

## 각분해 광전자 분광법을 이용한 Pd(111)의 전자구조 연구

황도원 · 김정수\*<sup>1</sup> · 홍재화\* · 정재인\* · 문종호\*  
김건호\*\* · 이정주\*\* · 이영백\*\*\* · 홍순철\*\*\*\* · 민병일\*\*\*\*\*

포스콘 기술연구소, \*산업과학기술연구소, \*\*경상대학교 물리학과,  
\*\*\*선문대학교 물리학과, \*\*\*\*울산대학교 물리학과, \*\*\*\*\*포항공과대학교 물리학과  
(1995년 10월 18일 접수)

### Electronic Structure of Pd(111) using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy

Do Weon Hwang, Jeongsoo Kang\*<sup>1</sup>, Jae Hwa Hong\*, Jae In Jeong\*,  
Jong Ho Moon\*, Kun Ho Kim\*\*, Jeoung Ju Lee\*\*,  
Young Pak Lee\*\*\*, Soon Cheol Hong\*\*\*\* and Byung Il Min\*\*\*\*\*

POSCON, Pohang 790-380, Korea

\*RIST, Pohang 790-600, Korea

\*\*Department of Physics, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

\*\*\*Department of Physics, Sun Moon University, Asan 337-840, Korea

\*\*\*\*Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

\*\*\*\*\*Department of Physics, POSTECH, Pohang 790-784, Korea

(Received October, 18, 1995)

**요 약** - 저에너지 전자회절(low energy electron diffraction: LEED)과 각분해 광전자 분광법(angle-resolved photoemission spectroscopy: ARPES)을 이용하여 깨끗한 Pd(111) 표면의 원자구조 및 전자구조를 연구하였다. LEED 무늬는 3-fold 대칭성을 가진 전형적인 fcc (111)면에 해당하는 깨끗한 무늬가 관찰되었다. Pd(111) 표면의  $\bar{\Gamma}-\bar{M}'$ ,  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ ,  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 의 세 대칭선 방향을 따라 ARPES 측정을 행하였고, 이 결과들로부터 4d 전자들의 실험 띠구조를 구하였다. 실험 띠구조는 이론적으로 계산한 Pd bulk 띠구조와 대체로 일치하였으며, Pd(111) 표면의 일함수의 실험값 역시 띠구조 이론에 의해 예측된 값과 잘 일치하였다. 한편 실험 띠구조는 계산한 bulk 띠구조에 비하여 에너지 준위가 Brillouin 영역의  $k$ 값에 따라 0.1~0.8 eV 정도 페르미 준위에 가깝게 나타났으며, 실험 띠폭이 이론 띠폭보다 약 0.5 eV 정도 좁게 나타났다. 이러한 차이점의 원인으로 국소화된 표면 4d 전자들의 영향 및 Pd 4d bulk 전자들간의 Coulomb 상호작용 효과가 고려되었다.

**Abstract** - We have investigated atomic and electronic structures of a clean Pd(111) surface using low energy electron diffraction (LEED) and angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES). A typical clean LEED pattern with a 3-fold symmetry has been observed, corresponding to that for an fcc (111) surface. ARPES measurements have been performed along the  $\bar{\Gamma}-\bar{M}'$ ,  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ ,  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  symmetry lines, from which the experimental band structure of Pd(111) has been determined. The experimental band structure and work function of Pd(111) surface are found to agree well with the calculated band structure of bulk Pd and the calculated work function of Pd(111), respectively. However, the peak positions in the experimental band structure are located closer to the Fermi level than in the theoretical band structure by 0.1~0.8 eV, depending on the  $k$ -points in the Brillouin zone. In addition, the experimental band widths are narrower than the theoretical band widths by about 0.5 eV. The effects of the localized surface Pd 4d states and the Coulomb interaction between Pd 4d bulk electrons have been discussed as possible origins of such discrepancies between experiment and theory.

<sup>1</sup> 현주소: 경기도 부천시 카톨릭 대학교 물리학과, 422-743

## 1. 서 론

최근 초고진공 기술과 방사광이용 기술 등의 발달로 인하여, 광전자분광법(photoemission spectroscopy: PES)이 고체표면 및 bulk의 전자구조 연구에 널리 이용되고 있다[1, 2]. 특히 각분해 광전자분광(angle-resolved photoemission spectroscopy: ARPES) data의 해석에 있어서 one-electron 직접 전이(direct transition) 모델을 이용하면 검출된 광전자의 초기상태에너지( $E_i$ )와 파동벡터의 표면평행성분( $k_{||}$ )을 결정할 수 있으므로, 표면의 2차원적 띠 구조(two dimensional band structure), 즉 에너지 분산관계(energy dispersion,  $E(k_{||})$ )를 구할 수 있다. 또한 ARPES는 금속의 3차원적 bulk 띠 구조(three dimensional bulk band structure)를 결정하는데도 이용될 수 있다. 그러나 광전자가 고체표면으로부터 진공중으로 나올 때 파동벡터의 표면 수직성분( $k_{\perp}$ )은 보존되지 않는 양이므로, 3차원적 bulk 띠 구조의 결정은 이론적 가정에 의존하게 된다.

ARPES data로부터 초기상태(initial state) 가전자띠의 분산관계를 결정하기 위해서는 나중상태 띠(final state band)의 분산관계를 알아야 하는데, 가장 널리 사용되는 모델은 나중상태 띠구조를 일정한 내부 퍼텐셜(inner potential)만큼 이동된 자유전자 포물선(free electron parabola)으로 가정하는 것이다. 이 모델에 의하면 PES 스펙트럼에서 관찰되어지는 peak들은 채워진 초기상태 가전자 띠구조와 비어있는 나중상태 자유전자 포물선 간의 직접 전이에 의한 것으로 설명되어 진다. 이렇게 결정되어진 실험 띠구조는 많은 금속의 경우에 있어서 이론계산에 의해 예측된 띠구조와 상당히 잘 일치하는 것으로 알려져 있다[2].

팔라듐(palladium: Pd)은 4d 전이금속으로 상자성 감수율(paramagnetic susceptibility)이 매우 커서 거의 강자성에 가까운(nearly ferromagnetic) 물질계로 간주될 수 있으며[3], 전자비열(electronic specific heats)값이 큰 것이 특징이다[4]. Pd 금속이 나타내는 이러한 흥미있는 물리적 현상들의 중요한 원인은 이 물질이 가진 페르미 준위(Fermi energy:  $E_f$ ) 근처에서의 큰 상태밀도(density of states)에 의한 것으로 이는 4d 전자띠가 거의 채워진 상태이기 때문이다. 이러한 성질 외에도 Pd 금속은 촉매작용(catalysis)에서도 중요한 역할을 행하기 때문에 [5], Pd 금속에 대한 많은 연구가 행하여 졌다.

