Density Functional Theory를 이용한 Si (001) 표면 위의 In 나노선 성장 연구

김대현 · 김대희 · 서화일* · 김영철†

한국기술교육대학교, 신소재공학과, *정보기술공학부

Indium Nanowire Growth on Si (001) Surface Using Density Functional Theory

Dae-Hyun Kim, Dae-Hee Kim, Hwa-Il Seo* and Yeong-Cheol Kim†

Department of Materials Engineering, *School of Information Technology, Korea University of Technology and Education, Chonan 330-708, Korea

(2008년 11월 21일 접수 : 2009년 1월 6일 최종수정 : 2009년 2월 17일 채택)

Abstract Density functional theory was utilized to investigate the growth of an indium nanowire on a Si (001) buckled surface. A site between the edge of two Si dimers is most favorable when the first In atom is adsorbed on the surface at an adsorption energy level of 2.26 eV. The energy barriers for migration from other sites to the most favorable site are low. When the second In atom is adsorbed next to the first In atom to form an In dimer perpendicular to the Si dimer row, the adsorption energy is the highest among all adsorption sites. The third In atom prefers either of the sites next to the In dimer along the In dimer direction. The fourth In atom exhibited the same tendency showed by the second atom. The second and fourth In adsorption energy levels are higher than the first and third levels as the In atoms consume the third valence electron by forming In dimers. Therefore, the In nanowire grows perpendicular to the Si dimer row on the Si (001) surface, as it satisfies the bonding of the three valence electrons of the In atoms.

Key words Indium nanowire, Si (001) surface, DFT calculation, adsorption energy.

1. 서 론

재료의 일차원적인 성장에 관한 연구와 이 특성을 이용한 기술은 최근 많은 관심을 받고 있다. 특히, 원자 수 개의 크기를 가지는 소자에 관한 연구는 최근 나노 과학 기술의 핵심으로 주목을 받고 있다.^{1,2)} 현재 시각 공정을 통해 제작할 수 있는 소자의 폭은 최소 수십 nm 정도이지만, Si 표면에 금속의 자발적인 반응을 이용하면 폭 10 nm 이하의 나노선을 성장시킬 수 있다. 이렇게 성장된 금속 나노선은 다이오드, 트랜지스터 등과 이들을 조합한 기본 논리연산회로, SRAM, DRAM 등에 구현될 수 있다.³⁾

주사 탐침 현미경 (Scanning tunneling microscopy, STM)과 분광학 (spectroscopy, STS) 기술은 고체 표면의 원자 배열과 구조를 이해하는데 중요한 정보를 줄 수 있다. 많은 STM 연구에서 Al, Ga, In과 같은 3족 원소가 흡착된 Si 표면은 이들 금속들이 일차원적인 성장으

로 나노선을 이루는 현상을 관찰할 수 있다. 3족 원소의 나노클러스터와 나노선의 형성은 미래 디바이스에 응용 가능성이 크고, Si 표면에 이런 금속의 거동에 대한 연구는 그 원소가 에픽택시 중에 도펀트로 사용될 때 III-V족 반도체가 실리콘 기판에서 성장하는 메커니즘을 이해하는데 유용하다.^{4,7)}

Ahn 등은 In 원자가 흡착되어 재구성된 Si (553)-Au 표면을 저 에너지 전자 회절 (low energy electron diffraction, LEED)과 STM을 이용하여 연구한 결과 In 원자가 균일한 열을 형성하면서 성장한다는 것을 밝혔다.⁷⁾ Evans와 Nogami은 STM 연구를 통해 In과 Ga 원자가 Si (001) 표면에서 Si dimer와 평행하게 긴 원자 열을 형성하는 것을 보였다.⁸⁾ Brocks 등은 *ab-initio* 계산을 통해서, Al의 Si (001) 표면에서의 일차원적인 성장을 보고하였다. 이 연구에서는 흡착된 Al 열의 국부 상태 밀도(LDOS)를 계산하여 STM 사진과 비교하여, 열의 끝 부분에 증가된 LDOS가 선호 흡착 자리를 생성하여 일차원적인 성장이 가능하다고 하였다.⁹⁾

