

# ZnO 산화물 반도체내 결함과 불순물 미시구조에 대한 제일원리 전자구조 계산 연구

글 \_ 박철홍  
부산대학교 물리교육학과

## 1. 서언

일반적으로 산화물은 밴드갭이 크다. 따라서 부도체로써 주로 취급되어 왔다. 하지만, 청색 LED의 개발에는 밴드갭이 큰 산화물 반도체 ZnO 가 큰 관심의 대상이 되었다. ZnO는 또한 높은 n-형 전기전도도 구현이 가능하여 투명전극을 만들 수 있는 소재이기도 하다. 디스플레이와 태양전지에 사용되는 투명금속 ITO를 대체할 수 있는 In-free 소재로써 많은 연구가 이루어 지고 있다. ZnO는 장점은 Zn의 가격이 저렴하고, 자원이 풍부하다는데 있다. 한편 ZnO는 나노 구조로 쉽게 만들어 진다는 점에서 나노과학에서 ZnO나노구조는 연구의 중심이 되었다. 특히 ZnO 나노 wire의 연구가 크게 주목 받았다. 나노 wire는 압전 특성이 있어, 에너지 하베스트 관점에서 그리고, 다양한 의료용 센서의 관점에서 많은 연구가 이루어 졌다. 그리고 상온 자성 반도체 성질이 보고되고 있어, 스핀트로닉스 연구의 핵심소재로 연구되고 있다. 이러한 다양한 기능성 때문에, 산화물 반도체 ZnO에 대한 연구가 세계적으로 매우 활발하게 진행되었다. ZnO 미시적 성질의 규명 및 이론적 물성 해석에 대하여, 전자구조 계산은 매우 중요한 역할을 하였다. 따라서, ZnO에 대하여 지난 10여년간 폭넓은 기초연구 및 응용연구가 이루어졌다.

물질의 응용을 가로 막는 요소중의 하나는 결함효과이다. 결함에 의한 효과 소자의 신뢰성의 원인과 그 메커니즘에 대한 이해가 시급하여 졌지만 아직 이에 대한 이해

가 부족하다. 결함은 일반적으로 물질 고유의 성질의 발현을 방해한다. 따라서, 결함 형성을 줄이고자 하는 연구가 많이 이루어져 왔다. 하지만, 결함 자체가 가지는 특별한 기능성을 오히려 이용하는 것도 가능하기 때문에, 최근에는 후자의 측면에서 연구도 왕성하게 진행되고 있다. 수많은 원자들이 질서정연하게 배열하여, 결정체의 형태로 구성되는 것은 경이롭다. 하지만 이러한 결정체 내부에는 필연적으로 열적 요동에 의해 불완전상태가 발생하는데, 그중 가장 단순한 형태의 불완전함이 점결함(point defect)이다. 보통 점결함을 결함이라고 부른다. 이것은 원자 한 개 차원에서 불완전이 발생하는 것이다. 따라서, 독립적으로 결함이 생성가능하기에, 그 결함의 농도는, dislocation과 같은 다른 복잡한 불완전한 구조의 농도에 비해, 보통 높다.

결함이 생성되는 원인은 여러가지가 있으나, 첫 번째 피할 수 없는 원인이 열적 요동이다. 열에너지는 물질 전체에 퍼지는데, 마치 균일하게 퍼지는 것처럼 보이나, 실상은 무작위적으로 퍼져서, 한곳에 열에너지가 집중되기도 한다. 열에너지는 온도라는 파라미터로 표현된다. 열에너지에 의해 원자들이 요동되고, 변위되는데, 이러한 것들은 온도가 높아지면 커진다. 무작위적으로 요동이 발생하기 때문에, 각 원자에서 요동의 크기는 확률적 Gaussian 분포를 하게 된다. 따라서, 아무리 낮은 온도에서 물질이 만들어 지더라도, 무작위적으로 결함이 발생하게 된다. 일반적으로 온도가 높아지면, 결함의 농도가 지수함수에 따라 높아진다.



$$D \propto N_S \exp(-\Omega_D/k_B T) \quad (1)$$

여기서  $\Omega_D$ 는 결함  $D$ 의 형성에너지이다.<sup>1)</sup>  $N_S$ 는 결함이 생성되는 원자위치의 농도이다. 온도가 매우 높으면 지수함수는 1에 가까워지고, 모든 원자에 결함이 생성된다. 즉 물질이 녹아버리게 된다. 물론 녹는 것을 고려하고자 할 때는 위 식을 사용할 수 없다. 따라서 결함형성 메카니즘 연구에서 결함의 형성에너지 계산은 매우 중요하다.

전자구조 계산법을 통해 총에너지를 계산하여 결함의 형성에너지를 계산할 수 있다. 총에너지에는 핵과 전자간 포텐셜에너지, 전자와 전자간 Hartree 에너지, 전자간 다체 exchange-correlation 에너지, 그리고 전자의 운동에너지가 포함된다. 핵과 전자간 포텐셜에너지는 계산방법에 따라 다르게 계산된다. 따라서, 전자구조 계산법에서 계산한 총에너지의 절대값은 중요한 의미를 부여하지 않고, 상대적 에너지를 중요하게 다룬다. 따라서, 형성에너지는 chemical reservoir에 대한 결함의 상대적 에너지를 계산하는 방법을 사용한다. 즉, formation enthalpy를 계산한다.<sup>1)</sup>

전자구조를 계산하면, 전자의 파동함수를 알게 되고, Fermi 준위에서 density of states 그리고, 전자궤도에 의한 원자간 힘을 정확하게 계산할 수 있다. 따라서, 물질의 미시구조에 대한 정확한 이해를 달성하기 쉽다. 미시구조를 실험적으로도 알수 있는 방법이 많이 있지만, 대체로 비용이 많이 드는 반면, 전자구조 계산법은 단순히 컴퓨터 계산만을 요구하기 때문에 비용이 크게 절약된다. 비용이 절약되더라도, 정확성이 좋지 않으면 쓸모가 없거나, 현재의 순수양자역학의 발전으로, 양자역학을 이용한 전자구조 계산법은 정확성이 매우 높다. 예를 들면, 원자가 길이 및 탄성계수에 대한 계산의 오차는 2% 정도 밖에 되지 않는다. 그리고 양자 전자 궤도와 그 에너지가 계산되기 때문에, 전자 포획또는 방출에 의한 미시적 결함 구조의 계산을 수행할 수 있다. 결함의 미시구조는 EXAFS와 같은 실험적 방법으로 분석이 가능하지만, 직접적이지는 못하기에 측정 데이터에 대한 체계적 세심한 분석이 요구된다. 하지만, 계산에 의한 미시구조 연구는 보다 직접적이다. 이러한 측면에서 전자구조 계

산 방법이 가지는 장점이 있다.

전자구조 계산법에 대한 장점을 위에서 기술하였지만, 문제가 없는 것은 아니고, 계산의 한계는 분명히 존재한다. 예를 들면, 물질내 전자들은 구별불가능한 동질의 입자들의 조합이기에, 동질 입자사이의 다체양자효과가 있다. 다체 양자효과를 컴퓨터로 정확히 계산하는 것은 불가능하다. 따라서, 많은 근사적 방법의 사용을 피할 수 없다. 상용하여 사용하는 근사 방법은 밀도범함수근사 방법인데, 아직은 전자의 에너지 준위 계산은 많은 오차를 가진다. 예를 들면, 반도체나 부도체의 밴드 갭에 대한 오차는 거의 50% 이상이다. 따라서, 계산 결과의 분석에 상당한 주의를 하지 않으면, 잘못된 해석을 만들게 되고, 계산의 목적 중의 하나가 예측 능력인데, 부정확한 예측으로 이끌리게 된다.

