

AlN 반도체와 Cu의 도핑 농도에 대한 자성

강병섭[†] · 이행기^{*}

[†]충북대학교 자연과학대학 물리학과, ^{*}대구산업정보대학 방사선과

Magnetic Properties of Cu-doped AlN Semiconductor

Byung Sub Kang[†] and Haeng Ki Lee^{*}

[†]BK 21 Program and Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju, 361-763, Korea

^{*}Department of Radiotechnology, Daegu Polytechnic College, Daegu, 706-711, Korea

ABSTRACT

First-principles calculations based on spin density functional theory are performed to study the spin-resolved electronic properties of AlN doped with a Cu concentration of 6.25%-18.75%. The ferromagnetic state is more energetically favorable state than the antiferromagnetic state or the nonmagnetic state. For $Al_{0.9375}Cu_{0.0625}N$, a global magnetic moment of 1.26 m_B per supercell, with a localized magnetic moment of 0.75 m_B per Cu atom is found. The magnetic moment is reduced due to an increase in the number of Cu atoms occupying adjacent cation lattice position. For $Al_{0.8125}Cu_{0.1875}N$, the magnetism of the supercell disappears by the interaction of the neighboring Cu atoms. The nonmagnetic to ferromagnetic phase transition is found to occur at this Cu concentration. The range of concentrations that are spin-polarized should be restricted within very narrow.

Key Words : First-principles, ferromagnetic, phase transition, Cu dopant

1. 서 론

반도체 AlN는 에너지 갭이 6.3 eV으로 매우 크다. 따라서 고전압, 고전력 전자소자에서 절연 게이트로 사용되고 있다. 높은 열전도도와 화학적 안정성을 가지며 가시영역에서 적외선 영역에 걸쳐 높은 투명성(transparency)을 가진다. 최근, AlN 내에 자성 불순물 금속이 저 농도로 도핑된 자성 반도체, Diluted magnetic semiconductors(DMSs)의 자성 특성에 주목하고 있는 연구가 많이 있다[1-4]. Reactive magnetron sputtering 방법 [1,3], molecular beam epitaxy방법[4]으로 Cr이 도핑된 박막 시료 연구에서 실온의 강자성에 대한 연구가 발표되었다. 그러나, 반도체 내에 강자성 금속 스핀 주입의 어려움이 있기 때문에 연구에 극히 어려운 부분이 많이 있다.

Mn이 도핑된 GaN의 경우 Mn 덩어리(cluster) 뿐만 아니라 Ga-Mn 및 Mn-N 의 2차상이 관찰된다[5,6]. 도

핑된 자성 금속의 2차상 형성으로 자성이 저하된다. 그러나, 비자성 금속의 도핑 물질의 경우는 2차상 형성이 강자성의 저하에는 영향이 없다. 최근 이론적인 연구에서 ZnO에 Cu의 도핑이 강자성의 스핀 분극이 일어난다고 보고되었다[7-10]. 또한, Cu가 도핑된 ZnO 반도체가 실온의 강자성을 가진다는 것을 최근 실험을 통하여 확인 되었다[11].

본 연구는 AlN에 비자성 금속 Cu가 6.25%에서 18.75% 도핑 농도에 대한 자성 특성 및 전자적 구조를 연구하였다. 6.25%는 32개 원자로 구성된 거대 단위 세포 내에 1개의 불순물 원자가 존재하는 농도이다. 그러므로, AlN 반도체를 기반으로 한 강자성 특성을 가지는 DMS 소재에 대한 연구로서 불순물 금속의 농도가 증가함에 따라 강자성 특성이 유지되는가에 대한 관심을 둔 연구이다.

2. 계산 방법

밀도 범 함수 이론 하에 제일 원리적인 국소 밀도 근

[†]E-mail : kangsub@cbnu.ac.kr

사법인 full-potential linear muffin-tin orbital(FPLMTO) 계산방법을 사용하였다[12-13]. 계산에 사용된 거대 단위 세포는 32개의 원자가 wurtzite 구조를 가지며, 박막구조의 거대세포는 6원자 층으로 구성되어 있고 각각의 표면에 각각 3진공 층을 두어 서로간의 상호작용이 없도록 하였다. 격자 결정의 퍼텐셜과 전하밀도의 모양 수정은 가하지 않았다. 가전자는 스핀-궤도의 상호 작용을 배제한 준 상대론적(semi-relativistic)으로 취급하였다. 상호교환 퍼텐셜은 Wang 과 Perdew가 제안한[14] 국소 스핀밀도 근사(local spin-density approximation; LSDA)와 Perdew-Burke-Ernzerhof 방법의[15] generalized gradient approximation(GGA)법을 사용하였다.

