

분자 시뮬레이션법에 의한 ZnO 유전·압전 특성 계산

노 회 중, 김 지 환, 박 정 호, 하 덕 용, 고 광 철*, 강 형 부*

한양대 대학원 전기공학과, *한양대 전자전기공학부

Calculation of dielectric and piezoelectric properties for Zinc-Oxide by Molecular Simulation

Hoi-Jong Roh, Ji-Hwan Kim, Jeong-Ho Park, Duck-Yung Ha, Kwang-Cheul Ko, Hyung-Boo Kang

Hanyang University.

Abstract - The necessity of this work is described with present problems in the application of computer simulation methods to electrical material research. Author proposes and develops method which can calculate properties such as dielectric and piezoelectric constants for ZnO. The method based on ab-initio method. It is found that these properties can be calculated with a good precision by this method

1. 전기재료에서 물성 계산의 필요성

오늘날에 있어서 전기재료 분야중 산화아연(ZnO)은 피뢰기와 압전소자와 같은 분야에 응용되고 있는 중요한 재료중의 하나이다. 전기재료에서 세라믹 연구는 무기화학, 고체물리학, 고체반응론, 세라믹프로세서(Process), 양자역학 등의 여러 학문을 바탕으로 성립되어있다.

종래의 재료연구는 주로 지극히 간단한 모델의 근사를 이용해서 기초적인 물질의 특성을 이해하고 해석이론과 실제로 재료합성을 통해 측정·해석하는 방법을 따랐다. 그러나 실제로 다루는 물질은 대단히 복잡하고 그 특성을 이해하기에는 불충분한 점이 많다.

최근에는 재료기술의 급격한 발달에 따라, 각종 전자 소자의 고성능화와 함께 소자를 구성하는 재료의 고 기능성이 필요하게 되었다. 과거의 이와 같은 시행착오적인 접근에서는 현재와 같은 급격한 발달을 따르는데는 한계가 있다. 그러나 근래 수년간 컴퓨터의 성능이 비약적으로 발전하고 있고 고성능의 계산기법이 개발되고있는 것에 따라 과거 이론으로 다룬 것보다 훨씬 현실에 가까운 계(系)를 물리이론에 충실하게 따르는 강력한 수치해석을 컴퓨터시뮬레이션(Computer Simulation)으로 구현해서 재료를 설계 하고 있다.

이미 유기재료에 있어서는 Gaussian, MOPAC 등의 뛰어난 상용의 양자화학계산 프로그램이 존재하고 이것을 이용해서 컴퓨터 상에서 분자설계가 되고 있다. 각종 반도체에서는 제1원리 의사 퍼텐셜(Pseudo-potential)법과 Tight binding법에 따라 안정구조와 응집에너지, 기타의 여러 특성이 정밀하게 계산되고 있다. 또 Car-Parrinello법과 공역배분법의 개발에서부터, 표면과 계면 등의 많은 복잡한 원자 계의 제1원리분자동력학법이 개발되고 있다. 그리고 세라믹재료(무기재료)는 결정의 구조가 복잡하고 중(重)원자를 포함한 것, 재료의 미세조직이 재료의 본질적인 기능에 대단히 큰 영향을 끼치는 등등, 유기·금속·반도체재료와 비교해서 대단히 복잡한 계이고 그 때문에 이러한 재료 설계기술이 늦어지고 있다. 이 때문에 무기재료는 시간 공간적으로 계층화하고 모델화 해서 취급할 필요가 있고 이것에 대응해서 양자론, 원자론, 연속체 역학, 등과 열역학현상론 등을 이용해서 계산·해석해야 한다. 최종적으로 재료의 특성을 이해하기 위해 이러한 계층마다 재료를 모델화하고 각 계층을 상호 관계를 맺게 해야 하나 현재는 그러한 기법이 적고 컴퓨터 성능의 한계 때문에 실용적인 단계까지는 와 있지 않다. 무기재료에는 강유전성, 압전성, 전기광학효과, 비선형 광학특성등 여러 가지 우수한 전기·광학특성을 나타내는 물질이 많은 것이 확인되고 있다. 이같은 성질의 물성을 이해하고 극성을 개선하기 위해서는 물성을 원자·전자론적인 시점부터 이해하는 일이 필요하다. 최근에는 분자동력학과 분자궤도법 등이 물리학에 기초를 두고 컴퓨터시뮬레이션이 무기재료에서도 시도되고 있다. 그리고 앞으로도 무기재료와 같이 복잡한 계에 사용하기 위해서는 해결해야 할 일이 많다.

