제1원리 비평형 양자수송 계산의 차세대 나노전자소자 응용

DOI: 10.3938/PhiT.26.038

김한솔·김후성·김용훈

First-Principles Nonequilibrium Quantum Transport Calculations and Their Applications to Next-Generation Nanoelectronic Devices

Han Seul KIM, Hu Sung KIM and Yong-Hoon KIM

As the size of nano-devices becomes smaller, first-principles quantum transport calculations are playing an increasingly important role in modern device research and development effort. In this article, we first summarize the non-equilibrium Green's function (NEGF) formalism based on the density functional theory (DFT) calculation output. The method is applicable to both electron and phonon transport, so we describe both regimes to emphasize the generality of DFT-NEGF. After presenting several application examples of the DFT-NEGF approach, we close the article by discussing the limitations of DFT-NEGF and future prospects in the first-principles non-equilibrium quantum transport simulations.

들어가는 글

지난 수십 년간 이어져 온 전자소자의 소형화 추세는 대중

에게도 잘 알려진 ‘무어의 법칙(Moore’s law)’으로 잘 대변된다. 이 법칙은 인텔의 공동 창업자인 고든 무어(Gordon Moore)가 1965년 ‘일렉트로닉스’지에서 주장하였던 것으로, “매 18개월마다 칩에 집적할 수 있는 트랜지스터의 수가 2배씩 증가한다”는 주장을 담고 있다(이후 집적회로의 성능이 ‘24개월마다 2배로 증가한다’로 조금 수정되었다). 반도체 집적도의 증가 측면에서 2016년 14 nm 수준에 다다른 직접회로 공정은 소자의 고성능화와 사물 인터넷 등의 구현을 위해 10 nm, 7 nm 등의 추가적인 초고도 미세화가 요구되고 있다. 그러나 한정된 면적에 보다 많은 트랜지스터를 넣는 것은 이미 물리적인 한계에 도달하여 현재는 수직 적층 등의 기술까지 적용되고 있어, 실질적으로 50년간 반도체 산업의 로드맵으로 작동하였던 무어의 법칙은 공식적으로 용도 폐기된 상태이다.^[1] 이러한 문제를 극복하면서 4차 산업혁명 등에서 요구되는 소자의 소형화 및 다기능화 등을 이루기 위해서는, 기존과는 차별화된 다양한 나노 전자 소자의 연구가 필요하다. 이때 주목할 점은 현재 반도체 소자의 주 재료인 실리콘이 아닌 다른 소재를 도입하려고 할 때 기존에 경험적으로 축적된 소자 설계 방법을 적용하기 어려워 기존 방식의 혁신이 필요하다는 점이다. 실리콘 대체 소재의 도입과 더불어 자연스럽게 대두되고 있는 분자 소자, 단전자 소자, 양자 계산, 스핀 소자 등의 차세대 소자의 개발에 있어서도 기존의 패러다임을 넘어서는 접근이 필요함은 분명하다.

이렇게 나노 스케일에서 새로운 소재와 소자의 설계 및 최적화가 필요한 상황에서, 전자 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT)으로 대표되는 제1원리 계산이 매우 중요한 역할을 할 것으로 기대된다. 기존의 덩어리(bulk) 스케일의 반도체 소자의 경우, 유효질량(effective mass)이나 밀접결합(tight binding) 근사를 적용할 수 있었으나 나노미터 스케일의 차세대 반도체 소자의 시뮬레이션에는 특히 표면 및 계면의 역할이 중요해져 기존 덩어리 기반의 기술에는 한계가 있다. 이러한 관점에서 DFT는 정확하고 효율적으로 나노 스케일, 특히 표면

저자약력

김한솔 박사는 2017년 김용훈 교수 그룹에서 새로운 제1원리 비평형 전자구조 계산 방법론의 구현을 주제로 박사 학위를 받았으며 2017년 10월부터 한국과학기술정보연구원 선임 연구원으로 재직 중이다.

(hanseulkim0@kisti.re.kr)

김후성 학생은 현재 김용훈 교수 그룹에서 포논 양자수송 방법론 및 제1원리 계산 자동화 도구 개발을 주제로 박사과정 연구를 수행하고 있다.

(husungkim@kaist.ac.kr)

김용훈 교수는 2000년 일리노이 주립대학교(University of Illinois at Urbana-Champaign) 물리학과에서 저차원계 기술을 위한 전자범함도함수론 개발로 박사학위를 받은 후 독일 뮌헨공대와 미국 캘리포니아 공대 박사후 연구원 및 고등과학원 계산학부와 서울시립대 신소재공학과 조교수를 거쳐, 2010년부터 KAIST EEWS대학원에서 비평형 제1원리 계산 방법론 개발 및 나노전자/에너지 소자 연구를 수행 중이다.(y.h.kim@kaist.ac.kr)

REFERENCES

[1] M. M. Waldrop, Nature 530, 144 (2016).

