

범밀도함수법을 이용하여 계산한 IIIB족 원소가 도핑된 ZnO의 전자상태

Electronic State of ZnO Doped with Elements of IIIB Family, Calculated by Density Functional Theory

이동윤^{1,a}, 이원재¹, 민복기¹, 김인성¹, 송재성¹, 김양수²

(Dong-Yoon Lee^{1,a}, Won-Jae Lee¹, Bok-Ki Min¹, In-Sung Kim¹, Jae-Sung Song¹, and Yang-Soo Kim²)

Abstract

The electronic states of ZnO doped with Al, Ga and In, which belong to III family elements in periodic table, were calculated using the density functional theory. In this study, the calculation was performed by two programs; the discrete variational X α (DV-X α) method, which is a sort of molecular orbital full potential method; Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP), which is a sort of pseudo potential method. The fundamental mixed orbital structure in each energy level near the Fermi level was investigated with simple model using DV-X α . The optimized crystal structures calculated by VASP were compared to the measured structures. The density of state and the energy levels of dopant elements were shown and discussed in association with properties.

Key Words : ZnO, Dopant, Electronic state, Density functional theory (DFT), DV-X α method, VASP

1. 서론

ZnO는 3.0~3.5 eV 정도의 직접 밴드갭을 지닌 산화물 반도체로써 높은 투명도와 우수한 전기전도도를 지니고 있어, 태양전지용 투명전극 또는 발광소자에 널리 사용되고 있다[1-3]. ZnO 반도체는 자연상태에서 산소 공공의 존재 때문에 n-형 반도체의 특성을 나타내나, 일반적으로 Al, Ga, In과 같은 III족 불순물을 첨가하여 n형 반도체로 제조된다. 반도체에 불순물을 첨가하여 특성을 개선하는 연구는 최근 고속 컴퓨터의 발달에 따라 이론적인 계산에 의해 많이 행하여지고 있고, 지금까지 많은 이론적인 전자상태 계산법이 개발되어 왔다.

이러한 방법들 중, 불순물이나 결합, 표면 등의 이상적인 결정구조에서 벗어난 구조를 지닌 물질에 대한 계산방법으로 주로 사용되는 것이 범밀도함수법 (density functional theory법 또는 DFT법)이다. DFT법에도 사용하는 potential의 종류와 파동함수의 근사방법에 따라 여러 가지 방법이 있다. 이 중 본 연구에서는 pseudo-potential법과 discrete variational X α 법 (DV-X α 법)을 사용하여 계산을 행하였다. ZnO와 3족의 원소들이 dopants로 첨가된 ZnO의 최적구조는 Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP)를 이용하여 pseudo-potential법에 의해 계산하였고, 에너지준위와 상태밀도함수 (Density of States, DOS)를 포함하는 전자상태의 계산은 DV-X α 법을 이용하였다. 동일한 물질에 대해 이렇게 여러 가지 계산법을 적용하는 이유는 계산법마다 지니고 있는 장단점이 있기 때문이다. Pseudo-potential법은 계산이 신속하고 원자 간의 힘을 고려한 구조 최적화 계산이 가능하고, 다양한 물성에 대한 예측이 가능한 장점을 지니고 있다. 그러나 ZnO와 같이 금속의 3d 궤

1. 한국전기연구원 전자기소자연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)
2. 한국과학기술원 신소재공학과
a. Corresponding Author : dylee@keri.re.kr
접수일자 : 2005. 2. 23
1차 심사 : 2005. 4. 11
심사완료 : 2005. 4. 13

도준위가 pseudo-potential의 core에 근접해 있거나, 중첩을 일으킬 경우, 계산된 밴드에너지 값이 실제 값으로부터 크게 벗어나는 결과를 얻기 쉽고, 화학결합상태에 대한 계산이 어려운 단점이 있다. 반면, DV-Xa법은 full potential를 사용하므로, 페르미에너지 부근에서의 에너지 준위 계산이 정확하고, 화학적 결합에 대한 신뢰성 있는 계산이 가능하고, 결정뿐 아니라 공공, 표면 등에 다양한 결합, 비정질, 액상에 대한 계산이 가능한 장점을 지니고 있다. 그러나 plane wave를 사용하지 않고, 수 개에서 수십개의 원자로 구성된 cluster에 대한 계산을 행하므로, bulk에 대한 물성예측이나 힘의 계산을 포함한 구조 최적화계산이 어려운 단점을 지니고 있다. 이에 따라 본 저자들은 구조최적화는 pseudo-potential법에 의한 계산을 이용하고, 자세한 화학결합이나 페르미 에너지 준위 부근에서의 결합과 연관된 에너지준위의 변화를 볼 때는 DV-Xa법을 사용하였다.