Pd 금속의 제반 물리적 성질을 이해하기 위하여 Pd의

전자구조 연구가 중요함은 더 말할 필요가 없겠다. 지금까지 Pd 금속의 전자구조(electronic structure)에 대한 ARPES 실험연구[6-10] 및 자체충족적 밀도함수이론(self-consistent density functional theory)을 이용한 이론연구[11-14]가 여러편 보고된 바 있다. 그러나 Pd 금속에 대한 전자구조 실험연구에 있어서는 몇몇 대칭 방향에 대한 단편적인 연구결과들만 보고된 실정이다. Himpsel과 Eastman[7]은 Pd(111)표면에 대하여 방사광 ARPES 측정을 수행하여 하나의 대칭선( $\Gamma$ -L 방향)을 따라 띠 분산관계 및 몇몇 임계점(critical points) 에너지들을 결정하였으며, Pd(110)면에 대해서는 Yagi 등[10]에 의하여  $\Gamma$ -K-X 대칭선을 따른 ARPES 결과가 보고되었다. 실험 띠구조를 결정함에 있어서 위의 두 실험 보고는 나중상태 자유전자띠 근사[7, 10]를 이용하였는데, 두 경우 다 이론계산으로부터 얻어진 띠구조와 대체로 잘 일치하였다. 한편 Nilsson 등[8]은 Pd(111) 표면에 대한 이론과 ARPES 실험결과의 비교, 분석에 근거하여 전자상태의 유한수명(finite lifetime)에 의한 폭 넓어지기 및 교환상관(exchange correlation) 작용에 의한 에너지 준위의 이동 등 PES spectrum에 미치는 다체효과(many body effect)의 중요성을 지적하였다. MacDonald 등[14]은 자체충족적 밀도함수이론을 이용한 띠 구조계산에 있어서 Pd 및 Pt 금속에 대한 상대론적 상호작용(relativistic interaction) 효과를 검토한 결과, Pd 금속의 경우 상대론적 보정효과가 그리 크지 않음을 발견하였다.

본 연구에서는 저 에너지전자회절(low energy electron diffraction: LEED)을 이용하여 깨끗한 Pd(111)면의 원자구조를 연구하였으며, ARPES를 이용하여  $\Gamma$ - $\bar{M}'$ ,  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$ ,  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ 의 세 대칭선 방향의 가전자 띠 구조를 결정 후, 밀도함수이론 결과와 비교하였다. 지금까지 문헌에 발표된 Pd 금속의 전자구조 연구에 비하면, 본 연구는 실험적으로 Pd(111) 면의 원자구조와 전자구조를 함께 연구하였을 뿐 아니라, 실험결과와 이론결과를 엄격히 비교한 가장 자세한 연구결과라 할 수 있다. 본 논문의 순서는 다음과 같다. 제 2절에서 깨끗한 Pd(111) 표면의 준비과정과 실험조건 및 이론계산방법 등을 기술하였다. 제 3절에서는 깨끗한 Pd(111) 표면에 대한 LEED 관찰결과와 표면 Brillouin 영역(Surface Brillouin Zone: SBZ)에서  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}'$ ,  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$ ,  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ 의 세 방향에 따른 ARPES 측정결과를 보고하고, ARPES 결과로부터 결정된 실험 띠구조를 전자구조 이론계산으로부터 구한 bulk 띠구조 및 표면 띠구조와 각각 비교, 검토하였다.

마지막으로 제 4절에서 본 연구의 결론을 요약하였다.

## 2. 실험 방법 및 이론 계산

직경 10 mm, 두께 1.5 mm인 단결정 Pd(111)면을 1  $\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 분말과 0.05  $\mu\text{m}$ 의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말로 연마한 다음 초음파 세척하였다. 준비된 Pd(111) 단결정을 Ta판에 점용접(spot welding)하여, 각분해 분광 분석기(angle-resolved photoemission spectrometer)의 manipulator에 부착시켰다. 본 실험에 사용된 ARPES장치는 Vacuum Science Workshop 회사의 초고진공 chamber로, 저에너지 전자회절(LEED)상과 오제전자분광(Auger electron spectroscopy: AES)스펙트럼을 측정할 수 있는 LEED/AES장치(VG microtech사 제품), 잔류기체를 확인할 수 있는 RGA(residual gas analyzer), 시료를 etching할 수 있는 ion sputter gun, 자외선(ultraviolet: UV) 광원용 lamp, 광전자 에너지 분석기인 CHA(concentric hemispherical analyzer) 및 이를 움직일 수 있는 goniometer 등으로 이루어져 있다. 그리고 시료를 부착시키는 manipulator는 전자빔 가열장치를 갖추고 있다. 분석 chamber의 pumping 시스템은 로타리 펌프, turbo molecular 펌프(TMP), ion 펌프, TSP(titanium sublimation pump)로 이루어져 있다. 분석 chamber의 진공이  $1 \times 10^{-10}$  Torr 정도의 초고진공(ultra high vacuum: UHV)에 도달한 후 실험을 수행하였다.

광원으로는 차등 배기(differential pumping)식 UV lamp에서 He 기체를 방전시켜 발생하는 자외선(HeI: 21.2 eV)을 이용하였다. UV lamp의 석영실관(quartz capillary) 내 전극에 ~5 kV 정도의 전위차를 가하였을 때, He 기체원자들이 이온화되면서 방전이 시작되었으며, 방전시 나오는 빛은 다른 기다란 실관을 통하여 시준되어 시료에 도달하게 되어 있다. 차등 배기식 UV lamp는 UHV chamber 내의 진공도를 높게 유지하기 위한 것으로, 첫 단계에서 로타리 펌프를 사용하였고 두 번째 단계에서 170(l/s) TMP를 사용하여, ARPES 측정 중 분석 chamber내의 진공을  $1.5 \times 10^{-9}$  Torr 정도로 유지시켰다. 광전자의 검출에는 collection aperture가 직경 1 mm, 각분해능이 10 정도인 CHA를 이용하였는데, 이 분석기는 두 반구의 평균 반지름에 대해 외부 반구는 음의 포텐셜, 내부 반구는 양의 포텐셜이 걸려 방사방향으로 일정한 전기장이 형성되게 되어 있다. 분석기의 동작 mode는 pass energy를 일정하게 두고 감속전압을 측정 전자

의 에너지에 따라 변화시키는 방법인 fixed analyser transmission(FAT) mode를 사용하였다. 이 mode에서는 측정 에너지 범위내에서 분해능이 일정하나, 감응도는 광전자의 운동에너지에 반비례하게 된다.

지금까지 보고된 Pd의 주 오염 원소로는 sulfur(S), carbon(C), hydrogen(H) 등을 들 수 있으며[15], 이러한 오염원소를 제거하는 방법이나 조건은 면의 방향에 따라서 약간씩 다르다. Pd(111)의 오염원소 중 H는 단순 가열에 의하여 진공속에서 잘 빠져나오며, S는  $\text{Ar}^+$  ion sputtering과 1000 K 정도로 열처리하는 두 과정을 되풀이 함으로써 제거된다고 알려져 있다[16]. 그리고 C는 산소( $\text{O}_2$ )분위기에서 가열시키면 CO 또는  $\text{CO}_2$ 로 잘 탈착되는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 다음과 같은 두 가지의 가열 방법을 써서 이들 오염원을 제거하였다. 첫째 전자빔 가열방법으로 약 700°C 정도에서 5시간 동안 가열하고, 둘째  $\text{O}_2$  분위기에서 3시간 정도 700°C로 가열을 연속적으로 되풀이함으로써 모든 오염원소를 제거할 수 있었다. 단순가열에 의하여 H를 제거하고, S를 표면으로 편석시켜 주었으며,  $\text{O}_2$  분위기에서 가열함으로써 C와 S를 서서히 탈착시킨 것이다. 시료가열은 시료의 뒷편에서 W 필라멘트를 가열하면서 W 필라멘트와 시료간에 고전압을 걸어주는 전자빔가열방법을 사용하였다. 이때 필라멘트 전류는 2.1 A, 열전자 방출전류는 10 mA, 그리고 열전자 가속전압은 1 kV 정도로 하였으며, 대응되는 시료의 온도는 약 700°C 정도였다. 시료의 온도측정에는 pyrometer를 사용하였다.