및 계면 시스템의 원자 및 전자 구조를 도출해 줄 수 있는 도구이다. 그러나 이때 DFT 계산만으로는 전자의 나노 스케일 수송 특성을 기술하기에 충분치 않다는 점에 주목해야 한다. 그 근본적인 이유는 DFT가 평형(equilibrium) 상태의 닫힌 계(closed system)에만 유효한 데 반해, 수송 현상은 원칙적으로 비평형(non-equilibrium) 상태에 놓인 열린 계(open system)에서 발생하는 현상이기 때문이다(전자가 양 전극에서 끊임없이 주입/유출됨). 그러므로 양자 전하 수송 현상을 기술하기 위해서는 DFT에서 한 단계 더 나아가 열린 계에서 비평형 상태의 전자구조를 제1원리적으로 기술하는 것이 필요하다.

이 글에서는, 현재 비평형 전자구조 및 양자 전자 수송 제1원리 계산을 위해 가장 광범위하게 사용되고 있는 비평형 그린 함수(non-equilibrium Green's function, NEGF) 이론을 소개한다. 구체적으로는 DFT-NEGF를 활용한 전자 전달 이론에 대해 먼저 살펴본 후, DFT-NEGF가 열전달에 적용되는 경우와 이의 열전소자 연구 응용에 적용하는 경우를 소개한다. 특히 본 연구진이 수행했던 연구들을 중심으로 DFT-NEGF 방법론을 적용한 다양한 응용 연구들의 예를 살펴보고, 이 방법론의 한계 및 전망에 대해서도 본 연구진의 의견을 제시할 것이다.

기반 이론

1. DFT-NEGF 이론 요약

현재 제1원리 전자구조계산의 기반은 DFT가 제공하고 있다. Hohenberg-Kohn 정리에 따르면, 전자밀도를 가지고 총 에너지(total energy)를 최소화 시키면 변분법칙(variational principle)에 의해 바닥상태(ground state)의 전자구조를 정확하게 구할 수 있다. 실질적으로 DFT를 적용하기 위해서는, 다전자 슈뢰딩거(Schrödinger) 방정식을 그대로 푸는 대신 콘(Kohn)과 샴(Sham)의 제안에 따라 이를 유효 단전자(effective single electron) 문제로 치환하고 이에 따라 도출되는 콘-샴 방정식을 풀게 된다.^[2]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

이때 해밀토니안 H 을 구성하는 $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2$, $V_{ext}(\mathbf{r})$, $V_H(\mathbf{r})$, $V_{xc}(\mathbf{r})$ 은 각각 운동에너지, 외부에너지, 하트리 에너지, 교환-상관 에너지 항에 해당한다. 이러한 방식으로, DFT 방법론은 닫힌 경계 조건(closed boundary condition) 또는 주기 경계 조건(periodic boundary condition)에 따라 전산모사를 수행함

Fig. 1. The comparison between DFT (left) and NEGF (right). The former and latter are targeted toward equilibrium systems within closed or periodic boundary condition and non-equilibrium systems within open boundary condition, respectively. See text for details.

으로써 소재의 바닥상태 전자구조를 매우 정확하게 얻어내고, 이를 활용하면 0차원(원자, 분자, 클러스터 등), 1차원(나노선, 나노튜브 등), 2차원(표면, 평판 등) 나노소재의 다양한 특성을 기술할 수 있다. 그러나 이러한 경계 조건의 관점에서 보면 알 수 있듯이 DFT 이론은 열린 경계 조건 문제인 비평형 수송현상 등은 다룰 수 없다(그림 1).

양자 전하 수송을 기술하기 위해서 개발된 이론에는 몇 가지가 있는데, 그중 가장 많이 사용되는 방법이 바로 NEGF 이론이다. 이 방법은 본래 중시계 물리 분야에서 개발된 방법이나, DFT 계산 이론 및 소프트웨어와 결합하여(DFT-NEGF) 제1원리 양자 전하 수송 계산에 광범위하게 쓰이고 있다. 최근에는 DFT-NEGF 방법론을 탑재한 공개 및 상용 소프트웨어들이 다수 개발되어 제1원리 양자 전하 수송 계산이 더욱 많이 수행되고 있는 상황이다.

