특/집/마/당 🕜

제일원리 전자구조 총에너지 계산을 통한 산화물 격자 불안정성에 대한 결함 및 불순물 관점에서의 이해

남호현^{1,2} · 한승우³

1기초과학연구원, 강상관계 물질 기능성 계면 연구단 2서울대학교, 물리·천문학부 3서울대학교, 공과대학 재료공학부

최근에 컴퓨터 계산방법의 발전으로 기인한 양자역학 을 기반으로 하는 제일원리 전자구조 총에너지 계산 (first-principles electronic structure total energy calculations)은 원자차원의 미시적 관점에서 물성을 효 율적으로 이해하는 것이 가능하게 되었다. 지금까지 물 질의 물성 이해는 전통적인 이론 및 실험 연구들을 통 하여 많이 진행되어 왔으나, 이 제일원리 전자구조 계산 법은 이 둘의 연구방법들 사이의 간극을 좁히는 유용한 가교로서의 역할이 더욱더 주목 받고 있어서 계산과학 연구부분은 제 3의 연구분야로 불리어 지기도 한다. 따 라서 제일원리 계산법을 통한 물질의 미시적 성질의 이 해는 다양한 분야에서 학문적 혹은 응용적으로 요구되 는 많은 물질현상들의 원인을 이해하고, 그 물성들을 최 적화할 수 있는 방향으로 조절할 수 있는 길을 제시할 수 있게 됐다. 나아가, 이는 아직 자연에 존재하지 않는 새로운 물질에 대한 이해도 가능하기 때문에 실제 물질 제작과 측정이전 단계에서 가상물질의 물성이해가 가능 하게 되어 그러한 물질의 물성에 대한 이론적 예측도 가 능하게 되었다.

물질의 물성은 결함 및 불순물들에 의해서 자주 결정 되다는 것이 잘 알려져 있다. 이러한 결함 및 불순물은 응용의 목적에 따라 그 대상물질의 기능성의 발현의 기 본 원리이거나 혹은 반대로 종종 방해하는 역할을 하기 도 한다. 그래서, 지난 세기 동안 반도체 및 산화물의 결 함과 불순물에 대한 연구가 폭넓게 진행되어 왔다. 이에 관한 이해는 다양한 실험적인 측정방법과 이론적 방법 론, 또한 컴퓨터를 통한 계산방법들을 통하여 물질 속에 결함/불순물의 미시적 성질에 대한 폭넓고 심도 있는 이 해가 시도되고 있다. 예를 들면, 투명전도성산화물 (transparent conducting oxide: TCO)에서는 산소부족 과 관계된 결함과 수소불순물으로 대표되는 주요인자들 에 의해서 고전기전도도가 나타난다고 보여졌는데, 이 러한 경우에는 이들의 생성 및 소멸 시키는 방법이 중 요 목적이 된다. 즉 결국 반도체 분야에서는 결함 및 불 순물을 조절하여 p-형 또는 n-형 반도체 제작과 함께 많 은 반도체 소자가 응용되고 있다. 한편, 전하의 수송을 방해하거나 전하의 포획을 하는 결함과 불순물은 반도 체소자를 기반으로 하는 전자소자의 동작에 일반적으로 나쁜 영향을 주기 때문에 결함/불순물 생성의 억제 방법 연구가 폭넓게 연구된다. 게다가, 물질에서의 그들의 형 성은 광학적 기능성에도 주요하게 발현된다. 이들은 빛 을 흡수해서 다양한 전기적 광학적 물성들이 변화하기 도 한다. 즉, 이러한 전도도과 굴절률의 변화는 물질 속 에서 지속적인 광전도도 (persistent photoconductivity) 및 광굴절률 (photorefractivity) 현상들로 발현된다.

결함 및 불순물이 가지는 물성은 전기적 및 화학적 환 경조건들에 의존해서 변화하는 불안정을 가지는 것이 물 질 현상의 이해에 자주 중요한 원인일 때가 많다. 이러 한 불안정성들의 원인으로써 다양한 메커니즘들이 제안 되고 있지만, 여기서는 아래와 같이 경우들에 대한 격자 불안정성 (lattice instability)의 미시적인 원인들에 관한 몇 가지 들을 메커니즘들을 전하와 격자 사이의 상호작 용을 통한 이해의 예를 소개한다. 따라서, 제일원리 전 자구조 계산을 통해서 산화물의 격자 불안정성과 물질 성질들의 관계를 이해하는데 중요한 단서를 주고자 한 다. (I) 제일원리 전자구조 계산을 통해서 (a) 비정질산 화물에서의 전기전도도 불안정성의 원인으로서의 결함 을 규명하고, 또한 (b) 그 불안정성을 해결하기 위한 새 로운 첨가물 및 신물질을 제안하는 방법을 보여준다. (II) 광굴절현상 (빛에 의해서 굴절률이 바뀌는 현상)은 테라 비트 광홀로그램 메모리소자의 원리로 사용된다. 이는 결함과 불순물이 가지는 독특한 성질들을 능동적으로 제 어함으로써 향상된 특성 및 신기능성을 가지는 물질을 제일원리 전자구조 계산을 통해서 구현할 수 있음을 보 여준다.

