

전이금속이 도핑된 ZnO의 전자구조와 자성에 대한 제일원리계산

윤선영 · 차기범 · 홍순철*
울산대학교 물리학과, 울산 680-749

(2005년 1월 20일 받음, 2005년 1월 31일 최종수정본 받음)

높은 큐리온도를 가질 수 것으로 예측된 전이금속이 도핑된 ZnO의 전자구조와 자성을 제일원리계산방법을 이용하여 연구하였다. 본 연구에서 전이금속은 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ag 이고 도핑 수준은 25%로 두고 계산하였다. 자성연구에서 가장 적합한 방법으로 알려져 있는 Full-potential Linearized Augmented Plane Wave(FLAPW)방법을 사용하였으며 교환-상관 전위는 general gradient approximation(GGA)를 사용하였다. 도핑된 전이금속 (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ag)은 각각 0.83, 3.03, 4.03, 3.48, 2.47, 1.56, 0.43, 0.75, 0.01 μ_B 의 자기모멘트를 가지며, 전이금속에 이웃한 O 원자도 강한 띠틈성으로 측정 가능한 크기의 자기모멘트(약 0.1 μ_B)를 가지는 것으로 계산되었다. ZnO 에 도핑된 Fe 경우에는 자기 모멘트가 고립 원자보다도 더 큰 자기모멘트를 가질 수도 있는 것으로 계산되었다. 3d 전이금속이 도핑된 ZnO는 (CoZnO를 제외하고) 절반금속 특성을 가지는 것으로 계산되었다. 또한 4d 전이금속이 도핑된 경우는 강자성 상태가 상자성 상태에 비해 에너지차이가 크지 않을 뿐 아니라 페르미 준위에 다수 스핀과 소수 스핀 상태 모두가 페르미 준위에 위치해 있어 스핀분극 정도가 낮았다.

주제어 : ZnO, 자성 반도체, 제일원리계산, 전자구조, 스핀분극

I. 서 론

정보화 사회를 주도해 온 반도체 기반의 전자소자는 무어의 법칙에 따라 점차 소형화되면서 성능이 기하급수적으로 발전하여 왔으나 비트와 비트 간의 양자 간섭 효과 때문에 더 이상 이러한 추세를 유지하기 어려워 가까운 장래에 한계에 이를 것으로 전망되고 있다. 그 대안의 하나로 전자의 스핀을 이용한 스핀트로닉스가 최근 몇 년간 큰 관심의 대상이 되고 있다.

반도체에 스핀을 주입하기 위해 강자성금속/반도체 혼합 구조가 제안되었으나 금속과 반도체의 전기전도율 차이, 계면에서의 자성구조 변화 등의 이유로 스핀 주입 효율이 크게 낮은 것으로 받아들여지고 있는 것이 대세이나[1], 깨끗하게 계면 형성시키면 스핀 주입효율을 크게 높일 수 있다는 보고도 있어 논란이 남아 있다[2]. 스핀을 소자에 이용하는 또 하나의 방안은 반도체에 자성 원소를 도핑하여 자성 원소의 d 전자와 반도체의 전도전자 간의 강한 띠틈성으로 스핀분극된 전도전자를 실현하는 소위 뭍은 자성반도체(Diluted Magnetic Semiconductor; DMS)를 개발하는 것이다. 전이 온도가 상온 이상인 몇몇 자성반도체 제조되었다는 보고가 있으나[3-5] 스핀분극 전류가 실제로 실현되었는지 여부가 아직도 큰 논란의 대상이다.

II-VI 족 혹은 III-V족 반도체에 자성 전이 금속 Fe, Co, Mn 등으로 치환한 DMS가 가장 오랫동안, 가장 활발하게 연

구되어 왔다. 최근에는 평균장 이론으로 높은 전이온도를 가질 수 있을 것으로 예견되어 산화물 기반 DMS도 높은 관심의 대상이 되면서 활발하게 연구되고 있다. 본 연구에서는 이 중 ZnO에 자성 전이금속이 치환된 계에 대하여 전자구조와 자성을 제일원리계산 방법으로 연구하였다.

ZnO는 상온에서 60 meV의 큰 엑시톤 재결합 에너지를 가지고 있어 상온에서 자외선 레이저 방출이 가능하고, 상대적으로 낮은 공정 온도에서(500°C) 박막 성장이 가능하고, 안정하여 수명이 길다는 장점 등으로 광전자 소재로 활발하게 연구되고 있다. 여기에서 스핀을 이용할 수 있게 된다면 그 응용성은 아주 다양할 것으로 예측된다.

