

DPH  
20138118

한우현. 비정질산화물 반도체 내 산소관련 결함 및 붕소와 인의 새로운 결정상에 관한 이론연구. 물리학과 . 2018년. 107+v 쪽. 지도교수: 장기주. (영문 논문)

Woo Hyun Han. Theoretical study on oxygen-related defects in amorphous oxide semiconductors and novel phases of boron and phosphorus. Department of Physics . 2018. 107+v pages. Advisor: Chang, Kee Joo. (Text in English)

## 초 록

본 학위논문에서는 밀도범함수이론 계산을 수행하여 비정질산화물 반도체를 기반으로 한 소자 내 불안정성의 원인에 대한 새로운 모델을 제시하였다. 또한 유전 알고리즘이 적용된 역설계방법을 이용하여 붕소와 인의 새로운 동소체를 예측하였다.

첫번째 장에서는 비정질산화물 반도체 내에서의 산소관련 결함의 원자 및 전자구조를 조사하였다. 비정질산화물 반도체는 결정질의 반도체들과 달리 형태가 변형되어도 높은 전기전도도를 유지할 수 있기 때문에 박막트랜지스터의 소자로서 많이 응용되고 있다. 그러나 구동전압에 따라 문턱전압이 양 또는 음의 방향으로 바뀌는 소자 불안정성을 보이며 또한 이러한 불안정성은 산소 분압 조건에 의존하는 경향을 보인다. 산소 분압 조건에 따라 소자 불안정성의 원인을 밝히기 위하여 제일원리 분자동역학 계산을 통해 다양한 비정질산화물 반도체 모델을 제작하였다. 산소가 적은 조건에서 제작된 비정질산화물 반도체 모델의 경우 부족한 결합 수를 갖는 양이온 결함들이 쉽게 형성되며 이러한 결함들이 자유 전자를 포획하여 불안정성을 야기하는 것을 확인하였다. 높은 압력의 산소 처리를 통해 부족한 결합 수를 갖는 양이온을 제거할 수 있으나 이런 조건에서는 반대로 산소 격자 틈새 결함들이 생성된다. 산소가 풍부한 조건에서 생성된 산소 격자 틈새 결함들은 비정질산화물 반도체 내의 산소와 결합하여 산소 이합체를 형성하며 전자 이중받개로 작용한다. 두개의 전자를 포획하면서 이합체 결함이 끊어지고 이 때 생성된 산소 격자 틈새 결함들은 문턱전압을 양의 방향으로 이동시켜 소자 불안정성을 야기한다. 빛을 조사하거나 음의 바이어스 전압을 가하는 경우, 산소 격자 틈새 결함은 다시 이합체로 돌아와 소자 불안정성이 회복되는 것을 확인하였다. 산소 관련 결함들이 소자 불안정성에 미치는 영향에 대한 이해는 비정질산화물 반도체를 기반으로 한 소자의 안정성 향상에 크게 기여할 것으로 기대된다.

두번째 장에서는 유전 알고리즘을 사용한 역설계방법을 통해 붕소와 인의 새로운 준안정한 동소체를 예측하고 이에 대한 물성을 연구하였다. 우선 덩어리 상태의 새로운 붕소 동소체를 예측하고 이에 대한 구조적 특성에 대해 조사하였다. 다양한 결합 수를 가질 수 있는 붕소는 덩어리 상태에서 정이십면체 구조를 기본 단위로 하는 여러 동소체를 갖는다. 붕소 동소체들에 높은 압력과 높은 온도를 가하는 경우 감마-붕소로의 구조 상전이 가 실험적으로 관측되었으나 복잡한 원자구조로 인해 해당 구조 상전이 기체에 대해서는 잘 알려지지 않았다. 새로 예측된 붕소 동소체는 기존 동소체들과 달리 정이십면체 기본구조를 가지고 있지 않으며 삼차원의 벌집 격자구조와 붕소 원자 결원의 조합으로 표현될 수 있다. 해당 구조는 온도와 압력에 대해 구조 유연성을 가지고 있어 붕소 동소체들간의 중간상으로 작용할 수 있고 이를 통해 알파-붕소와 감마-붕소 사이의 구조 상전이 경로를 제안하였다. 이해하기 어려운 두 구조의 상전이 경로를 구조적 유연성을 갖는 준안정한 동소체를 중간상으로 사용하여 설명하였으며 이는 아직 풀리지 않은 고체들 간의 구조 상전이를 설명하는데 실마리를 제공할 것으로 기대된다.

다음으로 덩어리 상태의 새로운 인 동소체를 예측하였으며 이를 녹린이라 명명하였다. 덩어리 상태의

흑린으로부터 한 층의 흑린이 박리된 이후, 흑린은 조절 가능한 직접 띠간격과 높은 전기이동도로 인해 차세대 전자소자로서 많은 관심을 받고 있다. 흑린 이외에도 다양한 인 동소체들이 제안되었는데 새로 발견된 녹린은 흑린과 같이 층상구조를 가지며 다른 인 동소체들보다 비교하여 낮은 구조 에너지를 갖는 것을 확인하였다. 한 층의 녹린은 흑린보다 넓은 직접 띠간격과 높은 전자 이동도를 가질 뿐만 아니라 비등방성의 광학 및 전기수송 특성을 보인다. 온도가 높아짐에 따라 흑린과 비교하여 낮은 헬름홀츠 자유에너지를 가지며 주름진 금속 표면에서 녹린의 형성에너지가 흑린보다 낮아지는 것을 확인하였고 이를 통해 녹린의 가능한 합성 방법을 제시하였다. 새로 예측된 녹린은 흑린과 더불어 차세대 전자 및 광학소자로서 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

