

물 분자의 해리에 의한 Si (001)-c(4 × 2) 표면에서의 수산화기의 균일한 분포

이수경 · 오현철 · 김대희 · 정용찬 · 백승빈 · 김영철*
한국기술교육대학교, 신소재공학과

Regular Distribution of -OH Fragments on a Si (001)-c(4 × 2) Surface by Dissociation of Water Molecules

Soo-Kyung Lee, Hyun-Chul Oh, Dae-Hee Kim, Yong-Chan Jeong,
Seung-Bin Baek and Yeong-Cheol Kim*

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

(2010년 7월 30일 접수 : 2010년 8월 19일 최종수정 : 2010년 8월 19일 채택)

Abstract Adsorption of a water molecule on a Si (001) surface and its dissociation were studied using density functional theory to study the distribution of -OH fragments on the Si surface. The Si (001) surface was composed of Si dimers, which buckle in a zigzag pattern below the order-disorder transition temperature to reduce the surface energy. When a water molecule approached the Si surface, the O atom of the water molecule favored the down-buckled Si atom, and the H atom of the water molecule favored the up-buckled Si atom. This is explained by the attractions between the negatively charged O of the water and the positively charged down-buckled Si atom and between the positively charged H of the water and the negatively charged up-buckled Si atom. Following the adsorption of the first water molecule on the surface, a second water molecule adsorbed on either the inter-dimer or intra-dimer site of the Si dimer. The dipole-dipole interaction of the two adsorbed water molecules led to the formation of the water dimer, and the dissociation of the water molecules occurred easily below the order-disorder transition temperature. Therefore, the 1/2 monolayer of -OH on the water-terminated Si (001) surface shows a regular distribution. The results shed light on the atomic layer deposition process of alternate gate dielectric materials, such as HfO₂.

Key words dipole-dipole interaction, dissociation, order-disorder transition, buckled Si dimer, water dimer.

1. 서 론

반도체 공정에서 Si 기판에서의 고유전 금속 산화 박막(high- k metal oxide thin-film) 성장은 게이트 산화막(gate oxide thin-film)을 통하여 흐르는 누설전류(leakage current)를 줄이기 위한 대체 게이트 유전 물질의 필요성 때문에 중요한 연구 분야가 되어왔다. 게이트 산화막을 증착하기 위해 사용되는 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD) 공정 기술은 표면 반응에 의한 self-limiting ALD와 사이클 수에 의해 결정되는 막 두께의 단순한 조절 때문에 박막 증착에 유리하다.¹⁻³⁾ 그러나 막질은 공급 분자들과 표면 사이의 초기 반응에 의해 결정되기 때문에 기판의 표면 상태에 상당한 영향을 받는다. Green 등은 화학적으로 산화된 Si 표면에서의 산화

하프늄(hafnium oxide, HfO₂) 박막 증착은 에너지 장벽(energy barrier)이 거의 없는 핵 성장 때문에 선형 증착률을 보이고, 반대로 H 원자가 제어된 Si 표면에서의 증착은 핵 형성을 위한 큰 에너지 장벽이 필요하다는 것을 보고하였다.⁴⁾ 비록 Si 표면의 화학적 산화가 Hf 전구체(precursor)의 적절한 반응을 촉진하는 수산화기(-OH)가 제어된 Si 표면을 제공하지만, 화학적 산화막(chemical oxide)은 게이트 산화막의 전기 용량을 감소시키고, 그 결과 반도체 소자의 성능을 떨어뜨린다.

화학적 산화의 역효과를 줄이기 위하여 물 분자를 Si 표면에 흡착하고 해리(dissociation)하면, 단층(monolayer) 두께의 -OH를 갖는 Si(001) 표면을 만들 수 있다. 이와 관련하여, Si(001) 표면에서 물 분자의 흡착(adsorption)과 해리에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다.⁵⁻⁷⁾ Cho 등은 Si(001) 표면에서 물 분자의 흡착 에너지와 물 분자가 해리될 때의 에너지를 계산하였다.⁵⁾ 그들은 intra-dimer 자리 위의 해리 흡착이 물 분자의 흡착보다 유리하고, 준

