

## 광전자분광법을 이용한 희토류 부도체 화합물들의 전자구조 연구

조은진 · 오세정\*

전남대학교 자연과학대학 물리학과, \*서울대학교 자연과학대학 물리학과  
(1996년 9월 14일 접수)

### Study of electronic structures of insulating rare-earth compounds by x-ray photoelectron spectroscopy

En-Jin Cho and Se-Jung Oh\*

Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

\*Department of Physics, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received September 14, 1996)

**요 약** - 광전자분광 실험방법을 이용하여 희토류(Sm, Eu, Gd, 및 Tb) 화합물 부도체들의 희토류 원소의 3d와 4d 전자의 내각준위의 스펙트럼들을 연구했다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  등과 같은 가벼운 희토류 화합물 부도체의 경우와는 달리 Sm 이상의 무거운 희토류 화합물들의 경우는 란타늄 수축(lanthanide contraction) 현상에 의한 희토류 원소의 f 전자와 음이온의 p 전자사이의 혼성의 크기가 줄어들면서 이 혼성에 의한 위성구조가 존재하지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 Eu 부도체의 안정된 +3가의 화합물들에서 보이는 위성구조는 표면의 전자구조가 덩어리와는 다른 +2가의 전자가 갖기 때문이라는 것을 밝혔다. 그리고 Eu 3d 전자의 내각준위의 주요 피크에 대하여 대략 10 eV보다 큰 결합에너지 영역에 존재하는 위성구조는  $3d4f^6$  전자구조의 여러겹 효과에 의한 것으로 추정된다. 이러한 여러겹 효과는 Gd 부도체 화합물에서도 역시 발견할 수 있는데, Gd 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼에 위성구조는  $3d4f^7$  전자구조의 여러겹 효과에 의한 것이다. 모든 희토류 부도체 화합물들의 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼에서 주요 피크에 대하여 대략 15 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 보이는 위성구조는 플라즈몬을 생성해서 에너지를 잃는 과정에서 발생하는 것이다.

**Abstract** - The electronic structures of 3d and 4d core-levels of rare-earth atoms in the insulating rare-earth (Sm, Eu, Gd, and Tb) compounds were studied with x-ray photoelectron spectroscopy(XPS). It is shown that the intrinsic satellite structure due to the hybridization disappears for chemically stable trivalent heavy rare-earth insulating compounds as the hybridization between f electrons of rare-earth atoms and p electrons of anion atoms decreases due to the lanthanide contraction. Eu atoms at the surface of the the stable insulating trivalent Eu compounds are found to be divalent. The satellite peak of Eu 3d core-level spectra at about 10eV higher binding energy side relative the main peak comes from the multiplet structures due to  $3d4f^6$  configuration. Similar multiplet effects are also found in insulating Gd compounds, where the satellite peak of Gd 3d core-level spectra appears at about 10 eV higher binding energy side relative to the main peak due to the multiplet structures of  $3d4f^7$  configuration. The satellite structure appearing at about 15 eV higher binding energy side relative to the main peak in all insulating rare-earth compounds is due to an energy loss process of creating a plasmon.

## 1. 서 론

고체의 중요한 물리적 성질들은 전자와 소리알(phonon)에 의해서 결정된다. 그 중에서 도체와 부도체를 설명하는 주요한 요소는 주기적인 원자핵의 퍼텐셜

에너지에 의한 전자의 에너지 준위때문이라는 것은 널리 알려져 있다. 그러므로 실험적으로 전자의 에너지 준위를 결정하는 것은 다양한 고체들의 물리적 성질들을 연구하는 데 필수적이다. 고체의 물리적 성질들을 이론적이나 실험적으로 해석하는 하나의 주된 방법은 평균

장 개념을 이용한 단전자 띠 이론(one electron band theory)을 근거로 하는 것이다[1]. 이 이론은 대단히 많은 고체의 성질들을 매우 잘 설명할 수 있다. 특히, 많은 사람들이 연구하고 있는 반도체에 관련된 성질들은 단전자 띠 이론으로 대단히 잘 설명된다. 그러나 최근에 단전자 띠 이론으로는 잘 설명이 안 되는 강한 상관관계(strongly correlated)를 갖는 물질들에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 강한 상관관계를 보이는 물질들에 관한 연구는 희토류 화합물들에서 보이는 혼합가(mixed valent) 화합물들과 무거운 페르미온(heavy fermion) 및 BCS 이론으로 설명이 불가능한 초전도체들에 관한 것들이 오래 전부터 시작되어 왔다[2-4]. 이쪽 분야에 관한 연구들은 지금도 활발히 진행되고 있다. 뿐만 아니라 최근에 발견된 구리 산화물(Cu-Oxide) 고온 초전도체로 인해서 강한 상관관계를 갖는 물질들에 관한 연구들은 전성기를 맞고 있다[5]. 이러한 강한 상관관계를 갖는 물질들에 관한 이론적인 연구는 모형 해밀토니안을 도입하여 해를 구하고 실험적인 사실들과 비교하는 단계이다. 그러므로 실험적으로 강한 상관관계를 갖는 물질들에 관한 정보를 축적하는 것은 대단히 중요한 일이라고 할 수 있다.

실험적으로 강한 상관관계를 보이는 물질들을 직접 연구하는 것이 이 현상을 이해하는 데 중요한 기여를 할 수 있다. 그러나 강한 상관관계에 관련된 변수들에 관한 정보의 중요성을 알아내기 위해서는 강한 상관관계를 보이지는 않지만 관련이 있는 화합물들에 관한 연구 또한 중요하다. 본 논문에서 다루는 물질들은 부도체의 희토류 화합물들이다. 예를 들어 강한 상관관계를 보이는 Ce 금속 화합물들에 관한 성질을 이해하는데 있어서 관련 부도체인 CeO<sub>2</sub> 화합물에 관한 연구가 많은 도움이 되었다[6-8]. 이 화합물에 관한 주요한 관심은 전기 전도도 측정이나 자화율 측정 실험과 같은 낮은 에너지 실험장치에서 얻어진 정보와 광전자분광법 실험과 같은 높은 에너지 실험장치에서 구한 결과를 동시에 해석하는 것이었다. 낮은 에너지 실험장치에 의한 실험 결과나 화학적인 상태를 고려한 CeO<sub>2</sub> 화합물의 Ce 원자의 전자가 상태는 f<sup>0</sup>인 것으로 생각되었으나, 높은 에너지를 사용하는 실험장치의 결과는 혼합가를 보이고 f전자의 갯수가 대략 0.5개이다. 현재의 많은 사람들의 연구 결과에 따르면 이 화합물의 f전자 수가 0.5개임에는 동의하는 반면에 이러한 화합물의 명칭에는 이견을 보이고 있다. 몇몇 사람들은 이 화합물도 Ce 금속에서와 같

이 혼합가 화합물이라고 명하는 반면에 다른 사람들은 Ce f전자와 O p전자사이의 공유된 상태인 공유가 화합물이라고 주장한다[6-9]. 그러나 중요한 변수는 이 화합물을 이해하기 위해서는 단지 화학적인 상태만을 고려해서는 안된다는 것이다. 즉 Ce f전자와 O p 전자사이의 혼성(hybridization)과 f전자사이의 쿨롱 포텐셜(coulomb potential)을 생각해야만 한다. 이와 같이 CeO<sub>2</sub> 화합물을 연구하여 얻은 정보는 Ce 금속 화합물들에서 보이는 강한 상관관계의 원인을 설명하는 단초를 제공한다[6-14].