마지막으로 새로운 예측된 붕소 카고메 격자구조에서 양공 주입에 따른 전자-포논 상호작용을 조사하였다. 이전 연구를 통해 은 기판 위에서 붕소 카고메 격자구조를 합성할 수 있음을 이론적으로 제안하였다. 붕소 카고메 격자구조의 경우 꺾충뛰기 에너지가 서로 상쇄간섭을 일으켜 평탄한 띠구조가 페르미 준위 바로 아래에 나타나며 동시에 강자성을 보인다. 평탄한 띠구조에 양공을 주입하면 강자성을 유지한 채로 한 방향으로 정렬된 전자-포논 상호작용이 증가하는 것을 확인하였다. 비록 페르미 준위 근처의 국소화된 궤도 함수와 평면 내 포논들이 결합되어 전자-포논 상호작용이 약할 것으로 생각되지만, 계산을 통해 페르미 면 겹싸기가 더 강하게 작용하여 전체적으로 전자-포논 상호작용 세기가 증가하는 것을 밝혔다. 반면에 양공 임계치를 넘는 경우, 특정 파수 벡터의 페르미 면 겹싸기가 최대화되어 구조적 불안정성이 예측된다. 카고메 격자구조에 양공 주입을 통해 강한 전자-포논 상호작용을 유도할 수 있음을 확인하였으며 이를 통해 카고메 격자구조에서 초전도현상이 나타날 것으로 기대된다.

**핵심 낱말** 밀도범함수이론, 역설계방법, 비정질산화물반도체, 결합, 붕소, 인

## **Abstract**

In this dissertation, I suggest a possible origin of instability in amorphous oxide semiconductors and predict novel boron and phosphorus allotropes by performing density-functional theory calculations.

In the first chapter, I investigate atomic and electronic structures of oxygen-related defects in amorphous oxide semiconductors by performing first-principle calculations. Amorphous oxide semiconductors have attracted much attention as channel materials for thin-film transistors because their *n*-type conductivities are robust against disorder in contrast to other crystalline semiconductors. However, they suffer from device instability in which a threshold voltage is shifted positively or negatively, which still remains as a major issue to overcome. In order to figure out a possible origin of the instability, amorphous oxide semiconductors models are generated through *ab initio* molecular dynamics simulations. Under oxygen-deficient conditions, it is found that undercoordinated cation defects are formed in amorphous oxide semiconductors, and they can capture free electrons, resulting in device instability. Although the undercoordinated cation defects are easily removed by raising oxygen partial pressures, it causes oxygen interstitial defects under oxygen abundant conditions. The oxygen interstitial defects form dimers with host oxygen atoms, and then the dimer gives rise to positive shifts of the threshold voltage by capturing electrons. On the other hand, under light-illumination or negative-bias stress, the original dimer configuration is recovered by capturing hole carriers without any energy barrier, and the stability of

current-voltage characteristics is restored. Our results provide not only explanations for the origin of device instability under different oxygen conditions but have implications to control defect states, which helps improve the stability of amorphous oxide semiconductor based devices.

In the second chapter, I study atomic and electronic properties of boron and phosphorous allotropes that are newly predicted by an *ab initio* evolutionary crystal structure search method. First, I report on new boron allotropes in bulk phases and then investigate its structural properties. Elemental boron exhibits a variety of allotropes owing to its electron deficiency compared with carbon that results in the ability to form multicenter bonds. Although it has been reported that several allotropes transform into  $\gamma$ -orthogonal boron under high pressures and high temperatures, the detailed kinetics and mechanisms of the structural transition remain poorly understood. The newly discovered metastable allotropes are understood to be a three-dimensional buckled defective honeycomb lattice in which boron vacancies lead to a dynamically and mechanically stable structure with triangular motifs. I suggest that the metastable allotropes act as intermediate states on the transition pathway from  $\alpha$ -rhombohedral boron to  $\gamma$ -orthogonal boron owing to their structural flexibility and low enthalpies, in the framework of Ostwald's step rule. These results assist in revealing the mechanisms of other unexplained solid-solid transitions.

Next, I report on a new phosphorus allotrope, termed green phosphorus ( $\lambda$ -P) and then investigate its optical and transport properties. Since black phosphorus was successfully exfoliated to a few layers in 2014, it has attracted much attention as an alternative of the graphene and transition metal dichalcogenides for nano-scale device applications. It is found that the green phosphorus has a layered structure like black phosphorus and is more stable than other phosphorus allotropes reported before. A monolayer of green phosphorus exhibits a tunable direct band gap from 0.7 to 2.4 eV and high electron mobility, which is suitable for novel applications in electronic and optical devices. Free-energy calculations show that a phase transition from black to green phosphorene can occur at temperatures above 87 K. I suggest that green phosphorene can be synthesized on corrugated metal surfaces rather than clean surfaces due to its buckled structure, providing guidance to achieving epitaxial growth. On the basis of the results, it is inferred that green phosphorene can serve as a potential material for *n*-type devices together with black phosphorene.

Lastly, I study electron-phonon interactions in a hole-doped boron Kagome lattice. The boron Kagome lattice has an intrinsic flat band, which is attributed to the destructive interference, below the Fermi energy and shows ferromagnetism. It is demonstrated that spin-dependent electron-phonon coupling strengths are significantly enhanced via hole doping to the flat band. The enhanced electron-phonon interactions come from a large Fermi surface nesting at K point although the averaged electron-phonon coupling matrices between localized states and bond-stretching modes are weak. On the other hand, the increased Fermi surface nesting at K point results in dynamical instability above the critical doping limit. These results could provide a new platform to understand the interplay between ferromagnetism and electron-phonon interactions.

**Keywords** Density functional theory, inverse materials design, amorphous oxide semiconductor, defect, boron, phosphorus