

DFT를 이용한 β -FeSi₂/Si (001) 에피택셜 계면 연구

황규철 · 김대희 · 오현철 · 임지혜 · 김영철[†]

[†]한국기술교육대학교 신소재공학과

Structural study of epitaxial β -FeSi₂ on Si (001) substrate by using density functional theory (DFT)

Kyu Cheol Hwang, Dae Hee Kim, Hyun Chul Oh, Ji Hye Rim and Yeong Cheol Kim[†]

[†]Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

An epitaxial β -FeSi₂ structure on Si (001) substrate was calculated by using density functional theory (DFT). Unit cell of orthorhombic β -FeSi₂ and $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ Si supercell were calculated to find the energetically favorable structures first. The x - and y -direction axes of β -FeSi₂ were changed into y - and z -direction axes to match its structure with that of Si, to minimize the lattice mismatch between β -FeSi₂ and Si. Distance between the Si (001) surface and the β -FeSi₂ surface was varied to find an optimum distance between them, resulting in 0.825 Å.

Key Words : β -FeSi₂, orthorhombic structure, interface, DFT, VASP

1. 서 론

Si 기판 위에 성장된 반도체 silicide 물질은 gallium arsenide(GaAs)와 indium phosphorous(InP) 화합물 반도체 물질보다 공정이 단순하고 shallow junction이 가능한 특성이 있다. Silicide 물질 중에서 β -FeSi₂ 는 최근 많은 연구가 진행되고 있으며, photoelectronic devices 등의 응용성을 갖고 있다[1,2]. 또한 제 2 세대 반도체 물질로서 GaAs와 InP의 구성 원소에 비해 자연 중에 존재 비율이 높은 원소인 Fe 과 Si로 이루어져 있고, 자원 수명이 길며 인체에 무해하여 제 3 세대 반도체로 알려져 있다. β -FeSi₂ 는 0.85~0.87 eV의 밴드갭을 갖고 있으며, 이에 의해서 1.5 μ m 대의 파장이 구현될 수 있기 때문에 실리콘 광섬유의 저손실 영역인 1.3~1.6 μ m 대의 파장과도 잘 맞는다. β -FeSi₂ 는 Si의 격자상수와 오차가 매우 작기 때문에 발광 소자나 흡광 소자의 집적 가능한 장점도 가지고 있다[3-6].

FeSi₂는 크게 α -FeSi₂와 β -FeSi₂로 구분된다. α -FeSi₂

는 tetragonal 구조($a = 2.684$ Å, $c = 5.128$ Å, P4/*mmm*)로 Fe 원자 2 개와 Si 원자 4 개로 형성된 비교적 간단한 구조를 이루고 있지만, β -FeSi₂ 는 orthorhombic 구조($a = 9.863$ Å, $b = 7.791$ Å, $c = 7.833$ Å, *Cmca*)로 Fe 와 Si 원자가 각각 16 개와 32 개로 형성된 복잡한 구조를 이루고 있다[7]. α -FeSi₂ 는 금속성을 띠기 때문에 반도체로 사용할 수 없고, β -FeSi₂ 만이 반도체로 사용된다[8].

β -FeSi₂에 관한 연구가 많이 보고되고 있지만 β -FeSi₂와 Si 기판 사이의 계면에 관한 연구는 아직 보고 되지 않았다. 본 연구는 density functional theory(DFT) 법을 이용하여 β -FeSi₂와 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ Si(001) 기판과의 에피택셜(epitaxial) 계면에 관한 것이다.

2. 계산 방법

본 연구는 Vienna *ab-initio* Simulation Package(VASP) code로 구성된 first-principle general gradient approximation(GGA)을 이용하여 수행되었다. 전자와 이온간의 potential은 projector augmented wave(PAW) potential이며, 전자 바닥상태를 계산하기 위해 residual minimization

[†]E-mail : yckim@kut.ac.kr

scheme – direct inversion in the iterative subspace(RMM-DIIS)를 사용하였다[9-14]. 사용한 cutoff energy는 500 eV 이고, k-point mesh 는 Monk-horst pack이며 $4 \times 4 \times 4$ 크기를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 cutoff 에너지와 k-point mesh는 격자상수와 에너지가 잘 수렴하는 값으로 결정되었다.

