

# Bi의 선택적 흡착으로 유도된 Si(5 5 12) 표면의 재구조변화

조상희 · 서재명\*

전북대학교, 광전자 정보기술연구소, 전주 561-756

(2006년 1월 11일 받음)

일차원의 대칭성을 갖는 형판 위에서 Bi원자가 자발적으로 형성하는 나노 구조체의 원자 구조를 이해하기 위하여, 재구조 된 Si(5 5 12)을 Bi의 탈착 온도에 가까운 온도로 가열한 채 Bi를 흡착 시키고 주사 터널링 현미경으로 그 원자 구조를 각 흡착 단계별로 규명하였다. 제일 먼저 Bi는 이 기판에 존재하는 여러 종류의  $\bar{1}10$ 에 평행한 row들 중에서 기판과 결합력이 가장 약한 dimer row와 adatom row 만을 선택적으로 Bi-dimer row와 Bi-adatom row로 각각 치환한다. 이 과정에서 치환된 Bi는 Si과의 크기 차이로 인해 인접한 (337) subsection에 tensile stress를 인가하게 되고, 그 결과 (337) subsection 내의 tetramer row는 갈라져 dimer row와 adatom row로 변형되고, 이들 역시 Bi-dimer row와 Bi-adatom row로 각각 치환된다. 다음으로 이들 치환된 Bi-dimer row와 Bi-adatom row 위에 각각 Bi-dimer가 흡착하면 서로 마주보며 안정된 Bi-dimer pair 를 이루며, 이 pair 역시 row를 이루고 둘째 층을 형성한다. 마지막으로 셋째 층의 Bi는 둘째 층의 마주보는 Bi-dimer pair 위에 흡착한 한 개의 Bi-dimer이며 더 이상의 Bi는 쌓이지 않는다. 이와 같이 자발적으로 조립되는 Bi-dimer row의 형성 원인을 종합하면, 재구조 된 Si(5 5 12) 위에서 Bi의 선택적 반응, Bi와 Si의 크기 차이로 인한 표면 stress의 유발, Bi 원자 간의 안정된 결합형태 등을 들 수 있다.

주제어 : 주사터널링 현미경, 고밀러지수구조표면, Bi 나노선

## I. 서 론

단결정 Si 기판 위에서 대면적의 일차원 금속 나노선을 형성하는 방법으로서, 리소그래피 등을 이용하여 나노 구조를 만드는 top-down 방식의 기술 보다는 기판과 흡착종(또는 흡착종 간)의 상호작용을 이용하여 자발적 조립 방법으로 나노 구조를 만드는 bottom-up 방식이 보다 유망하다고 인식되어 왔다. 후자의 한 예로서 일차원 대칭성을 가진 형판(template) 위에 금속을 증착하고 이들이 자발적으로 조립하도록 처리함으로써 일차원 나노선을 형성하기도 한다. 이 때 그 형판으로서 일차원 대칭성을 갖고 있는 평평한 고 밀러 지수(high-index)의 단결정 Si 기판을 사용하기도 한다.[1-4] 실리콘 단결정의 (001) 면과(111) 면 사이에는 수많은 high-index Si 면들이 존재하는데, 이 표면들은(111)과 (001)의 특성을 띠고 있는 미세한 면의 복합적인 구조를 이루고 있다. 그러나 이들은 한결같이  $\bar{1}10$  방향으로

일차원 대칭성을 갖고 재구조 되고 이들의 반복 주기는 방향에 따라 이미 격자 상수에 의해 결정되어 있으므로, 이들 각각의 재구조 된 면들은 일차원 구조의 형판으로 사용될 수 있는 가능성을 포함하고 있다. 이들 중 현재까지 알려진 비교적 평평하게 재구조 되는 표면들은 Si(113)[5-7], Si(114)[6], Si(5 5 12)[7-9] 등을 들 수 있다.

본 실험에서 사용된 Si(5 5 12)는 53.5Å의 비교적 커다란 반복주기를 가지고 있고, 이 면이 재구조 되면 1차원의 대칭성을 갖고 있는 여러 종류의 평행한 선(tetramer row, dimer row, adatom row 등)들이 표면을 구성하게 된다. 이를 형판으로 사용하여 금속을 증착 할 경우 이들 중 제일 반응성이 높은 부분이 선택적으로 반응하여 양자선을 형성할 수 있다고 기대되어 연구가 진행되고 있다.[1-4,8,9] 이 Si(5 5 12)의 재구조 된 표면의 원자 구조는 1995년 Baski등에 의해 STM 실험과 이론 계산을 통하여 제시된 바 있다. [10]그러나 최근 x-ray 회절의 실험 결과와 Baski 등이 발표한 Si(5 5 12)-2x1의 구조가

\* [전자우편] seojm@chonbuk.ac.kr

잘 일치하지 않고, 표면에서의 형태 변화나 흡착종(adsorbate)과의 반응에서도 그들의 구조를 이용하면 잘 맞지 않다는 사실이 확인되어, 본 연구진에서는 본 실험에 앞서 pseudopotential total-energy calculation의 도움을 받아 보다 안정된 Si(5 5 12) 표면의 구조를 규명한 바 있다.[11] 본 연구에서는 재구조된 표면에서 Bi가 자발적으로 양자선을 형성하는 지 알아보고, 전술한 바와 같이 Bi와 우선적으로 반응하는 부분의 구조변화를 면밀하게 관찰하기 위하여 재구조된 Si(5 5 12) 위에서 Bi의 초기 흡착 상태를 연구하였다. 아울러 Bi는 Ge/Si 이종 에피 성장에서 surfactant로서 역할을 하고 있다고 알려져 있어서, Bi가 이러한 high-index Si 표면에서 초기에 흡착하는 상태를 연구하면 새로운 에피 성장 구조를 제시할 가능성도 있다.

