GW 계산을 통한 DFT 밴드갭 문제 극복

DOI: 10.3938/PhiT.26.039

류병기·최은애

GW Calculations Overcoming DFT Band Gap Problem

Byungki RYU and Eun-Ae CHOI

Density-functional-theory (DFT), which is successfully adopted for predicting ground-state-based material property simulations, has been failed to predict the experimental band gap and related excited-state-based properties. Here, we introduce the GW approximation overcoming the band gap problem in DFT and present the several successful examples for material and device research. We find that the high predictability of GW band gap gives a new possibility to improve the material properties in energy materials and electric/optic devices.

서론

세상의 모든 물질은 이를 구성하는 원자들의 형태에 따라 기체, 액체, 고체로 나눌 수 있다. 기체나 액체는 원자들이 비교적 자유로이 움직이며 유동성이 있는 물질인 반면, 고체(혹은 응집 물질)는 원자들이 응집되어(condensed) 일정한 모양과 부피를 가지게 된다. 고체상태 혹은 고체물성은 원자들의 응집형태(atomic structure)와 그때의 전자분포형태(electronic structure)에 의하여 결정된다. 고체는 다시 금속, 반도체, 부도체로 나뉜다. 금속은 자유전자가 많아서 전류가 잘 흐르기 때문에 전기재료로 쓰이기도 하며, 결합이 쉽게 재배열되어 외부의 힘에

버티기 좋아 철강과 같이 구조재료로 쓰인다. 한편, 반도체는 도핑에 따라 전기와 광학관련 성질이 많이 바뀌고, 트랜지스터와 같은 전자기기에 응용되기도 한다. 그리고 부도체는 절연체로서 많이 사용되며, 유전체로서 축전기 등에도 활용된다.

이러한 고체상 혹은 응집상의 특징은 양자역학적으로 결정되는 전자구조 상태에서부터 예측할 수 있다. 전자밴드구조(electronic band structure) 이론에 따르면, 전자의 에너지 밴드갭을 통해서 물성을 이해할 수 있다. 에너지 밴드갭이란 전자의 양자역학적 에너지 상태가 불연속적인 크기를 말한다. 밴드갭이 없으면 전자가 채워진 에너지 상태와 비워진 에너지 상태를 쉽게 이동하면서 전류가 흐를 수 있고 금속이 된다. 하지만 에너지 밴드갭이 있을 경우 전하의 이동이 제한되어 반도체나 부도체가 된다.

20세기 초, 과학자들은 양자역학을 통하여 원자와 전자를 이해하기 시작하였다. 그 시작은 양의 전하를 띠고 있는 양성자와 전자 각각 하나로 구성된 수소였다. 원자에 대한 이해가 쌓이면서, 고체에 대한 이해를 하기 위한 수많은 노력이 있었다. 그러나 고체 안에 있는 원자 수는 아보가드로 수 만큼 많다는 문제를 가지고 있다. 3체문제도 해석해가 존재하지 않는 판에, 우리는 10의 23승개 전자에 대해 해를 풀어야 한다. 즉, 전자를 이해할 수 있는 “양자역학”이라는 이론과 “슈뢰딩거 방정식”을 가지고 있지만, 풀어야 할 방정식이 너무 복잡해서 결국은 풀지 못하였다. 다행히도 1950년도 밀도범함수론(Density Functional Theory, DFT)^[1]이 개발되면서 바닥상태(ground state)의 전자-다체문제[파동방정식은 비국소방정식이며, 그 파동함수 해는 다변수 함수이다. $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$, $N \sim 10^{23}$]가 단순히 위치에 의하여 결정되는 전하밀도 문제[밀도함수는 위치에 대한 국소함수이다. $\rho(r)$]로 바뀌게 되었다. 최근 2천 년 넘어서는 고성능 컴퓨팅 클러스터 기술이 비약적으로 발전함에 따라, 이제는 고체에 대한 양자역학적 이해가 물리/화학 자연과학 영역에서, 기계/재료와 같은 공학적 영역까지 확장되었다. DFT를

저자약력

류병기 박사는 KAIST 물리학 박사(2011), 삼성전자종합기술원 전문연구원을 거쳐(2011-2013), 현재, 한국전기연구원(KERI) 열전기술연구센터에서 열전소재 및 에너지 소재 연구를 수행하고 있다(2013-현재).
(byungkiyu@keri.re.kr)

최은애 박사는 KAIST 물리학 박사(2010), 삼성전자 반도체연구소 책임연구원을 거쳐(2010-2016), 현재, 한국기계연구원 부설 재료연구소(KIMS)에서 선임연구원으로 재료물성 전산모사 연구를 수행하고 있다(2016-현재).
(eunae.choi@kims.re.kr)

REFERENCES

[1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

개발한 과학자 월터 콘은 그 공로가 인정되어 1998년 노벨화학상을 받았다. 최근에는 대용량 계산 성능을 무기로, 다양한 물질의 물성을 계산하고 축적하여 선제적으로 소재 물성 데이터를 선점하려는 움직임이 미국/유럽 등에서 이루어지고 있다.