우선 β -FeSi₂ 단위셀과 $2 \times 2 \times 2$ 구조에서 $\langle 110 \rangle$ 으로 변형된 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ Si(001)의 최적화된 격자상수를 계산하였다. β -FeSi₂의 격자상수를 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ Si의 격자상수와 맞추기 위해 y 축과 z 축을 x 축과 y 축으로 변형하였다. β -FeSi₂와 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ Si (001)이 에피택시 접합을 형성하기 위하여 β -FeSi₂의 격자상수 a 와 b 를 축소시켰다. 계산 결과를 바탕으로 β -FeSi₂와 Si를 에피택시 접합을 하여 두 물질 사이의 계면을 계산하고, 두 계면 사이의 거리와 원자들의 거동을 확인하였다.

3. 결 과

Fig. 1은 β -FeSi₂의 orthorhombic 구조이다. β -FeSi₂

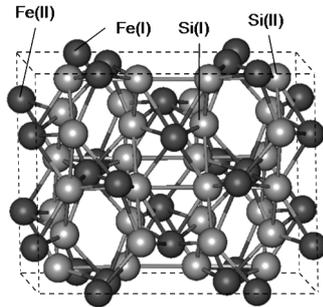


Fig. 1. Unitcell structure of orthorhombic β -FeSi₂ (001). The black (red in color) spheres are iron atoms and gray spheres are silicon atoms.

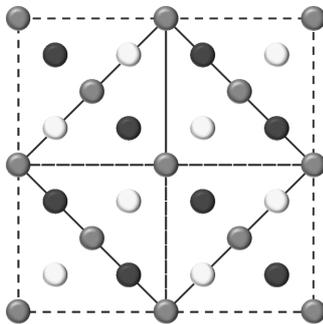


Fig. 2. Planar view of Si $2 \times 2 \times 2$ (001). Dark gray (gray in color) spheres are terminated atoms, black (blue in color) and light gray (yellow in color) spheres tetrahedral site atoms.

안에는 Fe, Si 원자가 각각 두 가지 site를 이루고 있다. 한 원자가 두 가지 형태를 갖는 이유는 주변의 원자를 당기는 형태가 다르기 때문이다[15,16]. $2 \times 2 \times 2$ Si (001)과 β -FeSi₂과의 에피택시 접합을 위하여 격자상수를 동일하게 해야 한다. $2 \times 2 \times 2$ Si(001) 초격자구조에서 각각의 단위셀에 해당하는 부분의 대각선을 연결하여 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ Si(100) 구조로 변형하였다(Fig. 2).

Table 1은 β -FeSi₂와 Si의 격자 상수에 대한 문헌값과 본 연구에서 계산한 값을 보여준다. β -FeSi₂의 격자상수 a는 0.005% 증가하였고, b 와 c는 각각 0.002%, 0.001% 감소하였다. Si은 a 와 c 모두 0.007% 감소하였는데, 이는 VASP 코드에서의 계산이 절대온도인 0 K에서 이루어지기 때문이다. β -FeSi₂의 y 와 z축을 x 와 y 축으로 놓고 계산을 하여 거의 같은 에너지를 얻을 수 있었다.

Table 1. Lattice parameters and energies of β -FeSi₂ and Si from literature and calculation. The energy per unit means molecule for β -FeSi₂ and atom for Si.

Material	Si		β -FeSi ₂		
Cell	$\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$		Unit cell		
Structure	FCC		Orthorhombic		
	a	c	a	b	c
Literature (Å)*	7.679	10.860	9.863	7.791	7.833
Calculation (Å)	7.732	10.935	9.909	7.778	7.827
Difference (%)	0.007	0.007	0.005	-0.002	-0.001
Energy (eV)**	-5410		-20.339		

*[7]

**Energy per unit

Fig. 3(a)는 β -FeSi₂의 격자상수 a 와 b를 Si에 맞춰서 축소했을 때의 원자의 움직임을 보여준다. Fe 원자는 β -FeSi₂의 격자상수가 축소됨에 따라서 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ Si(100) 내부에 존재하는 Si 원자가 이루는 대각선 사이에 위치하게 된다. Fig. 3(b)는 β -FeSi₂의 y 와 z 축을 x 와 y 축으로 놓고 격자상수 a 와 b의 길이를 각각 0.76%, 1.69% 축소시키고, c의 길이를 변화시켰을 때 에너지 변화를 보여준다. β -FeSi₂는 c의 길이가 9.962 Å으로 약 0.53% 증가하였을 때 에너지 관점에서 가장 안정한 상태이며 Fe 원자 한 개와 Si 원자 두 개의 에너지는 -20.321 eV가 된다. 따라서 이 상태가 β -FeSi₂의 원자가 가장 안정한 상태임을 알 수 있었다.

