

Density Functional Theory (DFT)를 이용한 Tetragonal-Ni_{1-x}Pd_xSi/Si (001)의 구조 연구

김대희 · 서화일* · 김영철†

한국기술교육대학교 신소재공학과
*정보기술공학부

Structural Study of Tetragonal-Ni_{1-x}Pd_xSi/Si (001) Using Density Functional Theory (DFT)

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

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

(2008년 8월 5일 접수 : 2008년 8월 21일 최종수정 : 2008년 9월 1일 채택)

Abstract Tetragonal-Ni_{1-x}Pd_xSi/Si (001) structure was studied by using density functional theory (DFT). An epitaxial interface between 2 × 2 × 4 (001) tetragonal-NiSi supercell and 1 × 1 × 2 (001) Si supercell was first constructed by adjusting the lattice parameters of B2-NiSi structure to match those of the Si structure. We chose Ni atoms as a terminating layer of the B2-NiSi; the equilibrium gap between the tetragonal-NiSi and Si was calculated to be 1.1 Å. The Ni atoms in the structure moved away from the original positions along the z-direction in a systematic way during the energy minimization. Two different Ni sites were identified at the interface and the bulk, respectively. The two Ni sites at the interface have 6 and 7 coordination numbers. The Ni sites with coordination number 6 at the interface were located farther away from the interface, and were more favorable for Pd substitution.

Key words NiSi, tetragonal-NiSi, interface, DFT, Pd substitution.

1. 서 론

Complementary metal oxide semiconductor (CMOS)에서 소스(source), 드레인(drain), 및 게이트(gate)의 저항을 감소시키는 것은 중요하다. 고속 소자가 구현되기 위해서는 금속 실리사이드(metal silicide) 물질의 저항이 감소되어야 한다. 금속 실리사이드 물질 중에서 니켈 모노실리사이드(nickel monosilicide, NiSi)는 기존의 65 nm 노드에서 45 nm 노드로 변화되는 과정의 핵심 물질 중의 하나이다.¹⁾ NiSi는 많이 연구가 되었던 티타늄 실리사이드(titanium silicide, TiSi₂)와 코발트 실리사이드(cobalt silicide, CoSi₂)보다 낮은 형성온도, 적은 실리콘 소모량, 선폭이 줄어들어 따른 면저항의 감소 등의 장점을 가지고 있다.²⁾

NiSi는 대표적으로 orthorhombic 구조와 B2 구조가 있다. Orthorhombic-NiSi (MnP 또는 FeP 구조, *Pnma*)는 pseudo-hexagonal 구조이며 변형된 NiAs 구조이다.³⁾ Ni과 Si 원자

들은 4c (site symmetry *m*)에 위치하고 있으며, (*x*, 0.25, *z*)와 (*x*, 0.75, *z*)에 존재한다. B2-NiSi (CsCl 구조, *Pm-3m*)는 심플 큐빅 (simple cubic) 구조이다.⁴⁾ 단위 격자 내에 1개의 Ni 원자가 중앙에 존재하면 8개의 Si 원자는 모서리에 각각 존재하게 된다. 또한, NiSi의 B2 구조는 Si와 에피택시(epitaxy) 접합을 하기 위해서는 tetragonal 구조로 변환된다.⁵⁾

NiSi는 TiSi₂와 CoSi₂에 비해 열안정성이 좋지 않다. 최근에 이를 개선시키기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 중에서 Pd, Pt, Rh를 NiSi에 첨가하면 열안정성이 개선된다는 연구가 보고되었다. Y. -C. Kim *et al.*의 연구는 Laser-assisted local-electrode atom-probe (LEAP)를 이용하여 Ni_{1-x}Pd_xSi/Si (001) 구조를 나노미터 크기 이하(subnano-scale)로 보여주었다.⁶⁾ 이 연구에서 Pd은 NiSi/Si (001) 계면 쪽으로 편석(segregation)되는 것을 실험적으로 밝혔다.