본 논문에서는 ZnO에 여러 종류의 3d 및 4d 전이금속이 도핑된 계를 설정하고 이 계들의 전자구조와 자성을 연구하기 위해서 제일원리계산을 수행하였다. II 절에서는 계산 방법과 모형에 대해 간단하게 소개하고, III 절에서는 전자구조, 자성에 대한 계산 결과를 제시하고 논의한 후, IV 절에서는 논의된 결과를 요약하였다.

II. 계산 방법 및 모형

안정한 ZnO의 결정구조는 wurtzite 구조이다. Fig. 1은 일부 Zn 원자를 전이금속으로 치환한 $TM_{0.25}Zn_{0.75}O$ ($TMZnO$; $TM = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ag$) 계를 보여주고 있다. 살창 상수는 ZnO의 실험값 $a = 3.247\text{\AA}$, $c = 5.206\text{\AA}$, $u = 0.345$ [6]를 사용하였다.

FLAPW 방법[7]에서는 Poisson 방정식의 해를 구하는 데

*Tel: (052)259-2331, E-mail: schong@mail.ulsan.ac.kr

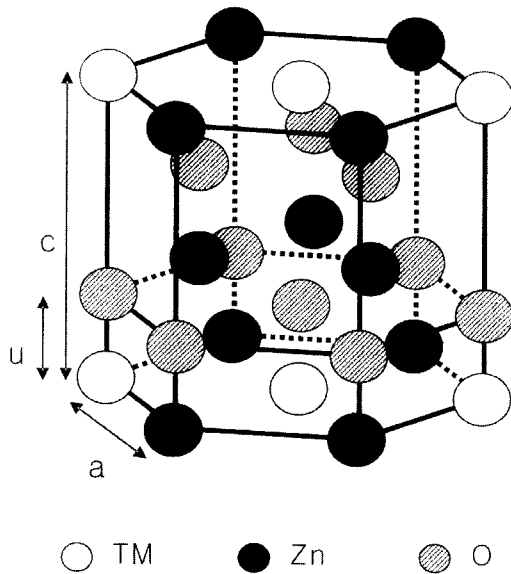


Fig. 1. Wurtzite 구조의 ZnO에 전이금속(TM)이 도핑된 $TM_{0.25}Zn_{0.75}O$ 계의 개략도.

있어 전위나 전하밀도에 대해 아무런 형태 어림을 취하지 않으며 교환-상관전위로는 PBE 공식[8]을 사용하였다. 머핀틴 구 내부의 파동함수, 전하밀도, 전위를 $l_{max} = 8$ 까지 살장조화 함수로 전개하였고, 머핀틴 구 반지름을 Zn은 2.0 a.u., O는 1.7 a.u.로 두고 계산하였다. 제일 브릴루앙 영역을 적분하기 위해 108개의 특수 k -점을 사용하였고, 기저함수는 원자 당 약 90개를 사용하였다. 자체충족과정은 전하밀도와 스핀밀도의 입력과 출력 차이의 평균제곱근이 1×10^{-4} electron/(a.u.)³ 보다 작을 때까지 되풀이 하였다.

III. 계산 결과

3.1 총에너지

$TM_{0.25}Zn_{0.75}O$ (TM = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ag)의 자성 상태의 안정성을 알아보기 위해 상자성 상태와 강자성 상태의 총에너지를 각각 계산하여 에너지 차이를 Table 1에 나타내었다. Ag가 도핑된 경우를 제외하고 모든 경우에 강자성 상태가 상자성 상태에 비해 꽤 큰 에너지 차이로 낮아 자성 상태가 상당히 안정함을 알 수 있었다. 자성과 관련이 있는 d 궤도가 반이 찬 Mn이 가장 큰 에너지 차이(2450 meV)를 보여 주었으며 Mn을 중심으로 주기율표에서 멀어지면서 거의 대칭적으로 에너지 차이가 작아짐을 알 수 있었다.

Fe가 도핑된 경우(1432 meV)가 원자 상태에서 d 궤도가 반이 찬 Cr 이 도핑된 경우(1469 meV)와 거의 같은 에너지 차이 값을 가지는 것이 흥미롭고 V이 도핑된 경우(789 meV)는 금속 상태에서 자성을 보이는 Ni의 경우(768 meV)

Table 1. $TM_{0.25}Zn_{0.75}O$ 의 상자성 상태와 강자성 상태의 총 에너지 차이.