Pd(111) 표면의 깨끗한 정도는 LEED, AES 및 PES 측정으로 확인하였다. 오염원소 제거 후의 AES 스펙트럼은 S 불순물에 의한 152 eV 근처의 peak와 C 불순물에 의한 270 eV 근처의 peak가 거의 보이지 않음을 확인할 수 있었다. 한편 270 eV 근처의 C KLL Auger peak는 279 eV의 Pd MNN peak가 서로 겹쳐져 있어, 설사 표면에 미량의 C이 존재하더라도 AES 스펙트럼상으로 구분하기가 상당히 어려웠으나, 미량의 C 불순물의 존재여부는 표면상태에 민감한 PES 측정을 통하여 확인하였다. 오염원소를 완전히 제거한 후에는 PES data acquisition중에 chamber 내에 있는 잔류기체가 표면에 재흡착되는 것을 방지하기 위하여 주기적으로 약 800°C에서 1분간의 짧은 열처리(flash)를 통하여 깨끗한 Pd(111) 표면을 유지하였다.

Pd 금속의 bulk 및 표면 전자구조 계산에 있어서 전자간 교환상관(exchange correlation) 상호작용은 국제밀도

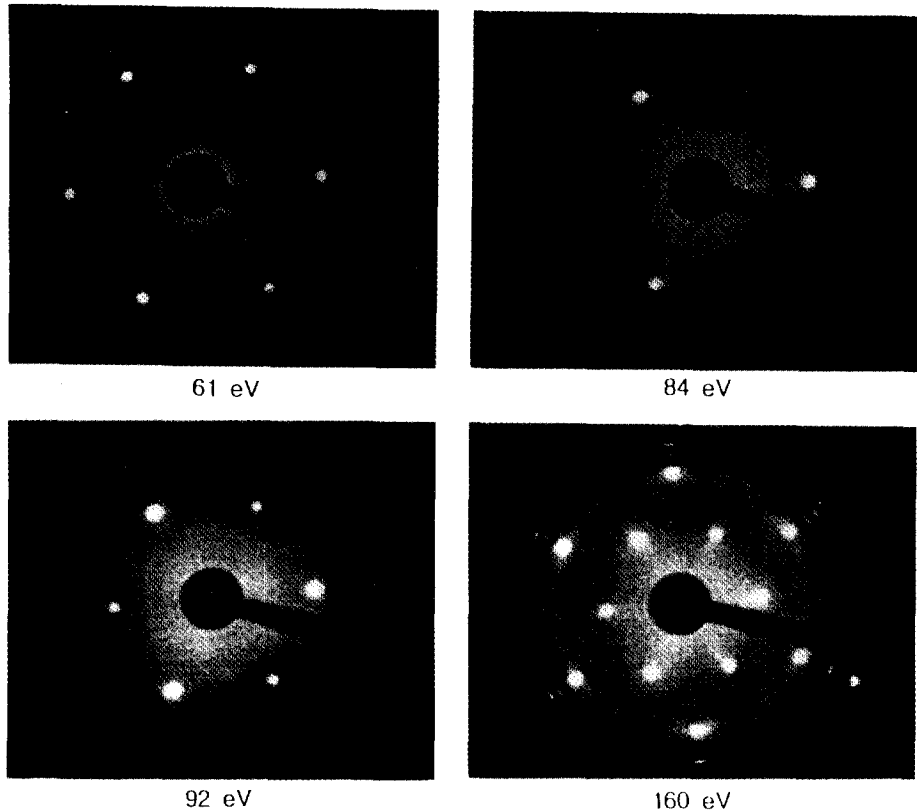


Fig. 1. Low energy electron diffraction (LEED) patterns of Pd(111) for 61, 84, 92, and 160 eV.

함수 근사(local density functional approximation) 방법을 쓴 von Barth-Hedin 공식을 이용하였고[17], Bulk 띠 구조의 계산에는 자체충족적(self-consistent) LMTO (linearized muffin-tin orbital) 띠 방법을 이용하였다[18]. Pd(111) 표면에 대한 전자구조 계산에는 자체충족적 FLAPW(full potential linearized augmented plane wave) 방법을 이용하였다[19]. Pd(111)표면에 대한 시뮬레이션은 진공중에 5층의 Pd(111) 면으로 이루어진 slab 모델을 사용하였다.

### 3. 결과 및 논의

#### 3.1. 저에너지 전자 회절상

Pd(111)면의 전자구조는 Pd(111)면의 원자배열과 밀접한 관련이 있다. 먼저 LEED를 이용하여 Pd(111)면의 원자배열을 관찰하고 이로부터 2차원 SBZ를 결정하였다. Fig. 1은 입사전자빔의 에너지가 각각 61, 84, 92,

160 eV일 때의 깨끗한 Pd(111) 면에 대한 전자회절상이다. 그림에서 (00) 회절반점은 전자총에 가려져 보이지 않고 있으나, 관찰된 LEED 무늬(pattern)는 전형적인 면심입방(face centered cubic: fcc) 구조의 (111)면에 대한 역살창(reciprocal lattice)을 잘 나타내고 있다. Pd(111)면의 LEED 무늬가 입사 전자빔에너지 변화에 따라 변화하는 양상으로부터 fcc Pd(111)면이 3-fold 대칭성(symmetry)을 가지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2에서 Pd(111)면에 대한 역살창(흰 점)과 실살창(검은 점)을 비교하였다. 이때 역살창은 Fig. 1의 LEED 관찰에 의하여 결정하였으며, 실살창은 알려진 역살창을 이용하고 아래의 관계식을 이용하여 구하였다.

$$\mathbf{b}_1^* \perp \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_2^* \perp \mathbf{b}_1$$

$$(\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j^* = \delta_{ij} \text{ and } i, j = 1, 2) \quad (1)$$

$$b_1 = \frac{1}{b_1^* \sin \gamma^*}, \quad b_2 = \frac{1}{b_2^* \sin \gamma^*} \quad (2)$$

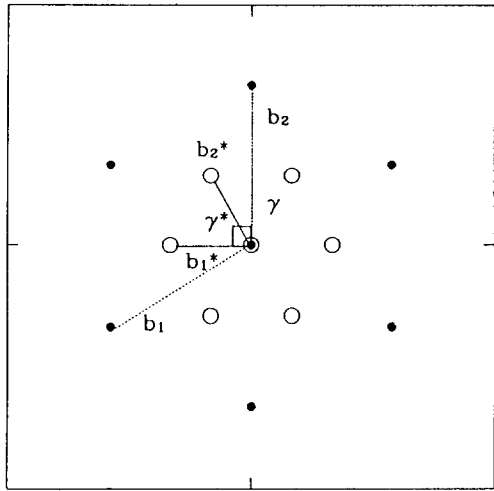


Fig. 2. Reciprocal space lattice points (open circles) and real space lattice points (filled circles) of the Pd(111) surface.

윗 식에서  $b_1^*$ ,  $b_2^*$ 는 역살창 단위벡터,  $\gamma$ 는 두 벡터 이루는 각, 그리고  $b_1$ ,  $b_2$ 는 실살창 단위벡터를 나타낸다. Fig. 2에서 Pd(111)면에 대한 역살창의 전체적 모양은 실살창이 30° 회전하여 나타나 있음을 알 수 있다.

