

III, IV족 불순물이 첨가된 ZnO의 전자상태 계산

이동윤, 김현주, 구보근, 이원재, 송재성
한국전기연구원 전자기소자연구그룹

Calculation on Electronic Structure of ZnO with Impurities Belonging to III and IV Family

Dong-Yoon Lee, Hyun-Ju Kim, Bo-Kun Koo, Won-Jae Lee, Jae-Sung Song
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract

The electronic structure of ZnO oxide semiconductor having high optical transparency and good electric conductivity was theoretically investigated by DV-X_α (the discrete variation X_α) method, which is a sort of the first principle molecular orbital method using Hatre-Fock-Slater approximation. The electrical and optical properties of ZnO are seriously affected by the addition of impurities. The impurities are added to ZnO in order to increase the electric conductivity of an electrode without losing optical transparency. In this study, the effect of impurities of III and IV family on the band structure, impurity levels and the density of state of ZnO were investigated. The cluster model used for calculations was [MZ_{n50}O₅₃]⁻² (M = elements belonging to III and IV family).

Key Words : ZnO, impurity, electronic state, DV-X_α, impurity, melecuar orbital method

1. 서 론

ZnO는 3.0~3.5 eV 정도의 직접 밴드갭을 지닌 산화물 반도체로서 높은 투명도와 우수한 전기전도도를 지니고 있어, 태양전지용 투명전극 또는 발광소자에 널리 사용되고 있다.¹⁻³⁾ ZnO는 불순물이 없는 고순도에서 산소 공공의 존재 때문에 n-형 반도체의 특성을 나타낸다. ZnO에 Al, Ga과 같은 III족 불순물을 첨가하면, 밴드갭의 감소와 함께 n-형 반도체의 특성이 나타나면서 전기전도도가 증가한다. 이와 같이 n-형 반도체 ZnO를 만드는 것은 용이하나, p-형 반도체 ZnO를 만드는 것은 매우 어려운 것으로 알려지고 있다.⁴⁾ 반도체에 불순물을 첨가하여 특성을 개선하는 연구는 최근 고속 컴퓨터의 발달에 따라 이론적인 계산에 의해 많이 행하여지고 있다. 이 경우 실험 없이도 미리 조성-물성-구조 사이의 상관관계를 예측할 수 있으므로,

실험의 양을 대폭 줄일 수 있을 뿐 아니라 실험으로 찾아내기 어려운 조건도 찾아낼 수 있는 장점이 있다. 전자 상태 계산법은 에너지밴드계산법과 분자궤도법의 두 종류로 크게 분류할 수 있다. 에너지 밴드 계산법은 Bloch의 결정구조의 무한대 병진 대칭 근사를 바탕으로 하는 계산법으로, 에너지 계산의 정량성이 매우 높은 방법이나, 공공, 불순물, 계면 등의 비완전성 결정에 대한 계산에 매우 불리한 단점을 지니고 있다. 반면 분자궤도법은 계산의 대상이 되는 분자에 포함된 모든 원자의 전자궤도를 계산하므로, 완전한 결정 뿐 아니라 밴드 계산법으로는 계산이 불가능한 다양한 물질 상태 및 실질적인 물질 상태에 대한 계산이 가능하지만, 계산에 포함시킬 수 있는 원자 수에 제한이 있고, 정량성이 떨어지는 단점을 지니고 있다. 지금까지 ZnO의 전자상태 계산은 밴드계산법을 이

용하여 행하여져 왔다. 이에 따라 전체적인 ZnO의 특성에 관한 결과는 많이 있으나, 국부적인 상태에서의 고찰은 부족한 면이 있다.⁵⁾ 본 연구는 불순물에 대한 전자상태 해석이 뛰어난 제1원리 분자궤도법을 사용하여 불순물의 첨가에 의한 전자구조의 변화 및 결합상태의 변화를 조사하였다.