I. 휘고 투명한 고성능 박막트랜지스터 구현을 위한 빛과 전기장에 의한 불안정성에 대한 이해 및 극복

산화물은 정보통신 및 에너지 분야의 우수한 기반 소 재로서 발광 다이오드, 태양전지, 환경정화, 및 디스플 레이와 같은 다양한 분야들에서 많은 주목을 받고 있다.

특히 디스플레이 분야에서 고화질 디스플레이를 구현하 기 위해서 더욱더 고전하이동성을 가지는 박막트랜지스 터 (TFTs) 소재 물질이 요구 되고 있는 상황이다. 현재 는 그 소재물질은 비정질실리콘 (a-Si)이 사용 되고 있 지만, 그 물질은 저전하이동성(<1 cm²/Vs)과 높은 제작 온도(350℃)때문에 고화질 디스플레이를 구현하는데 어 려움을 겪고 있다. 또한 유기물 TFTs도 후보물질 중에 하나로 연구 되고 있지만, 낮은 제작온도와 휨 (flexibility)과 같은 장점들에도 불구하고 아주 저전하 이동성(0.1 cm²/Vs) 및 소재 물질의 신뢰성 문제들 때문 에 폭넓은 사용은 제한되고 있다. 그래서, 비정질실리콘 을 대체할 새로운 물질을 개발하기 위한 노력이 다양하 게 시도 되고 있다 [1]. 최근 주목할만한 것은 2004년 에 휘는 투명 비정질산화물 반도체 (amorphous oxide semiconductors: AOS)라는 우수한 후보물질이 실험적 으로 성장된 AOS 기반 TFTs는 비정질실리콘 혹은 유 기 TFTs들보다 아주 고전하이동성(10-50 cm²/Vs)을 보 이고, 또한 상온에서 조차 만들어질 수 있어 주목을 받 고 있다 [2]. 그래서 미래에는 이 AOS는 전자북(eBook), IC (integrated circuit), 및 휴대용 컴퓨터등과 같은 다 양한 차세대 혹은 새로운 응용제품들의 구현을 앞당기 는데 기여할 것으로 기대되고 있다.

In₂O₃, Ga₂O₃, 및 ZnO기반으로 만들어진 InGaZnO₄ (IGZO)의 두드러진 특징은 비정질상에서의 무질서와 휨에도 불구하고 결정상과 비견되는 고전하이동성을 유 지 할 수 있다는 것이다. 이는 비정질산화물을 구성하는 양이온들로 주로 이루어진 전도대 (conduction bands: CBs)의 전자구조 특징 때문이다 [3]. 비정질상에서는 결 정상에서는 없는 구조적 무질서 결함들은 형성된다는 것 은 잘 알려져 있다. 그래서 이 무질서 결함은 일반적으 로 결정상과는 다른 전기적 광학적 성질을 보인다, 하지 만 이 a-IGZO는 후전이금속 (post-transition metal)들 의 방향성이 없고 궤도반경이 큰 s-궤도로 주로 이루어 져 있기 때문에 CBs는 무질서에 영향을 거의 받지 않 고, 양이온들 (특히, In)의 s-궤도가 주로 전도에 영향을

특/집/마/당

주고, 또한 Ga은 AOS의 안정성 증가시키고 전하농도 를 감소할 수 있게 하는 역할을 한다고 잘 알려져 있다 [4]. 따라서 AOS물질의 성능은 양이온 성분들을 적절 히 조합함으로써 다양한 기대하는 성질을 조절 할 수 있 음을 알 수 있다. 게다가, AOS-TFT는 낮은 제작온도 및 폭넓은 제작온도 영역, 낮은 구동전압, 다양한 게이 트 절연체 사용, 및 뛰어난 균일성과 같은 추가적인 많 은 장점들을 가지고 있기 때문에 더욱더 촉망 받는 물 질로 간주 되고 있다.