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

안정 분자 상태는 해리에 필요한 0.15 eV의 낮은 에너지 장벽 때문에 오직 저온에서만 유지된다는 것을 보고하였다. Lee 등은 물 분자의 두 가지 해리 경로를 조사하여 Si(001) 표면의 물 분자의 초기 반응은 전자가 부족한 down-buckled Si 원자와 물 분자의 고립 전자쌍(lone pair electrons) 사이의 상호 작용에 의해 발생된다는 것을 보고하였다.⁶⁾ 또한, inter-dimer 자리에서의 해리를 위한 에너지 장벽은 intra-dimer 자리 해리를 위한 에너지 장벽(0.02 eV)보다 작지만, 두 형태의 해리 반응 모두 동등하게 발생 가능성을 보고하였다. Akagi 등은 높게 점유된 분자궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO)와 낮게 점유된 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 같은 오직 특정한 분자 궤도만이 반응을 지배한다는 frontier orbital theory에 의한 물 분자와 Si 표면 사이의 반응을 설명하였다.⁷⁾ 그들은 물 분자의 O원자는 HOMO, H원자는 LUMO임을 확인하고, 복분자(multi-molecule) 해리가 단분자(single molecule) 해리보다 에너지적으로 이득이 있다고 보고하였다.

Si(001) 표면에서 두 개의 이웃 Si 원자들은 dimer를 형성하고, 형성된 dimer들은 전체 표면 에너지를 줄이기 위하여 교대로 기울어져(buckled) 있다.^{8,9)} Buckled dimer의 부분적 전하 이동은 down-buckled Si 원자에서 up-buckled Si 원자로 발생하므로 buckled Si(001) 표면은 부분적으로 양과 음의 전하를 띠게 된다. 온도가 증가할 때, buckled dimer들은 플립(flip)을 시작하고 빠른 flip-flop 거동으로 인하여 질서있게 배열되어 있던 dimer 표면 구조는 무질서해진다. 순수한 Si dimer의 질서-무질서 전이 온도(order-disorder transition temperature)는 널리 연구되어왔다.¹⁰⁻¹²⁾ Tabata 등은 낮은 전자 밀도에 의해 순수한 Si(001) 표면의 $c(4 \times 2)$ 와 (2×1) 구조 사이의 상의 변화가 약 200 K에서 나타난다고 보고하였다.¹⁰⁾ 그들은 Si(001) 표면이 200 K 이하에서 $c(4 \times 2)$ 구조의 buckled dimer를 구성하고, 200 K가 되면 short-range 구동력에 의하여 $c(4 \times 2)$ 에서 (2×1) 의 구조가 되는 질서-무질서 변화를 관측하였다. Yokoyama 등은 5 K에서 Si(001) 표면에서 buckled dimer의 플립핑을 조사한 결과 5 K에서 Si dimer의 buckling이 사라지고, Si(001) 표면에서 buckled dimer들의 flip-flop 거동이 주사 터널링 현미경(scanning tunneling microscopy, STM) 이미지에서 대칭적 형상을 보임을 보고하였다.¹¹⁾ Kondo 등은 20 K에서 Si(001) 표면 상태는 $c(4 \times 2)$ -symmetric 보다는 $p(2 \times 1)$ -symmetric임을 밝혔다.¹²⁾

물 분자는 질서-무질서 전이 온도 이상에서 Si(001) 표면의 buckled 되지 않은 dimer에 불규칙하게 흡착되고, 물 분자의 해리는 불규칙한 양상으로 -OH를 분배하게 된다. -OH의 불규칙한 분배는 ALD 공정에서 Si(001) 표면

위의 -OH와 주로 반응하는 Hf 전구체의 흡착에 영향을 미치기 때문에 Hf 원자 또한 불규칙하게 분배된다. 따라서, Hf 원자들의 불규칙한 분배는 막의 불규칙한 성장을 유발하고, ALD 성장 게이트 산화막의 거친 표면을 만든다. 이런 가정을 바탕으로 본 연구에서는, 질서-무질서 전이 온도 이하의 Si(001) 표면에서 물 분자의 흡착과 해리 거동을 연구하여 -OH의 규칙적 양상을 띠는 표면 분배 방법을 고찰하였다.

