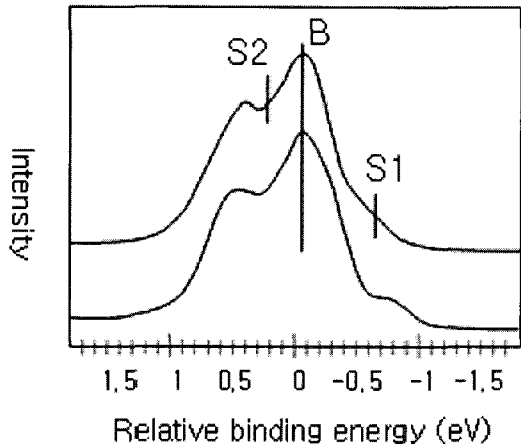


그림 2. clean Ge(111)-c(2×8) (위)과 Li/Ge(111)-3×1 (아래)

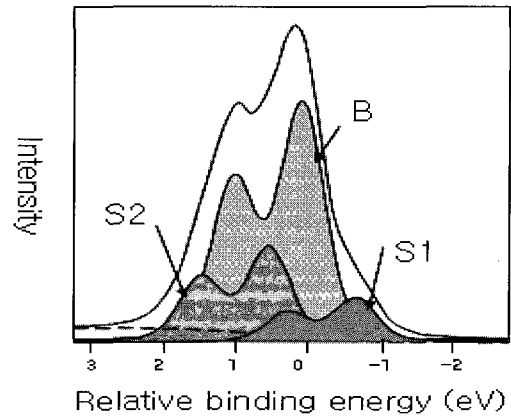


그림 3. Li/Ge(111)-3×1로부터 얻어진 Ge 3d core-level 스펙트럼의 curve fitting에 의한 각 peak 성분 분해

자세한 분석을 하기 위하여, Li/Ge(111)-3×1 표면에서 얻어진 실험적인 core-level 데이터를 가우시안(Gaussian)과 로렌찌안(Lorentzian) peak 모양의 convolution으로 fitting하여 bulk peak와 surface peaks를 분해하였다.

Curve fitting 과정에서의 모호성과 임의성을 최소화하기 위해 몇 가지의 제한이 주어졌다. Ge 3d_{5/2} 와 3d_{3/2} 스핀-궤도 결합에 의한 중 peak의 세기의 비율은 원자로부터 얻어지는 값, 즉 3:2의 값으로 고정시켰다. 스핀-궤도 결합 에너지차이 (ΔE_{s-o}) 또한 모든 성분, 즉 bulk와 표면 성분에 대하여 같은 값으로 고정시켰다. 이 변수들의 값은 자유롭게 변화시키는 대신, 깨끗한 Ge(111)-c(2×8) 표면으로부터 얻어진 값($\Delta E_{s-o} = 0.585\text{eV}$ [21])을 그대로 변화 없이 사용되었다. FWHM(full widths at half maximum)으로서의 가우시안 너비(GW)와 로렌찌안의 너비(LW) 각 성분에 대해 유동적으로 변화시켰다. 비탄성산란에 의한 이 스펙트럼의 배경 기여(contribution)는 Shirley's method를 이용하여 공제시켰다.

Li/Ge(111)-(3×1) 표면의 Ge 3d core-level 스펙트럼에서의 표면 성분의 숫자는 고정시키지 않았

으나, 두 개의 표면 성분 peaks만을 포함함으로써 실험적인 Ge 3d 데이터와 일치하는 fitting을 얻을 수 있었다. Curve fitting 결과로 분해되는 bulk와 표면 peaks는 그림 3에서 확인할 수 있다. Curve fitting으로부터 얻어진 최적의 변수 값들은 표 1에 요약되어 있다. 그림 3과 표 1에서의 binding energy는 bulk Ge 3d_{5/2} peaks의 값에 대한 상대적인 값으로 표시하였다.

최적의 curve fitting 결과에 의하면 두개의 표면 성분이 필요하며 그 중 하나는 bulk peak에 비해 낮은 binding energy 쪽에 위치하고 다른 하나는 높은 binding energy 쪽에 위치한다. bulk peak에 대한 binding energy 위치는 낮은 binding peak S1의 경우 -0.45eV, 그리고 높은 binding energy peak S2의 경우는 0.28eV의 값을 가진다. 이들 두 표면 성분 S1과 S2의 상대적 세기 비율은 대략 1:2.2 정도이다.