위에서 강조하였듯이 닫힌 경계 조건이나 주기 경계 조건의 평형 상태에 적용되는 DFT 이론과는 달리, DFT-NEGF 방법론은 열린 경계 조건의 비평형 상태를 기술한다는 점이 핵심적인 특징이다(그림 1). 구체적으로는 전자가 흘러가는 채널이 전자를 무한히 공급하거나 받을 수 있는(electron reservoir) 전극 1/2와 연결되어 있고 다시 이 전극은 비평형 상태를 유지시키는 외부의 전원과 회로로 연결되어 있는 상황을 가정한다. 독자의 이해를 위해서 좀 더 체계적으로 설명하면 양자 수송 특성 계산을 위해서는 (1) 열린 경계 조건 및 (2) 비평형 상태의 전자구조를 제1원리적으로 기술하는 것이 필요하다.

(1) 먼저 열린 경계 조건, 즉 전극 1/2로 무한대로부터 들어

REFERENCES

- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

오거나 또는 무한대로 나가는 전자의 흐름은, 전극이 고체라는, 즉 단위격자(unit cell)가 무한히 반복된다는 특성을 수학적으로 활용하여 표면그린함수(surface Green function) $g_{s,1/2}$ 를 도출하고, 전극 1/2와의 상호작용을 기술하는 $\tau_{1/2}$ 항을 별도로 구해 자체 에너지(self energy) $\Sigma_{1/2} = \tau_{1/2} g_{s,1/2} \tau_{1/2}^\dagger$ 항을 구축함으로써 제1원리적으로 기술할 수 있다. 열린 경계 조건을 구현하는 이 과정에서 특히 강조할 점은 접합(junction)을 모델링하기 위한 전극 1 및 전극 2를 일부 포함하는 채널 모델 이외에도 $g_{s,1/2}$ 를 계산하기 위해 전극 1 및 전극 2에 해당하는 덩어리 계에 대한 DFT 계산까지 독립적인 세 개의 DFT 계산이 필요하다는 것이다. $\Sigma_{1/2}$ 가 준비되면, 각 에너지 E 에 대해 늦어진 그린 함수(retarded Green function)

$$G(E) = (ES - H + \Sigma_1 + \Sigma_2)^{-1} \quad (2)$$

를 계산할 수 있다. 여기에서 S 와 H 는 각각 겹침 행렬(overlap matrix)과 해밀토니안 행렬(Hamiltonian matrix)이다. 물리적으로 자체 에너지는 전극과의 결합에 의해 유도되는 채널 에너지의 이동(shift) 및 넓힘(broadening)에 대한 정보를 포함하고 있고, 늦어진 그린 함수는 스펙트럼 함수(spectral function), $A = i(G - G^\dagger)$, 즉 상태밀도(density of states) 정보를 포함하고 있음을 주목하자. 한편 위의 이론은 인가전압이 0일 때, 즉, 평형 상태에도 전개될 수 있는 만큼 NEGF와 구분하기 위해 행렬그린함수론(matrix Green function, MGF)이라고 명명하겠다. 본 연구그룹은 MGF 방법론 구현을 2002년부터 선도적으로 수행하여 세계 최초로 무한대 두께의 나노 채널을 기술할 수 있는 MGF 방법론을 개발하고 초분자^[3] 및 자기조립단분자막^[4] 소자 작동 원리 규명에 적용한 바 있다.

(2) 외부 인가 전압 $\mu_1 - \mu_2 = eV$ 이 걸리는 조건 하에서 접합 계의 전자구조를 계산하기 위해서 NEGF 이론에서는 위 MGF 이론에서 언급한 늦어진 그린 함수 이외에 전자 밀도함수(density matrix) 정보를 포함한 더 적은 그린 함수(lesser Green function) 또는 전자 상관 함수(electron correlation function)를 켈디쉬-카다노프-베이(Keldysh-Kadanoff-Baym) 공식

$$G^n = G \Sigma^n G^+ \approx G[\Gamma_1 f_1 + \Gamma_2 f_1] G^+ \quad (3)$$

에 따라 구하게 된다.^[5] Σ^n 는 산란함수(scattering function)이고, 에너지 넓힘 행렬(broadening matrix) $\Gamma_{1/2}$ 는 자체에너지의 반에르미트(anti-Hermitian) 항, $\Gamma_{1/2} = i(\Sigma_{1/2} - \Sigma_{1/2}^\dagger)$, 으로 정의되며, $f_{1/2}$ 는 전극 1/2의 페르미-디랙 분포(Fermi-Dirac distribution)이다.