본 연구에서는 저온에서 dimer를 형성하며 재구성된 Si (001) 표면에 3족 원소인 In 원자의 안정한 위치를 예

†Corresponding author
E-Mail : yckim@kut.ac.kr (Y. C. Kim)

너지 관점에서 계산하여, In 원자가 Si (001) 표면에서 일차원적으로 성장하는 메커니즘을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구는 Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP) 코드로 구현된 first-principles generalized gradient approximation (GGA)을 이용하여 수행되었다.¹⁰⁻¹⁴⁾ 사용된 포텐셜 (potential)은 projector-augmented wave (PAW)이며, 전자의 바닥 상태를 계산하기 위하여 residual minimization method direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)가 사용되었다.¹⁵⁻¹⁶⁾ 사용된 cutoff energy는 500 eV이고, k-points mesh는 Monk-horst pack이며, 계산 시간을 줄이기 위하여 선행 계산을 통해 추세를 확인하여 $2 \times 2 \times 1$ 크기를 사용하였다. Smearing 방법은 Gaussian 법이 사용되었으며, 0.05 eV의 smearing factor가 사용되었다. 에너지 장벽 (energy barrier) 계산은 nudged elastic band (NEB) tool을 이용하였다. 사용된 cutoff energy와 k-points mesh 값은 계산 시간과 계산 값의 정확도를 적절히 조절한 최적화된 값이다.

두 개의 Si dimer를 가지는 2×2 크기의 Si (001) 표면을 Fig. 1 (a)와 같이 한 축으로 4배만큼 확장시킨 8×2 크기의 기판이 본 연구에 사용되었다. 한 개의 In 원자를 Si 기판 표면 위의 여러 자리에 흡착시키는 계산을 하여, 에너지적으로 가장 안정한 흡착 자리를 찾았다. 그 흡착 자리 주위의 다른 자리에 In 원자가 흡착되었을 때, 그 흡착 에너지 값을 이용하여 에너지적으로 안정한 In 원자 배열 자리를 계산하고, 그 결과로부터 Si (001) 표면에서의 In 나노선 성장 기구를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 (b)는 Si (001) 표면 위에 한 개의 In 원자가 흡착되어 있는 상태를 보여준다. Si (001) 표면에는 총 6개의 흡착될 수 있는 자리가 있다. Si 원자의 buckling 상태에 따라 ⑥ 자리는 up-buckled Si dimer 사이의 자리이고, ④ 자리는 down-buckled Si dimer 사이의 자리이므로 서로 다른 자리이다. Table 1은 각 자리에 In 원자를 흡착시켰을 때의 흡착 에너지, ④ 자리로 이동하기 위한 에너지 장벽과 그에 따른 에너지 이득을 나타낸다. 흡착 에너지의 계산은 다음 식에 의해 계산되었다

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{Si}} + E_{\text{In}}) - (E_{\text{In/Si}})$$

위 식에서 E_{ads} 는 흡착 에너지, E_{Si} 와 E_{In} 는 Si 기판과 In 원자를 각각 계산했을 때의 에너지 그리고 $E_{\text{In/Si}}$ 는 Si 표면에 In을 흡착시킨 후 계산한 에너지이다. 세 개의 ④

Fig. 1. (a) Reconstructed Si (001)-(2 × 1) surface by forming dimers, and (b) top view. Arrows indicate some up and down buckled Si atoms.

Table 1. Adsorption energies of the first indium atom at various sites, energy barriers for migration of In to I site and energy benefits for the migration.

