

## ZnO내 전이 금속 불순물의 자기적 특성에 관한 제일원리 연구

이은철<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 경원대학교 바이오테크놀로지대학

### First-Principles Study of Magnetic Interactions between Transition Metal Ions in ZnO

Eun-Cheol Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> College of Bio-Nano Technology, Kyungwon University, Gyeonggi 461-701, Korea

(Received May 10, 2010; Revised May 18, 2010; Accepted May 23, 2010)

**Abstract:** Based on first-principles calculations, we study the magnetic properties of Co, Ni, Fe, V, and Mn impurities in ZnO. The stabilities of the ferromagnetic state and the magnetic moment of each impurity largely depend on the amount of doped electron or hole. For lightly doped n-type ZnO, it is found that the doping of Ni ions is the most effective for inducing ferromagnetism, while Fe ions show the most stable ferromagnetic couplings for heavily doped n-type samples. The characteristics of the magnetic interactions of Co ions are similar with those of Fe ions, but Co ions require much larger amount of doped electron than Fe ions to show the ferromagnetic couplings. The ferromagnetic coupling between Mn and V ions is unstable in n-type conditions.

**Keywords:** ZnO, Diluted magnetic semiconductor, Transition metal ion

#### 1. 서론

전하 정보를 이용한 반도체 소자는 이미 성능 구현의 한계에 도달하였기 때문에 신개념 스핀트로닉 소자 개발의 필요성이 대두되고 있다. 여러 가지 물질이 스핀트로닉 소자 구현을 위한 후보 물질로 검토되고 있다. 만일 기존의 반도체가 자성을 띠는다면 기존의 전자 소자가 새로운 스핀동작 특성을 지니게 만들 수 있다. 따라서 반도체에 전이 금속을 도핑하여 강자성을 띠게 하는 희박 자성 반도체(diluted magnetic semiconductor)의 연구가 활발히 수행되고 있다. 가장 성공적으로 검증된 희박 자성반도체는 Mn 도핑된

GaAs이다. 그러나 이 반도체는 curie temperature가 173 K로서 상온에서 사용이 어렵다 [1].

ZnO는 넓은 띠틈폭의 반도체로서 Co, Fe, Mn 등의 전이 금속에 대한 용해도가 매우 높다. 특히 여러 시료에서 상온 강자성이 관측되면서 활발히 연구되었다. 대표적인 ZnO 기반 자성반도체인 Co-doped ZnO는 실험에 따라 강자성 [2], 상자성 [3], 반강자성 [4]을 띠는 것으로 나타났다. 강자성을 띠는 경우에도 자성 모멘트가 매우 낮아 전이 금속의 클러스터링에 의해 강자성이 발현된다고 분석되기도 하였다 [5]. 이처럼 ZnO기반 자성 반도체는 재현성이 없는 까닭에 엄청난 가능성에도 불구하고 관련 연구가 점점 위축되는 실정이다.

a. Corresponding author; ecllee@kyungwon.ac.kr

따라서 본 연구에서는 가장 활발하게 연구된 ZnO 내의 Co를 포함하여 Ni, Mn, Fe 및 V 불순물의 자성 상호작용을 제일원리 총 에너지 계산법을 통하여 연구하였다. 기존의 연구에서는 근사적인-Kohn-Rostoker (KKR) Green's function method를 이용하여 ZnO 내에서 전이 금속불순물의 자성 특성을 연구하였으나 [6], 본 연구에서 supercell에 위치한 실제 전이 금속 원자 간의 nearest-neighbor interaction을 매우 정확하게 계산하였다. 아울러 전자나 정공을 도핑한 상태에서 자성 상호작용이 변하는 경향을 연구하였다. Ni는 n-type 조건의 전 영역에서 강자성을 띠는 것으로 나타났으며 고농도 n-type 조건에서는 Fe, Co 등이 강자성을 띠는 것으로 나타났다. 반면에 Mn 및 V는 반강자성 혹은 spin-glass 상태를 선호하는 것으로 밝혀졌다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 계산 방법

ZnO 기반 희박 자성 반도체에서 고유결함에 의한 자성특성을 실험적으로 규명하기는 매우 어렵다. 따라서 실험 수준의 정확도를 자랑하는 밀도 범함수론 (density-functional theory)에 기초한 제일원리 슈도 퍼텐셜 (pseudopotential) 총에너지 계산을 통해 자성 현상을 연구하였다. Exchange-correlation energy 계산에는 generalized gradient approximation (GGA)이 사용되었다. Plane wave의 energy cutoff에 따른 총에너지의 수렴을 조사한 결과 energy cutoff가 400 eV 일 때 cohesive energy가 수 meV 이내로 수렴하는 것을 확인하였다. 72 원자의 ZnO supercell을 사용하였으며 Brillouin zone에서 전하밀도의 합산은  $\Gamma$  point에서 수행하였다. 모든 원자구조는 원자의 가해지는 힘이 0.02 eV/Å 이하로 최적화되었다.

