

## Si(111)4×1-In 표면에서의 수소원자 흡착 연구

유상용<sup>1</sup> · 이근섭<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 물리학과, 대전 305-764

<sup>2</sup>인하대학교 물리학과, 인천 402-751

(2006년 1월 11일 받음)

Scanning tunneling microscopy (STM)를 이용하여 Si(111)4×1-In 표면에서의 수소원자 흡착의 영향을 고찰하였다. STM 이미지에서 수소원자는 4×1-In chain의 한 쪽 줄에 있는 두 개의 연속된 밝은 부분 사이에 위치한다. 이 H 원자는 두 줄의 zigzag subchain 중의 한 쪽에만 선택적으로 흡착되는 경향성을 보이며 이는 수소원자의 흡착에 표면 밑의 구조가 영향을 미침을 시사한다. 표면에 흡착된 수소원자는 흡착위치 주위의 국소적 변형 뿐 만 아니라 chain 방향으로 멀리 떨어진 곳에도 영향을 미쳐서 STM 이미지에 두 배 주기의 modulation이 나타나게 한다. 수소흡착에 의해 유도되는 두 배 주기의 modulation은 기존에 보고된 Na 원자 흡착에 의해 유도되는 상과 다름을 확인하였다.

주제어 : Si(111), In, 4×1, 수소흡착, STM, LEED, 전자섭동

### I. 서 론

반도체표면에 금속원자를 흡착 또는 증착시킨 금속/반도체 시스템에서는 자발적 조립현상에 의하여 표면에 금속 나노선 및 나노점 구조가 형성된다는 사실이 알려지고 또한, 이들 나노 구조를 가지는 몇몇 금속/반도체 계에서 온도 및 결합에 의해서 표면에서의 구조 및 그에 따르는 물리적 특성의 매우 독특한 전이현상이 일어남이 보고되면서 이들의 표면 나노 구조의 이해 및 저차원성과의 근본적인 관련성을 탐구하려는 관심이 증가하고 있다. 이러한 저차원 표면 계에서의 나노구조 연구는 나노과학 및 기술과 관련하여 그 형성과 성장 그리고 그 물리적 특성을 기초과학적 측면에서 규명하는데 있어서 연구의 필요성이 크다.

일반적으로 시스템의 차원을 줄여주면 시스템의 상호작용이 변함으로서 3차원에서는 보이지 않는 현상들을 자주 볼 수 있다. 하나의 예를 들면 1차원 시스템의 파이어스 불안정성(Peierls instability)은 완전한 Fermi-nesting 효과와 전자-포논 커플링 현상에 의해서 생기게 된다 [1]. 모트-절연체(Mott Insulator)는 전자-전자 상호작용이 운동에너지에 비하여 강하게 작용하여 전도성이 없어지게 되는 현상으로 차원이 낮아질수록

운동에너지 부분이 작아져서 일어날 가능성이 커지게 된다 [2]. 최근에 이러한 현상을 보여주는 여러 종류의 표면들이 보고되면서 많은 관심을 보이고 있다 [3-5]. 계의 차원이 줄어들면서 결함(defect)의 역할은 더욱 중요하게 되는데 [6], 결함은 국소적으로 원자구조를 바꾸어 줄 뿐만 아니라 요동(fluctuation)을 일으켜 상전이를 일으키게 되고 이것이 저차원의 효과를 크게 한다. 이렇게 결함은 보통, 원래 결함이 없을 때의 전이 온도보다 높은 온도 부근에서 저온 상으로 안정화된다. 예를 들면, 결함이 도입된 Si(100)2×1 표면의 경우, 상온에서도 dimer의 buckling이 일어나고 [7], 결함이 도입된 Sn/Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  표면이 상온에서도 저온 3×3 상으로 국소적으로 변하는 경우가 그것이다 [8]. 최근에 In/Si(111)-1ML의 경우에도 이와 같은 경우가 발생하였다. In 금속선이 상온 4×1 표면구조로부터 100K 이하에서는 절연체의 4×2 또는 8×2 구조(우리는 이것을 간단히 저온-4×2라 부르겠다.) 상전이 현상을 보이는데, 상온에서 Na이 흡착된 경우에도 국소적으로 흡착 Na 원자 근처에서 저온-4×2의 현상을 보인다고 보고되어졌다 [9]. 이러한 국소적인 저온-4×2 구조 형성의 원인으로 파이어스 불안정성에 의한 전하밀도파(charge

\* [전자우편] glee@inha.ac.kr

density wave, CDW) 현상이 제안되었다. 이러한 견해와 다른 실험 및 이론계산 결과 역시 발표되었는데 [10, 11], 이는 저온-4×2 상이 단지 전하밀도파와 무관하게 전자궤도 혼성에 의한 원자 재배열을 통해서 에너지가 낮아진 상태이고 상온 4×1 상은 고온에서의 동적 요동에 기인한다고 보는 견해이다.