DFT 이론의 성공과 별개로 DFT 이론은 다양한 한계를 가지고 있다. 그중 하나가 바로 에너지 밴드갭 문제이다. DFT로 예측한 밴드갭은 실험에서 측정된 밴드갭보다 40~50% 정도 작다고 알려져 있다. 이러한 밴드갭 문제는 DFT 계산에서 전자를 파동함수가 아닌 밀도로 다루면서 발생하는 *self-energy* 문제와 관계가 있다. 우리는 전자 하나만 가진 수소원자 문제도 DFT로 다룰 수 있다. 전자가 하나이기 때문에 전자가 전자와 상호작용하는 에너지 값이 존재하지 않는다. 하지만 DFT 계산에서는 전자밀도를 다루기 때문에, 전기적인 에너지 값이 존재한다. 다행히 DFT의 exchange-correlation 에너지는 수소원자의 총에너지도 잘 기술할 수 있지만, 그에 대한 대가로 불행히도 에너지 밴드갭에 문제가 발생한다.

기본-밴드갭(fundamental band gap, E_g^{FUND})은 전자계에서 전자가 이온화되는데 필요한 에너지(Ionization energy, I)와 전자가 추가될 때 발생하는 에너지인 전자음성도(electron affinity, A)의 차이로 결정된다. N 전자계의 총에너지를 E_N 이라고 할 때, 밴드갭은 $E_g = (E_{N+1} - E_N) - (E_N - E_{N-1})$ 로 계산된다. 전자의 Exchange-Correlation 에너지(E_{XC})는 N 의 변화에 대해서 미분 값이 불연속으로 알려져 있다.^[2] 불행하게도 DFT 계산에서 사용되는 LDA나 GGA 계산에서는 이러한 불연속적인 미분특성을 잡아내지 못한다. 결국 기본 밴드갭 E_g^{FUND} 는 DFT의 Kohn-Sham 밴드에너지에서 계산되는 밴드갭(E_g^{DFT})과 일정한 차이를 갖게 되고($E_g^{FUND} = e_{N+1} - e_N + C = E_g^{DFT} + C$), 밴드갭을 작게 기술하는 문제가 발생한다.

밴드갭 문제와 DFT 계산의 한계

DFT는 총에너지를 정확하게 기술하고, 원자구조를 잘 예측하는 등 바닥상태를 기술하는데 성공을 거두었다. 그러나 밴드갭 문제를 동반하면서, 다양한 고체 물성 예측에 한계를 보였다. 가장 대표적인 예는 물질의 절연 특성 예측 실패이다. 절연 특성은 밴드갭에 매우 민감하지만, DFT에서는 반도체 혹은 금속으로 기술되는 한계를 보였다. 가장 유명한 예가 바로 Si와 Ge이다. Si의 실험 밴드갭은 1.1 eV로 알려져 있다. 하지만 DFT 계산에서는 0.5~0.6 eV로 기술된다. Ge의 경우에는 밴드갭 문제가 더 심각하여 0.6 eV의 실험 밴드갭이 DFT 계산에서는 ~0 eV로 기술된다. 한편, 밴드갭 문제는 바로 광학적 특성에도 영향을 미치게 된다. 우리가 태양광을 잘 흡수할 수 있는 소재를 개발하거나 태양광을 모사하는 발광 소재를

개발하기 위해서는 1~3 eV의 밴드갭을 갖는 소재가 필요하다. 계산으로 밴드갭이 1~3 eV 소재를 탐색할 수 있더라도, 실험 밴드갭은 3~6 eV를 갖고 자외선을 흡수하고 발광하는 소재일 확률이 높다. 또한, 밴드갭 문제는 반도체에서의 결합 형성을 이해하는 데에도 한계를 가지게 된다. 반도체는 도핑된 물질의 특성에 따라 전기적 성질이 매우 다르게 바뀌게 된다. 그러나 밴드갭뿐만 아니라 결합 준위의 에너지의 절대 위치를 알기 어렵게 됨에 따라 정확한 결합의 전기·광학·열 특성 이해가 어려워진다. 한편 대다수의 광·전 소자는 이종 혹은 다종 소재의 접합으로 이루어진다. 이종접합에서의 밴드다이얼그램 형태에 따라, 전하의 생성, 전달, 이용을 할 수 있게 되는데, DFT에서는 경우에 따라 그 특성이 올바르게 나올 수 있게 된다. 밴드갭이 작은 반도체에서는 고온 전하수송특성과 매우 밀접한 관계가 있다. 열전소재의 밴드갭은 대체로 0.1~0.5 eV 정도의 값을 갖는다. 온도차를 이용하는 열전소재에서는 열에 의해 야기되는 전자가 많고, 고온 특성과 많은 관계가 있다. 결국 열전소재의 작은 밴드갭 문제는 온도 특성을 매우 부정확하게 만들고 결국 DFT 계산을 통한 열전소재 탐색·응용에 큰 장벽이 된다. 이러한 모든 문제는 DFT 밴드갭 문제에서 기인한다. 만약, DFT 밴드갭 문제가 잘 해결될 수 있다면, 앞에서 언급된 수많은 문제를 극복할 수 있으며, GW 기술이 장착된 DFT 계산기술은 그 파급력이 더욱 커질 수 있다.