	Adsorption Energy (eV)	Energy barrier for migration of In to I site (eV)	Energy benefit (eV)
④	2.26	-	-
⑥	1.91	0.00	0.35
③	2.11	0.00	0.15
⑤	2.18	0.23	0.08
②	2.08	0.08	0.18
①	1.86	0.00	0.40

자리에 In 원자가 흡착되었을 때 흡착 에너지는 모두 동일하게 2.26 eV로 가장 큰 값을 가져서 가장 안정한 자리임을 알 수 있다. Down-buckled Si dimer 사이인 ④ 자리가 두 번째로 안정하였고, up-buckled Si dimer 사이인 ① 자리에서는 가장 불안정하였다. ④, ① 자리와 달리 두 개의 ⑥ 자리는 Si 원자의 buckling 상태에 영향을 받지 않고 동일한 흡착 에너지를 가졌다. 이는 ⑥ 자리가 동일한 주변 구조를 가지고 있기 때문이다. 다른 5개의 자리에서 가장 안정한 자리인 ④ 자리로 In 원자가 이동하기 위한 에너지 장벽을 살펴보면, down-buckled Si dimer 사이인 ④ 자리에서 ④ 자리로 이동하는데 0.23 eV가 필요하였고, 나머지 네 개의 자리에서 ④ 자리로 이동하기 위해 필요한 에너지는 거의 없다는 것을 알 수 있다. ④ 자리에서 ④ 자리로 이동하기 위한 에너지 장벽이 비교적 높지만, 이동 시에 에너지 이득이 있기 때문에 실온 이상에서 충분한 열 에너지가 공급되면

로 이동할 것이라고 판단된다.

Fig. 2는 두 번째, 세 번째 그리고 네 번째 In 원자가 놓일 때 가장 큰 흡착 에너지를 가지는 구조를 나타내고, Table 2는 각 자리에 따른 흡착 에너지를 나타낸다. 첫 번째 In 원자가 ① 자리에 흡착된 후, 두 번째 In 원자가 흡착될 때 가장 안정한 자리는 Fig. 2(a)와 같이 ② 자리이다. 이 때의 흡착 에너지는 3.21 eV로 가장 크고, 주위에 다른 자리들의 흡착 에너지도 첫 번째 In 원자의 흡착 에너지인 2.26 eV보다 컸다. ② 자리에 흡착된 두 번째 In 원자는 첫 번째 In 원자와 dimer를 이루어

Fig. 2. The most favorable location of indium atoms. (a) two indium atoms, (b) three indium atoms, and (c) four indium atoms.

Table 2. Adsorption energies of the second, third and fourth indium atoms at various sites.

	Adsorption energy (eV)		
	Second atom (①-)	Third atom (①-②-)	Forth atom (①-②-③-)
②	3.21	-	-
③	2.24	2.73	-
④	-	2.29	3.25
⑤	-	-	2.22
⑥	-	2.52	2.23
⑦	2.77	1.78	2.12
⑧	2.36	1.78	1.89
⑨	2.68	2.52	-
⑩	2.81	2.73	2.63