Li/Ge(111)-(3×1) 표면의 Ge 3d core-level 스펙트럼에서, bulk로부터 두 개의 표면 peaks의 분리는 AM/Si(111)-3×1 표면의 Si 2p core-level 스펙트럼의 경우와 일치한다 [23-25]. AM/Ge(111)-(3×1)표면에 적용되는 HCC 모델에 따르면, 가장

표 3. Li/Ge(111)-3×1 표면에서 얻어진 Ge: 3d core-level 스펙트럼 curve fitting 결과

	BE 이동(eV)	LW (meV)	GW (meV)	S1 peak에 대한 상대적인 세기
Bulk	0	157	354	
표면 성분 S1	-0.45	157	350	1
표면 성분 S2	+0.28	150	350	2.2

맨 윗 층에 Ge 원자 네 개가 있다 (그림1 참고). 원칙적으로 이 Ge 원자들은 Ge 3d PES에서 각기 서로 다른 표면 성분들에 기여할 것이다. 그러나 알칼리 금속과 결합한 Ge 원자들로부터 유래하는 표면 성분들은 유사한 결합 환경 때문에 initial-state scheme내에서 서로 비슷한 binding energy를 가질 것으로 예상된다. 만약 두 성분이 가지는 에너지의 차이가 실험의 분해능으로 분해될 수 없을 정도로 작다면, 그 성분은 단일 peak로 fitting되어질 것이다. 이중 결합을 가지는 Ge 원자들에 대해서도 같은 상황이 예상된다. 그러므로 표면 Ge 원자로부터 두 개로 분리되는 표면 성분들이 있을 것이라는 예상을 HCC 모델로부터 추론할 수 있다. 그리고 이 추론은 본 연구에서의 관찰과도 잘 맞아 떨어진다.

광전자분광 스펙트럼에서 보이는 binding energy 이동은 initial-state scheme내에서 Na/Si(111)-(3×1) 표면에 대하여 이론적으로 이미 계산된 바 있다 [8]. 이 계산에 의하면, HCC 모델 구조에서 알칼리 금속과 결합한 Si 원자와 이중 결합을 가지는 Si 원자들은 각각 bulk보다 작은 binding energy와 큰 binding energy를 갖는다는 것을 보여준다. 이는 bulk보다 작은 binding energy쪽에 하나와 bulk보다 큰 binding energy쪽에 다른 하나의 Si 2p 표면 성분, 모두 두 개의 표면 성분을 갖는 실험적인 데이터를 잘 설명하였다. 본 논문에서 분석된 Li/Ge(111)-3×1 표면의 Ge 3d PES 데이터 경우 역시, 확인된 두 개의 표면 성분들에 같은 방법의 해석이 가능할 것이다.

그러나 실험적인 Ge 3d PES 데이터에서, 두 표면 성분 S1과 S2 사이의 세기 비 1:2는 두 peak 모두가 HCC 모델에서 맨 윗 층의 Ge 원자들로부터만 유래한 것이라는 가정과는 맞지 않는다. 모델을 의하면, 알칼리 금속과 결합한 Ge 원자와 이중 결합을 가지는 Ge 원자 간 비율은 1:1로 예상되기 때문이다. 예상 값과 맞지 않은 이유 중의 하나나 광전자 회절 효과 일 수 있다 그러나, 또 다른 이유로 두 번째 층에 있는 Ge 원자가 스펙트럼의 표면 성분에 기여할 가능성을 생각해 볼 수 있다. 두 번째 층에 있는 Ge 원자는 bulk와 비슷한 초기 상태 결합을 가지리라 예상되지만 final-state 효과에 의하여 bulk 성분으로부터 이동된 binding energy를 같은 PES 성분들로 기여할 수 있다. 그러한 final-state 효과에 의해 두 번째 층에 있는 원자들