Fig. 4(a)는 β -FeSi₂와 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ Si(100) 초격자구조가 접촉하여 계면을 형성하는 것을 나타낸다. β -

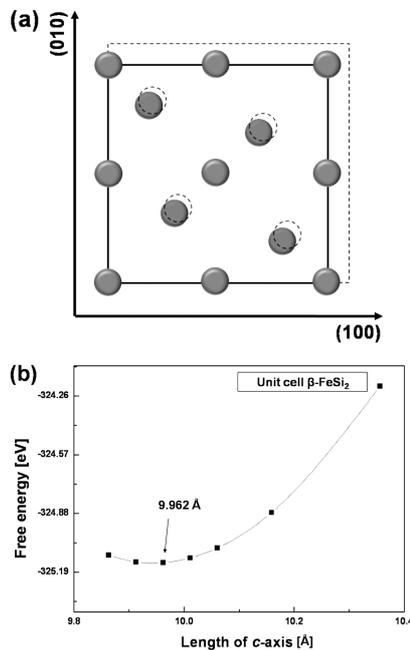


Fig. 3. (a) Planar view of the interface layer of β -FeSi₂/Si(001) and (b) total energy variation as a function of c-axis length in β -FeSi₂ structure.

FeSi₂의 격자상수 a 와 b 가 Si의 격자상수 a 와 b 보다 각각 0.006%, 0.012% 크다. (b)는 단위 셀 β -FeSi₂ 격자와 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ Si(001) 초격자구조의 접촉 계면 사이의 거리에 따른 에너지 변화를 보여준다. β -FeSi₂와 Si 사이의 거리가 0.825 Å일 때 에너지 관점에서 가장 안정한 상태를 갖는다. (c)는 β -FeSi₂/Si(001) 계면의 일부분을 확대한 그림으로서 β -FeSi₂와 Si 사이의 거리가 0.825 Å일 때 원자의 거동을 보여준다. 점선은 본래 원자의 위치이며 e, g 원자는 위로, f, h 원자는 밑으로 움직이는 것을 알 수 있었다. 그 밑에 있는 i, j 원자는 모두 위로 움직이는 것을 알 수 있었는데, Fe 원자의 영향을 받아 움직인 것으로 생각된다. 즉 Fe 원자는 Fe (II) site로서 Fe (II) site 주위에 배열되어 있는 Si 원자 배열 형태로 주위 Si원자들을 재배열하는 경향이 있어, Fe 원자 위에 있는 실리콘 a, b, c, d 원자와 더불어 Fe 원자 아래에 있는 실리콘 g, h, i, j 원자가 이동하였다. β -FeSi₂와 Si 이 이루는 계면 주위의 원자들의 재배열에 대한 연구결과는 추가로 투고될 예정이다.

4. 결 론

본 연구는 Si(001)면 위에 에피택셜 β -FeSi₂를 형성

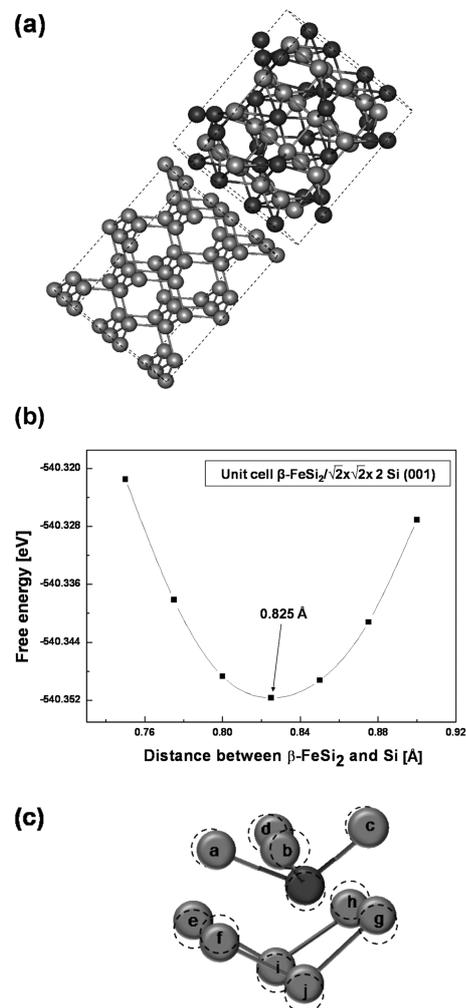


Fig. 4. (a) Superlattice structure of β -FeSi₂/Si(001), (b) total energy variation as a function of distance between β -FeSi₂ and Si, and (c) the perspective view of interface layer of β -FeSi₂/Si(001) along $\langle 100 \rangle$ direction. The dotted circles indicate initial position before calculation.