(a) 빛과 전기장 스트레스에 비정질산화물 불안정성의 원인 규명

a-IGZO에서는 빛과 음 전기장을 가해지면 negative bias illumination stress (NBIS) 혹은 illumination stress (IS)이라고 불리는 정공과 관계된 불안정성이 발 현된다는 것이 잘 알려져 있다. 그래서, a-IGZO의 불안 정성의 원인을 파악 하려는 노력이 계속 되어왔다. 다양 한 이론적 실험적 연구들을 통해서 불안정성에 대한 많 은 미시적인 원인들이 제안되고 있다. 그 중에서 오랜 시간 유지되는 불안성의 주요한 원인 하나는 격자 불안 정성 메커니즘으로 설명된다.

그 메커니즘들은 크게 외부와 내부 요인들로 구분된 다. 먼저, 외부 요인들은 들뜬 정공들이 a-IGZO활성 영 역에서 TFTs의 게이트 절연체 내부 혹은 계면에 포획 되거나, 혹은 노출 되어있는 a-IGZO 영역의 표면에 산 소기체와 같은 것이 흡착/탈착에 의해서 일어난다 [5]. 명백히 비정질산화물 기반 TFTs의 불안정성은 TFTs에 서 뿐만 아니라 박막내부에서도 일어난다 [6]. 그 중 하 나는 ZnO에서의 산소결함 (VO)처럼 a-IGZO물질 속의 VO도 전하상태에 따라 다른 결함 에너지준위를 가진다 는 결과 [VO²⁺는 얕은 준위, VO⁰는 깊은 준위]를 기반 으로 현재 AOS 불안정성을 설명하고 있다 [7]. 게다가 무엇보다도 오랜 시간 유지되는 불안정성의 원인은 비 정질상에 존재하는 무질서결함의 격자 불안성 때문이다. 이러한 무질서는 앞에서 말한 것처럼 CBs에서는 영향 을 거의 주지 않지만, 원자가전자대 (VBs)에는 비정질 실리콘처럼 많은 영향을 받는다. 이는 VBs는 주로 방향 성이 있고 국소화된 산소의 2p-궤도로 이루어져 있기 때 문이다. 그 무질서결함의 에너지준위 (valence band tail: VBT)는 결정상에 비해서 VB maximum (VBM)으로 부터 대략 0.4-0.8 eV만큼 폭넓게 밴드갭 안에 형성한 다 [Disorder state: DS]. 이 DS는 산소들 사이의 *ppo** 에 의해서 형성되고, 따라서 빛 및 전기장에 의해서 들 뜬 정공들과 상호작용을 할 수 있게 된다. 결국 국소화 된 DS 무질서결함에 정공이 포획되면 정공과 무질서결 함 사이의 강력한 상호작용에 의해서 산소-산소 결합 (O-O dimerization)이 일어나다 (그림 1(a) 및 1(b)) [8].

이 메카니즘은 양자역학적인 결합(bonding)과 반결합 (antibonding)개념으로부터 쉽게 이해 될 수 있다. 즉, 결합은 두 산소들 사이의 거리가 가까워지게 합을 선호 하고, 반결합은 멀어지는 것을 선호한다. 따라서 정공이 포획되지 않은 DS는 결합과 반결합이 동시에 기여하고 있기 때문에 적정한 거리에서 안정화된다. 하지만, (빛 과 전기장에 의해서 생성된) 두 개의 정공이 포획되면 전자는 결합에만 관여하게 되고, 결국 산소-산소 사이의 거리가 가까워지면서 강력한 pp조 형성된다. 결국 이 러한 강력한 pp조 할합은 그 전자가 채워지지 않은 pp조* 를 CBs로 올라가게 하고, 즉 두 개의 전자를 주고 전자 농도를 증가 시키는 역할을 한다. 따라서 이 산소·산소 결합 구조는 (2+)에서의 DS구조보다 대략 1.0 eV정도



