

Si(001)에 흡착되는 NO에 대한 제일원리 분자동역학 연구

정석민

전북대학교 물리학과
(논문접수일 : 2005년 2월 17일)

First-principles molecular dynamics study of NO adsorption on Si(001)

Sukmin Jeong

Department of Physics, Chonbuk National University, Jeonju 561-756
(Received February 17, 2005)

요 약

제일원리 분자동역학 방법을 이용하여 Si(001) 표면에 NO 분자 흡착을 연구하였다. NO 분자가 Si(001)의 dimer 축과 나란히 흡착될 경우에 50 K에서도 분해가 일어났다. 이를 에너지 장벽으로 환산해 보면 0.006 eV로서 거의 무시해도 좋을 정도이다. 만일 NO 분자가 표면에 수직으로 들어오면 이웃에 있는 dimer에 걸쳐서 분해가 일어났다. 이 경우는 에너지 장벽은 0.08 eV 정도였으며 여전히 낮은 수준이다. 분해가 된 산소분자는 dimer와 기관 사이의 backbond로 파고들어서 (에너지 장벽 0.007 eV) 안정된 구조를 만들었다. 또 dimer에 나란히 흡착된 분자 상태의 경우는 $N \equiv Si_3$ 를 만들기도 하는데 속전자준위분광학(core level spectroscopy) 실험 결과와 일치한다.

주제어 : 분자흡착, 산화질소, 분자동역학, 에너지 장벽, 실리콘 산질화막

Abstract

NO adsorption can be used in synthesizing oxynitride thin films which have potential application in nanodevices. However, it is very difficult to understand the oxynitridation process since too many factors are involved in it. In this paper, we present our first-principles molecular dynamics calculation of the NO molecule adsorption on the Si(001) surface as the initial stage of the oxynitridation process. The previous first-principles calculation has argued the NO molecule is dissociated with a very small activation barrier, 0.07 eV, which actually corresponds to 1.60 eV considering thermodynamics. This is in clear contrast to the observation that NO is dissociated at temperatures as low as 20 K. From extensive searches of NO on the Si(001) surface, we have found the new dissociation processes that have the much lower activation energies, less than 0.01 eV. We also present the dissociation and penetration processes with the corresponding activation energies and discuss their experimental implications.

Key Words : Molecular adsorption, nitric oxide, molecular dynamics, energy barrier, silicon oxynitride film

1. 서 론

최근 고성능 저전력 집적회로의 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 그런데 소자의 극소형화에 따르는 구조적 한계의 하나는 MOS(metal-oxide-silicon) 소자에서 실리콘 산화막의 두께가 작아진다는 것이다. 이 경우 나타나는 중대한 문제로는 누설전류(leakage current)의 증가와 [1,2] 게이트에 도핑된 불순물(대개 붕소임)의 절연막 투과이다. 이와 같은 구조적인 문제를 극복할 대안으로 거론되고 있고 실제로 사용되고 있는 것이 실리콘 산질화막(silicon oxynitride)이다 [3-6].

실리콘 산질화막을 얻는 쉬운 방법 중의 하나가 Si 표면에 산화질소(NO)를 흡착시켜 열처리를 하는 것이다. 그러나 이 과정은 아주 복잡하기 때문에, 비교적 간단한 NO분자 하나를 Si(001)표면에 흡착시켜서 산질화 과정을 초기 단계부터 이해할 필요가 있다. 그리고 NO 분자의 실리콘 흡착은 분자 흡착 현상으로서도 많은 관심을 끌어 왔다 [7-14]. Avouris 등이 분광학을 이용하여 90 K의 저온에서도 NO가 분해된다는 보고를 한 후에 [7], 많은 연구자들이 이를 확인하였다. 특히 Carbone 등은 20 K에서도 산화질소의 분해를 가전자분광학으로 보았다 [10]. 그 뒤 Kim 등의 실험에 의하면, 150 K에서 NO를 흡착하면 분해가 일어나는데, 질소의 결합수를 살펴보면 주로 $N\equiv Si_3$ 가 많이 보이고 $N=Si_2$ 도 같이 나타난다는 것이다 [12]. 그런 후에 가열하면 $N=Si_2$ 가 없어지고 $N\equiv Si_3$ 만 살아남는다고 한다. 그러나 1989년의 Auger 전자 분광학에서는 300 K에서 주로 분자상태가 보인다고 하였다 [8]. 반면 이론 연구는 별로 성공적이지 못하다. 최근에 Kato 등이 슈도퍼텐셜을 이용한 제일원리 계산으로 NO가 분해되는 과정을 구하였는데 확산장벽을 해석하는 데서 문제가 있었다 [14]. 어떤 화학 반응에서 에너지 장벽은 초기 상태의 에너지와 전이 상태(transition state)의 에너지 차이임에도 그들은 전이 상태의 에너지를 분자가 독립적으로 있는 상태의 에너지에 대하여 구함으로써 분해 에너지 장벽을 0.07 eV로 주장하였다 (실제는 1.60 eV 여야 하는데 이 경우 상온에서 분해가 거의 일어나지 않음). 이보다 2년 전의 계산에서는 분자 동역학방