GW 계산을 통한 밴드갭 예측

DFT 밴드갭 에러를 해결하기 위해서는 전자 self-energy를 정확하게 기술하여야 한다. DFT에서는 exchange-correlation 에너지를 밀도에 대한 범함수에서 유도되는 밀도에 대한 국소함수인 V_{XC} 포텐셜을 사용하는 반면, GW 계산에서는 다체이론(Many-body-perturbation-theory)에 근거한 계산을 이용하여 밴드갭을 정확히 기술할 수 있다(아래 방정식 참조). 한편 양자 화학 분야에서는 Hybrid-DFT와 같이 전자의 Hartree-Fock exchange 에너지 기술을 강화하여 전자의 self-energy를 보정하고 밴드갭 예측 정확도를 높이는 노력을 하고 있다.

DFT, KS-equation

$$\left[-\nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_{\text{Coulomb}} + V_{\text{XC}}^{\text{DFT}} \right] \psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{\text{DFT}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{\text{DFT}} \psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{\text{DFT}}(\mathbf{r}), \quad V_{\text{XC}} = \frac{\partial E_{\text{XC}}}{\partial \rho}$$

REFERENCES

- [2] J. P. Perdew, Int. J. Quantum Chem. **28**, 497 (1985).

Fig. 1. Calculated band gaps are compared with experimental band gaps for sp-compounds. Red-filled squares from DFT-LDA and cyan-filled circles from GW.^[4] (Fig. 1 in Ref. 4, permission obtained for re-use)

MBPT, GW approximation

$$\begin{aligned} & \left[-\nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_{\text{Coulomb}} + \sum (\epsilon_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{\text{QP}}) \right] \psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{\text{QP}}(\mathbf{r}) \\ & = \epsilon_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{\text{QP}} \psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{\text{QP}}(\mathbf{r}), \quad \sum = iGW \end{aligned}$$

Hybertsen과 Louie는 전자의 self-energy를 Green 함수 G와 screened Coulomb interaction(W)를 이용하여 계산 밴드갭의 정확성을 높이는 방법을 택하였다.^[3] 이 방법은 MBPT 이론에 근거한 근사방법이며, 전자(electron)와 정공(hole)의 quasi-particle(QP) 밴드에너지를 계산한다. 이 방법을 통하여, Hybertsen과 Louie는 다이아몬드 구조를 갖는 탄소 고체의 밴드갭을 실험에 가깝게 계산해 낼 수 있었다. DFT의 V_{XC} 를 계산하는 한 방법인 local-density-approximation(LDA) 계산에서는 밴드갭 3.9 eV이었으나, GW 계산 수행을 통하여 실험 밴드갭 5.48 eV에 매우 가까운 얻은 QP 밴드갭(5.6 eV)을 얻게 된 것이다.

GW 계산은 perturbation 이론이기 때문에 초기 밴드정보와 파동함수 정보를 필요로 한다. Hybertsen과 Louie는 LDA 레벨에서 G와 W를 얻은 후 QP 에너지를 계산하였다. 이렇게 LDA 등을 초기정보로 이용하는 one-shot GW(GoWo) 계산의 경우 그림 1에 나타난 바와 같이 sp-궤도 화합물이 갖는 밴드갭을 성공적으로 예측하게 된다.^[4] 하지만, 초기 밴드정보와 파동함수 정보가 부정확한 경우가 존재한다(주로, 위상절연체나 열전소재와 같이 밴드갭이 작은 물질에서 자주 나타난다). 이런 경우에는 hybrid-DFT 등을 입력정보로 하여 밴드갭 예측 정확도를 올리거나, G와 W를 iterative하게 업데이트하는 GW₀,

self-consistent GW를 계산하여 밴드구조를 예측하기도 한다.

GW 계산 코드와 계산량

GW 계산 방법은 주로 DFT 계산과 연동되어 QP 밴드구조를 예측하게 된다. 과거에는 GW 계산은 주요 개발 연구그룹에서 하우스코드로서 사용되었다. 하지만 최근에는 많은 DFT 코드 개발 그룹에서 GW 루틴을 추가로 탑재하거나 GW 프로그램을 별개로 개발하고 외부로 공개하고 있다. 주요 GW 코드로는 ABINIT, BerkeleyGW, FHI-aims, Quantum-Espresso, SaX, Spex, TURBOMOLE, YAMBO, GAP, west, molgw 등이 있다. 국내에서 가장 많이 사용되는 DFT 코드인 VASP 코드의 경우에도 5버전 이후부터 GW 기능이 탑재되어 DFT 계산과 연동되어 사용될 수 있게 되었다.