그림 1. (a) 정공에 의한 a-IGZO에서의 격자 물안정성 메커니즘. (b) 구조적 전이에 따른 O-O p-레도의 전자구조

에너지 관점으로 안정하게 된다. 즉, 들뜬 정공은 (02-+O²+2h)+2e → O₂²+2e (e:전자 및 h:정공) 반응이 일 어난다 (O₂²는 과산화물 (peroxide) (PS)) (그릮 1(b)). 불안정성의 지속시간은 회복하는 에너지 장벽에 의존 한다. 현재 PS결함에 의한 불안정성의 에너지 장벽은 정 공 및 전자에 의해서 일어나는 DS와 PS사이의 구조적 인 전이의 장벽이다 (그림 2). 두 구조적 전이들 사이에 에너지장벽(activation energy barrier)들을 각각 a $[DS^2 + \rightarrow PS2 +]$ 와 β [PS0 \rightarrow DS0]로 정의 하면, a는 0-0.26 eV로 매우 작은 에너지 장벽을 가지고 $\beta = 0.97$ eV 로 아주 큰 에너지 장벽으로 계산됐다. 즉 A의 값은 실험적으로 측정된 회복 에너지 장벽과 잘 일치함을 알 수 있다. 이러한 큰 β 에너지 장벽의 원인은 "ppo" 에너 지 준위가 얼마나 CBM으로부터 떨어져 있는가?"가 결 정한다. 결국, 우리는 이 국소회된 DS결함이 단결정상 에서는 존재하지 않는 DS가 정공과 상호작용하여 AOS 의 물질들의 불안정성의 하나의 중요한 원인이다.



그림 2. (a) 무질서결함 (DS), 전이 상태(TS), 및 과산화물 (PS) 원자구조, (b) 구조적 전이에 따른 총에너지 그림 (b) 빛과 전기장 스트레스에 안정적인 비정질산화물 소 재 디자인

(b) 빛과 전기장 스트레스에 안정적인 비정질산화물 소재 디자인

제안된 메커니즘들을 기반으로 AOS 불안정성을 제 거하기 위해서 다양한 방법들이 적용되었다. TFTs의 구 조적인 수정을 하거나 [9], 산소결함 (VO)을 줄이는 노 력들이 첨가물들 (Zr 혹은 Hf [10])을 추가하거나 산소 기체 압력을 조절 하려는 시도가 되었다 [11]. 이상들은 제한적인 향상을 얻었다. 무질서결함을 해결해야만, 이 를 기반으로 불안정의 현격한 향상을 이룰 수 있다. 그 래서 여기에서는 제일원리 전자구조 총에너지 계산 방 법을 통해서 새로운 빛과 전기장 스트레스에 강한 안정 적인 AOS를 디자인을 보여준다 [12].

빛과 전기장 스트레스에 있는 AOS가 불안정성을 겪 지 않으려면 현재 무질서결함 불안정성의 메커니즘을 기 반으로 고려하면 산소·산소 pp ~ 준위상태를 수정함으 로써 산소-산소 결합이 형성되는 것을 막아야 한다. 그 래서 다양한 방법들 중에서 잘 알려진 (강유전체 PbTiO, 속의 Pb, 다강체 BiFeO3 의 Bi, 혹은 p-형 반도체 SnO 의 Sn) 물질들 속에서의 론페어(lone-pair) 궤도의 역할 에 주목한다. 론페어 궤도를 가지는 양이온들은 완전히 채워져 있는 s궤도때문에 VBs와 상호작용을 통해서 주 로 산소 2p-궤도로만 이루어진 물질들과는 다른 성질을 보인다. 그래서 대표적인 론페어 s-궤도를 가진 Bi, Sb, 그리고 Sn등의 양이온들을 고려했고 Sb가 가장 효과적 으로 무질서결함의 성질을 수정할 수 있는 첨가물이었 다. Sb 첨가물은 오랜 시간 지속하는 불안정성의 원인 인 산소-산소 O-O pp = Sb-산소 sp = 기대했던 것 처럼 수정하는 역할을 한다 (그림 3(a)). 이는 Sb 5s-궤 도는 VB 아래쪽에 존재하기 때문에 이는 가장가까이에 있는 산소와 다소 약한 spo결합을 하고, 그래서 AOS 무 질서결함은 Sb의 5s-궤도의 특징을 가지게 된다 (그림 3(b)). 따라서 빛과 전기장에 의한 스트레스에 의해서 들 뜬 정공들을 포획한다면 그 상호작용은 Sb와 산소 사이 에 (근사적으로) 국한되고 산소 산소 결합을 막을 수 있 게 한다. 따라서 이러한 적당한 Sb 첨가가 빛과 전기장

특/집/마/당



그림 4. (a) a-IGZO:Sb에서의 정공에 의한 격자 물안정성의 전 자구조. (b) 구조적 전이에 따른 총에너지 그림

[E_s(eV)=E(PS²⁺)-E(DS²⁺)]. Sb가 In, Ga, 혹은 Zn를 대 체하는 경우들에 대해서 평균적으로 각각 2.84 eV, 2.45 eV, 그리고 2.04 eV로 계산되고 이는 Sb는 PS의 형성 을 에너지 측면에서 명백히 막을 수 있음을 의미한다.