법을 시도하였으나 단위세포가 작고 상당히 제한적인 연구만 수행되었을 뿐이다 [13]. 따라서 NO흡착에 대하여 이론적으로 재조사할 필요가 있고, 분해가 일어난다면 그에 따른 에너지 장벽을 계산해 보는 것이 바람직할 것이다.

이 논문에서는 제일원리 분자동역학(MD) 방법을 이용하여 Si(001) 표면에 NO 분자 흡착을 연구하였다. NO 분자가 Si(001)의 dimer 축과 나란히 흡착될 경우에 50 K에서도 0.44 ps 만에 분해가 일어났다. 이를 에너지 장벽으로 환산해 보면 0.006 eV로서 거의 무시해도 좋을 정도이다. 만일 NO 분자가 표면에 수직으로 들어오면 이웃에 있는 dimer에 걸쳐서 분해가 일어났다. 이 경우는 에너지 장벽은 0.08 eV 정도였으며 여전히 낮은 수준이다. 분해가 된 산소분자는 dimer와 기판 사이의 back-bond로 파고들어서 (에너지 장벽 0.007 eV) 안정된 구조를 만들었다. 또 dimer에 나란히 흡착된 분자 상태의 경우는 $N\equiv Si_3$ 를 만들기도 하였다.

2. 계산방법

VASP코드를 이용하여 표면구조, 분자동역학을 계산하였다 [15,16]. 이 코드에서는 원자와 전자간 상호작용은 ultrasoft pseudopotential [17]로 전자와 전자간 상호작용은 일반기울기 근사(generalized gradient approximation: GGA [18])로 근사하였다. 표면은 supercell을 써서 모사하였는데 Si 원자 층 8개와 두께가 16 Å인 진공으로 이루어져 있다. 표면에 나란한 방향으로 c(4×4) 주기의 단위세포를 사용하였다. 기저로 사용한 평면파의 최대운동에너지(cutoff 에너지)는 20 Ry이고 k공간 적분을 위하여 Gamma점만 사용하였다. NO 분자는 스핀분극이 일어나지만 표면에 흡착되면 스핀상태가 없어지므로 스핀을 고려하지 않았다. 계산에 사용한 cutoff 에너지를 30 Ry로 늘리거나 k-point를 4개로 늘려도 뒤에 나오는 구조 간의 상대적인 에너지는 거의 변하지 않았다. 이온 간에 적용되는 Newton 방정식을 풀기 위해서는 Verlet 알고리즘 [19]을 사용하였고 방정식을 풀기 위한 시간 간격은 1~2 fs로 하였다.