비평형 상태의 전자구조, 즉, G 와 G^n 이 구해지면, 채널/전극 계면을 통해 흐르는 NEGF론의 종단 전류(terminal current)는 식 (3)을 적용하여 란다우어 식(Landauer formula)^[5]

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \{ \text{Tr}[\Gamma_{1/2} A] f_{1/2} - \text{Tr}[\Gamma_{1/2} G^n] \} \\ \approx \frac{2e}{h} \int_{\mu_2}^{\mu_1} dE [T(E; V) [f(E - \mu_1) - f(E - \mu_2)]] \quad (4)$$

으로 적힌다. 여기에서 $\mu_{1/2}$ 은 전극 1/2의 화학 포텐셜이며, 란다우어 투과 함수(transmission function)는

$$T(E; V) = \text{Tr}[\Gamma_1(E; V) G(E; V) \Gamma_2(E; V) G^\dagger(E; V)] \quad (5)$$

로 구해진다.

2. NEGF 이론의 확장성: 포논수송에의 예

한편, 란다우어 공식은 전자뿐만 아니라 아래 식과 같이 양자 열전도를 기술하기 위해서도 사용될 수 있다.

$$J(T) = \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \hbar \omega T(\omega; \Delta T) [f_{BE,1}(T_1, \omega) - f_{BE,2}(T_2, \omega)]. \quad (6)$$

여기서 ω 는 포논의 진동수이고 $T_{1/2}$ 는 전극 1/2의 온도를 나타낸다. 페르미온인 전자가 페르미-디랙 분포를 따르는데 반해 보존인 포논은 보스-아인슈타인(Bose-Einstein) 분포 f_{BE} 를 따른다. 전자의 경우, $T(E; V)$ 의 의미가 전극 1/2에 인가된 특정 전압 V 하에서 인가 전압 창(bias window) 내 에너지 E 의 전자 투과도라면, 포논의 경우에 $T(\omega; \Delta T)$ 의 의미는 전극 1/2에 온도차 ΔT 가 인가되었을 때 온도차 ΔT 내의 진동수 ω 를 갖는 포논의 투과도이다. 전자의 경우와 매우 유사하게 포논의 늦어진 그린함수는

$$G(\omega) = (\omega^2 I - D - \Sigma_1 - \Sigma_2)^{-1} \quad (7)$$

로 투과함수는

$$T(\omega) = \text{Tr}[\Gamma_1(\omega) G(\omega) \Gamma_2(\omega) G^\dagger(\omega)] \quad (8)$$

REFERENCES

- [3] Y.-H. Kim, S. S. Jang, Y. H. Jang and W. A. Goddard III, Phys. Rev. Lett. **94**, 156801 (2005).
- [4] Y.-H. Kim, J. Tahir-Kheli, P. A. Schultz and W. A. Goddard III, Phys. Rev. B **73**, 235419 (2006).
- [5] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005).

로 표현된다. 여기서 D 는 동적행렬(dynamical matrix)로서 전자의 H 에 상응하며, I 는 단위행렬을 나타낸다.

하나의 나노 접합 계에 대해 전기전도와 열전도 특성을 동시에 도출한다면, 에너지 소자 구현 관점에서 많은 주목을 받고 있는 열전효과를 제1원리적으로 기술할 수 있게 된다. 열전효과는 온도 차이에 따라 전류가 유도되는 현상으로, 단위 온도차 (ΔT)에서 유도되는 전압(ΔV)을 나타내는 지백(Seebeck) 계수

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (9)$$

로 특징된다. 열전소자의 효율성을 나타내는 지표(figure of merit)로

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} \quad (10)$$

를 정의할 수 있는데, 여기서 T 는 저온부와 고온부의 평균온도, 즉 $T = (T_{low} + T_{high})/2$ 이며, σ 는 전자전도도, κ 는 열전도도를 나타낸다. 제1원리 기반 NEGF 방법론으로 $T(E)$ 와 $T(\omega)$ 를 도출했다면, ZT 를

$$ZT = ZT_{el.} \frac{\kappa_{el.}}{\kappa_{el.} + \kappa_{ph.}} \quad (11)$$

와 같이 계산할 수 있다. 여기서 $ZT_{el.}$ 은 효율성 지표 중 전자에 기인한 항을 나타내며 $T(E)$ 에 의존한다. $\kappa_{el.}$ 은 전자가 기여하는 열전도도로서 역시 $T(E)$ 에 의존한다. $\kappa_{ph.}$ 은 포논으로 기술되는 격자진동(lattice vibrations)이 열전도도에 기여하는 양으로서 $T(\omega)$ 에 의존한다.

DFT-NEGF의 적용 예

1. 단분자 전자 소자

앞서 기술하였던 DFT-NEGF 방법을 활용하면, 다양한 나노 전자소자에 대한 제1원리 연구를 수행할 수 있게 된다. 이에 본 연구진이 수행해 왔던 연구와 관련 연구분야의 동향을 토대로 DFT-NEGF 방법의 응용을 소개해 보고자 한다.

