

Cu-based delafossite 의 band structures 분석

이미소
 서울대학교 재료공학부, 서울특별시 관악구 관악로 1, 대한민국
 E-mail: opusg514@snu.ac.kr

본 연구에서는 제 1원리 계산을 기반으로 대표적인 p-type TCO 중 하나인 Cu-based delafossite (CuMO_2 , $M=\text{Al, Ga, In, Sc, Y}$) 의 band structure 및 그에 따른 경향성을 분석하였다. 그 결과, 13족에 속하는 M (Al, Ga, In)은 valence band maximum (VBM)에서 2개의 flat한 line이 나타났고, 3족에 속하는 M (Sc, Y)는 Z point에서도 VBM과 비슷한 값이 나타났다.

INTRODUCTION

투명 전도 산화물(transparent conducting oxide, TCO)은 태양전지, 투명디스플레이, 터치패널 등 미래 핵심 산업기술로 각광 받고 있는 투명 반도체 소자 기술의 상용화에 있어 핵심적인 역할을 할 것으로 기대되는 물질이다. 투명한 반도체 소자를 만들기 위해서는 전극뿐 아니라 pn junction 다이오드와 같은 다양한 반도체소자 설계에 투명 전도 산화물을 사용하여야 하며, 이를 위해서는 이미 많이 개발된 n-type TCO 외에 우수한 p-type TCO가 필요하다. n-type TCO는 많은 물질들에 대한 연구가 활발히 진행되어 In_2O_3 , ZnO , SnO_2 그리고 IGZO(Indium-Gallium-Zinc-Oxide)와 같이 우수한 특성의 n-type TCO가 이미 상용화되고 있는 반면, p-type의 경우에는 Oxygen 2p 오비탈의 중첩이 약해서 hole의 국소화(localization)를 야기하기 때문에 n-type TCO에 비해 물성이 좋지 않다.

지금까지 알려진 p-type TCO의 가장 대표적인 예는 1997년에 발표된 delafossite구조인 CuAlO_2 이다[1]. AMo_2 의 화학식을 가지고 있는 delafossite는 MO_6 로 이루어진 octahedral layer와 O-B-O로 이루어진 dumbbell layer가 번갈아 있는 구조이다(Fig. 1). Delafossite구조에서는 A이온의 d^{10} 오비탈이 Valence Band Maximum (VBM)을 구성하여 오비탈이 더 많이 중첩되므로 hole mobility가 증가하는 특성이 있다.

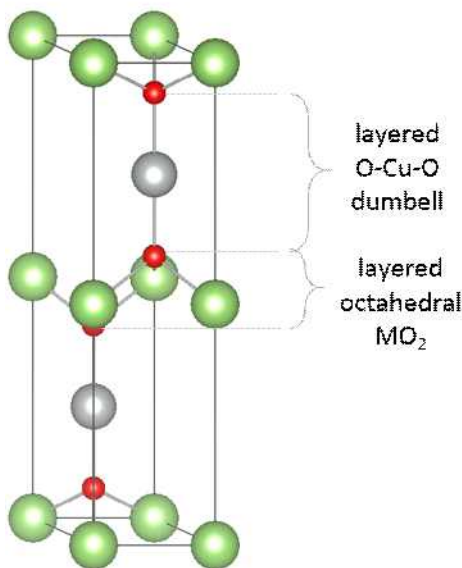


Fig. 1. Delafossite structure (AMo_2).

CuAlO_2 가 발견된 이후 CuGaO_2 , CuInO_2 등 여러 delafossite 구조의 산화물들에 대한 연구가 지속적으로 이루어졌지만, n-type TCO를 능가하는 delafossite는 발견되지 않았다.

본 연구에서는 Cu-base의 delafossite인 CuMO_2 ($M=\text{Al, Ga, In, Sc, Y}$)를 살펴보고, M atom에 따른 band structure의 변화를 분석하였다.

CALCULATION METHODS

본 연구는 EDISON 나노 물리 센터에서 제공되는 SIESTA 코드 기반 밀도범함수이론 계산을 사용하여 전자구조를 계산하였으며 Exchange-Correlation functional은 Perdew-Burke-Ernzerhof GGA (GGA-PBE)[2]를 사용하였다. 또한 추가적으로 VASP code를 이용하였으며 cut off energy는 500 eV로 설정하였다.