강한 상관관계를 갖는 희토류 화합물들은 Ce 화합물들 외에도 존재하는 데, 특히 Yb 화합물들은 Ce 화합물과 전자-구멍(electron-hole) 대칭성을 가지고 있기 때문에 많은 연구가 행해지고 있다. 또한 Yb 화합물은 광전자분광법 실험장치를 사용해서 했을 때 에너지 분해능이 좋은 실험자료를 얻을 수 있어서 자세한 이론적인 결과와 비교하는 것이 가능하기 때문에 많은 연구가 행해지고 있다[15]. Ce와 Yb 외에 다른 희토류 화합물들도 혼합가 성질을 보이는 것이 있다. 예를 들어 본 논문에서 다루는 Sm과 Eu 화합물들중에서 일부는 혼합가를 보이고, 또한 이들의 몇몇 화합물들은 표면 내각 준위의 결합에너지가 이동(surface core-level binding energy shift)하는 현상과 덩어리(bulk)와 표면의 전자가 상태가 다른 현상도 존재한다[2, 16]. 이와 같은 현상들은 덩어리와 표면의 결합에너지가 다르며 표면이 덩어리보다 대칭성이 작기 때문에 불안정한 상태로서 존재하고, 또한 희토류 원자들이 전자 상태가 변했을 때의 에너지 차이가 작기 때문에 발생한다.

본 논문은 Sm, Eu, Gd 및 Tb 희토류 부도체 화합물들에 관한 연구를 수행하여 금속들에서 알려진 위와 같은 현상들이 존재하는 지를 조사하고자 한다. Sm과 Eu은 혼합가 현상을 보이는 화합물이 많이 있으므로, 이 원소들의 부도체 화합물들을 조사하여 강한 상관관계를 갖게 하는 물리적 원인에 대하여 이해를 넓히고자 한다. Gd 및 Tb 부도체 화합물들은 정상적인 (즉 혼합가 현상을 보이지 않는) 부도체 희토류 화합물에 대한 정보를 주어, Sm 및 Eu 화합물과 비교 분석할 수 있을 것이다. 본 논문에서 보여주는 몇몇의 희토류 금속의 산화물들은 이미 광전자분광실험이 수행되었다. 본 논문에서 다시 실험결과들을 보여주는 것은 다른 부도체 희토류 화합물들과의 관련성과 경향성을 조사하기 위해서다. 그리고 본 논문에서 보고되는 대부분의 희토류 부도체 화

합물들의 광전자분광 실험들은 본 저자들이 아는 범위 안에서는 처음으로 얻어진 결과들이다.

## 2. 실험

실험에 사용된 실험 장치는 서울대학교 물리학과에 있는 VSW사에서 제작된 XPS/AES 계(system)로서 세 개의 진공실과 시료를 분석하거나 준비하는 데 필요한 기구들로 구성되어 있다. 두 개의 주진공실은 시료분석실(SAC)과 시료준비실(SPC)이고 각각은 독립된 펌프 계를 가지고 있으며 게이트 밸브(gate valve)로 차단되어 있다. 나머지 한 진공실은 전체 진공을 깨뜨리지 않더라도 시료를 시료분석실까지 옮겨갈 수 있게 하기 위한 시료주입실(fast entry chamber)로 시료준비실로부터 게이트 밸브에 의해 분리되어 있다. 펌프 체계는 회전진공 펌프(rotary vacuum pump)와 찬덫(cold trap)이 부착된 기름 확산 펌프 및 티타늄 승화 펌프(titanium sublimation pump: TSP) 등으로 구성되어 두 주진공실의 초고진공(UHV:  $10^{-9}$  mbar 이하)을 유지할 수 있도록 되어 있다. 그리고 X선총과 시료분석실 사이의 Al 창을 보호하기 위하여 X선총은 이온펌프에 의해 따로 진공상태를 유지한다.

실험에 사용한 X선총은 쌍양극(twin-anode) X선총으로 필요에 따라 Mg  $K_{\alpha}$  선이나 Al  $K_{\alpha}$  선을 선택할 수 있는데, 희토류 원소들의 3d 내각전자 준위를 얻기 위해서 Al  $K_{\alpha}$  선을 사용했다. 전자의 운동에너지 분석장치는 동심반구형 분석기(CHA)로 전자의 운동에너지가 변해도 선풍이 일정한 FAT(fixed analyser transmission) 방식으로 다중 채널 검출기를 사용했고, 통과 에너지는 44 eV이었다.

본 논문의 연구에 사용된 시료들은 희토류 원소(Sm, Eu, Gd, 및 Tb)들과 F, O, 및 Cl 원소들로 구성된 부도체 화합물들로서 모두 공기 중에서 안정된 상들이다. 이 분말 시료들의 순도는 99.9% 이상이고 상업적으로 Johnson & Matthey 회사에서 구입했다. 분말 시료를 사용해서는 좋은 실험 결과들을 얻을 수 없어서, 대략 반경이 1 cm 정도의 알갱이(pellet)를 만들기 위해서 압력기를 사용하여 200기압 정도의 압력으로 압축했다. 위의 화합물들을 실험하는 동안에 시료분석실의 진공은  $1 \times 10^{-9}$  mbar 보다 좋게 했고, 스펙트럼상에서 불순물들이 보였을 때에는 다이아몬드 줄을 사용하여 표면을 깨끗이 하고서 실험결과들을 얻었다.

## 3. 실험결과 및 토론

본 논문의 연구에서 이용된 시료들이 모두 부도체이기 때문에, 실험 결과에는 전하 결손에 의해서 생기는 내각준위의 결합에너지 변화가 존재한다. 그러므로 얻어진 각 스펙트럼들의 절대적인 결합에너지는 정확하게 알지 못한다. 따라서 본 논문에서는 각 스펙트럼들의 결합에너지 값을 결정하는데 있어서 각 음이온의 원자 상태에서의 내각준위의 결합에너지에 대한 차이와 희토류 화합물들에서의 각 음이온의 내각준위의 결합에너지 변화량을 비교하여 전하 결손에 의한 대전된 효과를 보정했다. 한 예를 들면 F 원자의 2p 전자의 내각준위의 결합에너지는 O 원자의 2p 전자의 내각준위의 결합에너지보다 2.7 eV 정도가 크고, Cl 원자의 3p 전자의 내각준위의 결합에너지보다는 4.9 eV 정도가 크다[17]. 그리고 Sm 부도체 화합물들에서의 F 원자의 2p 전자의 내각준위의 결합에너지는 O 원자의 2p 전자의 내각준위의 결합에너지보다 4.0 eV 정도가 크고, Cl 원자의 3p 전자의 내각준위의 결합에너지보다는 7.0 eV 정도가 크다. 이러한 결과로부터 전하 결손에 의한 대전된 효과는  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  화합물에서는  $\text{SmF}_3$  화합물보다 -1.3 eV 정도가 차이가 나고,  $\text{SmCl}_3$  화합물은  $\text{SmF}_3$  화합물보다 -2.1 eV 정도가 차이가 난다. 이 보정된 양을 이용하여 Sm 부도체 화합물들의 Sm 3d 전자의 내각준위의 결합에너지를 계산했는데, 그 값은  $\text{SmF}_3$  화합물의 Sm 3d 전자의 내각준위의 결합에너지를 Sm 금속의 3d 전자의 내각준위의 결합에너지인 문헌 값 1083.4 eV를 기준으로 해서 상대적으로 구했다[18]. 이와 같은 방법으로 Eu과 Gd 및 Tb 부도체 화합물들에서도 각 희토류 원자들의 3d 전자의 내각준위의 결합에너지를 얻었다. 또한, 모든 희토류 부도체 화합물들의 희토류 원자들의 4d 전자의 내각준위의 결합에너지도 같은 방법으로 구했다.