이 PES의 cyaus 성분에 기여할 수 있다는 것을 Baski 등에 의 계산된 논문에서 보고한 적이 있다 [26]. 또한, 최근에 보고된 Li/Si(111)-(3×1) 표면의 PES 계산에서 표면 Si 2p 성분이 bulk 값과 다른 binding energy를 가지고 큰 binding energy 쪽의 성분의 세기에 기여한다는 것이 final-state scheme으로 계산되었다. 이 계산은 새로 얻어진 Si 2p PES 실험 데이터에서의 표면성분의 세기 비율 1:2 값을 잘 설명해주었다. 따라서, 우리는 Li에 의해 유도된 Ge(111)-3×1표면의 경우, 첫 번째 층의 Ge 원자들 뿐 만 아니라, 두 번째 층의 Ge 원자 또한 PES에서 특히 S2 peak의 세기에 기여한다고 추측할 수 있다.

본 연구 이전에 보고된 Li/Ge(111)-3×1표면의 PES 분석에서 Grehk 등은 Ge 3d PES가 bulk로부터 낮은 binding energy로 이동되어 있는 단 한 개의 표면 성분을 가진다고 보고하였다. 이는 다른 알칼리 금속 즉, Na[18], K[19] 흡착에 의해 형성된 Ge(111)-3×1표면의 Ge 3d PES 데이터에서 보고된 두 개의 표면 성분의 존재와 대비된다. 두 번째 surface 성분, 즉 큰 binding energy 쪽의 표면 성분이 없는 이유는 Lee와 Kang의 이론적인 계산 논문에서 Ge=Ge 이중 결합길이가 bulk에서의 Ge의 결합길이와 같기 때문으로 해석되었다. 즉, 맨 윗 층의 이중결합을 하는 Ge 원자로부터의 3d core-level이 bulk peak와 거의 겹치는 binding energy를 가지면 사실상 이들 표면 성분의 분해는 불가능할 것이다. 그러나 Grehk 등에 의해서 보고된 실험 데이터는 오염된 표면으로부터 얻어졌으며 따라서 본질적으로 깨끗한 표면으로부터의 데이터가 아닐 가능성이 보고된 바 있다 [21]. 본 논문에서 분석된 스펙트럼은 추가 annealing을 함으로써 오염물을 제거한 3×1표면으로부터 얻어진 것이다. 따라서 본 논문에서 분석된 스펙트럼은 깨끗한 3×1표면의 원자 구조를 좀더 정확하게 재현한다고 할 수 있다. 따라서 이 분석은 Li/Ge(111)-3×1표면의 Ge 3d PES에서 bulk에 비해 높은 binding energy로 이동한 두 번째 표면 성분이 존재함을 명료하게 보여주는 결과이다.

IV. 결 론

Li/Ge(111)-3×1 표면으로부터 얻어진 Ge 3d core-level 광전자 스펙트럼을 분석함으로써 그 표

면 구조를 연구하였다. 스펙트럼 분석에 의해서 두 개의 표면 성분이 존재함을 확인하였다. (S1, S2)가 두 표면 모두에서 발견되었다. bulk 성분의 위치로부터 S1과 S2 표면 성분은 낮은 binding energy 쪽과 높은 binding energy 쪽에 각각 있음을 보였다. 이러한 두 표면 성분의 존재와 에너지 위치는 같은 금속에 의한 Si(111)-3×1의 경우와 일치한다. 따라서 Li/Ge(111)-3×1 표면의 구조는 HCC모델로 주어진다고 볼 수 있다고 결론지을 수 있다.