최근, 우리는 Si(111)4×1-In 표면에 존재하는 서로 다른 여러 종류의 결합에 의하여 4×1 chain 방향으로 부분적으로 주기가 두 배가 되는 ×2 구조 형태를 보인다는 것을 상온 STM 하에서 관찰한 바 있다 [12]. 본 연구에서는 그러한 여러 결합 중의 하나인 수소원자의 흡착구조와 그 흡착에 따른 구조 변화를 STM을 이용하여 자세히 고찰하였다.

## II. 실험방법

STM 실험은  $1.2 \times 10^{-10}$  Torr 이하의 기본 압력을 가지는 극 초고진공 챔버에서 시행되었다. Si(111)4×1-In 표면의 준비과정으로는, 깨끗한 Si(111) 표면을 준비한 후, 표면을 400°C 정도로 유지한 후, 그 위에 In을 증착시켜서 만든다. 이때, In의 증착량에 따라 서로 다른 여러 상이 형성되는데, 4×1-In 상의 경우, 1 ML의 증착량에 의해서 만들어진다 [13]. 이렇게 만들어진 표면은 일차적으로 LEED를 이용하여 잘 정렬된 4×1 구조임을 확인하였다. 이 표면 위에서의 수소에 의한 결합구조는 깨끗한 표면을 STM으로 관찰하던 중에 그 존재를 확인하거나, 의도적으로 청결한 표면에서 얻어지거나, 수소 기체를 챔버에 주입, 표면에 흡착시켜 얻어졌다. 기체 흡착은 챔버에 주입된 분자상태의 기체를 이온-게이지 필라멘트를 이용하여 원자 상태로 깨뜨려주어(cracking) 이루어진다. 이 보고서에서 보고된 모든 STM 영상 및 LEED는 모두 상온에서 측정하여 얻어진 것이다.

## III. 결과 및 고찰

그림 1(a), (b)는 Si(111)4×1-In 표면에서 각각 한 방향성과 세 방향성을 가지는 In 선을 보여주는 STM 이미지이며, 1(a)의 inset 그림은 원자

분해능의 STM 이미지이다. 그림 1(c), (d)는 각각의 방향성에 해당하는 LEED 이미지이다. LEED 이미지에서 4×1의 주기성을 확실하게 관찰할 수 있으며, 그림 1(a), (c) 에서와 같이 한 방향의 In 선을 만들기 위해서는 In을 Si(111) 표면에 올리는 동안 샘플 표면의 온도를 높게 유지하거나, 4×1 구조를 만든 다음 후열처리(post-annealing)를 시행하였다.

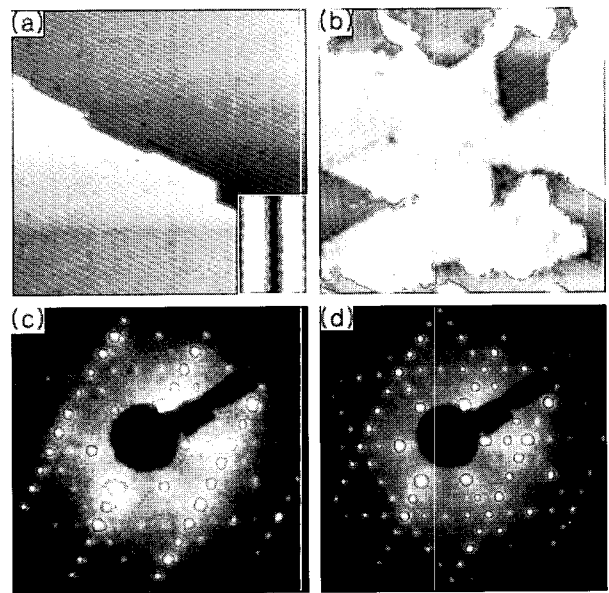


그림 1. (a),(b) 한 방향 및 세 방향의 In선을 형성한 4×1 표면을 보여주는 STM 이미지. (a)의 inset): 원자분해능 4×1-In STM 이미지. (c),(d) 각각의 LEED 사진.

