

Ga-stabilized GaAs(100) 표면에서의 Na 화학흡착에 대한 분자궤도함수론적 연구

이창훈 · 장재용 · 박영환 · 강진희 · 이 흥 · 황용규 · 이기학*

원광대학교 자연과학대학 자연과학부, 기초자연과학 연구소

(2004. 11. 17 접수)

Molecular Orbital Studies for Na Chemisorption on the Ga-stabilized GaAs(100) Surface

Changhoon Lee, Jaeyong Jang, YoungHwan Park, Jinhui Kang, Hong Lee,
Yong Gyoo Hwang, and Kee Hag Lee*

Division of Physical Sciences, College of Natural Sciences and Research Institute of Basic Sciences

Wonkwang University, Iksan, Jeonbuk 570-749, Korea

(Received November 17, 2004)

요 약. 모델 클러스터에 대한 총에너지 계산 방법을 사용하여 Ga-안정화 GaAs(100) 표면에 대한 알칼리 금속 Na의 최적 흡착 위치와 흡착 거리를 연구하였다. 총 에너지관점에서 Na 원자는 표면에서 1.47 Å 떨어진 가교위치(모델 위치-III)에 가장 잘 흡착될 것으로 예상된다. 이 가교위치는 As 원소로부터 가장 멀리 떨어져 있어 As의 영향을 가장 작게 받는 위치이다.

주제어: ASED-MO, 클러스터 모델, 흡착위치, Na, GaAs(100)표면

ABSTRACT. Using the ASED-MO total energy calculations of the model clusters, we have investigated the adsorption site and the corresponding adsorption bond length of Na on the Ga-stabilized GaAs(100) surface. The bridge site (III) is the most stable site for the adsorption, and the distance between Na and the surface is 1.47 Å. Our calculations suggest that this bridge site (III), the furthest one from the As atoms, is the most effective adsorption site of Na. It suggests that Na may interact more effectively with Ga than with As in the low Na coverage.

Keywords: ASED - MO, Cluster Models, Chemisorption Adsorption, Na, GaAs(100) Surface

서 론

1960-1970 년대는 벌크(bulk) 현상의 시대였지만, 1980-1990 년대는 표면 및 계면 연구의 시대라고 할 만큼 많은 표면 및 계면 연구가 요청되는 이유는 점점 소형화 되어가는 미소전자장치(microelectronic devices)를 위한 신소재, 다층의 복합재료 및 초미세 입자 촉매와 같은 정밀화학 분야, 그리고 생체이식(biological implant) 등의 개발에 대한 연구가 촉진되면서 산업 및 기술적인 중요성의 크기 때문이다. 이

러한 추세에 힘입어 기체-표면 경계에서의 화학 흡착 및 이에 따른 반응,^{1,2} 표면 구조의 변화³ 등이 현재 까지 널리 연구되어 왔다.

이들에 대한 이론적 연구로서 클러스터-표면(cluster-surface) 유추는 Mutteries에 의하여 최초로 제안되어 많은 연구자들이 이 아이디어를 발전시켰다.⁴⁻¹⁰ 많은 중요한 현상이 이상적인 고체의 무한한 주기적인 구조에 대한 변형으로 나타나는 예로서 초전도체, 반도체 및 기타에서 고체의 도핑(doping)과 결합, 금속-반도체계 및 금속지지촉매(metal-support catalysts)의 국

지적 상호작용(local interactions), 비결정(amorphous)과 유리형 고체(glassy), 불규칙하게 분포된 위치(sites) 들에서의 표면 착체들의 형성과 표면반응, 고체 상태 반응 등이 있다.

이러한 분자 모형(molecular models)에 의한 계산에 대하여 반대 의견¹¹이 제시되어 있지만 이 분자 모델은 고체 상태에 대한 물리학자들의 완전 결정 가정으로 출발하는 band 계산에 대한 대안^{12,13}으로 다음 두 가지 점에서 유리하다. 첫째는 유한 모델(finite models)에 대한 계산 시간이 띠(band) 계산보다 적게 요구되는 점이고, 둘째는 띠(band) 계산에서는 불순물 혹은 결함과 같은 국부효과(local effects)를 다소 큰 가상적인 단위 구조(pseudo-unit cells)에 가상적인 주기성을 부여하여 계산해야 하는 어려움이 있다.