DFT-NEGF 방법의 개발과 함께 가장 많이 탐구되었던 연구 분야는 분자 수준의 나노소자이다. 특히 그림 2에서 보인 것과 같은 단분자 전자 소자는 소자 축소화의 궁극적 한계를 나타낸다는 면에서 중요성도 크지만 지난 십수 년간 실험 데이터가 많이 축적됐다는 면에서 이론 및 시뮬레이션 방법론 개발의 좋은 벤치마크가 된다. 실험적으로 주사터널현미경이나 기계적으로 조절되는 분리접합 방법을 활용해 금속-단분자-금속

Fig. 2. (a) Schematics of single-molecular electronic device experiment and structure. (b) We have recently shown that the strain-dependent conductance modulation behavior strongly depends on the atomic configurations of molecule-electrode contacts.^[6]

구조를 형성하고 동시에 기기의 당김에 따른 전자 및 열전도도를 측정하여 구조-전도도 특성을 규명하는 것이 이 분야의 중요한 연구 목표이다.

그러나 원칙적으로는 매우 단순한 접합 구조임에도 불구하고 단분자 소자 실험에서 몇 가지 난관이 있는데, 대표적으로는 단분자 접합이 형성될 때마다 단분자-전극 구조배열(conformation)이 균일하지 않고 따라서 단분자 접합의 전기 전도도 측정값이 일정하지 않다는 어려움이 있다. 구체적으로는 기존 덩어리 규모의 소자와는 다르게 수 나노미터 미만의 분자 길이 때문에 단분자 자체만이 아니라 분자-전극 접촉 부위까지 분자 소자의 전도도에 큰 영향을 주고, 따라서 실험적으로는 전도도 데이터의 분포를 통계처리하여 단분자 전도도를 측정한다. 이 과정을 거치고 나서도 보통 하나 이상의 전도도 봉우리 값들(conductance peak values)이 나오는데, 각 봉우리 값이 자연적으로 선호되는 특정한 원자배열과 대응되는 것으로 해석되어 왔으나 그 명확한 특성은 10여 년이 지난 아직까지도 밝혀지지 않고 있었다. 본 연구진은 최근 통계적으로 처리된 전도도 값 자체보다는 인장에 따른 전도도 변화가 전극-분자 접점의 원자구조에 대한 더욱 명확한 정보를 준다는 것을 밝혀 이 분야 연구의 새로운 가이드라인을 제시한 바 있다.^[6]

2. 탄소 나노 소자

양자 수송 연구에 있어 다양한 “분자” 중에서 지난 이십여

REFERENCES

- [6] Y.-H. Kim, H. S. Kim, J. Lee, M. Tsutsui and T. Kawai, J. Am. Chem. Soc. **139**, 8286 (2017).

Fig. 3. (a) CNT tip models where the dangling bonds are exposed (open) or passivated by hydrogen atoms (H-end) (upper panel), and modulations of contact resistance with respect to channel length for the two contact models (lower panel).^[7] (b) Introducing topological defects that preserve the sp^2 connectivity at the metal-CNT interface can enhance charge injection efficiency.^[8] (c) The carbon nanobud formation on CNT caps is an energetically favorable process, and can allow additional control of charge injection properties.^[9]

년간 가장 많은 주목을 받은 물질은 탄소나노튜브와 그래핀으로 대표되는 탄소나노재료일 것이다. 일례로, 탄소나노튜브를 차세대 전계효과트랜지스터에 활용하는 연구들이 그간 활발히 수행되어 왔다. 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 그 자체로 나노수준의 선풍을 가지며, 우수한 전기적 특성을 가진 것은 물론, 원자 수준에서 반도체 특성의 조절이 용이하다는 특성을 지닌다. 이러한 CNT의 특성에도 불구하고 실제 소자로서의 구현에 난관이 있었던 것은, 금속-CNT 접합의 특성 및 이를 활용한 계면 제어에 대한 이해가 부족하기 때문이다. CNT 트랜지스터의 동작은 금속과의 계면에서 나타나는 쇼트키 장벽(Schottky barrier)의 특성에 의해 크게 좌우된다. 이것은 CNT의 직경, 금속전극의 종류, 계면의 원자구조 등 여러 가지 요소에 의해 복합적으로 결정되는데,^[7-10] 실험으로는 각 요소의 영향을 분리하여 탐색하기가 어려울 뿐더러 이론 간, 실험 간, 이론과 실험 간의 간극 또한 존재한다.^[11] 이러한 접촉 저항의 문제는 CNT에만 국한된 것이 아니라 근래에는 그래핀 및 전이금속이칼코겐(transition metal dichalcogenide, TMDC) 등 다른 2차원 물질을 금속과 접합시킬 때에도 발생하는 중요한 문제로 떠올랐다.