2. 계산 방법

DV-Xa법은 Ellis와 Adachi에 의해 개발된 분자궤도법의 일종으로, 경험적 실험 data의 도움 없이 순수 이론적으로 슈레딩거 방정식의 해를 구하는 비경험적 제1원리 계산법이다[4-6]. 이 방법은 원자궤도의 선형적 1차결합에 의해 분자궤도를 나타내는 LCAO(Linear Combination of Atomic Orbital)법, 수개 내지 수백개의 원자로 구성된 클러스터 모델을 사용하는 클러스터법, 하트리외 SCF(Self-consistent Field)법 등을 사용하는 것으로 특징지어진다. 이 계산방법에 대한 상세한 설명은 참고문헌[6]에 나타나 있다.

VASP는 Vienna대학의 J. Hafner, G. Kresse, J. Furthmuller에 의해 개발된 범함수궤도 프로그램으로, pseudo potentials과 plane wave basis set을 사용하여 경험적 실험 data의 도움 없이 순수 이론적으로 슈레딩거 방정식의 해를 구하는 비경험적 제1원리 계산법이다[7,8]. 본 논문에서 ZnO의 최적화 계산을 위하여 사용된 조건은 Generalized Gradient Approximation (GGA), plane wave cutoff = 500 eV, k-spacing = 0.3 /Å 이었다.

본 계산에 사용된 wurtzite ZnO는 P6₃mc의 공간군에 속하는 결정형을 지니고 있고, 회절실험을 통하여 결정된 격자 상수는 a=b=3.250 Å, c=5.207 Å이며, 단위셀 당 2개의 분자단위(z=2)를 지니고 있다. 원자의 좌표, Wyckoff 표기 및 원자가가 표 1에 나타나 있다[9].

표 1. Wurtzite ZnO 결정에서 독립원자의 좌표와 Wyckoff 표기 및 원자가[9].

Table 1. Coordinates, Wyckoff letter and valence state of independent atoms in wurtzite ZnO crystal[9].

Atom	Valence state	Wyckoff letter	x	y	z
Zn	2	2b	1/3	2/3	0
O	-2	4b	1/3	2/3	0.382

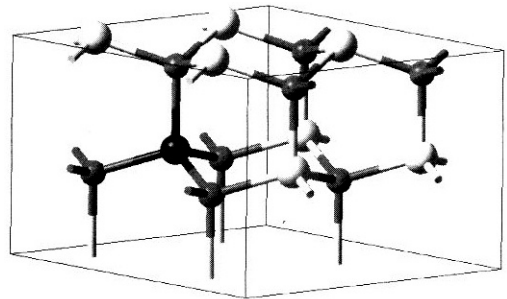


그림 1. VASP에서 ZnO의 구조최적화 계산을 위해 사용된 MZn₃O₄ (M = Al, Ga, Zn) 모델, 여기서 가장 검게 나타나는 구가 도핑 원소이고, 짙은 색의 구는 Zn, 밝은 색의 구는 O를 나타낸다.

Fig. 1. The MZn₃O₄ (M = Al, Ga, Zn) model used for the structure optimization of ZnO. Black sphere, dark spheres and white spheres mean a doping element atoms, Zn atoms and O atoms, respectively.

그림 1은 VASP에서 ZnO와 3족의 원소가 도핑된 ZnO의 최적화 계산을 위하여 사용한 MZn₃O₄ (M = Al, Ga, Zn) 모델을 보여주고 있다. 이 그림에서 가장 검게 나타나는 구가 도핑원소이고, 짙은 색의 구는 Zn, 밝은 색의 구는 O를 나타낸다.

그림 2는 DV-Xa법 계산에서 사용되어진, ZnO 클러스터 모델인, [Zn₅₁O₅₃]⁴⁻을 보여주고 있다. 불순물의 첨가효과에 대한 계산은 모델의 중앙에 있는 Zn을 불순물 원자로 대체한 [MZn₅₀O₅₃]⁴⁻을 이용하여 행했다. DV-Xa법에서는 작은 클러스터 모델을 이용한 계산이 벌크상태로 확장된 계에 대한

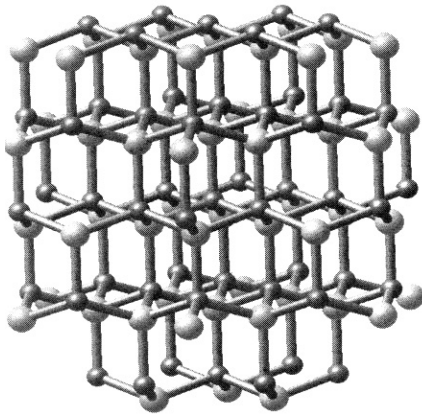


그림 2. 전자상태 계산을 위해 사용된 ZnO cluster $[Zn_{51}O_{33}]^4$ 모델, 여기서 작은 구는 Zn, 큰 구는 O 원자를 의미한다. Zn을 대체하는 전이금속은 모델의 중심에 놓여있다.