TM	$\Delta TE (TE_{PM}-TE_{FM})$ (meV)	TM	$\Delta TE (TE_{PM}-TE_{FM})$ (meV)
Ti	161	Co	1262
V	789	Ni	768
Cr	1469	Ru	36
Mn	2405	Pd	52
Fe	1432	Ag	-1.4

보다도 큰 에너지 차이를 보이는 것도 주목할 만 하다. Ti가 도핑된 경우도 에너지 차이가 161 meV로 작지만 자성을 보일 가능성이 높다. 4d 전이금속(Pd, Rh)의 경우에는 상자성 상태와 강자성 상태 사이의 에너지 차이가 상당히 줄어들었다. 마지막으로 원자 상태에서 1가인 Ag가 2가인 Zn 자리를 치환하는 경우 자성이 될 가능성을 탐색하기 위해 계산하였다. Table 1이 보여 주듯이 상자성 상태가 강자성 상태보다도 더 안정한 것으로 계산되었다.

3.2 자기모멘트

Table 2에서는 전이원소 당 총 자기모멘트, 머핀틴 구내의 자기모멘트, 살장 사이 영역의 자기모멘트에 대한 계산 결과를 정리한 것이다. 총 자기모멘트는 Table 2가 보여 주듯이 전이금속 당 1.24 μ_B /Ti, 2.95 μ_B /V, 3.78 μ_B /Cr, 4.93 μ_B /Mn, 4.24 μ_B /Fe, 3.00 μ_B /Co, 2.00 μ_B /Ni, 0.74 μ_B /Ru, 1.00 μ_B /Pd, 0.02 μ_B /Au으로 계산되었다. 원자가가 2인 Zn을 전이금속으로 치환하면 전이금속은 2가 상태가 될 것이다. 계산된 3d 전이원소의 자기모멘트는 2가 상태의 전자배치에서 예상할 수 있는 자기모멘트 값에서 크게 벗어나지 않았다. 4d 전이금속의 경우, Pd는 2가 상태인 d^8 의 전자배치의 자기모멘트(1.0 μ_B)를 가지나, d^8 의 전자배치를 가지는 Ru는 1.0 μ_B 보다 작은 자기모멘트를 가지는 것은 흥미롭다. 일반적으로 4d 전이금속

Table 2. 전이 원소 당 총 자기모멘트, 머핀틴 구 내부, 살장 사이 영역의 자기모멘트 (μ_B).

	MM in total	MM within	MTMM in interstitial
Ti	1.24	0.83	0.36
V	2.95	2.02	0.69
Cr	3.78	3.03	0.60
Mn	4.93	4.03	0.56
Fe	4.24	3.48	0.32
Co	3.00	2.46	0.19
Ni	2.00	1.56	0.07
Ru	0.74	0.42	0.18
Pd	1.00	0.56	0.09
Ag	0.02	0.01	0.00

이 자성을 띠지 않는 것은 띠폭이 넓어 교환 상호 작용이 충분히 크지 않기 때문인 것으로 받아 들여지고 있다. ZnO에 도핑된 경우에는 Ru이나 Pd 원소가 어느 정도 고립 효과가 있어 자성을 가지게 되는 것으로 판단된다.

전자배치가 d^6 인 Mn이 도핑된 $Mn_{0.25}Zn_{0.75}O$ 의 Mn 원자당 총자기모멘트는 거의 $5 \mu_B$ 에 가까운 $4.93 \mu_B$ 로 가장 큰 자기모멘트를 가지는 것으로 계산되었다. 고립원자의 전자배치가 $[Ar]3d^64s^1$ 인 Cr원자는 $3.78 \mu_B$ 의 총 자기모멘트 값을 가지는 것으로 보아 전자배치가 $3d^6$ 가 되어 ZnO에 도핑된 Cr의 원자기는 2임을 알 수 있었다. Fe가 도핑된 경우는 고립원자가 가질 수 있는 $4 \mu_B$ 보다도 큰 자기모멘트 ($4.24 \mu_B$) 값을 가지는 것은 흥미롭다. 경우에 따라서는 O도 상당한 자기모멘트 ($>0.10 \mu_B$)를 가진 것으로 계산되었다.

마지막으로 Table 1과 2를 비교 해보면 상자성과 강자성 두 상태의 총 에너지 차이와 자기모멘트에 상당한 상관관계가 있음을 알 수 있다.