본 연구진은 분자소자에서 언급한 나노소자의 전극 접합의 특성 규명이라는 관점에서 금속전극-탄소나노재료 전극 접합에서의 접촉 저항 및 전하 주입 문제에 대해 DFT-NEGF 방법론을 적용하여 심도 있는 연구를 꾸준히 진행해 왔다. 우선, 밴드

갭, 일함수 값 등에 영향을 주는 CNT의 키랄성(chirality), 직경^[10] 등이 결정된 후에는 금속전극과 CNT 채널 간의 화학결합의 차이가 서로 다른 전하주입 특성을 나타내는 요인이 되는 것을 확인하였다.^[7] 예를 들면 그림 3(a)에서 볼 수 있듯이 비공유전자쌍이 노출된 상태의 탄소나노튜브와 수소로 인해 안정화된 상태의 탄소나노튜브의 전하주입 특성에 차이가 있는 것을 보였다. 화학결합은 탄소나노튜브와 그래핀의 국지화된 상태들(localized states)과 금속의 혼성화 정도를 바꿈으로써, 에너지 갭 영역에서의 전하주입 특성에 기여하게 된다. 특히 이러한 계면 특성에 따라 금속 전극과 탄소나노튜브 자체 특성이 지배적인 영향을 주는 물리적인 영역 사이의 전이 양상, 즉 쇼트키 장벽의 높이와 길이가 접합 원자구조에 따라 달라지게 됨을 보여 기존의 이론 계산 간 또는 이론과 실험 간 결론들이 불일치하는 이유를 규명하였다. 또한 단순히 화학결합을 증진시키는 것이 아니라 계면에 위상결합(그림 3(b))을 도입함으로써 금속-

REFERENCES

- [7] Y.-H. Kim and H. S. Kim, Appl. Phys. Lett. **100**, 213113 (2012).
- [8] H. S. Kim, G. I. Lee, H. S. Kim, J. K. Kang and Y.-H. Kim, MRS Commun. **2**, 91 (2012).
- [9] J. I. Choi, H. S. Kim, H. S. Kim, G. I. Lee, J. K. Kang and Y.-H. Kim, Nanoscale **8**, 2343 (2016).
- [10] Y.-H. Kim and Y. M. Byun, J. Korean Phys. Soc. **55**, 299 (2009).
- [11] J. Svensson and E. E. B. Campbell, J. Appl. Phys. **110**, 111101 (2011).

Fig. 4. (a) Heteroatom doping of graphene is an important modification for graphene-based applications. (b) We extensively studied the idea of codoping with two distinct atomic species.^[12-14] (c) Forming all-carbon junctions, *e.g.* lateral graphene-graphene nano-ribbon-graphene junctions could be an effective method to establish reliable contacts.^[13]

계면영역-채널영역에 이르는 sp^2 연결성을 확보하게 되면 보다 향상된 접촉을 만들 수 있음을 밝혔다.^[8] 탄소나노재료의 특성 상 이 개념은 여러 방향으로 확장이 가능한데, 예를 들어 sp^2 결합으로 이루어진 탄소나노썩(carbon nanobud)을 접합부에 도입 하면(그림 3(c)) 추가적인 기능성들을 확보할 수 있음을 보였다.^[9] 이러한 개념들은 그래핀 및 다른 저차원 소재 기반의 전극 접합의 경우에도 동일하게 적용할 수 있을 것이다.

앞서 살펴보았듯이 금속과 탄소나노재료의 접합부에서 생기는 문제들은 두 물질의 상이한 특성에서 나오는 필연적인 요소이다. 따라서 이론적으로는 온전히 탄소로만 이루어진 소자(all-carbon device), 즉 탄소나노재료가 전극부와 채널부를 모두 이루는 소자를 제작한다면 이러한 문제를 벗어날 수 있을 것이다. 이러한 소자는 탄소나노튜브, 그래핀, 그래핀 나노리본, 탄소원자선, 탄소썩 등 여러 가지 나노소재의 조합을 이용하여 구현될 것으로 예측된다. 실제로 금속성을 띠지는 않지만 반금속성 혹은 반도체성을 갖는 탄소 나노 전극 물질들을 전극으로 삼아도 DFT-NEGF 방법의 활용이 가능한데, 이를 통해 다양한 all-carbon device에 대한 이론 연구들 또한 활발히 진행되고 있다. 이때 탄소나노구조체는 다양한 원자결합, 도핑, 위상 결합 등을 도입하여 채널 및 전극-채널 접합 부분의 원자 및 전자 구조 특성을 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다. 일례로, 그래핀이나 나노리본 등의 탄소 자리에 질소나 붕소 등의 이종 원자도핑을 통해 *n* 타입과 *p* 타입을 조절하는 것은 자주 사용되는 방법이다(그림 4(a)). 본 연구그룹은 이에 더하여 두 가지 이상의 원소를 공유결합이 가능하도록 함께 도핑하는 방법을 고려하여 그래핀을 신뢰성 있게 *n* 타입으로 도핑하는 아이디어를 제시하였으며(그림 4(b))^[12] 이는 콜럼비아 대학교 그룹에 의해 최근 실험적으로 구현된 바 있다.^[15] 나아가 이런 이종 도핑은 그래핀 나노리본에 적용되어 스핀 필터링 등을 포함한 흥미

