

Protective effects of h-BN monolayer for silicene

이동현, 송호철

서울대학교 재료공학부, 서울특별시 관악구 관악로 1, 대한민국

E-mail: zwqa1234@snu.ac.kr, nr2327shc@snu.ac.kr

제일원리계산을 기반으로 실리센을 보호하는 h-BN의 효과에 대해 연구하였다. h-BN의 화학적 안정성으로 인하여, 실리센에 대한 기판과 불순물의 영향을 차단하여 자유지지 실리센의 성질을 유지하는 것을 보였다. 부분적으로 수소처리된 실리센 역시 h-BN 단일층 내에서 안정적으로 고유의 성질을 나타내는 것을 보였다.

INTRODUCTION

실리센(silicene)은 그래핀(graphene)처럼 실리콘이 벌집형의 이차원 구조를 가지는 재료로서 뛰어난 전기적 성질을 보인다. 실리센은 밴드갭이 없으며, 밴드 구조 상에서 전자의 에너지와 운동량이 선형적인 관계를 이루는 디랙콘(Dirac cone)이 형성되고[1,2], 금속[3] 또는 절연체[4] 기판 위에서 안정적으로 성장시키는 것이 가능하며, 그 응용 가능성이 높게 평가된다. 하지만, 밴드갭이 존재하지 않는 전기적 특성때문에 field effect transistor(FET)와 같은 전자소자로 응용하는데 어려움이 겪고 있다.

실리센을 전자소자에 응용하기 위해 전자의 이동도 특성을 잃지 않으면서 밴드갭을 여는 것이 중요하다. 이에 대한 다양한 접근 중 하나로 수직 방향으로 전기장을 가하는 방법이 있다[1,5]. 이것은 실리센 단일층의 sublattice에 존재하는 inversion symmetry를 깬으로써 밴드갭을 만든다. 전기장을 가하는 방식은 실리센의 전기적 성질은 유지되지만, 밴드갭을 수십 meV 수준으로만 제어할 수 있다. 또 다른 방법으로 실리센에 특정 원자를 결합 또는 흡착시키는 방법이 있다[6-8]. 이는 외부 원자의 작용에 의해 실리콘의 π - π^* 결합에 의해 생기는 디랙콘을 섭동시키는 것이므로 실리센의 전자구조에 큰 영향을 미친다. 특히, 실리센에 일부 수소처리를 하면, 수소의 결합률에 따라 실리센의 전자구조가 급격하게 달라진다[7]. 이와

유사한 접근으로 실리센과 기판의 상호작용에 의해서 밴드갭의 크기를 제어하려는 시도도 있었다 [9-11]. 이 역시 기판의 강한 상호작용에 의해 실리센의 전기적 특성이 많이 바뀌는 결과를 보였다 [10].

실리센은 기판 또는 외부 원자에 의한 영향으로 전자구조가 크게 바뀔 수 있으므로 실리센의 고유한 성질을 유지하기 위한 보호층이 필요하다. h-BN은 그래핀처럼 벌집형의 이차원 구조를 가지며, 밴드갭이 큰 절연체로 화학적으로 안정하다고 알려져 있다. 이와 같은 h-BN의 특성에 주목하여, 이 논문에서는 h-BN이 실리센의 보호층으로 효과를 알아보기 위해 밀도 범함수 이론 (DFT) 계산을 기반으로 연구하였다. h-BN와 실리센의 상호작용이 매우 작기 때문에[12] superlattice 모델을 이용하여 계산을 하였다. 실리센과 부분적으로 수소처리된 실리센 각각에 대해 h-BN은 안정적으로 이차원 구조를 유지하였다. 또한, h-BN은 공정 상에서 생기는 비의도적 도펀트로부터 실리센을 보호할 수 있었다.

CALCULATION METHODS

Edison nanophysics에 등록된 원자 궤도 함수 선형 결합 기반(Linear combination of atomic orbitals, LCAO)의 밀도 범함수 이론 소프트웨어를 이용하여 제일원리 계산을 하였다. 일반 구배 근사(Gradient generalized approximation, GGA)를 exchange-correlation functional로 이용하였다. Si (Ne) $3s^2 3p^2$, B (He) $2s^2 2p^1$, N (He) $2s^2 2p^3$ 의 원자가 전자는 double zeta polarized basis set으로 기

술되었다. Energy cutoff는 100 Ry로, k-point mesh는 (7 x 7 x 1)을 사용하였다. 원자 구조 최적화는 원자당 힘이 0.02 eV/Å이 될 때까지 진행하였다. 자유지지 실리센과 h-BN 층 사이에서 실리센의 차이를 보기 위하여 실리센 단일층 slab model과 실리센과 h-BN의 superlattice model을 이용하였다. 실리센 단위 셀의 (2 x 2 x 1)과 h-BN의 (3 x 3 x 1)으로 superlattice를 만들었다.