3.3 상태 밀도

자성에 대해 미시적으로 이해하기 위해 전자구조를 계산하였다. Fig. 2~11은 그 결과를 상태밀도로 보여주는 것이다. 실선은 다수스핀(majority spin)을 점선은 소수스핀(minority spin)

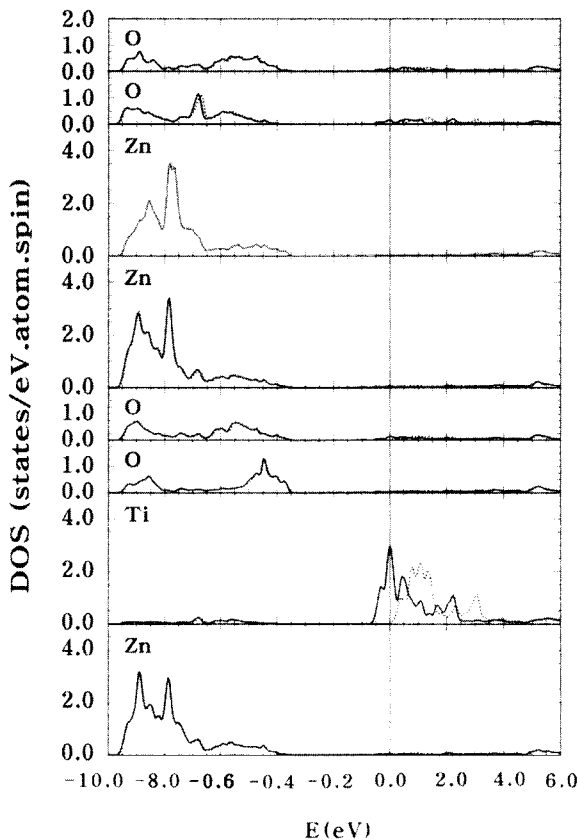


Fig. 2. 강자성 상태의 $Ti_{0.25}Zn_{0.75}O$ 의 상태밀도. 실선은 다수스핀, 점선은 소수스핀을 나타낸다.

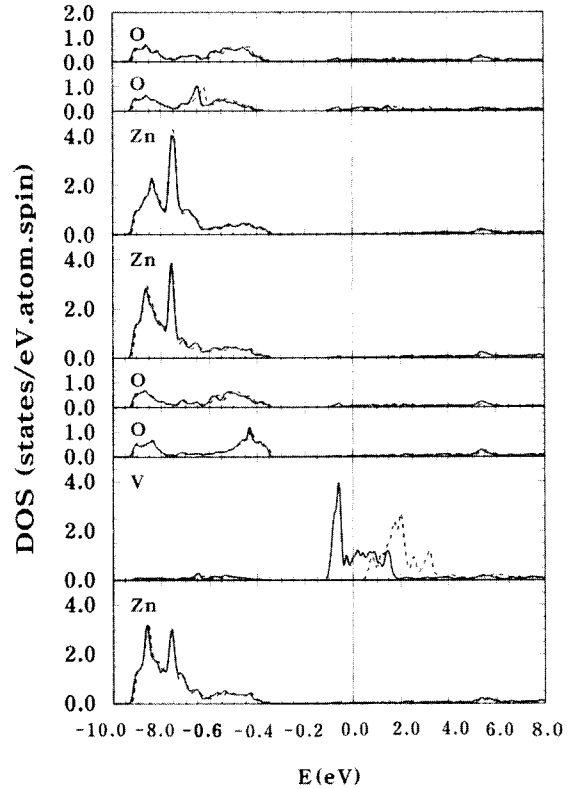


Fig. 3. 강자성 상태의 $Vi_{0.25}Zn_{0.75}O$ 의 상태밀도. 실선은 다수스핀, 점선은 소수스핀을 나타낸다.

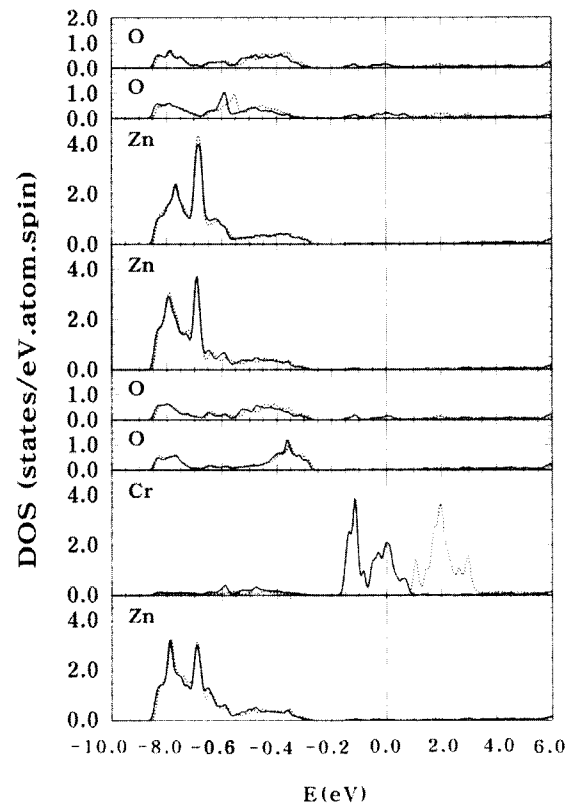


Fig. 4. 강자성 상태의 $Cr_{0.25}Zn_{0.75}O$ 의 상태밀도. 실선은 다수스핀, 점선은 소수스핀을 나타낸다.