Fig. 3에서는 fcc Pd (111)면의 SBZ와 (Fig. 3의 위쪽) bulk Brillouin 영역(Brillouin Zone: BZ) (Fig. 3의 아래쪽)을 비교하였는데, Bulk BZ를 (111) 방향의 SBZ로 투영시켜 bulk BZ와 SBZ 간의 관계를 알 수 있게 하였다. 이 때 역공간의 SBZ는 아래 식의 역살창 벡터  $G$ 를 이용하여 구하였다.

$$G = hb_1^* + kb_2^* \tag{3}$$

Fig. 3에 보여준 바와 같이 Pd(111)면의 SBZ에는 중심  $\Gamma(k = 0 \text{ \AA}^{-1})$  외에  $\bar{M}'$ ,  $\bar{M}$ ,  $\bar{K}$ 의 세개의 주요 대칭점이 있다 (여기서  $k$ 는 광전자 파동벡터의 표면평행성분임). Pd(111)면의 SBZ에 있는  $\Gamma - \bar{M}'$ ,  $\Gamma - \bar{K}$ ,  $\Gamma - \bar{M}$ 의 세 대칭선(symmetry lines)은 각각 bulk BZ의  $\Gamma$ LKU면,  $\Gamma$ LWK면,  $\Gamma$ LUX면에 대응한다.

### 3.2. Pd(111)면의 일함수

시료의 일함수(work function:  $\phi$ )는 측정하는 면에 따라 약간씩 다른데 그 이유는 절단된 표면의 원자배열에 따라 전하밀도분포가 달라지므로 각 표면의 포텐셜 장벽의 높이가 다르게 나타나기 때문이다. Pd(111)면의 일

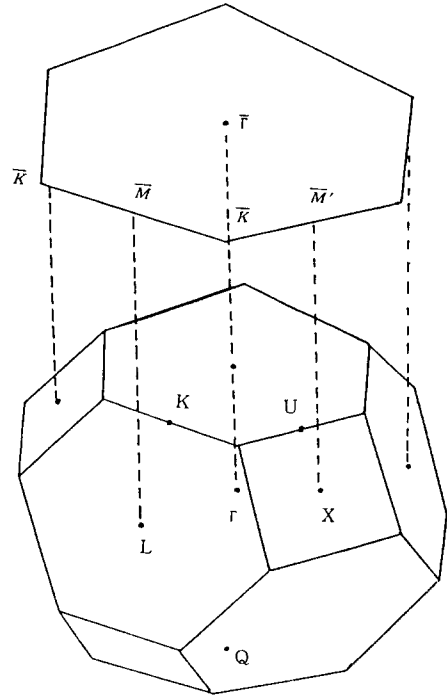


Fig. 3. Top : Surface Brillouin zone(SBZ) of the Pd(111) surface. Bottom: Bulk Brillouin zone(BZ) of an fcc Pd.

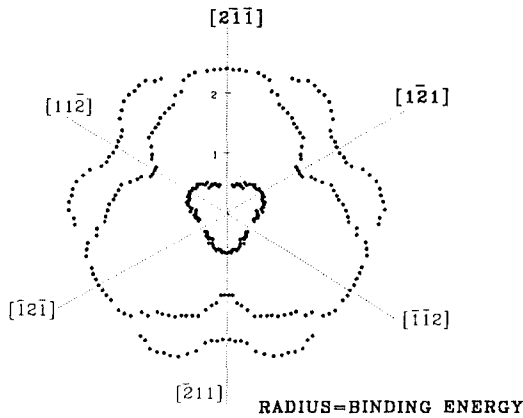
함수  $\phi_{Pd(111)}$ 는 아래식 (4)를 이용하여 구할 수 있다.

$$E_c - eV_b = \phi_{Pd(111)} - \phi_{spec} \tag{4}$$

여기서  $E_c$ 는 cut-off 운동에너지,  $V_b$ 는 시료에 걸어준 바이어스전압,  $\phi_{spec}$ 는 전자에너지분석기의 일함수에 해당한다.  $\phi_{Pd(111)}$ 의 실험치를 결정하기 위하여 시료에  $V_b$ 를 걸어준 상태에서 표면에 수직방출(normal emission)한 PES 스펙트럼을 측정하여  $E_c$ 를 결정하였다. 측정된 실험값들은  $\phi_{spec} = 4.53 \text{ eV}$ ,  $E_c = 13.30 \pm 0.04 \text{ (eV)}$ ,  $V_b = 12.25 \text{ V}$ 이었으며, 따라서  $\phi_{Pd(111)} = 5.58 \pm 0.04 \text{ eV}$ 라는 실험치를 얻었다. 이렇게 결정된 일함수의 실험치는 에너지 띠 이론에 의해 계산된 5.61 eV와 잘 일치한다[20].

### 3.3. 방위각에 따른 Pd(111)의 전자구조

전자구조의 방향성을 확인하기 위해  $\Gamma - \bar{M}'$  방향의 표면대칭선(surface symmetry lines)을 기준으로 Pd(111)면에 대한 광전자의 방출방위각(azimuthal angle,  $\phi_e$ )을 변화시키면서 PES 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 4는 광전자의 방출극각(polar angle:  $\theta_e$ )을 24°로 일정하게 유



**Fig. 4.** Binding energies of the photoelectrons emitted from Pd(111), as a function of the azimuthal angle ( $\phi$ ), in which the polar angle ( $\theta$ ) is kept at  $24^\circ$ . The [211] and [1 $\bar{1}$ 2] directions correspond to  $\bar{\Gamma}-\bar{M}'(\phi=0^\circ)$  and  $\bar{\Gamma}-\bar{M}(\phi=60^\circ)$  directions, respectively.

지시킨(수직방출은  $\theta=0^\circ$ 에 해당함) 상태에서,  $\bar{\Gamma}-\bar{M}'$  방향( $\phi=0^\circ$ )을 기준으로 방위각을  $\bar{M}'\rightarrow\bar{K}(\phi=30^\circ)\rightarrow\bar{M}(\phi=60^\circ)$ 방향으로 변화시키면서 측정된 광전자의 초기상태 에너지(initial state energy:  $E_i$ )를 극좌표로 표현한 것이다. 그러므로 이 그림에 표시된 점들은 역공간 상에서  $\bar{\Gamma}$ 점과 세 개의 L점으로 이루어진 입체각 1.88의 원뿔면상의 파동벡터에 해당한다. 예를 들면 약  $-1$  eV의 초기상태 에너지에 대응하는 나중상태(final state) 파동벡터( $\mathbf{k}_f$ )의 크기는  $|\mathbf{k}_f| \sim 2 (\text{\AA})^{-1}$ , 표면평행성분은  $|\mathbf{k}_{f,\parallel}| = |\mathbf{k}| \sin 24^\circ \sim 0.8 (\text{\AA})^{-1}$ , 표면수직성분은  $|\mathbf{k}_{f,\perp}| = |\mathbf{k}| \cos 24^\circ \sim 1.8 (\text{\AA})^{-1}$ 이 된다. 그러므로 초기상태(initial state) 파동벡터( $\mathbf{k}_i$ )의 표면평행성분과 수직성분은 각각  $|\mathbf{k}_{i,\parallel}| \sim 0.8 (\text{\AA})^{-1}$ 와  $|\mathbf{k}_{i,\perp}| \sim 2.5 (\text{\AA})^{-1}$ 으로 초기상태 파동벡터( $\mathbf{k}_i$ )의 크기는  $2.6 (\text{\AA})^{-1}$ 가 된다. 초기상태 파동벡터의 수직성분의 크기를 계산할 때, Pd(111)면의 muffin-tin 포텐셜 에너지의 이론값인  $E_0 = -6.8$  eV (페르미준위  $E_f$  기준)를 사용하였다(3.4절 참조).

Fig. 4에 나타난 방위각 변화에 따른 초기상태 전자들의 에너지분산은  $\bar{\Gamma}-\bar{M}'$  대칭선([211]) 부근과  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  대칭선([1 $\bar{1}$ 2]) 부근에서 좌우가 서로 대칭적인 반면,  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  부근에서는 대칭성이 없으며 전체적으로 3-fold 대칭성을 보인다. 이 결과로부터 Pd(111)면의 전자구조가 3-fold 대칭성을 보일 것을 예상할 수 있다.

