

<연구논문>

Video LEED system과 Tensor LEED program을 이용한 Cu(001) 표면의 구조분석

서지근* · 김상현** · 변대현** · 한원근** · 민항기** · 김재성*** · 유재준****

*한국표준과학연구원 · **홍익대학교 물리학과
숙명여자대학교 물리학과 · *서강대학교 물리학과
(1994년 9월 10일 접수)

Application of Video LEED System and Tensor LEED Program to Study the Structure of Cu(001) Surface

J. Seo*, S. H. Kim**, H. G. Min**, D. H. Byun**,
W. K. Han**, J. S. Kim*** and J. J. Yu****

*Pressure-Vacuum group, KRISS · **Dept. of Physics, Hong-Ik Univ.
Dept. of Physics, Suk-Mung Univ · *Dept. of Physics, Sogang Univ.
(Received September 10, 1994)

요 약 - Cu(001) 표면의 원자구조를 Dynamic LEED 실험을 통하여 결정하였다. Video LEED system을 이용하여 I/V 특성곡선을 얻었고, 이를 tensor LEED 계산방법으로 분석하였다. 다양한 실험조건과 여러가지 R-factor 값의 최소화를 통해 얻은 Cu(001) 표면구조가 1.5% (0.05 Å)의 오차범위 내에서 수렴하였다. 이는 기존 실험 결과와도 잘 일치한다. 또한 first-principles 계산이 tensor LEED 분석에 많은 도움이 됨을 알아내었다.

Abstract - We determined the atomic structure of Cu(001) surface through dynamic LEED experiment. We obtained I/V-curve using video LEED system and analyzed using tensor LEED algorithm. We confirm that the prediction of Cu(001) surface structure remains within 1.5% (0.05 Å) uncertainty under several experimental conditions and by minimizing the values of various R-factor. The results are consistent with the previously suggested structure. Furthermore, we observed that the first-principles calculation is very helpful to tensor LEED analysis.

1. 서 론

Low energy electron diffraction(LEED) spot 세기(intensity)의 입사 전자 에너지 의존성을 나타내는 I/V 특성 곡선을 통하여 표면 근방의 원자 구조를 알아내는 dynamic LEED는 원자구조를 밝히기 위한 기본적인 방법으로 널리 이용되어 왔다[1]. I/V 특성 곡선을 얻는 실험적 방법으로는 Faraday cup, spot photometer 등이 사용되어 왔으나, 1970년대 말부터는 비디오 카메라와 컴퓨터를 결합한 video LEED system이 그 간편하고 신속한 데이터 획득으로 인

하여 널리 이용되고 있다[2-4]. I/V 특성곡선을 분석하기 위해서는 저 에너지 전자의 표면 근방에서의 다중 산란을 모두 고려한 이론적 I/V 특성곡선을 구하고 이를 실험 결과와 비교하는 작업이 필요하며, 이러한 분석 과정을 위한 프로그램들이 70년대 말부터 발표되었고, 여러 가지 다양한 물질들의 표면 구조 분석에 성공적으로 이용되어 왔다[5-7].

본 논문은 본 연구진들이 최근 개발한 video LEED system(VXLEED)과[8] I/V 특성 곡선 분석을 위한 범용 공개 소프트웨어인 tensor LEED(TLEED) 프로그램을[6-7] 이용한 Cu(001)표면의 구조 분석에

대한 연구 결과이다. Cu(001) 표면을 선택한 이유는 표면 구조가 비교적 상세히 알려져 있어서[4, 9-11] VXLEED system과 TLEED 프로그램을 적용한 결과와 쉽게 비교할 수 있기 때문이다.

Dynamic LEED 분석을 통한 표면 근방의 원자 구조의 예측은 그 경향성에서는, 예를 들면, 완화(relaxation), 수축(contraction) 등 정성적 예측에는 신뢰할 만한 결과를 주나, 정량적인 표면 구조의 예측은 이론 계산에 수반되는 모델링 과정의 근사와 매개 변수 fitting 과정의 민감성(sensitivity)의 한계로 인하여 얼마간의 오차를 그 안에 내포하고 있다고 알려져 있다[3-4, 7]. 본 연구의 목적은 다양한 실험 조건하에서 얻어진 데이터가 원자구조 예측에 미치는 영향의 정도, 그리고 다양한 fitting 과정이 원자 구조 예측에 미치는 영향을 체계적으로 이해함으로써 dynamic LEED 분석 결과의 신뢰도 및 오차 한계를 알아내고자 하는 것이다. 또한, 근자에 발표된 Cu(001) 표면의 원자 및 전자 구조에 관한 first principles calculation 결과들이 예측하는 I/V 특성과 실험 결과와의 비교도 이루어질 것이다[12-13]. 본 논문의 구성은 다음과 같다. 2장에서 실험에 관한 개괄이 기술되고, 3장에서 dynamic LEED 분석의 이론적 배경이 설명되며, 4장에서 I/V 특성 곡선 분석 결과와 그 결과에 기반한 논의가 이루어질 것이다. 5장에서는 first principles calculation이 예측하는 I/V 특성 곡선과 실험 결과의 비교 및 논의가 있을 것이다.

2. 실험

본 실험에서는 Cu(001) 시료를 0.05 μ Alumina sieve까지 mechanical polishing을 한 후 UHV 챔버 내에서 깨끗한 LEED spot과 낮은 background intensity를 얻을 때까지 sputtering-annealing(800°C)을 반복하여 사용하였다. Sample holder는 각도 조절 기능이 있어 시료가 입사 빔에 수직하게 놓이게 조절하였으며 수직한 세방향의 헬륨홀츠 코일을 이용하여 지구자장의 효과를 상쇄 시킴으로써 잔여 자기장을 모든 방향으로 0.01G 이하로 낮추었다. 그 결과 대칭성에 의해 동등한 spot들의 I/V 특성이 일치하도록 하였다.

I/V 특성 곡선은 본 연구진이 개발한 video LEED

system을 이용하여 측정하였다. Video LEED system은 CCD 카메라와 CCD 카메라로부터 온 아날로그 화상을 컴퓨터가 이해할 수 있는 디지털 화상으로 바꾸는 frame grabber 그리고 LEED pattern 화상으로부터 spot 세기를 구하는 소프트웨어(VX-LEED)로 이루어져 있다. 이에 대한 자세한 내용은 참고문헌 [8]에 기술되어 있다.