2. 계산방법

DV-X_a법은 Ellis와 Adachi에 의해 개발된 분자궤도법의 일종으로, 경험적 실험 data의 도움 없이 순수 이론적으로 슈레딩거 방정식의 해를 구하는 비경험적 제1원리 계산법이다.⁶⁻⁷⁾ 이 방법은 원자궤도의 선형적 1차결합에 의해 분자궤도를 타나내는 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.

본 계산에 사용된 wurtzite ZnO는 P6₃mc의 공간군에 속하는 결정형을 지니고 있고, 격자 상수는 a=b=3.250 Å, c=5.207 Å이며, 단위포당 2개의 분자단위(z=2)를 지니고 있다. 원자의 좌표, Wyckoff 표기 및 원자가가 Tab. 1에 나타나 있다.⁸⁾

표 1. wurtzite ZnO 결정에서 독립원자의 좌표와 Wyckoff 표기 및 원자가⁹⁾

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. 1은 본 계산에서 사용되어진, ZnO 클러스터 모델인, [Zn₅₁O₅₃]⁻⁴을 보여주고 있다. 불순물의 첨가효과에 대한 계산은 모델의 중앙에 있는 Zn을 불순물 원자로 대체한 [MZn₅₀O₅₃]⁻⁴을 이용하여 행하여졌다. DV-X_a법에서는 작은 클러스터 모델을 이용한 계산이 벌크상태로 확장된 계에 대한 해석이 가능하도록 하기 위하여, embedded method를 사용하여 클러스터 모델을 계산의 신뢰성을 확보할 만큼 큰 범위의 마델룽장 내에 놓이도록 설정

하여 계산을 행한다. 본 논문의 계산에서는 3x3x3 단위포에 해당하는 범위의 마델룽장을 사용하였다.

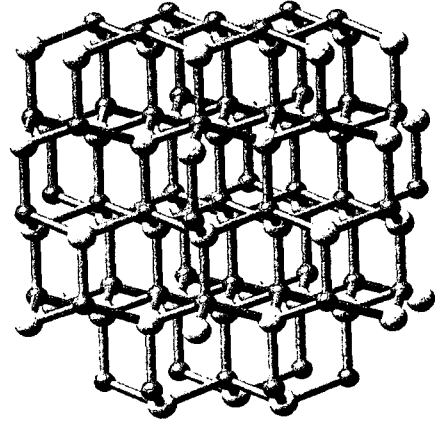


그림 1. 전자상태 계산을 위해 사용된 ZnO cluster [Zn₅₁O₅₃]⁻⁴ 모델, 여기서 작은 구는 Zn, 큰 구는 O 원자를 의미한다. Zn을 대체하는 전이금속은 모델의 중심에 놓여있다.

Fig. 1. The [Zn₅₁O₅₃]⁻⁴ cluster model used for the electronic state calculations. Small and large spheres mean Zn atoms and O atoms, respectively.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 금속산화물의 전자상태 및 원자 상호작용을 큰 모델의 계산결과를 이용하여 해석하는 것은, 해석의 대상이 되는 전자궤도들이 너무 많음으로 인하여, 매우 복잡하고 시간을 많이 요하는 작업이다. 이러한 경우 MO₆ 8면체, MO₄ 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 2는 ZnO를 구성하는 기본 원자그룹인 (ZnO₄)⁶⁻ 4면체에 대하여, C₃ 점군 대칭 상태 하에서 계산된 페르미준위 부근에서의 에너지준위 구조를 보여주고 있다.

그림. 2에서 ZnO의 가전자대는 Zn 3d궤도와 O 2p궤도의 혼성으로 구성되며, 전도대의 최하위 준위는 Zn 4s와 O 2p궤도의 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. 모델의 크기를 증가시켜 $[Zn_{51}O_{53}]^{4-}$ 클러스터를 사용하여 계산을 행하였을 때의 에너지준위 모식도 및 상태밀도 (Density of state, DOS)는 그림 3에