**3.4. 표면대칭선에 따른 Pd(111)의 전자구조**

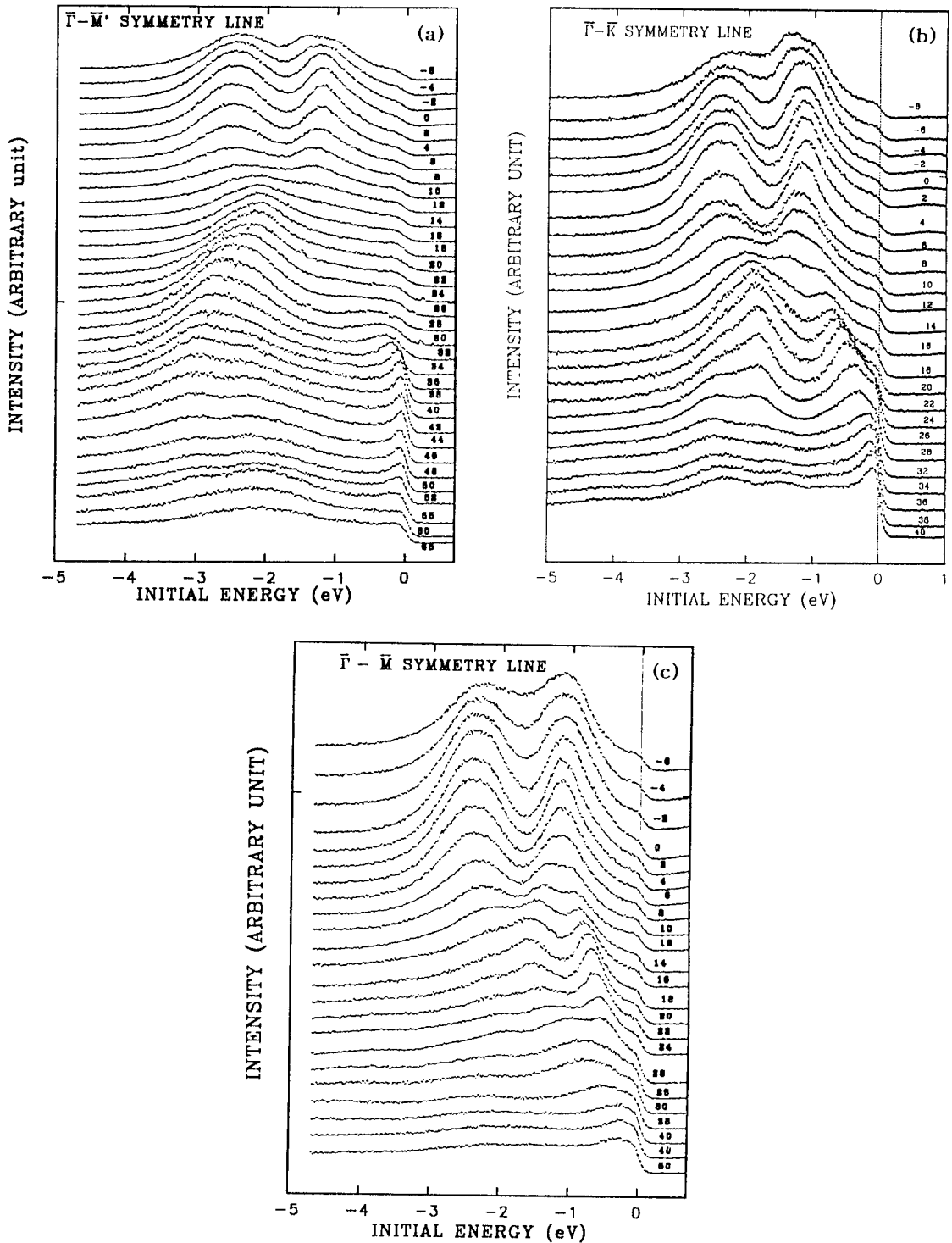
Fig. 5(a)-(c)는  $h\nu=21.2$  eV를 사용하고,  $\mathbf{k}_\parallel$  성분을 각각  $\bar{\Gamma}-\bar{M}'$  방향,  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  방향,  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  방향으로 변화시키면서 측정된 각분해 에너지 분포곡선 (angle-resolved energy distribution curves: AREDC)을 나타낸다. 여기서 빛의 입사방향( $\theta$ )은 시료의 표면에 수직인 방향에 대하여  $58^\circ$ 로 고정시켰다. 이 AREDC data는 깨끗한 Pd(111)면에 대한 실험결과이며, 이러한 사실은 시료 표면에서 수직방출된( $\theta=0^\circ$ ) AREDC 스펙트럼의 모양(lineshape)이 문헌에 보고된 결과와 같다는 사실에서도 확인할 수 있다[7, 8]. Fig. 4에서 알 수 있었듯이 이들은 각각 bulk BZ의 LKU면, LWK면, LUX면에서의 방출 스펙트럼에 해당한다. Fig. 5에서 광전자 방출 극각( $\theta$ )이 증가함에 따라(즉  $\mathbf{k}_\parallel$  성분이 커짐에 따라), AREDC의 모양과 peak의 위치가 연속적으로 변하고 있음을 알 수 있다. 한가지 주의할 사실은 Fig. 5(a)의 AREDC data( $\bar{\Gamma}-\bar{M}'$  방향)에서 관측된 peak 분포의 좌우대칭점이 약  $\theta_s=40\sim 45^\circ$ 라는 점이다. 이러한 좌우 대칭점을 기준으로 첫 BZ를 결정하고 이에 대응하는 살창상수(lattice constant)를 유추해 보면 약  $3.7\sim 3.9 \text{\AA}$  정도의 값을 얻을 수 있는데, 이 값은 bulk Pd의 격자상수( $3.89 \text{\AA}$ )와 비슷하다. 이러한 결과와 LEED 관찰결과(Fig. 1)는 Pd(111) 표면에서는 표면완화(surface relaxation)나 표면재구성(surface reconstruction)이 거의 없다는 사실을 나타내는 것으로 해석할 수 있다.

실험 AREDC에서 peak들에 해당하는 광전자들의 결합에너지(binding energy)를 측정함으로써 초기상태의 에너지 띠구조(energy band structure)를 구할 수 있다. 광전자들이 진공방출될 때 운동량 보존의 경계조건에 의하면, 진공방출된 광전자들의 파동벡터의 시료표면 평행성분( $\mathbf{k}_\parallel$ )은 고체내의 나중상태 파동벡터의 표면평행성분( $\mathbf{k}_{f,\parallel}$ )과 같다. 이로부터 초기상태 전자 파동벡터의 표면평행성분( $\mathbf{k}_{i,\parallel}$ ) 값을 결정할 수 있다. 진공준위(vacuum level)를 기준으로 한 내부포텐셜  $V_0(V_0 < 0)$ , 페르미준위를 기준으로 한 내부포텐셜  $E_0(E_0 < 0)$ 와 시료의 일함수  $\phi(\phi > 0)$ 의 관계는 다음과 같이 주어진다.

$$V_0 = E_0 - e\phi \tag{5}$$

그러면 초기상태 전자의 파동벡터는 (6), (7)식으로부터 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \hbar k_{i,\perp} &= \sqrt{2m(-V_0 + E_k - \cos^2\theta_e)} \\ &= \sqrt{2m[(E_i + h\nu - e\phi) \cos^2\theta_e - V_0]} \end{aligned} \tag{6}$$



**Fig. 5.** Angle resolved photoemission energy distribution curves (AREDC's). (a) along the  $\Gamma - \bar{M}'$  symmetry line, (b) along the  $\Gamma - \bar{K}$  symmetry line, and (c) along the  $\Gamma - \bar{M}$  symmetry line, respectively.

$$\begin{aligned} \hbar k_{i\parallel} &= \sqrt{2m E_k} \sin \theta_e \\ &= \sqrt{2m(E_i + h\nu - e\phi)} \sin \theta_e \end{aligned} \quad (7)$$

여기서  $E_i$ 와  $E_k$ 는 각각 고체내에서의 전자의 초기상태 에너지와 나중상태 에너지를 나타낸다. 일반적으로  $E_0$ 는 이론계산에서 구한 muffin-tin 포텐셜을 사용한다.