GW 계산은 DFT와 달리 다체이론에 근본을 두고 있기 때문에 매우 많은 계산량을 필요로 한다. 올바른 계산 결과를 얻기 위해서는 악명 높은 수렴성 테스트를 거쳐야 한다. 대표적인 문제가 바로 밴드갭 수렴성 문제로, 매우 많은 전도대-밴드(empty conduction band)가 필요하다. 다이아몬드 Si의 기본 구조에는 격자 당 2개의 원자가 있고, 한 개의 Si 원자는 4개의 원자가 전자를 가지고 있다. 따라서 총 4개의 원자가밴드만으로도 DFT 계산이 가능하다. 하지만 Si 물질을 통한 GW QP 밴드갭 계산에서는 100개 내지 1000개의 추가 전도대-밴드가 필요하다고 알려져 있다. 투명 반도체로 유명한 ZnO 물질의 경우는 밴드갭수뿐만 아니라 다른 수렴성 문제가 존재한다.^[5] 실험 밴드갭은 3.6 eV로 알려져 있으나, 초기 GW QP 밴드갭 보고에 따르면 ~2 eV로 보고되었다. 이 문제는 제일 높이 채워져 있는 에너지 상태인 valence band maximum(VBM) 전자 상태와, 제일 낮게 비워져 있는 에너지 상태인 conduction band minimum(CBM) 전자 상태가 서로 다른 원자궤도 성질을 가지고 있기 때문으로 밝혀졌다. 이는 유전함수 컷오프(dielectric matrix cutoff)를 40 Ry에서 80 Ry로 키우면서 해결되었다.

GW 방법을 통한 밴드갭 계산과 응용

고체 밴드 구조는 전하 수송 물질뿐만 아니라, 광학물성을 결정짓는다. 기존 DFT 계산에서는 밴드갭이 실험보다 50% 수준

REFERENCES

- [3] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [4] M. van Schilfgaarde, T. Kotani and S. Faleev, Phys. Rev. Lett. **96**, 226402 (2006).
- [5] B.-C. Shin, Y. Xue, P. Zhang, M. L. Cohen and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **105**, 146401 (2010).

으로 작게 계산되기 때문에 주요 물성을 잘못 기술하는 한계가 있다. GW 계산은 DFT의 밴드갭 문제를 극복하여 다양한 소재에서 정확한 밴드갭을 예측 성공하였다. 아래에서는 이러한 GW 밴드갭 계산을 통해 향상된 물성예측 기술이 어떻게 소재개발과 소자개발에 적용될 수 있는지 예를 들어 소개하고자 한다.

1. 고온수송 물성과 열전소재

고온에서의 고체 내 전자수송 특성은 밴드갭과 매우 밀접한 관계가 있다. 전류 J 는 전하밀도(n)와 전하량(q)과 전하속도(v)를 곱하여 계산한다. 나노스케일에서의 양자수송현상도 유사하게 기술된다. 유한온도에서의 전자분포와 밀도를 기술하기 위해서는 전자상태밀도(density of states, DOS)와 페르미-디랙 분포(Fermi-Dirac distribution)를 사용해야 한다. 온도가 올라가면 페르미-디랙 분포의 형태가 바뀌게 되는데, 밴드갭이 있는 물질의 경우에는 온도가 올라가면서 열에너지를 충분히 갖는 전자(thermally activated electron)가 밴드갭을 뛰어넘을 수 있게 되고, 전자밀도 n 과 정공밀도 p 의 양이 기하급수적으로 늘어나게 된다. 이러한 intrinsic 반도체 영역에서는 전하밀도와 전기전도도가 밴드갭과 온도와 매우 밀접한 관계를 갖게 되는데, 전하밀도 n 과 정공밀도 p 의 곱은 대략적으로 $np = C \cdot \exp(-E_g/k_B T)$ 를 따르게 된다. 결국 전기전도도는 밴드갭의 절반에 대한 아레니우스 식(Arrhenius equation)을 따르게 된다 [$\sigma(T) = C \cdot \exp(-E_g/2k_B T)$].

한편 열전기술(Thermo-Electric technology)은 열에너지와 전기에너지 간 직접적인 에너지 변환 기술로서 높은 제벡계수(S)와 낮은 열전도도(κ)를 갖는 전도성 물질을 필요로 한다. 즉, 열전 물질의 성능은 물질성능지수 zT ($zT = (\sigma S^2 / \kappa) T$)가 크면 클수록 에너지 변환 효율이 높아지게 된다. 제벡계수는 밴드갭이 클수록 크지만 전도성은 밴드갭이 없거나 매우 작아야 크다. 대다수의 열전소재는 밴드갭이 0.3 eV 근방으로 작아서 충분히 도핑은 되지만, 밴드갭이 0이 아니기 때문에 금속보다 큰 제벡계수를 갖는다. 대표적인 열전소재로는 (Bi,Sb)₂Te₃, Bi₂(Te,Se)₃, PbTe, Mg₂(Si,Sn) 등의 degenerate 반도체가 있다. 하지만 이러한 작은-밴드갭-물질(narrow band gap material)에서는 수송 특성이 온도에 매우 민감하여, 고온수송 특성과 열전물성에 큰 영향을 미친다. P 타입과 N 타입 소재의 전하는 각기 양의 전하 정공과 음의 전하 전자가 전하전달자이다. 이때, 전하의 부호가 반대이기 때문에 제벡계수의 부호도 반대이다. 그런데 고온에서는 전자와 정공이 동시에 존재하고, 제벡계수가 상쇄된다(그림 2(a)). 한편, 열전도도란 전류가 흐르지 않을 때, 온도차에 대해 흐르는 열류량으로 정의되는데, 고온에서는 열로 야기된 전자와 정공이 동시에 움직이면서, 전류가