그림 1은 Sm 부도체 화합물  $\text{SmF}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 및  $\text{SmCl}_3$ 들의 3d 전자 내각준위의 스펙트럼들이다.  $\text{SmF}_3$  화합물의 Sm 원자의  $3d_{5/2}$  내각준위의 결합에너지의 크기는 Sm 금속의 문헌 값인 1083.4 eV를 사용했다[18]. 그림 1에서 주요 피크들은 그림에서 보여주듯이 스핀궤도 결합(spin-orbit coupling)에 의한  $3d_{5/2}$ ,  $3d_{3/2}$ 로 표현되는 내각준위를 나타낸다. 이때 스핀궤도 결합에 의한 두 피크사이의 결합에너지 차이는 27.3 eV이고 강도비는 0.67이다. 이 값들은 곡선맞추기 방법에 의해서 구했고 그 결과 중에서  $\text{SmF}_3$  화합물에 관한 것을 그림 2에 나타내었다. 그리고

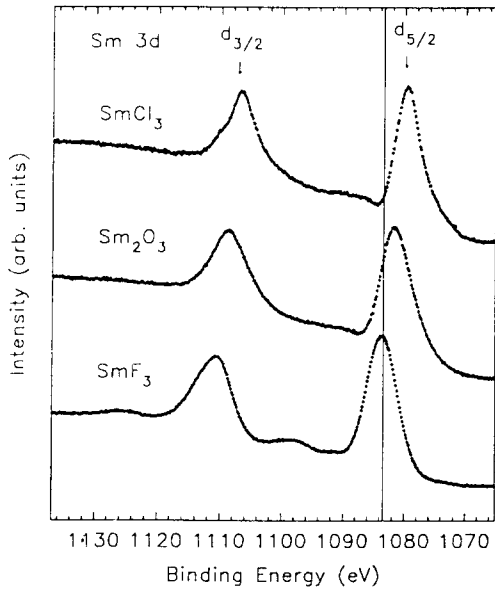


그림 1. Sm 부도체 화합물들의 Sm 3d 전자의 내각준위 스펙트럼들.

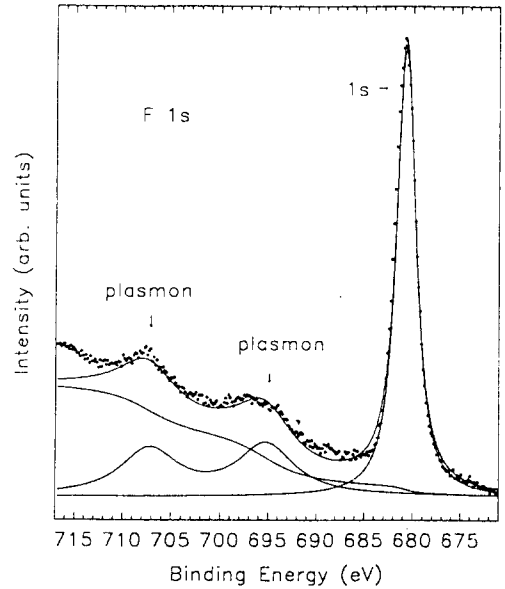


그림 3. TbF<sub>3</sub> 화합물의 F 1s 전자의 내각준위 스펙트럼.

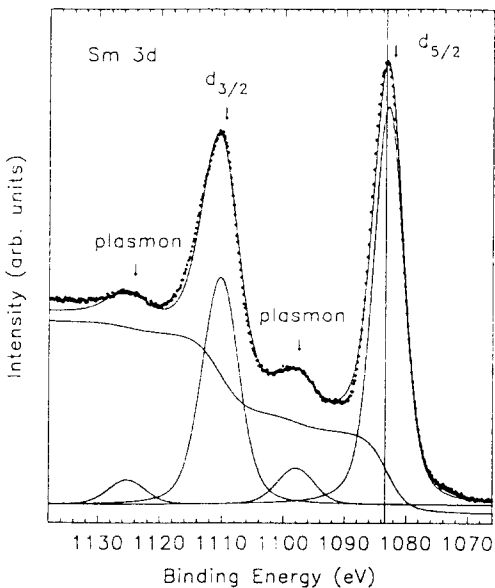


그림 2. SmF<sub>3</sub> 화합물의 Sm 3d 전자의 내각준위 스펙트럼을 곡선맞추기 방법으로 자료를 분석한 결과. 그림의 스펙트럼에서 점들로서 구성된 것은 실험자료이고 실선은 curve-fitting으로 분석한 결과이다.

서 변하는 것이 적음을 알 수 있다. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SmCl<sub>3</sub>의 곡선맞추기 분석에 의하면, SmF<sub>3</sub> 화합물에서 얻은 주요 내각준위에 관한 결과들은 다른 부도체 Sm 화합물들에서도 변화지 않음을 알 수 있었다. 그림 2에서 보듯이 3d<sub>5/2</sub>와 3d<sub>3/2</sub>의 주요한 피크보다 대략 15 eV 큰 결합에너지 영역에 위성구조들이 존재한다. 이 위성구조가 나타나는 원인을 조사하기 위해서 F 1s 전자의 내각준위의 스펙트럼을 측정하였다.

그림 3은 F 1s 내각준위의 스펙트럼을 곡선 맞추기 방법을 이용하여 분석한 결과를 나타낸다. 이 그림 3의 F 1s 내각준위의 스펙트럼은 많은 희토류 화합물 부도체들 중에서 TbF<sub>3</sub> 화합물에서 얻은 것을 보여주고 있는데 다른 희토류 화합물 부도체들의 F 1s 내각준위의 스펙트럼들도 비슷한 모습을 보인다. 그림 3에서 보듯이 F 1s 주된 피크에 대해서 대략 15 eV보다 큰 결합에너지 영역과 26 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 F 1s 내각준위의 주요피크 외에 위성구조들이 존재한다. 이 위성구조는 플라즈몬 생성 때문에 보이는 것이다. 따라서 그림 3의 F 1s 내각준위의 스펙트럼을 분석해서 얻는 결과에 의해서 희토류 화합물 부도체들의 희토류 원소의 스펙트럼들에서 대략 15 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 보이는 위성구조는 플라즈몬의 생성때문이라고 이해할 수 있다. 이 피크들은 희토류 화합물 부도체들의 기저상태

이 값은 Sm 원자에서 얻은 결과와 크게 다르지 않아서 3d 전자의 내각준위에 관한 주요 정보는 화합물이 되면

와는 무관하고 광전자의 생성후 고체내의 다른 전자와의 상호작용 때문에 생기는 소위 나중상태의 효과(final state effect) 때문에 보이는 비본질적인 것이다. 각 희토류 화합물 부도체들에 의존해서 플라즈몬의 생성되는 결합에너지의 크기는 약간씩 달라지지만 본 연구에서 사용한 모든 희토류 화합물 부도체들의 가전자의 수가 같기 때문에 큰 변화는 없었다. 그러므로 위 SmF<sub>3</sub> 화합물의 Sm 3d 주요 내각준위보다 대략 15 eV 큰 결합에너지 영역에서 보이는 위성구조는 Sm 원소의 혼합가전자 상태때문이 아니라 표면 또는 덩어리의 플라즈몬을 생성하는 과정에서 에너지를 뺏기는 스펙트럼으로서 SmF<sub>3</sub> 화합물의 기저상태의 전자구조와는 무관한 비본질적인 것이라는 것을 알았다. 그림 1의 스펙트럼들을 분석하여 얻은 결과는 SmF<sub>3</sub> 화합물뿐만 아니라 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SmCl<sub>3</sub> 화합물들의 기저상태의 Sm 원자의 전자구조는 화학적으로 안정한 +3가의 전자가로서 전자구조는 f<sup>5</sup> 임을 알 수 있다.

SmF<sub>3</sub> 화합물의 Sm 3d 전자의 내각준위 결합에너지가 다른 Sm 부도체 화합물들에 비해서 큰 결합에너지를 갖는 현상은 F 원소의 전기음성도가 O 또는 Cl 원소보다 크기 때문에 더 많은 전자를 Sm 원자에서 빼앗아 더 강한 양이온 되는 현상으로 설명이 된다[19]. 이러한 현상은 모든 Sm 내각준위에서 동등하게 작용하므로 Sm 4d 전자의 내각준위에서도 같은 현상이 발생한다. 뿐만 아니라, Eu, Gd, 및 Tb 화합물 부도체들에서도 F과의 화합물인 경우에 희토류 원소의 3d 및 4d 내각준위의 결합에너지가 O이나 Cl과의 결합된 화합물들에서 구한 것보다 큰 데, 이러한 현상도 위 Sm 화합물 부도체에서 설명한 경우와 같은 이유에 의한 것이라고 볼 수 있다.