고체와 표면 연구를 위한 이들 분자 모형 계산에 대한 반 경험적(semiempirical) 방법들이 여러 개 논문문(reviews)¹⁴⁻¹⁷에서 단 전자(one-electron) 에너지(이온화 전위, 전자 친화도, 들뜬 상태의 에너지), 하전 분포 및 전자 성질에 대하여 성공적임이 보고되었다. 그러나 국지적 구조와 국지적 상호작용은 간접적인 방법으로 구해야 한다는 점과 단 전자(one-electron)의 성질에 제한된다는 단점이 있다. 이러한 단점은 고체 물리에서 주로 사용하는 반 경험적 띠(band)^{12,18-20} 계산과 SW-X_α 방법¹²에서도 유사하게 나타난다.

TEM/ES(Transmission electron microscopy/transmission electron spectroscopy image) 설명을 위해 적용된 Tsukada^{22,23} 등의 제1원리(first-principle) 방법인 범밀도함수 방법(density functional methods)도 국부밀도근사(local density approximation)의 제한에서만 개선될 수 있다는 점이 다른 형태의 근사를 만든다. 고체와 표면에 대한 연구에 제1원리 방법 중의 하나인 순 이론적(*ab initio*) 방법이 분자모델에 적용되어 연구되며, Sauer는 이에 대하여 자세하게 논하였다.²⁴

화합물 반도체와 기체상태의 화합물(원자와 분자)의 상호작용은 화합물 반도체 표면의 조성, 구조 및 전자적 성질에 큰 영향을 줄 수 있다. 금속-유기 증기상 적층성장(metal-organic vapor phase epitaxy, MOVPE)을 하기 위하여 분자상 적층성장(molecular beam epitaxy, MBE)에 의하여 제조된 재질은 기체상태의 화합물에 노출된 표면으로부터 성장한다. 생성된 필름 조성은 생성하는 동안의 표면조성에 대한 복사판이다. 더욱

이 금속막에 석출되기 전의 반도체 표면은 전자소자에서 활성계면이 된다. 또한 금속-반도체 계면의 많은 성질이 금속의 단층 혹은 단층 이하의 덮임율에서 연구되었다.²⁵ 계면의 원자구조와 전자구조 사이의 상호관계는 매우 중요하며 이에 대한 많은 연구가 수행되었으며* GaAs에 대해서도 많은 연구가 수행되었다.²⁷

GaAs(110) 표면에 흡착된 Na의 덮임율에 의해 알칼리-덮임(alkali-covered) GaAs(110) 표면은 Na가 단층(monolayer, ML) 혹은 1 ML 이하에서는 비금속 성질이 실험적으로 보고되었다.²⁸ 알칼리-덮임(alkali-covered) GaAs(110) 표면에서 금속성의 시작은 Na가 2 ML 이상인 경우임이 실험적으로 보고되었다.^{28,30} Scheffer 등은 범밀도함수(density functional) 이론을 사용하여 GaAs(110) 표면에 대한 Na의 덮임율(coverage)에 따른 실험적 사실을 설명하였다.³¹ Na가 Ga의 땀글링 원자궤도들(dangling orbitals)에 선택적으로 전자를 줌을 보고하였다. 알칼리-기질(alkali-substrate) 상호작용은 alkali 원자의 최외각 s 전자를 흡착 원자(adatom)으로부터 기질(substrate)에 하전 전달을 하는 방법으로 빈번히 기술한다. 따라서 이는 낮은 덮임율(coverage)에서 단극자(monopole)와 쌍극자(dipole)의 반발작용이 된다. 그러므로 낮은 덮임율(coverage)에서 집합체(island)나 사슬(chain)의 형성보다는 무질서한 덧층(disordered overlayer) 구조를 예측할 수 있다.