3. 이 론

저에너지 전자 회절 현상은 X-선 회절에서와 같이 파동성에 근거한 현상이나 전자 회절의 경우 대전된 전자와 원자와의 산란 단면적이 매우 크기 때문에 X-선 회절 분석에서는 고려치 않아도 되는 다중 산란 효과를 반드시 고려해야 한다. 그 결과 회절 격자 무늬의 세기는 입사 에너지, 입사각, 표면 근방의 기하학적 구조 변화에 매우 민감하게 반응한다[1,3]. 이러한 전자의 다중 산란 효과는 LEED 실험의 결과로부터 구조에 대한 정보를 직접적으로 얻는 것을 어렵게 한다. Dynamic LEED 분석은 주어진 입사각에서의 I/V 특성 곡선을 표면 구조에 관한 다양한 모델을 세워 계산하고 이를 실험 결과와 비교하여 최적의 모형을 찾아냄으로써 표면 근방의 기하학적 구조를 예측한다.

본 실험 data의 분석에 쓰여진 TLEED 프로그램은 전자와 원자 사이의 산란 포텐셜로 muffin-tin 포텐셜을 이용하고, 산란 인자의 계산은 저 에너지 산란에 적합한 partial wave expansion을 이용한 근사 방법을 사용한다. 총 산란 강도의 계산은 다중 충돌에 대한 electron propagator를 모두 합하여 얻으므로 그 결과 매우 큰 계산 작업이 수반된다[1, 5-7]. 이러한 큰 계산 작업에서 오는 수치 계산상의 어려움과 이론 계산에 사용되는 근사 방법의 한계로, TLEED 프로그램에 의한 분석이 의미를 갖는 범위는 표면 단위격자의 크기는 50 Å² 이하이고 입사 에너지는 15 eV~400eV 사이이며, partial wave expansion에서 고려하는 각운동량은 $l \leq 10$ 등의 제약이 따른다[5, 7].

이와 같은 방법으로 입사된 전자의 에너지에 따른 회절 spot의 세기를 얻을 수 있고 이를 실험치와 비교하여 reliability factor(R-factor)를 얻는다. 체계적으로 모델 구조를 변화시켜 가면서 위의 과정을 반

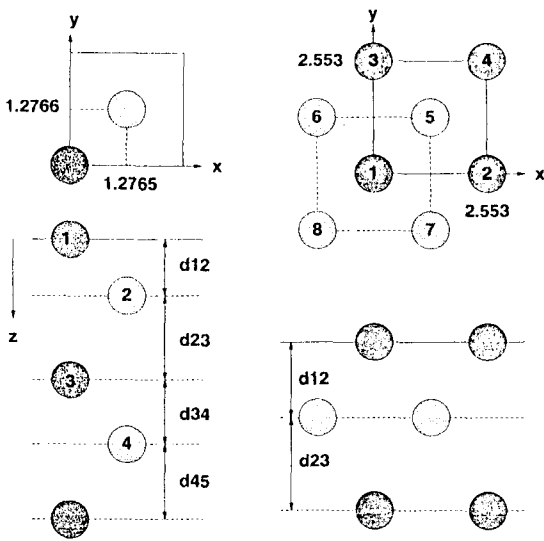


그림 1. 기준구조의 기하학적 배열. (x, y)는 표면과 평행인 방향이며, z축은 (001)-표면에 대해 bulk 쪽으로 수직인 방향이다(단위 Å). 진한색 원은 표면 층의 원자이고 옅은색 원은 둘째 층의 원자이다. 상단의 그림은 (x, y)평면 상에서 나타낸 것이고 하단은 측면 방향(z-축)으로 표현했다. 기준구조 1-4의 배열로 한 층에 원자 한 개씩 4층이 쌓여 있는 형태의 기준구조.

복하여 최소의 R-factor값을 주는 모형 구조를 찾아내어 그 모형 구조를 표면 근방의 기하학적 구조로 가정한다.

각각의 모형 구조에 대해 R-factor값을 구하는 과정은 많은 수치 계산 작업을 수반하는데 최소의 R-factor값을 얻기 위해 많은 모형 구조에 대해 각각의 계산을 반복하고 R-factor 값을 비교하는 것은 막대한 계산 시간을 필요로 한다. 이 과정을 효과적으로 하기 위하여 Rous는 tensor LEED(TLEED) 알고리즘을 제안하였다[6, 7]. TLEED는 주어진 조건에서 최적의 구조라고 추측되는 기준구조(reference structure)에 관하여 I/V 특성 곡선을 구하고, 기준구조로부터 변위에 따른 I/V 특성 곡선의 변화를 변위에 대한 선형 전개로 구한다. 즉 기준구조의 I/V 특성 곡선과 동시에 기준구조로부터의 변위에 관한 다차원적 전개 계수(tensor)를 구함으로써 기준구조에서의 변위에 따른 I/V 특성 곡선을 쉽게 구할 수 있으며, 그 결과 R-factor값의 최소화를 짧은 시간 내에 할 수 있다. 본 실험의 분석은 바로 이 TLEED 프로그램을 이

용하였다. TLEED로부터 얻은 최적구조의 신뢰도나 수렴에 관한 세밀한 분석은 다음 장에 자세하게 기술되어 있다.