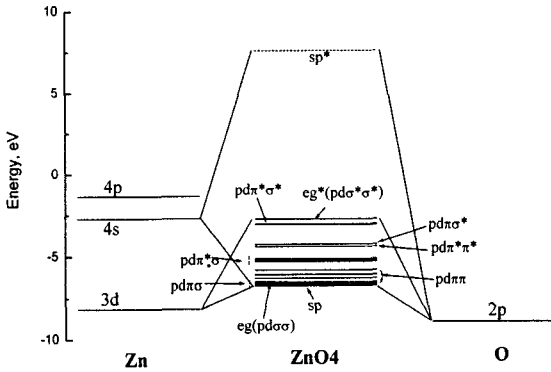


그림 2. C_3 대칭을 갖는 ZnO_4 의 에너지준위 구조도. 실선은 전자 점유 궤도, 점선은 비점유 궤도를 나타낸다. *는 반결합궤도를 의미하며, *가 없는 궤도는 결합궤도를 의미한다.

Fig. 2. 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. * means the anti-bonding state.

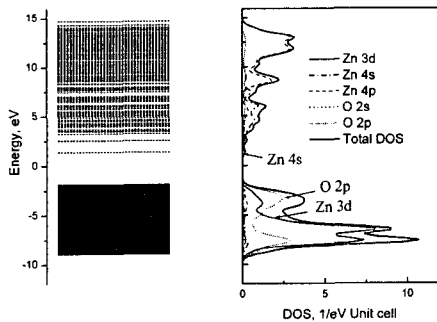


그림 3. $[Zn_{51}O_{53}]^{4-}$ 모델을 사용하여 계산된 ZnO의 에너지준위 모식도와 상태밀도 (DOS)

Fig. 3. The energy level diagram and the density of state (DOS) of ZnO calculated with the $[Zn_{51}O_{53}]^{4-}$ model.

나타나 있다. 이 그림에서 전도대 하단에서 Zn 4s와 O 2p 궤도성분이 낮은 밀도의 꼬리를 형성하면서 밴드갭의 크기에 영향을 미치고 있는 것을 볼 수 있다.

그림 4는 주기율표 III족에 속하는 3가의 불순물 이온이 첨가된 ZnO의 에너지준위 모식도 및 첨가된 불순물의 부분상태밀도(the partial density of state, PDOS)를 보여주고 있다. 여기서 III족 원소인 Al, Ga, In 등은 가전자대에는 거의 영향을 미치지 않고 전도대의 하부의 상태밀도 꼬리 부분에서 sp궤도 혼성에 관여하고 있음을 알 수 있다. 이러한 효과에 의해 ZnO의 밴드갭이 크게 줄어드는 결과가 나타나고 있고, 이에 따라 이들 원소의 첨가에 의해 ZnO의 전기전도도가 증가될 것으로 예상된다. 실제 이들 원소를 첨가하여 제조 실험을 하여보면 ZnO는 n형 반도체의 특성을 지니는 것으로 나타나고 있다. 본 계산과의 이러한 차이는 실제 불순물의 원자가가 이론에서 적용한 3가와는 다르고, 실제 ZnO 결정 중에 다수 존재하는 산소 공공의 효과가 관여하기 때문으로 생각된다. 이러한 예상의 정당성은 그림 5의 불순물 Al의 원자를 2개로 계산하여 얻은 에너지준위도에서 전도대의 최하위 준위가 전자로 채워져서 즉시 n형 반도체의 전형적인 상태를 보여주는 것에서 확인할 수 있다.

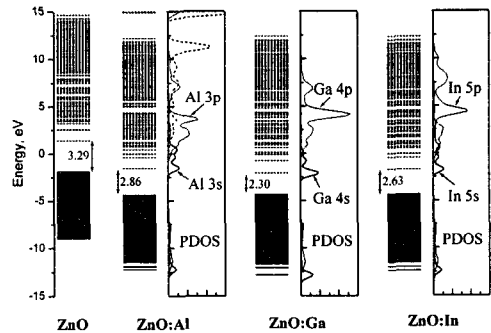


그림 4. $[MZn_{50}O_{53}]^{4-}$ (M = III족 원소) 모델을 사용하여 계산된 ZnO의 에너지준위 모식도와 불순물 원자의 부분상태밀도 (PDOS)

Fig. 4. The energy level diagram of ZnO and the partial density of state (PDOS) of impurities calculated with the $[MZn_{50}O_{53}]^{4-}$ (M = atom of periodic family III) model.

