

산화 아연에서의 질소 용해도에 대한 알루미늄의 효과 : 밀도 범함수 이론

김대희 · 이가원* · 김영철†

한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부, *충남대학교 전자공학과

Effect of Aluminum on Nitrogen Solubility in Zinc Oxide: Density Functional Theory

Dae-Hee Kim, Ga-Won Lee* and Yeong-Cheol Kim†

School of Energy, Materials & Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,
Cheonan 330-708, Korea

*Department of Electronics Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(2011년 10월 18일 접수 : 2011년 11월 5일 최종수정 : 2011년 11월 6일 채택)

Abstract Zinc oxide as an optoelectronic device material was studied to utilize its wide band gap of 3.37 eV and high exciton binding energy of 60 meV. Using anti-site nitrogen to generate *p*-type zinc oxide has shown a deep acceptor level and low solubility. To increase the nitrogen solubility in zinc oxide, group 13 elements (aluminum, gallium, and indium) was co-added to nitrogen. The effect of aluminum on nitrogen solubility in a $3 \times 3 \times 2$ zinc oxide super cell containing 72 atoms was investigated using density functional theory with hybrid functionals of Heyd, Scuseria, and Ernzerhof (HSE). Aluminum and nitrogen were substituted for zinc and oxygen sites in the super cell, respectively. The band gap of the undoped super cell was calculated to be 3.36 eV from the density of states, and was in good agreement with the experimentally obtained value. Formation energies of a nitrogen molecule and nitric oxide in the zinc oxide super cell in zinc-rich conditions were lower than those in oxygen-rich conditions. When the number of nitrogen molecules near the aluminum increased from one to four in the super cell, their formation energies decreased to approach the valence band maximum to some degree. However, the acceptor level of nitrogen in zinc oxide with the co-incorporation of aluminum was still deep.

Key words zinc oxide, *p*-type characteristic, Al and N co-doping, density functional theory.

1. 서 론

산화 아연(zinc oxide, ZnO)은 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭(band gap)과 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지(exciton binding energy)를 갖는 II-VI족 화합물로서, 발광 다이오드(light emitting diode, LED)나 레이저 다이오드(laser diode, LD)와 같은 광전자 소자(optoelectronic device)로 널리 연구되고 있다.¹⁻³⁾ 도핑되지 않은 ZnO의 *n*-type 특성은 제조 과정에서 생성되는 점 결함(native point defect)으로 설명하고 있으나 아직 정확한 이론은 없다.⁴⁻¹³⁾ 산소 공공(oxygen vacancy, V_O), 침입 아연(zinc interstitial, Zn_i), 또는 산소자리 아연(anti-site zinc, Zn_O) 이 donor로 보고되어 왔다.⁷⁻¹³⁾

ZnO만을 이용하여 광전자 소자를 설계하기 위해서는

우수한 *p*-type 특성을 갖는 ZnO가 필요하다. ZnO의 산소(O) 자리에 치환되는 V족 원소인 질소(N), 인(P), 비소(As), 또는 Zn 자리에 치환되는 I족 원소인 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K)이 *p*-type용 불순물(dopant)로 작용할 수 있다.¹⁴⁻¹⁷⁾ 이론적으로 I족 원자가 Zn 자리에 치환되면 shallow acceptor로 작용하지만, I족 원소의 반지름이 Zn 보다 작기 때문에, Zn 자리에 치환되지 않고 침입으로 존재하여 주로 donor로 작용한다.¹⁷⁾ V족 원소 중에서 O의 반지름과 가장 비슷한 N이 O 자리에 치환되는 것이 적합하지만, 이론적으로 O 자리 질소(anti-site nitrogen, N_O)는 deep acceptor level을 보여준다.^{15,16)} 또한, N은 ZnO에서 낮은 용해도(solubility)를 보인다.¹⁶⁻¹⁸⁾

ZnO에서 N의 용해도를 증가시키기 위하여, Zn 자리에 치환되어 donor로 작용하는 III족 원소를 N과 함께 첨가하는 방법이 소개되었다.¹⁹⁾ III족 원소인 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In)은 N 주변에 위치하여 질화 알루미늄(aluminum nitride, AlN), 질화 갈륨(gallium nitride, GaN),