물질은 대략 아보가드로수 만큼의 원자로 구성되는데, 계산으로 가능한 원자갯수는 기껏 수백개 원자의 궤도 밖에 되지 않는다. 이러한 한계 때문에 발생하는 오차도 많이 있다. 그중의 하나가 전하 상태의 결함 계산이다. 이 계산의 오차는 매우 크기에, 이것을 극복하는 방법이 계속 연구중에 있다.<sup>2)</sup>

## 2. O-deficient ZnO의 미시구조: n-형 전 기전도도의 원인<sup>1)</sup>

ZnO의 본격적 응용을 위해 해결해야 할 과제가 있다. 그 중 하나는 반도체성 전도도를 제어하는 방법개발이다. ZnO의 문제는 첫째, 불순물없이도 n-형 전도도가 저절로 구현되어, 낮은 n-형 전도도 제어가 어렵다는 것이고, 둘째, p-형 전도도를 구현하는 방법을 아직 찾지 못하고 있다는 것이다. 이 문제의 이해없이 ZnO-응용 연구를 하는 것은 막연한 trial-and-error 방법에 의지해야 하는 것과 같기 때문에, 지난 10여년간 많은 전문가들이 그 미시적 명백한 원인을 찾고자 많은 노력을 기울였다. ZnO의 미시적 성질의 규명 및 이론적 해석이 시급한데, 전자구조 계산법을 이용한 이러한 물질의 미시 구조 연구와 전기적 성질 연구는 매우 효과적이다.

ZnO는 불순물 도핑이 없을 때도 n-형 전기전도도가



쉽게 형성된다. 원인은 O분자가 매우 안정하여, O원자가 ZnO에서 빠져 나가, O-deficiency 상태가 쉽게 형성되기 때문이다. 그렇다면, O-deficient ZnO의 상태는 어떠한가를 이해하는 것이 중요하다. O-deficient ZnO<sub>1-x</sub>에서 x가 0.01 도 채 되지 않기 때문에, ZnO가 형성되는 고온에서 엔트로피 효과 관점에서, 당연히 점 결함들이 형성된 형태를 가질 것이라고 당연히 유추할 수 있다.

따라서, 전자구조계산 연구자들은 O-deficiency를 만들 수 있는 다양한 결함들의 형성에너지지를 계산하였다. 여러 그룹에서 계산하였는데, 도무지 이해 할 수 없는 계산 결과가 도출되었다. O-deficiency를 주는 결함은 O-vacancy, Zn-interstitial, Zn-antisite 인데, 이중에 O-vacancy가 가장 안정된다는 것이다. 하지만, 문제는 O-vacancy는 n-type 전기 전도도를 줄 수 없는 결함이라는 것이다. 왜냐하면, O-vacancy는 밴드갭내 깊은 결함 준위를 형성하기 때문에, deep donor 상태가 되기 때문이다. 더욱이, 전하농도가 높아지면, electron chemical potential인 Fermi-준위가, conduction band minimum (CBM)에 가까워 지는데, 이때, Zn-interstitial과 Zn-antisite 결함의 형성에너지는 O-vacancy에 비해 상대적으로 훨씬 높아진다. 따라서, 이 경우, O-vacancy 만 형성되어야 한다고 이론적 계산 결과는 말해준다. 이 문제는 약 10년동안 풀리지 않는 문제로서 남아 있게 된다.<sup>3)</sup>

이 수수께끼에 대한 해결안으로써, 제안된 것이 O-vacancy (V<sub>O</sub>)와 Zn-interstitial 이 결합된 V<sub>O</sub>-I<sub>Zn</sub> cluster 형성 메커니즘이다.<sup>4)</sup> 앞에서 결함의 농도가 작을 때는 엔트로피효과를 고려하면, 점 결함만 형성된다고 논의하였는데, ZnO<sub>1-x</sub>에서 x가 0.01 정도가 되면, 결함과 결함간 상호작용효과가 점차 강해져서, 결함 cluster가 형성된다는 관점이다. 이것을 다루기 위한 이론적 방법론의 개발이 필요하다. 이를 위해 결함의 형성메커니즘을 다룰 때, 결함간 형성에너지를 고려한 이론을 사용해야 한다.

Fig. 1은 ZnO내 V<sub>O</sub>의 농도가 과다하게 높을 때, V<sub>O</sub> 무리들 가운데, Zn-interstitial (I<sub>Zn</sub>)이 형성되는 것을 보여준다. 만약 V<sub>O</sub>와 I<sub>Zn</sub> 간에 인력이 있다면, 다수의 V<sub>O</sub>와 상호작용의 결과, I<sub>Zn</sub>의 형성에너지가 엄청나게 줄어든다. 일반적으로 인력 포텐셜은 거리에 반비례한다. 그리고

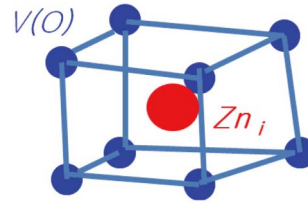


Fig. 1. O-vacancy (V<sub>O</sub>)의 농도가 높을때, Zn-interstitial (Zn<sub>i</sub>) 형성.

I<sub>Zn</sub> 주변 V<sub>O</sub>의 개수가 많아지면, I<sub>Zn</sub>가 얻게 되는 포텐셜 에너지 (PE)는

$$PE[I_{Zn}(r_0)] = \sum_i V(r_i - r_0) \approx \rho_{V(O)} V(<r>) \quad (2)$$

가 된다. 여기서, 첫번째식은 Zn-interstitial (I<sub>Zn</sub>)주변에 있는 V<sub>O</sub> 간 포텐셜에너지이고, 주변에 V<sub>O</sub>가 여러개 있을 때, 모두 고려해야 한다. 두 번째 식은 평균거리 <r>을 고려하여, 평균 포텐셜과 I<sub>Zn</sub> 주변 평균 V<sub>O</sub>-갯수간 곱을 묘사한다. 여기서 결함간 상호작용에 대하여, 유전율에 의한 screening을 고려하여, 근거리 상호작용만 고려하면 된다.

만약 결함간 Coulomb 상호작용  $V(r) \approx -\alpha/r$ 을 가진다고 가정한다면, 그리고 결함밀도는 결함간 평균거리와  $\rho \approx 1/<r>^3$  과 같은 식을 만족하므로, 따라서,

$$V(<r>) = -\alpha/<r> = -\alpha \times \rho^{1/3} \quad (3)$$

따라서,  $PE_j \approx -\alpha \times \rho^{4/3}$  이 된다. 이 식은 결함 농도가 높아지면, 결함간 인력 상호작용도 상당히 높아져서 무시할 수 없음을 보여 준다.

Kim 과 Park 은 ZnO내 결함간 상호작용을 계산하였다.<sup>1)</sup> 그 결과 I<sub>Zn</sub> 간에는 Coulomb 척력상호작용, V<sub>O</sub>간에는 매우 약한 상호작용, 한편 중요한 것은 I<sub>Zn</sub> 와 V<sub>O</sub>간에 강한 인력상호작용이 있다는 것을 알게 되었다.