Fig. 2. Effect of the band gap on the thermoelectric transport in N-type thermoelectric materials. (a) Vanishing Seebeck coefficient S at high temperature T ($k_B T \sim E_g$) and (b) exponentially increasing bipolar thermal conductivity with increasing T due to the generation of thermally activated minority hole carriers in N-type materials.

흐르지 않아도 열은 흐르게 되는 bipolar 열전도도가 강하게 나타난다(그림 2(b)). 결국, 열전 소재의 zT 값은 특정 온도에서 최대치를 보이는데, 그 온도 이상에서는 매우 빠르게 감소하게 된다.

DFT 밴드갭 문제는 고온수송물성 예측과 열전물성 이해에 큰 걸림돌이 되고 있다. DFT 밴드구조와 semi-classical 볼츠만 수송이론을 이용하면, 벌크의 열전성능을 어느 정도 기술할 수 있다. 하지만 DFT에서는 밴드갭이 작게 기술되어 bipolar 효과가 크게 나타나 고온에서의 열전성능이 실험대비 계산에서 더 작게 기술된다. 현재, 열전소재 연구는 타 응용소재 연구보다 물질에 대한 정보가 매우 적은 편이다. 이는, 밴드구조예측에 있어서 밴드갭의 문제가 한 몫 한다. 따라서 GW 계산을 이용하여 밴드갭을 보정할 경우, 고온수송 특성을 더 정밀하게 기술 가능할 뿐만 아니라, 새로운 열전소재를 탐색하는데 큰 도움을 줄 것으로 기대된다. 상온 열전소재인 Bi₂Te₃는 실험 밴드갭이 0.16–0.18 eV 수준으로 매우 작은 것으로 알려져 있다. 그런데 DFT 계산에서는 밴드갭이 0.05–0.1 eV로 더욱 작게 계산된다. 밴드갭 문제를 극복하기 위하여 HSE와 같은 hybrid-DFT 계산이 시도되고 있으나, band valley degeneracy가 부정확하게 기술된다.^[6] 다행히도 GW 계산에서는 실험에서 보고된 밴드갭과 함께 전체적인 밴드구조가 실험 관측치에 모순되지 않게 예측하고 있다.^[7] 한편 친환경 열전소재로서

REFERENCES

- [6] S. Park and B. Ryu, J. Korean Phys. Soc. **69**, 1683 (2016).
- [7] E. Kioupakis, M. L. Tiago and S. G. Louie, Phys. Rev. B **82**, 245203 (2010).

Fig. 3. (a) Calculated band structures of Mg_2Si , Mg_2Ge , and Mg_2Sn from DFT calculations with PBE exchange-correlation energy functional. (b) Calculated band structures from one-shot G_0W_0 calculation with HSE starting wavefunctions and band energies. The y-axis represents the band energy with respect to the vacuum energy. The red and blue energy bars represent the conduction and valence bands, respectively.^[8]

각광 받고 있는 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 합금 열전소재의 경우 DFT 밴드갭 오류가 상당히 심각하다. Mg_2Si 소재의 경우 DFT 밴드갭이 0.2 eV로 실험의 $\sim 25\%$ 수준에 불과하며, Mg_2Sn 의 경우 DFT 밴드갭이 -0.35 eV로 음의 값을 갖는다. 다행히도 GW 계산을 통한 밴드갭이 실험값과 일치하는 것으로 보고되었다.^[8] 이러한 GW 계산을 통한 열전소재 밴드갭 계산은 기존 소재의 이해뿐만 아니라, 물성이 보고되지 않은 새로운 열전소재 탐색에 있어 큰 역할을 할 것으로 기대된다.

2. 광특성과 태양광 소재, 그리고 투명금속 탐색

유전함수(dielectric function)란 물질이 외부 전기적 포텐셜에 대한 반응과 스크리닝(screening) 정보를 담고 있다. 특히, 허수유전함수($\epsilon_2(\omega)$: imaginary part of dielectric function)는 빛의 흡수와 큰 관계가 있다. DFT 계산에서는 밴드갭 문제와 함께 흡수하는 빛의 에너지를 잘못 예측하게 된다. 그러나 GW 계산을 통해 밴드갭을 보정할 경우 유전함수를 좀 더 정확하게 기술할 수 있다. 최근에는 빛에 의해 야기된 전자와 정공간의 상호작용인 excitonic effect까지 고려된 Bethe-Salpeter-Equation(BSE) 계산을 통해 더욱 정확한 광흡수 스펙트럼 예측이 가능해졌다.