2. 분자 시뮬레이션의 제안

과거에는 경험 퍼텐셜을 이용한 격자역학 계산이 이루어 졌으나 여기에 비경험 분자궤도법에 의한 시뮬레이션에 의해 결정의 유전· 압전특성을 평가하는 방법을 도입하자. 경험법에서는 복잡한 계(系)의 계산, 동적인 계산이 가능한 등의 장점이 있지만 경험 퍼텐셜 파라미터의 선택에 의해 계산 결과가 크게 영향을 받는 등의 문제점이 있다. 이것에 대해 총 에너지 계산이 가능한 제1원리 법에서는 이러한 문제는 없지만 계산이 복잡하기 때문에 단순한 계(系)의 계산에 제한된다. 동적인 시뮬레이션은 곤란한 문제점이 있으나 최근에는 제1원리계산과 분자동력학계산을 동시에 효율 좋게 하기 위해 제1원리에 기초를 둔 시뮬레이션기법이 개발되고 있다. 여기에서는 비경험 적으로 무기결정의 물성을 직접 예측하는 것을 목적으로 제1원리에 기초를 두는 시뮬레이션 기법을 제안한다. 그리고 이것을 통해 ZnO의 유전· 압전특성을 계산하고, 제1원리 법을 분자시뮬레이션에 응용하는 것으로 비경험적 무기결정의 동적인 시뮬레이션가능한지를 생각해 본다.

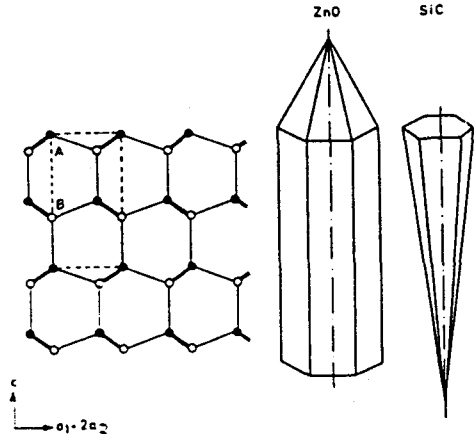
2.1 분자 동력학

분자동력학 계산에서는 10^{23} 개 정도의 원자·분자로 구성되지만 많은 경우에 있어서 계산기 능력의 제한 때문에 이 중에서 일부는 빼내고 기본셀(Cell) 내에 배치한 모델을 고려해야 되고 이 경우 표면 효과를 제거하기 위해 3차원 주기조건을 이용하고 주기 경계조건의 영향을 비교적 적게 하기 위해서는 비교적 많은 수의 단위격자를 사용해서 모델화하고 원자간 퍼텐셜을 계산하고 운동방정식에 따라 운동시킨다. 분자 시뮬레이션에서는 퍼텐셜파라미터에 따라 각 원자가 구별된다. 이 때문에 먼저 대상으로 하는 계에 대해서 사용하는 퍼텐셜형상을 결정하고 원자마다 혹은 원자 쌍마다 파라미터를 결정해야 한다. 퍼텐셜형은 현실에 근사한 정도, 파라미터 결정의 간단성 등의 요인에 의해 선택해야 한다.

2.2 결정구조· 유전· 압전특성의 계산 방법

제1원리 밴드계산은 Zn과 O의 기저함수는 참고 문헌[1]에서 발표된 것을 이용하고 외각의 궤도에 대해서는 Split valance하고, 지수 파라미터를 전 에너지(Energy)가 Heinz에 의해 발표된 것을 결정구조[2,3]에서 최소가 되도록 최적화 한다.