## II. 실험방법

본 연구에서는 주사 터널링 현미경(scanning tunneling microscopy: STM) 기법을 사용하여 원자 수준의 구조를 알아 내는 실험을 수행하기 위하여 용기내의 기본 압력이  $1 \times 10^{-10}$  Torr 이하가 되도록 유지하였다. 시료는 n-type (P-doped) Si(5 5 12) 기판을  $13 \times 2 \times 0.25 \text{ mm}^3$  크기로 절개하여, 공기 중에서 유기 세척한 후, Mo로 제작된 시료 고정장치에 장착하여 사용하였다. 시료가 장착된 고정장치는  $600^\circ\text{C}$ 로 9시간 이상 예열하여 공기 중에서 흡착된 불순물을 제거한 후, 수 차례에 걸쳐  $1150^\circ\text{C}$  정도로 짧게 가열하여 표면을 보호하고 있는 산소막을 제거하였다. 그 과정 중에 압력은  $5 \times 10^{-10}$  Torr 이하를 유지하였다. 이 후 온도를  $900^\circ\text{C}$ 로부터 상온까지  $2^\circ\text{C}/\text{sec}$ 의 속도로 서서히 내려 표면의 재구조를 유도하였다. 재구조 후에는 Si(5 5 12)의 표면을 STM으로 먼저 확인한 후에 Bi 원자를 열적으로 증착 하였으며 그 증착 속도는  $0.1 \text{ \AA}/\text{min}$ 였다. 기판의 온도를 상온이나  $450^\circ\text{C}$ 로 유지한 상태에서 Bi 원자의 증착이 이루어졌고, 가열했을 경우에는 STM의 thermal drift 현상을 최소화하기 위하여 충분히 식힌 후에 상온에서 STM image를 구하였다. 시료와 Bi-source의 증발온도의 측정은 optical pyrometer를 이용하였다. STM의 탐침은  $0.25 \text{ mm}$ 의 직경을 갖는 W wire를 KOH 용액에서 화학 에

칭을 통해 제작하였고, STM의 상은 모두 상온에서 획득하였다. Filled-state와 empty-state의 STM topographic images는 constant current mode로 구하였고, 이 topography 상과 함께 feed-back 과정에서 z-축의 움직임을 제어하는 값을 따로 읽어, STM image의 세기 변화에 민감한 image를 error signal mode로 동시에 구하였다.

## III. 결과 및 고찰.

### 1. 재구조된 Si(5 5 12)-2x1의 원자구조.

High-index Si(5 5 12)는 (001) 방향으로부터 (111) 방향으로  $30.5^\circ$ 로 기울어진 방향에 존재하며, 이상적인 bulk-terminated surface에서의 (5 5 12)면의 반복주기는  $53.5 \text{ \AA}$ 으로서, Fig. 1에서 보여 주듯이 이 방향과  $1^\circ$  이내의 차이를 갖고 있는 다른 high-index 면들인 (337), (225), (7 7 17) 면들의 조합으로도 나타낼 수 있다. 다시 말하여 (337), (225), (7 7 17) 면들은 각각 반복 주기가 15.7, 22.1,  $37.8 \text{ \AA}$ 으로서 (5 5 12)의 한 주기인,  $53.5 \text{ \AA}$ 은 Fig.1에서 보여주듯이 두개의 (337)과 한 개의 (225), 또는 한 개의 (337)과 한 개의 (7 7 17)의 조합으로 이루어질 수 있음을 bulk-terminated Si의 구조를 통하여 쉽게 알 수 있다.

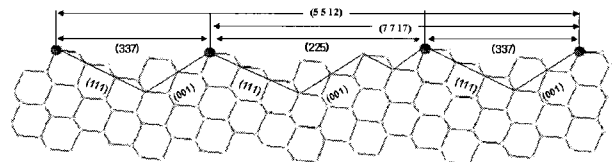


Fig. 1. Ideal and bulk-terminated Si(5 5 12) viewed from  $[111]$ . One period of Si(5 5 12) consist of combination of either two (337) and one (225) sections or one (337) and one (7 7 17) sections.

이러한 Si(5 5 12)의 재구조된 표면 구조에 대해서는 1995년 Baski 등이 STM image와 이론적인 계산을 통해 그 구조를 제안하였다. 그들은 재구조된 Si(5 5 12)의 단위 세포는  $7.7 \text{ \AA} \times 53.5 \text{ \AA}$ 를 갖고 있어서 2x1으로 표기하였고, Si(5 5 12)의 표면은  $\pi$ -chains rows, dimer row, tetramer row, dimer-wall chain 등 1차원 대칭성을 갖고 있는 요

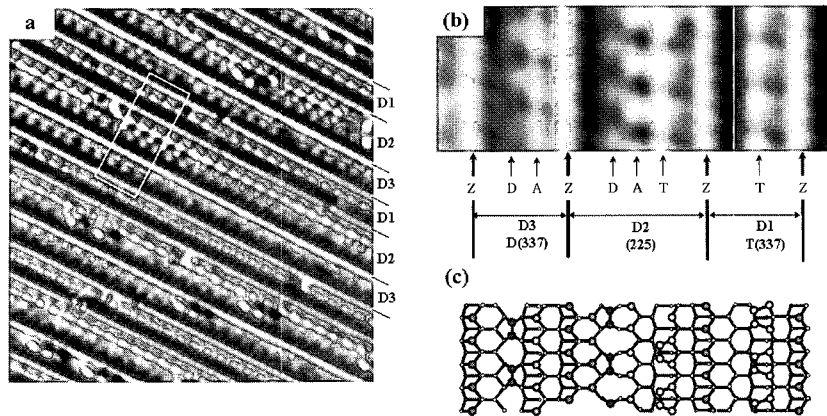


Fig. 2. Filled-states STM image of Si(5 5 12)-2x1 and its structural model. (a) Clean Si(5 5 12) STM image, size ; 20nm x 20nm,  $V_s = -2.5$  V,  $I = 0.6$  nA, obtained by error signal mode. (b) Magnified image of (a), size ; 6.7nm x 2.2nm, Z, D, A, and T implies honeycomb chain, dimer row, adatom row, and tetramer row, respectively. (c) Model of clean Si(5 5 12)-2x1. One unit cell of Si(5 5 12) consist of D1, D2 and D3 sections which are (337) with tetramer, (225), (337) with dimer/adatom, respectively.