†Corresponding author
E-Mail : yckim@kut.ac.kr (Y. -C. Kim)

질화 인듐(indium nitride, InN)을 이루어 N의 용해도를 증가시키며, 제조법으로 radio frequency (RF) magnetron sputtering, metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), pulsed laser deposition (PLD), ultrasonic spray pyrolysis 등의 방법이 주로 사용되고 있다.²⁰⁻²⁵⁾ Yan 등은 ZnO에서 한 개의 Ga과 한 개의 N이 함께 도핑되면, 가전자대 끝(valence band edge, VBE)으로부터 가까운 곳에 위치한 acceptor level에 의해 *p*-type 특성을 보인다고 보고하였다.²⁶⁾ Wang 등은 질화 산소(nitric oxide, NO) 조건에서 Ga 주변에 N의 개수가 네 개까지 존재할 수 있기 때문에 N의 용해도는 Ga에 의해 증가한다고 보고하였다.²⁷⁾

Ga과 N이 함께 도핑된 ZnO에 대한 이론 연구는 활발히 보고되고 있지만, Al과 N이 함께 도핑된 ZnO에 대한 이론 연구는 많지 않다. Duan 등은 Zn 자리에 치환된 Al 주변에서 N의 개수를 증가시키며 형성 에너지에 대한 변화를 연구하였다.²⁸⁾ 하지만, 계산된 ZnO의 밴드갭(0.72 eV)이 실험값(3.37 eV)¹⁾보다 매우 작기 때문에, 정확한 acceptor level을 확인할 수 없다. 본 연구는 ZnO 내부에서 N의 용해도에 대한 Al의 효과를 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT)을 이용하여 수행하였다. 실험값과 가까운 밴드갭을 얻기 위해 하이브리드 함수(hybrid functional)가 포함된 DFT를 사용하였다.

2. 계산 방법

모든 계산은 DFT를 기반으로 한 Vienna ab-initio simulation package (VASP) code를 이용하여 수행하였다.²⁹⁻³¹⁾ Heyd, Scuseria, Ernzerhof (HSE)³²⁾가 정의한 하이브리드 함수와 Blöchl³³⁾이 정의한 projector augmented wave (PAW) 방법을 사용하였다. Hartree-Fock (HF) exchange와 Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE)³⁴⁾가 정의한 generalized gradient approximation (GGA)이 혼합된 하이브리드 함수를 사용하였다. 전자의 바닥 상태는 residual minimization method of direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)로 고려하였다.^{35,36)} 사용된 Cutoff 에너지는 500 eV이고, Monkhorst-Pack grid 방법³⁷⁾을 이용한 $2 \times 2 \times 2$ *k*-points mesh를 사용하였다. 전자가 오비탈(orbital)을 채우는 정도를 조절하기 위하여 Gaussian 방법을 사용하였으며, smearing factor는 0.05 eV로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