Fig. 6(a)~(c)에서는 실험 data에서 관찰된 각각의 peak들에 대하여 구한  $E_i$ ,  $E_k$ ,  $\theta_e$ 의 실험값들과 이론계산치  $E_0 = -6.8$  eV값을 식 (5)~(7)에 대입하여 결정한 각 peak들에 해당하는 초기상태 파동벡터의 수직성분 및 수평성분을 나타내었다. Fig. 3에서 언급한 바와 같이, 표면  $\bar{\Gamma}-M'$  방향으로 검출된 광전자들은 bulk  $\Gamma$ LKU면의  $\Gamma-L$  방향의 초기상태 전자들에 대응하고,  $\Gamma-K$  방향은  $\Gamma$ LWK면의  $\Gamma-Q$  방향에,  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  방향은  $\Gamma$ LUX면의  $\Gamma-U$  방향에 대응함을 알 수 있다.

Fig. 7(a)~(c)는 각각  $\bar{\Gamma}-M'$ ,  $\Gamma-K$ ,  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 의 표면대칭선 방향을 따른 실험 및 이론 띠구조를 비교하였다. 여기서 표면 BZ의 크기는 bulk Pd의 격자상수(3.89 Å)를 이용하여 결정하였다. 이 그림에서 점들은 AREDC data로부터 결정한 각각의 peak들에 대응하는 초기상태 에너지( $E_i$ )와 초기상태 파동벡터의 표면평행성분( $k_{i\parallel}$ )간의 실험적 분산관계를 나타낸다. 실선은 LMTO 띠방법을 이용하여 계산한 Pd 금속의 이론 띠구조를 나타내는데, (a)~(c)는 각각 bulk BZ에서  $\Gamma$ LKU면의  $\Gamma-L$  대칭선,  $\Gamma$ LWK면의  $\Gamma-Q$  대칭선,  $\Gamma$ LUX면의  $\Gamma-U$  대칭선 방향의 이론 띠구조이다. Fig. 7(a)에서  $\bar{\Gamma}-M'$  표면대칭선을 따른 실험 띠구조는  $\Gamma-L$  bulk 대칭선 방향의 이론 띠구조와 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. Fig. 7(b)의  $\Gamma-K$  방향에 있어서도 실험 전자구조의 경향은 이론 전자구조와 비슷하나, 이론결과에 비하여 에너지 위치가 0.2~0.8 eV 정도 페르미 준위에 가까이 위치하고 실험 띠폭(band width)이 이론 띠폭보다 약 0.5 eV 정도 좁게 나타났다. 또한 bulk의 이론 결과는  $\Gamma-Q$  대칭선 중간쯤 페르미 준위를 가로지르는 띠가 있으나 실험적으로는 관찰되지 않았다. Fig. 7(c)의  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  방향에서도 실험 전자구조와 이론 bulk 전자구조가 상당히 유사하지만, 역시 실험 띠폭이 이론 띠폭보다 다소 좁게 나타나고 있다.

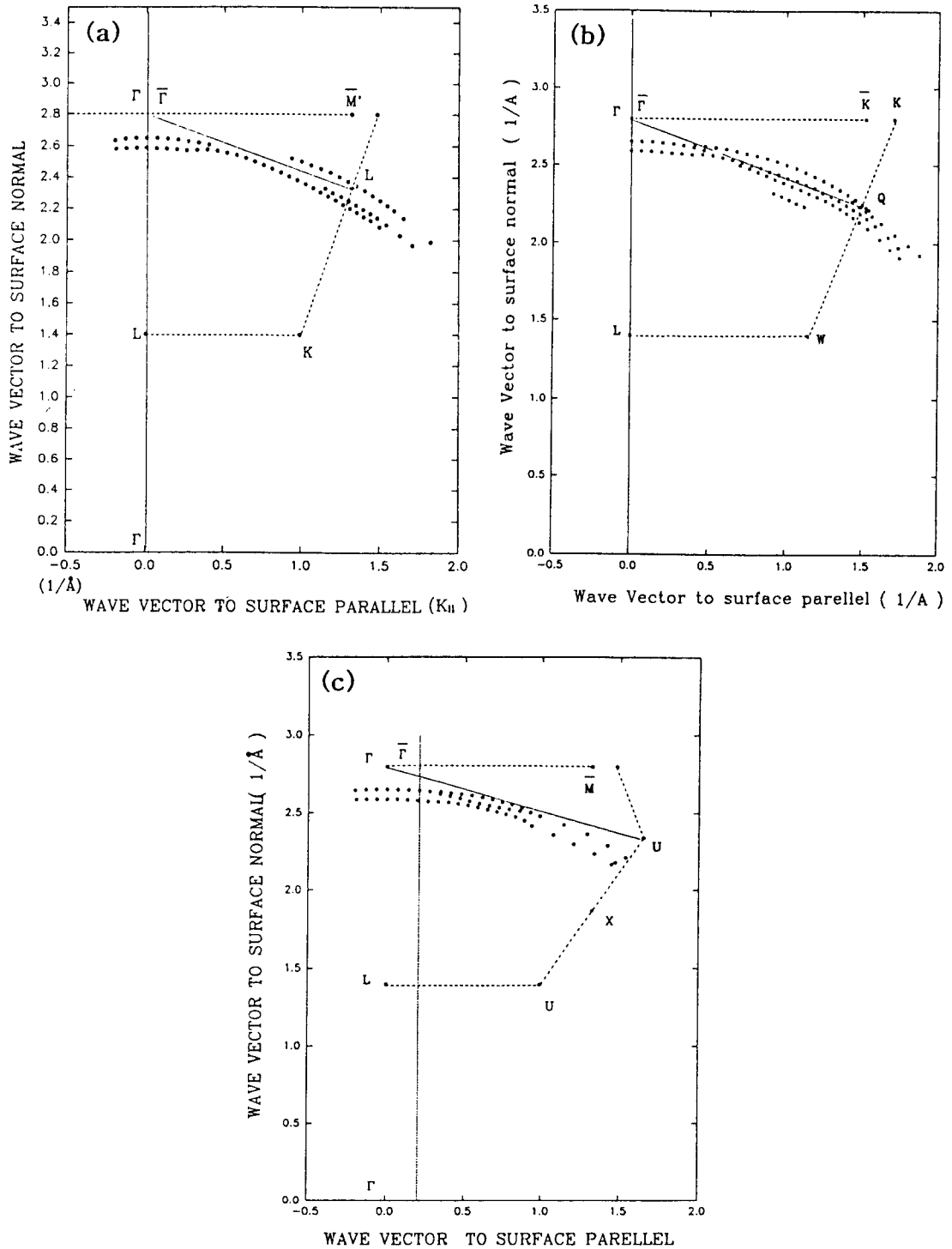
Pd(111)의 각 방향에 따른 ARPES 실험결과를 종합해 보면, 실험띠구조가 이론 띠구조와 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. 실제로 측정된 광전자들의 운동에너지와 탈출깊이(escape depth) 등을 고려하면 이들이 5원자층(약 10 Å) 이내에서 나온 전자들에 해당하므로, 실험 data에

는 표면층에서 방출된 전자가 상당히 많이 포함되어 있을 것임에도 불구하고 실험 띠구조가 bulk 상태의 이론 띠구조와 유사하게 나타난 사실은 매우 흥미 있는 사실이다. 이러한 결과는 Pd(111) 표면이 표면완화나 표면재구성 현상을 거의 보이지 않음을 암시한다고 볼 수 있으며, 국제밀도함수근사에 의한 one electron 전자구조 계산이 Pd 금속의 전자구조를 상당히 잘 기술하고 있음을 나타낸다.