## 3. 결과 및 고찰

먼저 계산의 사용된 슈도퍼텐셜이 실험상의 ZnO를 잘 기술하는지 확인하기 위하여 energy cutoff 400 eV, k-point mesh  $8 \times 8 \times 4$ 를 이용하여 ZnO unit cell의 부피에 따른 총에너지를 c/a ratio를 변화시켜 가며 최적화시켰다. 이 결과를 Murnaghan equation에 대입하여 ZnO의 lattice parameter를 구하였다

Table 1. Comparison of calculated ZnO lattice parameter with the experimental values.

	Theory	Expt.	Error (%)
Bulk modulus (GPa)	127.6	144.0	-11.39
a (Å)	3.27	3.25	0.78
c (Å)	5.29	5.21	1.61

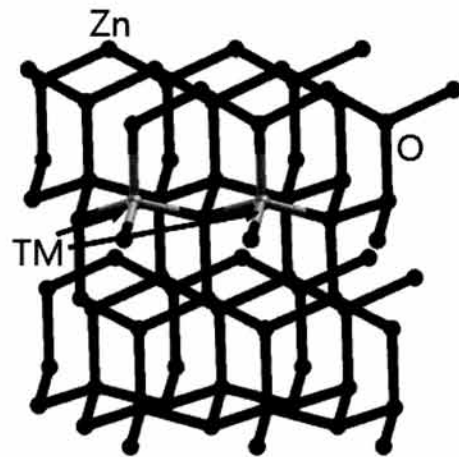


Fig. 1. Transition metal ions aligned along a-axes in ZnO.

(표 1 참조). a와 c 값은 2% 이내로 실험치와 매우 잘 일치하였다. 따라서 본 연구의 슈도퍼텐셜이 실험의 ZnO의 특성을 잘 기술하는 것을 알 수 있다.

ZnO에서 전이 금속이온의 자성 상호 작용을 연구하였다. 먼저 실험적으로 가장 많이 연구된 Co 불순물의 경우를 살펴보았다. ZnO 내에서 Co 이온은 Zn 위치에 substitutional로서 위치하게 된다. 특히 이전 연구결과 [7]에 의하면 Co 이온 간의 nearest-neighbor interaction이 가장 강하므로 Co 원자가 a축 방향으로 정렬된 경우와 c축으로 정렬된 경우 2가지 경우를 조사하였다. 두 경우 모두 강자성-반강자성 안정성은 거의 유사하게 확인이 되었으며 전자 및 정공을 도핑한 경우도 거의 유사한 특성을 보였다. 이것은 ZnO의 crystal field 및 orbital interaction이 a축이나 c축이 경우에 있어서 거의 유사한 것을 나타낸다. 따라서 이후로는 그림 1과 같이 전이 금속이 a축으로 위치한 구조에 초점을 맞추어 강자성-반강자성 안정성 연구를 수행하였다.

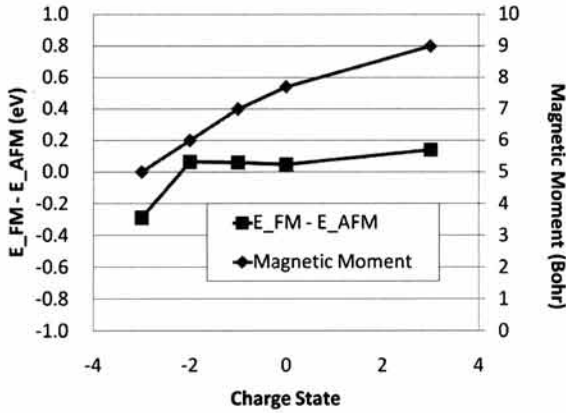


Fig. 2. The total energy difference ( $E_{FM} - E_{AFM}$ ) and magnetic moment as a function of the number of doped charges in Co-doped ZnO.