소들로서 구성되어 있고, 안정적이고 평평한 single domain으로 재구조 된다고 보고하였다.[10] 그 이후로 Ranke[11], Liu[12] 에 의해 새로운 모델 들도 제안되었으나, 이러한 기존의 모델 들은 각각 다른 실험 결과를 설명하기에는 부족한 문제점을 갖고 있어서 아직까지 어떤 구조가 이렇게 단위 세포가 큰 Si(5 5 12)의 재구조 된 형태인지 알 수가 없었다. 본 STM을 이용한 연구에서도 위에서 제시된 모델들과 실제 STM image에서 나타나는 구조가 일치하지 않는 것을 여러 종류의 bias로 구한 STM image들을 통하여 알게 되었다. 따라서 본 연구에서는 금속을 증착 하기에 앞서 재구조 된 Si(5 5 12) 표면의 구조를 제일 먼저 정립하고자 하였다.[13]

Fig. 2 (a)는 본 연구의 STM 실험에서 얻은 재구조 된 Si(5 5 12)-2x1의 filled states image이다. (337)과 (225), (337)의 주기가 반복적으로 나타나 (5 5 12)의 한 주기가 됨을 알 수 있다. 이 그림으로부터 인접한 두개의 (337) sections (i. e., D1과 D3)의 구조가 다름을 image에서 알 수 있다. 보다 자세히 보기 위해 Fig. 2(b)에서는 (5 5 12)의 한 주기를 확대하여 나타내었고 그 아래에 STM image와 일치하는 원자구조 모델을 제시하였다. 제일 원리 계산의 도움으로 확인된 이 Si(5 5 12)의 구조 모델에서는 dimer unit을 포함하고 (337) 주기의 길이를 갖고 있는 D3 section, 즉 D(337), dimer와 tetramer unit을 모두 포함하고 (225) 주기의 길이를 갖고 있는 D2 section과, (337) 주기의 길이를

갖고 tetramer unit을 포함하는 D1 section, 즉 T(337), 등을 모두 합친 D1+D2+D3가 한 주기를 이루고 있다. D1과 D2, D2와 D3, D3와 D1의 경계를 이루는 'Z' row는 5-3-5 ring으로 형성되어 있으며 row와 평행한  $[\bar{1} 1 0]$  방향으로  $a_0$ 의 주기를 가져 밝은 row로 나타난다. D3 section 내부의 구조는 row의 방향으로  $2a_0$ 의 주기를 이루며, 이 구조는 bond length가  $2.3\text{\AA}$ 인 dimer('D')를 포함하여 본 그림과 같이 filled-states image에서는 밝은 한 개의 점으로 나타난다. 그 옆에는  $2a_0$ 의 주기로 이루어진 buckled adatom ('A')를 포함하고 있어 image에서는  $2a_0$ 의 주기로 밝은 점으로 나타난다. D2 section 내부 구조는 D3에서 나타난 dimer와 비교하여 row 방향으로  $a_0/2$ 의 엇갈림을 갖고 있는 dimer를 포함하고 있으며, 그 옆으로  $2a_0$ 의 주기를 갖는 buckled adatom row, 그리고 그 옆에는 'Z' row 보다는 약간 어두운 row가 나타나는데 이는 row 방향으로 dimer와는  $a_0/2$ 만큼의 엇갈린  $2a_0$ 의 주기를 갖고 있는 tetramer ('T') row를 포함하고 있다. 결과적으로 D2 section은 dimer, adatom, tetramer 등의 선들로 이루어져 있다. 끝으로 D1 section은 tetramer를 포함하는 부분으로서 row에 수직인 방향으로 D2의 dimer가 형성되어 있는 위치와 일치하는 곳에 tetramer가 있고 row에 평행한 방향으로  $2a_0$ 의 주기를 이루고 있다. 결과적으로 1차원 row에 수직인  $[\bar{6}65]$  방향을 따라서 Z-D-A-Z-D-A-T-Z-T-Z 순서로 반복되는 구조

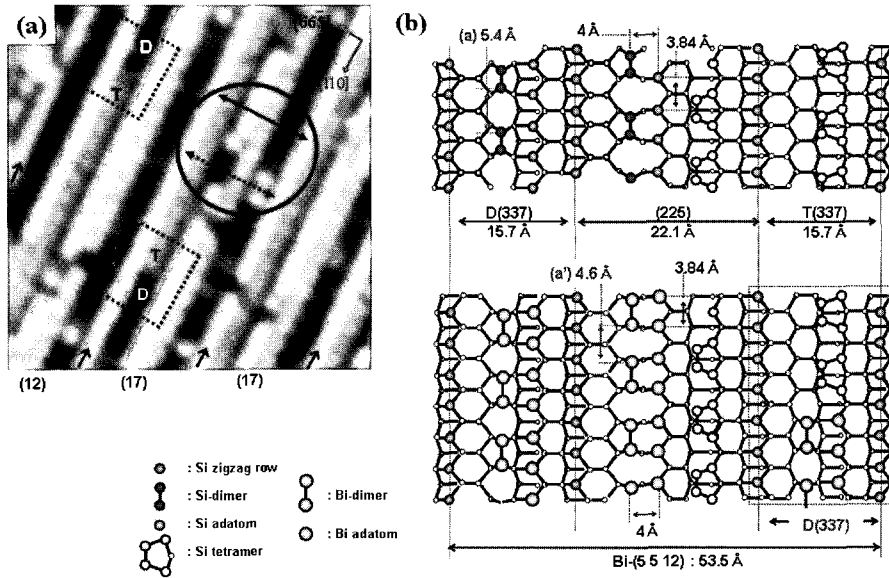


Fig. 3. Filled-states STM image of Bi/Si(5 5 12) deposited at 300K. (a) Structural transformation from T(337) to D(337) inside (337) section is observed. Size ; 15nm x 15nm,  $V_s = -2.1V$ . (b) Structural models of Si(5 5 12) (top) and Bi / Si(5 5 12) (bottom).