Fig. 2. The $[Zn_{51}O_{33}]^4$ cluster model used for the electronic state calculations. Small and large spheres mean Zn atoms and O atoms, respectively.

해석이 가능하도록 하기 위하여, embedded method를 사용하여 클러스터 모델을 계산의 신뢰성을 확보할 만큼 큰 범위의 마텔롱장 내에 놓이도록 설정하여 계산을 행한다. 본 논문의 계산에서는 $3 \times 3 \times 3$ 단위포에 해당하는 범위의 마텔롱장을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 금속산화물의 전자상태 및 원자 간 상호작용을 큰 모델의 계산결과를 이용하여 해석하는 것은, 해석의 대상이 되는 전자레도들이 너무 많음으로 인하여, 매우 복잡하고 시간을 많이 요하는 작업이다. 이러한 경우 $[MO_6]$ 8면체, $[MO_4]$ 4면체와 같이 금속을 중심으로 하고, 주위에 산화물이 배위한 대칭성이 높은 기본 다면체에 대한 해석을 통하여 간단하게 금속-산소 간의 상호작용 및 전자구조를 이해하는 것이 가능하다. 그림 3은 ZnO를 구성하는 기본 원자그룹인 $(ZnO_4)^{6-}$ 4면체에 대하여, C_3 점군 대칭 상태 하에서 계산된 페르미준위 부근에서의 에너지준위 구조를 보여주고 있다.

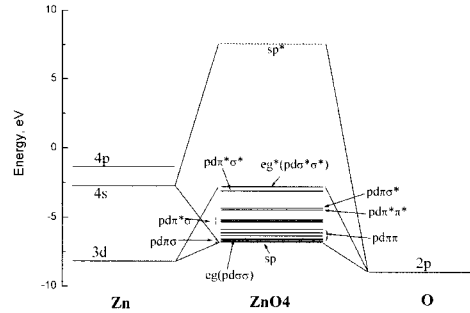


그림 3. C_3 대칭을 갖는 ZnO_4 의 에너지준위 구조도. 실선은 전자 점유 레도, 점선은 비점유 레도를 나타낸다. *는 반결합레도를 의미하며, *가 없는 레도는 결합레도를 의미한다.

Fig. 3. The energy level diagram of ZnO_4 with C_3 symmetry. Solid lines and dotted lines indicate the electron occupied level and the unoccupied level, respectively. The symbol '*' means the anti-bonding state.

그림 3에서 ZnO의 가전자대는 Zn 3d레도와 O 2p레도의 혼성으로 구성되며, 전도대의 최하위 준위는 Zn 4s와 O 2p레도의 혼성으로 구성됨을 알 수 있다. Zn 3d와 O 2p의 혼성은 특히 가전자대의 하부에서 높은 준위밀도를 보여주고 있는데, 이러한 Zn 3d 중심 준위의 거동은 pseudo-potential을 이용하는 범밀도함수론적 계산에서 낮은 밴드갭을 초래하는 결과를 가져오는 것으로 알려지고 있다.

표 2에 VASP의 최적화계산에 의해 구한 격자상수를 실험치와 비교하였다. 이 계산에서 Zn과 O의 위치변화는 나타나지 않았다. 실험과 달리 이론적인 ZnO의 격자상수는 a가 1.3%, b가 1.4%만큼 더 큼을 알 수 있다.

ZnO에 Al, Ga, In이 도핑되었을 때, 이들 도핑 원소에 따라 단위포의 크기와 원자의 위치가 전체적으로 변화한다. 이러한 구조적 변화는 제1원리 계산을 통해 실험 없이도 신뢰성 있게 계산하는 것이 가능하다. 표 3은 VASP에 의해 계산되어진 도핑원소에 따른 격자상수의 변화와 원자위치의 변화를 보여주는 그림이다. 여기서 Zn의 좌표는 나타나지 않았는데, 이는 Zn의 좌표를 고정하고 이를 기준으로 하여, 첨가원소와 산소의 상대적인 위치 이동을 계산하였기 때문이다.

표 2. VASP의 최적화 계산에 의해 구한 결정 구조와 실험에 의해 구하여진 결정구조의 비교.