Sm 부도체 화합물들의 Sm 4d 전자의 내각준위의 스펙트럼들도 광전자분광 실험 방법으로 얻었는데 그결과는 그림 4에 나타나 있다. Sm 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼들에서 전하 결손 때문에 나타났던 결합에너지의 변화현상이 Sm 4d 전자의 내각준위의 스펙트럼들에서도 보인다. 이때 Sm 4d 전자의 내각준위의 결합에너지는 SmF<sub>3</sub> 화합물의 Sm 4d 전자의 내각준위의 결합에너지를 Sm 금속의 결합에너지로서 기준을 취하여 그 값을 129.0 eV라고 정했다[18]. 그림 4에서 보듯이 주요 피크는 다양한 모습의 형태를 보여주고 있는데, 이는 스핀궤도 결합의 영향에 의한 여러겹(multiplet) 현상 때문에 보이는 것이다. Sm 4d 전자의 내각준위의 스펙트럼들의 연구에서도 알 수 있듯이 부도체의 Sm 화합물들

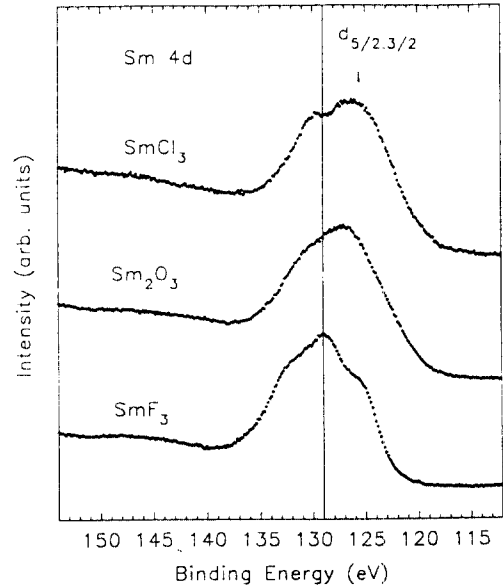


그림 4. Sm 부도체 화합물들의 Sm 4d 전자의 내각준위 스펙트럼들.

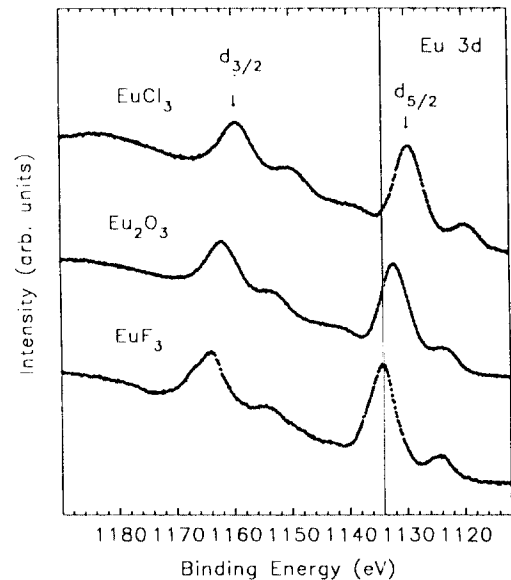


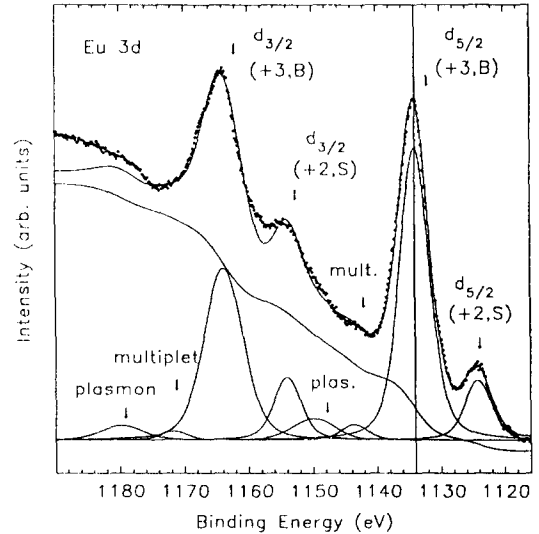
그림 5. Eu 부도체 화합물들의 Eu 3d 전자의 내각준위 스펙트럼들.

의 기저상태의 전자구조는 화학적으로 안정한 +3가의 전자가임을 알 수 있다.

그림 5는 Eu 부도체 화합물(EuF<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 EuCl<sub>3</sub>)들

의 Eu 3d 전자의 내각준위 스펙트럼들을 나타낸다. 이 그림에서도 역시 주요 피크가 두 개가 존재하는데 이는 스핀궤도 결합에서 나오는  $3d_{5/2}$ 와  $3d_{3/2}$  내각준위에 관련된 피크들이다. Sm 부도체 화합물들과 같이 Eu 부도체 화합물들의 Eu 3d 전자의 내각준위의 결합에너지를 기준으로 정했는데 그 값은  $\text{EuPd}_3$  금속간 화합물의 3d 전자의 내각준위의 결합에너지인 1134.0 eV를 취했다[20]. 그리고 나머지 Eu 부도체 화합물들의 Eu 3d 전자의 내각준위의 결합에너지는 Sm 부도체 화합물들의 내각준위의 결합에너지를 결정하는 방법으로 구했다. 실험결과에서 얻은 Eu 3d 전자의 내각준위 스펙트럼들을 곡선맞추기 방법을 사용하여 분석했고 그 결과 중에서  $\text{EuF}_3$  화합물에 관한 것은 그림 6에서 보여주고 있다. 실험자료의 분석결과에 따르면 스핀궤도 결합에 의해서 발생하는  $3d_{5/2}$ 와  $3d_{3/2}$  사이의 결합에너지 차이는 29.8 eV이고 강도비는 0.74이다.  $3d_{5/2}$ 와  $3d_{3/2}$  사이의 결합에너지 차이는 Eu 원자에서 구한 결과와 비슷하나, 강도에 관련된 결과는 다소 큰 값을 보인다. 이는 곡선맞추기 방법에 의한 실험자료를 분석하는 과정에서 고체를 벗어나는 전자들의 충돌과정에서 발생하는 바탕(background) 전자들을 고려하는 중에서 나타난 것으로 보여진다. Eu 부도체 화합물들의 Eu 3d 전자의 내각준위 스펙트럼들을 관찰해보면 대부분 높은 결합에너지 쪽으로 갈수록 바탕 강도(intensity)가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이와같이 급격히 증가하는 비탄성 충돌 때문에 Eu 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼에 대해서 정확한 강도비에 관한 결과를 얻지 못했다고 생각된다.

뿐만 아니라,  $\text{EuF}_3$  화합물의 Eu 3d 전자의 내각준위를 곡선맞추기 방법으로 분석해보면 Sm 3d 전자의 내각준위와는 다르게 다양한 위성구조를 보이고 있다. 먼저  $\text{EuF}_3$  화합물의 음이온 F 1s 전자의 내각준위의 스펙트럼을 분석하여 얻은 실험자료에 의하면 주요 피크보다 대략 15.8 eV 큰 결합에너지 영역에서 보이는 위성구조는 Sm 부도체 화합물들에서 생성되는 것과 같이 플라즈몬을 발생하는 과정에서 보이는 것이다. 그러나 이러한 위성구조외에도 대략 9.5 eV보다 큰 결합에너지 영역에 주요 피크(그림 6에서  $d_{5/2}(+3, B)$ 로 표시된)에 비하여 강도비가 0.05 정도되는 위성구조가 존재한다. 이 위성구조의 근본 원인은 잘 알려지지 않았지만, 많은 Eu 금속과 금속간 화합물들의 연구에 의해서 밝혀진 광전자분광의 나중상태의 효과 때문에 보이는 여러겹 전자



**그림 6.**  $\text{EuF}_3$  화합물의 Eu 3d 전자의 내각준위 스펙트럼을 곡선맞추기 방법으로 자료를 분석한 결과. 그림의 스펙트럼에서 점들로서 구성된 것은 실험자료이고 실선은 curve-fitting으로 분석한 결과이다. 여기서 +2와 +3은 전자가를 나타내고, B는 덩어리(bulk) 그리고 S는 표면(surface)를 표시한다. (+2, S)는 표면이 전자가가 +2임을 표시하고, (+3, B)는 덩어리의 전자가가 +3임을 나타낸다.