3. 결과 및 고찰

분자동역학(MD) 계산도중에 나타나는 여러 가지 구조를 그림 1에 나타내었다. A는 NO 분자가 Si dimer와 나란히 결합하는 것이다. 분자흡착의 모양을 띠고는 있지만 질소와 산소간의 거리는 1.40 Å으로서 기체상태의 1.17 Å에 비해 20%나 늘어났다. B에서는 질소가 dimer의 두 Si 원자와 결합을 하고 있고 따라서 질소의 결합손은 세 개가 된다. C에서는 질소와 산소가 분해되어 있고 깨어진 dimer 결합을 질소가 연결하고 있고 떨어진 산소는 dimer Si 원자 중 하나와 결합하고 있다. D는 질소가 표면 속으로 들어간 경우에 해당되며 질소와 산소의 결합손은 각각 세 개와 두 개이다. E는 산소가 dimer Si 아래 backbond를 파고들어간 형상이다. 이들 A, B, C, D의 에너지는 E를 0으로 할 때 각각 3.98, 4.16, 1.44, 0.34 eV이다 (NO가 흡착되기 전 분자 상태를 기준으로 하면 A, B, C, D, E의 에너지는 각각 -2.04, -1.85, -4.58, -5.66, -6.01 eV가 된다). 이는 Kato 등의 A와 B의 에너지 3.08 eV와 3.09 eV와는 차이가 있으나 전체적인 에너지 순서는 변화가 없다. 이 에너지 차이는 두 계산에서 사용한 GGA의 종류와 supercell의 차이로 인한 것으로 추정된다.

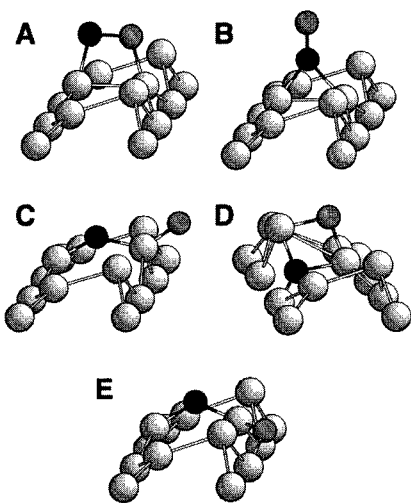


그림 1. Si(001) 위에 NO가 흡착될 경우 생기는 구조. 흰 공은 Si, 검은 공은 N, 회색 공은 O 원자를 나타낸다. 자세한 것은 본문 참조.

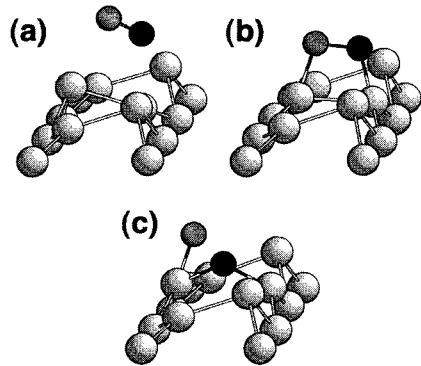


그림 2. 50 K에서 NO 분자가 Si dimer에 나란히 흡착될 때 구조 변화. (a) 0 ps, (b) 0.17 ps, (c) 0.44 ps 후의 구조. 흰 공은 Si, 검은 공은 N, 회색 공은 O 원자를 나타낸다.

다음은 NO 분자를 Si dimer와 나란히 3 Å만큼 위에 두고 MD 계산을 시작하였다 (그림 2(a)). 계의 온도는 50 K이고 이온의 운동방정식을 풀기 위한 시간 간격은 2 fs로 하였다. 이 계산에 대한 총에너지, 퍼텐셜에너지와 온도를 그림 3에 나타내었다. 총에너지는 계의 퍼텐셜에너지 (특정한 구조에 대한 전자구조 계산을 할 때 얻는 에너지), 이온의 운동에너지 (계의 온도에 따라 결정됨), 온도조절기 (thermostat)의 운동에너지와 퍼텐셜에너지의 합으로서 MD 계산을 하는 동안 일정하게 유지된다. 실제로 그림 3에서 보면 4 ps 동안 거의 일정하게 유