4. I/V 특성 곡선 분석

4.1. 기준구조(Reference Structure)의 선정

TLEED 프로그램은 기준구조와 이로부터 약간씩 변형된 구조에 대한 I/V 특성 곡선을 이론적으로 계산하고, 실험적으로 측정된 I/V 특성 곡선과 비교하여 가장 근접된 구조(최적구조)를 찾아내는 방법을 취한다. 따라서 기준구조의 합리적인 선택은 최적의 model system 발견에 큰 영향을 준다. 구체적으로 살펴보면, TLEED 프로그램은 기준구조로부터 0.4 Å 정도까지 변형된 구조에 한하여 의미 있는 값을 주므로 이 범위 안에서 실험과 가장 근접한 구조를 찾는다[6]. 따라서 분석에서 얻어진 결과는 기준구조로부터 0.4 Å 정도 변경된 범위 안에서의 최적구조일 뿐이다. 그러므로 기준구조로부터 이 한계를 넘어선 다른 가능한 구조에 대해서는 의미가 없는 국소 최적구조(local best-fit structure)이므로, 여러 가지 가능한 기준구조에 대한 계산을 통해서 광역 최적구조(global best-fit structure)를 찾아야 한다. 그리고 프로그램이 기준구조로부터 0.4 Å 이내에서 최적구조를 찾았지만 찾은 구조가 기준구조로부터 0.2 Å 이상 변형된 구조인 경우, 이 최적구조 역시 프로그램의 이론 계산 과정에서 사용한 근사 방법의 한계 때문에 실제로 완전히 신뢰할 수는 없다. 따라서 변형이 0.2 Å(수렴 반경) 정도를 넘어선 구조가 최적구조로 얻어진 경우에는 새로운 기준구조로부터 다시 계산하여 확인할 것이 권장된다[6, 7].

LEED 실험 결과로부터 신뢰할 수 있는 구조를 찾기 위해서는 예상되는 여러 가지 기준구조에 대한 계산이 필요하다. 한 기준구조에 대한 계산량이 엄청남을 고려할 때, 적절한 기준구조의 선택은 매우 중요하다. 특히 표면의 재구성(reconstruction)이나 흡착 물질이 포함된 표면을 분석하는 경우와 같이 복잡한 구조가 예상되는 경우에는 잘 사려된 기준구조의 선택은 더욱 중요한 역할을 한다.

단결정 Cu(001) 표면은 재구성이 없는 것으로 알려져 있고, LEED pattern으로 부터도 이를 확인할 수 있었다. 따라서 구조를 결정하는 중요한 변수는

표 1. I/V 특성 곡선 분석을 위해 사용한 기준구조와 이로부터 얻은 최적구조. (a) 기준구조의 원자의 위치를 평면상의 위치 x, y (단위 Å), 층간 간격(d_{ij})으로 표시했다(기하학적인 배열은 그림 1(a) 참조). 여기서 i, j 는 각각 1:표면, 2:둘째 층, 3:셋째 층, 4:네째 층, 5:bulk층을 나타낸다. (b) 각기 다른 기준구조로 시작하여 얻은 최적구조. 최적구조는 층간 간격(d_{ij})으로 나타냈으며(단위 Å), Pendry R-factor를 사용했다.

(a)

층간격	기준구조1	기준구조2	기준구조3	기준구조4	(x, y) 위치
d12	1.785	1.750	1.805	0.000	(0.000, 0.000) :원자1
d23	1.836	1.823	1.805	2.000	(1.276, 1.276) :원자2
d34	1.832	1.805	1.805	1.805	(0.000, 0.000) :원자3
d45	1.805	1.805	1.805	1.805	(1.276, 1.276) :원자4
					(0.000, 0.000) :원자5

(b)

	최적구조	기준구조-1	기준구조-2	기준구조-3	기준구조-4
층간	d12	1.7918	1.7910	1.7921	2.2464
간격	d23	1.8549	1.8092	1.8021	1.5955
	d34	1.8092	1.7956	1.7923	1.9691
	d45	1.8050	1.8050	1.8050	1.8050
R-factor		0.2668	0.2752	0.2752	0.6767
V0		5.91 eV	5.88 eV	6.17 eV	0.03 eV

층간 간격과 내부 포텐셜이므로 기준구조도 이 두 가지 양만을 변수로 선택하였다. 실험 결과를 여러 가지 예상되는 기준구조(그림1)를 사용하여 분석하였다. 기준 구조로써 실험을 통해 알려진 구조(기준구조1)와 이론 계산을 통해 얻은 예상 구조(기준구조2) 그리고 bulk 형태의 구조(기준구조3)를 사용하였고, 다른 가능성을 확인하기 위해 이들과 크게 다른 임의로 설정한 구조(기준구조4)를 사용하였다(표1(a)).

기준구조-1은 이미 Davis 등[9, 10]의 실험을 통해 알려진 Cu(001) 표면 구조로 표면과 둘째층 사이의 층간간격(d_{12})의 1.1% 수축(bulk 상태의 층간격을 기준으로 할 때), 다음 층과의 층간 간격(d_{23})의 1.7% 팽창, 그리고 내부 포텐셜(V_0)가 9eV인 구조이다. 기준 구조-2는 self-consistent pseudo-potential을 이용한 최근의 first principles 계산 결과에 따른 것으로 표면 근방의 층간 간격의 변위가 각각 $\Delta d_{12} = -3\%$, $\Delta d_{23} = 1\%$, $\Delta d_{34} = -0.2\%$ [12]이고 $V_0 = 13.6\text{eV}$ [13]인 구조로 모두 d_{12} 가 수축하고 d_{23} 가 팽창된 구조이다(그림 1(a), 표1(a)). 이러한 층간 간격의 완화 정도는 bulk의 (001) 단면 형태(기준구조-3)과 비교할 때 3%(0.05 Å)이내의 차이를 가지는 구조들이다. 따라서 기준구조 1, 2, 3은 TLEED 근사 방법의 수렴 한계(0.2 Å: 12%) 안의 구조들이다.

동일한 실험에 대해 이들 세가지 다른 기준구조로부터 출발하여 얻은 각각의 최적구조를 보면(표 1(b)) 첫번째 층간 간격(표면과 둘째 층 사이의 간격; D_{12})과 세번째 층간 간격(D_{34})에 있어서는 거의 일치하는 것을 볼 수 있으나, 두번째 층간 간격(D_{23})은 선택한 기준구조에 따라 $\pm 1.4\%$ 정도 차이가 나타나는 것을 알 수 있다. LEED 실험이 표면이나 둘째 층에 더 민감하게 의존한다고 보면 거의 일치하는 d_{12} 의 결과는 TLEED에 의한 분석이 기준구조의 차이에도 불구하고 거의 동일한 표면 구조를 예측한 것으로 볼 수 있다. 이것은 기준구조를 다르게 잡아도 TLEED의 수렴 한계 이내에서 선정한 경우, 표면과 둘째 층의 구조에 있어서는 동일한 최적구조를 발견할 수 있음을 의미한다.