그림 2는 Co 도핑된 ZnO에서 전하상태에 따른 강자성-반강자성 안정성과 자성모멘트의 변화를 나타내고 있다. 중성상태에서는 Co 원자는 반강자성 상태가 안정하여 강자성 상태가 불안정하다. 이 결과는 이전 계산 결과와 잘 일치한다 [7]. 반면에 정공 도핑을 할수록 반강자성 상태의 안정성이 강화 되지만 강자성-반강자성 안정성의 변화율은 크지 않다. 전자 도핑을 하더라도 -2.2 전하상태까지는 여전히 반강자성 상태가 안정하다. 그러나 전자 도핑된 개수가 2.2 개 이상이 되면 강자성 상태가 안정화된다. 본 계산의 supercell에는 2개의 Co 원자가 있으므로 적어도 Co 원자 당 1.1 이상의 전자 도핑이 이루어져야 강자성 상태가 안정해 지는 것을 알 수 있다. 따라서 실험에서 강자성 상태와 반강자성 상태가 모두 관측되는 것은 시료의 전자 도핑된 양에 따라 결정되는 것으로 해석된다. 본 계산 결과는 n-type 조건에서 Co 불순물이 강자성 상태를 안정화시킬 수 있음을 의미한다. 자성모멘트의 경우는 음전하 상태로 갈수록 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 음전하 상태에서는 강자성 상태의 안정성은 강화되나 Co 원자 당 자성 모멘트는 감소하게 된다.

실험적으로는 현재까지 주로 Co 불순물에 초점이 맞춰져 실험이 행해졌으나 여기서는 Co 이외의 다른 전이 금속 불순물의 자성 발현 특성을 조사하였다. 그림 3은 Ni 도핑된 ZnO에서 전하상태에 따른 강자성

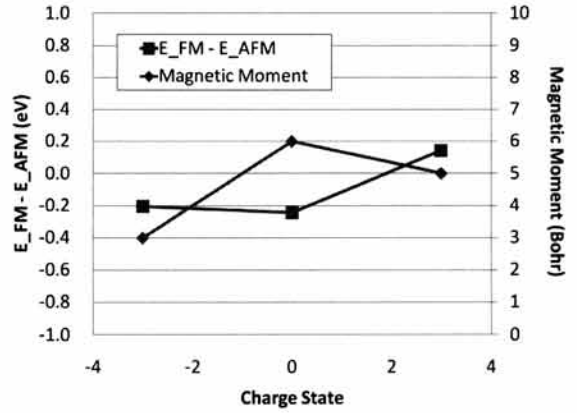


Fig. 3. The total energy difference ( $E_{FM} - E_{AFM}$ ) and magnetic moment as a function of the number of doped charges in Ni-doped ZnO.

-반강자성 안정성과 자성모멘트의 변화를 나타내고 있다. Ni 원자는 도핑이 안된 상태에서 강자성 상태를 선호하는 것을 알 수 있다. Ni 불순물의 경우는 Co와는 달리 전자 도핑을 하면 강자성 상태의 안정성이 오히려 감소하게 된다. 그렇지만 음전하 상태에서도 여전히 강자성 상태가 안정하다. 따라서 통상적 n-type 조건에서도 강자성 상태를 유지하게 된다. 전자를 도핑해도 강자성 현상의 안정성이 강화되지 않는다는 점은 강자성 현상이 free carrier에 의해 유도되기 보다는 itinerant d-electron의 hopping에 의한 double exchange interaction에 기인함을 나타낸다. Double exchange interaction은 nearest-neighbor에서 주로 효과적인 short-range interaction이기 때문에 강자성 발현을 위해서는 적어도 10% 이상의 Ni 불순물 농도가 필요하다. 충분한 Ni 불순물이 포함되게 되면 강자성 상호작용의 percolation path를 형성하여 강자성을 떨 수 있게 된다. 정공 도핑을 하면 반강자성 상태가 안정하게 된다. 자성모멘트는 Co와 달리 강자성 상호작용이 강한 중성상태에서 최대값을 보이고 전자나 정공이 도핑된 상태에서 다소 감소함을 알 수 있다.

그림 4는 Mn 도핑된 ZnO에서 전하상태에 따른 강자성-반강자성 안정성과 자성모멘트의 변화를 나타내고 있다. Mn 원자는 도핑이 안된 상태에서 강자성 상태를 선호하는 것을 알 수 있다. 그러나 전자를 도핑하면 Co와는 달리 반강자성 상태가 안정하게

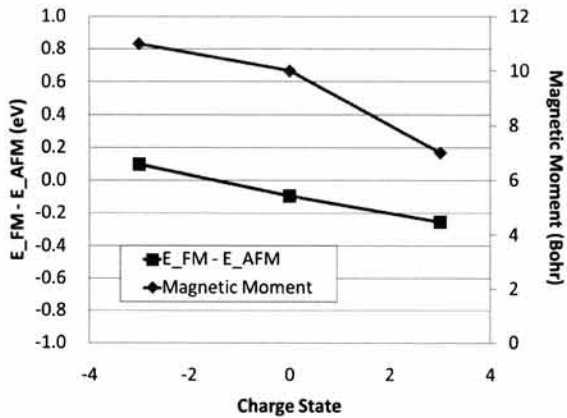


Fig. 4. The total energy difference ( $E_{FM} - E_{AFM}$ ) and magnetic moment as a function of the number of doped charges in Mn-doped ZnO.