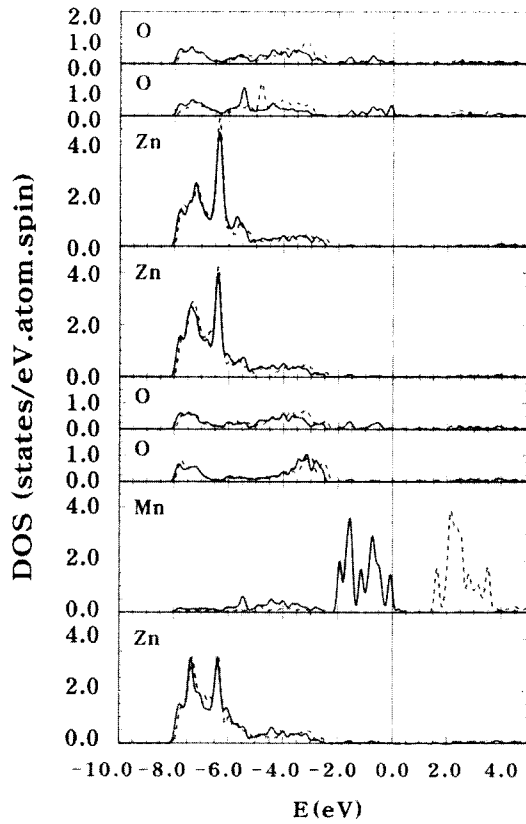


Fig. 5. 강자성 상태의 $Mn_{0.25}Zn_{0.75}O$ 의 상태밀도. 실선은 다수스핀, 점선은 소수스핀을 나타낸다.

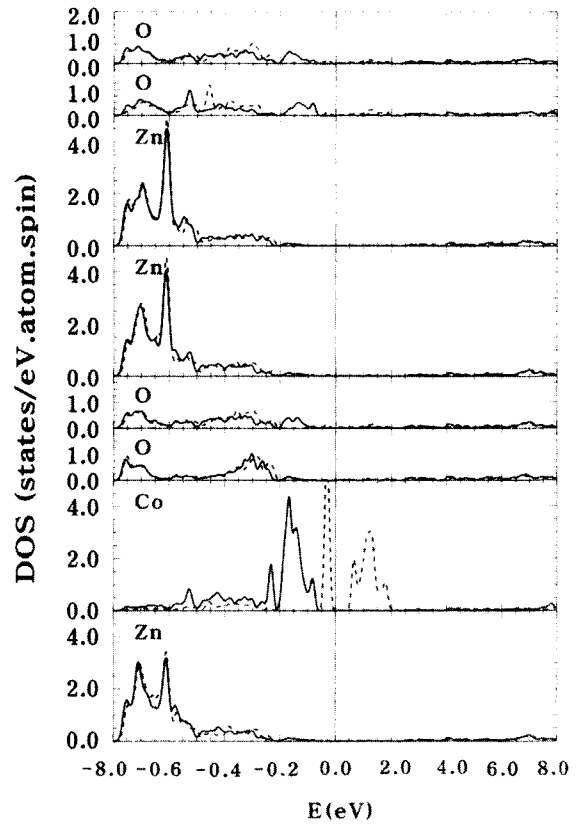


Fig. 7. 강자성 상태의 $Co_{0.25}Zn_{0.75}O$ 의 상태밀도. 실선은 다수스핀, 점선은 소수스핀을 나타낸다.