I<sub>Zn</sub>와 V<sub>O</sub>간 인력상호작용은 Fig. 2에서 보이는 것과 같이, 양자 역학적 pseudo-Jahn-Teller 효과에 의해 설명된다. 즉, 두 개의 결함 준위가 양자역학적 상호작용할 때, 두 결함밴드중 아래에 위치한 밴드에 전자가 포획되어 있고, 위 결함 준위가 비어있는 때, 상호작용 결과 총에

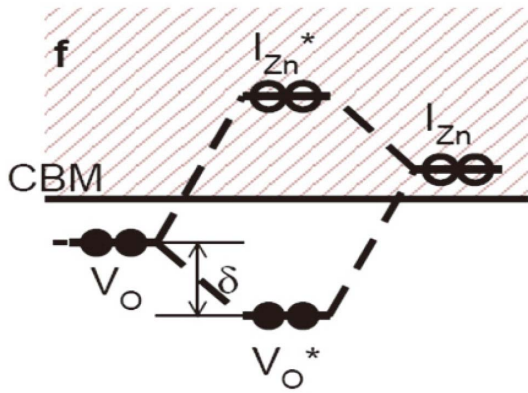


Fig. 2. Zn-interstitial과  $V_O$ 간 인력상호작용의 원인으로써, pseudo-Jahn-Teller효과에 대한 개략도.<sup>4)</sup>

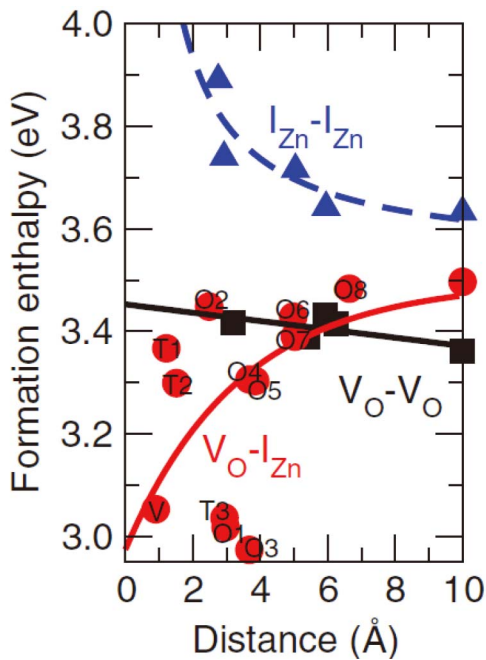


Fig. 3. 결함간 상호작용 포텐셜에 대한 계산 결과.<sup>4)</sup>

너지가 감소한다. 양자역학적 상호작용은 결함궤도의 중첩량에 비례한다. 따라서, 거리가 가까우면, 상호작용 포텐셜 에너지가 Fig. 3와 같이 낮아진다.

식 (1) 에서 결함의 농도가 높을 때는, 결함간 상호작용을 고려한 결함간 상호작용을 고려하였을 때, 유효 형성에너지:  $\Omega_D^* = \Omega_D^0 + PE$  를 고려하여야 한다. 여기서 결함의 농도가 높아지면, 결함간 포텐셜 에너지 ( $PE$ )가 증

요하게 된다. Fig. 4는  $V_O$ 의 농도가  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  이상될 때, PE 효과가 중요하게 됨을 보여 준다. 그리고 결과로써,  $I_{Zn}$ 의 농도  $n_I$ 가 높아진다는 것을 보여 준다.  $I_{Zn}$ 은 shallow donor 이다. 따라서 전자전하의 농도는  $n_e \approx 2 \times n_I$ 가 된다.

이 이론에 따르면, O-deficient 상태의 ZnO에서 측정되는 n-형 전기전도도와 높은 전자전하 농도 형성에 대한 메커니즘에  $V_O$ 형성이 직접적 역할을 하는 것이 아니고,  $I_{Zn}$ 이 직접적 역할을 한다는 것을 보여 준다.  $V_O$ 는 deep-donor 이나,  $I_{Zn}$ 의 형성을 도우는 인큐베이터의 역할을 한다. 심각한 O-deficient ZnO의 미시구조는 이와 같이 V-I cluster형성의 관점에서 이해해야 한다.

### 3. p-형 ZnO: 도핑난제의 원인에 대한 개념적 고찰

ZnO의 또 다른 문제는 p-형 전도도를 구현하는 방법을 아직 찾지 못하고 있다는 것이다. 지난 10여년간 많은 전문가들이 p-형 전기전도도 구현을 위해 많은 노력을 기울였다. 산화물 반도체 전자구조의 특징으로써, 산소가 만드는 valence 밴드는 일반적으로 flat 하다. 따라서 그 O-밴드 영역에서 density of state 가 높다. Tetrahedral 대칭성을 가진 격자의 원자 구조에서, O-p 궤도의 이웃 원자와 연결성이 약하기 때문이다. 그 결과, O-p 밴드에

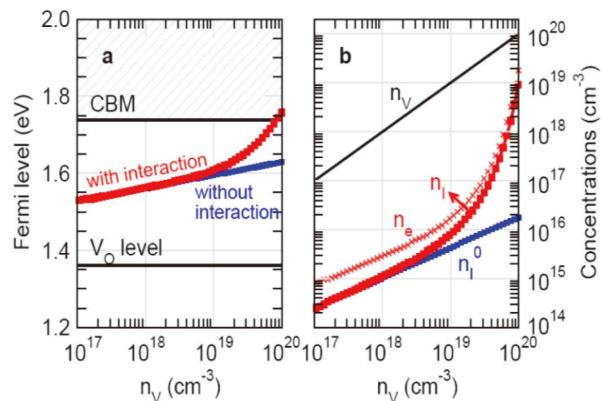


Fig. 4. O-deficiency에 의한 ZnO의 Fermi준위와 결함농도.<sup>4)</sup>





불순물 계도를 만들어, doping 하는 것은 매우 어려워진다. 반도체의 도핑을 방해하는 요소는 여러 가지 있는데, 그중 하나는 compensating 결함의 형성이다. 이 경우, 결함을 조절하면 전기전도도 구현을 성공할 수 있다. 하지만 p-형 ZnO의 구현을 가로막는 요소는 결함형성 보다는 불순물 준위 문제에 있다.

반도체 도핑을 위해서는 불순물 준위를 이해하는 것이 중요한데, 불순물이 가지는 전자의 계도가 host물질의 계도와 잘 연결되는 것이 도핑에서 매우 중요하다. 원자 계도간 결합은, 두 계도의 에너지대가 비슷할 때, 극대화되고, 에너지 차이가 크면, 분리된다. 후자의 경우, Fig. 5와 같이 불순물계도와 host 계도간 상호작용이 약해진다. 따라서, 심각하게 국소된 불순물 준위가 형성된다. ZnO의 p-형 도핑 난제의 원인은 불순물 준위의 관점에서 이해될 수 있다고 전자구조 계산 결과를 통하여 제안되었다. 어떠한 p-형 도핑 불순물을 주입하더라도, 불순물 준위가 밴드갭내 깊은 준위를 형성되는 문제가 ZnO에 있다.

ZnO의 전자구조의 중요 특징은 다른 반도체와 달리 conduction band minimum (CBM)과 valence band maximum (VBM)의 각 특징이 현격한 차이가 난다는 것이다. Si의 경우, 둘다  $sp^3$  계도 특징을 갖는 반면, ZnO에서는 Zn-s계도와 O-p계도 에너지가 크게 차이 나기 때문에, 이온화 경향이 높고, CBM은 Zn-s계도특징이 두드러지고, VBM은 O-p 계도 특성이 두드러진다. s 계도의 형태는 구형이고, p 형 계도는 막대형으로 비유할 수 있다. 따라서, CBM은 원자구조의 변형에 둔감한 반면, p 형 계도는 변형에 민감하다. 또한 tetrahedral 격자구조에서

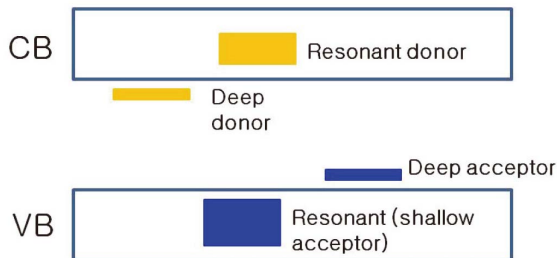


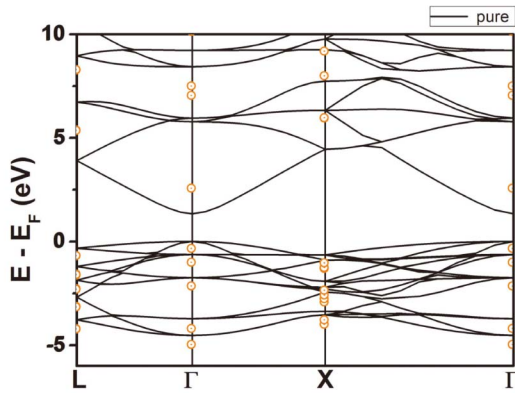
Fig. 5. 불순물의 전자구조, host 전자구조와 불순물 준위간 상호작용.