Fig. 1과 같이 III 족과 V 족의 Ga과 As 원자가 등수인 GaAs(110) 표면과는 달리 GaAs(100) 표면과 GaAs(111) 표면은 표면의 원자가 모두 As 혹은 Ga으로 이루어져 있다. 즉 GaAs(100) 표면과 GaAs(111) 표면은 극성을 부분적으로 갖기 때문에 표면구조의 재구성(reconstructions)이 있다. GaAs(100) 표면과 H 원자의 상호작용에 대한 실험연구는 매우 적다.³² GaAs(100) 표면과 Na 원자의 상호작용에 대해서는 우리가 아는 바에는 아직 보고되지 않았다.

따라서 GaAs(100) 표면과 Na의 최적 흡착 위치를 연구하는 것이 본 연구의 목적이다. Ga-stabilized GaAs(100) 표면에 대응하는 클러스터(cluster) 모델을 만들고 이에 대한 이론적 분석을 하기 위하여 ASED-MO(Atom Superposition and Electron Delocalization Molecular Orbital) 방법을 사용하였다.

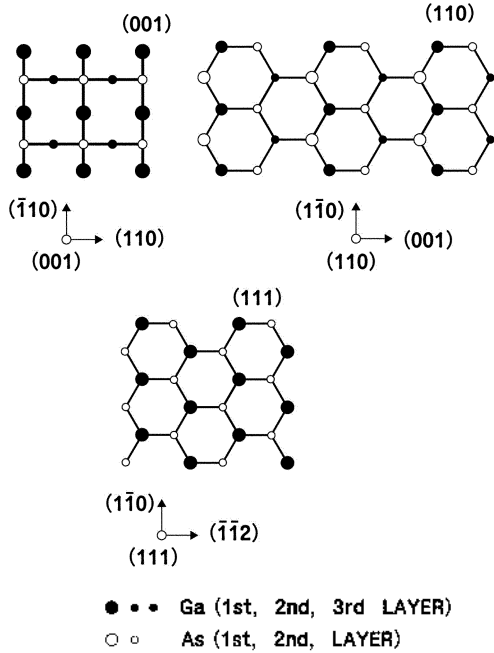


Fig. 1. Structures of (001), (110) and (111) surfaces of GaAs. (Ref. 27).

모델 및 계산방법

Fig. 2와 같은 단위구조를 갖는 GaAs 단위구조의 (100) 축은 (Ga-As-Ga-As-Ga)의 5개 층으로 되어 있어 이 중 4개 층(Ga-As-Ga-As)의 판(slab) 으로 되어지는 구조 단위를 만들고 이의 옆면과 아래면의 원자들에 대해서는 땀글링(dangling) 궤도함수를 매우기 위해서

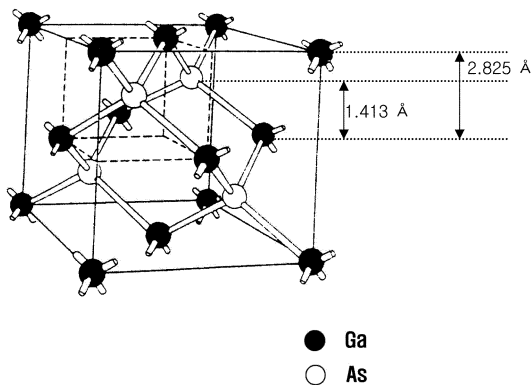


Fig. 2. GaAs crystal structure. Each Ga and As atom has a coordination number of 4 and is tetrahedrally covalently-bonded to other atoms.