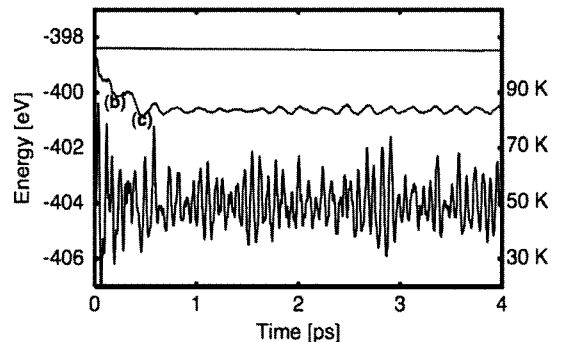


그림 3. 50 K에서 NO 분자가 흡착될 때 총에너지 (맨 위), 이온의 퍼텐셜에너지 (가운데), 계의 온도 (아래)의 시간에 따른 변화. 온도의 눈금은 그래프의 오른쪽에 있다. 그림 2의 (b)와 (c) 구조는 가운데 곡선의 (b)와 (c)로 표시 되어 있는데 0.17, 0.44 ps에 해당한다.

지됨을 알 수 있다. 분자가 dimer 위에 내려오자마자 (퍼텐셜)에너지가 감소하기 시작하고 0.17 ps 후에는 그림 2(b)구조가 된다. 이 구조는 그림 1의 A와 거의 같은 구조로서 분자상태가 유지되는 분자 전구체(precursor)라고 할 수 있다. 그리고 0.44 ps 후에는 NO가 분해되어 N은 dimer 사이로 들어가고 산소는 왼쪽에 있는 dimer Si 원자와 결합한다. 여기서 질소와 산소간의 거리는 1.50 Å이다. 이는 그림 1의 C와 유사한 구조이다 [20]. 온도가 50 K임에도 의외로 빨리 NO분자가 분해되었다. 그 이후에는 그림 2(c)구조가 3 ps 이상 유지가 되었다. 분해가 일어날 경우 에너지장벽은 $\nu = 1/\Delta t = \nu_0 e^{-E_b/kT}$ 와 같은 관계에 있는데 ν 는 진동수, 즉 사건이 일어난 시간 Δt 의 역수이고 ν_0 는 Si 격자진동에 의한 prefactor, k 는 Boltzmann 상수, E_b 는 에너지 장벽이다. 이 식을 다시 정리하면 에너지 장벽은 $E_b = kT \ln(\nu_0 \Delta t)$ 가 된다. ν_0 는 정확히 알 수 없기 때문에 Si 결정의 광학 포논모드의 진동수 15 THz를 사용하였다 [21]. 실제로 이 값은 로그 안에 들어 있기 때문에 에너지 장벽에 큰 영향을 주지는 않는다. 그림 2(a)에서 (b)까지는 에너지 장벽없이 진행될 것이다. (b)에서 (c)까지 소요된 시간은 0.27 ps이므로 이 값을 이용하여 에너지 장벽을 계산하여 보면 0.006 eV로서 극히 미미한 값이 된다. 따라서 NO 분자가 Si dimer와 나란히 들어 올 경우 에너지 장벽 없이 분해됨을 의미한다.

다음은 NO 분자가 표면에 수직으로 내려 올 때 (그림 4(a))의 변화를 살펴보았다. NO 분자의 표면

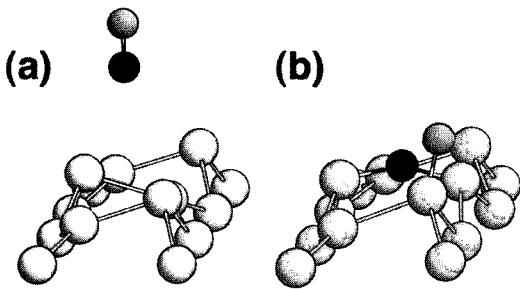


그림 4. 300 K에서 NO 분자가 Si dimer에 수직으로 흡착될 때 구조 변화. (a) 0 ps, (b) 1.50 ps 후의 구조. 흰 공은 Si, 검은 공은 N, 회색 공은 O원자를 나타낸다.