Cu 원자의 가전자 4s 및 3d를 기저로 하고 파동함수에 대한 잘림 (cut-off) 에너지는 각각 197.2와 417.52 eV이고, Al (혹은 N)의 s와 p 기저함수에 대한 잘림 에너지는 각각 213.52(496.4)와 308.72 eV(723.52 eV)이다. 원자 위치에 따른 전체 전하밀도 정보를 가진 총 에너지 계산에서 퍼텐셜 에너지의 입력과 출력의 차이가 1×10^{-6} (eV) 까지 자체 충족과정을 되풀이 계산하였다. 계산의 수렴정도는 Brillouin 영역의 적분계산에서 k 값에 따라 약간의 차이를 보인다. 계산결과의 신뢰성을 감안하여 대체적으로 양호한 수렴성을 보이는 64 k 벡터 수를 사용하였다. 이것이 계의 총에너지 및 자기모멘트의 수렴성이 거대 세포당 1meV와 원자당 $0.02\mu_B$ 을 보이는 벡터 수이다.

3. 결과 및 토의

3.1. 자기 모멘트

비자성 금속 도핑 원자인 Cu 가 Al 원자와 치환되어 자리잡은 원자 구조는 4개의 최 인접 거리에 4개의 N 원자로 싸여 있는 CuN_4 사면체를 형성하고 있다. 저 농도로 도핑된 Cu원자는 강자성으로 스핀이 편극 된다. 강자성이 반강자성 보다 안정하고 상자성보다 에너지가 낮아 안정하였다. 도핑 농도가 12.5% 증가하여도 도핑 원자는 강자성의 성질을 가진다. Cu 원자당 국소 자기모멘트는 $0.748\mu_B$ 이고, 최인접하는 N의 자기모멘트는 $0.176\mu_B$ 이다. 다른 이론적 연구인GaN 내에 6.25% 농도에서 Cu원자의 자기모멘트는 $0.70\mu_B$ 이다[16].

AlN 내에 2개의 Cu 원자가 있을 때 즉, 농도가 12.5%일 때, c-축 방향의 인접하는 2개의 Cu가 자리할 때 Cu의 자기모멘트가 $0.127\mu_B$ 이고 동일한 평면 내에 인접하는 2개의 Cu 원자가 자리할 때 자기모멘트는 $0.296\mu_B$ 이다. c-축 방향으로 2개가 자리한 경우를 out-plane, 동일한 평면 내에 2개의 원자가 자리한 경우를

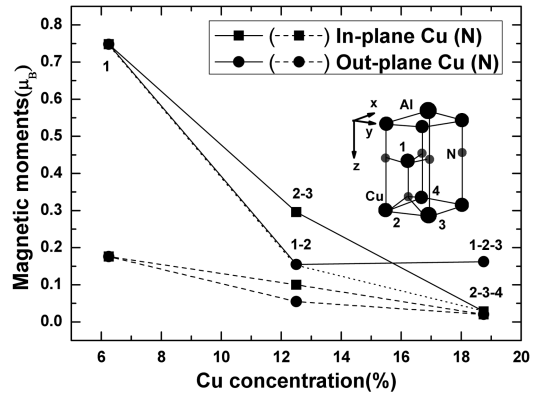


Fig. 1. Magnetic moment (unit: μ_B) for the ferromagnetic state as a function of the Cu concentration.