정확한 밴드갭 계산을 위해 ZnO 단위 격자를 최적화하였다. 최적화된 단위 격자의 격자 상수 *a*와 *c*는 각각

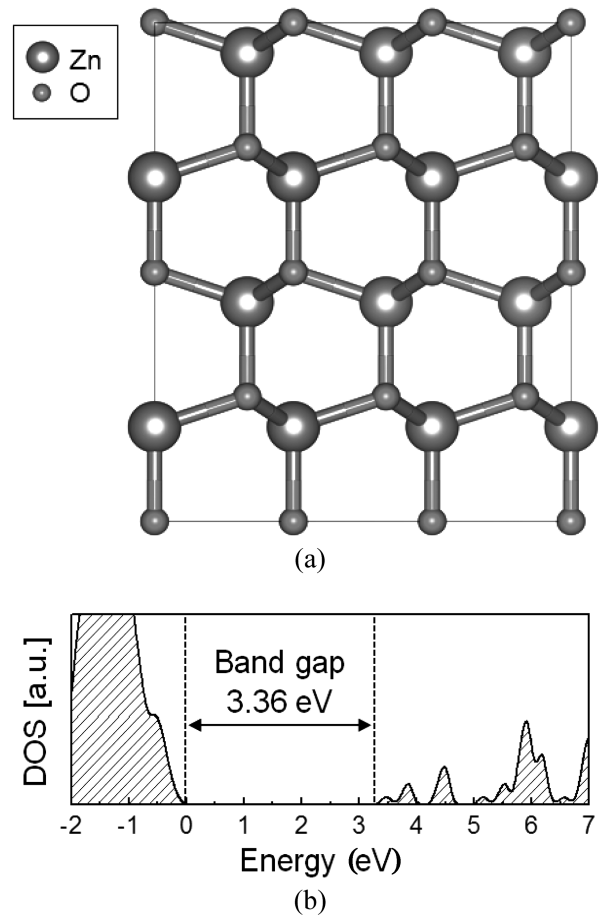


Fig. 1. (a) A perspective view along the [100] direction and (b) density of states (DOS) of a $3 \times 3 \times 2$ ZnO super cell containing 72 atoms.

3.26와 5.27 Å으로 문헌값($a = 3.25$ Å, $c = 5.21$ Å)³⁸⁾과 잘 일치하였다. 이 단위 격자를 $3 \times 3 \times 2$ 초격자 구조로 확장시킨 후, 상태 밀도(density of states, DOS)를 하이브리드 함수로 계산하였다. Fig. 1(a)는 최적화된 $3 \times 3 \times 2$ ZnO 초격자 구조를 보여준다. 초격자 구조에서 Zn와 O의 개수는 각각 36 개이며, wurtzite 구조를 이룬다. Fig. 1(b)는 초격자 구조의 상태 밀도(density of states)를 보여준다. VBE를 0 eV로 기준하였다. 계산된 초격자 구조의 밴드갭은 3.36 eV로 실험값(3.37 eV)¹⁾과 상당히 유사하였다. 계산된 밴드갭을 이용하여 Al과 N이 함께 도핑된 초격자 구조의 형성 에너지를 계산하였다.

ZnO는 한 개의 Zn와 한 개의 O로 구성되어 있고, ZnO의 화학 포텐셜(chemical potential of ZnO, μ_{ZnO})은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mu_{\text{ZnO}} = \mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{O}} \quad (1)$$

μ_{Zn} 와 μ_{O} 는 각각 Zn와 O의 화학 포텐셜을 의미한다. Zn가 풍부한 조건(Zn-rich)에서, μ_{Zn} 은 금속 Zn 내부에 존

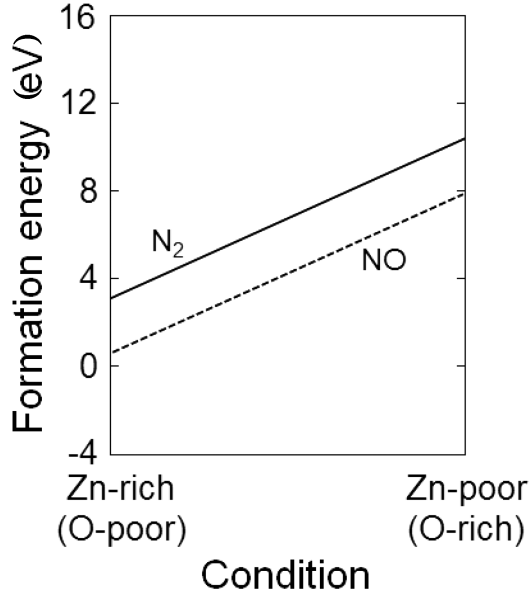


Fig. 2. Formation energy variations of N_2 and NO from Zn-rich (O-poor) to Zn-poor (O-rich) conditions.