그림 2는 서로 다른 H atom의 증착량에 따른 STM 이미지이다. 그림 2(a)는 H<sub>2</sub> 분자를 H 원자로 분해시키는 과정을 없애기 위해 이온-게이지를 끈 후, 충분한 양의 수소 기체를 챔버에 넣은 후, 4×1 표면을 찍은 STM 이미지이다. 보이는 것과 같이 H<sub>2</sub> 분자 상태로는 흡착이 일어나지 않고 청결한 표면을 유지하고 있는 것을 알 수 있었다. 그림 3(b)-(d)는 이온-게이지를 켜고 각각 0.1L, 0.5L, 1L의 수소 기체를 챔버에 넣은 다음 찍은 4×1 표면의 STM 이미지들이다. H 원자의 양에 따라 밝은 점들이 늘어나는 것을 관찰할 수 있다. 특이하게도 이렇게 수소의 양에 따라 흡착된 수소들이 In double row의 특정방향(그림 3에서의 아랫줄)에 선택적으로 흡착됨을 보여준다. 흡착된 수소의 양에 따른 방향 선택성을 표 1

에 나타내었다. 이것은 흡착량과는 거의 무관하며, 평균적으로 1:7.1의 비율을 가진다.

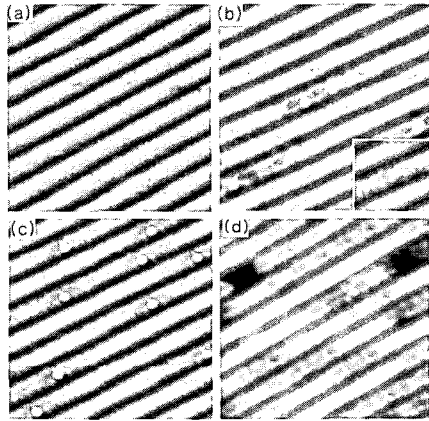


그림 2. (a) 이온-게이지를 끈 후, 챔버에 충분한 양의 수소 기체를 넣은 후의 STM 이미지, (b)-(d) 이온-게이지를 켜고 챔버에 수소 기체를 각각 0.1L, 0.5L, 1L 넣은 후 상온에서 얻은 STM 이미지.

표 1. 수소 흡착량에 따른 흡착된 방향 선택성

넣어준 수소의 양(L)	비율 (윗줄에 흡착된 수 : 아랫줄에 흡착된 수)
0.1L	1:7.2
0.5L	1:7.5
1L	1:6.6

그림 2(b)의 원자분해능 STM 이미지에서 보듯이 H 원자가 흡착되는 위치는 4×1-In 원자구조 상에서 두 개의 In zigzag subchain의 바깥쪽 In 원자의 바로 위 또는 그 In 원자와 옆의 Si 열의 Si 원자 사이에 위치함을 의미한다 (STM 이미지에서 가장 밝게 보이는 것이 H 원자이다). 표면에서의 4×1-In chain의 좌우 대칭성에도 불구하고 서로 다른 여러 흡착량에 거의 무관하게 H 원자가 두 줄의 zigzag subchain 중의 특정 한 쪽에만 선택적으로 흡착되는 경향성은 수소원자의 흡착에 표면 밑의 Si 원자구조의 비대칭성이 영향을 미침을 보여주는 것이다.

그림 2에서 보듯이, 표면에 흡착된 수소원자는 흡착위치 주위의 국소적 변형 뿐만 아니라 chain 방향으로 멀리 떨어진 곳에도 영향을 미쳐서 STM 이미지에 원래 chain 구조의 주기보다 큰 주기의