2. 계산 방법

밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT) 계산은 projector augmented wave (PAW) potential과 generalized gradient approximation (GGA)을 이용한 Vienna *ab-initio* simulation package (VASP) 코드로 수행되었다.¹³⁻¹⁷⁾ Residual minimization method-direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)는 전자의 바닥 상태를 계산하기 위하여 사용되었다.^{18,19)} Si 원자의 $3s^2$ 와 $3p^2$ 상

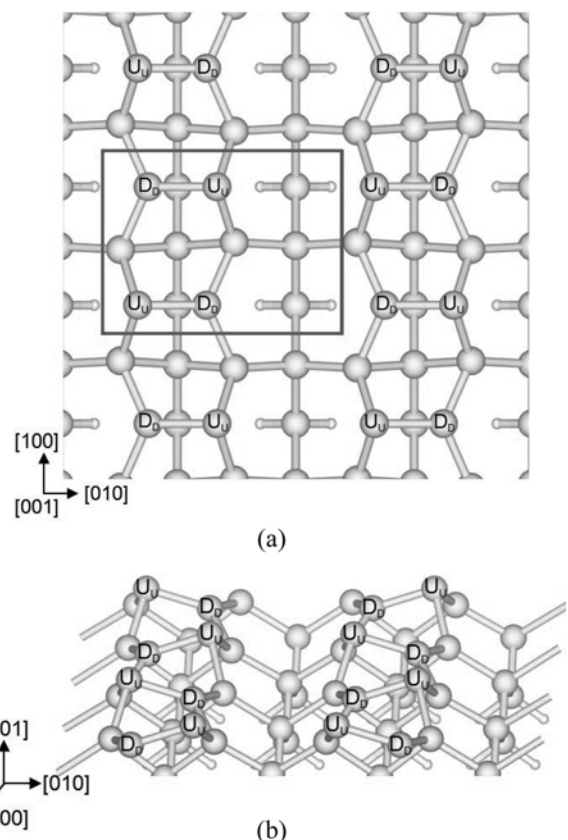


Fig. 1. Buckled 4×4 Si (001)- $c(4 \times 2)$ surface. D_D and U_U atoms indicate the down-buckled and up-buckled Si atoms, respectively, (a) Si (001)- $c(4 \times 2)$ surface shown along the [001] direction. The box (red in color) is the range where water molecules are adsorbed in this study. (b) Si (001)- $c(4 \times 2)$ surface shown along the [110] direction. Yellow and white indicate Si and H atoms.

태, O 원자의 $2s^2$ 와 $2p^4$ 상태, H 원자의 $1s^1$ 상태의 최외각 전자들이 고려되었다. 파동함수들의 plane wave expansion을 위한 500 eV의 cutoff energy와 Monk-horst pack을 이용한 $2 \times 2 \times 1$ 의 k -points mesh가 고려되었다. K -points mesh와 cutoff energy는 계산 시간과 정확도를 고려하여 최적화된 값이다.

Si 기판은 전형적인(001) 표면을 따라 인공적으로 구조화된 주기적인 형상을 고려하였고, 약 20 Å의 진공영역을 포함한다. Fig. 1은 가장 낮은 Si 단층이 이상적인 벌크 위치에 고정되고 미반응 결합(dangling bond)은 H 원자로 처리된 구조를 보여준다. 표면 근처의 원자들과 흡착 원자들은 최소 에너지를 얻기 위해 이동이 가능하도록 하였다. Si 원자의 LUMO와 물 분자의 HOMO, Si 원자의 HOMO와 물 분자의 LUMO 간의 상호 작용을 위한 초기 물 분자의 두 가지 흡착 방향을 고려하여 첫 번째 물 분자는 Si(001) 표면의 up-buckled dimer Si와 down-buckled dimer Si 원자에 물 분자의 O 원자, 물 분자의 H 원자를 각각 흡착시켰다. 두 번째 물 분자는 첫 번째 물 분자가 흡착되었을 때의 에너지적으로 안정한 위치와 물 분자의 방향을 고려하여 흡착시켰다. 마지막으로, 두 개의 물 분자가 흡착된 후 발생하는 물 dimer 현상을 이용하여 물 분자가 해리되는 에너지 장벽을 climbing nudged elastic band (CNEB) 도구를 이용하여 계산하였다.²⁰⁾