기준구조-4는 d_{12} 가 팽창된 구조이고 층간 간격이 다른 세개의 구조와 0.2 Å (TLEED 수렴 한계) 이상 만큼 차이가 있는 예이다. 최적구조는 원자의 기하학적인 위치에 있어서 다른 기준구조로 얻은 결과와

다른 세개의 구조와 0.2 Å (TLEED 수렴 한계) 이상 만큼 차이가 있는 예이다. 최적구조는 원자의 기하학적인 위치에 있어서 다른 기준구조로 얻은 결과와

0.3 Å (16%) 정도의 차이가 있으며 예측한 최적구조가 기준구조로부터 0.2 Å 정도 변형된 구조로 TLEED의 근사방법의 수렴 한계를 벗어난 것으로 신뢰할 수 없는 결과이다. R-factor 값도 Pendry R-factor의 신뢰 한계로 알려진 0.4를 크게 벗어나 실험 결과와 일치하지 않는 구조를 예측하고 있다.

표면의 구조에 대한 보다 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해서는 기준구조의 적절한 선택이 가장 중요하며, 가능한 많은 구조를 기준구조로 잡아 계산하고 이들을 비교함으로써 최적구조의 광역(global) 여부를 확인해야 한다는 것을 알 수 있다. 기준구조2에 대한 결과는 first-principles 계산 결과를 표면 구조에 대한 정보가 없는 경우에 기준구조로 사용하는 것이 최적구조를 찾는 데 매우 유용하게 사용될 수 있음을 보여준다.

4.2 빔의 대칭성

fcc(001) 표면이 입사 전자에 수직으로 놓인 경우 LEED 실험을 통해 얻은 빔들 중에서 [1,0], [0,1], [-1,0], [0, -1] 빔들과 같이 대칭적으로 동등한 빔은

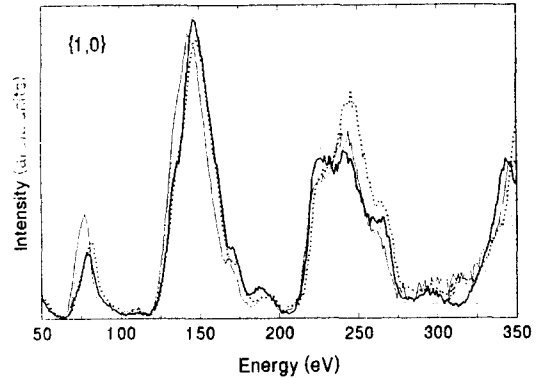


그림 2. 대칭성이 많이 깨어진 조건에서 얻은 [1,0] equivalent 빔들의 I/V 특성곡선. 실험에서 얻은 [1, 0](실선), [0, 1](점선), [1, 0](굵은 실선), [0, 1](굵은 점선) 빔의 I/V 특성곡선이다.

이상적인 실험 조건에서는 이들의 I/V 특성 곡선도 완전히 같게 된다. 그러나 실제 실험에서는 표면의 입사 전자 빔에 대한 기울기, 지자기, LEED 스크린의 불균질 등의 이유로 완전하게 동일한 I/V 특성 곡선을 얻기는 어렵다. 따라서 일반적인 LEED 실험 분석

표 2. 동등한 빔을 각기 다르게 취급하여 tensor LEED 프로그램으로 분석한 결과의 비교. 실험결과들 중에서 동등한 빔에 대한 intensity를 각각을 독립된 실험결과로 취급하여 얻은 최적구조이며, 마지막 열은 동등한 빔의 intensity를 평균한 것을 사용한 결과로 최적구조는 층간 간격으로 나타냈다(단위 Å). (a) 빔의 대칭성이 좋지 않은 실험결과를 이용한 최적구조, (b) 빔의 대칭성이 상대적으로 좋은 실험결과를 사용해 얻은 최적구조.

		(a)				
		실험 1	실험 2	실험 3	실험 4	실험 평균
층간 간격	d12	1.7721	1.7754	1.7729	1.7899	1.7784
	d23	1.7870	1.8086	1.8090	1.7880	1.7082
	d34	1.8195	1.8104	1.8239	1.8068	1.8138
	d45	1.8050	1.8050	1.8050	1.8050	1.8050
R-factor		0.2779	0.2622	0.2799	0.2632	0.2826
V0		8.06 eV	6.24 eV	5.20 eV	4.29 eV	6.29 eV
		(b)				
		실험 1	실험 2	실험 3	실험 평균	
층간 간격	d12	1.7942	1.7786	1.8047	1.7955	
	d23	1.8564	1.8688	1.8465	1.8563	
	d34	1.8078	1.8244	1.8118	1.8078	
	d45	1.8050	1.8050	1.8050	1.8050	
R-factor		0.2757	0.3415	0.3014	0.2668	
V0		5.85 eV	5.59 eV	5.68 eV	5.77 eV	

과정에서는 동등한 빔에 대해서는 이들의 세기를 평균하여 처리하게 된다.

완전한 대칭성이 이루어지지 않은 실험 조건이 구조 분석에 미치는 영향을 살펴 보기 위하여, 실험 조건이 좋지 않아 동등한 빔 이지만 각 빔에 따라 I/V 특성곡선이 무시할 수 없을 정도로 큰 차이가 나는 경우(그림 2)에 각 빔을 각각 다른 실험값으로 취급하여 최적구조를 구하였다. 여기서 실험 결과로 사용된 빔의 세기를 비교해 보면 그림 2에 보여진 것과 같이 빔에 따라 peak의 위치가 5eV 정도의 편차가 나타나고, 어떤 빔의 경우는 다른 빔에서 발견되는 shoulder가 나타나지 않는 경우도 있다. 대칭성이 좋지 않은 결과로부터 얻은 최적구조들을 비교해 보면, 표 2(a)에 나타난 바와 같이, 기하학적인 구조에 있어서는 0.7% 이내의 오차 범위 안에서 거의 일치하는 반면 내부 포텐셜에 있어서만 큰 차이(4 eV)가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 동등한 빔들 사이의 peak의 위치 차이에서 기인하며, peak의 위치가 표면 내부의 포텐셜에 의한 유효 운동 에너지의 변화를 반영하기 때문이다.