구조일 가능성이 있다[20-22]. 따라서 Eu 부도체 화합물들에서 보이는 광전자분광 실험의 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼의 위성구조는  $3d4f^6$  (밀집은 구멍을 나타냄) 전자구조에 의한 여러겹 효과일 가능성이 존재한다. 이와 같은 생각을 갖게 하는 또 다른 이유는 f전자가  $\text{EuF}_3$  화합물보다 하나 적은 Sm 금속(덩어리의 기저상태의 전자구조는  $4f^7(5d6s)^3$  임)의 3d 내각준위의 스펙트럼에서도 대략 9에서 10 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 위성구조가 존재한다[23]. 이 위성구조 역시  $3d4f^6$  전자구조에 의한 여러겹 효과에 의해서 보이는 위성구조로 추정된다. 그러나 정확한 원인을 조사하기 위해서는 +2가의 전자가를 갖는  $f^7$  전자구조의 Eu 금속에서  $3d4f^7$  여러겹 효과를 계산했듯이[21], +3가의 전자가를 갖는  $f^6$  전자구조의 Eu 화합물에서  $3d4f^6$  전자구조의 여러겹 효과에 관한 계산을 수행해야만 한다. 또한 주요 피크보다 대략 9.9 eV 작은 결합에너지 영역에서 나타나는 위성구조도 존재한다(그림 6에서  $d_{5/2}(+2, S)$  등으로 표시된 피크). 이러한 위성구조에 대해서 몇몇의 연구자들은  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  화합물의 전자구조를 연구하는 과정에서 관찰한 반면에 다른 연구자들은 그러한 위성구조를 관찰하지

못해서 최근까지 논란이 되고 있다[24, 25]. 본 논문의 연구에서 보듯이 다양한 Eu 부도체 화합물들을 연구하는 과정에서 그러한 위성구조는 존재하는 것임을 분명히 알 수 있다. 뿐만아니라, 이 위성구조에 관련된 이론적인 연구도 되어 있는데, 그 연구 결과에서는  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  화합물의 기저상태의 전자구조는 혼합가 상태를 보이고 있다고 주장하고 있다[26]. 그러나, 이와 같은 주장은  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  화합물이 화학적으로 안정된 +3가의 전자가 상태 다라는 믿음과 배치되는 것으로서, 본 논문의 연구자들이 아는 지식의 범위에서는 많은 희토류 금속들의 산화물 상태에서 이러한 결과를 보이는 것은 없으므로, 매우 의심스럽다. 본 연구에서는 이 위성구조의 원인을 밝히기 위해서 Eu 4d 내각준위 스펙트럼을 측정하였다.

그림 7은 Eu 부도체 화합물들의 Eu 4d 전자의 내각준위의 스펙트럼들이다. Eu 4d 전자의 내각준위의 결합에너지는  $\text{EuF}_3$  화합물의 Eu 4d 전자의 내각준위의 결합에너지를  $\text{EuPd}$ , 금속간 화합물의 4d 전자의 내각준위의 결합에너지인 134.2 eV를 기준으로 해서 정했다[20]. Eu 4d 전자의 내각준위 스펙트럼들 역시  $4d4f^6$  전자구조의 여러겹 효과 때문에 많은 수의 피크가 나타나게 된다. 그러나 가장 주목할 점은 Eu 4d 전자의 내각준위의 스펙트럼에서도 Eu 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼들에서와 같이 주요 피크보다 작은 결합에너지 영역에서 위성구조가 보인다는 사실이다. 우리는 이들 주요 피크보다 대략 9.9eV 작은 결합에너지 영역에서 보이는 위성구조는, 표면에서 전자가 더 덩어리의 전자가인 +3에서 +2로 변해서 보이는 것이라고 판단한다. 그 근거로는 이와 같은 결과는 Eu 부도체 화합물들의 Eu 3d 및 4d 전자의 내각준위의 스펙트럼들의 결과 분석을 들 수 있다. 곡선맞추기 방법에 의한 실험자료 분석의 결과에 따르면 Eu 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼들에서 구한 주요 피크(그림 6에서 (+3, B)로 표시된 피크)에 대한 Eu 표면이 대한 피크(그림 6에서 (+2, S)로 표시된 피크)의 상대적인 강도비는 0.19인데 비하면 Eu 4d 전자의 내각준위의 스펙트럼들에서 구한 주요 피크(그림 7에서 (+3, B)로 표시된 피크)에 대한 Eu 표면의 피크(그림 7에서 (+2, S)로 표시된 피크)의 강도비는 0.11이다. 이러한 강도비의 차이는 덩어리의 기저상태가 혼합가이다라는 가정에 의해서는 설명이 불가능하고, 전자의 평균자유행로(electron mean free path)가 전자의 운동에너지에 의존해서 변한다는 사실에 의해서 이해되는데[27, 28], Eu 3d 전자의 내각준위에서 나오는 전자의 운동에너지

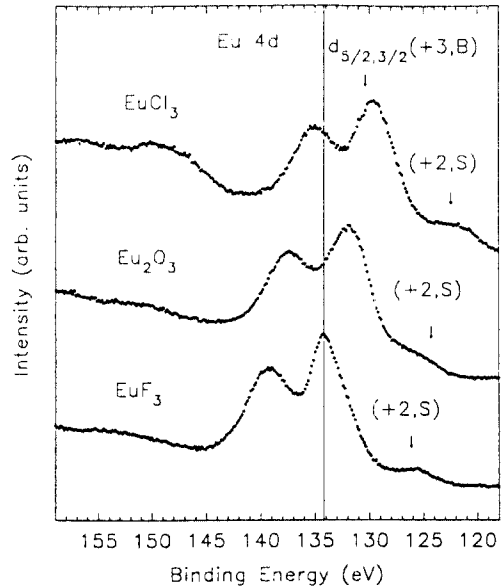


그림 7. Eu 부도체 화합물들의 Eu 4d 전자의 내각준위 스펙트럼들. 여기서 +2와 +3은 전자가를 나타내고, B는 덩어리(bulk) 그리고 S는 표면(surface)를 표시한다. (+2, S)는 표면이 전자가가 +2임을 표시하고, (+3, B)는 덩어리의 전자가가 +3임을 나타낸다.

는 대략 350 eV 정도이고 Eu 4d 전자의 내각준위에서 나오는 전자의 운동에너지는 대략 1320 eV 정도가 되므로 해서 후자가 더 덩어리에 민감하고 또한 덩어리에 관한 많은 정보를 가지고 있기 때문이다. 따라서 표면에서 나오는 위성구조의 주요 피크에 대한 강도비가 Eu 3d 내각준위의 스펙트럼보다 Eu 4d의 그것에서 작게 보이는 것이다. 이와 같은 결과에 의해서 주요 피크보다 대략 9.9 eV보다 작은 결합에너지 영역에서 보이는 위성구조는 전자가가 표면에서 +3에서 +2로 변해서 보이는 것이라고 결론지을 수 있다.

그림 8은 Gd 부도체 화합물( $\text{GdF}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 및  $\text{GdCl}_3$ )들의 Gd 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼들이다. Gd 3d 전자의 내각준위의 결합에너지는  $\text{GdF}_3$  화합물의 Gd 3d 전자의 내각준위의 결합에너지를 Gd 금속의 3d 전자의 내각준위의 결합에너지인 1189.6 eV를 기준으로 해서 위에서 설명한 방법으로 정했다[18]. Gd 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼에서 보이는 주요 피크는 스핀케도 결합에 의한  $d_{5/2}$ 와  $d_{3/2}$ 에 상응하는 피크이고 곡선맞추기 방법에 의해서 얻은 분석결과에 따르면 두 주요 피크사이의 결합에너지 차이는 32 eV이고 강도비는 0.67이다.