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Si(001) 표면에서 첫 번째 물 분자의 흡착을 보여준다. 초기 물 분자의 흡착 에너지는 물 분자의 다양한 초기 각도에 따라 변화하였고, 가장 안정한 물 분자의 초기 각도는 [010] 방향의 반 시계방향인 135°이다. Fig. 2(a)와 (b)는 첫 번째 물 분자의 O 원자가 Si(001) 표면의 up-buckled와 down-buckled Si 원자에 각각 흡착되었을 때의 모습이고, Fig. 2(c)와 (d)는 첫 번째 물 분자의 H 원자가 Si(001) 표면 위 up-buckled와 down-buckled Si 원자에 각각 흡착되었을 때를 나타낸다. Fig. 2(a)와 (d)의 경우 Si dimer의 기울어짐이 교대로 바뀌는 플립(flip)이 발생하였고, 흡착 에너지는 Fig. 2의(a)가 (b)보다, (d)가 (c)보다 작았다. 따라서 첫 번째 물 분자의 흡착은 Si dimer의 질서-무질서 전이 온도 이하에서 대부분의 물 분자의 O 원자는 down-buckled Si 원자, 물 분자의 H 원자는 up-buckled Si 원자에 흡착됨을 알 수 있었다.

Fig. 3은 Si dimer가 플립할 때의 에너지 장벽을 나타낸다. 이 값으로부터 Si dimer의 플립에 관한 이론을 기반으로 질서-무질서 전이 온도는 아래의 Arrhenius 형식의 식에 의해 계산되었다.

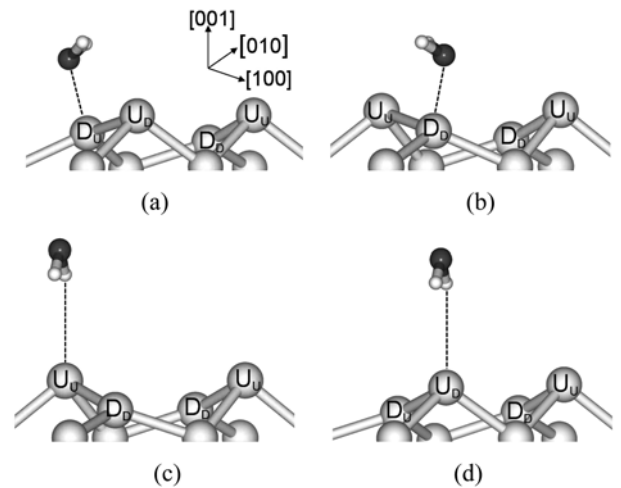


Fig. 2. Adsorption of the first water molecule on the Si (001) surface. D_U and U_D atoms indicate the up-buckled Si atom and down-buckled Si atom shift down-buckled Si atom and up-buckled Si atom, respectively, by Si dimer flipping. (a) The O atom in the water molecule and (b) a H atom in the water molecule adsorbed on the up-buckled and down-buckled Si atoms of the surface. Yellow, red and white indicate Si, O and H atoms, respectively.

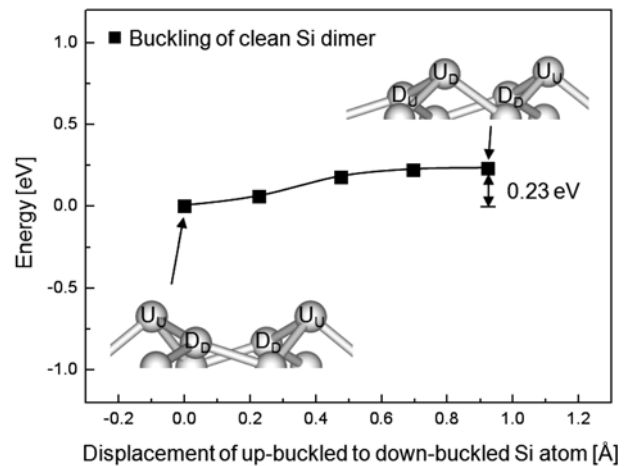


Fig. 3. Calculated energy barrier for clean Si dimer flipping by the CNEB calculation.

$$R = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

위 식에서 R 은 해리율(dissociation rate) 계수, E_a 는 Si dimer 플립을 위한 에너지 장벽, k_B 는 볼츠만 상수, T 는 절대 온도를 의미한다. Wilson등이 제시한 pre-exponential factor 또는 frequency factor를 의미하는 A 의 값인 $6.8 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $1.42 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 인 R 의 값을 사용하여 질서-무질서 전이 온도를 계산하였다.²¹⁾ 계산으로부터 획득한 0.23 eV의 E_a 를 위 식에 대입하면 순수한 Si dimer 플립을 위한 질서-무질서 전이 온도는 151 K이다. 그러나 Si(001) 표면

