

## Y이 도핑된 ZnO의 전자상태 계산

이동윤, 이원재, 송재성, 구보근, 김현주  
한국전기연구원 전자기소자연연구그룹

### Calculation on Electronic State of Y-doped ZnO

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

**Abstract :** The electronic state of ZnO doped with Y was calculated using the density functional theory. In this study, the program used for the calculation on theoretical structures of ZnO and doped ZnO was Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP), which is a sort of pseudo potential method. The detail of electronic structure was obtained by the describe variational  $X\alpha$  (DV- $X\alpha$ ) method, which is a sort of molecular orbital full potential method. The optimized crystal structures obtained by calculations were compared to the measured structure. The density of state and energy levels of dopant elements was shown and discussed in association with optical properties.

**Key Words :** Y doped ZnO, DFT, electronic state, VASP, DV- $X\alpha$

### 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.<sup>1)</sup> ZnO 반도체는 자연상태에서 산소 공공의 존재 때문에 n-형 반도체의 특성을 나타낸다. 광학적으로는 325nm 부근의 자외선을 흡수하는 특성을 지니고 있어 자외선 차단막으로 사용되기도 한다. ZnO의 자외선 흡수 파장영역은 결합이나 불순물의 종류 및 상태에 따라 크게 변화한다. ZnO에 흡수된 자외선 에너지는 열로써 소실되기도 하지만 일부의 에너지는 장파장 영역의 빛을 외부에 발광하기도 한다. 흡수된 자외선이 보다 장파장의 빛으로 변환되어 방출하는 현상을 down-conversion이라고 부른다. ZnO의 down-conversion파장의 영역은 전도대와 가전도대 사이의 밴드갭 내의 불순물의 준위에 따라 결정된다. 불순물 준위가 밴드갭의 가운데 있을 경우, 흡수된 자외선은 2배의 파장을 지닌 가시광을 방출한다.

저자들은 이러한 자외선-가시광 변환 효과를 얻기 위하여 ZnO에 Y를 첨가하였을 경우의 효과를 이론적인 전자상태계산법으로 추론해 보고자 하였다. 저자들이 사용한 전자상태 계산법은 범함수계도법 (density functional theory 법 또는 DFT법)으로, 불순물이나 결합, 표면 등의 이상적인 결정구조에서 벗어난 구조를 지닌 물질에 대한 계산에 매우 적합한 방법이다. 계산에 사용된 시뮬레이션 프로그램은 pseudo-potential법을 이용하는 Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP)와 full potential법을 이용하는 Discrete Variational  $X\alpha$ (DV- $X\alpha$ )법이다. Y를 첨가한 ZnO의

최적구조는 VASP를 이용하여 계산하였고, 에너지준위와 상태밀도함수 (Density of State, DOS)를 포함하는 전자상태의 계산은 DV- $X\alpha$ 법을 이용하였다. 일반적으로 DV- $X\alpha$ 법은 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 가능하여 페르미 에너지 부근에서 일어나는 전자적 현상이나 광학적 현상의 설명에 매우 유리한 장점을 지니고 있다. 그러나 plane wave를 사용하지 않고, 수 개에서 수십개의 원자로 구성된 cluster에 대한 계산을 행하므로, bulk에 대한 물성 예측이나 힘의 계산을 포함한 구조 최적화계산이 불가능한 단점을 지니고 있다. 이에 따라 불순물 첨가에 의한 최적화 계산은 이러한 계산에 대한 신뢰성이 검증된 VASP를 이용하여 수행하였다.

### 2. 계산방법

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

DV- $X\alpha$ 법은 Ellis와 Adachi에 의해 개발된 분자계도법의 일종으로, Slater에 의해 제안된  $X\alpha$  potential을 사용하는 Hartre-Fock-Slater법을 이용한 제1원리 계산법의 일종이

다.<sup>2,4)</sup> 이 계산방법에 대한 상세한 설명은 참고문헌 [2]에 나타나 있다.

그림 1은 VASP에서 ZnO와 3족의 원소가 도핑된 ZnO의 최적화 계산을 위하여 사용한  $YZn_3O_4$  모델을 보여주고 있다. 이 그림에서 가장 겹쳐 나타나는 구가 Y이고, 짙은 색의 구는 Zn, 밝은 색의 구는 O를 나타낸다.

