

<연구논문>

Diamond (100) 및 (110) 표면구조와 표면에너지의 시뮬레이션

이 종 무

인하대학교 금속공학과
(1994년 6월 27일 접수)

Simulation of Diamond (100) and (110) Surface Structure and Surface Energy

Chong-Mu Lee

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751
(Received June 27, 1994)

요 약 - Tersoff 포텐셜을 사용한 에너지최소화(lattice statics) 테크닉에 의하여 컴퓨터 시뮬레이션함으로써 다이아몬드 (100)과 (110) 표면의 구조와 표면에너지를 구하였다. 다이아몬드 (100)면과 (110)면의 reconstruction pattern은 각각 (1×1)과 (2×1)이며, 표면에너지는 각각 6,671.3 erg/cm²와 4,032.0 erg/cm²인 것으로 계산되었다. (100)면의 surface reconstruction은 첫번째 원자층과 두번째 원자층간의 간격이 [100] 방향으로 수축되는 것으로 나타났다. 한편 (110)면의 surface reconstruction은 주로 첫번째 원자층에서의 원자들이 [001] 방향으로 dimerization하는 것과 첫번째 원자층과 두번째 원자층간의 간격이 [110] 방향으로 수축되는 것으로 나타났다. 그밖에 표면의 각 원자층의 stress 성분들이 구해졌으며, 그것들이 표면흡착에 미치는 효과 등이 토의되었다.

Abstract - The structure and energy of diamond (100) and (110) surfaces have been calculated by the computer simulation employing the lattice statics technique based on Tersoff potential. The simulation results suggest that the reconstruction patterns of (100) and (110) surfaces are (1×1) and (2×1) respectively and that the surface energies of the two surfaces are 6,671.3 and 4,032.0 erg/cm², respectively. According to the simulation results the surface reconstruction of the (100) surface mainly consists of the reduction of the interlayer spacing between the first and second atomic layers, while that of the (110) surface consists of the dimerization of atoms in the first atomic layer as well as the contraction of the interlayer spacing between the first and second atomic layers. Besides them the stress components of the first four atomic layers at the surface were obtained and their effects on the surface adsorption were discussed.

1. 서 론

다이아몬드(diamond)는 Si에 비해 에너지 밴드 갭이 훨씬 더 크고 전자의 mobility가 높아 고온, 고전압하에서도 작동할 수 있는 초고속 반도체 소자의 제조가 가능한 대단히 유망한 차세대 반도체 재료이다. 그러나 다이아몬드를 사용하여 반도체소자를 경제성있게 제조하기 위해서는 다이아몬드 박막을

다이아몬드가 아닌 다른 재료의 기판상에 성장시키는 에피성장(heteroepitaxial growth) 기술이 필요하다. 1980년 Derjaguin 등[1]이 CVD법에 의하여 다이아몬드가 아닌 다른 재료의 기판상에 다이아몬드박막을 성장시키는 연구결과를 발표한 이래로 다이아몬드 박막에 관한 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있는데, 실제로 다이아몬드를 반도체 재료로 사용하는 데 있어 가장 큰 기본적인 관심사중의 하

나는 다이아몬드 표면의 구조와 표면에너지이다. 소자제조 공정이 모두 반도체 재료의 표면에서 이루어지며, 그 표면의 구조와 에너지 상태가 소자의 전기적 특성에 결정적인 영향을 미치기 때문이다.

일반적으로 재료표면의 실제구조는 그 재료를 가상적으로 잘랐을 때의 표면(unreaxed surface) 구조와 다르다. 어떤 재료를 자르는 등의 방법으로 표면(relaxed rurface)을 생성시킬 때 표면부의 원자들이 표면에너지를 최소화하기 위하여 재배열(surface reconstruction)하게 되기 때문이다. 이러한 surface reconstruction 현상은 한 두 원자층에 걸쳐서만 나타나므로 이러한 현상을 실험적으로 관찰하는 것은 매우 어렵다. 다이아몬드 표면에 관한 연구는 주로 LEED에 의한 실험적인 방법[2-5]이나 abinitio calculation과 같은 이론적인 방법들[6-8]에 의하여 이루어져 가상적인 surface reconstruction model들이 발표된 바 있으나 아직 널리 받아들여지지 못하고 있다. 다이아몬드 (111)면의 구조에 관해서는 그나마 π -bonded molecule model, single chain model 등의 이론적인 model들이 더러 발표되었지만 (100)면이나 (110)면의 surface reconstruction 구조에 관해서는 본 저자가 아는 바로는 발표된 연구결과가 전무한 실정이다.