는 막대형 p 계도들의 원자간 연결이 조화롭지 못하다. 따라서, VBM밴드의 폭이 CBM밴드의 폭에 비해 훨씬 작다. 전자구조상 CBM과 VBM간 대비 되는 특징은 ZnO 내 주입되는 불순물의 전자구조에도 큰 영향을 미친다.

ZnO의 p 형 도핑 불순물 준위가 깊어지는 이유는 Anderson localization 개념으로 이해할 수 있다. 일반적으로 불순물의 존재는 potential의 불균일을 만들고, 불균일이 심해지면, 국소계도 (localized orbital) 형성이 야기된다. 이때 host 밴드의 폭이 포텐셜 불균일의 크기보다 크다면, host 밴드의 새로운 국소 준위는 형성되지 않는다. 하지만, 불균일의 크기가 host밴드폭 보다 충분히 크면, 새로운 준위가 형성된다. ZnO의 경우, Fig. 6과 같이, VBM 밴드폭이 다른 반도체에 비해 매우 작은 특이성이 있다. 이 작은 밴드폭이 불순물 준위가 VBM밴드와 조화롭게 결합되는 것을 방해한다. Fig. 6을 보면, ZnO VBM의 경우 밴드폭이 작기 때문에, 불순물 준위에 의한 포텐셜 불균일이 발생할 때, 불순물 준위가 VBM에 흡수되지 않는 상황이 발생하여, 깊은 준위가 만들어 진다.

ZnO 내 2족 원소 Zn자리에 1족이온 Li, Na, K를 주입하면, p 형 도핑이 가능해 진다. 이 경우, 1족이온의 원자 계도는 CBM 밴드와 어울린다. 하지만, 이 원자계도는 VBM과 상호작용하지 않는다. 불순물 준위는 1족 이온과 O원자와의 상호작용에 의해 만들어지는 O-계도의 에너지 준위와 Zn-O 계도와 비교함으로써 결정된다. 2족 Zn-s 계도는 1족 이온의 계도보다 낮게 위치한다. 따라서, Zn-s 계도와 O-p 계도간 상호작용은 1족-s 계도와 O-p 계도간 상호작용보다 강하게 된다. 따라서, 전자의 O-p 계도 준위가 후자의 준위보다 낮게 위치한다. 따라서, 후자의 불순물 준위는 VBM위에 위치하게 되고, 결과적으로 깊은 불순물 준위가 만들어 진다. 이것은 실제 전자구조 계산을 통하여 Table 1과 같이 확인되었다.<sup>5)</sup>

그리고 5족 불순물을 주입시, O자리에 위치하게 된다. 이 경우, 불순물이온의 계도에서 직접적으로 불순물 준위가 만들어 진다. 주기율표에서 우측으로 갈수록 그리고 윗쪽으로 갈수록 전자계도에너지는 낮아진다. 따라서, O원자 자리를 차지하는 N, P, As 등 5족 불순물 준위는 O-p 계도 에너지 보다 높다. 그리고 VBM밴드폭이 작기

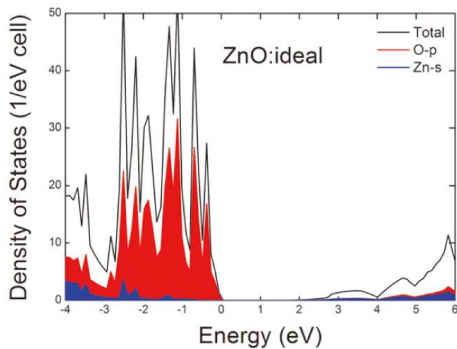


**Fig. 6.** DFT에 의해 계산된 ZnO의 전자구조. 붉은 점은 GW 다체계산에 의한 보다 정확히 계산한 전자에너지이다. 붉은 점에 의한 밴드갭은 실험값과 가깝다.

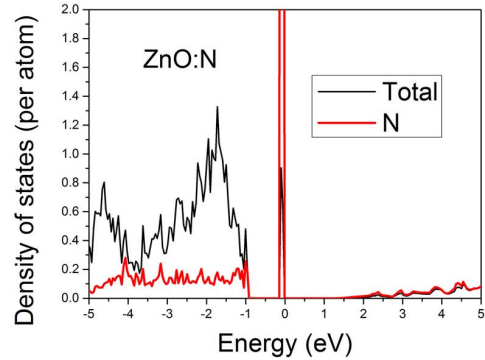
때문에, 이 불순물 준위는 VBM밴드에서 이탈하여 존재한다. 이것은 Fig. 8에서 전자구조 계산 결과로써 보여진다. O-*p* 궤도에너지에 가장 근접한 N-*p* 궤도 에너지이다. 일반적인 반도체에서는 이러한 경우에서 밴드폭이 커서, 불순물 궤도 에너지가 흡수되나, ZnO 경우, 결코 흡수되지 않는다. 따라서, ZnO의 *p* 형 도핑은 매우 어렵다. 얇은 불순물 준위를 구현하기 위해 co-doping방법이 시도되었으나, 성공적이지 못하였다.

**Table 1.** 불순물 준위에 대한 계산 결과

I족 불순물	불순물준위	5족 불순물	불순물 준위
Li	0.09	N	0.40
Na	0.17	P	0.93
K	0.32	As	1.15



**Fig. 7.** ZnO의 Density of states.



**Fig. 8.** ZnO:N의 density of states. N-불순물 준위가 VBM위에 위치하는 것을 보여준다.

## 4. ZnCoO의 상온 강자성 메카니즘과 수소 불순물의 역할

최근 국내외적으로 활발하게 연구되고 있는 자성반도체 및 이의 스핀공학 기술의 대한 응용 가능성과 관련되어 폭넓게 연구가 진행되고 있다. 특히 ZnO에서 상온 강자성의 구현의 가능성이 Dietl 에 의해 제안되었고,<sup>6)</sup> 실제 ZnCoO과 ZnMnO에서 상온강자성이 실제 발견된 후 그 메카니즘에 대하여 많은 연구가 이루어 졌다. 전자구조 계산을 이용하면, 스핀-스핀 상호작용과 상온 강자성 메카니즘을 이해하는데 도움을 받을 수 있다. ZnCoO와 같은 자성반도체내 전자의 에너지 구조, 결합의 미시적 구조, 결합의 전자구조 그리고 결합의 spin-spin 상호작용에 대한 영향 등, 자성반도체의 미시적 성질에 대하여 이론적 연구를 수행할 수 있다.