modulation이 나타나게 한다. 그림 3은 이러한 수소원자의 흡착에 의해서 유도된 modulation이 여러 가지 인가(bias) 전압에 대하여 어떻게 변화하는 지를 보여주는 STM 영상이다. STM 이미지에서 하나의 수소원자 부근으로 일차원적인 ×2의 섭동을 보여주고 있으며 그에 수직되는 방향으로의 ×1 부분에는 영향을 미치지 않는 것이 보인다. ×2 섭동이 일어나지 않은 깨끗한 표면부분에서의 STM 영상의 인가전압 의존 특성은 기존에 연구되어진 결과와 같다 [13]. 수소에 의한 결합 부근에서는, 특히, 낮은 인가전압에서 두 배 (×2) 주기의 물결모양의 구조가 확실하게 보이고, 인가전압을 증가함에 따라 (+)(-)모두의 경우에 물결모양의 구조가 약해진다. H 원자 흡착 위치로부터 멀어질수록 ×2 주기의 물결모양구조의 세기는 감소하는데 이는 filled state ( $V_s < 0$ ) 경우보다 empty state ( $V_s > 0$ ) 경우가 더욱 빠르게 감소한다. 이러한 결과는 STM 이미지에서 보이는 ×2 주기의 물결모양구조가 원자배열의 변화로부터 비롯되기보다는 전자섭동, 특히 페르미레벨( $E_F$ ) 근처의 에너지를 가지는 전자구조의 섭동에서 비롯됨을 의미한다.

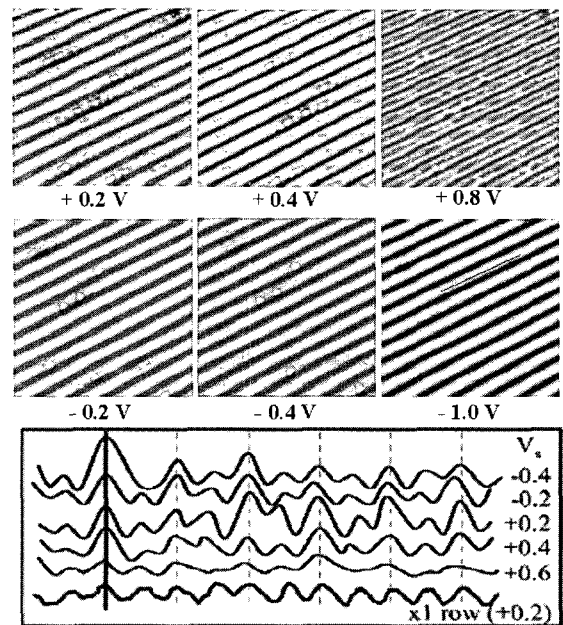


그림 3 (위, 중간) H 흡착이 샘플 전압에 의존하는 STM 이미지(밝은부분). (아래) H 흡착된 chain의 ×2 modulation을 보여주는 라인 프로파일의 샘플 인가전압 의존성. ×1 라인은 비교하기 위해 보여줌.

수소 결함이 도입된 Si(111)-4×1-In 표면의 STM 이미지에서 보이는 물결모양은 다수 금속표면에서 보고된 electron-screening 현상에 의한 영상과 매우 비슷하다 [14]. 금속성 Si(111)-4×1 표면은 페르미레벨을 지나는 세 개의 surface state 밴드를 가지는데 그중에 한 밴드의 Fermi wave vector  $k_F$  가  $\sim G_0/2$  ( $G_0$ 는  $\times 1$  방향의  $k$  구역경계)의 값을 갖는다 [3]. electron-screening의 경우에 형성되는 파장은 관측된  $\times 2$  물결모양의 주기와 대략적으로 같으나, 이는 에너지, 즉 인가전압에 의존하여 관측되는 파장이 변하는 것으로 알려져 있다. 그림 3으로부터 관측된 바에 의하면, 수소흡착에 의해 유도된 물결모양구조의 세기가 인가전압에 의존하는 것과는 달리, 그 측정된 주기는 인가전압에 의존하지 않고 모두  $\times 2$  주기로 일정하다. 인가전압과 무관한 전자섭동 주기는 electron standing wave의 경우와는 모순인데, 이는 간단한 plane wave의 간섭에 의한 파동 외에 다른 것들을 고려할 필요성을 보여준다. 다른 고려사항은 electron screening 외에 격자반응이 포함되어야 할 것이다. 만약 격자반응이 중요하다면, 결함이 도입된 물결모양구조는 명백한 저온- $4\times 2$  상태로 될 가능성이 있다. 저온- $4\times 2$  상태는 SXR드 실험에서  $4\times 1$  구조가 심하게 왜곡되어진 것으로 보고되었다 [11]. 또한 전자분광 데이터와 STM 영상의 유사성을 근거로 Na 흡착은 저온- $4\times 2$  상을 국소적으로 만듦이 보고되었다 [9]. 이 때, 저온- $4\times 2$ 와 상온의 Na이 도입된  $\times 2$ 의 경우에 있어서 전자분광 데이터는 밴드 갭 또는 페르미레벨에서의 전자상태밀도(Density of States, DOS)  $N(E_F)$ 의 확실한 감소를 보여주었다 [3, 9]. 그러나 우리의 경우는 다음에서 보듯이 이와는 전혀 다르다.