제하는 Zn의 에너지($E_{Metal\ Zn}$)와 동일하며($\mu_{Zn} = E_{Metal\ Zn}$), 이 때의 μ_O 은 $\mu_{ZnO} - E_{Metal\ Zn}$ 이다. 같은 방법으로 O가 풍부한 조건(O-rich)에서 $\mu_O = E_{O_2}/2$ 이며, μ_{Zn} 은 $\mu_{ZnO} - E_{O_2}/2$ 와 동일하다. 그러므로, μ_{Zn} 과 μ_O 은 다음과 같은 범위를 얻는다.

$$\mu_{ZnO} - E_{O_2}/2 < \mu_{Zn} < E_{Metal\ Zn} \quad (2)$$

$$\mu_{ZnO} - E_{Metal\ Zn} < \mu_O < E_{O_2}/2 \quad (3)$$

실험적으로, N를 ZnO에 첨가시키기 위해 N_2 또는 NO 를 사용한다. Fig. 2는 Zn-rich와 O-rich 일 때의 N_2 와 NO 분자의 형성 에너지 변화를 보여준다. 두 분자 모두 Zn-rich 조건에서 상대적으로 낮은 형성 에너지를 보이므로 본 연구는 Zn-rich 조건을 고려하였다. 이는 Zn-rich 조건에서 N의 용해도가 우수하다는 기존 결과와 잘 일치한다.^{27,28} N_2 분위기(N_2 -rich)에서의 μ_N 은 $E_{N_2}/2$ 이며, NO 분위기(NO -rich)에서의 μ_N 은 $E_{NO} - \mu_O$ 이다. ZnO에서 금속 Al, AlN, Al_2O_3 의 형성을 방지하기 위해, $\mu_{Al} \leq E_{Metal\ Al}$, $\mu_{Al} + \mu_N \leq E_{Bulk\ AlN}$, $2\mu_{Al} + 3\mu_O \leq E_{Bulk\ Al_2O_3}$ 의 조건을 만족시켜야 한다. Al과 N이 함께 도핑된 ZnO의 형성 에너지($E^f[ZnO:Al-n \times N]$)는 아래의 식으로 계산된다.

$$E^f[ZnO:Al-n \times N]^q = E_{total}[ZnO:Al-n \times N]^q - E_{total}[Bulk\ ZnO] - n \times \mu_O + n \times \mu_N - \mu_{Zn} + \mu_{Al} + qE_F \quad (4)$$

n 은 N의 개수, $E_{total}[ZnO:Al-n \times N]$ 는 Al과 N이 함께 도

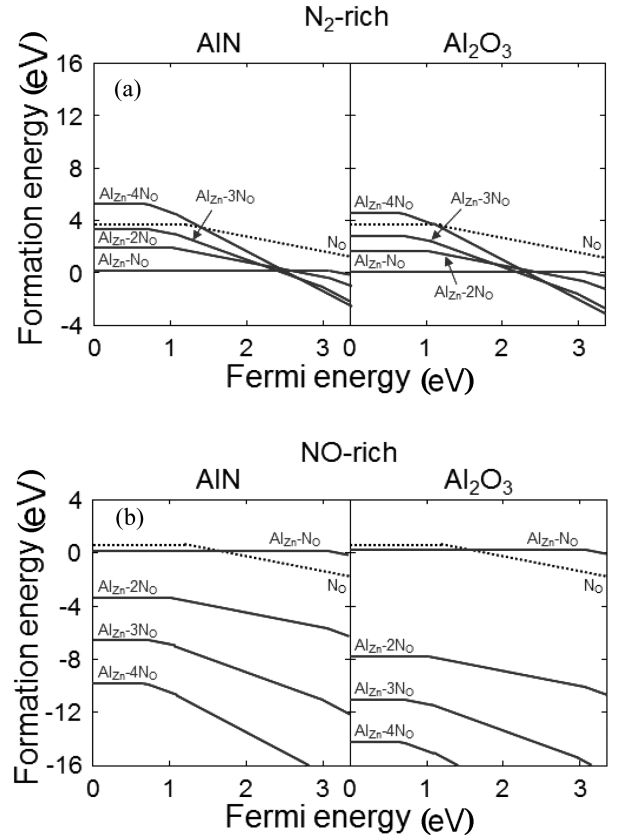


Fig. 3. Formation energy variation as a function of the number of N_O near Al_{Zn} in the $3 \times 3 \times 2$ ZnO super cell under (a) N_2 - and (b) NO -rich conditions.