전자들을 공유하며 안정한 구조를 이루기 때문에 가장 안정한 상태가 되는 것으로 판단된다. Dimer 열을 한 칸 건너 뛴 ③ 자리에서는 첫 번째 In 원자의 흡착 에너지와 비슷한 값을 가졌으므로 첫 번째 In 원자의 영향을 거의 받지 않는다는 것을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 세 번째 In 원자가 흡착될 때 가장 안정한 구조이다. 첫 번째와 두 번째 In 원자가 ① 자리와 ② 자리에 흡착되었을 때 주위에 ③과 ⑩, ⑥와 ⑨, 그리고 ⑦과 ⑧ 자리는 각각 대칭을 이루어 동일한 자리가 된다. 흡착된 두 개의 In 원자와 인접한 ⑦와 ⑧ 자리는 가장 낮은 흡착 에너지를 가져 금지 영역을 형성하였고 이것은 Albao 등이 소개한 실험 결과와 잘 일치한다.¹⁷⁾ ⑦과 ⑧ 자리에서는 In 원자와 결합을 형성할 두 개의 Si 원자 중 한 개가 이미 흡착된 인접 In 원자와 결합을 하고 있기 때문에 결합 수가 2에서 1로 줄어들어 에너지적으로 불안정한 자리가 되는 것으로 판단된다. 본 연구에서는 제한된 크기의 Si (001) 표면을 사용하였기 때문에 금지 영역이 확연하게 나타나는 경향이 있으나 Si (001) 표면의 크기를 확장하더라도 같은 결과를 얻을 것이라고 예측된다. 반면 ③과 ⑩과 같이 흡착된 In 원자와 열을 이룰 때 가장 안정한 구조를 가졌다. 이것으로 처음 흡착된 두 개의 In 원자를 중심으로 다음 In 원자는 양 옆으로 열을 이루면서 임의의 위치(③ 또는 ⑩)에 흡착된다는 것을 알 수 있다. 세 번째 In 원자가 ③의 자리에 흡착하였을 때, 네 번째 In 원자의 가장 안정한 위치는 Fig. 2(c)와 같이 세 번째 흡착된 In 원자 옆 자리인 ④ 자리이다. 그 다음 흡착될 원자는 앞선 세 번째와 네 번째 In 원자와 같은 경향을 나타낼 것이라고 예측할 수 있고, 이것으로 In 원자의 열은 한 방향으로 성장하지 않고 같은 확률로 열의 양쪽 끝 방향으로 성장한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3(a)는 In 원자의 흡착 순서에 따른 흡착 에너지의 변화와 세 번째 In 원자와 네 번째 In 원자가 흡착되었을 때의 전자 분포를 나타낸다. 기관의 평면과 측면 전자 분포는 visualization for electronic and structural analysis (VESTA)를 이용하여 분석한 결과이며, isosurface level은 $0.02 \alpha_0^{-3}$ 이다 (α_0 : Bohr radius).¹⁸⁾ 처음 In 원자는 상대적으로 흡착 에너지가 낮았고, 두 번째와 네 번째가 높았다. 짝수 번째에 흡착되는 In 원자의 흡착 에너지는 상대적으로 높고, 홀수 번째에 흡착되는 In 원자의 흡착 에너지는 상대적으로 낮을 것이라는 것을 예측할 수 있다. 이는 첫 번째 In 원자는 Si (001) 표면에서 3개의 원자가전자 중에 2개만이 결합을 이루기 때문에 불안정한 상태이고, 짝수 번째 In 원자는 홀수 번째 In 원자와 dimer를 이루어 모든 원자가전자가 결합을 이루기 때문에 더 높은 흡착 에너지를 갖는다는 것을 알 수 있다. Fig. 3(b)는 세 번째 In 원자와 네 번째 In 원자가

Fig. 3. (a) Adsorption energies as a function of the number of In atoms and electron density distributions for three and four In nanowires with an isosurface level of $0.02 \alpha_0^{-3}$, and (b) electron density line profiles for three and four In nanowires (α_0 : Bohr radius).

흡착되었을 때, 첫 번째 In 원자부터 마지막 In 원자까지의 전자 밀도를 나타낸다. Fig. 3(a)의 평면과 측면 전자 분포에 표시한 직선을 따라 나타낸 전자 밀도이다. 각 최소 점들은 In 원자의 중심을 나타내어 상대적으로 음수 값을 갖는다. 첫 번째 In 원자부터 세 번째 In 원자까지의 전자 밀도를 보면 두 번째 In 원자와 세 번째 In 원자 사이에는 약 $0.020 \alpha_0^{-3}$ 만큼의 전자를 공유하는 것을 볼 수 있다. 첫 번째 In 원자보다 세 번째 In 원자의 흡착 에너지가 약간 높은 이유는 세 번째 In 원자는 인접 In 원자와 약간의 전자를 공유하여 결합 수를 증가시키기 때문인 것으로 판단된다. 이 상태에서 네 번째 In 원자가 흡착되면 세 번째 In 원자는 두 번째 In 원자와의 전자 공유를 끊고 네 번째 In 원자와 약 $0.032 \alpha_0^{-3}$ 만큼의 더 많은 전자 공유를 하여 모든 원자가 전자를 결합에 사용하여 높은 흡착 에너지를 갖는다는 것을 알 수 있다. 따라서 Si (001) 표면에 흡착되는 In 원자는 이상의 흡착 과정을 반복하면서 Si dimer 열과 수직인 일차원 나노선을 형성하며 성장한다고 이해할 수 있다.