소위 in-plane 이라 표현한다. 비자성 Cu 원자의 농도가 더 증가된 경우(18.75%) 위의 두 가지 out-plane 및 in-plane의 경우 자기모멘트의 평균값은 각각 $0.162\mu_B$ 와 $0.028\mu_B$ 로 거의 0에 가깝다. 따라서, 도핑 농도가 증가함에 따라 자기모멘트는 낮아지고 0에 가까워진다. 이러한 결과를 그림 1에서 보았다. 그림에 파선은 Cu에 최 인접하는 4개의 N 원자의 평균값을 나타낸다. In-plane의 경우 도핑농도가 12.5%에서 18.75% 증가할 때 자기모멘트는 거의 선형적으로 감소하는 반면 out-plane의 경우는 거의 변화가 없는 특성을 보여주고 있다. 12.5%의 농도의 경우, In-plane과 out-plane의 총에너지 차이는 252.9meV로서 out-plane의 경우가 에너지적으로 더 안정적이다. 농도가 18.75%의 경우, in-plane과 out-plane의 총에너지 차이는 267.2meV로서 in-plane의 경우가 에너지적으로 더 안정적임을 보여주고 있다. 그림에서 에너지적으로 안정한 상태를 점선으로 연결 표시하였다.

계산에 사용된 총 원자가 32개인 원자구조로 Cu 농도가 18.75% 인 경우 3개의 Cu 원자가 Al 원자 3개와 각각 치환된 구조이다. 그림 1의 결과에서 Cu 원자가 AlN 내에서 덩어리짐(clustering)의 성질이 강하다. 계산상의 농도 18.75%는 실제 구조계에서는 농도가 매우 낮다고 보아야 한다. 농도가 증가함에 따라 자성은 거의 없어진다. 즉, 농도가 증가될 때 강자성에서 상자성(비자성)으로 상 변화(phase transition)가 발생할 것이다. 최근의 다른 연구결과II-V 산화물 반도체 ZnO에 6.25% 및 12.5%의 Cu농도에서 강자성을 보이고 있고, Cu의 자기모멘트는 농도에 변함없이 원자당 $1\mu_B$ 을 갖는다[17].

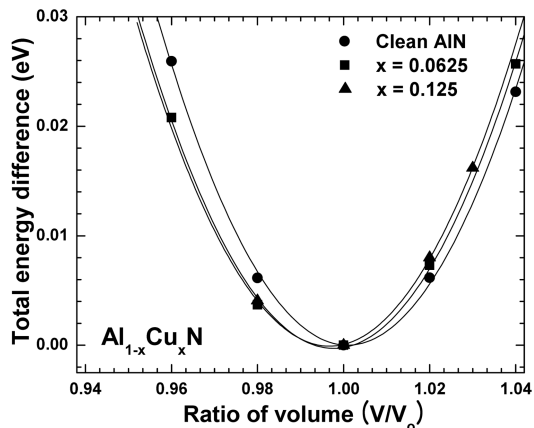


Fig. 2. Total energy difference in the concentration of 6.25% and 12.5% with respect to the reference of clean nonmagnetic AlN as a function of the ratio of unit-cell volume.

3.2. 전자 상태 밀도

수치계산에 사용된 격자상수는 실험값[18]으로 계산을 시작하였다. 기저상태의 격자상수는 $a=3.108\text{\AA}$, $c/a=1.6013$ 으로 최적화 과정을 통하여 그 값을 얻었다. 불순물 원자가 도핑되지 않은 순수 AlN 의 격자 상수에 비하여 농도가 6.25% 와 12.5%의 농도에서 거대 단위세포는 각각 0.3% 와 0.2% 정도 수축되는 결과를 보였다. 이에 대한 결과는 그림 2에서 보였다. 실험값에 대한 단위세포 당 체적, V_0 는 20.895\AA^3 이다. AlN 초 박막(thin film)의 경우는 체적계의 순수 구조에 비하여 약 3.2% 격자 상수가 증가되었다.

도핑된 Cu 원자와 N 원자의 가전자 대의 전자 상태는 머핀틴 구(muffin-tin sphere) 내에 각각 $4s^{0.47}4p^{0.52}3d^{9.05}$ 과 $2s^{1.0}2p^{2.1}$ 이다. 원자들 사이자리 즉 interstitial 영역으로 Cu 원자의 전자가 약 $0.9e$ 이동한다. Cu의 화학적 가전자는 +1에 가깝다 할 수 있을 것이다. Cu 농도가 증가할 때 N-2p의 전하는 거의 변화상태를 보이지 않은 반면 Cu-3d의 전하는 약간 변한다. Cu-3d 와 N-2p 전자들 사이의 척력적인 상호작용을 한다. 따라서 Cu-3d전자의 스핀 편극은 줄어든다. 12.5%의 농도에서 앞 절에서 밝혔듯이 자기모멘트는 순수 AlN 에 비하여 1/3로 감소함을 보인다. 이 값은 in-plane 및 out-plane 의 평균값이다.