결론

ZnO에 III족, IV족 불순물이 첨가되었을 때의 전자상태를 $[MZn_{50}O_{53}]^{4-}$ 모델을 사용하여 제1원리 분자계산법의 일종인 DV-X α 법에 의해 계산하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

ZnO에 III족의 원소가 첨가되면 밴드갭이 줄어들면서 원자가의 변동에 따라 n형 반도체가 되고, 이에 따라 전기전도도가 향상됨을 이론적으로 확인하였다. IV족 이온의 첨가는 이론적으로는 accept 준위가 만들어지나 보다 명확한 추후 연구가 요망되고 있다.

참고 문헌

- [1] 박영식, 한명수, 고향주, 송봉석, 전기전자재료 Vol. 17, No. 5, p. 3, 2004
- [2] 서효원, 경연식, 최원국 전기전자재료 Vol. 17, No. 5, p. 13, 2004
- [3] 강홍성, 김재원, 이상렬 전기전자재료 Vol. 17, No. 5, p. 21, 2004
- [4] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo. and T. Steiner, Superlattices and Microstructures, in press
- [5] Y. Imai and A. Watanabe, J. of Mater. Sci.: Mater. in Electronics Vol. 14, p. 149, 2003
- [6] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 45, p. 875, 1978.
- [7] D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, Surf. Sci., Vol. 58, p. 496, 1976
- [7] J. Albertsson, S. C. Abrahams and A. Kvik, Acta Crystallographica B, Vol. 45, p. 34, 1989
- [10] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy and C. J. Howard, Australian J. Chem., Vol. 46, p. 93 1993

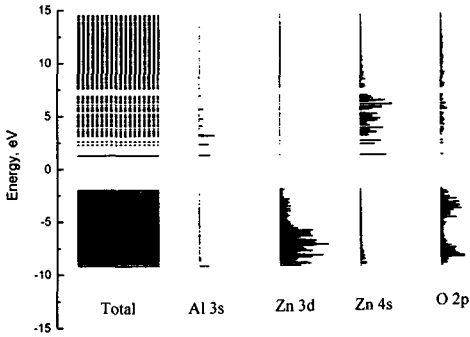


그림 5. $[AlZn_{50}O_{53}]^{4-}$ 모델을 사용하여 계산된 Al^{2+} 이온이 불순물로 첨가된 ZnO의 에너지준위 모식도

Fig. 5. The energy level diagram of ZnO of Al^{2+} ion impurity calculated with the $[AlZn_{50}O_{53}]^{4-}$ model.

그림 6은 IV족의 4가 이온들이 불순물로 첨가된 ZnO의 에너지 준위 모식도와 부분상태밀도를 보여주는 그림이다. 이 그림에서 IV족 원소의 첨가에 의해 가전자대 위에 acceptor 준위에 해당하는 빈준위가 형성되는 것을 볼 수 있다. 이것은 실험에서 아직 확인되지 않은 사실로써 추후의 연구를 통해 확인할 필요가 있다.

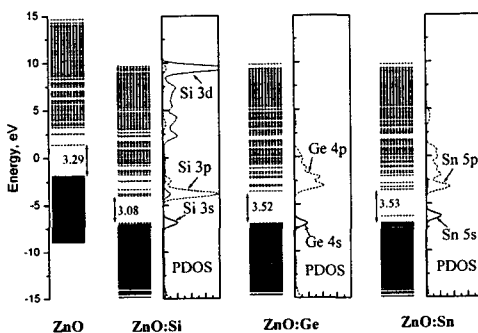


그림 6. $[MZn_{50}O_{53}]^{4-}$ (M = VI족 원소) 모델을 사용하여 계산된 ZnO의 에너지준위 모식도와 불순물 원자의 부분상태밀도 (PDOS)

Fig. 6. The energy level diagram of ZnO and the partial density of state (PDOS) of impurities calculated with the $[MZn_{50}O_{53}]^{4-}$ (M = atom of periodic family IV) model.