a-IGZO:Sb에서 들뜬 정공들이 무질서결함 Sb-산소 spo*에 포획 될 때 이 정공들은 Sb와 산소 사이에 주로 영향을 주어서 Sb와 산소 사이에서 주로 변화하게 된다. 이러한 Sb근방에 두 개의 정공이 반결합 spo* 준위에 포획되면 결합 spo 준위까지만 전자가 채워지고 따라서 Sb-산소 사이의 거리가 가까워지면서 그 spo은 더욱더 강력하게 형성된다. 결국 그 (2+)-전하상태에서는 Sb-산 소 spo*이 CBs로 올라가고 전자 공급한다. 하지만 여기 서 중요한 점은 그 spo*는 CBs와 잘 섞어있어서 에너 지장벽은 거의 존재하지 않는다 (그림 4(b) 및 4(c)). 이 는 두 Sb 5s-궤도와 산소 2p-궤도의 에너지준위의 차이 가 커서 산소-산소 결합보다는 보다 약한 결합이 이루 어지기 때문이다.

마지막으로, Sb첨가된 a-IGZO가 실제적으로 쉽게 만 들어질 수 있는지를 보기 위해서 a-IGZO:Sb 비정질상 형성에너지를 통해 알아보았다. 이 비정질상 형성에너 지는 아래의 방정식에서처럼 총 원자수가 같은 원자를



그림 3. (a) 정공에 의한 a-IGZO:Sb에서의 격자 물안정성 회 복 메커니즘, (b) Sb의 에너지준위의 3차원 전자구름

에 대한 AOS 안정성의 향상 시킨다. 한편, Bi 론페어 6s-궤도가 Sb (Sb₂O₃)의 5s-궤도보다 에너지 준위가 깊 기 때문에 산소 2p-궤도와의 상호작용이 작기 때문에 에 너지준위 상태 수정이 약하게 이루어질 것이고, 한편 Sn 은 Sn²⁺ (SnO)가 Sn⁴⁺ (SnO₂)보다 준안정상태이기 때 문에 Sn²⁺로 많은 농도를 가지기 어렵다.

빛과 전기장에 의해서 생성된 불안정성의 Sb의 첨가 의 영향을 정량적으로 알아보기 위해서 a-IGZO를 사용 해서 Sb농도와 In, Ga, 혹은 Zn의 자리를 대체하는 다 양한 구성들의 조합을 시험했다 (a-IGZO:Sb). Sb 산화 물은 일반적으로 Sb₂O₃ (Sb³⁺) 혹은 Sb₂O₅ (Sb⁵⁺)로 존 재 할 수 있기에, 우리는 보다 안정한 Sb산화물인 Sb₂O₃ 와 같은 조성비를 구성하도록 원자 구조적 조합을 구성 하였다. 자세히 말하면, In과 Ga의 경우들은 각각 7가 지의 조합으로 일대 일 대체되고 [a-In_{1-x}GaZnO₄:Sb_x 혹 은 a-InGa_{1-x}ZnO₄:Sb_x, x=1/16, 1/8, 1/4, 3/8, 1/2, 3/4, 1] 또한 Zn의 경우는 4가지 조합으로 전하중립성 (charge neutrality)을 유지하도록 Zn의 2/3가 첨가해서 구성된다 [a-InGaZn_{1-3x/2}O₄:Sb_x, x=1/8, 1/4, 1/2, 5/8].

Sb의 첨가가 PS의 형성을 알아보기 위해서 (2+)-전 하상태에서의 DS와 PS의 원자구조에서의 전체에너지 차이를 비교해서 PS의 안정화 에너지 (E_s)를 계산했다

LiNbO₃ 물질은 Li-결함 과 Nb-antisite와 같은 결함 에 의해서 Li이 부족하게 성장한다고 잘 알려져 있다 [17]. 이들은 [Li]/[Nb] 구성비와 antisite에 의한 광흡수 가 연관되어 측정됨에 따라 antisite가 광굴절 현상의 원 인으로써 강력하게 제안 되었다 [18, 19]. 이상의 물리 적 성질을 설명하는 대표적인 모형으로서 전자와 격자 사이의 상호작용을 기반으로 하는 polaron이 성공적으 로 사용되고 있다 [20]. 즉 Nb-antisite가 small polaron 과 bipolaron으로 해석된다. 게다가, 미시적인 Nbantisite에 대해서 small polaron이 명백함이 제일원리 전자구조 총에너지 계산에 의해서 증명 되었다.