Delafossite structure는 M-O의 octahedron layer의 stacking에 따라 rhombohedral과 hexagonal cell이 존재하는데[3] 본 연구에서는 rhombohedral cell을 사용하였으며, 각 compound의 parameter는 다음과 같다.

| | a (Å) | c (Å) | k-point | Ref. |
|------------------|-------|--------|---------|------|
| CuAlO_2 | 2.858 | 16.958 | 5x5x5 | [5] |
| CuGaO_2 | 2.977 | 17.170 | 5x5x5 | [6] |
| CuInO_2 | 3.290 | 17.392 | 4x4x4 | [7] |
| CuScO_2 | 3.216 | 17.089 | 3x3x3 | [8] |
| CuYO_2 | 3.533 | 17.136 | 3x3x3 | [9] |

Table 1. Cu-based delafossite 의 lattice parameter, k-point, references

Cu의 d state를 보다 정확히 기술하기 위해 5eV의 Hubbard U value를 사용하였다. 이는 Cu_2O 의 XPS 실험값과 valence band 특성이 유사하도록 맞춘 값이다. [9-10]

Triclinic primitive cell을 사용하였고, k-point는 convergence test를 거쳐 결정하였다. 각 cell에서 각 원자에 가해지는 압력이 5 kbar 이하, 각 원자에 가해지는 힘이 0.2 eV/Å이하, 총 에너지가 원자당 5 meV 내로 수렴할 때까지 구조를 최적화하였다. GGA 밴드갭은 CBM (Conduction band

minimum) 과 VBM (Valence band maximum) 의 차이로 계산하였으며, CBM 및 VBM에서 hybrid-functional (HSE06) 계산을 수행하여 GGA 밴드갭의 오차를 보완하였다.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig 2의 (a), (b), (c), (d), (e) 는 각 CuMO_2 ($M=\text{Al, Ga, In, Sc, Y}$)의 band structure를 나타내었다. Band gap은 Table 2에 나타내었다.