순수한 ZnCoO에서는 Co스핀의 정렬방향에 따른 총 에너지 계산을 수행하여, 스핀 상태를 알수 있는데, 강자성보다는 반자성 상태가 에너지적으로 보다 안정됨을 알게 되었다.<sup>7)</sup> 수소불순물이 없을때 총에너지계산을 이용하여 정량적 연구를 수행할 수 있다. 즉 슈퍼셀내에 두개의 Co 원자를 넣고 두개의 스핀이 평행할 때와 반평행상태일때의 에너지 차이를 이용하여 계산한다. 두개의 Co 이온을 슈퍼셀내 여러가지 위치에 두고 스핀평행과 반평행상태의 에너지 차이를 비교 계산할 수 있는데, 반평행상태가 비교적 안정하다는 계산 결과가 나왔다. 따라서



순수한 ZnCoO 에서는 저온에서 반자성이 발현되어야 한다는 것을 전자구조 계산 결과는 제안한다. 즉, 슈퍼셀 내에 추가로 전자 한개를 넣고 전자에 의한 스핀상호작용을 계산하면, double exchange interaction 이 발현되어 강자성이 유발 될 수 있으나, 이 경우, 총에너지 계산결과, 스핀 평행상태가 안정하나, 에너지 차이가 크지 않기 때문에, 매우 저온에서만 강자성이 일어날 수 있음을 제안하였다. 만약 Co양만큼 전하농도가 극히 높다면, 상온 강자성이 가능한데, 실험 관측 결과는 전하농도가 높지 않다고 알려진다. 따라서 Double exchange 상호작용의 관점에서는 ZnCoO의 상온 강자성을 이해할 수 없다.

ZnO에는 강한 O-H 결합에너지에 의해, 수소오염이 쉽게 고농도 일어 날수 있다는 것이, 잘 알려져 있고, 수소오염에 의해 n-type 전기전도도 특성을 보여 지는 것은 실험적으로 잘 알려져 있다. 이것은 ZnCoO에도 수소오염이 쉽게 심각하게 될 수 있다는 것을 말해 준다. 따라서, ZnCoO:H의 미시구조와 강자성 메카니즘을 이해하는 것이 중요하다. 이것이 제일원리 전자구조 계산을 통하여 연구되었다. 총에너지 계산방법을 이용하여 수소불순물의 형성에너지를 계산할 수 있는데, ZnCoO 내에서 H의 형성에너지는 ZnO에서 보다 더 크다는 것을 총에너지 계산을 통해 알 수 있었다. 따라서, ZnCoO의 자기적 성질에 대한 수소의 역할에 대하여 집중적으로 연구되었다.<sup>7)</sup>

계산 결과 수소가 ZnCoO 에 최소 두가지 방법으로 주요한 영향을 미침을 알게 되었다. 구조적으로 수소는 Co-dimer 의 형성을 촉진한다. 이것에 의해 전자적으로 수소는 Co 원자사이 강력하게 스핀을 나란히 정렬시키는 역할을 한다. ZnCoO:H에서 수소가 주계불순물이라면 전자를 한개 내어 놓게 된다. 이 전자는 Co의  $t_{2g}$  밴드에 포획되게 될 것이다. 그러면 H는 양전하를 띠고 Co는 음전하를 띄게 된다. 이 양자사이에 쿨롱힘이 작용하면 H와 Co는 서로 당겨지는 인력이 생긴다. 따라서 Co-H 결합이 안정하게 된다. 이 결합에너지를 계산한 결과 0.95 eV이었다. 이 결과는 ZnCoO내 Co의 양이 많을 경우 Co-dimer의 형성량이 많게 된다는 것을 제안한다. 따라서 Co-dimer사이에 위치하는 수소의 역할을 이해하는

것이 매우 중요하다.

ZnCoO내 수소원자의 가장 안정한 위치를 조사되었다. 계산결과 antibonding site에서 두개의 Co 불순물사이에 위치하는 것이 Co-O 본드중앙에 위치하는 경우에 비해 0.23 eV정도 더 안정함을 알게 되었다. 한가지 특이한 점은 안정된 상태의 수소불순물이 알게 도너준위를 만들지 않고 깊은 준위를 만든다는 사실이다. 이 사실은 왜 ZnCoO가 수소오염이 심한데도 불구하고 낮은 전하농도를 보이는 이유를 설명해 준다. 보다 중요한 사실은 Co-H-Co에서 두개의 Co 스핀사이에 매우 강한 강자성적 상호작용이 수소에 의하여 야기된다는 사실을 알게 되었다. 스핀이 반대방향일때의 총에너지와 스핀이 나란할 때 총 에너지를 비교한 결과 후자가 0.21 eV 만큼 강하게 안정되었다. 이 에너지차이는 상온 강자성을 유발하기에 충분히 강한 상호작용이 스핀사이에 있음을 말해준다. 이것은 Co-H-Co의 전자구조를 조사함으로써 쉽게 이해된다. Fig. 9(a)에서 Co 스핀이 나란할 때 전자구름밀도의 등고선그림을 보여준다. 그리고 Fig. 9(b)는 스핀밀도함수를 나타낸다. H의 스핀이 Co 스핀과 반대방향이다. 이것은 수소가 Co의 minority 스핀상태의  $t_{2g}$  밴드와 결합하기 때문임을 보여준다. Fig. 9(c)가 이것을 분명하게 보여준다. 이것은 수소에 의한 Co 사이의 전자궤도함수를 나타낸 것이다. 수소가 Co-d 궤도 둘사이에 위치하여 bridge bond를 만든다는 것을 보여 준다. Co 스핀이 서로 반대방향일때는 수소가 두 궤도를 연결시키지 않는다. 계산 결과 Fig. 9(c) 궤도가 Fig. 9(d) 궤도 보다 훨씬 (1.5 eV 정도) 에너지가 더 낮다는 사실을 알았고, 이것은 강력하게 Co-Co 스핀정렬화를 유발한다. 이와 아울러 스핀이 평행 정렬된 경우 수소준위는 깊어진다. 따라서 이 경우 수소불순물은 전기전도도에 기여하지 않게 된다. 이 계산 결과를 바탕으로 ZnCoO:H의 자기적 성질과 온도에 따른 자기화 특성이 Heisenberg 모델을 이용하여, Metropolis 알고리즘에 의한 Monte-Carlo방법을 통하여 계산되었다. 그 결과는 Fig. 10에서 보여 주는 것과 같이, ZnCoO:H에서 상온 강자성이 가능하다는 것이다. 이러한 계산 결과는 ZnCoO 등의 상온강자성 반도체의 스핀간 상호작용의 메커니즘규명과 상온강자성 원인으로써 틈새 자리

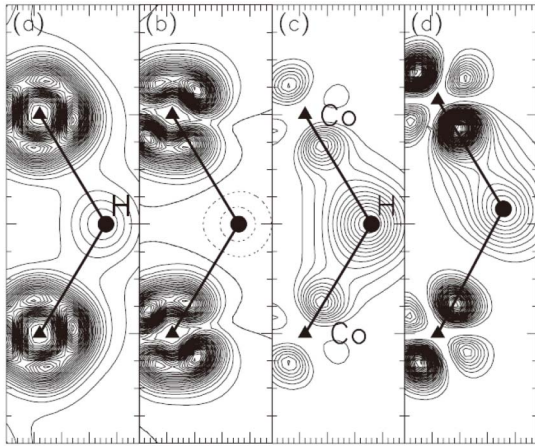


Fig. 9. (Co-H-Co)구조에서 (a) 전자밀도 (b) 스핀밀도 (c) H-준위의 파동함수 (d) 반대방향 스핀정렬시 파동함수.