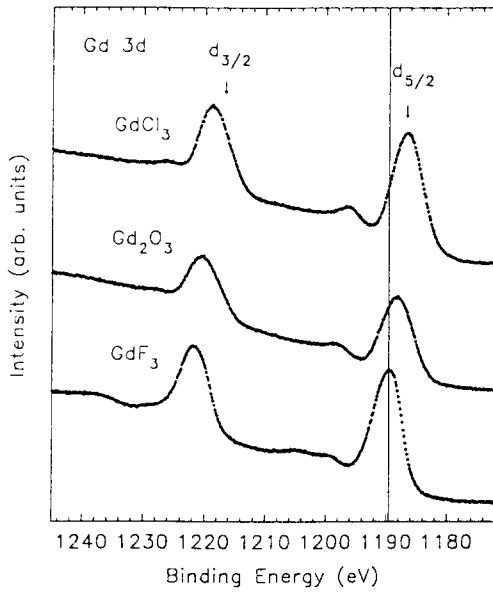


그림 8. Gd 부도체 화합물들의 Gd 3d 전자의 내각준위 스펙트럼들.

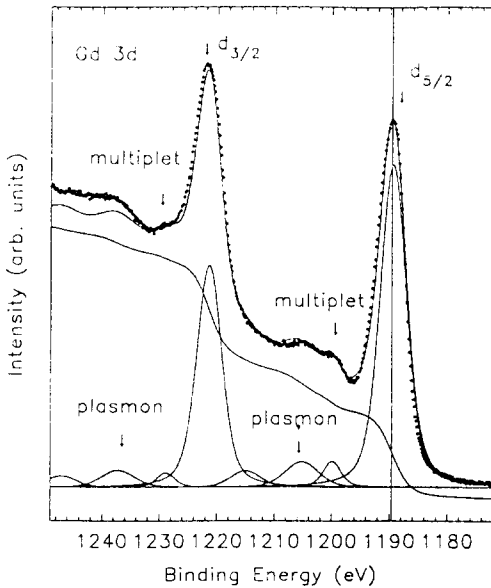


그림 9. GdF<sub>3</sub> 화합물의 Gd 3d 전자의 내각준위 스펙트럼을 곡선맞추기 방법으로 자료를 분석한 결과. 그림의 스펙트럼에서 점들로서 구성된 것은 실험자료이고 실선은 curve-fitting으로 분석한 결과이다.

그림 9은 GdF<sub>3</sub> 화합물에 대한 곡선 맞추기 방법에 의한 분석결과이다. 실험자료의 분석결과에 따르면 주요 피크보다 대략 15.8 eV 큰 결합에너지 영역과 10.5 eV 큰

결합에너지 영역에서 위성구조들을 찾을 수 있다. 이 두 위성구조의 생성원인을 조사하기 위해서 F 1s 전자의 내각준위의 스펙트럼의 실험자료를 얻었다. 이 스펙트럼의 실험자료 분석에 의하면 대략 15.8 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 보이는 위성구조는 플라즈몬 생성에 의한 것으로서, GdF<sub>3</sub> 화합물의 기저상태와는 무관한 비본질적인 영향 때문에 나타나는 것이다. 반면에 주요 피크보다 10.5 eV 큰 결합에너지 영역에서 보이는 위성구조는 플라즈몬의 생성과는 다른 위성구조 피크에 해당된다. 이 위성구조는 3d4f<sup>7</sup> 전자구조의 여러 겹 효과에 의해서 보이는 현상이다[20-22]. 이와 같은 결과는 Eu과 여러종류의 금속간 화합물들의 연구 결과에서 실험 및 이론적인 계산에 의해서 밝혀졌다. 곡선맞추기 방법에 의한 분석결과에는 대략 26 eV보다 큰 결합에너지 영역에서도 조그만 위성구조가 보이는 데, 전자의 비탄성충돌에 의한 바탕 전자들 때문에 그 위치와 크기를 정확하게 결정하기는 쉽지 않다. 그러나 F 1s 전자의 내각준위 스펙트럼을 분석하여 보면 여기에서도 대략 26 eV보다 큰 결합에너지 영역에 위성구조를 볼 수 있다. 따라서 이 위성구조의 존재를 알 수 있으며, 이것도 역시 플라즈몬과 같은 비본질적인 원인으로부터 나온 것으로 판단된다.

Gd 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼에서 보이는 대략 15.8 eV보다 큰 결합에너지 영역과 대략 26 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 보이는 위성구조는 플라즈몬 생성에 의해서 나타나는 것으로 이해된다. 두 번째 플라즈몬의 결합에너지의 값은 첫 번째 플라즈몬 생성 에너지의 두배가 아니다. 이는 두 플라즈몬이 서로 다른 원인에 의해서 발생하는 위성구조들이다. 먼저 실험자료 분석에서 얻은 결과는 다음과 같다. 첫 번째 현상은 그림 8 또는 9의 Gd 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼에서는 대략 15.8 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 보이는 플라즈몬 위성구조가 대략 26 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 보이는 플라즈몬 위성구조보다 잘 보인다. 또한 그 강도 비 역시 크게 차이가 난다. 두 번째 현상은 그림 10의 Gd 4d 전자의 내각준위의 스펙트럼에서는 대략 15.8 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 보이는 플라즈몬 위성구조보다 대략 26 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 보이는 플라즈몬 위성구조가 크게 보인다. 뿐만아니라, 대략 15.8 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 보이는 플라즈몬의 강도는 대단히 작아서 존재하는지 판단하기도 쉽지 않다. 이 두 현상을 동시에 설명하기 위해서는 전자의



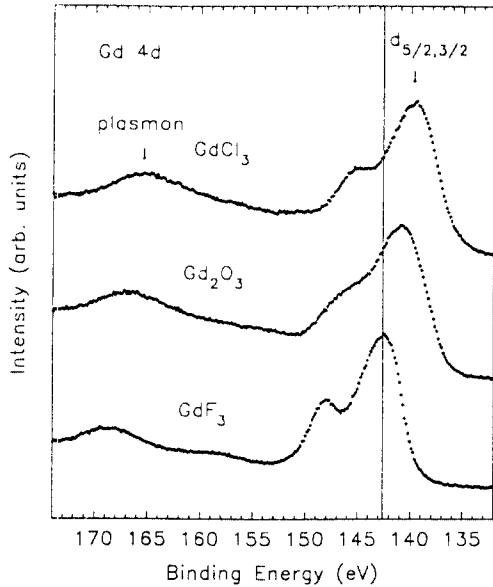


그림 10. Gd 부도체 화합물들의 Gd 4d 전자의 내각준위 스펙트럼들.

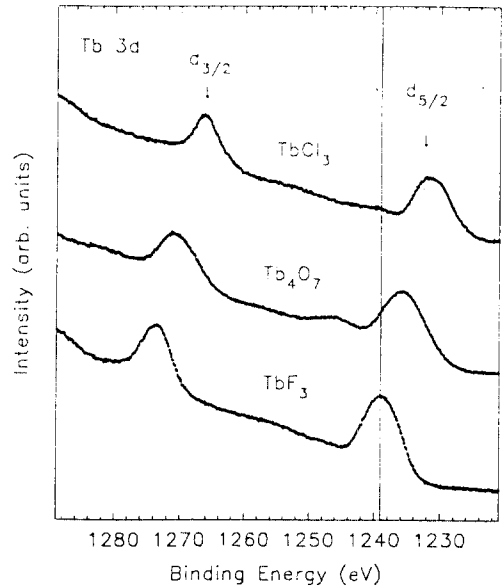


그림 11. Tb 부도체 화합물들의 Tb 3d 전자의 내각준위 스펙트럼들.