그림 4는 0 V 부근에서의 국소 전압-전류 (I-V) 특성을 보여주는 것으로,  $4\times 1$  chain 위에서와 H 흡착으로 유도된  $\times 2$  chain 위에서 각각 얻어진 I-V 특성을 비교한 것이다. H 흡착으로 유도된  $\times 2$  구조는 H가 흡착되기 전의  $4\times 1$  chain의 구조와 거의 동일한 I-V 특성을 가진다. 이는 Na 흡착의 경우와 달리,  $\times 2$  구조에서 갭이 전혀 열리지 않고, 페르미레벨에서의 DOS도 거의 변화하지 않음을 보여 준다. 따라서 본 연구에서 수소흡착에 의해 유도된  $\times 2$  물결모양구조는 저온- $4\times 2$  구조, 그리고 Na 원자 흡착에 의해 유도되는  $\times 2$  구조와는 틀린 것이 확실시 된다.

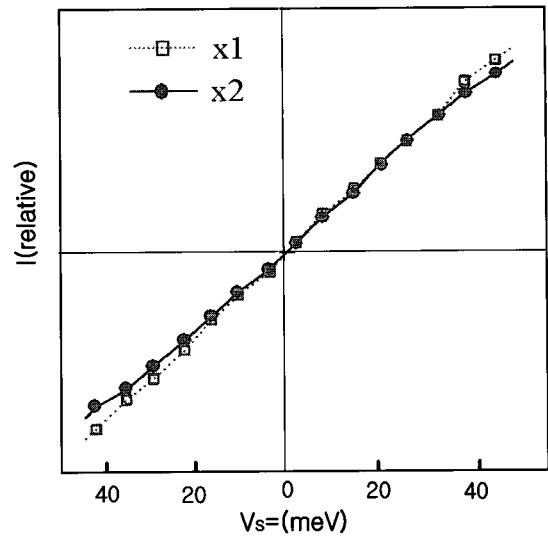


그림 4. H 흡착된 표면의 STM 이미지에서  $\times 1$ 과  $\times 2$  지점에서의 국소 전류-전압 (I-V) 특성.

많은 표면의 경우에서 온도에 의한 구조 상전이 일어나는 것을 볼 수 있는데, 높은 온도에서의 대칭성이 낮은 온도에서 깨져 국부적으로 안정화 되는데, 이러한 상전이는 결함들에 의해 영향을 받는다. 대부분의 경우에, 상전이 온도 이상의 온도에서 결함에 의해 저온의 상이 유도된다. 이러한 예는 Si(100) 위에서의 비대칭성 결함, Sn/Ge(111) 위의 vacancy와 Ge-결함의 경우 그리고 Na이 흡착된 In/Si(111)- $4\times 1$  구조 등에서 볼 수 있다. 우리가 발견한 경우는 이러한 예와는 대조적으로 수소원자의 흡착과 같은 결함에 의해 국부적으로 형성되는 새로운 상이 저온상과 일치하지 않는 예를 보여준다. 따라서 우리의 발견과 과거의 연구되어진 것들을 비교, 종합하면  $4\times 2$  구조로서 저온- $4\times 2$ 와 defect에 의해 안정된  $4\times 2$ 의 두 종류의 서로 다른 구조가 존재한다는 것을 의미한다. 이것은 특이한 경우의 발견으로서 이 시스템이 생각했던 것보다 훨씬 복잡한 것을 나타낸다.