에 위치한 수소불순물에 의한 다리 결합 (bridge bond) 궤도에 의한 강한 강자성 스핀 상호작용이 주효함을 밝혀준다.<sup>7)</sup>

### 5. ZnO:H의 도핑한계와 수소에 의한 잔류광여기전도도<sup>4)</sup>

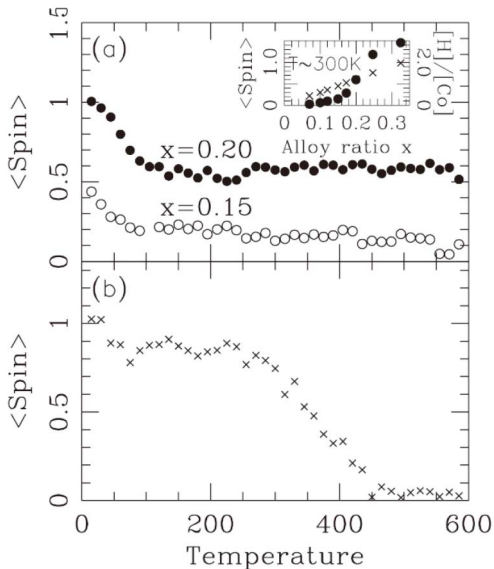


Fig. 10. ZnCoO에 수소불순물에 의한 자기화의 온도에 따른 변화.<sup>7)</sup>

산화물은 일반적으로 수소오염에 민감하다. 이유는 수소 원자와 산소 원자가 강하게 결합되는 경향성을 가지기 때문이다. 따라서 산화물반도체가 물이나 습기와 접촉만 하더라도, 수소오염이 심하게 된다. 그리고 여러 관측결과 는 수소오염에 의해 산화물반도체 TFT소자의 안정성이 열화되는 것은 잘 알려져 있다. 하지만 이전부터 수소가 잔류광전도도 등 소자의 안정성에 나쁜 영향을 끼친다고 경험적으로 잘 알려져 있다. 따라서 수소오염을 막기 위한 보호막을 만드는 것에도 많은 연구가 이루어지고 있다.

ZnO는 불순물 도핑 없이도, 자연상태에서 n-형 전기 전도도가 매우 높게 된다고 알려진다. 그 메커니즘으로 제안된 모델은 수소오염에 의한 도핑이다. ZnO는 쉽게 수소 오염이 일어난다고 알려져 있다. O-H결합이 에너지적으로 매우 안정되기 때문이다. 따라서 수소불순물에 대한 연구가 광범위하게 진행되었다. 하지만 아직 풀리지 않는 문제들이 있는데, 그 중 하나는, 수소불순물을 고 농도로 주입하면, 도핑효율이 급격히 떨어져서, 수소도핑에 의한 달성할 수 있는 전자전하농도의 최대치가 높지 않다는 것이다. 즉 수소불순물 도핑을 아무리 많이 하더라도, 어떤 한계이상으로 전하농도를 만드는 것이 불가능하다는 사실이다. 이 메커니즘이 아직 불확실하게 이해되어 있다. 이때까지 ZnO의 수소는 donor의 역할만 하는 것으로 알려졌다.<sup>8,9)</sup> 따라서, 이러한 논리에 의하면, ZnO:H의 doping 한계에 대한 실험 결과를 설명할 수 없었다.

ZnO:H관련 또 다른 문제점은 광여기전도도의 잔류현상이다. 이것은 산화물반도체를 이용한 디스플레이의 본격적 개발을 가로막는 한가지 요인이다. 빛에 의한 저항의 변화가 지속시에는 TFT소자의 동작점을 변화시키고 따라서 디스플레이의 밝기 및 색상을 변화시키기 때문에 이 잔류광전도도를 제거하려는 연구가 심도있게 진행되고 있다. 이를 위해서는 그 원인과 메커니즘을 이해해야 하는데, 아직 어떤 성공적 이론도 만들어지고 있지 않은 상태로, 현재 산화물 반도체 연구의 핵심 주제로 연구되고 있다. 원자차원의 양자전자구조계산을 이용하여, 산화물 반도체내 수소 불순물의 전자준위가 빛에 의해 변화되는 현상이 있음을 이론적으로 가능함을 알수 있었다.

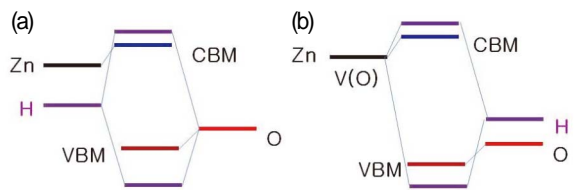




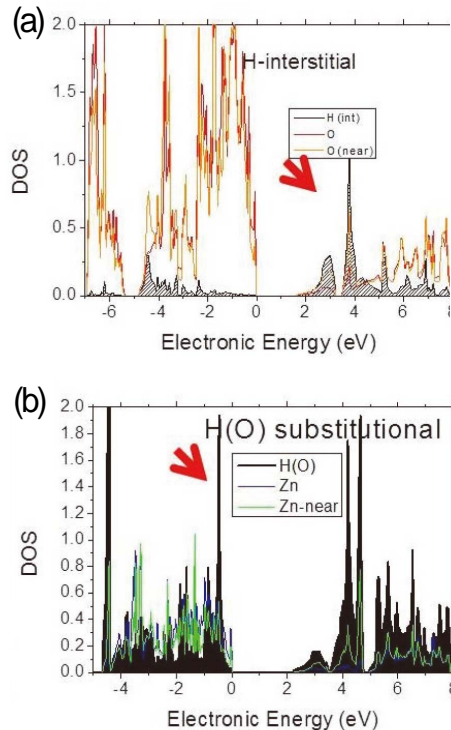
수소원자가 틈새자리에 있을때는<sup>8)</sup> ZnO내에서 잘 움직이기 때문에, 쉽게 제거되는데, O-vacancy자리를 치환한 상태의 수소는 매우 안정하여, ZnO의 도핑의 원인이 된다고 알려져 있다.<sup>9)</sup> 전자구조로 다양한 원자구조 상태의 총에너지 계산을 수행한 결과, 페르미 준위가 conduction band edge 에 가까이 위치할 때 원자구조의 변형이 일어남을 전자구조 계산을 이용하여 알수 있었다.

Fig. 11은 ZnO내 수소 불순물의 전자구조에 대하여 간단한 설명을 준다. 수소 불순물 준위는 밴드갭내에 위치한다. 따라서, 수소의 전자 궤도는 CBM를 주는 Zn-s 궤도와 결합할 수 있고, 또한 VBM을 구성하는 O-p 궤도와 결합할수 있다. 전자의 경우가 V<sub>0</sub>에 포획된 수소불순물의 경우에 해당된다.

Fig. 12(b)는 일반적으로 잘 알려진 V<sub>0</sub>자리에 정확히 위치하는 shallow 도너 상태의 원자구조를 보여 준다. 이 상태는 shallow 도너 상태로써, 결합준위가 conduction band edge 위에 있어, 전자가 자발적으로 이탈한다. 이 구조에 대하여 처음으로 A. Jonotti 가 Nature Material 지에 보고 하였으나,<sup>9)</sup> 이 구조의 전자구조에 대한 이해는 잘못 되었다. Janotti는 수소가 얇은 도너 준위를 만든다고 제안하였으나, 이후 연구에서 V<sub>0</sub>가 얇은 도너형 준위를 만들고 H은 음이온적 성질을 가지며 acceptor의 역할을 한다고 이해된다. 산소빈자리 주변에 Zn원자와 포획된 수소 원자 사이 강한 상호작용으로 혼성궤도가 만들어 지는데, 위에 위치하는 Zn-s 궤도가 CBM위로 밀려 올라가고, 수소원자궤도는 VBM 아래로 떨어 지는 것을 보여 준다. 이것은 Fig. 11(b)를 통해 쉽게 이해할 수 있다. 이 모형은 기존 계산결과를 잘 설명해 준다. 따라서 수소



**Fig. 11.** ZnO 내 수소불순물과 두가지 형태의 전자구조. (a)는 H와 O이 결합하여 상호작용하는 경우 shallow 도너가 되는 것을 보여준다. (b)는 H와 Zn가 결합하는 경우 전자구조이다. H준위는 VBM아래쪽에 위치하게 된다.