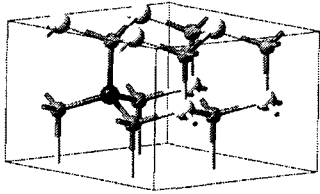


그림 1. VASP에서 ZnO의 구조최적화 계산을 위해 사용된  $YZn_3O_4$  모델,

그림 2는 DV-X $\alpha$ 법 계산에서 사용되어진, ZnO 클러스터 모델인  $[Zn_{51}O_{53}]^4$ 을 보여주고 있다. Y의 첨가효과에 대한 계산은 모델의 중앙에 있는 Zn을 Y 원자로 대체한  $[YZn_{50}O_{53}]^4$ 을 이용하여 행하여졌다.

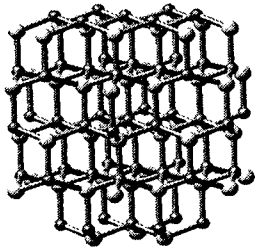


그림 2. 전자상태 계산을 위해 사용된 ZnO cluster  $[Zn_{51}O_{53}]^4$  모델,

### 3. 결과 및 고찰

표 1은 VASP의 최적화계산에 의해 구한 Y-doped ZnO의 결정구조를 실험치와 비교한 것이다. 이 계산에서 Zn과 O의 위치변화는 나타나지 않았다. 실험과 달리 이론적인 ZnO의 격자상수는 Y첨가에 의해 a와 c가 모두 0.6%만큼 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 원자 좌표의 경우 양이온의 좌표는 미량 변화하는 정도이나 산소의 좌표는 크게 변화하는 것을 볼 수 있다. 이렇게 구한 최적화 좌표는 향후 원소의 도핑에 따른 전자상태의 변화 및 물성 변화를 예측하는데 사용될 수 있다.

그림 3은 DV-X $\alpha$ 법에 의해  $[YZn_{50}O_{53}]^4$  클러스터를 사용하여 계산을 행하고, 그 결과로써 구한 에너지준위 모식도를 나타낸 것이다. 여기서 Y 4s 성분을 주로하는 혼성 궤도가 전도대 하부에 나타나는 것을 볼 수 있다. 이러한 불순물 준위의 존재는 ZnO가 흡수한 자외선이 더 큰 파장의 가시광으로 발광되는 현상을 설명할 수 있는 근거도

작용한다.

표 1. VASP의 최적화 계산에 의해 구한 도핑원소에 따른 격자상수와 원자 좌표의 변화

		no doping	Y doping	
격자 상수	a	3.384	3.363	
	c	5.455	5.420	
원자 좌표	Zn or Y	x	1/3	1/3
		y	2/3	2/3
		z	0.0007	-0.0003
	O	x	1/3	1/3
		y	2/3	2/3
		z	0.3804	0.4032

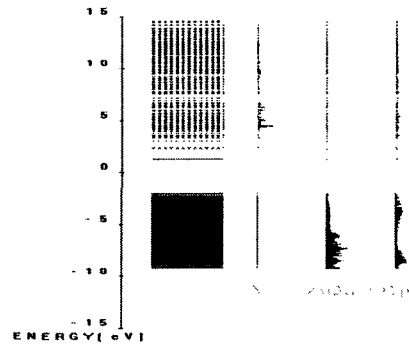


그림 3.  $[YZn_{50}O_{53}]^4$  모델을 사용하여 계산된 ZnO의 에너지준위 모식도

### 4. 결론

VASP와 DV-X $\alpha$ 법을 이용하여 Y이 도핑된 ZnO의 전자상태를 이론적으로 계산하고, Y의 불순물 준위가 ZnO의 밴드갭 내에 나타나는 것을 확인함으로써, ZnO의 down-conversion 현상을 이론적으로 설명할 수 있었다.

### 참고 문헌

- [1] 박영식, 한명수, 고흥주, 송봉석, "ZnO의 발광소재 응용", 전기전자재료 Vol. 17, No. 5, p. 3, 2004
- [2] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 45, p. 875, 1978.
- [3] D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, Surf. Sci., Vol. 58, p. 496, 1976
- [4] 이동윤, 김양수, 김성관, 김수진, 노광수, "재료설계를 위한 전자상태계산", 한림원, 2005