전자와 격자 사이의 상호작용에 대해 총에너지 계산 을 통해 연구했다. 먼저, Nb-antisite는 (5+)가의 Nb 원 자가 (1+)가의 Li원자를 대체하기 때문에 (4+)가의 NbLi 를 먼저 연구 했다. NbLi⁴⁺의 전자의 에너지 상태는 거 의 3중축퇴되어 있다 (그림 5(b)). 이 비어 있는 전자 준 위들은 전도대 (CBM)에서 근방에 위치하고 있다. 즉 이 는 NbLi⁴⁺는 얕은 주게 결함임을 말해주고 있다. 전자 하나가 이 빈 결함 전자 준위에 채워질 때 이 결함 (NbLi³⁺)의 전자 및 격자 구조들은 (4+)상태에 비해 조 금씩 변화한다. Small polaron을 의미하게 되는 Nb-Nb 사이의 결합길이는 작아지고, 그 결함 준위도 전도대 아 래로 (4+)의 결함 준위에 비해 깊어 진다 (그림 5(c)) [20]. 더 주목할만한 특징은 두 개의 전자들이 이 결함



그립 5. Nb_{Li}의 전하 상태에 따른 밴드 구조들 [(a):pure, (b):4+, (c):3+, 및 (d):2+].

가지는 결정 상들과 전체에너지 차이로써 정의했다 [*Q* (Sb)=E(Sb)-(a*E(In₂O₃)+b*E(Ga₂O₃)+ c*E(ZnO)+d*E(Sb₂O₃)): a, b, c, 및 d는 슈퍼셀에 대 응되는 각 결정상의 수를 의미한다]. 이상의 a-IGZO:Sb 의 비정질상들은 비정질이기 때문에 결정상보다는 형성 에너지가 높지만, 순수 a-IGZO 형성에너지에 비해서는 거의 대부분 낮게 계산된다. 즉 이는 순수 a-IGZO보다 더욱더 안정한 비정질상을 쉽게 형성함을 알 수가 있다.

II. 광굴절 현상과 격자 불안정성

LiNbO3는 빛에 의해서 굴절률이 변화하는 현상 (광 굴절)이 발현되고, 또한 다른 ABO3형태의 페로브스카 이트 물질에서도 광굴절 현상을 가진다. 역사적으로 이 현상은 1966년에 LiNbO3에서 처음 발견되었는데, 이 현상은 특히 비선형 광소자와 테라 비트 용량의 3차원 광홀로그램 메모리를 구현하기 위해 지금까지 많이 연 구되어 왔다 [13]. 이상의 광굴절 물질들 중에서도 LiNbO₃가 양질의 단결정을 얻을 수 있기 때문에 특히 많이 연구되고 있다. 그러므로, 무엇보다도 중요한 것은 산업적인 응용인 광홀로그램 메모리를 위해서는 광굴절 현상의 지속성 즉 오랜 저장시간을 요구한다. 이를 이해 하기 위해서는 광굴절 현상에서 전자를 주고 받아 부분 적인 전하 분리를 결함 혹은 불순물에 관한 미시적인 성 질의 관점에서 자세히 이해하는 것이 우선되어야 한다. 실험적으로는 지속성이 우수한 메모리를 개발 하는 연 구가 수행되고 있는데, 최근에 가시광선과 근적외선 두 가지 색깔의 빛을 동시에 입사 하는 방법 (two-color method)에 의해서 지속성이 있는 광굴절을 효과적으로 구현 할 수 있음이 주목 받고 있다 [14, 15]. 더구나, 이 중 가시광선에 의해서 근적외선의 광 흡수율이 많이 증 가 함이 발견되었고, 자외선영역의 빛을 입사한 후에는 가시광선과 근적외선 모두의 흡수율이 증가 하기도 한 다고 알려져 있다 [16].

특/집/마/당



 $\bullet Nb_{Li} \bullet Nb_{Nb} \bullet O$

그림 6. Nb_{Li}의 전하 상태에 따른 결함 준위들의 파동 함수 그 림 [(a):4+, (b):3+, 및 (c):2+].