**Fig. 12.** ZnO내 수소불순물 상태의 density of states의 계산 결과. (a) H-O의 경우 수소 준위가 CB에 위치하고, (b) H-Zn결합상태에서는 H준위가 VBM 아래 위치함을 보여 준다.

불순물은 acceptor의 역할을 하고 V<sub>0</sub>는 double-donor 역할을 하는데, 합하여 donor 역할을 수행하게 된다.

ZnO:H의 도핑한계를 이해하기 위해서는 Fermi-준위에 따른 ZnO:H의 미시구조를 이해하는 것이 매우 중요하다. 전자구조 계산을 통해 미시구조가 연구되었는데, 특이한 구조 변형이 발견되었다. Fig. 13은 그 원자구조를 보여 준다. Fermi 준위가 CBM 가까이 위치하게 될때, Fig. 13 (b)-(c)형태로 수소의 원자구조의 변형이 일어난다는 것을 전자구조 계산법을 이용하여 찾을 수 있다. 즉 Fig. 13(a)의 H<sub>0</sub>상태가 전자를 두개 포획할 때는 H원자의 위치가 Fig. 13(b)또는 (c)와 같이 변위된 상태에서 안정된 상태를 만들어 지면서 안정화 과정이 진행된다는 것이다. 이것은 GaAs:Si에서 알려진 DX 센터와 유사하여, 이름하여 H-DX 상태라고 부른다.

Fig. 13에서 (b)구조가 (c)구조보다 에너지가 낮고 안정하다는 것을 총에너지 계산을 통하여 알수 있다. Fermi

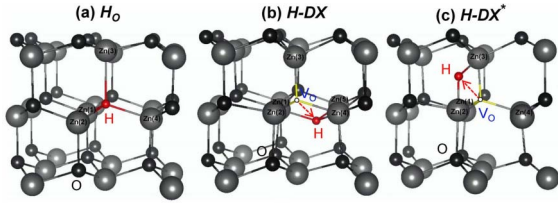


Fig. 13. 산소빈자리를 채운 수소불순물 이온 상태의 원자구조.<sup>10)</sup>

준위에 따른 H의 형성엔너지를 계산할 수 있는데, 계산 결과는 Fig. 14에서 보여 준다. 이 결과에 따르면, Fermi 준위가 conduction band minimum (CBM) 조금 아래 위치할 때, 이 두 상태의 에너지가 거의 비슷함을 알게 되는데, 전하농도 증가에 따라 Fermi 준위는 높아짐에 따라, acceptor형 H 구조가 donor형 수소상태보다 더 안정되기 때문에, 전하농도가 일정 농도 이상 높아 지는 것 불가능하여 진다는 것이 총에너지 계산을 통하여 증명된다. 이를 통하여, ZnO:H의 도핑한계가 있는 것을 이론적으로 계산할 수 있었는데, 이 이론값은 실험관측으로 알려진 값과 거의 일치하였다.

Fig. 14는 Fermi 준위가 CBM 아래 0.05 eV 보다 위에 위치할 때 H-DX 상태가 안정되게 만들어 짐을 보여 준다. 이 준위는 자유전자 농도가  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  일 때에 해당하는 것으로 자유전자 농도가 이 농도이상을 ZnO:H으로 불가능함을 보여 준다. 이유는 H-DX센터가 안정하게 만들어 지면서 H-DX가 전자를 포획하기 때문이다. 이 연구 결과는 왜 ZnO:H의 자유전자전하의 농도가 높지 않은 메카니즘을 설명해 준다.

H-DX센터가 만들어 지는 미시적 원인을 전자구조 계산을 통하여 알수 있다. H-DX-(b)상태의 전자구조 그림을 Fig. 15(a)에 보여 준다. 이 두 준위는  $V_0$ 결함궤도와 H원자 궤도사이 bonding 형 혼성결합 궤도와 antibonding 형 혼성결합 궤도로서 쉽게 이용할 수 있고 이 궤도를 아래 Fig. 15(d)와 (e)에 각각 그림을 그렸다.

격자변형에 의해 두개의 준위가 밴드갭내에 깊은 불순물 준위가 만들어 지고 여기에 전자가 2개 까지 포획 될 수 있고, 포획에너지가 격자 변형 탄성에너지보다 클때, H-DX센터가 안정하게 되는 데, 전자의 에너지는 Fermi-

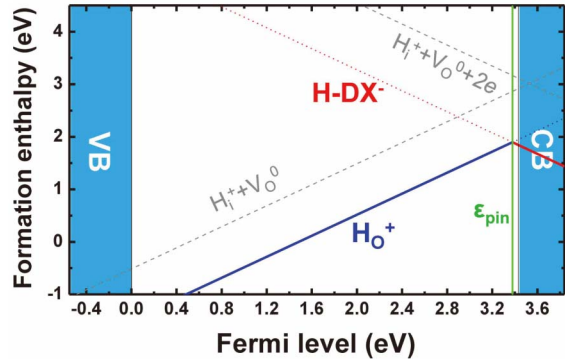


Fig. 14. H원자가 산소빈자리 포획된 두가지 상태의 Fermi준위 변화에 따른 안정성에 대한 계산결과.<sup>10)</sup>

준위가 높을수록 커지게 때문에, 이것이 Fermi-level-pinning을 만들게 되고, 결국 doping limit을 만들게 된다.

H-DX의 전자구조는 Fig. 15(c)를 통해 쉽게 이용할 수 있다.  $V_0$ 에 Zn-dangling bond들끼리 상호작용으로 혼성궤도가 두개가 만들어 지는데 그중 아래에 위치한  $\alpha^*$ 준위가 CBM아래에 위치한다. 그리고  $V_0$ 의 주변 Zn-s 궤도와 H-1s 궤도가 혼성결합으로 수소 준위가 아래로 밀려나서 VBM 바로 위에  $\alpha$ 준위를 만들어 주게 된다. 이들 두개의 밴드갭 내 결합 궤도가 형성되고, 이들이 광

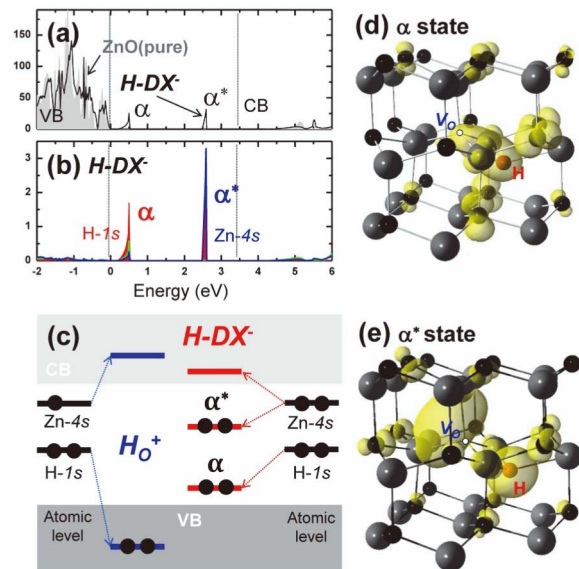


Fig. 15. (a)(b) H-DX에 대한 전자구조 계산 결과 (c) H-DX와 HO의 전자구조에 대한 개략도, (d)(e) 밴드갭내 H-DX에 의한 깊은 준위의 전자궤도.<sup>10)</sup>



자를 흡수하는 센터가 된다.