[그림1]의 왼쪽은 산화아연의 사영도 이다. 기본셀은 점선으로 표시되었다. A와 B는 Zn과 O이다. 원자의 배열은 오른쪽 결정형태로 왼쪽그림의 결정 중첩으로 되어있다. ZnO결정에서 Zn과 O는 $(1/3, 2/3, 1/2)$ 과 $(2/3, 1/3, u)$ 를 차지한다. 격자 상수 a, c와 음이온의 z좌표 u가 구조 파라미터이



[그림1]산화아연의 극성구조
A는 Zn, B는O에 해당

다. A1대칭을 가지는 TO-Phonon mode의 진동 형태는 음이온(Ion)의 z좌표 u를 겹치지 않게 안정하게 결정구조를 계산하자. 유효전하는 Mulliken Population analysis[4]의 결과를 이용한다. A1 TO Phonon주파수 ω_i 는 Frozen Phonon법에 따라 정수 k(전 에너지의 이온 변위에 관한 2차미분계수)를 구해, 다음 식에서 계산할 수 있다.

$$\omega_i = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

여기에서 μ 는 환산질량이다.

비유전율 $\epsilon(0)$ 는 다음 식에서 계산할 수 있다.

$$\epsilon(0) = \epsilon(\infty) = \left[\frac{\epsilon(\infty) + 2}{3\omega_i} \right]^2 \frac{e^{*2}}{\epsilon_0 \mu V} \quad (2)$$

유효전하 e^* 은 제1원리계산에서 얻을 수 있는 Mulliken population analysis의 결과와 같게 놓는 것으로 얻을 수 있다.

ZnO등의 압전성 결정의 경우는, 외부전계에 의해서 이온이 변위하고 이 변위가 격자를 불안정하게 하면, 왜(歪) $s_i (i=1, \dots, 6)$ 를 수반하는 격자변형을 발생시킨다. 압전정수 d_{ij} 는 다음 식에서 정의된다.

$$s_i = \sum_j d_{ij} E_j, \quad (j=x, y, z) \quad (3)$$

외부전계 E가 c축에 평행하게 인가된다고 하자.

이온의 전하와 격자의 대칭성을 고려하면, 결정격자 중의 음이온은 c축과 평행으로, 역방향으로 변위 한다. 이것에 의해, 다음 식처럼 격자가 왜곡하고 격자정수 a, c는 $\delta a, \delta c$ 만큼 변화한다.

$$s_1 = \frac{\delta a}{a} = d_{31} E_3, \quad s_3 = \frac{\delta c}{c} = d_{33} E_3 \quad (4)$$

압전왜곡정수 d_{31} 과 d_{33} 는 인가전계 E에서 평행격자정수 a와 c를 계산할 수 있다면 구해진다. 그렇지만 프로그램의 제약상 전계를 걸어서는 계산을 할

수 없기 때문에 음이온 좌표 u 를 TO Phonon mode에 따라서 변화시키면서 구조를 안정하게 하는 평형격자정수 a 와 c 를 계산했다. 음이온 좌표 변화 δu 에 따르는 격자정수의 변화 δa 와 δc 에서 비례 정수 C_{31} 와 C_{33} 가 구해진다.

$$s_1 = C_{31} P_{ion}, \quad s_3 = C_{33} P_{ion} \quad (5)$$

여기에서 P_{ion} 은 이온변위에 의해 발생하는 이온 분극밀도이다.

$$P_{ion} = \frac{1}{V} \sum_{\text{unit cell}} e^* \cdot c \cdot \delta u \quad (6)$$

분극에 대해 전자분극의 기여를 고려하면

$$P_{ion} = \chi_{ion} E, \quad P_{elec} = \chi_{elec} E \quad (7)$$

$$P = P_{ion} + P_{elec} = (\chi_{ion} + \chi_{elec}) E$$

압전정수 d_{31} 과 d_{33} 은 다음과 같이 구해진다.

$$d_{31} = C_{31} \cdot \chi_{ion}, \quad d_{33} = C_{33} \cdot \chi_{ion} \quad (8)$$

분극을 χ_{ion} 과 χ_{elec} 은 유전율 $\epsilon(0)$ 와 $\epsilon(\infty)$ 의 측정값 혹은 계산결과에서 얻어진다.