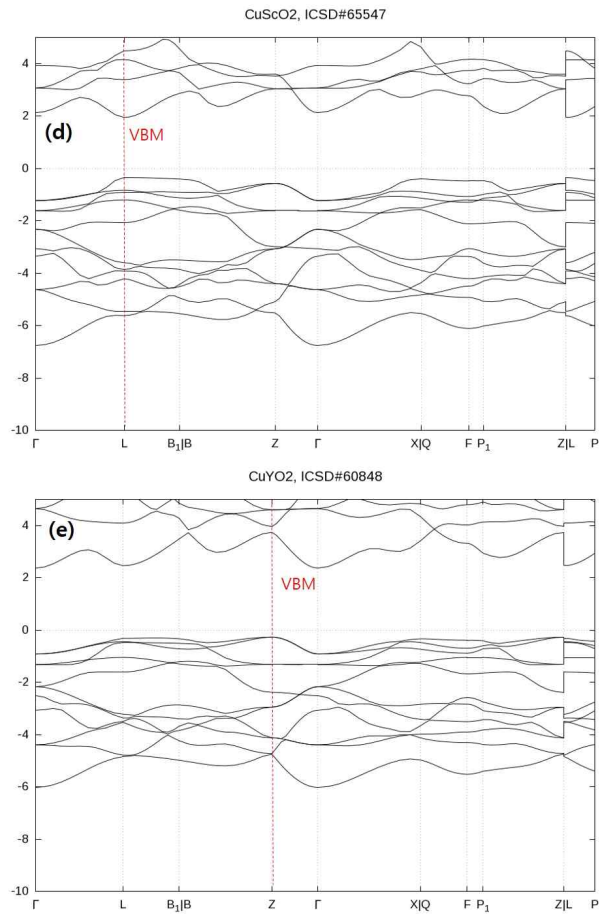
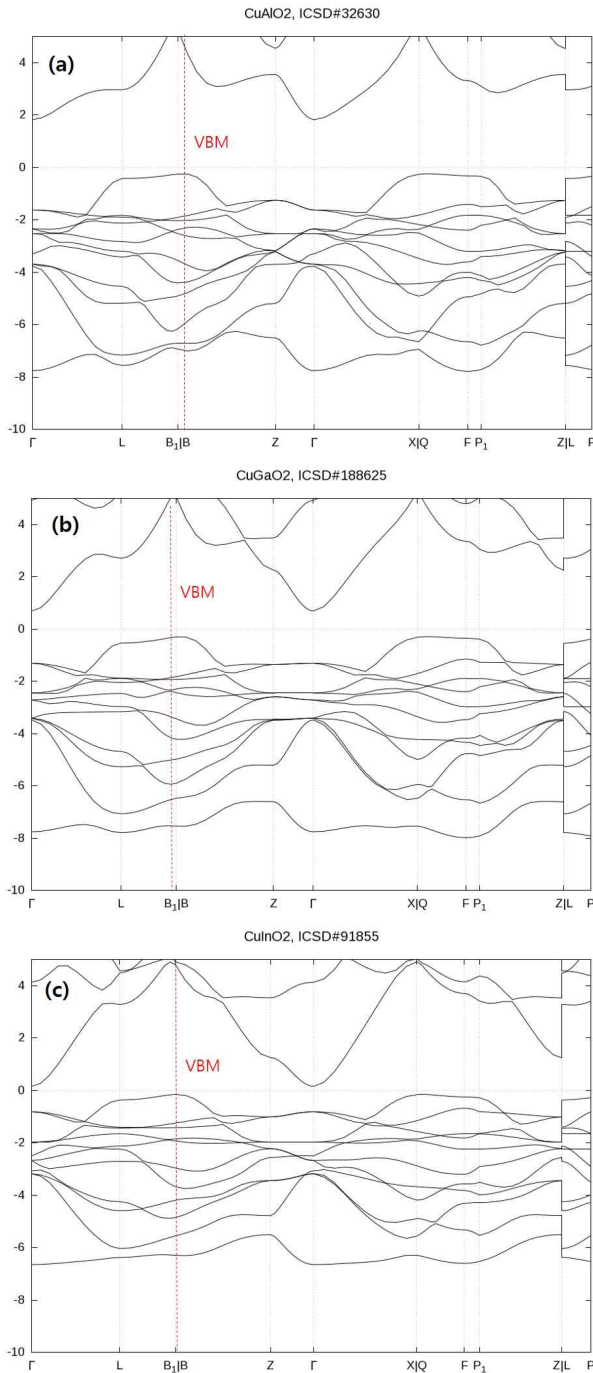


Fig. 2 여러 delafossite 의 band structure (a) CuAlO_2 , (b) CuGaO_2 , (c) CuInO_2 , (d) CuScO_2 , (e) CuYO_2 , 붉은색 점선은 VBM 의 위치를 나타냄.

| | $E_{g,GGA}$ [eV] | $E_{g,HSE@HSE}$ [eV] |
|------------------|------------------|----------------------|
| CuAlO_2 | 2.08 | 3.37 |
| CuGaO_2 | 0.96 | 2.14 |
| CuInO_2 | 0.30 | 1.36 |
| CuScO_2 | 2.30 | 3.68 |
| CuYO_2 | 2.64 | 4.11 |