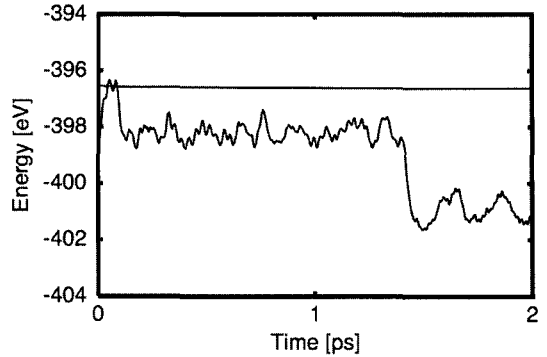


그림 5. 300 K에서 NO 분자가 흡착될 때 총에너지(맨 위), 이온의 퍼텐셜에너지(아래)의 시간에 따른 변화

에 나란한 방향의 무게중심은 dimer 축에서 1 Å가량 떨어지게 하였다. 온도는 300 K이고 시간간격은 1 fs이다. 그림 5에서 보듯이 계산이 시작된 직후 0.1 ps 동안 에너지가 증가한 것은 그림 2~3과는 달리 NO 분자를 아래 방향으로 초기 속도를 주었기 때문에 그에 대한 반발 때문으로 추정된다. 0.17 ps 후에 에너지가 국소적으로 최소가 되는데 이때 구조는 그림 1의 B 구조와 같다. 이 구조가 1 ps 이상 유지되다가 1.5 ps되면 다시 에너지가 급격히 떨어지는데 이때의 구조가 그림 4(b)에 나타나 있다. 이 구조를 보면 질소와 산소의 분해가 일어나는데 NO 분자가 dimer 축과 나란할 때와는 달리 옆에 있는 dimer 간에 분해가 일어났다. 즉 질소는 바로 아래에 있는 dimer를 깨고 들어가고 산소는 근처에 있는 dimer Si와 결합을 한다. 이 경우에 에너지 장벽을 구해 보면 0.08 eV인데 앞에서와 마찬가지로 매우 작다. 이는 주로 분해가 한 dimer 상에서 일어난다고 보고한 Carbone의 논문과는 차이가 있지만 이 논문에서는 20 K와 같은 극저온에서 수행되었기 때문인 것 같다. 본 계산에서는 300 K라는 비교적 고온에서 실행했기 때문에 이 현상이 일어났을 것이다.

지금까지는 NO 분자의 분해에 관해서 조사해보았다. 이번에는 계산 도중에 만들어진 구조를 초기 구조로 하여 MD 계산을 하여 보았다. 이는 Kato 등의 논문에 나타나는 각각의 세부 과정을 검증하기 위해서이고 또한 전체 과정을 한꺼번에 계산하면 조금만 큰 에너지 장벽에도 시간이 너무 많

이 걸리기 때문이다. NO가 분해된 C구조에서 시작하면 50 K에서 0.37 ps만에 E 구조로 변화하는 것을 볼 수 있다. 이를 에너지 장벽으로 환산해 보면 0.007 eV로서 아주 낮음을 알 수 있다. 앞의 그림 2~3과 달리 C에서 E로 쉽게 변화하는 것은 질소와 멀어진 산소가 backbond와 쉽게 결합할 수 있기 때문이다. 반면에 그림 2(c)에서는 표면 아래로 내려가기 전에 Si-O 결합이 회전을 해야 하기 때문에 그림 3에서 보듯이 비교적 오래 지속된다 [20]. 이상과 같이 NO 분해, O의 backbond 결합과 같은 기본적인 반응은 에너지 장벽이 0.01 eV보다 아주 낮기 때문에 표면에서 쉽게 일어남을 알 수 있다. 즉 50 K와 같은 극저온에서도 쉽게 일어날 수 있다. 이는 A에서 E까지 1.60 eV로 계산된 Kato 등의 결과와는 아주 다르다 [14]. 이들의 계산에 오류가 있었을 가능성이 큰 것으로 생각된다.