를 이루고 있다. Fig.2(a)에서 하나의 점으로 불규칙하게 나타나는 밝은 image는 D1에서는 전혀 보이지 않고, D3와 D2 에서만 나타나는데, 이는 Si의 dimer가 재구조된 Si(5 5 12) 위에 흡착한 형상(즉, addimer)으로서 filled-states image에서는 밝은 점 하나로 나타난다.[14] 이러한 addimer는 tetramer 위에서는 흡착할 수 있는 곳이 없다. 따라서 이 addimer의 존재가 image 에서의 D(337) 과 T(337) 의 구별을 위한 indicator로서의 역할을 한다. 이 들 구조에서 tetramer와 dimer/adatom은 동일한 원자의 개수로 이루어져 있고 row에 수직인 방향으로 가해지는 stress 크기에 따라 쉽게 구조를 서로 바꾼다. Compressive stress 하에서 형성이 되어 있는 D1 section 에 존재하는 tetramer는 그곳에 외부 원자가 흡착하여 tensile stress를 가할 경우 쉽게 dimer와 adatom 으로 구조가 바뀌는 것을 관찰하였다. 반대로 row에 평행한 step 주위에서는 compressive stress가 인가되는데 이 경우에는 dimer와 adatom 이 tetramer로 구조가 바뀌는 것도 관찰하였다. 즉 compressive stress가 인가되면 T(337)로, tensile stress가 인가되면 D(337)로 구조가 변형된다. 결과적으로 (5 5 12) 를 이루는 subunit section들은 구조 자체가 compressive stress 와 tensile stress 를 갖는 subsection으로 이루어져 이 상반되는 stress가 단위세포 내에서 해소되어 평평하고 넓은 표면을 이룬다.

## 2. Bi가 흡착된 Si(5 5 12)의 원자구조.

Fig. 3(a)에서는 0.01ML의 Bi 를 상온에서 증착한 후 Bi의 탈착온도에 가까운 500°C에서 시료를 후열 처리하고 얻은 filled-states STM image를 보여주고 있다. D1, D2 와 D3 section 인 D(337) 과 (225), T(337)의 결합으로 (5 5 12) 의 주기를 이루기도 하고 dimer 를 포함하는 D3 section이 missing 되어 하나의 (225)와 tetramer를 포함하고 있는 (337)의 함으로 이루어진 (7 7 17)의 주기를 이루는 부분도 보인다. 종종 이러한 (7 7 17) 의 주기는 Si(5 5 12) 표면의 step 부근 terrace에서 row에 수직 방향으로 compressive stress가 인가 되어 (5 5 12)의 subunit 중에서 dimer 를 포함하는 D3 section이 사라져서 나타나기도 한다. Fig. 3(a)에서의 (5 5 12)의 반복 주기는 Si(5 5 12)의 반복 주기와 유사하나, Bi의 흡착과 탈착으로 인해 clean surface와는 다르게 tetramer 를 포함하는 D1 section 내의 image가 고르지 않다. D1 section에서  $[1\ 1\ 0]$  방향으로 나타난 중간 밝기의 tetramer row가 사라지고 D3 section에서 보이는 dimer 를 포함하는 어두운 row로 나타났다. Bi가 어디에 존재하는지에 대해서는, 지금까지 보고된 문헌에 의하면 Si(111)-7x7 위에서는 1/3ML 이하의 Bi는 7x7로 재구조된 표면에서 Si adatom 을 대체하여  $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$  구조

로 바뀌고[15,16], Si(001)-2x1에서는 Bi는 탈착 온도로 후열처리를 하면 Bi-dimer로 이루어진 두개의 띠가 4개의 Si-dimer를 대체하는 모양으로 형성된다고 보고하고 있다.[17-19]

본 실험에서의 Bi coverage 가 0.01ML이고 기판의 온도가 높기 때문에 Bi의 흡착보다 탈착 비율이 더 커서 Bi의 뚜렷한 형태가 STM 상에서는 나타나지 않지만, Si(5 5 12)에 Bi가 흡착하고 탈착되는 과정에 기판의 D2와 D3 section에 있는 결합력이 가장 약한 dimer와 adatom을 대체할 것이라 예측된다. 이 과정에서 Si-dimer의 결합 길이(2.3Å)와 Bi-dimer의 결합 길이(3.1Å)의 차이에서 row방향으로는 tensile stress가 인가되고, 이는 row에 수직인 방향으로 compressive stress를 유발한다. 이는 인접한 D1 section에 tensile stress를 주게 되어, 인접한 D1 section의 tetramer는 dimer와 adatom으로 갈라지고, 각각의 dimer와 adatom은 Bi로 대체 되게 된다. Fig. 3(b)는 Si(5 5 12)의 model과 Bi가 흡착하여 Si-dimer와 adatom이 Bi로 대체된 (5 5 12)의 구조를 보여주는 모델이다. 사각형의 점선으로 표시된 부분은 D2와 D3 section의 dimer와 adatom을 대체한 Bi로 인해 tetramer를 포함하는 D1 section이 D3 section과 같은 구조로 변하게 되고, 기판으로부터 activation energy를 얻은 Bi가 dimer와 adatom을 대체하는 구조를 나타낸다. Bi/Si(5 5 12)에서는 두 개의 (337) section이 모두 같은 구조를 갖는다. 본 구조와 관련된 자세한 dimension을 살펴보면 Si-dimer를 대체한 Bi-dimer의 결합길이는 Si surfaces에서의 Bi-dimer 형성에서 보인 3.1Å의 길이를 갖는다. D3 내에서의 row방향으로의 Bi-dimer와 dimer 사이의 거리는 4.6Å이 되어 Bi-dimer 간격은  $2a_0$ 인 7.7Å이 된다. Si-adatom을 대체한 Bi-adatom의  $[\bar{1}10]$  방향(i.e., row에 평행한 방향)으로의 주기는 Si의 인접 원자 간격인 3.8로 유지된다. Bi/Si(5 5 12)에서의 Bi-dimer와 Bi adatom 사이의 거리는 4Å이고 row에 평행한 방향으로 Bi-dimer와 Bi-dimer 사이의 거리는 4.6Å이 되어 추가적인 Bi-dimer가 흡착할 수 있는 거리가 된다. 결과적으로 상온에서 Bi를 증착하고 후열처리 할 경우에는 재구조된 표면의 변형은 각 section 내부에 국한되고, dimer와 adatom 등 기판과 결합력이 약한 Si만이 Bi로 치환되는 것을 확인하였다.