Diamond cubic 구조를 가진 다이아몬드나 Si에서 가장 중요한 결정학적 면은 원자밀도가 가장 높은 (111)면이라고 볼 수 있으나 (100)면이나 (110)면 역시 중요한 면들이다. Si의 경우 bipolar 회로의 제조시에는 (111) Si 웨이퍼가 주로 사용되지만, MOS 회로의 제조시에는 (100) Si 웨이퍼가 주로 사용되는 것과 마찬가지로 다이아몬드의 경우에도 (111)면외에 (100)면이 집적회로 제조에 많이 이용될 것으로 보이기 때문이다. 다이아몬드의 heteroepitaxy 성장을 위한 기판(substrate)으로 처음에는 c-BN[9], Ni[10], Cu[11] 등의 (111)면이 사용되었으나 넓은 지역에 걸쳐 단결정막의 성장이 여의치 않던 중 최근에 Si[12]나 β -SiC[13]의 (100)면상에 다이아몬드를 heteroepitaxy 성장시키는 연구가 큰 주목을 끌고 있다. Si는 BN, Ni, Cu 등에 비해 다이아몬드와의 lattice mismatch는 크지만, misfit dislocation들이 Si와 다이아몬드의 계면에서 coherency를 유지시켜 넓은 범위에 걸쳐 단결정 다이아몬드 박막의 성장이 가능할 것으로 보이고, 국부적으로는 성공한 예가

보고되고 있기 때문이다. (100)면의 기판상에 성장된 다이아몬드 에피층은 물론 (100) 결정방위를 갖게 되며, 집적회로는 (100) 다이아몬드 면상에서 제조될 것이다. 따라서 다이아몬드 (100)면에 대해서도 (111)면 못지 않게 표면에서의 원자배열, 표면에너지 등에 관한 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

본 저자는 수년 전 다이아몬드 (111) 표면구조와 표면에너지에 관한 컴퓨터 시뮬레이션 결과[14]를 발표한 데 이어 본 논문에서는 다이아몬드 (100) 및 (110)면의 표면구조와 표면에너지에 관한 시뮬레이션 결과를 보고하고자 한다. 시뮬레이션 방법으로는 일전과 마찬가지로 lattice statics 테크닉[15]을 사용하였으며, 원자들간의 결합에너지를 계산하는 데에는 Tersoff potential[16]을 사용하였다.

2. 포텐셜 에너지 함수 및 시뮬레이션 방법

본 연구에서 사용한 Tersoff potential은 다음과 같은 비교적 복잡한 식으로 나타내어진다.

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}, \quad (1a)$$

$$\begin{aligned} V_{ij} &= f_c(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})], \\ f_R(r) &= A \exp(-\lambda_1 r), \\ f_A(r) &= -B \exp(-\lambda_2 r), \end{aligned} \quad (1b)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r < R+D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left[\frac{\pi}{2}(r-R)/D\right], & R-D \leq r \leq R+D \\ 0, & r > R+D \end{cases} \quad (1c)$$

$$\begin{aligned} b_{ij} &= (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n}, \\ \zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3], \end{aligned} \quad (1d)$$

$$\begin{aligned} g(\theta) &= 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos\theta)^2], \\ a_{ij} &= (1 + a^n \eta_{ij}^n)^{-1/2n}, \\ \eta_{ij} &= \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \end{aligned} \quad (1e)$$

여기서 E는 계의 전체에너지, E_i 는 site i에 대한 site 에너지, v_{ij} 는 원자 i와 j간의 결합에너지, r_{ij} 는 그들간의 거리이며, A, B, λ_1 , 및 λ_2 는 모두 “양”의 값을 가진다. f_c 는 포텐셜을 제한하는 optional cutoff radius function을 나타내며 (1b)의 첫번째 식은 원