본 연구에서는 tetragonal-NiSi/Si (001)의 구조를 계산하여 에너지 관점에서 안정한 상태의 원자 변화를 확인하였다. Orthorhombic-NiSi는 B2-NiSi 보다 에너지 관점

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

에서 안정하지만, D. -H. Kim *et al.*의 연구에 의하여 B2 구조가 선택되었다.⁵⁾ 또한 Ni 자리에 Pd 원자를 치환하여 안정한 자리를 계산하였다.

2. 실험 방법

본 연구에는 projector augmented wave (PAW) 포텐셜 (potential)과 local density approximation (LDA)을 포함한 Vienna ab-initio Simulation Package (VASP) 코드가 사용되었다.⁷⁻¹¹⁾ 전자의 바닥 상태 계산에는 residual minimization scheme direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)가 사용되었다.^{12,13)} 사용된 cut off 에너지와 k-point mesh는 각각 500 eV와 4x4x4 (벌크 구조 계산)였다.

우선 최적화된 tetragonal-NiSi와 Si (001)을 각각 2×2×4와 1×1×2로 격자를 확장시켜 접합하여 2×2×4 tetragonal-NiSi/1×1×2 Si (001) 초격자 구조를 계산하였다. 계산된 tetragonal-NiSi/Si (001) 구조에 Pd 원자를 Ni 자리에 치환하여 어떤 자리에 치환되었을 때 에너지 관점에서 안정한 지 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 (a)는 2×2×4 tetragonal-NiSi와 1×1×2 Si (001)을 접합시킨 것을 보여준다. Tetragonal-NiSi의 Ni 원자와 Si 원자는 각각의 층에 4 개씩 존재한다. Ni_{ij} 또는 Si_{ij}에서 i는 계면으로부터의 Ni 또는 Si 층수를 나타내고 (양수는 z축의 양의 방향, 음수는 z축의 음의 방향), j는 [00-1] 방향으로 (001) 면을 바라보았을 때, Ni 또는 Si 원자의 자리를 나타낸다. Ni 원자에서 j 값의 1,2,3,4는 직교 평면좌표에서의 사분면 값과 동일하다. 본 연구는 표면 계산이 아닌 벌크 구조 계산이기 때문에 표면에도 Ni 층을 삽입하여 양 쪽 계면에서의 격자구조를 동일하게 하였다. Tetragonal-NiSi와 Si (001)을 접합시켰을 때의 최적화된 두 계면 사이의 거리는 1.1 Å이다(Fig. 1 (b)). 벌크 tetragonal-NiSi에서 Ni 층과 Si 층의 간격은 1.49 Å으로 계면에서의 간격은 이보다 더 작음을 알 수 있다. 한편, 벌크 tetragonal-NiSi에서 Ni 원자는 8개의 Si 원자로 둘러싸여 있는데, 계면에 위치한 Ni 원자는 기관 Si 원자로부터 2개의 Si 원자가 Ni 원자 주변에 위치하고 있어 총 6개로 둘러싸여 있다. 즉, 기관 Si 원자에서 제공하는 Si 원자의 수가 작아 두 계면 사이의 거리가 1.49 Å에서 1.1 Å으로 감소하였다고 판단할 수 있다. 이때 tetragonal-NiSi에 존재하는 Ni 원자들은 z축으로 이동하였다. Fig. 1 (c)는 tetragonal-NiSi/Si (001)의 Ni 원자들이 z축으로 이동한 것을 보여준다. Ni₁₁과 Ni₁₃ 원자는 Ni₁₂와 Ni₁₄ 원자보다 상대적으로 z축의 양의 방향으로 덜