본 연구에서는 Bi의 기판과의 반응이 기판에 도달할 때 즉시 일어나도록 기판의 온도를 Bi의 탈착 온도에 가까운 450°C로 유지하면서 Bi를 흡착시켜 보았다. Fig. 4에서는 Bi의 coverage를 0.2 ML로 증가시킨 후에 얻은 STM의 topographic image와 그 line profile을 보여 주고 있다. 시료는 (337)면의 주기인 15.7Å 폭의 단위세포를 갖고있는 넓은 terrace로 변하였고, (5 5 12) 기판과의 격자상수 차이는 군데군데 정렬이 안된 경계들이 해소하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 4(a)에서 'b'로 표시된 부분은 (337)과 같은 길이의 주기가 반복되어 이루어진 부분이지만 Si(5 5 12)를 이루는 (337) section의 구조와는 다름을 image를 통해 알 수 있다. 'a'라고 표시된 부분은 (7 7 17) 길이를 갖지만 재구조된 clean surface에서 나타났던 tetramer를 포함하는 (337)과 (225)의 결합으로 이루어진 (7 7 17)의 구조와는 다르다. 'b' 부분에서는 (337) section내에 두개의 밝은 점이 쌍을 지어 row 방향으로 double dot row를 형성하고 그 위에 한 개의 가장 밝은 돌출부분(protrusion)들이 row를 짓거나 한 개씩 형성이 되어 있는 새로운 형상들이 보인다. 밝은 dot의 pair는 'double dots (D)'라 하고, 가장 밝게 보이는 부분은 'protrusion (P)'로 그림에서 나타내었다. 이러한 double dot이나 protrusion 등의 형상이 없는 나머지 부분들은 tetramer가 아닌 dimer와 adatom 구조와 같이 변한 것을 재구조된 clean surface의 image와 비교하여 알 수 있다. 이로써 이러한 double dot나 protrusion 등의 형상이 dimer와 adatom 구조 위에 형성되는 것을 유추할 수 있다.

이와 같이 반응이 일어난 새로운 (337) 구조를 자세히 분석하기 위하여, Fig. 4(b)에서는 Fig. 4(a)의 (337) 주기가 반복적으로 나타난 부분을 확대하고, row에 평행한 방향과 수직인 방향으로 line profile한 결과를 보여 주고 있다. 'D'와 'D' 사이와 'P'와 'P' 사이의 거리는 이들 line profile한 결과와 (337)의 격자거리를 표준값으로 이용하여 측정하였다. 한 쌍의 점인 double dot 'D'는 (337) 주기 안에서 두 개의 밝은 dot의 maximum이  $[66\bar{5}]$  방향으로 4.7Å 거리를 두고 떨어져 있고, (337) section 내에서 일렬로 늘어진 모든 'D'는  $[\bar{1}10]$  방향으로  $2a_0$ 의 주기를 갖고, 이웃한 (337) 안의 'D'와는  $a_0/2$ 만큼 엇갈려 나타난다. STM image의 line profile로 미루

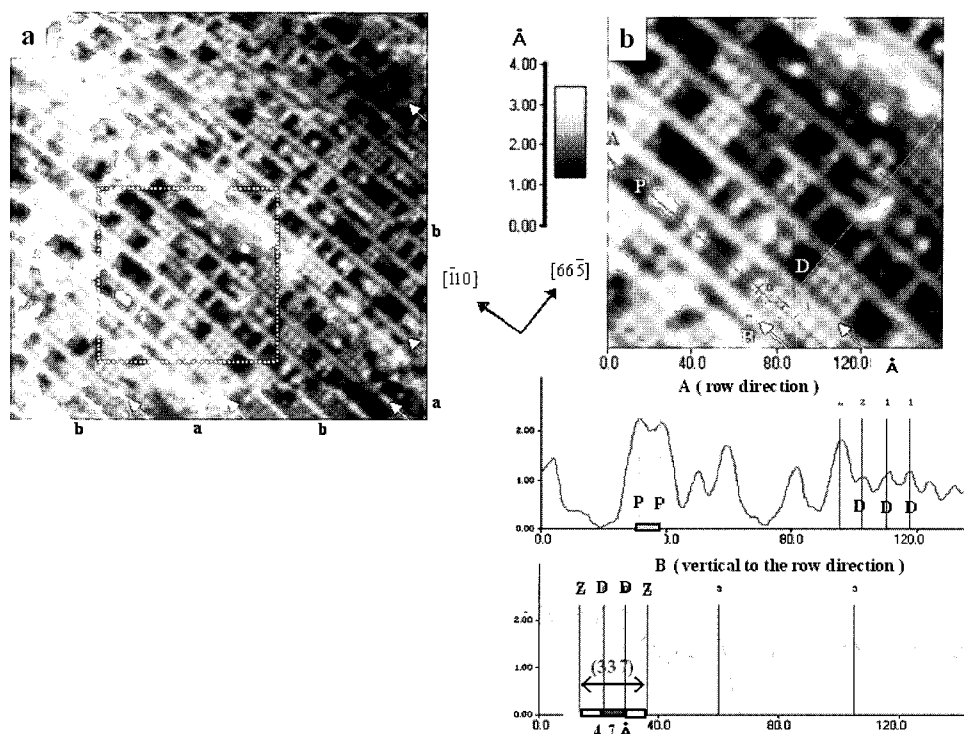


Fig. 4. Filled-states topographic image of Bi / Si(5 5 12) deposited at 720K. (a) Size ; 35nm x 35nm,  $V_s = -2.0V$ . 'b' and 'a' imply (337) terrace and disordered boundary, respectively. (b) Size ; 14nm x 14nm, Magnified image and line profiles of (a).