또한 A를 초기구조로 하여 MD를 실행해 보면 300 K에서 1.3 ps만에 D구조로 바뀔을 관찰할 수 있었다 [22]. 이 과정의 에너지 장벽은 0.1 eV 가량이다. D 구조는 다른 구조와는 달리 $N\equiv Si_3$ 가 포함되어 있다 [12]. 이를 150 K에서 MD 계산을 하면 상당히 오랫동안 (8 ps) 구조의 변화를 볼 수가 없었다. 이 과정은 다른 과정과는 달리 비교적 에너지 장벽이 높고 비교적 높은 온도를 필요로 함을 알 수 있다. $N\equiv Si_3$ 형성은 실험에서는 주로 보이지만 계산에서는 구조가 복잡하여 구현하기가 쉽지 않았으나, 본 계산에서는 $N\equiv Si_3$ 가 만들어지는 과정을 추적함으로써 3가 질소 상태가 비교적 쉽게 만들어짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

제일원리 분자동역학 방법을 이용하여 산화질소(NO) 분자가 Si(001) 표면에 흡착되는 과정을 모사하였다. NO 분자가 표면의 Si dimer와 나란하게 들어 때 온도가 50 K에서도 질소와 산소로 분해되었다. 이 경우 에너지 장벽은 0.006 eV로서 무시할 정도로 작는데 이는 실험과 잘 일치한다. 그리고 NO 분자가 표면에 수직으로 흡착될 때는 NO 분자가 두 dimer에 걸쳐서 분해가 되었다. 분해된 질소와 산소는 비교적 작은 에너지 장벽으로 표면

아래나 backbond로 이동해 들어갔다. 이는 이전 계산에서 볼 수 없었던 $N\equiv Si_3$ 의 형성에 대한 중요한 이론적 근거를 제공해 주었다.

감사의 글

저자에게 많은 도움을 주고 토론에 응해 주신 표준과학연구원의 이인호 박사에게 감사드립니다. 이 연구는 학술진흥재단의 연구비(과제번호: R05-2004-000-10728-0) 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] P. Olivo, T. N. Nguyen, and B. Ricco, IEEE Trans. Electron Devices **35**, 2259 (1988).
- [2] E. Rosenbaum and L. F. Register, IEEE Trans. Electron Devices **44**, 317 (1997).
- [3] H. Fukuda, T. Arakawa, and S. Ohno, Electron. Lett. **26**, 1505 (1990).
- [4] H. Fukuda and S. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 87 (1995).
- [5] H. Hwang, W. Ting, B. Maiti, D.-L. Kwong, and J. Lee, Appl. Phys. Lett. **57**, 1010 (1990).
- [6] S. Jeong and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **86**, 3574 (2001).
- [7] Ph. Avouris, F. Bozso, and R. J. Hamers, J. Vac. Sci. Technol. **5**, 1387 (1987).
- [8] A. G. B. M. Sasse and A. van Silfhout, Phys. Rev. B **40**, 1773 (1989).
- [9] G. Rangelov, J. Stober, B. Eisenhut, and Th. Fauster, Phys. Rev. B **44**, 1954 (1991).
- [10] M. Carbone, K. Bobrov, G. Comtet, G. Dujardin, and L. Hellner, Surf. Sci. **467**, 49 (2000).
- [11] Y. D. Chung, J. W. Kim, C. N. Whang, and H. W. Yeom, Phys. Rev. B **65**, 155310 (2002).
- [12] Y. K. Kim, J. R. Ahn, W. H. Choi, H. S. Lee, and H. W. Yeom, Phys. Rev. B **68**, 075323 (2003).
- [13] A. A. Korkin, A. Demkov, N. Tanpipat, and

- J. Andzelm, J. Chem. Phys. **113**, 8237 (2000).
- [14] K. Kato, Y. Nakasaki, and T. Uda, Phys. Rev. B **66**, 075308 (2002).
- [15] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 588 (1993).
- [16] G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [17] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [18] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids '91*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Academie Verlag, Berlin, 1991).
- [19] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [20] 그림 1의 C구조와 그림 2의 (c)구조는 구조상 미묘한 차이가 있는데 C구조에서는 Si-O 간의 결합이 질소와 멀어지는 방향이고 (c)구조에서는 질소와 가까운 방향이다.
- [21] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer Verlag, Berlin, 1991).
- [22] 그림 2의 (b) → (c)로 가지 않는 이유는 온도가 다르기 때문이다. 그림 2의 경우는 50 K이고 이 경우는 300 K이다. 여러 과정이 일어나는 에너지 장벽이 크지 않기 때문에 기판의 온도에 따라서 일어나는 현상이 다를 수 있다.