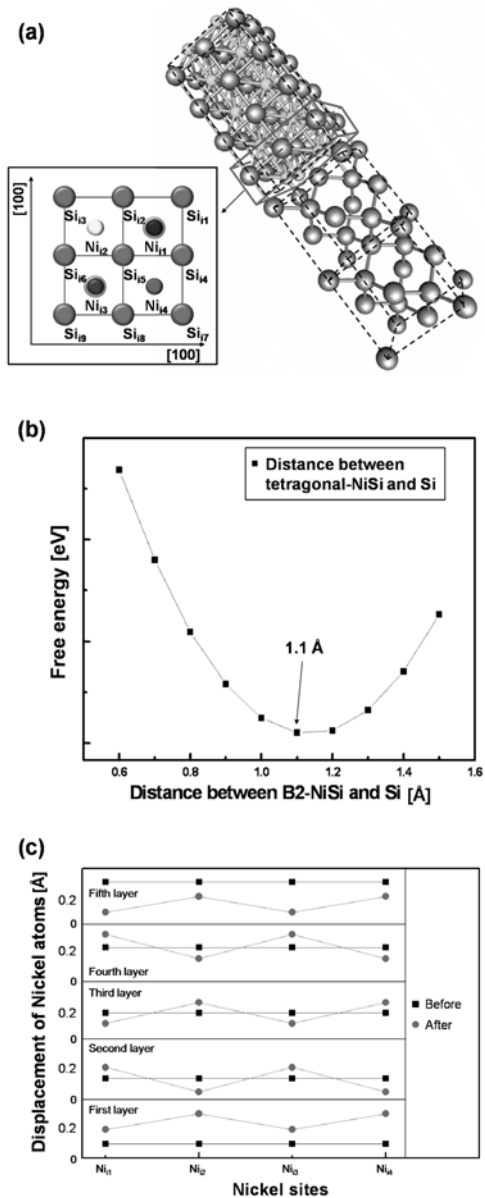


Fig. 1. (a) Tetragonal-NiSi/Si (001) superstructure constructed by 2×2×4 tetragonal-NiSi (001) and 1×1×2 Si (001) superstructures. The inset shows four Ni sites, (b) Total energy variation as a function of the distance between tetragonal-NiSi and Si substrate, (c) Displacement of Ni atoms along z-directions. There are four Ni atoms on (001) lattice plane in 2×2×4 tetragonal-NiSi superstructure, and two Ni atoms in diagonal position are equivalent in respect to the z-direction displacement. Ni_{ij} indicates j-th Ni atom on the (001) lattice plane located in i-th layer from the NiSi/Si interface.

이동하였다.

Table 1은 벌크 tetragonal-NiSi와 tetragonal-NiSi/Si (001)의 내부에 존재하는 Ni 원자와 Si 원자의 거리를 보여준다. 벌크 tetragonal-NiSi의 Ni 원자와 Si 원자의 거리는 2.42 Å이고, 계면에서의 Ni 원자와 Si 원자의 거리

는 Si 원자의 위치에 따라 다르지만 전반적으로 벌크의 경우보다 짧아졌다. Ni₁₂ 원자의 경우는 Ni₁₁ 원자의 경우와 달리 tetragonal-NiSi 쪽에 있는 Si 원자와의 거리가 더 짧아졌다. 즉, Ni₁₂ 원자는 Ni₁₁ 원자에 비해 z축의 양의 방향으로 더 많이 이동하였다. 한편, Ni₁₁ 원자는 Ni₁₂ 원자와 달리 아래에 위치한 Si_{2T} 원자(T는 tetrahedral site를 의미함)가 있다. 이 Ni₁₁ 원자와 Si_{2T} 원자 사이의 거리는 2.6 Å으로 Ni 원자와 Si 원자의 평균거리보다는 크지만, Ni₁₁ 원자 주변에 있는 Si 원자수, 즉 배위수를 6에서 7로 증가시키는 효과가 있다. 즉, Ni₁₁과 Ni₁₃ 원자 주변에 Si 원자가 7개 존재하기 때문에 위와 아래에 있는 Si 원자의 중앙에 위치하려는 성질이 배위수가 6인 Ni₁₂와 Ni₁₄ 원자보다 커서, z축의 양의 방향으로 덜 이동한 것으로 판단된다.