자간의 척력을, 두번째식은 인력을 나타낸다. 따라서 (1c)의 R 은 cutoff radius, D 는 세식이 적용되는 범위를 나타내는, 즉, cutoff radius를 보정해주는 상수이다. (1b)의 b_{ij} 는 원자 i 와 j 간의 결합강도를 나타내며 bond order 또는 local environment에 따라 결정되는 상수이다. (1d)의 β 는 effective coordination을 증가시킴에 따라 결합강도가 얼마나 빨리 감소하는가를 결정하는 상수이며, $g(\theta)$ 는 결합각에 대한 의존성을 나타내는 함수로, 여기서 θ_{ijk} 는 결합 ij 와 ik 사이의 결합각을 나타낸다. 요컨대 (1d)의 b_{ij} 와 (1e)의 a_{ij} 는 경쟁하는 결합들의 수와 강도, 그리고 그들간의 각의 cosine에 의하여 결정되는 상수이다. 이 potential에서 실제로 사용한 parameter값들은 Table 1에 보인 바와 같다. 본 연구에서 사용된 컴퓨터 시뮬레이션 테크닉의 상세한 내용은 참고문헌 14와 16을 참고하기 바란다.

3. 결과 및 검토

Fig. 1은 (100) 다이아몬드 표면의 side view이다. 이 그림에서 실선으로 나타낸 원들은 ideal한 (100) 다이아몬드 표면부의 원자들을 나타내며, 사각형은 단위정의 크기를 나타낸다. 여기서 "ideal"이란 relax시키지 않은 상태, 즉 다이아몬드 덩어리를 (100) 결정학적 면에 따라 자른 가상의 표면상태를 의미한다. 이 ideal한 (100) 다이아몬드 표면의 표면에너지는 컴퓨터 계산 결과 $7,572/4 \text{ erg/cm}^2$ 로 얻어졌

Table 1. Tersoff potential parameters for carbon systems

$A(\text{eV})$	1.3936E3
$B(\text{eV})$	3.4674E2
$\lambda_1(\text{\AA}^{-1})$	3.4879E0
$\lambda_2(\text{\AA}^{-1})$	2.2119E0
α	0.
β	1.5724E-7
n	7.2751E-1
c	3.8049E4
d	4.3484E0
h	-5.7058E-1
$\lambda_3(\text{\AA}^{-1})$	2.2119E0
$R(\text{\AA})$	1.95
$D(\text{\AA})$	0.15

다. Fig. 1에서 각 원 내부의 숫자는 각각 앞으로부터 뒷쪽으로 1, 2, 3, 및 4번째 층의 원자들을 나타낸다.

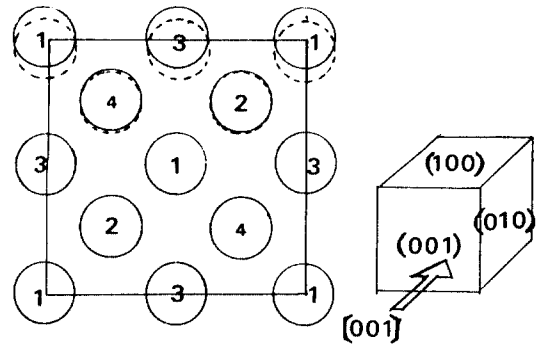


Fig. 1. Side view of diamond (100) surface: The large square is the view of a unit cell of the diamond cubic structure in the $[001]$ direction as shown in the small cube on the right hand side. The circles of the solid line and the dotted line represent the atoms of the ideal surface and those of the reconstructed surface, respectively. The number in each circle indicates the number of the atomic layer it belongs to.

한편, 점선으로 나타낸 원들은 reconstructed (100) surface상의 원자들을 나타낸다. 즉, ideal한 (100) 다이아몬드 표면을 relax 시킨, 즉 statics 테크닉으로 에너지가 최소화되는 configuration을 구한 결과 얻어진 (100) 다이아몬드 표면부의 단위정을 측면에서 바라본 그림이다. 이 relax된 표면, 즉 reconstructed surface의 에너지는 컴퓨터 계산결과에 의하면 $6,671.3 \text{ erg/cm}^2$ 로서 surface reconstruction에 의하여 표면 에너지가 901.1 erg/cm^2 만큼 감소한 것이다. 시뮬레이션 결과에 따르면, top view상에서는 ideal한 (100)면과 reconstructed(100)면간에 원자배열의 차이가 전혀 없었으며, (100)면의 surface reconstruction은 모두 (100)면에 수직한 방향, 즉 $[100]$ 방향으로 원자층간의 간격의 변화만으로 나타났다. 이것은 (100) 다이아몬드 표면의 reconstruction pattern이 (1×1) 임을 의미하는 것이다. Fig. 1의 실선의 원들의 좌표와 점선의 원들의 좌표를 비교하면, 표면에 수직한 방향으로 surface reconstruction에 의한 원자면간 거리의 변화율을 알 수 있는데, 컴퓨터 계산 결과에 의하면 Table 2와 같다.(100)면의 표면에너지의 감소는 대부분 surface reconstruction시에 발생한 1차층과 2차층간의 간격의 감소에 기인함을 알 수 있다.