그림 3은 농도가 6.25%와 out-plane의 12.5%농도에 대한 전자 상태밀도(density of states; DOS)를 보여주고 있다. 에너지가 낮은 두 상태에 대하여 농도 변화에 대한 전자상태밀도를 비교하였다. 6.25% 농도에서 밴드 갭이 거의 나타나지 않는다. 따라서 반도체 성질은

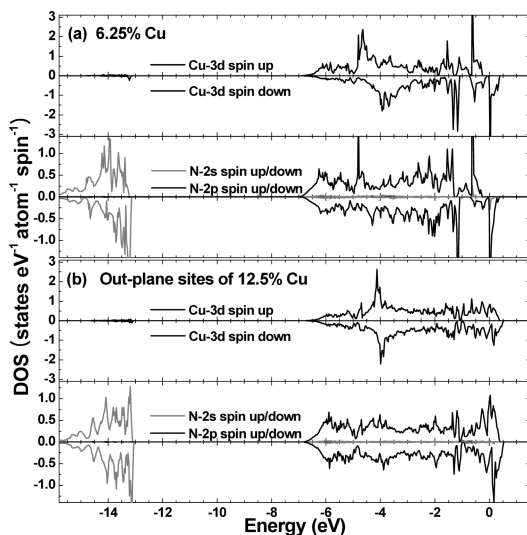


Fig. 3. Projected DOS of Cu-3d and the nearest neighboring N-2p states for Cu concentration of 6.25% (a) and of 12.5% within ‘out-plane’ sites (b). The Fermi level is set to zero.

사라지고 금속의 성질을 나타낸다. 12.5%의 농도에서 Cu에 의한 AlN 의 에너지 밴드는 페르미 준위 위쪽으로 약간 이동되었다. 채워지지 않은 상태의 에너지 밴드의 최고점은 약 0.5eV 에 위치하고 있다.

N 원자의 2s 전자는 -14eV 에서 에너지 상태를 형성하고 있다. 깊은 에너지 준위(deep level)로 결속되어 있기 때문에 Cu-3d 전자와의 상호작용은 주로 2p 전자와의 영향을 주고 받고 있다. 따라서, 저농도 6.25% Cu 에서 Cu-3d와 N-2p 전자와의 상호작용은 매우 강하다. 그러므로, 자성은 Cu-3d와 N-2p전자와의 상호작용에 의한 스핀 편극이 일어난다. Cu에 이웃 하는 N원자는 자신과 같은 방향의 스핀 편극을 유도한다. Cu 주위에 인접하는 또 다른 Cu 원자에 의해(12.5% 혹은 18.75%의 농도) Cu 원자의 스핀 편극은 현저히 감소한다. 결국, 농도증가에 따라 Cu원자의 스핀 편극은 사라지게 될 것이다.

4. 결 론

FPLMTO 제일원리 계산을 통하여 AlN 내 비자성 금속의 도핑원자에 의한 전자적 구조와 자성을 연구하였다. AlN 반도체 내에 비자성원자의 독립적인 존재는 스핀 편극이 일어난다. 가장 가까운 N 원자의 스핀 편극 Cu 원자와 동일한 방향으로 스핀 편극이 유발된다. Cu원자 가까이 2개 혹은 3개로 농도가 증가하면서(계산

에서 농도가 12.5%-18.75% 이지만 실제에서는 DMS 상태로 보아야 한다.) Cu 원자의 스핀 편극은 현저하게 감소한다. 따라서, 농도가 증가함에 따라 강자성의 특성이 사라지는 (비자성) 상전이가 일어난다. 결론적으로, AlN 내에 Cu의 공간 결함 형태(clustering)를 더욱 세밀한 계산 결과가 필요하지만, 매우 낮은 거의 Cu원자가 독립적으로 존재할 때 스핀 편극이 일어난다. Cu도핑원자가 나노크기의 덩어리(nanosized clusters)에서 강자성의 특성이 아주 약해지거나 자성 특성은 사라질 것이다.

감사의 글

본 논문은 충북대학교 자연과학대학 물리학과 BK21 2010년 ‘차세대 소자개발을 위한 인력양성 사업단’의 사업 내용으로 연구가 수행되었다.