4. 결 론

Si (001) 표면에서 In 원자가 일차원 나노선 성장을 이루는 과정을 에너지 관점에서 설명하기 위하여 DFT 계산을 수행하였다. 첫 번째 In 원자는 평행한 두 Si dimer 중앙의 한 쪽 끝에 흡착될 때 가장 안정하였고, 다른 위치에 흡착되더라도 에너지 장벽이 낮기 때문에 열적 활성화에 의하여 가장 안정한 자리로 이동할 것이라고 판단된다. 두 번째 In 원자는 첫 번째 In 원자와 dimer를 이루며 Si dimer 열과 수직인 방향으로 흡착될

때 가장 안정하였고, 세 번째 In 원자는 처음 두 In 원자와 열을 이루며 흡착될 때 가장 안정하였다. 네 번째 In 원자는 첫 번째와 두 번째 In 원자와 같이 세 번째 In 원자와 dimer를 이룰 때 가장 안정하였다. In 원자의 3개 원자가 전자가 모두 결합에 사용되는 짝수 번째 In 원자가 흡착될 때의 흡착 에너지가 홀수 번째 In 원자가 흡착될 때의 흡착 에너지보다 컸다. 이것으로 Si (001) 표면에 In 원자가 흡착될 때에는 첫 In 원자가 흡착된 자리에서 Si dimer 열의 수직 방향인 양쪽 끝으로 열을 이루면서 In 나노선이 성장한다는 것을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. P. Kluth, Q.-T. Zhao, S. Winnerl, S. Lenk and S. Mantl, Appl. Phys. Lett., **79**, 824 (2001).
2. J. Nogami, B. Z. Liu, M. V. Katkov, C. Ohbuchi and N. O. Birge, Phys. Rev. B, **63**, 233305 (2001).
3. G. Y. Tseng and C. Ellenbogen, Science, **294**, 1293 (2001).
4. P. Kocan, L. Jurczyszyn, P. Sobotik and I. Ost'adal, Phys. Rev. B, **77**, 113301 (2008).
5. J. Nogami, A. A. Baski and C. F. Quate, Phys. Rev. B, **44**, 1415 (1991).
6. Z. C. Dong, D. Fujita and H. Nejoh, Phys. Rev. B, **63**, 115402 (2001).
7. J. R. Ahn, P. G. Kang, J. H. Byun and H. W. Yeom, Phys. Rev. B, **77**, 035401 (2008).
8. M. M. R. Evans and J. Nogami, Phys. Rev. B, **59**, 7644 (1999).
9. G. Brocks, P. J. Kelly and R. Car, Phys. Rev. Lett., **70**, 2786 (1993).
10. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B, **47**, 558 (1993).
11. G. Kresse and J. Furthüller, Comput. Mat. Sci., **6**, 15 (1996).

12. G. Kresse and J. Furthüller, Phys. Rev. B, **54**, 11169 (1996).
13. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999).
14. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **41**, R7892 (1990).
15. D. M. Wood and A. Zunger, J. Phys. A, **18**, 1343 (1985).
16. P. Pulay, Chem. Phys. Lett., **73**, 393 (1980).
17. M. A. Albao, M. M. R. Evans, J. Nogami, D. Zorn, M. S. Gordon and J. W. Evans, Phys. Rev. B, **72**, 035426 (2005).
18. K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., **41**, 653 (2008).