대칭성이 개선된 실험 결과 (그림3)를 같은 방법으로 분석했는데, 그 결과는 표 2(b)에 보여진 바와 같이 보다 일관된 최적구조를 예측하는 것을 알 수 있다. 평균되지 않은 각각의 빔-조합에 대한 결과들은 기하학적인 구조에 있어서, $\pm 0.7\%$ 의 오차 범위 안에서 일치하는 최적구조를 보이고 있고, 내부 포텐셜의 경우도 거의 일치하는 결과를 얻었음을 보여 주고 있다. 이상의 결과로 보아, 빔들이 완벽한 대칭성을 갖지 않을 때 생길 수 있는 표면구조 예측의 불확실성은 빔의 대칭성을 맞추기 위해 지자기의 상쇄, 시료를 빔에 수직하게 위치시키는 작업과 같은 실험 준비 과정에서의 적절한 주의를 기울이고 비 대칭성을 상쇄 시켜주는 평균을 취해줌으로서 무시할 수 있을 정도로 줄일 수 있음을 보여준다.

실험 과정에서 $\{2, 0\}$, $\{2, 1\}$, $\{2, 2\}$ 빔 등, 높은 차수의 빔들은 고에너지 영역에서 나타나기 때문에 매우 큰 background 세기를 수반하며, 인접 빔과의 거리가 좁기 때문에 이들 빔들에 대한 세기의 측정에 어려움이 많으며, 좁은 에너지 영역에서만 I/V특성을 얻을 수 있다. 이러한 문제점으로 인하여 높은 차수의 빔들에 대한 실험 결과를 얻는 것은 한계가 있다. 실험으로 얻은 빔의 갯수가 구조 분석에 미치는 영향을

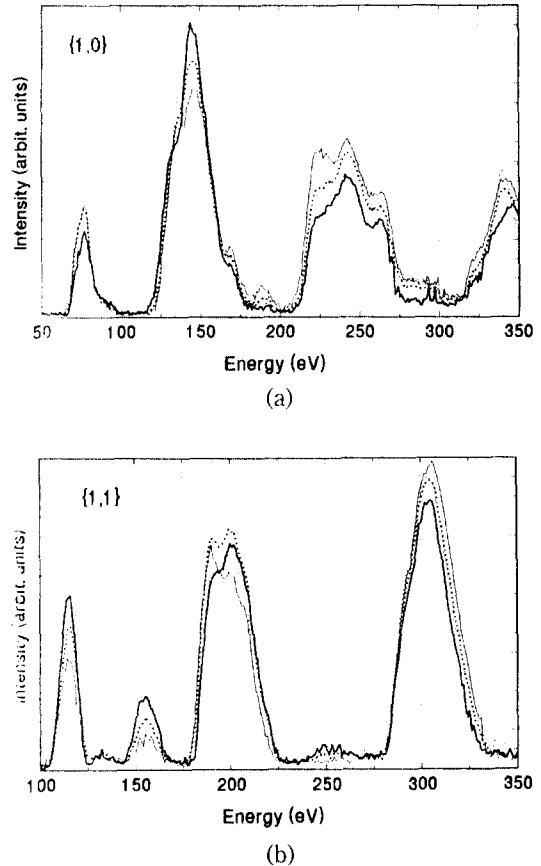


그림 3. 상대적으로 대칭성이 좋은 조건에서 얻은 I/V 특성곡선. (a): $[1, 0]$ (실선), $[0, 1]$ (점선), $[1, 0]$ (굵은 실선), $[0, 1]$ (굵은 점선) 빔의 I/V 특성곡선 (b): $[1, 1]$ (실선), $[1, 1]$ (점선), $[1, 1]$ (굵은 실선), $[1, 1]$ (굵은 점선) 빔의 I/V 특성곡선.

보기 위해서 $\{1, 0\}$, $\{1, 1\}$, $\{2, 0\}$, $\{2, 1\}$ 빔을 각각 독립된 실험결과로 보고 최적구조를 구하여, 그 결과를 표 4(a)에 열거 하였다. 낮은 차수의 빔인 $\{1, 0\}$, $\{1, 1\}$ 빔은 이미 4개의 빔을 모두 고려하여 얻은 최적구조와(표 3(b)) 거의 일치하는 구조를 예측하며, 좀 더 높은 차수의 빔인 $\{2, 0\}$ 빔은 최적구조와 약 3%의 오차를 보이고, $\{2, 1\}$ 빔은 물리적으로 받아들일 수 없는 구조를 예측 하였다. 이로부터 최적구조의 예측에 낮은 차수의 빔에 좀더 큰 weight를 부여하는 것이 합당함을 알 수 있다. 또한 위에서 언급한 실험상의 어려움 때문에 높은 차수일수록 빔의 세기를 신뢰성있게 얻기가 어렵기 때문이다. 이러한 결과로 볼 때, 보다 신뢰성있는 구조를 얻기 위해서는 보다 많은

표 3. 빔의 종류에 따른 최적구조의 차이. (a) 실험으로 얻은 {1, 0}, {1, 1}, {2, 0}, {2, 1} 빔들을 각각 독립된 실험결과로 사용하여 얻은 최적구조, 각각의 빔들에 대한 최적구조는 층간 간격으로 나타냈고(단위 Å), 사용한 기준구조는 기준구조-1이다. (a): {1, 0}빔, {1, 1}빔, {2, 0}빔, {2, 1}빔을 한개씩만 사용 (b): {1, 0}빔, {1, 0}, {1, 1} 빔(두개), {1, 0}, {1, 1}, {2, 0}빔(세개), {1, 0}, {1, 1}, {2, 0}, {2, 1}빔(네개)를 사용.