Table 2. Comparison of the optimized crystal structure calculated by VASP to the structure measured by experiments.

		실험치	계산치
격자상수	a	3.251	3.294
	c	5.207	5.280

표 3. VASP의 최적화 계산에 의해 구한 도핑 원소에 따른 격자상수와 원자 좌표의 변화.

Table 3. Variation of lattice parameters and atomic coordinates obtained by the VASP optimization calculation with doping elements.

		no doping	Al doping	Ga doping	In doping	
격자 상수	a	3.294	3.287	3.298	3.324	
	c	5.280	5.297	5.314	5.378	
원자 좌표	dopant	x	1/3	1/3	1/3	1/3
		y	2/3	2/3	2/3	2/3
		z	0.5	0.4961	0.4972	0.5003
	O	x	1/3	1/3	1/3	1/3
		y	2/3	2/3	2/3	2/3
		z	0.3816	0.3416	0.3603	0.3962

표 3에서 보듯 Al 도핑의 경우, a축은 0.2 % 가량 축소되고 c축은 0.3 % 가량 늘어나는 단위셀의 모양 변화를 가져왔고, Ga의 경우, a축과 c축이 모두 각각 0.1 %와 0.6 % 만큼 증가하였고, In의 경우에는 다른 두 원소에 비해 a축과 c축이 각각 0.9 %와 1.9 % 만큼 크게 증가된 결과를 보여주고 있다. 원자 좌표의 경우 양이온의 좌표는 1 % 미만의 미량 변화하는 정도이나 산소의 좌표는 크게 변화하는 것을 볼 수 있다. 불순물의 첨가에 따른 좌표의 변화는 주로 z축을 따라 나타나고 있고, Al, Ga, In의 첨가에 따른 산소의 z축 좌표의 변화량은 10.5 %, 5.6 %, 3.8 %로 계산되었다. 이렇게 산소의 좌표가 Al의 첨가 시 가장 크게 변화하는 것으로 나타나는 결과는, 격자상수의 경우 원자량이 많은 In이 가장 큰 변화를 나타내는 것과는 상반되고 있어 흥미를 끈다. 이로부터 우리가 알 수 있는 것은 Al의 첨가가 3종류의 불순물 중 가장 큰 격자 내 변형을 가져오며, Zn보다 원자량이 큰 원소는 격자의 크기를 크게 변화시키지만 격자 내

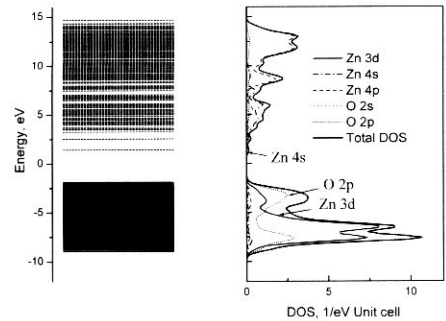


그림 4. $[Zn_{51}O_{33}]^{4-}$ 모델을 사용하여 계산된 ZnO의 에너지준위 모식도와 상태밀도 (DOS).

Fig. 4. The energy level diagram and the density of states (DOS) of ZnO calculated with the $[Zn_{51}O_{33}]^{4-}$ model.

의 원자 간의 좌표에는 비교적 작은 변화를 초래한다는 것이다. 이렇게 구한 최적화 좌표는 향후 원소의 도핑에 따른 전자상태의 변화 및 물성변화를 예측하는데 사용될 수 있다.

정밀한 전자상태의 계산은 $[Zn_{51}O_{33}]^{4-}$ 클러스터를 사용하여 pseudo potential법이 아닌 full potential을 사용하여 계산을 행하는 DV-Xa법에 의해 이루어졌다. 그 결과로써, 에너지준위 모식도 및 상태밀도 (DOS)를 그림 4에 나타내었다. 에너지 준위 모식도에서 접선은 전자가 채워지지 않은 궤도 준위를 의미하며, 실선은 전자가 채워진 궤도 준위를 의미한다. 여기서 밴드갭을 결정하는 전도대의 최하위 에너지 준위가 주로 Zn4s 성분으로 구성되며, 다른 에너지 준위에 비해 매우 낮은 상태밀도를 지니고 있음을 알 수 있다.