#### IV. 결 론

상온 Si(111) $4\times 1$ -In 표면 위에 수소원자가 흡착되었을 때의 흡착구조와 그 영향을 조사하였다. STM 이미지에서 수소원자는  $4\times 1$ -In chain의 한 쪽 줄에 있는 두 개의 연속된 밝은 부분 사이에

위치하여 In zigzag chain 구조의 바깥쪽 In 원자 위에 혹은 In 원자와 Si 원자 사이에 흡착됨을 보여준다. 이 H 원자는 두 줄의 zigzag subchain 중의 한 쪽에만 선택적으로 흡착되는 경향성을 보이며 이는 수소원자의 흡착에 표면 밑의 구조가 영향을 미침을 시사한다. 흡착된 수소원자는 또한 chain 방향으로 멀리 떨어진 곳에도 영향을 미쳐서 일차원 줄(row)의 구조 주기가 두 배인 modulation이 STM 이미지에 나타나게 한다. 이러한 수소흡착에 의해 유도되는 ×2 modulation은 여전히 금속성을 보이며 기존에 보고된 Na 원자 흡착에 의해 유도되는 상과 다름을 확인하였다. 이는 1 ML의 In 원자 흡착에 의해 생성된 In/Si(111)-4×1 표면 시스템에 에너지가 비슷한, 그러나 구조가 다른 여러 상태가 존재하며 외래원자의 흡착과 같은 섭동에 의해 그 상태가 쉽게 변할 수 있다는 것을 보여준다. 상온에서 서로 다른 결합, 즉 Na 원자 흡착과 H 원자 흡착에 의해 왜 서로 다른 상태로 안정화 되는지는 현재 알려져 있지 않으며, 이러한 차이는 앞으로의 연구에서 밝혀져야 할 것이다.

## 감사의 글

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

## 참고 문헌

- [1] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Clarendon, Oxford, 1964).
- [2] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, 2nd ed. (Taylor and Francis, New York, 1990).
- [3] H. W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C. M. Lee, S. D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4898 (1999).
- [4] K. Swamy, A. Menzel, R. Beer, and E. Bertel, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1299 (2001).
- [5] H. H. Weitering, X. Shi, P. D. Johnson, J. Chen, N. J. DiNardo, and K. Kempa, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1331 (1997).
- [6] D. R. Nelson, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Eds. C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic, London, 1983), Vol. **7**, p. 1.
- [7] R. J. Hamers and U. K. Kohler, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2854 (1989).
- [8] H. H. Weitering, J. M. Carpinelli, A. V. Melechko, J. Zhang, M. Bartkowiak, and E. W. Plummer, *Science* **285**, 2107 (1999); A. V. Melechko, J. Braun, H. H. Weitering, and E. W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 999 (1999).
- [9] S. S. Lee, J. R. Ahn, N. D. Kim, J. H. Min, C. G. Hwang, J. W. Chung, H. W. Yeom, S. V. Ryjkov, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 196401 (2002).
- [10] C. Kumpf, O. Bunk, J. H. Zeysing, Y. Su, M. Nielsen, R. L. Johnson, R. Feidenhans'l, and K. Bechgaard, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4916 (2000).
- [11] J.-H. Cho, D.-H. Oh, K. S. Kim, and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **64**, 235302 (2001).
- [12] G. Lee, S.-Y. Yu, H. Kim, J.-Y. Koo, *Phys. Rev. B* **67**, 035327 (2003).
- [13] G. Lee, S.-Y. Yu, H. Kim, J.-Y. Koo, H.-I. Lee, and D. W. Moon, *Phys. Rev. B* **70**, 121304R (2004).
- [14] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature (London)* **363**, 524 (1993); Y. Hasegawa, and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1071 (1993); P. T. Sprunger, L. Petersen, E. W. Plummer, E. Lægsgaard, and F. Besenbacher, *Science* **275**, 1764 (1997).

## Adsorption of H Atoms on the Si(111)4×1-In Surface

Sang-Yong Yu<sup>1</sup> and Geunseop Lee<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>*Department of Physics, Chungnam National University, Daejeon 305-600*

<sup>2</sup>*Department of Physics, Inha University, Incheon 402-751*

(Received January 11, 2006)

Using scanning tunneling microscopy (STM) measurements, we studied the adsorption of hydrogen on the Si(111)4×1-In surface at room temperature. The H atom features are found to be located between the two protrusions in one side of the 4×1 chain. The adsorbed H preferentially occupies one of the two zigzag In subchains, suggesting that the adsorption of H is influenced by the subsurface structure. The adsorbed H atom induces not only a localized distortion but also perturbs the distant region and results in a period-doubling modulations in the STM images. This H-induced perturbation differs from the Na-induced perturbation on the same surface.

Keywords : Si(111), In, 4×1, Hydrogen adsorption, Scanning tunneling microscopy, Electronic perturbation

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