된다. 이러한 현상 역시 RKKY 상호작용이나 제너 모델 같은 운반자 매개 강자성 현상이론에 설명되기 어렵고 double exchange interaction과 superexchange interaction의 경쟁에 의해서 잘 설명 된다. 이러한 자성 상호작용의 특성에 의해 Mn도 적어도 10% 이상이 포함되어야 할 것으로 보인다. 정공을 도핑하면 강자성 상태가 안정화되게 된다. 그러나 통상의 ZnO 시료는 n-type 조건이므로 Mn-doped ZnO에서는 반강자성 상태가 안정화되고 강자성이 구현되기 어렵다. 반면 정공 도핑을 함에 따라서 강자성 상태가 안정화 된다. 자성모멘트는 Co와 달리 음전하 상태가 강화됨에 따라 커지는 경향을 보인다.

그림 5는 Fe 도핑된 ZnO에서 전하상태에 따른 강자성-반강자성 안정성과 자성모멘트의 변화를 나타내고 있다. Fe 원자는 도핑이 안된 상태에서 반강자성 상태를 선호하는 것을 알 수 있다. Fe에서는 Co와 유사하게 전자 도핑을 하면 강자성 상태가 안정하게 된다. 이러한 현상은 itinerant d-electron의 hopping에 의한 double exchange interaction으로 잘 설명된다. 따라서 Fe 역시 자성 상호작용을 위해서는 10% 이상의 고농도 도핑이 요구된다. 통상의 ZnO 시료는 n-type 전도도를 보이므로 Fe 도핑된 ZnO는 강자성을 보일 것으로 보인다. 강자성 상태가 안정화되기 위해서는 Fe 원자 당 0.3개 이상의 전자 도핑이 필요로 된다. 정공 도핑을 하는 경우에는 자성 안정성에

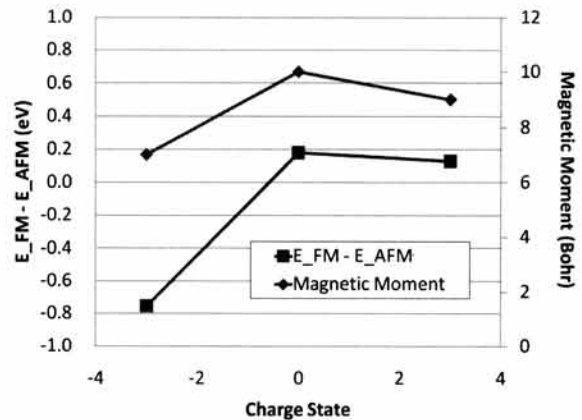


Fig. 5. The total energy difference ( $E_{FM} - E_{AFM}$ ) and magnetic moment as a function of the number of doped charges in Fe-doped ZnO.

큰 변화가 없으며 반강자성 상태가 선호된다. 전하 상태에 따른 자성 모멘트의 변화는 Ni 불순물의 경우와 유사한 특성을 보인다.

그림 6은 V 도핑된 ZnO에서 전하상태에 따른 강자성-반강자성 안정성과 자성모멘트의 변화를 나타내고 있다. V 원자는 도핑이 안된 상태에서 강자성 상태를 선호하는 것을 알 수 있다. V도 Mn과 유사하게 전자를 도핑하면 반강자성 상태가 안정화 된다. 이러한 현상 역시 double exchange interaction과 superexchange interaction의 상호작용으로 설명된다. 따라서 자성 발현을 위해서는 다른 전이금속 불순물과 마찬가지로 10% 이상의 고농도 함유가 필요하다. 따라서 통상의 ZnO 시료는 n-type 전도도를 띠기 때문에 V 도핑된 ZnO는 반강자성을 띠 것으로 보인다. 반면 정공 도핑을 함에 따라서 강자성 상태 크게 안정화 된다. 자성 모멘트는 음전하 상태가 강화될수록 커지는 경향성을 보인다.