압전성결정에서는, 매우 높은 주파수의 교류전계가 인가되면 이온은 전계변화에 따르면서 변위 하지만 격자는 전계의 변화에 추종할 수 없게 된다. 이 경우에는 왜곡조건에서의 유전율 ϵ_{33}^e 가 정의된다. 공진 주파수 보다 충분히 작은 주파수에서는 이온이 전계에 따라서 변위하고, 격자도 함께 변형한다. 이 경우에는 정용력 조건에서 u 를 변화하면서 계산하는 것으로 계산할 수 있다. 또한 정용력 조건의 역정수 k^* 는 주어진 u 에 있어서 에너지가 최소가 되는 격자정수를 구해, 그때의 전 에너지 변화에서 계산한다. k^* 와 k^e 가 계산되면 ϵ_{33}^* 와 ϵ_{33}^e 는 식(1,2)에서 구해진다.

전기기계결합계수 k_{33} 는 ϵ_{33}^* 과 ϵ_{33}^e 에서 다음 관계식으로 구해진다.

$$1 - k_{33}^2 = \frac{\epsilon_{33}^e}{\epsilon_{33}^*} \quad (9)$$

3. 결론 및 고찰

실험에 의한 결정구조는 [표1]에 나타났다. 유전 특성의 측정 결과는 [표2]에 나타났다. 유전율의 측정 결과는 ϵ_{33}^e 에서 8.81, ϵ_{33}^* 에서 11.26이다. 이것들은 압전상수 측정 결과는 [표3]에 나타났다.

d_{31} 과 d_{33} 의 계산 값은 5.12×10^{-12} C/N과 12.3×10^{-12} 이다.

이상에서, 비경험적 방법인 제1원리에 의해 결정구조, 유전특성, 압전특성의 계산할수 있는 방법을 제시했다. 이 중에서 주의해야 할 것은 유효전하의 정확도가 유전율·압전특성의 결과에 큰 영향을 주기 때문에 이것의 정확도를 올리는 것이 중요할 것으로 생각된다.

| | a/nm | c/nm | c/a | u |
|------|-------|-------|-------|-------|
| 실험 값 | 0.325 | 0.521 | 1.603 | 0.382 |

[표1]산화아연의 결정구조 상수

| | 유효전하 파수/cm ⁻¹ | ϵ_{33}^e | ϵ_{33}^* |
|------|--------------------------|-------------------|-------------------|
| 실험 값 | $\pm 1.06e$ | 377 | 8.81 |
| | | | 11.26 |

[표2]산화아연의 유전상수

| | $d_{31}/10^{-12}$ C/N | $d_{33}/10^{-12}$ C/N | k_{33} |
|------|-----------------------|-----------------------|----------|
| 실험 값 | -5.12 | 12.3 | 0.466 |

[표3]산화아연의 압전특성

[참고 문헌]

- [1] M.Causa, R.Dovesi, C.Pisani and C.Roetti, "Electronic structure and stability of different crystal phases of magnesium oxide" Phys.Rev. 33,2,1308, 1986
- [2] Heinz Schulz and K.H. Thiemann, "Structure parameter and polarity of the Wurtzite type compounds SiC-2H and ZnO", Solid State Comm, 23 ,815, 1977
- [3] Heinz Schulz and K.H. Thiemann, "Crystal structure refinement of AlN and GaN", Solid State Comm, 32 ,783, 1979
- [4] R.S.Mulliken, "Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular wave Functions", J.Chem.Phys., 23, 1833, 1841, 2338, 2348, 1995