		(a)			
		{1,0} 빔	{1,1} 빔	{2,0} 빔	{2,1} 빔
층간 간격	d12	1.7821	1.8000	1.7573	1.7292
	d23	1.8566	1.8534	1.8726	1.4817
	d34	1.7992	1.8131	1.8553	2.2606
	d45	1.8050	1.8050	1.8050	1.8050
R-factor		0.2815	0.2249	0.2237	0.2303
V0		6.69 eV	6.32 eV	4.57 eV	7.55 eV
		(b)			
		{1,0}	{1,0} {1,1}	{1,0} {1,1} {2,0}	{1,0} {1,1} {2,0} {2,1}
층간 간격	d12	1.7821	1.7941	1.7938	1.7918
	d23	1.8566	1.8589	1.8549	1.8599
	d34	1.7992	1.8005	1.8047	1.8092
	d45	1.8050	1.8050	1.8050	1.8050
R-factor		0.2815	0.2493	0.2668	0.2873
V0		6.69 eV	5.81 eV	5.91 eV	5.78 eV

표 4. tensor LEED 프로그램에서 제공하는 여러가지 Reliability factor 계산 방법을 사용하여 분석한 결과, 동일한 실험에 대해 여러가지 R-factor를 사용하여 얻은 각각의 최적구조로 R-factor의 규정은 참고문헌 [6~7]에서 인용함.(ROS: opposite slope, R1, R-ZJ1: reduced Zanazzi-Jona, R-ZJ2: modified Zanazzi-Jona, R-Pendry: Pendry). 기준구조는 표 1의 기준구조-1 사용했고, 최적구조는 층간 간격으로 나타냈으며 단위는 Å이다.

		ROS	R1	R-ZJ1	R-ZJ2	R-Pendry
층간 간격	d12	1.7772	1.7845	1.8516	1.8334	1.7955
	d23	1.8356	1.8370	1.8384	1.8434	1.8563
	d34	1.8294	1.8251	1.8899	1.8489	1.8078
	d45	1.8050	1.8050	1.8050	1.8050	1.8050
R-factor		0.2303	0.0949	0.1246	0.1344	0.2668
V0		8.93 eV	6.91 eV	4.48 eV	4.79 eV	5.78 eV

수의 빔에 대한 결과나 넓은 에너지 영역에 대한 실험 결과가 필요하다라는 것을 알 수 있고, 단순한 R-factor 값 만의 비교로 최적구조를 결정하는 것은 위험성이 있다는 것을 알 수 있다.

4.3 Reliability factor 계산 방법에 의한 차이

Dynamic LEED 분석 과정은 실험으로부터 얻은

I/V 특성 곡선에 가장 근접한 이론적 I/V 특성곡선을 보이는 model 구조를 찾는 과정이다. 따라서 가능한 모든 구조에 대해 가장 근접한 구조를 찾았다는 신뢰성이 있어야 한다. 두개의(이론, 실험)의 I-V curve를 비교하는 과정에서 가장 근접한 구조를 찾는다는 것은 단순한 두개 함수의 비교 그리고 일치 정도가 아니라, 구조에 대해 보다 민감한 요소들이 가장

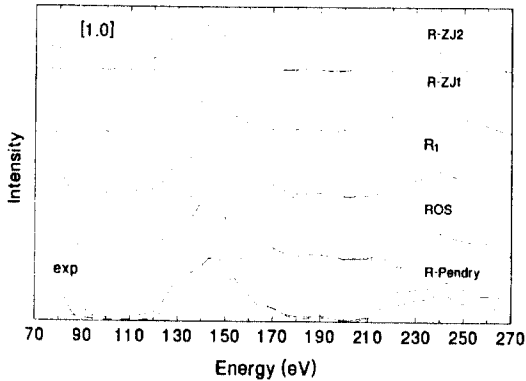
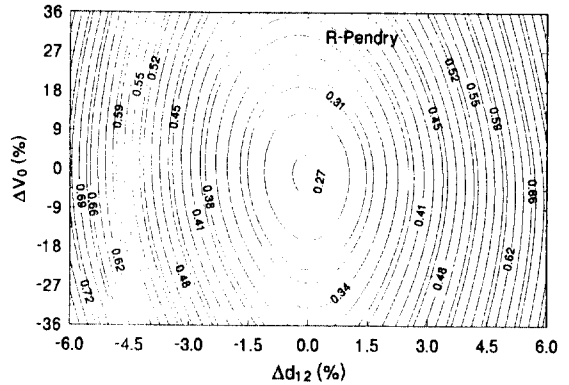


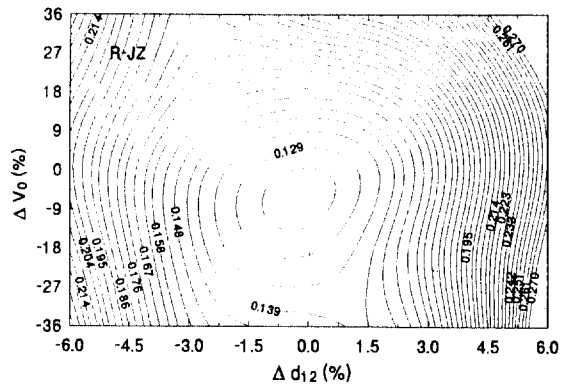
그림 4. R-factor의 선택에 따라 다르게 얻어진 최적 구조의 이론적 I/V 특성곡선의 비교. 최하단의 dashed line은 실험 결과이며 실선은 R-Pendry를 이용해 얻은 최적구조에 따른 I/V 곡선이고, 위쪽으로 각각 ROS, R1, R-ZJ1, R-ZJ2 방법의 계산에 의한 최적구조의 I/V 커브이다.

중요한 기준이 되어야 하며, 보다 신뢰성 있는 비교 방법을 사용하는 것이 최적구조 예측에 큰 영향을 미친다. TLEED 프로그램의 경우, Pendry R-factor (R-Pendry) 또는 Zanazzi-Jona R-factor[1, 3]등 10 가지 형태의 다른 reliability factor를 제공하고 있고, 따라서 R-factor를 계산하는 방법에 따라 각기 다른 구조를 최적구조로 제시할 가능성이 있다.