준위에 채워질 때 강력한 CB의 Nb-d 궤도 와 Nbantisite d 궤도의 강력한 혼성결합상태를 이룬다는 것 이다. 이러한 혼성 결합의 전하상태에 따른 것이 그림 6 에 잘 표현되어 있다. 그래서 (2+)-전하 상태에 전자가 채워지면, 두 자들은 강력한 d-d 혼성결합을 통해 격자 구조가 Nb-Nb 결합 길이가 많이 가까워져서 아주 큰 격자변화를 일으킨다(Large-Lattice-Relaxation: LLR). 이들의 Nb 원자의 움직임은 전자 에너지 준위 측면에 서 보면, 이 큰 격자 움직임에 의해 그 에너지 준위들이 많이 변화하게 되는데 차이가 더욱더 Nb_{Li}³⁺ 보다 깊어 지게 된다 (그림 5(d)).

결함 주변의 이온의 큰 이동 (LLR)의 원인을 궤도의 혼성결합의 관점이해 해보자. 그 LLR은 Nb-antisite의 전자를 가진 결함 준위와 Nb의 전도대 (CB)에 있는 d-궤도 사이의 강력한 혼성결합으로 이해 될 수 있다. 이 러한 결합으로 인해 두 Nb 이온들을 서로 잡아 당기게 되고, 따라서 이 결합 준위는 많이 낮아지고, 반결합 준 위는 올라가게 된다. 이런 종류의 에너지 준위의 변화를 보기 위해서 우리는 두 Nb의 부분 에너지 준위의 변화 를 그림 7에 명백하게 표현 하고 있다. 이러한 양자역학 적인 결합이 LLR을 일으키고 결함준위를 아주 많이 안 정화 시킴을 알 수 있다.

총에너지 계산에 의해서 결함의 반응 에너지 즉



그림 7. NbLi의 전하 상태에 따른 부분 준위 밀도의 그림 [(a):4+, (b):2+, 및 (c)=(b)-(a)] 과 (c)의 간략한 모형 그림 [(d)]. 이는 전자와 격자 사이의 상호작용이 d-d 혼성결합임을 보여 준다.

2Nb_{Li}³⁺=Nb_{Li}²⁺+Nb_{Li}⁴⁺가 발열반응을 한다고 계산되었 다 (negative-U center). 즉, 이는 Nb-antisite가 (2+)와 (4+)-전하상태에서 안정하고 (3+)-전하상태에서는 준안 정상태임을 말한다. 이 negative-U는 (2+) 결함 상태의 쿨룽 척력의 에너지가 격자 뒤틀림을 통해서 에너지가 보상되기 때문이다. 이상의 결함의 전하상태에 따른 격 자구조 변화가 이미 잘 알려져 있는 small polaron과 bipolaron의 미세구조를 잘 설명 한다. 즉 (2+)는 bipolaron이고 bound small-polaron은 (3+)-상태로서 이해 될 수 있음을 이상의 결과를 통해 보여 준다.

전하상태에 따른 Nb-antisite 전자구조의 변화는 광굴 절현상의 지속성에 중요한 역할을 한다. 즉 빛을 비추는 영역에서는 결함 에너지 준위는 많이 올라가는데, 이 때 문에 열적 들뜸을 통해서 다시 전자가 채워지는 것을 방 지한다. 또한 어두운 영역에서는 결함 준위는 많이 깊어 진다. 이는 그 전자가 다시 들뜸을 방지해 주는 역할을 한다. 중요한 것은 빛에 의해서 전자가 들뜬 후에도 전 자구조가 변화하지 않고 깊게 남아 있으면 Fermi-level (Ef) 근처에 있는 결함 준위는 쉽게 열적 들뜸에 의해서 다시 전자가 채워진다. 이는 광굴절 현상이 쉽게 회복 됨을 의미하고, 그래서 이러한 준위로부터 지속적인 광 굴절 현상을 구현하기 위해서는 다른 고정방법들이 요

20 (재료마당

구된다. 빛을 비출 때를 고려하면, 빛을 비추는 영역에 서는 Ef가 전자의 이동에 의해서 VB와 가까워지고, 어 두운 영역에서는 전자의 증가로 인해 CB에 가까워진다. 이러한 전하이동은 반도체에서의 pn-junction과 유사하 게 전하 재분포를 통한 두 영역들 사이에 전하의 재이 동을 방지하는 포텐설 즉 공간적인 electric field를 만 들어 낸다. 그러므로 이 전하장이 전자의 회복을 방해하 는 역할을 한다. 또한 negative-U성질에 의해 (3+)-Nb 는 준아정상태이기 때문에 열적들뜸에 대해 쉽게 더 안 정한 (2+)-전하상태로 돌아 갈 수 있다. 그러므로 이 성 질은 지속성에 도움을 줌을 알았다. 추가적으로, 메모리 쓰기 효율의 향상도 또한 negative-U성질에 의해 설명 된다. 두 가지 빛들 중 높은 에너지에 의한 전지는 준안 정 상태로 들뜨고 동시에 비취진 낮은 에너지에 의해 (2+)-전하상태로 회복을 방지하며 효과적으로 다시 들 뜨게 할 수 있다. 즉 이로부터 two-color방법의 효용성 이 잘 설명됨을 알 수가 있다.