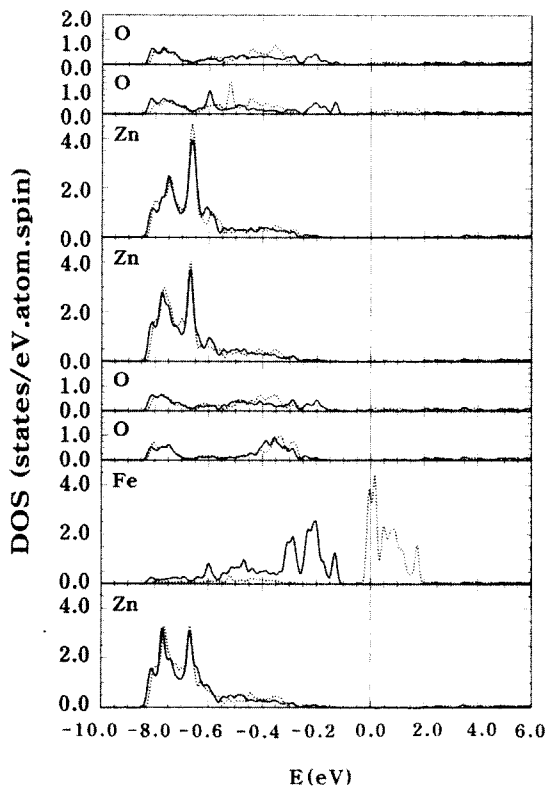


Fig. 6. 강자성 상태의 $Fe_{0.25}Zn_{0.75}O$ 의 상태밀도. 실선은 다수스핀, 점선은 소수스핀을 나타낸다.

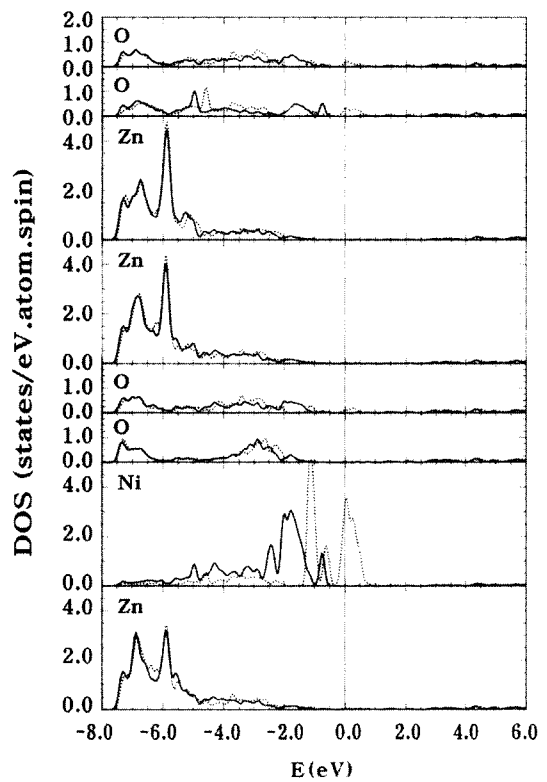


Fig. 8. 강자성 상태의 $Ni_{0.25}Zn_{0.75}O$ 의 상태밀도. 실선은 다수스핀, 점선은 소수스핀을 나타낸다.

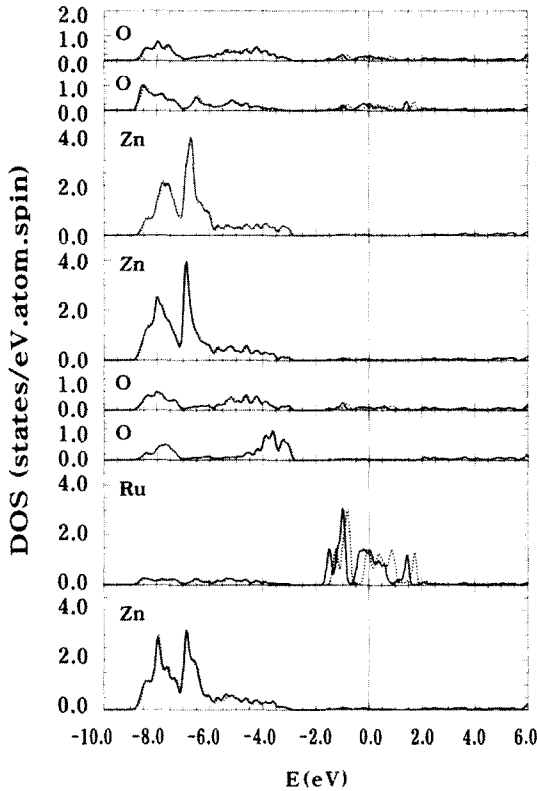


Fig. 9. 강자성 상태의 $\text{Ru}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 의 상태밀도. 실선은 다수스핀, 점선은 소수스핀을 나타낸다.