위의 계산 결과들을 종합하면 강자성 상태의 안정성은 전하의 도핑 상태에 크게 영향을 받는다. n-type 조건으로 갈수록 강자성 상태가 가장 급격히 안정되는 불순물은 Fe이고 Co도 유사한 경향을 보인다. 그러나 Fe 불순물의 경우가 적은 전자 도핑에서 강자성 상태가 더 빠르게 안정화된다. 따라서 고농도의 전자 도핑이 가능할 경우에는 Fe 불순물 도핑을 하면 상온 이상의 매우 높은 온도에서 안정한 강자성을 얻을

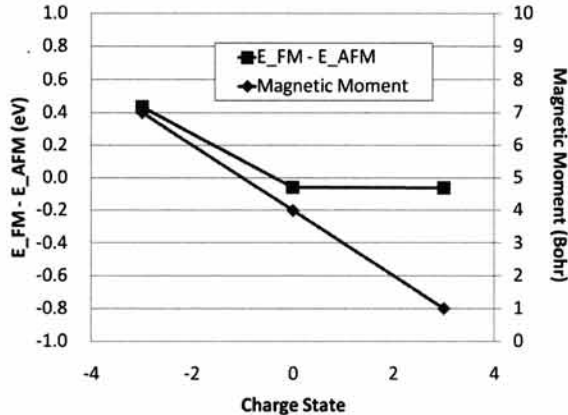


Fig. 6. The total energy difference ( $E_{FM} - E_{AFM}$ ) and magnetic moment as a function of the number of doped charges in V-doped ZnO.

수 있을 것으로 보인다. Ni의 경우는 강자성 상태의 안정성이 약  $-0.2$  eV 정도로 아주 높지는 않으나 n-type 조건의 전 영역에서 강자성 상태를 보여주게 된다. Mn이나 V 불순물은 중성 조건이나 일부 n-type 영역에서는 강자성을 보이거나 강자성 안정화 에너지 값이  $-0.1$  eV 보다 크므로 상온 강자성을 주기 어려울 것으로 보인다. 따라서 n-type 조건에서 전자 도핑이 상대적으로 낮을 때는 Ni 불순물이 강자성 상태를 얻는 데 가장 유리하고, 높은 전자 도핑 상태에서는 Fe 불순물이 가장 유리한 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

제일원리 슈도퍼텐셜 밀도범함수론 계산을 통하여 ZnO내의 Co, Ni, Fe, V, Mn 불순물의 자성 상호작용 특성을 연구하였다. 각 불순물의 강자성 상태의 안정성과 자성 모멘트는 시료에 전하 상태에 크게 영향 받는 것으로 나타났다. ZnO가 통상적으로 n형 전도도를 띠는 것을 고려하면 Fe과 Ni 등이 강자성을 얻는 데 효과적인 불순물임을 발견하였다. 특히 전자의

농도가 매우 높은 조건에서는 강자성의 안정성이 빠르게 증가하는 Fe 불순물이 강자성 발현에 가장 유리한 것으로 나타났다. 실험적으로 가장 많이 연구된 Co 불순물이 강자성 상호 작용을 하기 위해서는 Fe의 경우 보다 많은 전자 도핑을 요구하는 것을 발견하였다. Mn 및 V 불순물은 통상의 n-type 조건에서 안정적인 강자성 상호작용을 하기 어려움을 알아내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 경기도의 경기도지역협력연구센터사업의 일환으로 수행하였다[GRRRC 경원 2009-A01, 질병진단용 마이크로플루이딕칩의 개발].

#### REFERENCES

- [1] T. Jungwirth, K. Y. Wang, J. Mašek, K. W. Edmonds, J. König, J. Sinova, M. Polini, N. A. Goncharuk, A. H. MacDonald, M. Sawicki, A. W. Rushforth, R. P. Campion, L. X. Zhao, C. T. Foxon, and B. L. Gallagher, *Phys. Rev. B* **72**, 165204 (2005).
- [2] J. R. Neal, A. J. Behan, R. M. Ibrahim, H. J. Blythe, M. Ziese, A. M. Fox, and G. A. Gehring, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 197208 (2006).
- [3] M. Gacic, G. Jakob, C. Herbort, and H. Adrian, *Phys. Rev. B* **75**, 205206 (2007).
- [4] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinmura, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3824 (2001).
- [5] J. H. Kim, J. B. Lee, H. Kim, D. Kim, Y. Ihm, and W. K. Choo, *IEEE Trans. Magn.* **38**, 2880 (2002).
- [6] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **39**, L555 (2000).
- [7] E.-C. Lee and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **69**, 085205 (2004).