참고문헌

1. J. Zhang, X.Z. Li, B. Xu, and D.J. Sellmyer, “The Influence of Nitrogen Growth Pressure on the Ferromagnetism of Cr-Doped AlN Thin Films,” *Applied Physics Letters*, Vol. 86, pp. 212504, 2005.
2. R. Frazier, G. Thaler, M. Overberg, B. Gila, C.R. Abernathy, and S.J. Peraton, “Indication of hysteresis in AlMnN,” *Applied Physics Letters*, Vol.83(9), pp. 1758, 2003.
3. S.G. Yang, A.B. Pakhomov, S.T. Hung and C.Y. Wong, “Room-temperature magnetism in Cr-doped AlN semiconductor films,” *Applied Physics Letters*, Vol. 81(13), pp. 2418, 2002.
4. S.T. Wu, H.X. Liu, L. Gu, R.K. Singh, L. Budd, M. Schilfgarde, M.R. McCartney, D.J. Smith and N. Newman, “Synthesis, characterization, and modeling of high quality ferromagnetic Cr-doped AlN thin films,” *Applied Physics Letters*, Vol. 82(18), pp. 3047, 2003.
5. J. M. Baik, H.W. Jong, J.K. Kim, and J.L. Lee, “Effect of microstructural change on magnetic property of Mn-implanted p-type GaN,” *Applied Physics Letters*, Vol. 82(4), pp. 583, 2003..
6. S. Dhar, O. Brandt, A. Trampert, L. Daeweritz, K.J. Friedland, K.H. Ploog, J. Leller, B. Beschoten, and G. Guntherodt, “Origin of high-temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)N layers grown on 4H-SiC(0001) by reactive molecular-beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, Vol. 82(13), pp. 2077, 2003.
7. M. S. Park and B. I. Min, “Ferromagnetism in ZnO codoped with transition metals: $Zn_{1-x}(FeCo)_xO$ and $Zn_{1-x}(FeCu)_xO$,” *Physical Review B*, Vol. 68, pp. 224436, 2003.
8. C. H. Chien, S. H. Chion, G. Y. Gao, and Y. -D., Yao, “Electronic structure and magnetic moments of 3d transition metal-doped ZnO,” *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 282, pp. 275, 2004.
9. X. Feng, “Electronic structures and ferromagnetism of Cu- and Mn-doped ZnO,” *J. of Physics: Condensed Matter*, Vol. 16, pp. 4251, 2004.
10. L. H. Ye, A. J. Freeman, and B. Delley, “Half-metallic ferromagnetism in Cu-doped ZnO: Density functional calculations,” *Physical Review B*, Vol. 73, pp. 033203, 2006.
11. D. B. Buchholz, R. P. H. Chang, J. H. Song, and J. B. Ketterson, “Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO thin films,” *Applied Physics Letters*, Vol.87(8), pp.082504, 2005.
12. B. S. Kang, W. C. Kim, Y. Y. Shong, and H. J. Kang, “Ab initio study of ZnO- and GaN-based diluted magnetic semiconductors and its magnetic properties,” *J. of Crystal Growth*, Vol. 287, pp. 74, 2006.
13. S. Yu, Savrasov, “Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach,” *Physical Review B*, Vol. 54, pp. 16470, 1996.
14. Yue Wang and John P. Perdew, “Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit,” *Physical Review B*, Vol. 43, pp. 8911, 1991.
15. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Physical Review Letter*, Vol. 77, pp. 3865, 1996.
16. R. Q. Wu, G. W. Peng, L. Liu, and Y. P. Feng, Z. G. Huang, and Q. Y. Wu, “Cu-doped GaN: A dilute magnetic semiconductor from first-principles study”, *Applied Physics Letters*, Vol. 89, pp. 062505, 2006.
17. L. H. Ye, A. J. Freeman, and B. Delley, “Half-metallic ferromagnetism in Cu-doped ZnO: Density functional calculations,” *Physical Review B*, Vol. 73, pp. 033203, 2006.
18. S. H. Wei and A. Zunger, “Valence band splittings and band offsets of AlN, GaN and InN” *Applied Physics Letters*, Vol. 69(18), pp. 2719, 1996.

접수일: 2010년 5월 28일, 1차심사일: 2010년 6월 14일,
2차심사일: 2010년 7월 7일, 게재확정일: 2010년 7월 31일