Fig. 16은 이들 결함 준위의 존재로 인한 광학적 성질을 유전함수 계산을 통하여 보여준다.  $\epsilon_2$ 는 광흡수계수에 비례한다. 따라서 이 그림을 결함준위에 존재로 인한 광흡수 스펙트럼을 나타낸다. Seghier 와 Gislason<sup>6)</sup>가 측정 한 ZnO의 광흡수 스펙트럼을 비교가능한데, 계산 결과와 잘 일치함을 보인다. 계산 결과는 두개의 광흡수피크가 2.3 eV 및 3 eV에 위치함을 보여 주는데, 실험관측은 2.15 eV에 피크를 보여준다. 잘 일치함을 보여 주고, 본 이론적 연구결과가 물질내에 존재할 수 있음을 보여준다. 흡수스펙트럼은 1.06 eV에서 시작하는 것을 관측하였는데, 계산 결과와 잘 일치한다. 이 스펙트럼은  $\alpha^*$  준위의 전자가 CBM 로 광여기하는 것에 대응한다. 이들의 관측 결과는 이들 광흡수 준위가 잔류광전도도에 직접 관계가 있음을 보였는데, 이것은 계산 결과와 잘 일치하고, 따라서 H 불순물의 bistability (이중 안정성)이 ZnO의 잔류 광전도도 현상의 원인이 됨을 보여 준다.

잔류광전도도를 설명하려면, 광흡수로 만들어진 준안정 상태가 안정적으로 지속하여야 한다. 따라서 준안정상태에서 안정상태로 복귀를 가로 막는 에너지 장벽이 필수적으로 있어야 한다. 기존에 Lany와 Zunger<sup>7)</sup>는 산소빈 자리 결함 ( $V_o$ ) 를 이용하여 잔류광전도도 현상을 설명하고자 시도하였는데, 에너지 장벽을 설명할 수 없었다.

H-DX센터에 대한 이론에 따르면, ZnO:H에서 H의 농도가 높으면, H-DX상태 (Fig. 13(b))의 acceptor 형 구조가 생성되는데 (Fig. 13(b)), 이 상태는 valence band maximum (VBM) 가까이 깊은 결함 에너지준위가 만들어 지는 것을 보여준다. 이 결함 준위가 형성되면, 이 준위의 전자는 빛을 흡수 할 수 있게 된다. 이때, 전자는 conduction band로 전이되고, 수소로 부터 벗어나게 된다. 그 결과 H-DX상태는 파괴되고, donor형 H상태가 생성되

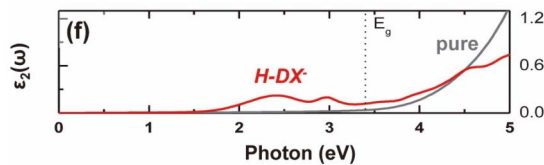


Fig. 16. H-DX 가 존재 할때, 광흡수 계수 계산 결과.<sup>10)</sup>

게 된다. (Fig. 13(a)). 이 상태 생성을 통해, ZnO내 전자 전하농도가 증가하게 되는데, 이것이 전기전도도 증가에 기여한다. 이 상태는 아래 그림과 같이 약 0.36 eV 의 에너지장벽때문에, H-DX상태로 돌아가지 않는다. 이러한 이론 결과로 부터, 오랫동안 수수께끼 였던 persistent photoconductivity현상을 이론적으로 설명할 수 있었다.

에너지 장벽의 유무를 알고자 H- $V_o$ 상태와 H-DX상태의 원자구조를 interpolation하여 중간 구조들을 생성하고, 이들 중간 구조의 총에너지 계산을 수행하여 에너지 장벽 유무를 계산한 결과는 Fig. 17과 같은데, 0.36 eV의 큰 에너지 장벽이 있음을 증명하였다. 이 에너지 장벽은 Seghier와 Gislason 이 측정한 기존 실험 관측 결과 0.3 eV 와 매우 잘 일치한다. 이 에너지 장벽은 기존 어떤 이론에서도 밝히지 못하였는데, 본 H-DX센터에 의해 잘 설명할 수 있음을 명백히 보여 준다.

이러한 연구결과 우리는 산화물 반도체에 대한 두가지 퍼즐을 풀수 있었다. 첫째 H 불순물이 얇은 도너형 불순물로 알려져 있는데, 왜 도핑으로 만들어지는 전자전하 농도가  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  정도 밖에 달성할 수 없는 이유, 그리고 왜 잔류광전도도가 상온에서 발생하는지 그 메커니즘을 설명할 수 있었다. 이 메커니즘은 일반적 산화물 반도체와 그 소자에 적용된다고 예상되고, 산화물 반도체물성과 소자 동작의 불안정성을 연구하는 데 초석이 될 것이다.

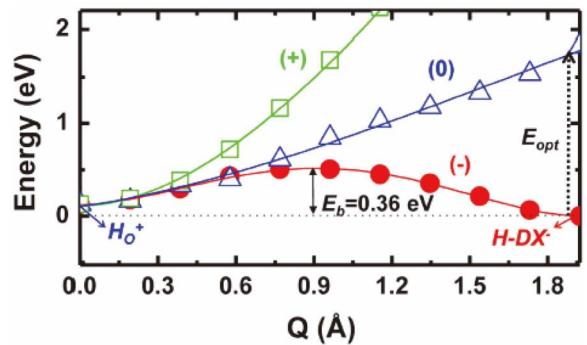


Fig. 17. Ho구조와 H-DX구조간 격자변형에 대한 에너지 장벽.<sup>10)</sup>

## 6. 결론

첨단 기술의 발전에 따라, 지구 환경 변화에 따라, 다양한 기능성 소재가 시기적절하게 요구된다. 신소재 개발에 전자구조 계산을 통해 미시구조 이해와 신 기능성 예측은 시간과 비용의 절감 측면에서 매우 중요하다. 전자구조 계산 결과가 미시구조 이해를 반드시 적절하게 예측하는 것은 아니다. 원자 궤도간 결합, 원자 궤도의 특성 이해, 전자에너지와 탄성에너지 등 다양한 측면에서 이해는 전자구조 계산 결과를 분석 이해하는 것을 도울 것이다. 그리고 전자구조 계산법은 컴퓨터 기술의 발전에 대한, 그 유용성이 점점 더 커질 것으로 예상된다.

### 참고문헌

1. S. B. Zhang and J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.*, **67** 2339-42 (1991).
2. G. Makov and M. C. Payne, *Phys. Rev. B*, **51** 4014-22 (1995).
3. S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **63** 075205 (2001).

4. Y. S. Kim and C. H. Park, *Phys. Rev. Lett.*, **102** 086403 (2009).
5. C. H. Park, S. B. Zhang, and S.-H. Wei, *Phys. Rev. B*, **66** 073202 (2002).
6. T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, *J. Cibert, and D. Ferrand, Science*, **287** 1019-22 (2000).
7. C. H. Park and D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, **94** 127204 (2005).
8. C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.*, **85** 1012 (2000).
9. A. Janotti and C. G Van de Walle, *Nat. Mater.*, **6** 44 (2007).
10. H. Nahm, C. H. Park, and Y. S. Kim, *Sci. Rep.*, **4** 4124 (2014).

### ● ● 박 철 홍



- 1993년 박사학위, 한국과학기술원, 물리학과
- 1993-1997년 (미)NEC Research Institute  
       직원연구원
- 1997년-현재 부산대학교 재직, 교수
- 2007-2010년 부산대학교, 유전체물성연구소 소장