물질의 광학적 특성은 태양광 소재의 광변환 효율과 연관이 깊다. GW 계산의 고도화와 응용은 이러한 광변환 효율 예측도를 향상시킬 뿐만 아니라 새로운 광소재 탐색에 응용되기도 한다. 한국 대전 소재 한국과학기술원(KAIST)의 장기주 교수 연구팀에서는 표준과학연구원(KRISO) 이인호 박사와 함께, Si 소재 격자구조가 광학적 물성에 미치는 영향을 연구하였다. Si는 밴드갭 크기는 1.1 eV로 태양광소재로는 적합하나, 밴드구조의 특이성(indirect band gap) 때문에 가시광 흡수율이 매우

Fig. 4. (a) Atomic structure of direct band gap Si_{14} from Amadeus code.^[6] (b) Direct-band gap nature of Si_{14} predicted from quasi-particle G_0W_0 band structure calculations, combining with a Wannier-interpolation scheme.^[10] The band structure was calculated by the Authors.

낮다. 연구 팀에서는 새로운 물질 탐색 프로토콜인 AMADEUS (Ab initio MATERIALS DEsign Using cSa) 코드를 통해 다양한 Si 격자 구조를 구현하고, 주요 예측 소재의 밴드갭과 흡수계수를 GW 기반 계산을 수행하였다.^[9] 그 결과, Si 소재의 밴드갭을 direct로 바꾸는 구조를 찾음으로써 광변환 효율이 높은 밴드구조가 제어된 Si 기반 광소재를 탐색하고 새로운 구조를 갖는 소재를 예측할 수 있었다. 그림 4는 새로이 찾은 Si_{14} 구조에 대한 원자구조와 그때의 GW 밴드구조이다. Si_{14} 구조는 (111) Si 계면 구조 3층에 interface Si이 재배열된 초격자 구조를 가지고 있다. 다이아몬드 구조를 갖는 Si(dSi)과 유사한 밴드갭인 ~ 1 eV를 갖고 있으나 indirect 밴드갭 특성이 아닌 빛에 대한 optical transition이 더욱 잘되는 dipole-allowed direct band gap 구조를 갖는 것이 확인되었다. Si_{14} 구조가 실험적으로 합성될 수 있다면, 기존의 상용화된 Si 태양광 소재를 대체할 수 있을 것이다.

한편, 소재의 GW 계산을 통해서 밴드갭이 보정된 물질의 복소 유전함수를 계산할 수 있다. 이는 바로 다양한 광특성 시뮬레이션을 위한 인풋 데이터로 활용될 수 있다. 복소 유전함수는 복소 굴절률(complex refractive index)과 관계가 있고, 더 나아가 광흡수계수(optical absorption coefficient)도 변환 가능하다. 광소재의 기하학적 특성이 주어진다면, 투명도(transmittance), 반사도(reflectance)까지도 연산 가능하다.

이때, 밴드구조에서 기인하는 다른 물성을 계산해 낼 경우, 다기능 소재 탐색이 가능해진다. 한 예로, 투명소재 탐색이 있다. ITO는 큰 N형 전기전도도를 보이면서도 밴드갭이 3-4

REFERENCES

- [8] B. Ryu, E.-A. Choi and S. Park, Bull. Am. Phys. Soc. **62**, C34.00012 (2017).
- [9] Y.-J. Oh, I.-H. Lee, S. Kim, J. Lee and K. J. Chang, Sci. Rep. **5**, 18086 (2015).
- [10] A. A. Mostofi, J. R. Yates, G. Pizzi, Y. S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt and N. Marzari, Comput. Phys. Commun. **185**, 2309 (2014).

eV로 커서 투명 전극으로 사용되고 있다. 하지만 자원매장량이 적고, 우리나라의 경우 전량 수입에 의존해야 하기 때문에 상품개발에 있어서 risk를 가지고 있다. 만약, ITO를 대체할 수 있는 투명한 금속소재를 탐색/개발할 수 있다면, 그 파급 효과는 엄청날 것이다. 삼성전자 종합기술원에서는 DFT 계산을 이용하여 투명전도성 신소재를 탐색하여 왔다.^[11,12] 만약, 밴드갭이 보정된 GW 계산까지 활용된다면, DFT 기반의 물질 탐색보다 더 높은 정확도로 새로운 투명금속 물질군을 제시해 줄 수 있을 것이다.