올바른 최적구조에 대한 신뢰성을 확보하고 이들 R-factor의 선정이 결과에 미치는 영향을 확인하기 위하여 한가지 실험결과를 각기 다른 R-factor를 사용하여 계산해 보았고 결과는 표 4에 열거하였다. ROS, R₁, R-Pendry를 사용한 분석들과 Zanazzi-Jona R-factor(R-ZJ1, R-ZJ2)를 사용한 분석이 각기 다른 최적구조를 예측하고 있는 것을 알 수 있다. 기하학적인 구조로 볼 때, 표면 층의 수축(1%~2%)이 있는 최적구조를 예측한 전자의 경우와 다르게 Zanazzi-Jona R-factor에 의한 분석은 표면 층의 팽창(3%)이 있는 최적구조를 예측하고 있고, 예측하는 구조에 대한 이론적 I/V 특성 곡선도 큰 차이가 있는 것을 확인할 수 있다(그림 4). 이러한 차이는 실험에서 얻은 I/V 특성과 이론적 I/V 특성을 비교 하는 방법이 R-factor 계산 방법에 따라 다른 데에서 기인한다. 각각의 R-factor가 가질수 있는 수치상의 범위가 다르므로 R-factor 값들의 절대적 수치 비교 만으로는 신뢰정도를 확인 할 수 없다. 가장 널리 사용되고 있는



(a)



(b)

그림 5. Reliability factor의 contour map. 분석에서 사용한 변수 중에서 표면과 둘째 층 사이의 간격 (d_{12} , x-축)과 내부 포텐셜(V_1 , y-축)을 최적구조로부터 각각 변화시킬 때의 R-factor의 값의 변화를 그린 그림. 값은 최적구조로부터 변화된 크기를 각각 %로(벌크의 층간 간격에 대한 비, 내부 포텐셜에 대한 비율)로 나타냈다. 사용한 R-factor는 각각 (a) Pendry R-factor, (b) R-ZJ1(modified Zanazzi-Jona R-factor) 이다.

R-Pendry나 R-ZJ만을 비교해보면, 일반적으로 R-Pendry는 기하학적인 구조에 민감한 반면, R-ZJ는 내부 포텐셜에 민감한 것으로 알려져 있고 신뢰정도에 대한 기준도 Pendry R-factor(0.4 이하)와 Zanazzi-Jona(0.2 이하)가 서로 다르다[3~4]. 위에서 얻어진 최적구조(표 4)로부터 첫번째 층간 간격과 내부 포텐셜을 변경 시켰을 때의 R-factor 변화량을 contour 그림을 통해 보면(그림 5) R-Pendry가 구조에 민감한 반면 R-ZJ는 내부 포텐셜에 민감한 것을 알 수 있다.

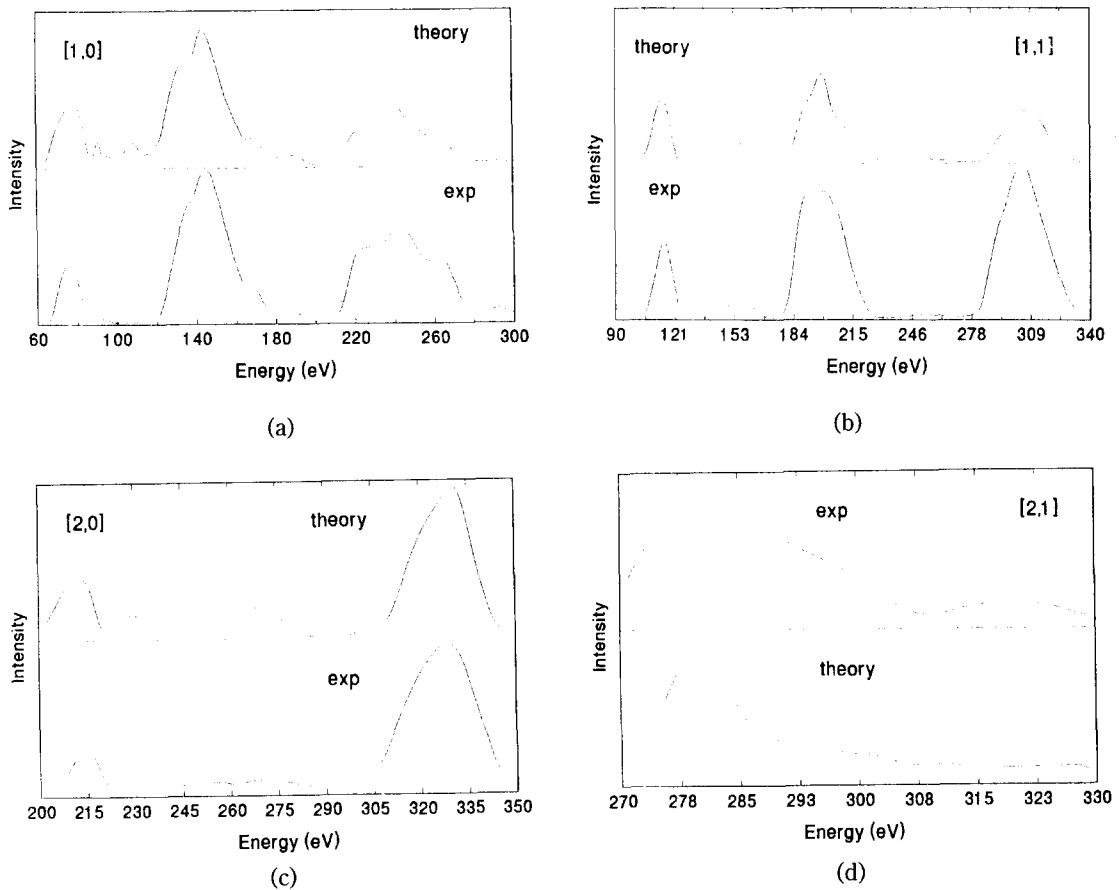


그림 6. 실험과 이론 계산에서 얻은 I/V curve의 비교. Cu(001) 표면의 dynamic-LEED 실험으로 얻은 각 빔((a):[1, 0], (b):[1, 1], (c):[2, 0], (d):[2, 1])의 I-V curve와 tensor LEED에서 최적화 조건으로 찾아낸 이론 계산에 의한 I-V curve를 비교한 그림. 하단은 실험에서 얻은 I/V 특성곡선이고 상단은 최적화 조건으로 찾아낸 이론 계산에 의한 I/V 곡선이다. 최적구조에서 사용한 R-factor는 R-Pendry이고 기준구조는 기준구조-1이다.