Fig. 5. (a) A schematic of vertically-stacked two-dimensional van der Waals heterostructures.^[16] To describe (b) vertical 2D tunneling transistors based on single-layer graphene electrodes within DFT-NEGF, one should, *e.g.*, (c) replace single-layer graphene with infinite-graphite. This emphatically demonstrates the limitation of DFT-NEGF.

로운 다양한 현상을 구현할 수 있음도 보였는데,^[13,14] 그래핀 나노리본은 최근 상향 성장(bottom-up growth) 기술이 획기적으로 발전하고 있어 DFT-NEGF 이론을 통한 선도적인 접합구조 설계 연구가 매우 유망한 분야이다(그림 4(c)).

DFT-NEGF 방법의 한계 및 새로운 방법론의 필요성

1. 2차원 수직 적층 소자: 새로운 저차원 나노소자 개발의 예 및 DFT-NEGF 방법의 한계

최근에는 그래핀을 넘어서 새로운 2차원 적층 물질에 대한 관심이 높아지고 있다. 육방정계 질화붕소(hexagonal boron nitride, hBN), MoS₂ 등의 TMDC, 흑린(phosphorene) 등 다양한 2차원 물질들이 주목을 받고 있는 가운데, 이들의 수평 접합 혹은 수직 적층으로 구현되는 이종접합(heterostructure) 구조에 대한 연구도 활발하게 이루어지고 있다(그림 5(a)). 특

REFERENCES

- [12] H. S. Kim, H. S. Kim, S. S. Kim and Y.-H. Kim, *Nanoscale* **6**, 14911 (2014).
- [13] S. S. Kim, H. S. Kim, H. S. Kim and Y.-H. Kim, *Carbon* **81**, 339 (2015).
- [14] H. S. Kim, S. S. Kim, H. S. Kim and Y.-H. Kim, *Nanotechnology* **27**, 47LT01 (2016).
- [15] T. Schiros *et al.*, *ACS Nano* **10**, 6574 (2016).
- [16] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, *Nature* **499**, 419 (2013).

히 2차원 물질을 수직 적층하여 반데르발스 상호작용에 따르는 2차원 수직 적층 소자는 DFT-NEGF 방법론의 적용범위라는 관점에서 중요한 시사점을 가진다. 구체적인 예를 들어 그래핀-2차원 물질 채널-그래핀 수직 적층 구조를 고려해 보자(그림 5(a)). 이러한 구조를 (g_s 계산을 위해 필요한) 무한대로 반복되는 전극 모델이 필요한 DFT-NEGF 방법으로 연구하기 위해서는 ‘그래핀’이 아닌 ‘흑연(graphite)’ 전극으로 대체하거나(그림 5(c)), 그래핀 밖에 금속 전극 모델을 추가하는 등의 방법을 쓰는 수밖에 없다. 즉, DFT-NEGF 방법을 활용해 2차원 수직 적층 트랜지스터를 기술하는 것은 불가능하여, 현재는 이러한 수송특성 계산은 밀접 접합(tight binding) 근사를 토대로 바딘(Bardeen) 전달 해밀토니안(transfer Hamiltonian) 방법을 주로 활용하고 있다.^[17] 이는 DFT-NEGF를 벗어나는 새로운 제1원리 양자수송 특성 계산 방법론의 도입이 필요함을 보이는 좋은 예라 하겠다.

이제 DFT-NEGF 방법의 한계를 좀 더 고려해 보고자 한다. DFT-NEGF의 난점은 크게 두 가지로 분류할 수 있는데, DFT 기반의 NEGF 방법론의 한계점 및 NEGF 방법론 자체의 한계점이 그것이다.