RESULTS AND DISCUSSION

GGA로 최적화된 자유지지 실리센과 h-BN과의 superlattice의 구조는 Fig. 1에서 볼 수 있다. 실리센은 그래핀처럼 완전한 이차원 배열이 아니라 버클링 구조를 가진다. 자유지지 실리센의 격자 상수 $a = 3.872 \text{ \AA}$ 이고, 버클링 $\Delta = 0.435 \text{ \AA}$ 이다. 실리센과 h-BN의 superlattice의 격자 상수 $a = 7.585 \text{ \AA}$, $c = 8.781 \text{ \AA}$, 버클링 $\Delta = 0.524 \text{ \AA}$, h-BN와 실리센 간의 거리는 4.178 \AA 이다. 격자 상수 a 와 버클링 Δ 는 이전 연구와 잘 일치하였으나, 실리센과 h-BN의 층간 거리는 3.35 \AA 보다 훨씬 크게 나왔다[1,2,12]. 이는 반데르발스 힘을 고려하지 않았기 때문인데, 실제로 실리센의 전자구조에 반데르발스 힘이 영향을 거의 미치지 않기 때문에 이 구조적 차이로부터 생기는 영향은 무시할 수 있다. Fig. 2를 보면, 자유지지 실리센의 밴드 구조와 h-BN와 실리센의 superlattice의 밴드 구조를 함께 나타내었다. 반데르발스 힘을 고려하지 않은 전자 구조와 반데르발스 힘을 고려한 전자구조[12]를 비교했을 때, 거의 차이가 없는 것을 확인할 수 있다. 즉, 반데르발스 힘에 관계없이 h-BN 층은 실리센을 자유지지 실리센처럼 생각할 수 있게 한다. 실리센의 밴드갭 이슈와 관련하여 실제 전자소자에 실리센을 사용하기 위해 이종 원자를 처리하는 것은 불가피한 선택이다. 따라서, 이종 원자 처리된 실리센에 대해서도 h-BN가 구조와 자유지지지의 성질을 유지시킬 수 있는지 예측하는 것은 중요하다. 이번 연구에서는 수소처리된 실리센만을 이용하여 h-BN의 효과에 대해 조사하였다. 100%, 50%, 25% 비율로 수소처리된 실리센에 대해 h-BN는 실리센의 전자구조에 영향을 거의 끼치지 않으면서 구조를

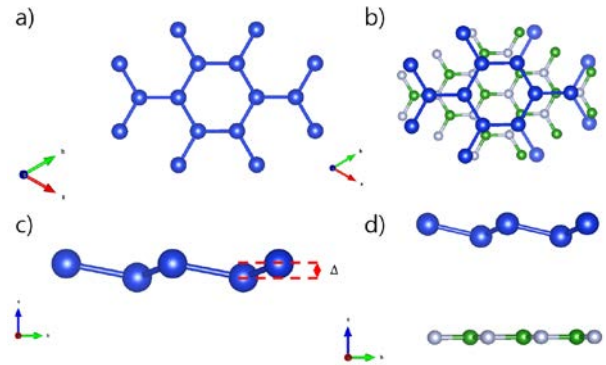


Fig. 4. a) 실리센과 b)실리센과 h-BN의 superlattice model을 위에서 본 원자구조. c) 실리센과 d) 실리센과 h-BN의 superlattice model을 옆에서 본 원자구조. 실리센의 buckling distance를 Δ 로 표기하였다.

유지시켜주는 역할을 하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, h-BN 층은 수소처리된 실리센에 의해 거리가 멀어질뿐 안정적으로 실리센의 구조를 유지시켜주었다. 이는 Si-H의 결합이 B-H 또는 N-H의 결합보다 강하기 때문에, 수소가 안정적으로 실리센에 결합하는 것과 B-N 결합이 강하기 때문에 부분적으로 h-BN에서 평면구조를 잘 유지하게 된다.

한편, 실리콘 원자는 sp^2 결합보다 sp^3 결합을 선호하기 때문에 실리센은 외부 원자를 쉽게 흡착시킬 수 있다. 따라서, 공정 상에서 생기는 불순물들에 의해 실리센이 오염되기 쉽다. 특히, 수소는 고체 내에서 비의도적 도펀트로 잘 알려져 있고, 고체의 성질을 심각하게 바꾸는 역할을 하기도 한다[13]. 또한, 실리센에 수소가 붙을 경우 전자구조가 상당히 영향을 받기 때문에 이를 방지하는 것이 중요하다[7]. h-BN가 이러한 외부 원자를 차단할 수 있는지 알아보기 위해 자유지지 h-BN에 대해 수소를 이용하여 migration barrier를 계산하였다. 계산한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 수소가 h-BN 단일층에 다가갈수록 에너지가 단조증가하며, barrier의 크기는 3.61 eV 로 계산되었다. Barrier의 정점에서 주변 구조를 최적화시킨 경우에도 barrier의 크기가 3.17 eV 였다. 즉, 일반적인 전자소자의 작동온도($300\sim 400 \text{ K}$)에서 h-BN은 외부 원자

에 의한 실리센의 오염을 충분히 막을 수 있다.