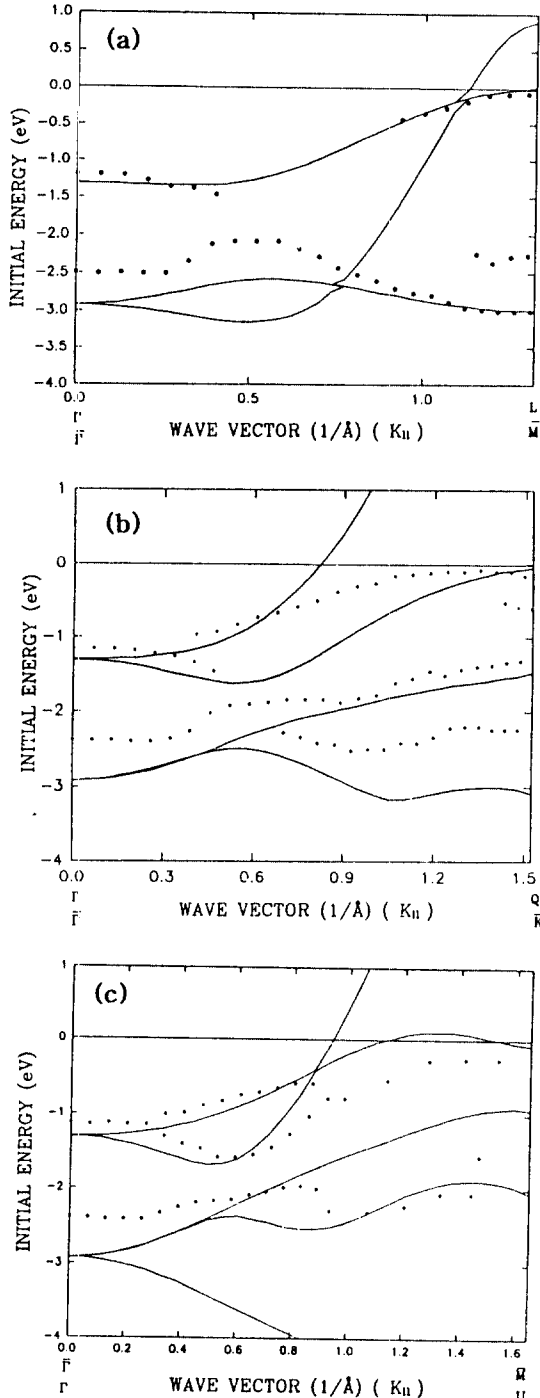
그러나 실험 띠구조와 이론 띠구조간에 상이점들도 발견되고 있는데, 예를 들어 실험에너지 준위가 LDA 띠이론에 비하여 전체적으로 페르미준위 가까이 위치하는 점과 실험 띠폭이 이론 띠폭보다 작게 관찰된 점 등을 들 수 있다. 실험 띠구조와 이론 bulk 띠구조가 서로 다른 이유의 첫번째 가능성으로 우선 ARPES 실험결과는 표면 전자구조를 나타내고 있는 반면, 이론결과는 bulk에 대한 전자구조라는 차이점을 들 수 있겠다. 앞서서도 언급했듯이 본 연구의 AREDC에서 측정된 광전자들은 그 탈출깊이가 짧으므로(약 10~20 Å 이내), 실험 data에는 표면층에서 방출된 전자가 상당히 많이 포함되어 있다. 그러나 bulk 전자구조 이론에서는 표면에서 수직방향으로 원자배열의 대칭이 깨어져서 생기는 결정장의 비대칭으로 인한 전자구조의 변형효과를 고려하지 못하고 있다. 예를 들어 표면 Pd 4d 전자들은 bulk 4d 전자들에 비하여 국소화되어(localized) 있으므로, 표면 4d 전자들간의 Coulomb 상호작용이 bulk에서의 4d 전자간의 Coulomb 상호작용 보다 클 것으로 예측된다. 이러한 차이는 4d 표면전자들의 띠폭을 4d bulk 전자들의 띠폭에 비하여 줄게하는 효과를 야기할 것이다. 이렇게 예측되는 표면과 bulk 전자구조 간의 차이점은 본 ARPES 실험결과에 의한 띠구조와 이론 띠구조간에서 관측된 차이점의 경향과도 일치한다.

두번째 가능성으로 bulk 전자구조 이론이 표면재구성에 의하여 생기는 표면상태(surface state)나 표면공명(surface resonance) 상태 등[2]을 기술하지 못한다는 점을 들 수 있겠으나, 이 가능성은 아래에 설명하는 이유에 근거하여 배제될 수 있다. 우선 LEED 관찰과 (Fig. 1 참조) ARPES 실험결과(Fig. 7 참조) Pd(111) 표면에서는 표면완화나 표면재구성이 거의 없음을 나타낸다. 또한 Pd(111) 면에서의 표면상태나 표면 공명상태 등의 존재가능성을 확인하기 위하여, 본 ARPES 실험결과를 slab FLAPW를 이용하여 계산한 Pd(111) 표면에 대한 이론 띠구조 계산결과와 비교하여 보았다. Fig. 8은

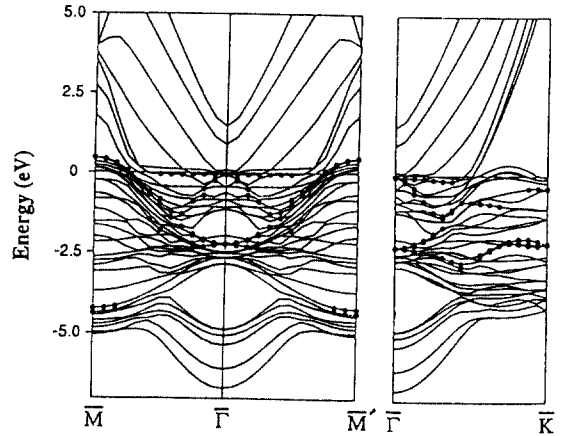




**Fig. 6.** (a) The wave vectors of the Pd 4d electron states in the  $\Gamma$ LKU plane in the reciprocal space, which correspond to the peaks in the AREDC's along the  $\bar{\Gamma}-\bar{M}'$  symmetry line. (b) Similarly for the  $\Gamma$ LWK plane. (c) Similarly for the  $\Gamma$ LUX plane.



**Fig. 7.** (a) Comparison of energy band dispersion of Pd(111) along the  $\Gamma$ - $\bar{M}'$  symmetry line. Dots and solid lines represent experimental band structures and theoretical bulk band structures, respectively. (b) Similarly for the  $\Gamma$ - $\bar{K}$  symmetry line. (c) Similarly for the  $\Gamma$ - $\bar{M}$  symmetry line.



**Fig. 8.** Theoretical band structures of the Pd(111) surface along the  $\Gamma$ - $\bar{M}'$ ,  $\Gamma$ - $\bar{K}$ ,  $\Gamma$ - $\bar{M}$  symmetry lines.