Table 2는 Ni, Pd, tetragonal-NiSi/Si (001), 그리고 Pd 원자가 tetragonal-NiSi/Si (001)에 치환되었을 때의 에너지를 보여준다. Ni, Pd 원자의 에너지는 단위 격자를 기준으로 계산하였고, tetragonal-NiSi/Si (001) 초격자의 에너지는 2×2×4 tetragonal-NiSi와 1×1×2 Si (001)이 결합된 초격자를 기준으로 계산하였다. Fig. 2는 tetragonal-NiSi/Si (001) 구조에 존재하는 Ni 자리에 Pd 원자를 치

환하였을 때의 에너지를 보여준다. 이 때 에너지는 식 (1)에 의해 계산되었다.

$$\Delta E_{\text{Pd} \rightarrow \text{Ni}} = (E_{(\text{NiPd})\text{Si/Si}} + n_{\text{Ni}}\mu_{\text{Ni}}) - (E_{\text{NiSi/Si}} + n_{\text{Pd}}\mu_{\text{Pd}}) \quad (1)$$

식 (1)에서 $E_{(\text{NiPd})\text{Si/Si}}$ 은 Pd 원자가 tetragonal-NiSi/Si (001) 구조에 치환되었을 때의 에너지, n_{Ni} 은 Ni 원자의 개수, μ_{Ni} 은 Ni 원자의 전기화학 에너지, $E_{\text{NiSi/Si}}$ 은 tetragonal-NiSi/Si (001)의 에너지, n_{Pd} 은 Pd 원자의 개수, μ_{Pd} 은 Pd 원자의 전기화학 에너지이다. Ni₁₁과 Ni₁₃, Ni₁₂와 Ni₁₄는 각각 같은 경향을 보이기 때문에 Ni₁₁과 Ni₁₂를 선택하여 계산하였고, 첫 번째와 다섯 번째, 두 번째 층과 네 번째 Ni 원자 층은 동일하기 때문에 첫 번째 층부터 세 번째 층까지만 계산하였다. Ni₁₁ 자리에 Pd 원자가 치환될 경우, 계면에 치환될 때와 tetragonal-NiSi의 내부에 치환되는 것이 에너지 관점에서 큰 차이가 없었다. 반면에, Ni₁₂ 자리에 Pd 원자가 치환될 경우, 내부에 치환되었을 때보다 계면에 치환되었을 때 가장 안정하였다(Fig. 2에서 원으로 싸여있는 값). Pd 원자는 Ni 원자보다 원자반경이 커 배위수가 적은 Ni 자리에 치환되면 변형되는 Si 원자수가 상대적으로 적어 초격자의 스트레인 에너지가 덜 증가한다. 따라서 Pd 원자는 tetragonal-NiSi 내부보다 tetragonal-NiSi/Si (001) 계면의 Ni 자리 중 배위수가 6인 자리를 치환하는 것이 에너지적으로 가장 유리하고, 따라서 계면에 편석되는 것으로 판단된다. 이 결과는 Ni_{1-x}Pd_xSi/Si (001) 박막구조 (x=0.05)에서 LEAP으로 분석한 실험적 결과와 잘 일치한다.⁶⁾

Fig. 3은 tetragonal-NiSi/Si (001) 구조 (Fig. 3(a))와 Pd 원자가 Ni₁₂ 자리에 치환된 tetragonal-Ni_{1-x}Pd_xSi/Si (001) 구조(Fig. 3(b))의 가전자 전하 분포를 visualization for electronic and structural analysis (VESTA)로 나타낸 결

Table 1. The distance between Ni atoms and Si atoms in bulk tetragonal-NiSi and tetragonal-NiSi/Si (001).

Structure	Atom-Atom	Distance [Å]
Tetragonal-NiSi	Ni-Si	2.42
	Ni ₁₁ -Si ₁₁ or Si ₁₅	2.38
	Ni ₁₁ -Si ₁₂ or Si ₁₄	2.34
Tetragonal-NiSi/Si (001)	Ni ₁₁ -Si ₁₁ or Si ₁₅	2.30
	Ni ₁₁ -Si _{2T}	2.60
	Ni ₁₂ -Si ₁₃ or Si ₁₅	2.28
	Ni ₁₂ -Si ₁₂ or Si ₁₆	2.31
	Ni ₁₂ -Si ₁₃ or Si ₁₅	2.37

Table 2. Calculated energies of several materials. The energies of Ni and Pd are per atom, and energies of tetragonal-NiSi and Si (001) are 2×2×4 and 1×1×2 superstructures, respectively.