감사의 글

본 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] H. Daimon and S. Ino, *Surf. Sci.* **164**, 320 (1985).
- [2] W. C. Fan and A. Ignatiev, *Phys. Rev. B* **41**, 3592 (1990).
- [3] J. Quinn and F. Jona, *Surf. Sci.* **355**, L307 (1991).
- [4] D. Jeon, T. Hashizume, T. Sakurai, and R. F. Willis, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1419 (1992).
- [5] K. J. Wan, X. F. Lin, and J. Nogami, *Phys. Rev. B* **46**, 13635 (1992); **47**, 13700 (1993).
- [6] T. Hashizume, M. Katayama, D. Jeon, M. Aono, and T. Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1263 (1993).
- [7] S. C. Erwin and H. H. Weitering, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2296 (1998).
- [8] M.-H. Kang, J.-H. Kang, and S. Jeong, *Phys. Rev. B* **58**, R13 359 (1998).
- [9] G. Lee, S. Hong, H. Kim, D. Shin, J.-Y. Koo, H.-I. Lee, and D. W. Moon, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 056104 (2001).
- [10] S. Hong, G. Lee, and H. Kim, *J. Kor. Phys. Soc.* **47**, 100 (2005).
- [11] K. Sakamoto, H. Ashima, H. M. Zhang, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **65**, 045305 (2001).
- [12] W. C. Fan and A. Ignatiev, *Phys. Rev. B* **40**, 5479 (1989).
- [13] C. Collazo-Davila, D. Grozea, and L. D. Marks, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1678 (1998).
- [14] L. Lottermoser, E. Landemark, D.-M. Smilgies, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, G. Falkenberg, R. L. Johnson, M. Gierer, A. P. Seitsonen, H. Kleine, H. Bludau, H. Over, S. K. Kim, and F. Jona, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3980 (1998).
- [15] G. Lee, J. Kim, and R. F. Willis, *J. Kor. Phys. Soc.* **35**, S139 (1999).
- [16] G. Lee, J. Kim, I. Chizhov, H. Mai, and R. F. Willis, *Phys. Rev. B* **61**, 9921 (2000).
- [17] G. Lee, H. Mai, and R. F. Willis, *Phys. Rev. B* **63**, 085323 (2001).
- [18] J. W. Kim, S. Kim, J. M. Seo, S. Tanaka, and M. Kamada, *J. Phy.: Condens. Matter* **10**, 3771 (1998).
- [19] M. Gothelid, S. Odasso, G. LeLay, M. Bjorkqvist, E. Janin, U. O. Karlsson, and M. Grehk, *Appl. Surf. Sci.* **104/105**, 113 (1996).
- [20] T. M. Grehk, M. Gothelid, and M. Bjorkqvist, *Phys. Rev. B* **61**, 4963 (2000).
- [21] G. Lee, E.-J. Cho, Y. Park, S. Cho, and H.-G. Lee, *Surf. Sci.* **501**, L177 (2002).
- [22] G. Lee, J. Y. Lee, S. Kim, and E.-J. Cho, *Surf. Sci.* **532-535**, 764 (2003).
- [23] H. H. Weitering, X. Shi, and S. C. Erwin, *Phys. Rev. B* **54**, 10585 (1996).
- [24] T. Okuda, H. Shigeoka, H. Daimon, S. Suga, T. Kinoshita, and A. Kakizaki, *Surf. Sci.* **321**, 105 (1994).
- [25] J. J. Paggel, G. Neuhold, H. Haak, and K. Horn, *Phys. Rev. B* **52**, 5813 (1995).
- [26] A. A. Baski, S. C. Erwin, M. S. Turner, K. M. Jones, J. W. Dickinson, and J.S. Carlisle, *Surf. Sci.* **476**, 22 (2001).

Analysis of Core-level Spectra of the Li/Ge(111)-3×1 Surface

Hyejin Cho, Yeonghoon Kim, and Geunseop Lee*

Department of Physics, Inha University, Incheon 402-751

(Received January 11, 2006)

By analyzing the Ge 3d core-level photoelectron spectrum, we studied the structure of the Li/Ge(111)-3×1 surface. Two surface related components lying on either side of the main bulk peak were identified in the Ge 3d spectrum. The existence and the position of the two surface components in the core-level spectrum from Li/Ge(111)-3×1 is similar to those of the Li/Si(111)-3×1, suggesting the similarities in structure of the two surfaces. The core-level photoelectron spectra of the Li-induced Ge(111)-3×1 surface are well consistent with the honeycomb-chain-channel model, which was proposed as the structure of the Si(111)-3×1 induced by alkali metals.

Keywords : Ge(111), Alkali-metal adsorption, Core-level photoelectron spectroscopy, Surface reconstruction, Honeycomb chain-channel (HCC) structure, Atomic and electronic structures

* [E-mail] glee@inha.ac.kr