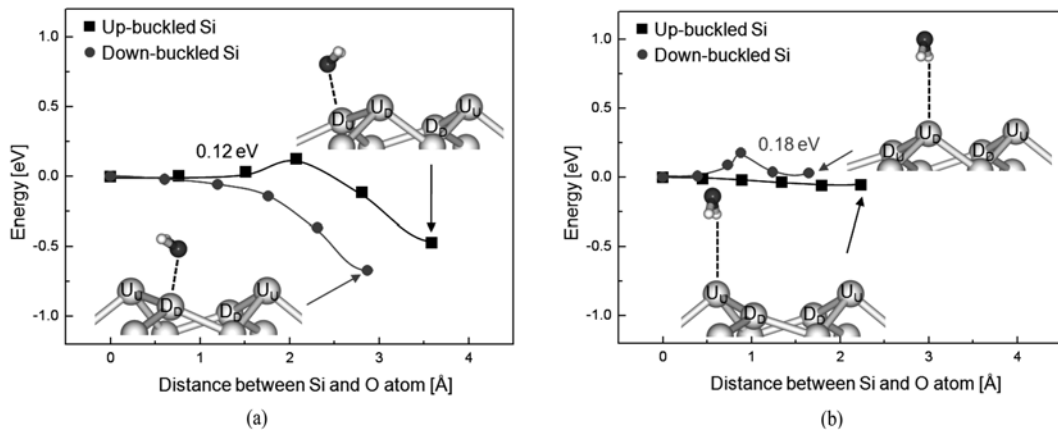


Fig. 4. Energy barriers for the water adsorption on the Si (001) surface. The adsorption of (a) the O atom in the water molecule and (b) a H atom in the water molecule on the up-buckled and down-buckled Si atoms of the surface.

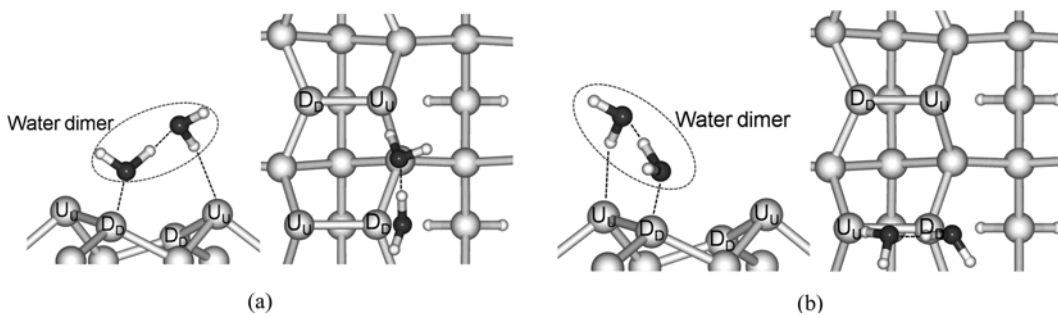


Fig. 5. Adsorption of the water dimer on the (a) inter-dimer and (b) intra-dimer site. The two water molecules are adsorbed on the up-buckled and down-buckled Si atoms of the surface.

에 물 분자가 흡착될 때 발생하는 flip-flop 거동은 물 분자의 O 원자와 up-buckled Si 원자, 물 분자의 H 원자와 down-buckled Si 원자 사이의 상호 작용 때문에 순수 Si dimer의 flip-flop 거동보다 쉽게 일어날 것이라 생각한다.

Fig. 4(a)는 첫 번째 물 분자의 O 원자가 Si(001) 표면의 up-buckled와 down-buckled Si 원자에 흡착되었을 때의 에너지 장벽을 나타내고, 그 값은 각각 0.12와 0 eV이다. Fig. 4(b)는 첫 번째 물 분자의 H 원자가 Si(001) 표면 위 up-buckled와 down-buckled Si 원자에 흡착되었을 때의 에너지 장벽으로, 그 값은 각각 0과 0.18 eV이다. Up-buckled Si 원자 위의 물 분자의 O 원자, 그리고 down-buckled Si 원자 위의 물 분자의 H 원자가 각각 흡착될 때 Si dimer의 플립이 일어나는 것으로 보아 이 때 발생하는 에너지 장벽은 Si dimer의 플립 시 발생하는 에너지 장벽보다 작은데, 이는 Si 원자와 물 분자 간의 HOMO (highest occupied molecular orbital) - LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 상호 작용때문으로 판단된다. 앞에서 언급한 Arrhenius 형식의 식을 이용하여 물 분자의 O 원자가 up-buckled Si 원자 위에, 그리고 물 분자의 H 원자가 down-buckled Si 원