그림 5는 주기율표 III족에 속하는 3가의 불순물 이온이 첨가된 ZnO의 에너지준위 모식도 및 첨가된 불순물의 부분상태밀도(the partial density of state, PDOS)를 보여주고 있다. 이 그림에서 III족 원소인 Al, Ga, In 등은 가전자대에는 거의 영향을 미치지 않고 전도대의 하부의 상태밀도 꼬리 부분에서 sp궤도 혼성에 관여하고 있음을 알 수 있다. 이에 따라 Al, Ga, In의 3s 준위가 donar 준위로 나타난다. 이 때 III족 원소의 가전자 원자량은 2가로 계산된 것이고, 이를 3가로 하여 계산을 행하면 donar 준위가 비게 된다. 이러한 것으로 보아, III족 원소의 첨가에 따라 n-type반도체의 특성이 강화되는 것은 도핑 원소가 2가로 작용하고 있다는

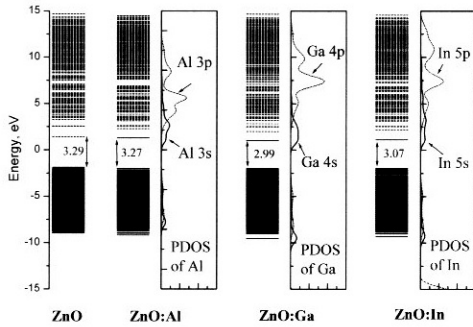


그림 5. $[MZn_{50}O_{33}]^{4-}$ (M = Al, Ga, In) 모델을 사용하여 계산된 ZnO의 에너지준위 모식도와 불순물 원자의 부분상태밀도 (PDOS).

Fig. 5. The energy level diagram of ZnO and the partial density of states (PDOS) of impurities calculated with the $[MZn_{50}O_{33}]^{4-}$ (M = atom of periodic family III) model.

것을 의미한다. 그러나 dopant의 원자가가 2거나 3가 와 관계없이 ZnO의 밴드갭이 크게 줄어드는 것을 볼 수 있고, 이에 따라 이들 원소의 첨가에 의해 ZnO의 전기전도도가 증가될 것으로 예상된다. 도핑에 따른 밴드갭의 감소효과는 Zn과 원자크기가 비슷한 Ga의 첨가 시 가장 큰 것으로 계산되었다.

4. 결론

ZnO의 최적화 구조 및 III족 도핑 원소 첨가에 따른 구조의 변화 및 전자상태의 변화를 범밀도합수법에 속하는 제1원리 계산법인 VASP와 DV-Xa법을 이용하여 이론적으로 계산하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

이론적으로 최적화된 ZnO의 단위셀은 실험에 의해 측정된 것에 비해 큰 것으로 나타나고, dopants 로써 Al 첨가 시, a축은 축소되고 c축은 증가하고, Ga, In은 a축과 c축이 모두 증가하는 결과를 나타내었다. 원소첨가에 따라, 양이온의 원자 좌표는 미미한 위치변화를 보였으나, 산소의 좌표는 z축 방향으로 크게 변화하고, Al의 첨가 시 산소의 z축 좌표가 10 % 가량의 값에 해당하는 정도

로 가장 큰 변화를 가져오는 것으로 나타났다. ZnO에 Al, Ga, In이 첨가되면, 밴드갭이 줄어들면서 원자가의 변동에 따라 n형 반도체가 되고, 이에 따라 전기전도도가 향상됨을 이론적으로 확인하였다. 이러한 효과는 계산 상으로 Ga의 효과가 가장 큰 것으로 나타났다.

참고 문헌

- [1] 박영식, 한명수, 고향주, 송봉석, "ZnO의 발광 소재 응용", 전기전자재료학회지, 17권, 5호, p. 3, 2004.
- [2] 서효원, 정연식, 최원국, "ZnO박막을 이용한 광 재료 개발 현황", 전기전자재료학회지, 17권, 5호, p. 13, 2004.
- [3] 강홍성, 김재원, 이상렬, "ZnO 광대역 반도체 LED 개발", 전기전자재료학회지, 17권, 5호, p. 21, 2004.
- [4] H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, "Discrete variational X α cluster calculations. I. application to metal clusters", J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 45, No. 3, p. 875, 1978.
- [5] D. E. Ellis, H. Adachi, and F. W. Averill, "Molecular cluster theory for chemisorption of first row atoms on Ni(110) surfaces", Surf. Sci., Vol. 58, No. 2, p. 496, 1976.
- [6] 이동운, 김양수, 김성관, 김수진, 노광수, "재료 설계를 위한 전자상태계산", 한림원, p. 1, 2005.
- [7] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", Comput. Mat. Sci., Vol. 6, No. 1, p. 15, 1996.
- [8] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficiency iterative schemes for ab-initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", Phys. Rev. B, Vol. 54, No. 16, p. 11169, 1996.
- [9] J. Albertsson, S. C. Abrahams, and A. Kvik, "Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO", Acta Crystallographica B, Vol. 45, No. 1, p. 34, 1989.