어 'P'는 'D'의 위에서 형성되는 형상에서 유래되는 것으로 보이며, 따라서 'P' row의 주기도  $[\bar{1}10]$  방향으로  $2a_0$ 를 갖는다. 본 STM image에서 관찰한 결과, 'D'와 'P'는 단독으로 나타나기 보다는 row를 형성하려는 경향을 보인다. 지금까지 발표된 Bi와 Si 표면과의 반응으로 형성된 구조를 보면, Bi가 Si(001) 표면에서는 결합길이가 3.1Å인 Bi-dimer를 형성하여 STM의 filled states에서는 밝은 한 개의 dot으로 나타난다고 Noh 등이 보고하였으며 [20], 또한 Naitoh 등은 Bi 탈착 온도 가까이 기판을 유지하며 Bi를 증착하면 Si(001)에서 Bi와 관련된 row가 형성된다고 보고하였다.[21] 이후 이러한 Bi와 관련된 row 구조에 관하여, 여러 model이 제시되었다.[22-25] 공통적으로 받아들여지는 사실은 이러한 Bi line은 Bi-dimer를 기본 단위로 하여  $[\bar{1}10]$  방향으로 성장해 간다는 것이다. 또한 LEED(low energy electron diffraction)와 ICISS(impact-collision ion scattering spectroscopy) 등을 이용하여 Oishi 등은 Si(100) 위에서 Bi는  $2 \times n$ 의 구조를 형성하는데, Bi의 첫째 층은 기판의 lattice와 비슷한 길이로 결합하고 둘째 층의

Bi는 결합길이가 3.1Å인 Bi-dimer를 형성하여 dimer와 dimer 사이의 거리가 Bi-dimer row 방향으로 4.7Å이며 Bi-dimer row에 수직인 방향으로 4.6Å의 거리로 떨어져 이 3.1Å과 4.6Å을 더하면 7.7Å으로 기판 주기의 두 배를 이룬다고 보고하였다.[26] 나아가 Bi-dimer row방향으로는  $n \times 4.7\text{Å}$ 의 단위세포로 재구조 되는 것도 보고하였다. 이 연구결과에서 보고하고 있는 둘째 층 Bi-dimer 사이의 거리는 본 실험의 STM image에서 보인 밝은 두 점 사이의 거리와 정확히 일치한다. 이는 본 연구에서 보인 둘째 층의 Bi-dimer구조와  $2 \times n$  구조의 Bi-dimer구조가 동일한 구조를 갖고 있다는 것을 의미한다. 비록 기판의 대칭성이 다르더라도 둘째 층의 Bi 결합은 두 경우 공히 첫 층의 Bi 위에 형성되므로 기판의 영향력이 급격히 감소하여 Bi가 선호하는 결합을 하게 되어 이와 같이 동일한 결합구조를 보인다고 여겨진다. 또한 Owen 등이 제안한 Bi line을 이루고 있는 Bi들의 기본 구조는 Bi가  $p^3$  bonding을 하여 두 개의 Bi-dimer가 서로 결합하고 있는 직사각형의 Bi-dimer 쌍의 model이며, 또한 이러한 직사각형 형태의 결합에서 Bi는 본

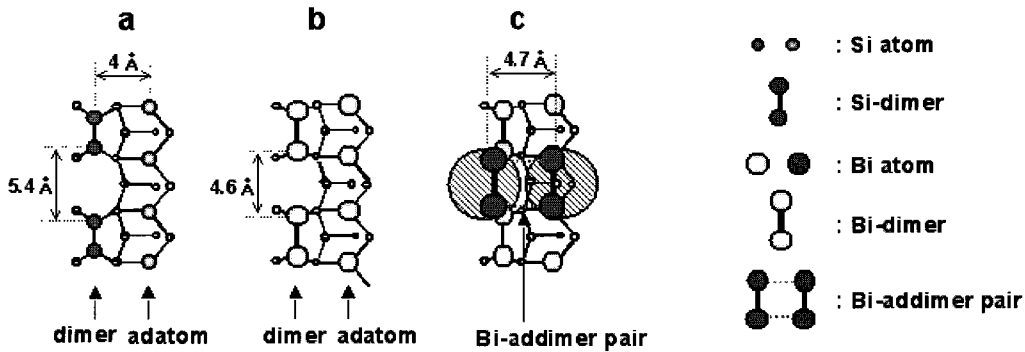


Fig. 5. Models of Bi-adsorption steps on Si(5 5 12). (a) Atomic structure of (3 3 7) subsection of the reconstructed Si(5 5 12) with dimer/adatom. (b) The first layer of Bi, Bi-dimer and Bi-atom replaced Si-dimer and Si adatom. (c) The second layer of Bi, Bi dimers adsorbed between either dimers or adatoms. Top Bi-dimers facing each other and making a pair through  $p^3$  bonding.

실험에서 관찰된 것과 동일한 filled states image에서 밝은 두 점으로 나타난다고 보고하였다.[27] 이상의 Bi결합에 관한 기존의 보고를 참고하면 Fig.4에서 관찰한 Bi흡착으로 생성된 4.7Å의 거리를 두고 있는 밝은 dot pair('D')는 Bi-addimer pair라는 것을 알 수 있다. 이는 둘째 층에 형성된 Bi로서, 최초에 (337) section 내의 dimer와 adatom이 Bi로 치환된 표면 위에 두 개의 Bi-addimer가 추가적으로 흡착함으로써 double dot의 형태로 나타난 것이다. 상온에서 흡착하고 후열 처리한 Fig.3의 결과에서는 Bi가 첫 층에만 흡착하였는데 이는 증착량도 적었을 뿐만 아니라 둘째 층이 형성되기 전에 나머지 Bi는 탈착해 버렸기 때문에 여기서 보여주는 둘째 층의 밝은 두 점('D')의 image를 찾아 볼 수 없었던 것이다.