자 위에 흡착될 경우를 계산하면, Si dimer의 플립이 발생하는 온도는 각각 78과 118 K이다. 따라서, 물 분자가 Si(001) 표면에 흡착될 때 78 K 이하에서 흡착된다면, 초기 물 분자는 흡착 동안에 에너지 장벽을 발생하지 않는 두 위치 (물 분자의 O 원자와 down-buckled Si 원자, 물 분자의 H 원자와 up-buckled Si 원자)에 흡착될 것이다.

78 K 이하에서 첫 번째 물 분자가 흡착된 후, 두 번째 물 분자는 표면에 흡착될 수 있는 다양한 Si(001) 표면 위치를 갖는다. 그 중, Si(001) 표면 위에 흡착된 첫 번째 물 분자의 inter-dimer 또는 intra-dimer 자리에 두 번째 물 분자가 흡착될 때를 고려하였다. Fig. 5(a)는 두 개의 물 분자가 Si(001) 표면 위에 inter-dimer 자리, (b)는 intra-dimer 자리에 흡착되었을 때를 나타낸다. 두 경우 모두 Si(001) 표면 위에 흡착된 물 분자들간의 dipole-dipole 상호 작용에 의한 물 dimer 형상을 보인다. Fig. 6(a)는 Si(001) 표면에서의 inter-dimer 자리에 흡착된 두 개의 물 분자에 의한 해리, (b)는 intra-dimer 자리에 흡착된 두 개의 물 분자의 해리 발생 시 에너지 장벽을 나타낸다. Fig. 6(a)와 (b)의 두 경우 up-buckled Si 원자에 흡착된 물 분자의 -OH는 down-buckled Si 원자에 흡착된 물 분자의 H 원자와 반응하여 새로운 물 분자를 형성한다. 이 때

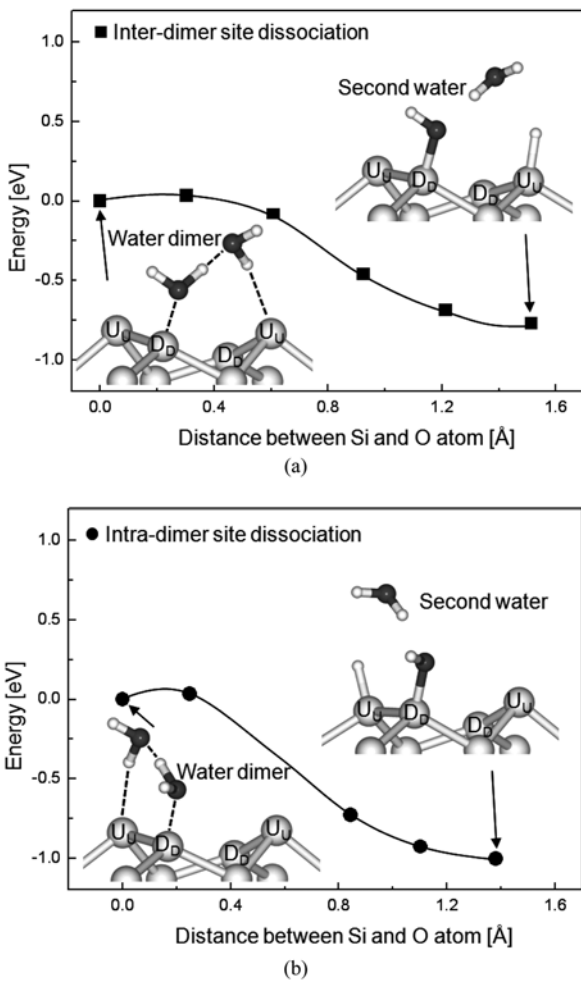


Fig. 6. Energy barriers for (a) the inter-dimer site dissociation and (b) intra-dimer site dissociation of the two water dimers.