할 때 원자가 어떠한 거동을 보이는 지 알아보기 위해 DFT 법을 이용하여 고찰하였다. 우선 β -FeSi₂의 최적의 조건을 찾아보았고 그 조건으로 x, y 축을 y, z 축으로 바꾸어 가장 안정한 에너지를 갖는 c 길이를 찾아보았다. Si은 $2 \times 2 \times 2$ 구조에서 Si $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 구조를 만들었고, β -FeSi₂를 Si $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 구조 위에 올려 계면을 형성하였고, β -FeSi₂과 Si $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 의 거리가 0.825 Å일 때 가장 낮은 에너지 값을 가졌다. 계면에 위치하고 있는 Fe 원자 주위의 Si 원자들은 에

너지 최소화를 위해 Fe(II) 자리 주위에 있는 Si들의 배열 형태를 따라 재배열하였다.

참고문헌

1. Bost, M. C. and Mahan, J. E., "Optical properties of semiconducting iron disilicide thin films," J. Appl. Phys., Vol. 58, pp. 2696, (1985).
2. Arushanov, E., Bucher, E., Kloc, Ch., Kulikova, O., Kulyk, L., and Siminel, A., "Photoconductivity in n-type β -FeSi₂ single crystals," Phys. Rev., Vol. B52, pp. 20, (1995).
3. Dimitriadis, C. A., Werner, J. H., Logothetidis, S., Stutzmann, M., Weber, J., and Nesper, R., "Electronic properties of semiconducting FeSi₂ films," J. Appl. Phys., Vol. 68, pp. 1726, (1990).
4. Christensen, N. E., "Electronic structure of β -FeSi₂," Phys. Rev., Vol. B 42, pp. 7148, (1990).
5. Migas, D. B. and Miglio, L., "Band-gap modifications of β -FeSi₂ with lattice distortions corresponding to the epitaxial relationships on Si(111)," Phys. Rev., Vol. B 62, pp. 11063, (2000).
6. Yamaguchi, K. and Mizushima, K., "Luminescent FeSi₂ Crystal Structures Induced by Heteroepitaxial Stress on Si(111)," Phys. Rev. Lett., Vol. 86, pp. 6006, (2001).
7. Tsuji, T., Tomita, S., Nishiyama, K., Yoshida, N., Furukawa, Y., and Wakahara, A., "Formation of on Si (100) substrates by a handmade RF magnetron sputtering apparatus," 2007 Korea-Japan Joint Workshop, pp. 218-220.
8. Zhang, F. X. and Saxena, S., "Phase stability and thermal expansion property of FeSi₂," Scripta Materialia, Vol. 54, pp. 1375-1377, (2006).
9. Kresse, G. and Hafner, J., "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," Phys. Rev. B., Vol. 47, pp. 558 (1993); *ibid* Vol. 49, pp. 14251, (1994).
10. Kresse, G. and Furthmuller, J., "Efficiency of Ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," Comput. Mat. Sci., Vol. 6, pp. 15, (1996).
11. Kresse, G. and Furthmuller, J., "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," Phys. Rev. B., Vol. 54, pp. 11169, (1996).
12. Kresse, G. and Joubert, D., "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," Phys. Rev. B., Vol. 59, pp. 1758, (1999).
13. Wood, D. M. and Zunger, A., "A new method for diagonalising large matrices," J. Phys. A., Vol. 18, pp. 1343-1359, (1985).
14. Pulay, P., "Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration," Chem. Phys. Lett., Vol. 73(2), pp. 393-398, (1980).
15. Kondo, S., Hasaka, M., and Morimura, T., "The direct influence of Fe 3d orbitals on EFG of β -FeSi₂," Thin Solid Films, Vol. 515, pp. 8293-8296, (2007).
16. Pan, Z. J., Zhang, L. T., and Wu, J. S., "First-principles study of electronic and geometrical structures of semiconducting β -FeSi₂ with doping," Materials Science and Engineering B., Vol. 131, pp. 121-126, (2006).

접수일: 2008년 5월 23일, 1차 심사일: 2008년 6월 2일
2차 심사일: 2008년 6월 12일, 게재확정일: 2008년 6월 18일