### 3. Bi/Si(5 5 12) 계의 원자구조 모형.

이러한 실험 결과를 바탕으로 Bi와 Si(5 5 12) 기판과의 흡착에 관한 모델을 정립하였다. Fig. 5에서는 Bi가 흡착하여 Si표면 위에서 반응하여 double dot dimer-pair ('D') 구조를 형성하는 모델을 단계적으로 표시하였다. 재구조 된 Si(5 5 12) 표면의 dimer와 adatom row로 재구조 된 부분(D(337)), 혹은 아주 적은 양의 Bi가 주위의 (337) section에서 흡착과 탈착을 하는 과정에서 tensile stress를 가하여 Si-tetramer(T(337))를 포함한 부분이 Si-dimer와 Si-adatom(D(337))으로 갈라진다. (Fig. 5a) 이 부분의 Si-dimer와 Si-adatom 자리를 Bi가 대체하여 Bi첫 층을 형성한다. (Fig.5 b) 그 위에 추가적으로 Bi-dimer가 흡착하여 서로 마

주보는 addimer pair를 형성한다. (Fig.5 c)

이와 같이 서로 마주하는 Bi-addimer가 pair를 형성하고 이들이 (337) 내에서 일렬로 정렬한 것을 보여 주는 모델이 Fig. 6(a)에 제시되었다. Fig.6(a)에서는 Bi의 증착으로 형성된 (337) section 내의 double dot('D') 이외에도 protrusion('P')에 대한 model도 제시하였다. 이들은 각각 2<sup>nd</sup> layer('D')와 3<sup>rd</sup> layer('P')의 Bi-dimer에 의해 나타나는 것으로서, (337) terrace에 존재하는 흡착 위치와 재구조된 모양을 고려하여 만든 model이다. (337) section 간의 경계를 이루는 'Z' row 안의 어두운 부분은 Si-dimer와 adatom이 Bi에 의해 대체되어서 나타나는 것으로서 (337) terrace는 일차원 chain과 Bi-dimer, Bi-adatom으로 이루어져 있다

그 위에 첨가되는 Bi-dimer는 image에서 double dot('D')과 protrusion('P')으로 나타나는데, 'D'의 왼쪽의 한 점은 첫 층의 Bi-dimer와 Bi-dimer 사이에서 row에 평행한 방향으로 addimer를 형성한다. 'D'의 오른쪽의 점은 첫 층의 Bi-adatom들과 결합하여 형성되는 Bi-addimer이다. 둘째 층의 Bi-dimer들인 이 두 점은 4.7Å의 거리를 두고 double dot으로 나타난다. Image에서 가장 밝은 점으로 나타나는 protrusion('P')은 셋째 층의 Bi-dimer로서, 둘째 층의 Bi-addimer pair 위에 흡착하여 밝은 하나의 점으로 나타난다. 결국 Bi는 셋째 층까지 올라가지 마는 더 이상 흡착할 곳을 찾지 못하여 성장은 멈추게 된다. 또한 (337) section의 경계를 이루는 chain은 초기부터 유지되어 전체적으로 (5 5 12)의 반복주기는 그대로 유지된다. 이는 450°C라는 Bi 탈착 온

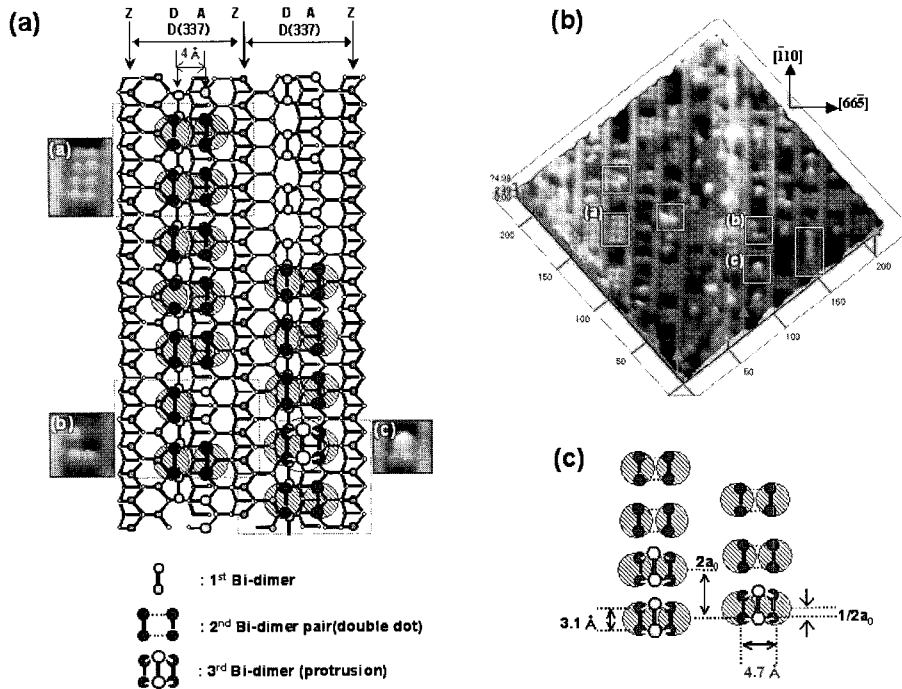


Fig. 6. Bi adsorption model on Si(5 5 12). (a) Structural models of Bi-dimer pair, single Bi-dimer and protrusion inside (337) sectoin. (b) STM image of (337) terrace. (c) Models of Bi-dimer pair ('D') and protrusion ('P').

도에 가까운 온도가 chain을 무너뜨리기에 충분히 높은 온도도 못되고, 동시에 chain구조가 Bi와 반응할 site도 갖고 있지 않은 데에 기인한다.