발생한 에너지 장벽은 inter-dimer 자리 해리의 경우 0.04 eV, intra-dimer 자리 해리의 경우 0.03 eV이다. 계산된 에너지 장벽을 통해 질서-무질서 전이 온도인 78 K 이하에서 Si(001) 표면에 물 분자를 흡착시켰을 때 down-buckled Si 원자 위에 흡착된 물 분자의 O 원자와 up-buckled Si 원자 위에 흡착된 물 분자의 H 원자는 dipole-dipole 상호 작용에 의한 물 dimer를 형성하고 쉽게 해리됨을 알 수 있다.

Table 1은 물 분자의 흡착과 해리에 따른 결합길이(bond

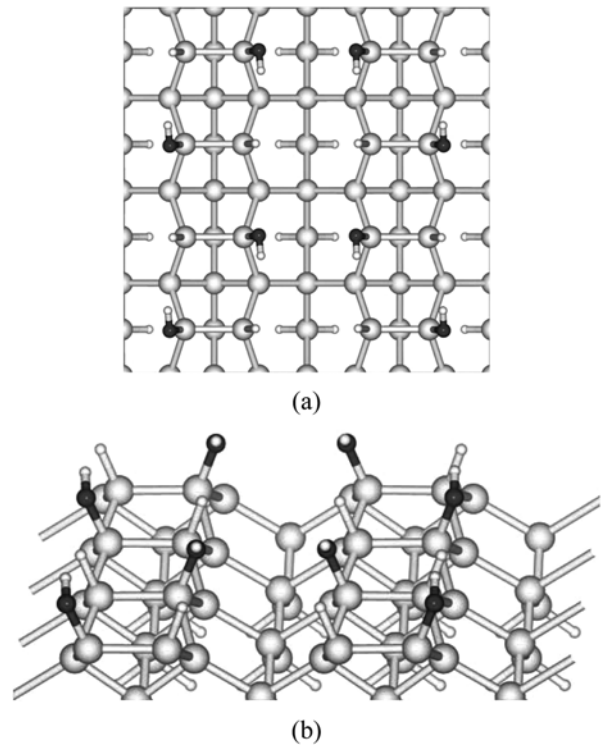


Fig. 7. Regularly distributed 1/2 monolayer of -OH on the Si (001) surface shown along (a) [001] and (b) [110] directions.

lengths)의 변화를 나타낸다. 물 monomer는 Si(001) 표면에서 첫 번째 물 분자가 흡착되었을 경우이고, 물 dimer는 두 번째 물 분자 흡착 후 dipole-dipole 상호 작용에 따라 해리되었을 경우이다. Akagi 등은 물 monomer에서 물 분자의 O-H 거리는 물 분자와 Si 원자 사이의 거리보다 짧아 해리가 어려운 반면, 물 dimer에서 물 분자의 H 원자 하나와 up-buckled Si 원자 사이의 거리는 물 dimer에 의하여 늘어난 물 분자의 O-H 거리보다 가깝기 때문에 물 dimer가 물 monomer보다 해리가 발생하기 쉽고 보고했다.⁷⁾ Table 1에서도 나타나 있듯이, 물 monomer의 경우 첫 번째 물 분자의 H 원자가 up-buckled Si 원자, O 원자가 down-buckled Si 원자에 각각 흡착되었을 때 Si-H와 Si-O 거리는 O-H 거리보다 긴 것으로 보아 해리가 되기 어려울 것으로 예측된다. 이에 반해 물

Table 1. Bond lengths of water monomer and water dimer.

		Bond length [Å]				
		Si-O	Si-H	O-H	H-OH	
Water monomer	HOMO _{Si} -LUMO _{water}		2.75	0.97	0.98	
	LUMO _{Si} -HOMO _{water}	2.02		0.98	1.00	
Water dimer	Inter-dimer site		1.49	2.47	0.97	0.97
	Intra-dimer site		1.70	1.80	0.98	
			1.49	0.97	2.82	0.97
			1.70	0.97	1.90	

dimer의 경우 Si-H와 Si-O의 거리가 감소하고, 물 분자의 O-H 거리가 증가하여 물 분자의 해리가 쉽게 일어날 것으로 판단된다.

Fig. 7은 질서-무질서 온도 이하에서 물 분자가 Si(001) 표면에 흡착되고 해리되어 -OH로 제어된 Si(001) 표면을 나타낸다. 두 개의 흡착된 물 분자간의 해리가 발생하여 Si(001) 표면 위에 H 원자와 -OH를 형성한 후, 새롭게 추가된 물 분자는 에너지 장벽없이 물 dimer를 형성하고 다시 해리가 발생한다. 결론적으로, 이러한 과정의 반복을 통한 물 분자들의 해리와 새로운 물 분자의 형성은 1/2 단층의 -OH가 규칙적으로 분배된 Si(001) 표면을 형성한다.