3. 전자 밴드 다이어그램: 전자소자/광전소자 설계

전기나 광학소자의 설계에 있어서, 소재 접합 종류와 그에 따른 밴드 다이어그램은 매우 중요하다. 전자는 높은 에너지 상태에서 낮은 에너지 상태로 움직이게 된다. 고체 혹은 액체 내 전자도 이러한 에너지 관계에 따라 이동하게 된다. 다이오드는 P와 N 타입 물질을 붙여 놓은 소자이다. 이때, 걸어주는 전압 방향이 정방향이나 역방향이나에 따라 전류가 흐르거나 흐르지 않는 정류현상(rectification)이 나타난다. 정류현상은 반도체 소재의 밴드 다이어그램에 의하여 결정된다. 트랜지스터에서는 게이트 전압을 조절함으로써 밴드 다이어그램을 펴거나 구부린다. 구부러진 장벽이 존재하는 밴드 다이어그램에서는 전자가 거의 흐르지 못하게 된다. 하지만, 트랜지스터에서는 게이트 전압을 변화시키고 밴드 다이어그램을 제어함으로써 전류를 급격히 변화시킬 수 있다. 즉, 트랜지스터는 게이트 전압을 통하여 디지털 기술의 핵심인 0, 1을 만들어 낼 수 있다. 유사하게, 전자소자나 광전소자, 혹은 태양전지, LED에서는 반도체(혹은 금속)와 반도체(혹은 절연체) 간의 접합에서 발생하는 밴드 정렬 형태를 이용하여 전자의 흐름을 제어한다.

Si 기반 반도체 소자에서 중요한 것 중 하나가 바로 Si 채널과 금속(혹은 poly-Si) 게이트 사이에 있는 SiO₂의 절연능력이다. 금속 게이트에 전압을 걸어줄 경우, Si 채널의 밴드를 휘게 만들어서 전하의 accumulation 등에 영향을 주고 source와 drain 사이에 전류를 흐르게 만들 수 있다. 이때, 절연층은 전류가 흐르지 않되, Si 채널에 더욱 많은 전하를 accumulation 시켜야 한다. 절연층의 절연능력은 유전상수와 두께가 클수록 높아진다. Si 기반 MOS 소자는 크기를 줄이면서 성능을 향상 시켰는데, SiO₂ 절연층의 두께가 1-2 nm 수준으로 얇아지게 되었다. 그에 따라 누설전류가 발생하여 에너지 소모가 큰 문제가 되었다. 이에 따라 기존 절연층의 특성에 대한 이해와, 새로운 절연층에 탐색이 Si 기반 소자에서 매우 중요하였다. DFT 계산에서는 밴드갭 문제로 이중 접합에서의 밴드 다이어그램 또한 정확하게 기술하기 어렵다. 하지만, 2008년 드디어 GW 계산을 통한 Si/SiO₂ 계면 구조에서의 실험 밴드오프셋

Fig. 5. (a) Simplified model for energy level alignment based on separate semiconductor and water energies with respect to vacuum. (b) Schematic for energy level alignment including the potential step due to the physical interface structure. (c) Illustration of the separate calculation of each of those three terms for the specific case of energy level alignment at the GaN (1010)-water interface.^[16] (Fig. 1 in Ref. 16, permission obtained for re-use)

(band offset) 계산이 성공하였다.^[13] Si/SiO₂ 계면을 통해 구한 기준에너지(reference potential)에서 Si, SiO₂ bulk GW 계산 결과를 이용한 벌크 밴드정보인 VBM, CBM 에너지 값 보정을 통하여 구한 것이었다. 이미 2000년 즈음에 차세대 절연층을 탐색했던 실험적 상황을 고려하면, 매우 늦은 출발이라고 생각할 수도 있다. 하지만, 1998년 Si/SiO₂ 계면 구조가 제일 원리-분자동력학으로 처음 알려진 것을 고려하면 그리 늦지 않은/빠른 발전이다.^[14]

한편, 물분해의 경우도 물의 에너지 레벨, 전극의 에너지 레벨, 그리고 수소/산소의 산화/환원 포텐셜 에너지가 물분해 현상을 이해하고 제어하는 데에 있어서 매우 중요하다. 최근에는 GW 계산을 통하여 물분자의 에너지 레벨을 이해하려는 노력이 이루어졌다. 분자동력학을 통해서 얻은 물분자 덩어리(cluster)에 대한 DFT와 GW 밴드에너지를 계산하여, 물의 밴

REFERENCES

- [11] D. W. Jung, H. J. Park, C. Kwak, B. Ryu and K. H. Lee, "Transparent conductive thin film", US Patent 9,659,681.
- [12] Y. C. SON, B. Ryu and S. M. Lee, "Electrically conductive thin films", US Patent Application 14,567,900, December 11, 2014.
- [13] R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, X. Gonze, F. Giustino and A. Pasquarello, Phys. Rev. Lett. **100**, 186401 (2008).
- [14] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen and R. Car, Nature **396**, 58 (1998).

드갭과, 물의 이온화 에너지, 물의 전기음성도를 계산할 수 있었다.^[15] 또한, 반도체/절연체 계면의 밴드구조 계산에서 더 나아가, 반도체/와 액체(물) 간 계면구조를 모사하고 에너지 레벨을 알아내는데 성공하였다(그림 5).^[16]

4. 결함 준위 계산과 소자 신뢰성 이해

GW 계산 결과는 반도체 소자의 밴드갭 설계뿐만 아니라, 소자의 신뢰성과 안정성에 대한 메커니즘을 이해하는 데에도 사용되었다. 불순물(impurity)과 결함(defect)은 반도체의 전기적 물성을 향상시키고 제어하는 데에 사용된다. 하지만, 의도치 않게 생기는 결함에 의해 소자의 성능이 악화되거나 시간에 따른 성능이 변하는 문제를 일으키기도 한다. 이러한 성능 악화와 불안정성 문제를 이해하기 위해서는 소자의 전체 설계 구조에서 밴드라인업뿐만 아니라, 의도치 않게 존재하는 결함과 특성 등 모든 것을 종합적으로 알아야 한다.