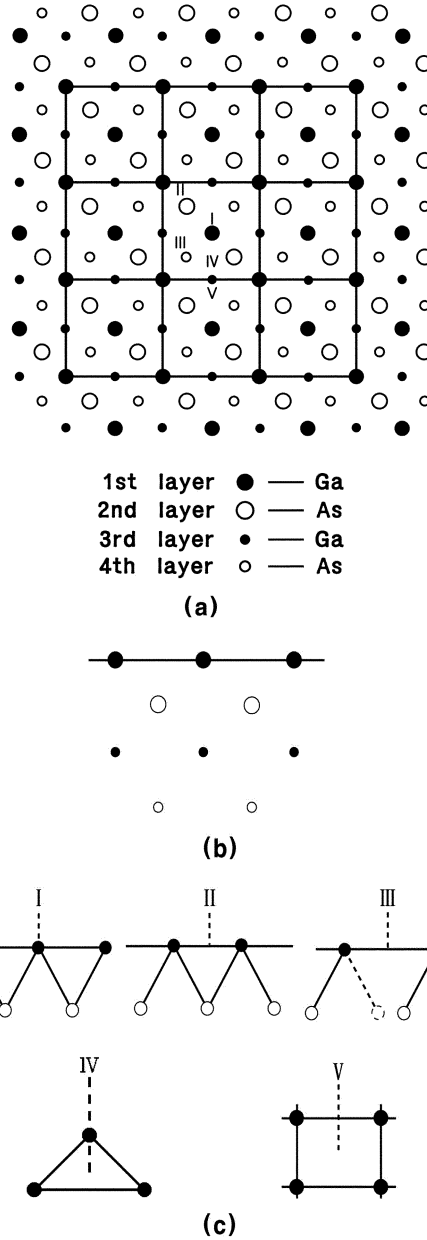


Fig. 3. Geometric configuration of the ideal GaAs(100) surface. (a) The top view. (b) Side view of the slab: only three GaAs layers are shown here. (c) The local view for adatom positions. The positions of the adatom studied in this work are indicated by Roman numerals, I-V. Ga atoms in the 1st layer are marked by the shaded circle.

수소원자를 끼워 넣은(embedding) 임베딩 클러스터(embedding cluster) 모델을 사용하였으며³³ 이의 모델 그림은 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 Ga과 As 원자의

개수는 160개이며 임베딩 수소는 128개이다. 본 클러스터(cluster) 모델은 느슨해지지 않는다고 가정하였다.

ASED-MO 이론은 Hoffmann에 의해 무기이온(inorganic ion)들을 다루는데 유용하게 사용되어 온 Extended Huckel(EH) MO 법을 Anderson이 Hellmann-Feynman 정리(theorem)을 이용하여 Wolfsberg-Helmholz 항을 수정 보완하여 사용하기 시작하였다. EH 법에서는 신축방식(stretching modes)에 대한 좋은 퍼텐셜 에너지 곡선(potential energy curve)을 얻지 못하였지만 이 방법을 이용하여 이러한 문제들을 극복할 수 있었다.³⁴

따라서 ASED-MO 법은 EH 계산법에 이체 보정항(two-body correction term)을 첨가하여 상호작용 에너지를 구하며, 이 계산법은 복잡한 분자의 전자구조에 대한 좋은 정보를 제공하여 주며, 구조예측, 반응 경로 및 전자적 성질을 연구하는데 응용되어진다.³⁵

이체 정전기적 상호작용 에너지(two-body electrostatic interaction energy)를 유도하기 위하여, 이원자분자 a - b 의 경우를 보면, a 원자와 b 원자의 하전밀도(charge density)의 상호작용을 Fig. 4와 같이 나타낼 수 있다. Fig. 4에서 ρ_a 와 ρ_b 는 각각 a 원자와 b 원자의 하전밀도(charge density)이고, ρ_{npf} 는 a 원자와 b 원자의 결합에 의해 발생하는 밀도이며, 핵 a 에 대한 좌표를 중심으로 분자밀도(molecular density)는 다음과 같이 각각의 하전밀도의 합으로 얻을 수 있다.

$$\rho(r, R_b) = \rho_a(r) + \rho_b(R_b - r) + \rho_{npf}(r, R_b)$$

여기에서 ρ 는 전자의 좌표이고, R 는 핵의 좌표이다.

또한, Hellmann-Feynman 힘 이론(force theorem)은

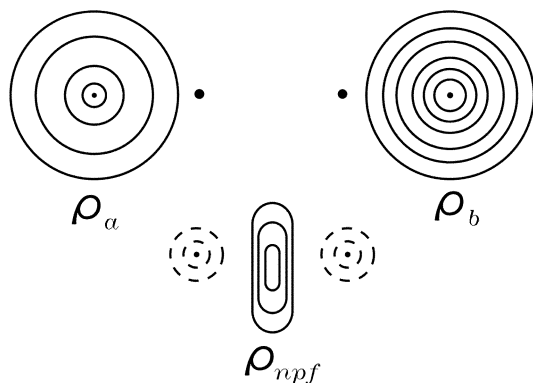


Fig. 4. Schematic diagram of charge density components. Dashed contours represent depletion.