Table 2. 여러 delafossite 의 GGA 밴드갭과 HSE@GGA 밴드갭

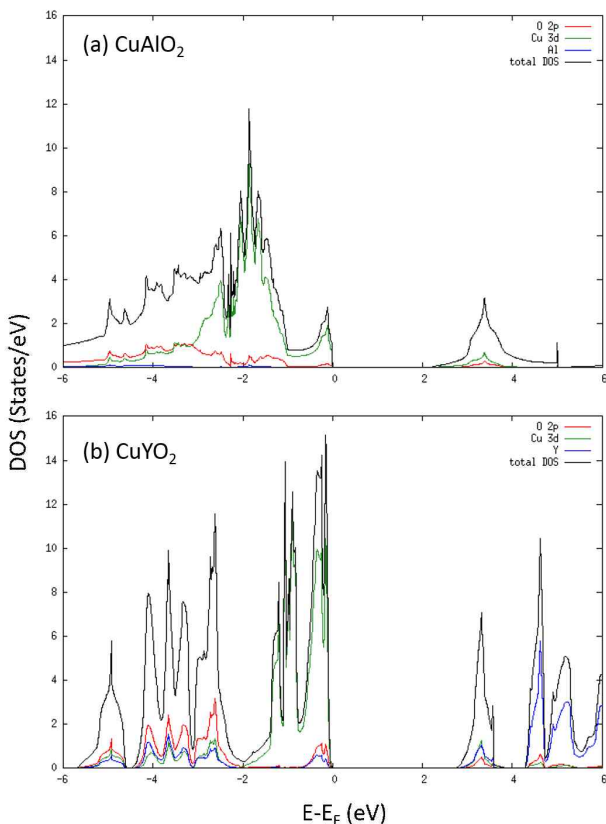


Fig. 3. Density of States (a)CuAlO₂, (b) CuYO₂

Fig 2의 (a), (b), (c)는 13족 원소인 Al, Ga, In이 M자리에 들어가있는 delafossite의 band structure이다. Valence band top에 2개의 평평한 line (L - B, Q - F)이 존재함을 확인할 수 있다. 실제로 VBM은

L - B line에 존재하지만, Q - F line의 maximum 값과 수십 meV 밖에 차이가 나지 않았다.

Fig 2의 (d), (e)는 3족 원소인 Sc과 Y가 M자리에 들어가 있는 delafossite의 band structure이며, (a), (b), (c)와 같이 L - B, Q - F line 에서 flat한 valence band top이 존재한다. 하지만, 13족과 달리 Z point 근처에서 VBM과 근접한 값을 나타내는 부분이 존재한다. Sc와 Y의 orbital이 VBM에서 다른 orbital과 hybridization하고 있음을 의미한다.

Fig. 3은 CuAlO₂와 CuYO₂의 Density of States이다. Fig. 3의 (a)에서 CuAlO₂를 구성하는 O의 p orbital과 Cu의 d orbital이 hybridization하여 VBM을 이루고 있음을 확인할 수 있다. 반면에 Fig 3. (b)에서는 CuYO₂를 구성하는 O의 p orbital과 Cu의 d orbital외에 Y의 orbital이 추가로 hybridization하고 있음을 확인할 수 있다. CuAlO₂에 비해 CuYO₂의 VBM에서 많은 orbital이 hybridization하고 있으므로 oxygen p orbital의 localization이 감소한다.

CONCLUSION

본 연구에서는 DFT를 기반으로 Cu-based

delafossite 구조에 대해 band structure, DOS, hole effective를 계산하고 그 경향성을 분석했다. 13족 원소를 포함하는 CuAlO₂, CuGaO₂, CuInO₂의 valence band는 L - B, Q - F line 에서 flat하며 B point 근처에서 VBM을 포함하였다. 반면에, 3족 원소를 포함하는 CuScO₂, CuYO₂에서는 Z point 부근에서 valence band energy가 증가함을 확인하였고, CuYO₂의 경우 Z point가 VBM이 되었다. 이는 Sc와 Y의 orbital이 13족 원소와는 다르게 valence band top에서 O의 p orbital, Cu의 d orbital과 hybridization을 하기 때문임을 DOS를 통해 확인하였다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (2012M3C1A6035302)

REFERENCES

- [1] H. Kawazoe, et al. Nature, 389, 939 (1997)
- [2] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997)
- [3] Scanlon, David O., et al. The Journal of chemical physics 132.2 (2010): 024707.
- [4] Ishiguro, T., et al. Journal of Solid State Chemistry 41.2 (1982)
- [5] Jlaiel, F., et al. Materials Research Bulletin 48.3 (2013)
- [6] Shimode, Mikio, et al. Materials Transactions, JIM 41.9 (2000)
- [7] Doumerc, Jean-Pierre, et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids 48.1 (1987)
- [8] Köhler, B. U., and M. Jansen. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 543.12 (1986)
- [9] D. O. Scanlon, et al. Phys. Rev. B 79, 035101 (2009)
- [10] D.O. Scanlon, K.G. Godinho, B.J. Morgan, and G.W. Watson. J. Chem. Phys. 132, 024707 (2010)
- [11] Iozzi, M. F., et al. RSC Advances 5.2 (2015)