우리가 사용하는 컴퓨터의 CPU와 메모리에는 Si-기반 Metal-Oxide-Semiconductor(MOS) 소자가 있다(그림 6(a)). Si-기반 소자는 크기가 기하급수적으로 감소하면서 성능도 기하급수적으로 증가하였다. 앞서 잠시 언급한 바와 같이 소자의 크기를 줄이는 스케일링에 있어 절연층에 한계가 발생하고, 절연층을 HfO₂로 바꾸게 되었는데, 그에 따라 매우 다양한 문제가 발생하였다. Si와 HfO₂ 계면에서는 Si와 SiO₂의 계면과 달리 계면결함이 매우 많은 것으로 알려져 있다. SiO₂의 경우 Si의 강한 공유결합성이 Si 원자간 결합을 유도하여 대체로 깊은 결함 준위를 형성하며 Si 작동에 큰 문제를 야기하지 않는다. 하지만 HfO₂에서는 Hf간 결합이 매우 약한-금속결합성을 갖고 전자나 홀 주입에 매우 약한 특성을 가지고 있다(그림 6(b)). 많은 연구자들은 산소공극(Oxygen-vacancy)이 전하 덩어리(charge trap)로 작동하여 소자의 주요 불안정성을 일으킨다고 생각하였다. 그러나 정확한 수치적 해석 없이는 그 원인으로 확정짓기는 어려웠다. 2005-2010년 경, DFT와 hybrid-DFT에 기반한 계산 과학의 발달로 Si/HfO₂ 계면의 밴드갭과 HfO₂ 내 결함 준위의 위치가 밝혀지기 시작했다. 여전히 DFT 계산에서는 Si와 HfO₂ 밴드갭과 밴드갭 에러 문제로 소자 불안정 원인을 확정짓는데 어려움이 있었다(그림 6(c)). 또한 결함준위가 Si 갭 내에 놓이지 않아 산소결합이 소자에 끼치는 영향이 애매하였다. 그러나 2009년 결함의 형성에너지, 결함의 에너지 준위, 그리고 결함의 전하상태가 GW 레벨에서 계산됨에 따라, 소자 불안정 문제 원인이 명확하게 되었다(그림 6(d)).^[17] GW 계산 결과 CBM의 위치뿐만 아니라 주요 결함 준위의 위치가 재조정되면서 산소공극의 결함 준위가 전자뿐만 아니라 홀 띠으로 작동하는 것이 확인되었다. 이러한 결과는 산소공극의 양이온화가 영구적일 수 있음을 보였다. 한편, 산소공극은 Si 채널에

Fig. 6. (a) Schematic diagram of Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) device. (b) Schematic diagram of charge trap model between Si semiconductor and HfO₂ oxide. Charge traps near band gap are responsible for the MOS device degradation and instability. (c) and (d) show the oxygen-vacancy defect level with various charge states from LDA and GW calculations, respectively.^[17] The Si band gap energy windows are drawn by the blue shaded box inside a HfO₂ band gap, considering the band offset of 3.0 eV for Si/HfO₂ interface.

서 bias 전압에 의해 넘어오는 전자 혹은 터널링 전자가 구속되어 절연층의 유전특성을 악화시킬 수 있음이 검증되었다.

마무리

DFT 계산은 전자밀도를 통하여 물질의 바닥상태를 기술하는 이론으로 원자구조 예측과 에너지 계산 등에 많이 응용이 되었지만, 밴드갭을 작게 기술하는 한계를 갖고 있다. 반면, GW 계산은 다체이론에 바탕을 두며 DFT 계산의 한계인 self-energy 기술 문제를 해결하고 밴드갭 문제를 해결할 수 있었다. 밴드갭 관련 전기·열·광 물성이 정확히 기술됨에 따라 전산모사를 통한 소재/소자 성능에 대한 논의가 점점 정교해졌다. 기존의 GW 계산 연구는 주로 계산량이 적은 반도체 소재에 초점이 맞추어져 연구가 되어 왔다. 앞으로는 거대 계산이 가능해지면서, 유기소재나 에너지 소재 분야와 소자 분야에도 적용되어 활발히 연구될 것으로 기대한다. 또한, 기존 시스템의 이해에서 한발 더 나아가, 계산을 통한 신소재 발견과 소자 발명에도 쓰일 것으로 기대한다.

REFERENCES

- [15] T. A. Pham, C. Zhang, E. Schwegler and G. Galli, Phys. Rev. B **89**, 060202(R) (2014).
- [16] N. Kharche, J. T. Muckerman and M. S. Hybertsen, Phys. Rev. Lett. **113**, 176802 (2014).
- [17] E.-A. Choi and K. J. Chang, Appl. Phys. Lett. **94**, 122901 (2009).