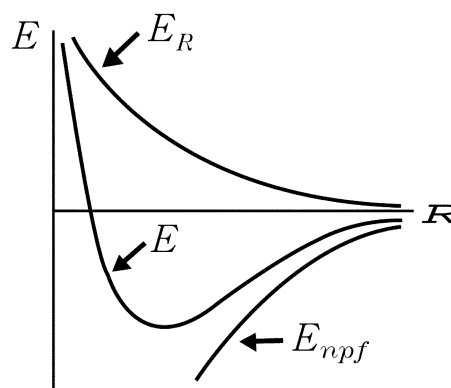


Fig. 5. Diatomic potential energy curve and energy components as a function of internuclear distance R .

로부터, 이 계에 대한 상호작용 에너지는 반발 에너지(pair-wise repulsive energies, E_R)와 $\rho_{npf}(r, R_b)$ 에 의한 에너지 기여분의 합으로 얻을 수 있고, 그 식은 다음과 같다.

$$E(R) = \sum_{a < b}^N E_{ab} = \sum_{a < b} -Z_b \left(\int \rho_a(r) (R_b - r)^{-1} dr - Z_a R_b^{-1} \right)$$

여기에서 ρ_a 는 원자 a 의 하전밀도(charge density)이며, Z_b 는 원자 b 의 핵 하전이다. 따라서 이 계의 상호작용 에너지는 electrostatic two-body correction(E_R)과 EH 결합에너지(binding energy)(ΔE_{LHMO})의 합으로 근사적으로 얻을 수 있다. 이에 대한 항들 사이에 관계를 Fig. 5에 나타내었다.

$$E(R) = E_R(R) + \Delta E_{LHMO}(R)$$

여기서 $\Delta E_{LHMO}(R)$ 는 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\Delta E_{LHMO}(R) = E_{LHMO}(R) - \sum_n b_n E_n'$$

여기서 $\sum_n b_n E_n'$ 는 원자가 궤도 이온화 퍼텐셜 에너지(atomic valence orbital ionization potential)의 합이다.

ASED-MO 법의 입력 데이터(input data)는 분자를 구성하는 원자에 대한 원자가 궤도함수지수(Valence State Orbital Exponent, VSOE)와 원자가 이온화 퍼텐셜(Valence State Ionization Potentials, VSIP)의 음의 값(-VSIP)을 사용하며, 계산과정은 다음과 같다. 먼저 분자궤도를 그 분자의 구성원자의 원자가(valence) 원자 궤도(atomic orbital, AO)의 선형 1차 결합으로 얻을 수 있고, 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Psi_i = \sum_r C_{ir} \chi_r$$

i -전자 해밀토니안(Hamiltonian)을 $H\psi_i$ 라 하면, 파동방정식은 다음과 같고,

$$H\psi_i = \epsilon\psi_i$$

r 번째의 원자궤도 χ_r 의 쿨롱적분 H_{rr} 과 교환적분 $H_{rs}(r \neq s)$ 은 다음과 같이 정의된다.

$$H_{rr} = \int \chi_r H \chi_r d\tau$$

$$H_{rs} = \int \chi_r H \chi_s d\tau \quad (r \neq s)$$

그리고 변분법(variation method)에 의하여 다음과 같은 영년방정식(secular equation)이 얻어진다.

$$|H_{rs} - S_{rs}\epsilon| = 0$$

여기서 S_{rs} 는 Slater 형태 궤도함수(Slater Type Orbital, STO)를 사용하여 계산하며 STO는 형이 단순하고 취급에도 비교적 용이하기 때문에 보통의 MO 법에서 가장 많이 사용되는 AO이다.