CONCLUSION

밀도 범함수 이론을 기반으로 실리센에 대해 h-BN의 보호층으로서 기능에 대해 연구하였다. h-BN와 실리센의 격자 상수가 거의 일치하여 strain 효과 없이 실리센의 성질을 안정적으로 유지시킬 수 있었다. 부분적으로 수소처리된 실리센에 대해서도 국소적인 격자 왜곡없이 안정적으로 이차원 배열을 유지하였다. 뿐만 아니라, h-BN의 강한 결합력으로 인해 외부 원자가 h-BN 층을 통과하는 것을 강력하게 차단할 수 있다. h-BN는 실리센의 보호층으로 이용하면, 기관의 강한 상호작용에 의한 실리센의 전자구조 왜곡을 막고, 자유지지 실리센의 연구를 폭넓게 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다. (No. NRF-2012-M3C1A6035302)

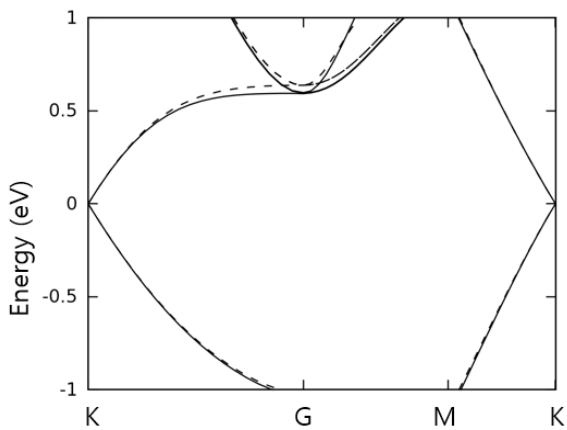


Fig. 5 자유지지 실리센(점선)과 실리센과 h-BN의 superlattice(연속선)의 밴드구조.

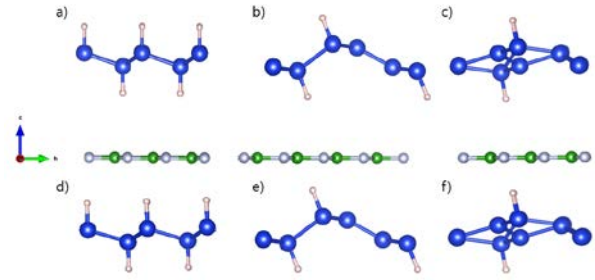


Fig. 6 a) 100% b) 50% c) 25% 수소처리된 실리센과 h-BN의 superlattice model을 옆에서 본 원자구조. a) 100% b) 50% c) 25% 수소처리된 자유지지 실리센 옆에서 본 원자구조.

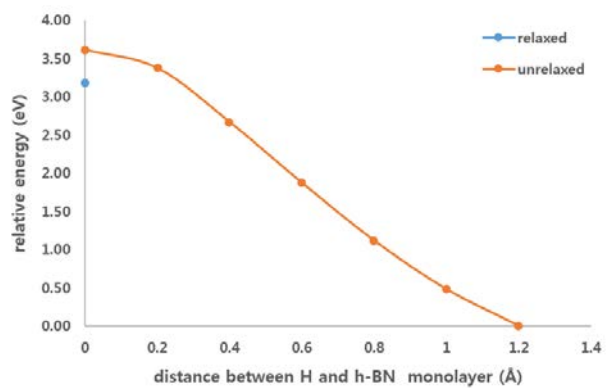


Fig. 7 h-BN 단일층에 대한 수소의 migration barrier.

REFERENCES

[1] N. D. Drummond et al., Phys. Rev. B **85**, 075423 (2012).
 [2] Zeyuan Ni et al., Nano Lett. **12**, 113 (2012).
 [3] Gao J. and Zhao J., Sci. Rep. **2**, 861 (2012).
 [4] Antoine Fleurence et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 245501 (2012).
 [5] Yunye Liang et al., J. Phys.: Condens. Matter **24**, 455302 (2012).
 [6] Nan Gao et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 257 (2012).
 [7] Tim H. Osborn et al., Chemical Physics Letters **511**, 101 (2011).
 [8] H. Sahin and F. M. Peeters, Phys. Rev. B **87**, 085423 (2013).

- [9] Hongsheng Liu et al., J. Phys. Chem. C **117**, 10353 (2013).
- [10] M. Houssa, Phys.Chem. Chem. Phys. **15**, 3702 (2013).
- [11] Sheng-shi Li et al., J. Phys.: Condens. Matter **26**, 395003 (2014).
- [12] T. P. Kaloni et al., Scientific Reports 3, 3192 (2013)
- [13] Blöchl, P. & Stathis, J. H., Phys. Rev. Lett. 83, 372-375 (1999).