핑된 ZnO의 에너지, $E_{total}[Bulk\ ZnO]$ 는 순수한 벌크 ZnO의 에너지, q 는 전하, E_F 는 페르미 에너지(Fermi energy)를 의미한다. 위 식을 이용하여 Al 주변에 N의 개수를 1 개에서 4 개까지 증가시키며 형성 에너지의 변화를 고찰하였다. μ_N 은 N_2 와 NO 분위기에서 계산되었다. μ_N 의 경우, 금속 Al의 μ_{Al} 이 AlN과 Al_2O_3 의 μ_{Al} 보다 매우 크기 때문에, $\mu_{Al} + \mu_N \leq E_{Bulk\ AlN}$, $2\mu_{Al} + 3\mu_O \leq E_{Bulk\ Al_2O_3}$ 조건에서의 μ_{Al} 만 고려되었다.

Fig. 3은 N_2 와 NO 분위기에서의 N 개수에 따른 형성 에너지 변화를 보여준다. ZnO 내부에서 Al 없이 O 자리에 N이 치환되면(N_O), VBE에서의 형성 에너지는 N_2 분위기보다 NO 분위기에서 낮음을 보였다. 하지만 두 형성 에너지가 VBE에서 모두 양수이기 때문에, ZnO 내부에서 잘 형성되지 않을 것으로 판단된다. 이 결과는 ZnO 내부에서 N의 용해도가 낮은 실험 결과와 잘 일치한다.¹⁵⁻¹⁷ 또한 N_O 의 transition level $\alpha(0/-1)$ 이 1.27 eV로 VBE로부터 매우 깊기 때문에, N_O 는 ZnO의 p -type 기구로 적합하지 않음을 알 수 있다. 1.27 eV의 값은 기존의 문헌값(1.3 eV)³⁸과 유사하였다. N_2 분위기에서(Fig. 3(a)), Al 주변에 N의 개수가 3 개까지 증가하면서 N이

O 자리에 치환될 때(N_O)보다 VBE에서의 형성 에너지가 낮아지고, Al 주변에 4 개의 N가 위치하면서 N_O 의 형성 에너지보다 증가하였다. NO 분위기에서(Fig. 3(b)), Al 주변의 N의 개수가 증가하면 VBE에서의 형성 에너지가 점점 감소하였다. 결과적으로, N_2 분위기보다 NO 분위기에서 N이 Al 주변에 더 잘 형성되었다. 모든 조건에서, Al 주변에 N의 개수가 1 개부터 4 개까지 증가하면서 transition level $\alpha(0/-1)$ 이 VBE로부터 3.13, 1.02, 0.74, 0.66 eV로 VBE에 점점 가까워졌다. Al 주변에 2 개 이상의 N이 위치하면 transition level $\alpha(0/-1)$ 는 Al이 없는 N_O 의 transition level $\alpha(0/-1)$ (1.27 eV)보다 작아지지만, 여전히 VBE로부터 깊은 위치에 위치하였다. 따라서, Al은 N의 용해도 증가에 도움을 주지만 VBE로부터 깊은 acceptor level을 갖기 때문에 ZnO의 p-type 기구를 설명하기에는 적합하지 않다.