또한 ASE-D-MO 계산에서는 다음과 같은 해밀토니안을 사용한다. 대각 행렬 요소(diagonal matrix element)인 쿨롱적분(Coulomb integral)(H_{rr})은 실험에 의해 얻어진 값이며, r 번째의 원자가상태의 이온화 퍼텐셜 값의 음의 값(-VSIP)이다.

$$H_{rr} = -I_r$$

비 대각 행렬 요소(off-diagonal matrix element)인 공명적분(resonance integral)은 EHMO법을 근거로 $\exp(-\delta R)$ 와 Wolfsberg-Helmholz 상수를 곱하여 다음과 같은 비 대각 행렬요소(off-diagonal matrix element)식을 사용한다.

$$H_{rs} = 1/2K(H_{rr} + H_{ss})S_{rs}$$

여기서 $K = k \exp(-\delta R)$ 이다. 여기서 $k=2.25$, $\delta=0.13 \text{ \AA}^{-1}$, 그리고 R 은 거리의 함수이다.

결과 및 고찰

Ga와 As 원자에 대한 파라미터는 결정구조의 결합 길이에 일치하도록 조정하여 사용하였다. 본 계산에 사용한 파라미터는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Valence state ionization potentials ($-H_{ii}$) and orbital exponents (ξ)

Atom	Orbital	ξ	$H_{ii}(\text{eV})$
Ga	4s	2.0667	-11.000
	4p	1.7667	-6.000
As	4s	2.5360	-17.000
	4p	2.2360	-9.810
Na	4s	0.8357	-5.138

본 계산에서 5가지의 가능한 화학 흡착 구조가 고려되었다. Fig. 3(c)에 나타낸 atop 위치인 I, valley 위치인 II, bridge 위치인 III, cave 위치인 IV, 및 pedestal 위치인 V에 대하여 최적 흡착위치를 계산하였다. 힘의 상수는 거리변화에 따른 총에너지의 변화를 수치 해석 방법으로 얻은 후에 이 얻은 거리 함수 값으로 얻은 총에너지를 거리로 미분하여 얻었다.

Ga-stabilized GaAs(100) 표면을 모델링한 임베딩 클러스터(embedding cluster)에 대한 Na의 최적 흡착 거리와 이 때의 결합 에너지와 힘의 상수를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 나타낸 바와 같이 bridge site-III은 Ga의 땀글링 결합(dangling bonds)의 방향에서 Na가 흡착될 때 가장 강한 결합 에너지를 가지며 원자간 거리의 관점에서 As 원자의 영향이 가장 큰 valley bridge-II에서 가장 작은 안정화 에너지를 갖는다. 이들 위치에 대한 결합 에너지의 순서는 다음과 같다: III>I>IV>V>II.

이들 결합 에너지의 순서는 원자간 거리에 의한 원자간 효과의 관점에서 As 원자의 효과가 가장 작고 Ga 원자의 효과가 큰 위치의 순서와 일치하므로 이는 정성적으로 GaAs(110) 표면에서 Na가 Ga bridge 위치에 흡착하여 가장 안정한 흡착구조를 갖는다는 Scheffler의 결과³⁾와 정성적으로 일치한다.

Table 2. Optimized height (Z), binding energy (B.E.), force constant (k), and the nearest distance (d) between Ga and Na for the adsorption of Na on the Ga-stabilized GaAs(100) surface

Site	Z	B.E.	k(mdyne/\AA)	d
I	2.34	2.13	0.422	2.34
II	1.70	2.01	0.147	2.62
III	1.47	2.40	0.179	2.48
IV	1.92	2.08	0.242	2.38
V	1.00	2.02	0.063	2.23

$$\text{B.E.} = -\{E(\text{Na-adsorbed-GaAs}) - E(\text{GaAs}) - E(\text{Na})\}$$

힘 상수(k)로부터 Na 흡착원자(adatom)가 Ga 원자에 접근할수록(Table 2의 d 값) 보다 더 뻣뻣한(stiff) 결합을 형성함을 알 수 있다. Na-GaAs(110)에 대한 Scheffer의 결과와 같이 Na가 전자를 Ga 원자에 주고 이온결합을 생성하지만 공유결합 반지름의 합으로 구한 Ga(공유결합 반경=1.26 Å)와 Na(공유결합 반경=1.54 Å)의 공유결합 길이 2.80 Å보다 작으므로 이는 상당한 공유결합성을 갖고 있음을 제시한다.

본 연구는 2003년도 원광대학교의 교비 지원에 의하여 수행된 바 이에 감사드립니다.