운동에너지 또는 전자의 평균자유거리에 따른 플라즈몬 위성구조의 강도비의 변화를 이해하면 된다. 즉 Gd 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼 영역에서의 전자의 운동에너지는 대략 300 eV(전자의 평균자유거리는 대략 7 Å)이고 Gd 4d 전자의 내각준위의 스펙트럼 영역에서의 전자의 운동에너지는 대략 1340 eV(전자의 평균자유거리는 대략 20 Å)라는 것을 고려하면[27, 28], 앞의 것은 표면에 대단히 민감해서 표면 플라즈몬을 생성하는 과정이 주요한 과정임을 알 수 있고 후자는 전자에 비해서 덩어리에 민감하므로 덩어리 플라즈몬을 생성하는 과정이 주된 것이다. 그러므로 대략 26 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 보이는 위성구조는 덩어리 플라즈몬에 의한 것이고, 대략 15.8 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 보이는 위성구조는 표면 플라즈몬에 의한 것으로 이해할 수 있다. 이와 같은 현상은 다른 희토류(Sm, Eu, 및 Tb) 부도체 화합물들에서도 존재한다.

그림 10는 Gd 부도체 화합물들의 Gd 4d 전자의 내각준위의 스펙트럼들이다. 이 그림의 결합에너지는 GdF<sub>3</sub> 화합물의 Gd 4d 전자의 내각준위의 결합에너지를 Gd 금속의 4d 전자의 내각준위 결합에너지가 142.6 eV이라는 것을 기준으로 정했고[18], 다른 Gd 부도체 화합물들의 Gd 4d 전자의 내각준위의 결합에너지는 위에서 설명한 방법으로 결정했다. Gd 4d 전자의 내각준위 스펙

트럼들에 다양한 피크가 보이는 것은 4d4f<sup>7</sup> 전자구조에 의한 여러겹 효과 때문이다. F 1s 내각준위의 스펙트럼의 분석의 결과에 의하면 Gd 화합물 부도체들의 4d 내각준위의 스펙트럼들에서 주요 피크에 대해서 대략 26 eV보다 큰 결합에너지를 갖는 영역에서 보이는 위성구조는 Gd 화합물 부도체들의 기저상태와는 관련이 없는 광전자 발생 후에 보이는 비본질적인 플라즈몬과 같은 것을 생성하면서 에너지를 잃는 과정에 의해서 나타나 는 것이다.

그림 11은 Tb 부도체 화합물(TbF<sub>3</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 및 TbCl<sub>3</sub>)들의 Tb 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼들이다. 전하결손 효과에 의한 내각준위의 결합에너지 변화 때문에 정확한 결합에너지를 구하지 못하는데, 구한 결합에너지는 TbF<sub>3</sub> 화합물의 Tb 3d 전자의 내각준위의 결합에너지를 Tb 금속의 3d 전자의 내각준위 결합에너지인 1239.1 eV를 기준으로 정했다[18]. 나머지 Tb 부도체 화합물들의 결합에너지는 위에서 설명한 방법을 사용하여 구했다. 그림 10의 스펙트럼들에서 주요 피크는 스핀궤도 결합의 영향에 의한 d<sub>5/2</sub>와 d<sub>3/2</sub>이고 두 주요 피크 사이의 결합에너지 차이는 곡선맞추기 방법에 의한 실험자료 분석으로부터 34.8 eV이고 그 강도비는 0.67인 데, 이는 Tb 원자에서 구한 결과와 거의 일치한다. 그리고 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 화합물의 Tb 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼에서는 대

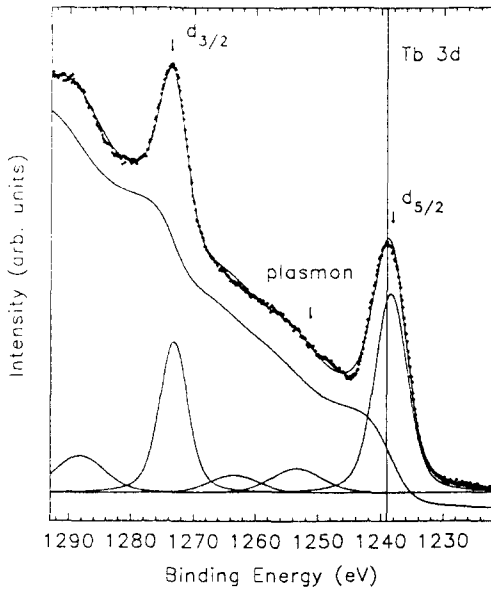


그림 12. TbF<sub>3</sub> 화합물의 Tb 3d 전자의 내각준위 스펙트럼을 곡선맞추기 방법으로 자료를 분석한 결과. 그림의 스펙트럼에서 점들로서 구성된 것은 실험자료이고 실선은 curve-fitting으로 분석한 결과이다.

약 10 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 위성구조가 존재함을 알 수 있다. 이 위성구조는 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 화합물이 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 화합물과 TbO<sub>2</sub> 화합물로 구성되어 있기 때문에 보이는 것이다. 즉 TbO<sub>2</sub> 화합물의 전자구조는 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 화합물의 전자구조와 동일하므로, Gd 부도체 화합물들에서 3d4f<sup>7</sup> 전자구조의 여러겹 효과에 의하여 대략 10 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 보이는 위성구조가 TbO<sub>2</sub> 화합물에서도 보이는 것이다[20-22]. Tb 부도체 화합물들의 위성구조를 자세히 조사하기 위해서 곡선맞추기 방법을 사용하여 TbF<sub>3</sub> 화합물의 Tb 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼을 분석하였다. 분석한 결과는 그림 12에서 나타났다. 실험자료를 분석한 결과에 의하면 대략 15 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 위성구조가 존재함을 알 수 있다. 이 위성구조는 F 1s 전자의 내각준위 스펙트럼을 얻어서 곡선맞추기 방법을 이용하여 분석한 결과에 의하면 플라즈몬 생성과 같은 비본질적인 원인에 의한 것임을 알 수 있었다. 곡선맞추기 방법에 의한 분석결과에는 대략 26 eV보다 큰 결합에너지 영역에서도 조그만 위성구조가 보이는 데, 이 위성구조 역시 F 1s 전자의 내각준위 스펙트럼 분석에서도 보이는 것으로 보아 역시 플라즈몬과 같은 비본질적인 원인으로 부터 나온 것라고

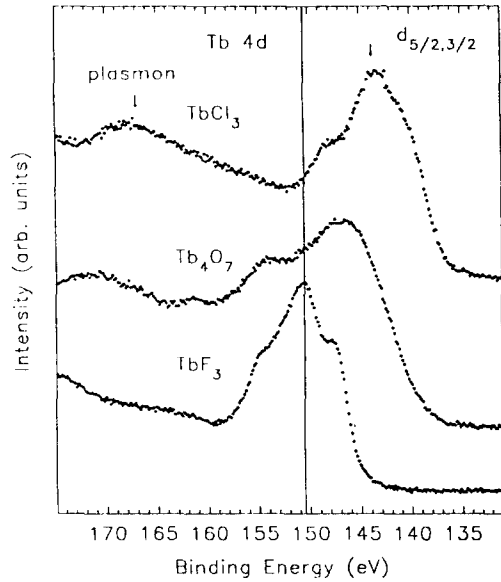


그림 13. Tb 부도체 화합물들의 Tb 4d 전자의 내각준위 스펙트럼들.

판단된다.