Jona 등에 의한 최근 연구 결과에 의하면[11], 동일한 Cu(001) 시료에 대해 수행한 많은 회수의 실험 결과로부터 얻은 각각의 내부 포텐셜의 값이 매우 큰 차이를 보이고 있는데, 이것은 정확한 입사각 조정, 전자의 실제 에너지 측정값, 표면 상태에 따른 일함수(work function)의 변화 등 실험이 가지는 한계에서 오는 것임을 확인하였다. 그리고 본 연구진이 수행한 실험에 대한 결과 분석에서 얻은 내부 포텐셜이 크기는 4eV 정도의 편차가 있는 것을 보았다. 이것은 dynamic LEED로 내부 포텐셜 값을 신뢰성 있게 결정하기는 어렵고, 유효 운동 에너지의 전체적인 변위를 조절하는 fitting parameter로 써만 의미를 갖는다는 뜻이다. 따라서 구조의 분석에만 비

중을 두는 경우, R-Pendry에 의한 결과를 보다 신뢰할 수 있다. 다시말해서 4%의 내부 포텐셜 편차에 대해 R-JZ가 7.5%의 층간 간격 편차를 가지는 반면 R-Pendry의 경우는 0.4%만의 편차를 갖는 것을 보이는 그림 3의 결과로 볼 때, 유효 운동 에너지 값이 불확실한 경우 Pendry R-factor를 사용한 분석이 구조의 분석에 좀 더 효과적이라 볼 수 있다. 따라서 위에서 본 R-factor에 따른 최적구조의 차이는 포텐셜에 민감한 Zannazi-Jona R-factor의 특징에서 기인한 것으로 볼 수 있다.

Zanazzi-Jona 이외의 R-factor를 사용한 다른 최적구조들은 사용한 R-factor의 차이에도 불구하고 거의 비슷한 기하학적인 구조를 예측하고 있으며(1%

정도의 차이) I/V 특성들도 거의 일치 하는 것을 볼 수 있다. R-Pendry를 사용한 결과를 최적구조로 보면 그림 6과 같이 실험에서 얻어진 I/V 특성과 잘 일치하는 것을 확인 할 수 있고, 최적 구조의 광역적 최적 여부는 그림 5(a)와 같은 contour 그림으로 확인 할 수 있다. 층간 간격이 최적구조로부터 $\pm 10\%$ (0.18 \AA) 떨어진 범위 안에서 다른 최적구조가 보이지 않는 것을 볼 수 있고(그림 5(a)), 이 최적구조와 큰 차이(0.2 \AA)가 있는 다른 기준구조로부터 시작한 분석에서도(표1) 다른 신뢰 할 만한 최적구조가 나타나지 않았다.

위의 결과를 통해 I/V 곡선들을 근거로 구조를 분석하게 되는 dynamic LEED에 의한 구조 예측이 R-factor의 선택에 영향을 받는 것을 확인 할 수 있으며, 그 결과 신뢰성 있는 구조 분석을 위해서는 여러가지 R-factor를 사용한 결과를 비교하고, 빔의 대칭성이나 유효 운동 에너지에 영향을 주는 실험상의 조건에 주의를 기울여야 함을 알 수 있다.

6. 요 약

Cu(001) 표면에 대해서 video LEED system을 이용하여 dynamic LEED 분석에 필요한 I/V 특성 곡선을 구하였고, 이 실험결과를 tensor LEED program으로 분석하여 다양한 조건에 따르는 오차한계를 살펴보았다. dynamic LEED 실험과 일치하는 구조를 찾기 위해서 분석의 시작점으로 사용되는 기준구조의 선정이 중요함을 보았고, 이 기준구조로 first principles 계산에 의한 결과의 이용이 적절함을 알았다. 여러 가지 실험조건과 분석조건에 따라 분석된 결과의 비교를 통하여, dynamic LEED 실험으로 표면의 구조를 분석해 얻은 최적구조가 1.5% 범위 이내로 수렴함을 발견하였다.

감사의 글

Cu(001) sample을 빌려준 과학기술연구원의 김세훈 교수님께 감사드립니다.

본 논문은 1993년도 한국 학술진흥재단의 공모 과제 연구비 및 홍익 대학교 교내 연구비로 수행되었음.

참고 문헌

1. M. A. Van Hove, W. H. Weinberg and C. M. Chan, Low-Energy Electron Diffraction, (Springer-Verlag, Berlin, 1986); J. B. Pendry, Low Energy Electron Diffraction, (Academic-press London 1974).
2. E. Lang, P. Heilmann, G. Hanke, K. Heinz and K. Muller, *Appl. Phys.* **19**, 287 (1979).
3. K. Heinz, *Prog. Surf. Sci.* **27**, 239 (1988).
4. K. Heinz, N. Bickel, G. Besold and K. Muller, *J. Phys.* **C18**, 933 (1985).
5. M. A. Van Hove and S. Y. Tong, Surface Crystallography by LEED, (Springer-Verlag Berlin 1979); S. Y. Tong and M. A. Van Hove, *Phys. Rev* **B16**, 1459 (1977).
6. P. J. Rous, J. B. Pendry, D. K. Saldin, K. Heinz and K. Muller, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2951 (1986); P. J. Rous and J. B. Pendry, *Surf. Sci.* **219**, 373 (1989); P. J. Rous, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **226**, 15 (1990); A. Wander, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 626 (1991).
7. P. J. Rous, *Prog. Surf. Sci.* **39**, 3 (1992).
8. 김재훈, 김동준, 이승민, 김재성, 변대현, 민항기, 진공학회지 **2**, 515 (1993).
9. J. R. Noonan and H. L. Davis, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 194 (1980).
10. H. L. Davis and J. R. Noonan, *Surf. Sci.* **126**, 245 (1983); L. L. Kesmodel, M. L. Xu and S. Y. Tong, *Phys. Rev.* **B34**, 2010(1986).
11. F. Jona, P. Jiang and P. M. Marcus, *Surf. Sci.* **192**, 414 (1987).
12. Y. Chen, S. Y. Tong, Jae-Sung Kim, L. L. Kesmodel, T. Rodach, K. P. Bohnen and K. M. Ho, *Phys. Rev.* **B44**, 11394 (1991).
13. 유재준, (unpublished).