인용문헌

- Weaver, J. H. *Physics Today*, **1986**, 39(1), 24.
- King, D. A.; Woodruff, D. P. *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysts*, ed., **1982**, Elsevier.
- Benard, J. *Adsorption on Metal Surfaces*, ed., **1983**, Elsevier.
- Levine, R. D.; Bemstein, R. B. *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, 1985, Clarendon Press.
- Mutterties, E. L. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, 84, 959.
- Mutterties, E. L. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1976**, 84, 451.
- Mutterties, E. L.; Rhodin, T. N.; Band, E.; Bruker, C. F.; Pretzer, W. R. *Chem. Rev.*, **1979**, 79, 91.
- Schaefer, H. F. III. *Acc. Chem. Res.*, **1977**, 10, 287.
- Canning, N. D. S.; Madix, R. J. *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 2437.
- Mutterties, E. L.; Wexler, R. M. *Surv. Prog. Chem.*, **1983**, 10, 61.
- Moscovits, M. *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 229.
- O'Keefe, M. and Navrotsky, A. eds. *Structure and Bonding in Crystals*, Academic Press, New York, 1981, 1 and 2.
- Devreese, J. T.; Camp, P. Van, eds. *Electronic Structure, Dynamics, and Quantum Structural Properties of Condensed Matter*, 1985, Plenum, New York.
- Messmer, R. P. *The Molecular Cluster Approach to Some Solid State Problems*, ed., Plenum, New York, **1988**, 8, 215.
- Simonetta, M.; Gavezotti, A. *Adv. Quantum Chem.*, **1980**, 12, 103.
- Simonetta, M. *Int. J. Quantum Chem.*, **1986**, 29, 1555.
- Zhidomirov, G. M.; Kazansky, V. V. *Adv. Catal.*, **1986**, 34, 131.
- Bullett, D. W. *Solid State Phys.*, **1980**, 35, 129.
- Cohen, M. L. *Phys. Today*, **1979**, 32, 40.
- Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1984**, 35, 537.
- Johnson, K. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1975**, 26, 39.
- Tsukada, M.; Kobayashi, K.; Ohnishi, S. *J. Vac. Sci. Technol.* **1990**, A8(1), 160.
- Kobayashi, K.; Tsukada, M. *J. Vac. Sci. Technol.* **1990**, A8(1), 170.
- Sauer, J. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 199-255.
- Brillson, L. J. *Surf. Sci. Rep.*, **1982**, 2, 123.
- Weaver, J. H.; Waddill, G. D. *Science*, **1991**, 251, 1444.
- Swaminathan, V.; Macrander, A. T. *Material Aspects of GaAs and InP Based Structures*, Prentice-Hall Inc., AT & T, 1991.
- Prietsch, M.; Domke, M.; Laubschat, C.; Mandel, T.; Xue, C.; Kaindel, G. *Z. Phys.* **1989**, B74, 21.
- Whitman, L. J.; Stroschio, J. A.; Dragoset, R. A.; Celotta, R. *J. Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 66, 1338.
- DiNardo, N. J.; Wong, T. M.; Plummer, E. W. *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 65, 2177.
- Pankratov, O.; Scheffler, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, 2797. Pankratov, Oleg; Scheffler, Matthias *Surf. Sci.*, **1993**, 287-288, part 2, p. 584-587; Hebenstreit, J.; Scheffler, M. *Phys. Rev.*, **1992**, B 46, 10134-10145.
- Joseph, D. M.; Hicks, R.F.; Sadwick, Larry P.; Wang, Kang L. *Surf. Sci.*, **1988**, 204, Issue 1-2, L721-L724.; Bringans, R. D.; Bachrach, R. Z. *Solid State Commun.*, **1983**, 45, 83-86.
- Irie, R.; Murakami, N. *Extended Abstract of the 22nd (1990 International) Conference on Solid State Devices and Materials*, Sendai, 1990, p. 889.
- Anderson, A. B.; Grimes, R. W.; Hong, S. Y. *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 4245.
- Anderson, A. B. *Chem. Phys. Lett.*, **1977**, 49, 550. Anderson, A. B. *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, 61, 388. Anderson, A. B. *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, 72, 514. Anderson, A. B. and Hung, S. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7541. Anderson, A. B.; Gorden, T. L.; Kenny, M. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 192.