그림 13는 Tb 부도체 화합물들의 Tb 4d 전자의 내각준위의 스펙트럼들이다. 앞에서와 같이 Tb 4d 전자의 내각준위의 결합에너지는 TbF<sub>3</sub> 화합물의 4d 전자의 내각준위의 결합에너지를 Tb 금속의 4d 전자의 내각준위 결합에너지의 값인 150.5 eV를 취하여 기준을 정했다 [18]. 나머지 Tb 부도체 화합물들의 4d 전자의 내각준위의 결합에너지는 위에서 사용했던 방법으로 결정했다. Tb 부도체 화합물들의 4d 전자의 내각준위의 주요 피크들은 4d4f<sup>8</sup> 전자구조의 여러겹 효과에 의해서 복잡한 모습을 보이고 있다. 그 중에서 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 화합물의 Tb 4d 전자의 내각준위 스펙트럼은 다른 두 Tb 부도체 화합물과는 다른 형태를 취하고 있다. 이는 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 화합물은 전자구조가 다른 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 화합물과 TbO<sub>2</sub> 화합물의 결합된 상태로 구성되어 있기 때문이다. 그림 3의 F 1s 내각준위의 스펙트럼의 분석의 결과에 의하면 Tb 화합물 부도체들의 4d 내각준위의 스펙트럼들에서 주요 피크에 대해서 대략 26 eV보다 큰 결합에너지를 갖는 영역에서 보이는 위성구조는 Tb 화합물 부도체들의 기저상태와는 관련이 없는 광전자 발생 후에 보이는 비본질적인 플라즈몬과 같은 것을 생성하면서 에너지를 잃는 과정에 의해서 나타나는 것이다. 위에서 설명했듯이, 전자의 운동 에너지가 크기 때문에 전자의 평균자유거리가 크게 되

어서 표면보다는 덩어리에 관련된 정보를 더 많이 갖게 되므로, 대략 15.8 eV에서 발생하는 표면 플라즈몬 위성 구조의 강도는 대략 26 eV에서 발생하는 덩어리 플라즈몬의 강도의 크기보다 작아서 그림 13의 스펙트럼 상에서 잘 보이지 않는 것이다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 희토류(Sm, Eu, Gd, 및 Tb) 부도체 화합물들의 전자구조를 광전자분광 실험 방법으로 희토류 원소의 3d와 4d 전자의 내각준위의 스펙트럼들을 연구했다. 란타넘족의 원자번호가 증가하면서 란타넘족 수축(lanthanide contraction) 현상에 의한 희토류 원소의 f 전자와 음이온의 p 전자사이의 혼성의 크기가 줄어들면서 이 혼성에 의한 본질적인 위성구조는 화학적으로 안정된 +3가의 무거운 희토류 화합물들에서는 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 +3가의 안정된 전자가 가벼운 희토류 화합물(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등)들에서는 f 전자와 음이온의 p 전자사이의 혼성 때문에 큰 강도비를 보이는 위성구조를 보이는 사실과 대비된다. 차이는 다음과 같은 두가지 이유 때문이다[14, 25]. 첫 번째 이유는 가벼운 희토류 화합물들과 비교해서 무거운 희토류 화합물들에서의 혼성의 크기는 대략 절반정도로 준다. 둘째는, 란타넘족의 원자번호가 증가하면서 같은 종류의 음이온의 원소에 대해서 위성구조의 강도비에 영향을 주는 전하이동량 에너지 역시 크게 변화해서 무거운 희토류 화합물들에서는 그 값이 가벼운 희토류 화합물들보다 매우 작아진다.

이 연구에서는 또한 Eu 부도체의 안정된 +3가의 화합물들에서 표면의 전자구조는 +2가의 전자가 더 안정된다는 것을 알아냈다. 또한 Eu 3d 전자의 내각준위의 주요 피크에 대하여 대략 10 eV 근처보다 큰 결합에너지 영역에 존재하는 위성구조는 3d4f<sup>6</sup> 전자구조의 여러 겹 효과에 의한 것으로 추정된다. 이러한 여러겹 효과는 Gd 부도체 화합물에서도 역시 발견할 수 있었다. 즉 Gd 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼에의 위성구조는 3d 4f<sup>7</sup> 전자구조의 여러겹 효과에 의한 것이다. 본 연구에서 살펴본 모든 희토류 부도체 화합물들의 3d 전자의 내각준위의 스펙트럼에서 주요 피크에 대하여 대략 15 eV보다 큰 결합에너지 영역에서 보이는 위성구조는 플라즈몬을 생성하기 위해서 에너지를 잃는 과정에서 발생하는 것이다.

#### 감사의 글

이 연구는 한국과학재단 1996년도 특정연구과제 연구비에 의해 지원되었음을 감사하게 생각한다.

#### 참고문헌

1. C. Kittel, in *Introduction to Solid State Physics*, (John Wiley & Sons, New York, 1976).
2. J. M. Lawrence, P. S. Riseborough, and P. D. Parks, *Rep. Prog. Phys.* **44**, 1 (1981).
3. G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984).
4. J. W. Allen, S. -J. Oh, O. Gunnarsson, K. Schoenhammer, M. B. Maple, M. S. Torikachivilli, and I. Lindau, *Adv. Phys.* **35**, 275 (1986).
5. J. G. Bednorz and K. A. Mueller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
6. A. Fujimori, *Phys. Rev.* **B28**, 2281 (1983).
7. A. Fujimori, T. Miyahara, T. Koide, T. Shidara, H. Kato, H. Fukutani, and S. Sato, *Phys. Rev.* **B38**, 7789 (1988).
8. E. Wuilloud, B. Delley, W. -D. Schneider, and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 202 (1984).
9. G. Kaindl, G. K. Wertheim, G. Schmiester, and E. V. Sampathkumaran, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 606 (1987).
10. R. C. Karnatak, J. -M. Esteve, H. Dexpert, M. Gasgnier, P. E. Caro, and L. Albert, *Phys. Rev.* **B36**, 1745 (1987).
11. G. Kalkowski, G. Kaindl, G. Wortmann, D. Lentz, and S. Krause, *Phys. Rev.* **B37**, 1376 (1988).
12. A. Kotani, H. Ogasawara, K. Okada, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev.* **B40**, 65 (1989).
13. Z. Hu, E. -J. Cho, G. Kaindl, and B. G. Mueller, *Phys. Rev.* **B51**, 7514(1995).
14. K. -H. Park and S. -J. Oh, *Phys. Rev.* **B48**, 14833 (1993).
15. L. H. Tjeng, S. -J. Oh, E. -J. Cho, H. -J. Lin, C. T. Chen, G. -H. Gweon, J. -H. Park, J. W. Allen, T. Suzuki, M. S. Makivic, and D. L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1419 (1993).
16. M. Campagna, G. K. Wertheim, and Y. Baer, *Photoemission in Solids II*, edited by M. Cardona and L. Ley (Springer-Verlag, Berlin, 1979), p. 217.
17. J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure Vol I*, (McGraw-Hill Book Company, New York, 1960), p. 206.
18. M. Cardona and L. Ley, in *Photoemission in Solids I*, (Springer-Verlag, New York, 1978), p. 265.

19. W. Gordy and W. J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.* **24**, 439 (1955).
20. E. -J. Cho, S. -J. Oh, S. Suga, T. Suzuki, and T. Kasuya, *J. Electron Spect. Rel. Phenom.* **77**, 173 (1996).
21. S. Imada and T. Jo, *Phys. Scr.* **41**, 115 (1990).
22. E. -J. Cho, S. -J. Oh, S. Imada, S. Suga, T. Suzuki, and T. Kasuya, *Phys. Rev.* **B51**, 10146 (1995).
23. E. -J. Cho (unpublished result)
24. W. D. Schneider, C. Laubsschat, I. Nowik, and G. Kaindl, *Phys. Rev.* **B24**, 5422 (1984).
25. J. Osterwalder, A. Wisard, E. Jilek, and P. Wachter, *J. Magn. Magn. Mater.* **47&48**, 586 (1985).
26. T. Ikeda, K. Okada, H. Ogasawara, and A. Kotani, *J. Phys. Soc. Japan*, **59**, 622 (1990).
27. M. P. Seah and L. E. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
28. C. D. Wagner, L. E. Davis, and M. Riggs, *Surf. Interface Anal.* **2**, 53 (1980).