Fig. 2는 reconstructed (100) 표면의 위로부터 1, 2, 3 및 4번째 층의 원자들의 포텐셜 에너지값을 비

Table 2. Change of the interlayer spacing for diamond (100) surface by surface reconstruction

later1-layer2	- 16.0%
later2-layer3	+ 2.2%
later3-layer4	+ 0.1%

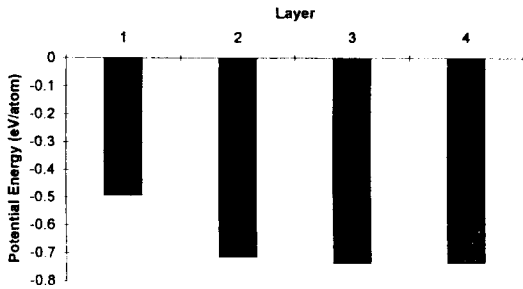


Fig. 2. Potential energies for the atoms of the first four atomic layers at the diamond (100) surface.

교한 것이다. Ideal한 (100) 표면의 경우 포텐셜 에너지의 절대값이 첫째면은 4.36 eV/atom이었고, 2, 3, 4번째 층은 공히 7.37 eV/atom이었으나 surface reconstruction 후에는 각각 절대값이 4.95, 7.15, 7.37 및 7.36 eV/atom로 약간씩 감소하였음을 알 수 있다. 첫번째 층의 원자들은 [100] 방향으로 결합이 끊어져(brokenbond) 있어 포텐셜에너지의 절대값이 다른 층의 그것들보다 더 작다.

Fig. 3은 (100)면의 각 원자층의 (100)면에 수직인 방향으로의 stress(τ_{zz}) 상태를 나타낸 것이다. 특히 표면의 첫번째 원자층의 (τ_{zz})가 “양”의 값을 가진, 즉, 인장응력(tensile stress)을 나타냄에 주목해야 할 것이다. 이것으로부터 다음과 같은 두가지 결론을 추출해 낼 수 있다.

1) 만일 열 응력이나 substrate misfit 등의 어떤 원인에 의하여 다이아몬드 박막이 팽창한다면, 표면의 과잉에너지는 증가하게 되고

2) 국부적으로 압축응력장(compressive field)를 유발하는 결함(defect)은 표면쪽으로 끌려와 흡착되게 될 것이다.

한편, (100)면에서의 다른 stress성분들 (τ_{xx} , τ_{yy} , τ_{xy} , τ_{xz} 및 τ_{zx})은 모두 0이었다.

Fig. 4는 (110) 다이아몬드 표면의 단위정내의 원자배열을 나타낸 것으로서 (110) 표면에 대한 top view이다. 이 그림에서 실선으로 나타낸 원과 점선으로 나타낸 원은 각각 ideal한 표면과 reconstructed

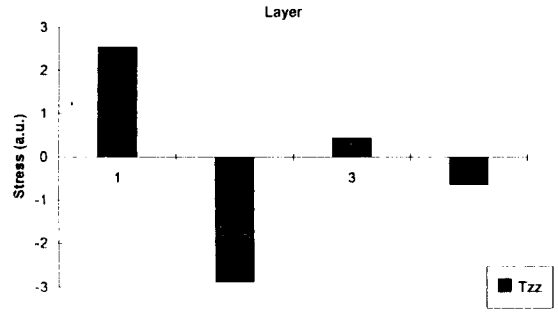


Fig. 3. Stress states for the atoms of the first four atomic layers at the diamond (100) surface. T_{zz} represents the normal stress component in the Z direction.