4. 결 론

본 연구는 ZnO 내부에서 N의 용해도를 증가시키기 위한 Al의 효과를 하이브리드 함수를 포함하는 DFT를 이용하여 수행하였다. 계산된 ZnO의 밴드갭은 3.36 eV로 실험값과 잘 일치하였다. N_2 분위기보다 NO 분위기에서 Al 주변에 N이 잘 형성되었다. ZnO 내부에서 Al은 N의 용해도 증가에 도움을 주지만, 여전히 깊은 acceptor level에 의해 p-type 기구로는 작용하지 않는다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(No. 2011-0027366). 또한 한국기술교육대학교의 교육 및 연구 활동 프로그램의 일부 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. D. C. Look, Mater. Sci. Eng. B, **80**, 383 (2001).
2. J.-H. Lim and S.-J. Park, Kor. J. Mater. Res., **19**, 417 (2009).
3. J.-H. Lim and S.-J. Park, Kor. J. Mater. Res., **19**, 443 (2009).
4. H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu and W. Cai, Adv. Funct. Mater., **20**, 561 (2010).
5. J. S. Jie, W. J. Zhang, Y. Jiang, X. M. Meng, Y. Q. Li and S. T. Lee, Nano Lett., **6**, 1887 (2006).
6. A. Bera and D. Basak, Appl. Phys. Lett., **94**, 163119 (2009).
7. A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B Condens. Matter, **61**, 15019 (2000).
8. S. B. Zhang, S.-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B Condens. Matter, **63**, 075205 (2001).
9. F. Oba, S. R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi and I. Tanaka, J. Appl. Phys., **90**, 824 (2001).
10. A. Janotti and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B Condens. Matter, **76**, 165202 (2007).
11. Y. Q. Gai, B. Yao, Y. F. Li, Y. M. Lu, D. Z. Shen, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, X. W. Fan and T. Cui, Phys. Lett., **372**, 5077 (2008).
12. A. Janotti and C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett., **87**, 122102 (2005).
13. P. Erhart, A. Klein and K. Albe, Phys. Rev. B Condens. Matter, **72**, 085213 (2005).
14. H. Kim, A. Cepler, M. S. Osofsky, R. C. Y. Auyeung and A. Piqué, Appl. Phys. Lett., **90**, 203508 (2007).
15. J. L. Lyons, A. Janotti and C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett., **95**, 252105 (2009).
16. C. H. Park, S. B. Zhang and S.-H. Wei, Phys. Rev. B Condens. Matter, **66**, 073202 (2002).
17. D. C. Look and B. Claflin, Phys. Status Solidi B, **241**, 624 (2004).
18. D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason and G. Cantwell, Appl. Phys. Lett., **81**, 1830 (2002).
19. H. Katayama-Yoshida, T. Nishimatsu, T. Yamamoto and N. Orita, J. Phys. Condens. Matter, **13**, 8901 (2001).
20. G. D. Yuan, Z. Z. Ye, L. P. Zhu, Q. Qian, B. H. Zhao, R. X. Fan, C. L. Perkins and S. B. Zhang, Appl. Phys. Lett., **86**, 202106 (2005).
21. J. Wang, E. Elamurugu, N. P. Barradas, E. Alves, A. Rego, G. Goncalves, R. Martins and E. Fortunato, J. Phys. Condens. Matter, **20**, 075220 (2008).
22. H. Wang, H. P. Ho and J. B. Xu, J. Appl. Phys., **103**, 103704 (2008).
23. M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, L1205 (1999).
24. M. Kumar, T.-H. Kim, S.-S. Kim and B.-T. Lee, Appl. Phys. Lett., **89**, 112103 (2006).
25. J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao, W. D. Yu and L. D. Chen, Appl. Phys. Lett., **84**, 541 (2004).
26. Y. Yan, J. Li, S. H. Wei and M. M. Al-Jassim, Phys. Rev. Lett., **98**, 135506 (2007).
27. L. G. Wang and A. Zunger, Phys. Rev. Lett., **90**, 256401 (2003).
28. X. M. Duan, C. Stampfl, M. M. M. Bilek and D. R. McKenzie, Phys. Rev. B Condens. Matter, **79**, 235208 (2009).
29. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B, **49**, 14251 (1994).
30. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci., **6**, 15 (1996).
31. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B, **54**, 11169 (1996).
32. J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys., **118**, 8207 (2003).
33. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B, **50**, 17953 (1994).

34. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
35. D. M. Wood and A. Zunger, J. Phys. A Math. Gen., **18**, 1343 (1985).
36. P. Pulay, Chem. Phys. Lett., **73**, 393 (1980).
37. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B, **13**, 5188 (1976).
38. O. Madelung, Semiconductors-Basic Data, 2nd ed., P. 26, Springer, Berlin (1996).