우선, DFT-NEGF는 엄밀히는 DFT의 영역을 벗어나기 때문에 DFT 계산에서 도출되는 정보를 NEGF 계산에 적용하는 것 자체가 정당화될 수 없다. 이러한 관점에서는 다체계 이론인 GW 이론에서 출발해 GW-NEGF 계산을 수행하는 것이 이론적으로는 더욱 엄밀한 체계를 제공해 줄 수 있겠으나, 물론 이 방법은 계산의 규모와 복잡도 때문에 일반적인 시뮬레이션에 채택하는 것이 거의 불가능하다.^[18] 실제적인 계산 수행에 있어서도 DFT 계산에 도입되는 부정확성이 DFT-NEGF 계산의 신뢰도를 저하시키는 경우들이 있는데 대표적으로 콘-삼 DFT 계산에서 잘 알려진 밴드갭 과소평가 오류 문제를 들 수 있다. 이 문제는 채널의 에너지레벨과 금속전극 일함수와의 정렬에 있어 오류를 유도하게 되어, 예를 들어 단분자 소자의 경우 DFT-NEGF로 계산된 전도도가 실험적으로 측정된 값보다 수십 배 큰 차이를 보이고 있는 상황이다.

다음으로는 NEGF 방법론 자체의 한계점에 대해 살펴보도록 하겠다. 앞에서 DFT와 NEGF가 엄밀히는 다른 이론이라고 설명하였는데, 현실적으로 계산을 수행함에 있어 DFT 계산은 총 에너지의 변분성을 기준으로 계산의 정확도를 쉽게 추정할 수 있음에 반해 NEGF 계산으로 넘어가면 이러한 변분성의 기준이 사라지며 이는 신뢰도 있는 DFT-NEGF 계산을 하고자 함에 있어 매우 큰 어려움으로 대두된다. 이 때문에 서로 다른

코드 계산 결과 간의 불일치 등의 위험성이 존재함을 주지하여야 한다. 열린 경계 조건의 구현 때문에 2차원 단일층 전극을 기술 못하는 문제는 이미 위에서 언급하였다. 또한, DFT를 벗어나므로써 DFT에서는 총에너지 정보로부터 쉽게 도출되던 힘이 NEGF 단계에서는 엄밀히 정의되지 않아 제1원리 비평형 분자동역학 시뮬레이션이 쉽게 수행될 수 없는 등 다양한 문제점이 대두된다. 본 연구 그룹에서는 이러한 한계를 획기적으로 극복할 수 있는 DFT 기반의 새로운 비평형 양자 수송 계산 방법론인 다공간 제한 DFT(multi-space constrained DFT)을 수 년간에 걸쳐 이론적으로 확립하고 소프트웨어로도 구현하여 다양한 연구결과를 도출하여 발표를 준비하고 있는 중이다.

나오는 글

지금까지 DFT-NEGF 이론 및 응용에 대해 개략적으로 살펴 보았다. 제1원리 비평형 양자수송 계산은 나노 접합 구조체 제작 및 나노 측정 방법의 눈부신 발전과 더불어 이제는 거의 물리적 한계에 도달한 반도체 소자의 초소형화 추세에 발맞춰 그 중요성이 계속 증가할 것으로 기대된다. NEGF 이론은 본래 중시계 분야에서 개발되었었지만, 지난 십여 년간 DFT 이론과 결합하여 제1원리 기반 양자수송특성 계산의 표준적인 방법론으로 자리 잡았다. 평형 상태에 국한된 DFT 이론과는 다르게 DFT-NEGF는 비평형 상태의 열린 계의 전자구조를 기술하여 나노 스케일 접합에서의 전자 및 포논의 양자 전하 수송 특성을 도출할 수 있게 해줌을 설명하였다. DFT-NEGF를 통해 다양한 나노소자 응용 연구가 가능해졌는데, 본 연구그룹에서 수행한 연구를 위주로 분자소자, 탄소 소자 등에 대해 소개하였다. 그러나 수직 적층 2차원소자의 예에서 보았듯이 DFT-NEGF 방법론의 한계도 분명히 존재함을 강조하였으며, DFT-NEGF를 넘어서는 새로운 제1원리 비평형 양자수송 계산론으로 본 연구그룹에서는 MSC-DFT 이론을 확립하고 소프트웨어로 구현하였음을 기술하였다. 이를 활용하여 현재 제1원리 비평형 분자동역학 시뮬레이션을 포함한 많은 파급력 있는 연구가 진행되고 있으며, 가까운 미래에 이러한 연구 결과물들을 소개하는 기회를 가질 수 있기를 바래보며 글을 마친다.

REFERENCES

- [17] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [18] K. S. Thygesen and A. Rubio, Phys. Rev. B **77**, 115333 (2008).