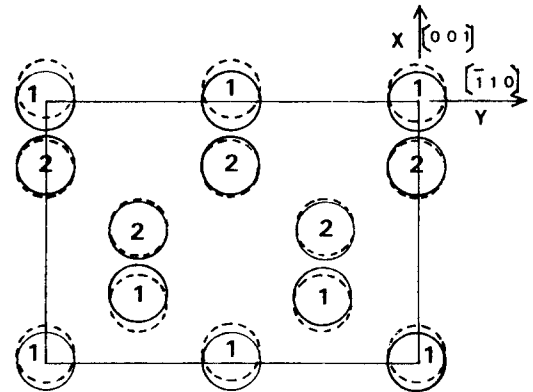
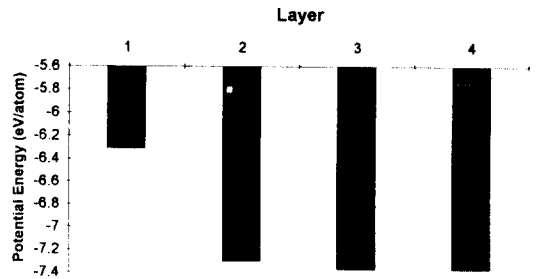


Fig. 4. Top view of diamond (100) surface: The circles of the solid line and the dotted line represent the atoms of the ideal surface and those of the reconstructed surface, respectively.

표면의 원자들을 나타낸다. 또한 원내부의 숫자 1은 표면으로부터 첫번째 원자층의 원자를, 숫자 2는 두번째 원자층의 원자를 나타낸다. 실선과 점선 원자들의 위치를 비교하면, surface reconstruction에 의하여 원자들이 화살표 방향으로 이동하여 이분자체(dimer)들을 형성함으로써 전체적으로 (2×1) reconstruction pattern을 나타냄을 알 수 있다. 또한 이러한 원자의 재배열은 (110)면에 수직한 [110] 방향에서도 원자간격의 변화로 나타났는데, 표면에서 첫번째 면의 원자들은 이분자체화에 의하여 원자간격이 약 14.2% 감소되었으며, 두번째 면의 원자들은 이분자체화에 의하여 원자간격이 약 4.5% 감소하는 것으로 나타났다. Ideal한 (110) 다이아몬드 표면의 표면에너지는 컴퓨터 계산결과 4,915.5 erg/cm²이었

Table 3. Change of the interlayer spacing for diamond (100) surface by surface reconstruction

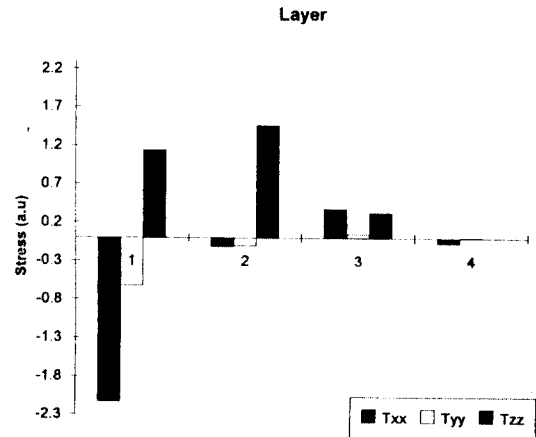
later1-layer2	-9.2%
later2-layer3	+1.3%
later3-layer4	+0.9%

**Fig. 5.** Potential energies for the atoms of the first four atomic layers at the diamond (100) surface.

으나 reconstructed (110) 다이아몬드의 표면에너지는 $4,032.0 \text{ erg/cm}^2$ 로서 surface reconstruction에 의하여 표면에너지가 919.5 erg/cm^2 만큼 감소한 것으로 나타났다. (110) 표면에서는 첫번째 원자층의 이분자체화(dimerization)에 의하여 이분체의 두 원자간 거리가 $[001]$ 방향으로 약 14.2% 감소한 것으로 나타났다. 또한 (110)면에 수직인 방향으로서는 Table 3에 보인 바와 같이 surface reconstruction에 의하여 표면으로부터의 1차 원자층과 2차 원자층간의 간격이 9.2% 감소한 반면, 2차층-3차층간과 3차층-4차층간에는 각각 1.3%와 0.9% 만큼 원자층의 간격이 증가한 것으로 나타났다.

(110)표면의 원자들이 포텐셜 에너지 역시 Fig. 5에 보인바와 같이 첫번째와 두번째 층에 대한 절대값이 각각 6.31과 7.30 eV/atom으로서 unrelaxed surface의 7.37 eV/atom에 비해 원자들의 재배열에 의해 각각 1.06 및 0.06 eV/atom 감소하였음을 보여준다.