Materials	Energy [eV]
Ni	-6.516
Pd	-6.418
Tetragonal-NiSi/Si (001)	-348.572
Pd in Ni ₁₁	-348.078
Pd in Ni ₁₂	-348.558
Tetragonal-Ni _{1-x} Pd _x Si/Si (001)	-347.997
Pd in Ni ₂₁	-348.012
Pd in Ni ₃₁	-348.163
Pd in Ni ₃₂	-348.163

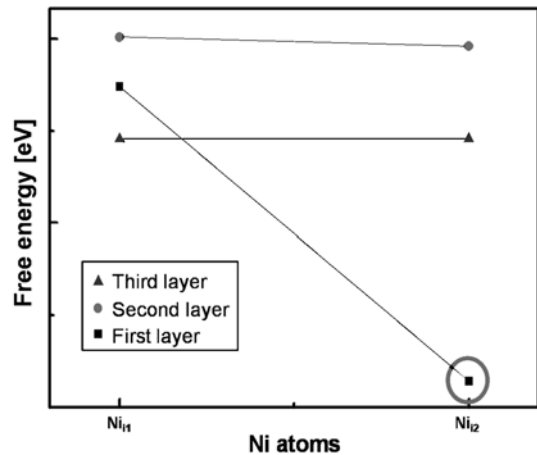


Fig. 2. Energy variation of the system with Pd substitution to several Ni sites. The Ni₁₂ site is the most favorable among the six Ni sites for the Pd substitution.

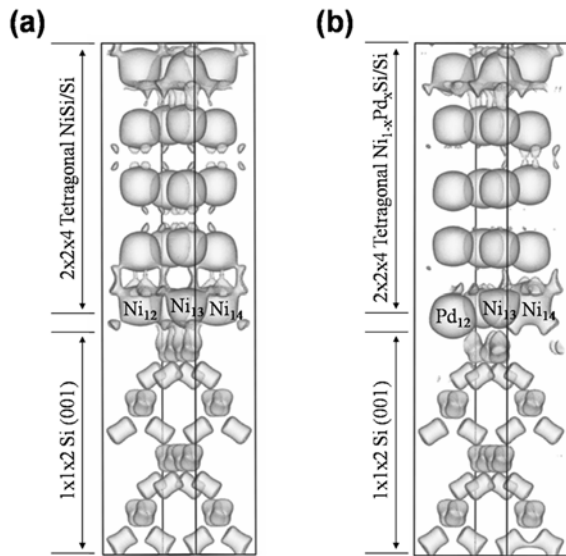


Fig. 3. The electron density distributions of (a) tetragonal-NiSi/Si (001) and (b) tetragonal-(Ni_{1-x})Pd_xSi/Si (001) superstructures. The Pd substituted in the Ni₁₂ site moves down to Si substrate to accommodate its size in the site. The isosurface level is $0.064/a_0^3$.