#### IV. 결 론

재구조 된 Si(5 5 12) 위에 Bi를 탈착 온도 근처에서 증착하면, Bi는 (337) section내의 Si-dimer와 Si-adatom을 Bi-dimer와 Bi-adatom로 각각 치환한다. Bi는 Si 기판 속으로 침투하지 못하고 첫 층만을 치환하는데, 첫 층에서도 dimer나 adatom과 같이 결합이 약한 Si 원자만을 치환한다는 사실을 확인하였다. 비록 Si과 Bi의 결합길이가 비슷하여 Si-dimer는 Bi-dimer로, Si-adatom은 Bi-adatom으로 치환되지마는, Si-dimer와 Bi-dimer의 bond length의 차이와 Bi와 Si 원자의 크기 차이 때문에 결과적으로 주위에 있는 다른 (337) section에 tensile stress를 인가하여, 힘의 미세한 균형이 깨짐으로써 형태가 바뀔 수 있는 Si-tetramer구조를 Si-dimer/Si-adatom구조로 변화 시킨다. 이로써 주위의 원래 tetramer를 포함했던 (337) section에서도 동일한 Bi로의 치환이 가능하게 된다. 아울러 Bi가

(5 5 12)의 각 subsectoin의 경계를 이루는 chain은 무너뜨리지 못하여 (5 5 12)의 주기가 그대로 유지되고 있다는 사실을 확인하였다. 첫 층에서 Si을 치환한 Bi-dimer와 Bi-adatom위에 추가적으로 Bi-dimer가 서로 마주보며 dimer pair구조를 이루고, 이들은 일차원 대칭성을 갖고 row를 따라 일렬로 배치된다. 이러한 Bi-dimer pair위에 최종적으로 single Bi-dimer가 흡착하면 더 이상의 Bi-dimer의 흡착이 가능한 site가 존재하지 않게 된다. 결론적으로 일차원의 Bi-dimer pair row가 Si(5 5 12) 위에서 성장이 가능하게 된 가장 중요한 요인은 Bi가 여러 종류의 일차원 대칭성을 갖고 있는 Si(5 5 12) 내의 구조들 중에서 dimer와 adatom만을 선택적으로 치환하여 이 위에 Bi의 안정된 구조인 Bi-dimer pair가 흡착할 수 있는 site를 제공한 데에 있다.

#### 참 고 문 헌

- [1] H. H. Song, A. A. Baski, and J. A. Carlisle, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1615 (1999).
- [2] H. H. Song, K. M. Jones, and A. A. Baski, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1696



- (1999).
- [3] A. A. Baski, K. M. Jones, and K. M. Saoud, *Ultramicroscopy* **86**, 23 (2001).
- [4] K. M. Jones, H. H. Song, and A. A. Baski, *J. Cluster Science* **10**, 573 (1999).
- [5] A. A. Baski and L. J. Whitman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 956 (1995).
- [6] S. Song and S. G. J. Mochrie, *Phys. Rev. B* **51**, 10068 (1995).
- [7] S. Song, M. Yoon, and S. G. Mochrie, *Surface Sci.* **334**, 153 (1995).
- [8] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, *Surface Sci.* **348**, 335 (1996).
- [9] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, K. Yagi, T. Sueyoshi, T. Sato, and M. Iwatsuki, *Surface Sci.* **357**, 522 (1996).
- [10] A. A. Baski, S. C. Erwin, and L. J. Whitman, *Science* **269**, 1556 (1995).
- [11] W. Ranke and Y. R. Xing, *Surface Sci.* **381**, 1 (1997)
- [12] J. Liu, M. Takeguchi, H. Yasuda, and K. Furuya, *J. Cryst. Growth* **237**, 188 (2002).
- [13] S. Jeong, S. Cho, and J. M. Seo, unpublished.
- [14] R. J. Hamers, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**, 531 (1989).
- [15] Ch. Park, R. Z. Bakhtizin, T. Hashizume, and T. sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 290 (1993).
- [16] R. Shoida, A. Kawazu, A. A. Baski, C. F. Quate, and J. Nogami, *Phys. Rev. B* **48**, 4895 (1993).
- [17] M. Naitoh, M. Takei, S. Nishigaki, N. Oishi, and F. Shoji, *Surface Sci.* **482**, 1440(2001).
- [18] J. H. G. Owen, D. R. Bowler, and K. Miki, *Surface Sci.* **499**, L124 (2002).
- [19] J. H. G. Owen, K. Miki, and D. R. Bowler, *Surface Sci.* **527**, L177 (2003).
- [20] H. P. Noh, Ch. Park, D. Jeon, K. Cho, T. Hashizume, Y. Kuk, and T. Sakurai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 2097 (1994).
- [21] M. Naitoh, H. Shimaya, S. Nishigaki, N. Oishi, and F. Shoji, *Surface Sci.* **377**, 899 (1997).
- [22] M. Naitoh, M. Takei, S. Nishigaki, N. Oishi, and F. Shoji, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 2793 (2000).
- [23] J. H. G. Owen and K. Miki, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 226104 (2002).
- [24] R. H. Miwa and G. P. Srivastava, *Phys. Rev. B* **66**, 235317 (2002).
- [25] R. H. Miwa, T. M. Schmidt, and G. P. Srivastava, *Surface Sci.* **507**, 368 (2002).
- [26] N. Oishi, N. Saitoh, M. Naitoh, S. Nishigaki, F. Shoji, S. Nakanishi, and K. Umezawa, *Appl. Surf. Sci.* **212**, 373 (2003).
- [27] J. H. G. Owen, D. R. Bowler, and K. Miki, *Sur. Sci.* **499**, L124 (2002).

## Reconstruction Change of Si(5 5 12) Induced by Selective Bi Adsorption

Sanghee Cho and Jae M. Seo\*

*Chonbuk National University, Jeonju 561-756*

(Received January 11, 2006)

In order to test the capacity of Si(5 5 12) as a potential template for nanowire fabrication, Bi/Si(5 5 12) system has been studied by STM. With Bi deposition, Si(5 5 12) has been transformed to Si(3 3 7) terrace. Initially Bi atoms selectively replace Si-dimers and Si-adatoms with Bi-dimers and Bi-adatoms, respectively. With extended Bi adsorption, Bi-dimers adsorb on the pre-adsorbed Bi-dimers and Bi-atoms. These dimers in the second layer form Bi-dimer pairs having relatively stable  $p^3$  bonding. Finally, the Bi-dimer adsorbs on the Bi-dimers in the second layer and saturates. It can be deduced that both surface transformation to (3 3 7) and site-selective Bi adsorption are possible due to substrate-strain relaxation through inserting Bi atoms into subsurface of Si substrate.

Keywords : Scanning tunneling microscopy, High-miller-index Si surface, Bi

\* [E-mail] seojm@chonbuk.ac.kr