4. 결 론

본 연구에서는 질서-무질서 전이 온도 이하에서 DFT 계산에 의해 Si(001) 표면의 물 분자의 흡착과 해리에 관해 조사하였다. 질서-무질서 전이 온도는 물 분자가 Si(001) 표면에 흡착될 때 발생하는 에너지 장벽을 Arrhenius 형식의 식에 적용하여 얻은 값으로 약 78 K이다. 첫 번째 물 분자는 78 K 이하에서 물 분자의 O 원자는 down-buckled Si 원자, 그리고 물 분자의 H 원자는 up-buckled Si 원자에 각각 흡착됨을 알 수 있었다. 첫 번째 물 분자가 흡착된 후 두 번째 물 분자는 첫 번째 물 분자가 흡착된 Si dimer의 inter-dimer 또는 intra-dimer 자리에 흡착될 수 있는데, 두 개의 물 분자 사이의 dipole-dipole 상호작용에 의해 물 dimer가 형성되어 작은 에너지 장벽으로 쉽게 해리가 일어났다. 해리가 일어난 후 추가된 물 분자들은 앞에서와 같은 물 dimer 형성으로 반복적인 해리가 이루어졌다. 그러므로, 질서-무질서 전이 온도 이하에서 물 분자를 흡착시켜주면, 물 분자들은 서로 물 dimer를 형성하고 쉽게 해리됨으로써, 최종적으로 -OH가 규칙적으로 분배된 1/2 단층의 Si 표면을 형성할 수 있다.

참 고 문 헌

1. B. G. Willis, A. Mathew, L. S. Wielunski and R. L. Opila, *J. Phys. Chem. C*, **112**(6), 1994 (2008).
2. A. Mathew, L. S. Wielunski, R. L. Opila and B. G. Willis, *ECS Transactions.*, **11**(4), 183 (2007).
3. Y.-S. Kwon, M.-Y. Lee and J.-E. Oh, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**(3), 148 (2008).
4. L. Green, M. -Y. Ho, B. Busch, G. D. Wilk, T. Sorsch, T. Conard, B. Brijs, W. Vandervorst, P. I. Raisenen, D. Muller, M. Bude and J. Grazul, *J. Appl. Phys.*, **92**(12), 7168 (2002).
5. J. -H. Cho, K. S. Kim, S. -H. Lee and M. -H. Kang, *Phys. Rev. B*, **61**(7), 4503 (2000).
6. J.-Y. Lee and J.-H. Cho, *J. Phys. Chem. B.*, **110**(37), 18455 (2006).
7. K. Akagi and M. Tsukada, *Surf. Sci.*, **438**(1-3), 9 (1999).
8. M. Ono, A. Kamoshida, N. Matsuura, T. Eguchi and Y. Hasegawa, *Phys. B: Condens. Matter*, **329-333**(2), 1644 (2003).
9. G. S. Hwang, *Surf. Sci.*, **465**(3), 789 (2000).
10. T. Tabata, T. Aruga and Y. Murata, *Surf. Sci.*, **179**(1), 63 (1987).
11. T. Yokoyama and K. Takayanagi, *Phys. Rev. B*, **61**(8), 5078 (2000).
12. Y. Kondo, T. Amakusa, M. Iwatsuki and H. Tokumoto, *Surf. Sci.*, **453**(1-3), 318 (2000).
13. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**(1), 558 (1993).
14. G. Kresse and J. Furthüller, *Comput. Mater. Sci.*, **6**(1), 15 (1996).
15. G. Kresse and J. Furthüller, *Phys. Rev. B*, **54**(16), 11169 (1996).
16. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59**(3), 1758 (1999).
17. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**(11), 7892 (1990).
18. D. M. Wood and A. Zunger, *J. Phys. Math. Gen.*, **18**(9), 1343 (1985).
19. P. Pulay, *Chem. Phys.*, **73**(2), 393 (1980).
20. D. Sheppard, R. Terrell and G. Henkelman, *J. Chem. Phys.*, **128**(13), 134106 (2008).
21. H. F. Wilson, N. A. Marks and D. R. McKenzie, *Surf. Sci.*, **587**(3), 185 (2005).