과이다.¹⁴⁾ 여기에 사용된 isosurface level은 보어반경 a_0 를 기준으로 만든 부피당 전하량으로 $0.064/a_0^3$ 이상인 부분을 포함하도록 하였다. Fig. 3 (a)는 원자들의 위치 차이가 크지 않아 확연히 구별되지는 않지만, Fig. 1 (c)의 결과와 동일한 원자 위치를 보여준다. 계면에 위치한 Ni 원자들의 전하 밀도는 Si (001)에 위치한 Si 원자에 의하여 tetragonal-NiSi 내부에 존재하는 Ni 원자와 다르게 Si 원자를 향하여 분포함을 알 수 있다. 그리고 Si (001) 내부의 Si 원자는 이웃하는 Si 원자와 공유 결합하는 부분에만 전하가 분포되어 있음을 알 수 있다. Fig. 3 (b)에서 계면에 위치한 Ni₁₂ 원자를 치환한 Pd 원자는 Ni 원자보다 원자 번호가 크기 때문에 전하 분포가 큼을 알 수 있다. 또한 Pd 원자는 Ni 원자보다 크기가 크기 때문에 공간을 더 확보하기 위하여 z축의 음의 방향으로 이동하였다. 하지만 동등한 경향을 보이는 Ni₁₄ 자리에 있는 Ni 원자는 반대 방향인 z축의 양의 방향으로 이동하였고, 구형의 전하분포가 인접한 Si 원자와 결합하는 공간으로 퍼진 형태를 띠었다. Pd 원자가 Ni₁₁ 자리보다 Ni₁₂ 자리를 선호하는 이유는 Ni₁₁ 자리는 Si 기판의 Si_{2T} 원자에 의해 공간이 제한되어 주변 Si 원자들의 변형을 요구하여 초격자의 스트레인 에너지를 증가시키지만, Ni₁₂ 자리는 Si 기판에 Si_{2T} 원자가 없기 때문에 Pd 원자가

Si 기판 쪽으로 쉽게 이동하여 초격자의 스트레인 에너지를 증가를 줄이면서 공간을 확보할 수 있기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

Tetragonal-NiSi와 Si (001)이 접합된 tetragonal-NiSi/Si (001) 구조의 계면 거리는 1.1 Å일 때 에너지 관점에서 가장 안정하였으며, 계면 근처에 존재하는 Ni 원자는 tetragonal-NiSi 쪽으로 이동하였다. 4개의 Ni 원자 중에서, 계면으로부터 가까운 Si (001)의 1/2 tetrahedral site에 존재하는 2개의 Si 원자에 의해서 Ni₁₁와 Ni₁₃ 원자는 Ni₁₂와 Ni₁₄ 원자보다 덜 이동하였다. Ni₁₁에 Pd 원자가 치환되면 계면과 tetragonal-NiSi의 내부에 치환되는 두 경우에는, 선호도가 거의 없었으나, Ni₁₂의 경우 내부보다 계면에 치환되는 것이 안정하였다. 따라서 Pd 원자는 tetragonal-NiSi/Si (001) 구조의 계면에 치환되었을 때에는 Ni₁₁보다 Ni₁₂에 치환되는 것이 에너지 관점에서 더 안정하였다.

참 고 문 헌

1. Front End Process, International Technology Roadmap for semiconductors 2005 from <http://www.itrs.net/Links/2005ITRS/Home2005.htm>
2. T. Morimoto, IEEE Trans. Electron Devices, **42**, 915 (1995).
3. M. Kh. Rabadanov and M. B. Ataev, Inorg. Mat., **38**, 120 (2002).
4. G. Profeta, S. Picozzi, A. Continenza and R. Podloucky, Phys. Rev. B, **70**, 235338 (2004).
5. D. -H. Kim, H. -I. Seo and Y. -C. Kim, J. Semi. & Disp. Equi. Tech., **6**(4), 65 (2007).
6. Y. -C. Kim, P. Adusumili, L. J. Lauhon, D. N. Seidman, S. Y. Jung, H. D. Lee, R. L. Alvis, R. M. Ulfing and J. D. Olson, Appl. Phys. Lett., **91**, 113106 (2007).
7. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B, **47**, 558 (1993); G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B, **49**, 14251 (1994).
8. G. Kresse and J. Furthüller, Comput. Mat. Sci., **6**, 15 (1996).
9. G. Kresse and J. Furthüller, Phys. Rev. B, **54**, 11169 (1996).
10. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999).
11. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **41**, R7892 (1990).
12. D. M. Wood and A. Zunger, J. Phys. A, **18**, 1343 (1985).
13. P. Pulay, Chem. Phys. Lett., **73**, 393 (1980).
14. K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., **41**, 653 (2008).