Fig. 6은 (110)면에 대한 각 원자층의 normal stress 성분 τ_{xx} , τ_{yy} 및 τ_{zz} 를 나타낸다. τ_{xx} , τ_{yy} 가 모두 "음"의 값을 갖고, τ_{zz} 는 "양"의 값을 갖는데, 이것은 x축 방향(실제로는 $[001]$ 방향)과 y축 방향(실제로는 $[110]$ 방향)으로는 압축응력을 나타내는 반면, (110)면에 수직인 z축 방향(실제로는 $[110]$ 방향)으로는 인장응력을 나타냄을 의미한다. 또한 $[001]$ 방향으로의 stress 성분이 $[110]$ 방향으로의 stress 성분의 3배 이상의 크기를 가짐을 알 수 있다. 한편 (110)면에

**Fig. 6.** Stress states for the atoms of the first four atomic layers at the diamond (110) surface. T_{xx} , T_{yy} and T_{zz} represent the normal stress components in the x, y and z directions, respectively.

대한 전단응력(shear stress) 성분들은 (100)면에 대한 그것들과 마찬가지로 모두 0이었다.

4. 결 론

Tersoff 포텐셜을 사용한 lattice statics 테크닉에 의한 컴퓨터 시뮬레이션에 의하여 다이아몬드(100)과 (110) 표면의 구조와 에너지를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) (100)면과 (110)면의 reconstruction pattern은 각각 (1×1) 과 (2×1) 이다.

2) (100)면과 (110)면의 표면에너지는 각각 $6,671.3 \text{ erg/cm}^2$ 와 $4,032.0 \text{ erg/cm}^2$ 이다.

3) (100) 표면의 surface reconstruction은 주로 첫번째 원자층과 두번째 원자층간의 간격이 수축됨으로써 일어난다.

4) (110) 표면의 surface reconstruction은 첫번째 원자층과 두번째 원자층간의 간격의 수축 뿐만 아니라 첫번째 원자층에서의 dimerization에 의하여 일어난다.

5) (100) 표면에서는 $[100]$ 방향으로 인장응력이 발달하며, (110) 표면에서는 $[100]$ 방향으로 인장응력 뿐만 아니라 $[110]$ 과 $[001]$ 방향으로 압축응력이 발달한다. (100) 표면과 (110) 표면의 경우 모두 shear stress 성분은 발달하지 않는다.

감사의 글

이 연구는 1993년도 인하대학교 연구비지원 및 RETCAM지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. B. V. Derjaguin, V. B. Spitsyn, and L. L. Bouilov, *J. Cryst. Growth*, **52**, 219 (1981).
2. R. M. Tromp, L. Smit, and J. F. van der Veen, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1672 (1983).
3. P. Chiaradia, A. Cricenti, S. Selci and G. Chiarotti, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1145 (1984); M. A. Olmstead and N. Amer, *ibid.* **52**, 1148 (1984).
4. R. Feder, W. Monch, and P. P. Auer, *J. Phys.* **C12**, L179 (1979).
5. F. Solal, G. Jezequel, A. Barski, P. Steiner, R. Pinnchaux, and Y. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 36 (1984).
6. K. C. Pandey, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1913 (1981); *Phys. Rev.* **B25**, 4338 (1982).
7. Chadi, *Phys. Rev.* **B26**, 4762 (1982).
8. R. Seiwatz, *Surf. Sci.* **2**, 473 (1964).
9. M. Yoshikawa, H. Ishitani, T. Murakami, S. Koizumi, and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 428 (1990).
10. Y. Sato, I. Yashima, H. Fujita, T. Ando and M. Kamo, Second International Conference on New Diamond Science and Technology, Washington D. C., 1990, ed. Messier *et al.* (MRS, Pittsburg, 1991), p. 371.
11. S. Ojika *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** L1681 (1993).
12. X. Jiang and C. P. Klages, *Diamond Relat. Mater.* **2**, 1112 (1993).
13. B. R. Stoner and J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 698 (1992).
14. C. M. Lee and W. K. Park, *J. Kor. Appl. Phys.* **4**, 32 (1991).
15. H. Kanzaki, *J. Phys. Chem. Solids*, **2**, 24 (1957).
16. J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 632 (1986).