제일원리 총에너지 계산을 통해서 LiNbO₃의 결함의 구조, 전자와 격자 사이의 상호 작용, 및 광굴절과의 관 계에 대해서 보여주었다. Nb-antisite가 전하 상태에 따 라서 전자구조의 심각한 변화를 수반하면서 커다란 격 자 뒤틀림을 존재한다. 일반적으로 광굴절 현상의 미세 원인으로 사용되고 있는 small polaron 과 bipolaron 모 형과 잘 일치함을 보여 줄 수 있다.

Ⅲ. 참고문헌

- [1] J. F. Wager, Science 300, 1245 (2003).
- [2] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature (London)* **432**, 488 (2004).
- [3] T. Kamiya, K. Nomura and H. Hosono, J. Disp. Technol. 5, 273 (2009).
- [4] T. Kamiya and H. Hosono, NPG Asia Mater. 2, 15 (2010).
- [5] J.-Y. Kwon, J. S. Jung, K. S. Son, K.-H. Lee, J. S. Park, T. S. Kim, J.-S. Park, R. Choi, J. K. Jeong, B. Koo, and S. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 183503 (2010); S. Yang, D.-H. Cho, M. K.

Ryu, S.-H. K. Park, C.-S. Hwang, J. Jang, and J. K. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 213511 (2010).

- [6] D. H. Lee, K. Kawamura, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, Electrochem. *Solid-State Lett.* 13, H324 (2010).
- [7] B. Ryu, H.-K. Noh, E.-A. Choi, and K. J. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 97, 022108 (2010).
- [8] H.-H. Nahm, Y.-S. Kim, and D. H. Kim, *Phys. Status Solidi B*, 1-5 (2012).
- [9] H. Oh, S.-H. K. Park, C.-S. Hwang, S. Yang, and M. K. Ryu, Appl. Phys. Lett. 99, 022105 (2011);
 S.-H. K. Park, C.-S. Hwang, M. Ryu, S. Yang, C. Byun, J. Shin, J.-I. Lee, K. Lee, M. S. Oh, and S. Im, *Adv. Mater.* 21, 678 (2009).
- [10] B. S. Yang, M. S. Huh, S. Oh, U. S. Lee, Y. J. Kim, M. S. Oh, J. K. Jeong, C. S. Hwang, and H. J. Kim, Appl. Phys. Lett. 98, 122110 (2011); J. C. Park, S. Kim, S. Kim, C. Kim, I. Song, Y. Park, U.-I. Jung, D. H. Kim, and J.-S. Lee, *Adv. Mater.* 22, 5512 (2010).
- [11] K. H. Ji, J.-I. Kim, H. Y. Jung, S. Y. Park, R. Choi, Y. G. Mo, and J. K. Jeong, *Microelectronic Engineering* 88, 1412 (2011).
- [12] H.-H. Nahm and Y.-S. Kim, Appl. Phys. Lett. 102, 152101 (2013).
- [13] P. Gunter and J.-P. Huinard, *Photorefractive Materials and their Applications*, Vol. 61, Springer-Verlag, Berlin (1988).
- [14] Y. S. Bai and R. Kachru, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2944 (1997).
- [15] L. Hesselink, S. S. Orlov, A. Liu, A. Akella, D. Lande, and R. R. *Neurgaonkar*, *Science* 282, 1089 (1998).
- [16] Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, A. Miyamoto, M. Terao, and N. Suda, Appl. Phys. Lett. 77, 2494 (2000); G. Zhang and Y. Tomita, *J. Appl. Phys.* **91**, 4177 (2002).
- [17] D. M. Smyth, Ferroelectrics 50, 419 (1983).
- [18] C. Merschjann, D. Berben, M. Imlau, and M. Wohlecke, *Phys. Rev. Lett.* 96, 186404 (2006).
- [19] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, and O. F. Schirmer, *Phys. Rev. B* 40, 11909 (1989).
- [20] H. H. Nahm and C. H. Park, *Phys. Rev. B* 78, 184108 (2008).