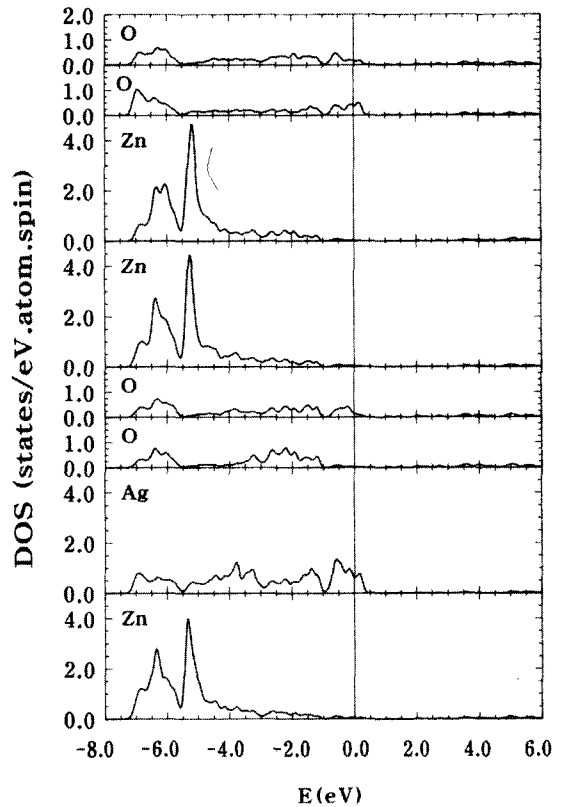


Fig. 11. 강자성 상태의 $\text{Ag}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 의 상태밀도. 실선은 다수스핀, 점선은 소수스핀을 나타낸다.

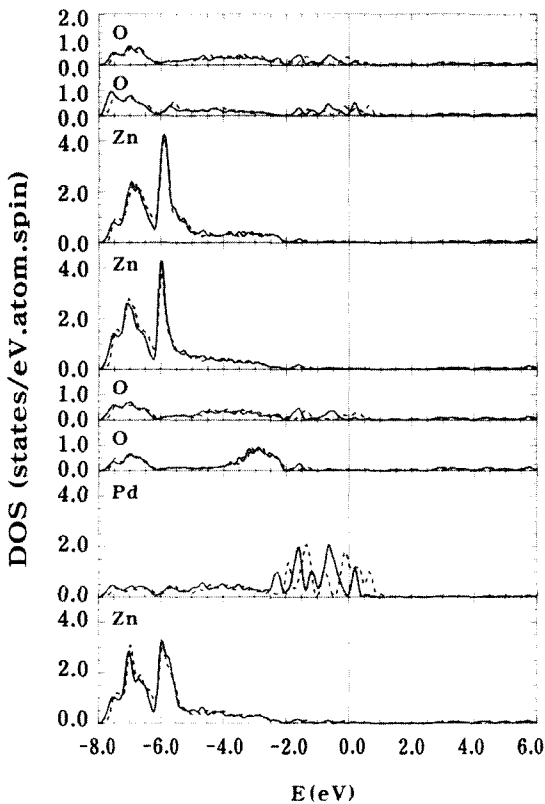


Fig. 10. 강자성 상태의 $\text{Pd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 의 상태밀도. 실선은 다수스핀, 점선은 소수스핀을 나타낸다.

spin)을 나타낸다. 흥미로운 것은 3d 전이금속이 도핑된 경우에는 띠간격이 있는 Co를 제외하고 모두 한 쪽 스핀 상태만 페르미 준위에서 걸쳐 있어 절반 금속의 특성이 있는 것으로 나타났다. Co의 경우에는 결정장 효과로 d 띠가 e 와 t_2 띠로 갈라져 페르미 에너지준위에서 0.5 eV 정도의 띠간격이 생겼다. d 채도가 반 이하로 채워진 경우(Ti, V, Cr, Mn)는 페르미 준위에 다수 스핀 상태가 위치해 있는데 비해 d 채도가 반보다도 많이 채워진 경우(Fe, Co, Ni)는 준위에 소수 스핀 상태가 위치해 있음을 보여 주고 있다. 4d 전이금속인 도핑된 경우에는 페르미 준위에 다수 스핀과 소수 스핀 상태 모두 위치해 있고 Ru의 경우에는 페르미 준위에서의 상태밀도도 거의 같아 스핀분극 정도가 아주 낮고 Pd의 경우에는 다수스핀의 페르미 준위에서의 상태밀도를 거의 무시할 수 있어 거의 절반금속의 스핀분극을 보여 주고 있다.