(111) 방향의 Pd 5층 film에 대한  $\Gamma$ - $\bar{M}'$ ,  $\Gamma$ - $\bar{K}$ ,  $\Gamma$ - $\bar{M}$  방향의 띠구조 계산결과를 보여준다. Fig. 8에서 실선은 Pd(111) 방향으로 투영된 bulk 띠구조를 나타내고, 점들은 그 상태의 대부분이 slab의 첫 표면층에 존재하는 전자상태로 Pd(111) 표면상태의 띠구조에 해당한다. Fig. 7과 Fig. 8의 결과들을 비교해 보면, 이론 표면 띠구조는  $\Gamma$  점을 중심으로  $\Gamma$ - $\bar{M}$  방향과  $\Gamma$ - $\bar{M}'$  방향으로 대칭성을 보이지만,  $\Gamma$ - $\bar{M}$ 과  $\Gamma$ - $\bar{M}'$  방향의 실험 띠구조는 서로 비대칭적이며, 이론계산에 의하여 예측된 표면상태들이 ARPES data에서는 관측되지 않았다. 이러한 발견은 표면상태나 표면공명상태 등의 존재가 Pd(111) 표면의 ARPES에 의한 실험 띠구조와 이론 bulk 띠구조 간의 차이점의 원인은 아니라는 사실을 나타낸다.

세째로 LDA 띠이론이 Pd 4d 전자들 간의 Coulomb 상호작용 효과를 충분히 포함시키지 못하는 점을 들 수 있다. 이러한 문제점은 전자상호작용이 큰 3d 전자나 4f 전자들을 가진 물질계에 대한 one electron LDA 이론계산과 PES 실험결과 간에 공통적으로 발견되어진 사실이다[21-23]. 그 대표적인 예가 실험 가전자 PES spectrum에서 관측되어진 위성(satellite) peaks를 LDA 띠이론이 기술하지 못하는 점과 PES spectrum의 가전자 띠폭이 LDA 이론계산에 의한 띠폭보다 좁은 점 등이다. 본 연구에서 발견한 실험과 이론간의 차이점들은 이러한 경향과 일치하는데, 이는 Pd 4d 전자들간의 Coulomb 상호작용 효과를 무시할 수 없음을 반영한다고 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 LEED와 ARPES를 이용하여 깨끗한 Pd(111) 표면의 원자구조 및 전자구조를 연구하였다. LEED 관찰에 있어서 전형적인 fcc Pd(111)면에 대한 LEED 무늬가 관찰되었으며, 전자빔의 에너지변화에 따른 LEED 무늬의 변화는 3-fold 대칭성을 나타내었다. 이는 Pd(111) 표면에서는 표면완화나 표면재구성이 거의 없다는 사실을 반영한다. PES 측정결과로부터 구한 Pd(111) 표면의 일함수는  $5.58 \pm 0.04$  eV였으며, 이러한 실험값은 띠이론 계산에 의해 예측된 5.61 eV와 잘 일치하였다. 광전자의 방출각은 일정하게 유지시키고 방위각을 변화시키면서 측정한 Pd(111)면에 대한 ARPES 스펙트럼은 3-fold 대칭성을 보였는데, 이러한 결과는 LEED 관찰 결과와도 일관성을 보인다.

Pd(111) 표면에 대한 ARPES 실험 data로부터  $\bar{\Gamma}-\bar{M}'$ ,  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ ,  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 의 세 대칭선 방향을 따라 4d 전자들의 실험 띠구조를 구하였다. 실험 띠구조는 이론계산에 의한 bulk 띠구조와 대체로 일치하였으나, 실험 에너지 위치가 이론결과에 비하여 0.1~0.8 eV 정도 페르미 준위에 가깝게 나타났으며, 실험 띠폭이 이론 띠폭보다 약 0.5 eV 정도 좁게 나타났다. 이러한 차이점의 원인으로는 첫째 bulk 4d 전자들에 비하여 더 국소화된 표면 4d 전자들의 강한 Coulomb 상호작용으로 인하여 표면 4d 전자들의 띠폭이 bulk 4d 띠폭에 비하여 줄어든 효과를 들 수 있겠다. 둘째 Pd 4d 전자들 간의 Coulomb 상호작용 효과가 LDA 띠이론계산에서 충분히 고려되지 못한 점을 들 수 있다. 이러한 발견은 Pd 금속에서 4d 전자들 간의 Coulomb 상호작용이 전자구조에 미치는 영향을 무시할 수 없음을 나타낸다. 한편 Pd(111) 표면에 대한  $\bar{\Gamma}-\bar{M}'$ ,  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ ,  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  방향을 따라 구한 실험 띠구조는 slab FLAPW 전자구조이론에 의해 계산된 표면전자구조와는 상당히 다르게 나타났다.

## 감사의 글

본 연구는 학술진흥재단의 지원과 과학재단 국제공동 연구 지원, 그리고 일부 교육부 기초과학연구소 (BSRI-95-2406: 경상대학교)의 지원에 의해 수행된 것입니다.

## 참고문헌

1. For a review, see T.-C. Chiang, J. A. Knapp, M. Aono, and D. E. Eastman, Phys. Rev. **B21**, 3513 (1980).

2. E. W. Plummer and W. Eberhardt, Adv. Chem. Phys. **49**, 533 (1982).
3. F. E. Hoare and J. C. Matthews, Proc. Roy. Soc. (London) **A212**, 137 (1952).
4. F. E. Hoare and B. Yates, Proc. Roy. Soc. (London) **A240**, 42 (1957).
5. R. J. Madrix, G. Ertl, and K. Christmann, Chem. Phys. Lett. **62**, 38 (1979); *Hydrogen in Metals, Topics in Applied Physics Vols. 28 and 29*, (edited by G. Alefeld and J. Volkl (Springer-Verlag, New York, 1978).
6. L. R. Windmiller, J. B. Ketterson, and S. Hoernfeldt, Phys. Rev. **B3**, 4213 (1971).
7. F. J. Himpsel and D. E. Eastman, Phys. Rev. **B18**, 5236 (1978).
8. P. O. Nilsson, C. G. Larsson, and W. Eberhardt, Phys. Rev. **B24**, 1739 (1981).
9. R. Hora and M. Scheffler, Phys. Rev. **B29**, 692 (1984).
10. K. Yagi, K. Higashiyama, S. Yamazaki, H. Yanashima, H. Ohnuki, H. Fukutani, and H. Kato, Surf. Sci. **231**, 397 (1990).
11. F. M. Mueller, A. J. Freeman, J. O. Dimmock, and A. M. Furdyna, Phys. Rev. **B1**, 4617 (1970).
12. O. K. Anderson, Phys. Rev. **B2**, 883 (1970).
13. N. E. Christensen, Phys. Rev. **B14**, 3446 (1976).
14. A. H. MacDonald, J. M. Daams, S. H. Vosko, and D. D. Koelling, Phys. Rev. **B23**, 6377 (1981).
15. W. Eberhardt, F. Greuter, and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **46**, 1085 (1981).
16. R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki, and W. J. Siekhaus, Appl. Surf. Sci. **10**, 143 (1982).
17. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).
18. C. Woodward, B. I. Min, R. Benedek, and J. Garner, Phys. Rev. **B39**, 4853 (1989).
19. E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. **B24**, 864 (1981).
20. R. Wu, C. Li, and A. J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater., **99**, 71 (1991).
21. C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigne, J. Lecante, K. Jain, P. Thiry, R. Pinchaux, Y. Petroff, and L. M. Falicov, Phys. Rev. Lett. **39**, 1632 (1977).
22. L. C. Davis, J. Appl. Phys. **59**, R25 (1986), and references therein.
23. *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, and S. Hufner (North-Holland, Amsterdam, 1987), Vol 10.