각 상태밀도 그림에서 아래로부터 두 번째는 전이금속의 상태밀도를 보여주며 이 전이금속에 인접한 O 원자의 상태밀도는 아래서부터 일곱 번째에 그려져 있다. 두 상자의 상태밀도에서 나타나는 그래프의 궤적을 살펴보면 솟아오른 작은 봉우리의 위치가 일치함으로써 O- p 와 TM- d 사이의 강한 띠혼성이 존재함을 알 수 있고 이 띠혼성이 전이금속에 인접한 O 원자에 측정 가능할 정도로 큰 자기모멘트($\sim 0.1 \mu_B$)를

유도함을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 ZnO에 도핑된 전이금속(TM)의 종류에 따른 자기적 특성을 연구하기 위해서 3d와 4d의 여러 종류의 전이금속 (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ag)이 도핑된 ZnO(TM_{0.25}Zn_{0.75}O)에 대해 제일원리계산을 수행하였다. 자성 연구에서 가장 적합한 방법으로 알려져 있는 Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 방법을 사용하여 Kohn-Sham 방정식을 풀었다. 교환-상관 전위는 general gradient approximation (GGA)를 사용하였다.

전이금속 (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ag)이 도핑된 ZnO의 계산된 자기모멘트는 각각 0.83, 3.03, 4.03, 3.48, 2.47, 1.56, 0.43, 0.75, 0.01 μ_B 의 값을 얻었다. 3d와 4d 전이금속 중에서 3d 전이금속의 도핑결과에서 더 큰 자기모멘트를 가지는 것을 보여주며, 가장 큰 자기모멘트를 가지는 Mn_{0.25}Zn_{0.75}O는 5 μ_B 에 가까웠다. 또한 MnZnO에서 상자성과 강자성의 두 상태에너지 차이가 2405 meV로 가장 크며, CrZnO(1469 meV), FeZnO(1432 meV), CoZnO(1262 meV), NiZnO(768 meV), TiZnO(161 meV), PdZnO(52 meV), RuZnO(36 meV) 순으로 나타났다.

전이금속에 이웃한 O 원자는 전이금속과 강자성 결합 (O-p와 TM-d 사이의 강한 락 혼성(hybridization))으로 큰 자기모멘트를 가짐을 알 수 있다. 그 결과로 TMZnO에서의 TM의 자기 모멘트는 고립 원자가 가질 수 있는 자기모멘트

보다도 더 큰 값을 가질 수도 있음을 확인하였다.

3d 전이금속이 도핑된 ZnO는 (CoZnO를 제외하고) 절반금속 특성을 가지는 것으로 계산되었다. 4d 전이금속이 도핑된 경우는 강자성 상태가 상자성 상태에 비해 에너지차이가 크지 않을 뿐 아니라 페르미 준위에 다수 스핀과 소수 스핀 상태 모두가 페르미 준위에 위치해 있어 스핀분극 정도가 낮은 것으로 계산되었다.

감사의 말

본 연구는 한국과학재단 특정목적사업 연구비 지원(과제번호: R01-2004-000-10957-0)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] H.J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H.-P. Schoenherr, and K.H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **87**, 016601 (2001).
- [2] M. Zwierzycki, K. Xia, P.J. Kelly, G.E.W. Bauer, and I. Turek, Phys. Rev. B **67**, 092401 (2003).
- [3] Sunglae et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 257203 (2002).
- [4] Sunglae et al., Solid State Comm. **129**, 609 (2004).
- [5] H. Ohno, Science **281**, 951 (1998).
- [6] T.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 1, 2nd Edition, Wiley, New York, 1986, p. 112.
- [7] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 386 (1996).

First Principles Calculations on Electronic Structure and Magnetism of Transition Metal Doped ZnO

Sun Young Yun, Gi-Beom Cha, Sunglae Cho, and Soon C. Hong*

Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received January 20 2005, in final form January 31 2005)

In this study we investigate the electronic structure and magnetism of transition metal (TM = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ag) doped ZnO(TM_{0.25}Zn_{0.75}O), which are expected to have high Curie temperature. Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) method is adopted with exchange-correlation potential expressed as general gradient approximation (GGA). The calculated magnetic moments of (TM_{0.25}Zn_{0.75}O) are 0.83, 3.03, 4.03, 3.48, 2.47, 1.56, 0.43, 0.75, 0.01 μ_B for TM = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ag, respectively. The nearest neighbor O atom to the transition metal is calculated to have a significant magnetic moment of about 0.1 μ_B , due to strong hybridization between O-p and TM-d bands. As the results, the systems may have larger magnetic moments in total, compared to the corresponding isolated atoms. The 3d TM doped systems exhibit the half-metallic character except Co, whereas the 4d TM doped systems behave like normal metals and low spin polarization at the Fermi levels.

Key words : ZnO, magnetic semiconductor, first principles calculation, electronic structure, spin polarization