



## 이학석사 학위논문

# BaTiO<sub>3</sub>와 HfO<sub>2</sub>의 강유전성 구역 벽 부근 국소 전자 밴드 구조 연구

# Study on local electronic band structures around ferroelectric domain wall of BaTiO<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub>

울 산 대 학 교 대 학 원 물 리 학 과 박 성 부

# Study on local electronic band structures around ferroelectric domain wall of BaTiO<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub>

지도교수 신 영 한

## 이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함

## 2022년 02월

울 산 대 학 교 대 학 원

물리학과

박성부

박 성 부의 이학석사학위 논문을 인준함

심사위원 김 태 헌 원 심사위원 신 영 한 ( ) 심사위원 고 원 석 (환기)

울산대학교대학원

2022년 02월

## 국문 요약

강유전체는 외부 전기장에 따라 분극 방향이 결정되고 특정온도에서 자발 분극을 갖는 것이 특징이다. 자발 분극에 의해 다결정에서의 안정된 구역을 형성하기에 용이하며 서로 다른 분극 방향의 구역 사이의 경계인 구역 벽은 외부 전기장에 따라 이동하거나 스위칭하는 동역학적 성질을 가지고 있다. 이러한 성질을 이용하여 Nonvolatile ferroelectric memory, Ferroelectric field-effect transistor 등 미래지향적인 장치를 개발하기 위한 재료로 많이 연구되고 있다. 이 논문에서는 대표적인 perovskite 구조의 강유전체인 BaTiO<sub>3</sub>(공간군: P4mm)와 최근 실험적으로 도핑과 외부 작용을 통해 강유전상이 확인된 HfO<sub>2</sub>(공간군: Pca2<sub>1</sub> 와 Pmn2<sub>1</sub>)을 이용하여 두 구역 간의 분극의 방향이 180°를 이루는 구역 벽에 대하여 제일 원리 계산을 통해 전자 구조를 확인한다. 180° 구역 벽을 가지는 구역을 형성함에 있어서 BaTiO<sub>3</sub> 의 경우 BaO 면과 TiO<sub>2</sub> 면이 가능하여 이에 따른 전자의 밴드 구조 변화를 확인할 것이며, HfO<sub>2</sub> 도 공간군 Pca2<sub>1</sub> 과 Pmn2<sub>1</sub> 각각의 구역을 통해 앞선 확인 과정을 통해 변화를 확인할 것이다. 마지막으로 이러한 변화가 구역 벽에

# 목차

표 차례	i
그림 차례	ii
제 1장. 소개	1
1.1 연구 동향	1
1.2 연구 개요	3
1.3 강유전체	4
1.4 참조	5
제 2 장. 이론	6
21 믹도벅한수 이로 (Density-functional theory)	6
Born-Oppenheimer approximation	
Hohenberg-Korn Theorems	7
Korn-Sham equation	8
국소 밀도 근사 (Local density approximation : LDA)	8
일반화된 기울기 근사 (Generalized gradient approximation : GGA)	8
2.2 분극	9
Berry phase method	9
2.3 참조	10
제 3장. 결과	11
3.1 BaTiO <sub>3</sub>	11
Bulk 구조	12
구역 구조	18
3.2 HfO <sub>2</sub>	
Bulk 구조	
구역 구조	40
3.3 참조	59

제 4장. 결론		60
----------	--	----

# 표 차례

표 1.	BaTiO <sub>3</sub> 의 격자 상수(Å)	12
표 2.	BaTiO <sub>3</sub> 밴드 구조의 띠 틈(eV)	14
표 3.	BaTiO <sub>3</sub> 분극(μC/cm <sup>2</sup> )	16
표 4.	BaTiO <sub>3</sub> Domain Wall(BaO, TiO <sub>2</sub> )에 따른 Domain wall energy(mJ/m <sup>2</sup> )	20
표 5.	각 구역 벽에 따른 구역 구조의 띠 틈(eV)	21
표 6.	HfO2의 격자 상수(Å)	30
표 7.	HfO <sub>2</sub> 밴드 구조의 띠 틈(eV)	34
표 8.	HfO2의 공간군 Pca21와 Pmn21의 분극(μC/cm²)	37
표 9.	HfO <sub>2</sub> Domain Wall(DW) 유형에 따른 Pca2 <sub>1</sub> 와 Pmn2 <sub>1</sub> 의 구역 벽 에너지(mJ/m <sup>2</sup> )	41
표 10	. HfO <sub>2</sub> Domain Wall(DW) 유형에 따른 Pca2 <sub>1</sub> 와 Pmn2 <sub>1</sub> 의 띠 틈(eV)	44

# 그림 차례

그림	1. (a) 낱칸내에 분극의 방향에 따른 Head와 Tail 정의 (b) 중립(Neutral)(c) Head to Head(HH)(d)
Tail t	o Tail(TT)2
그림	2. E-P 이력 곡선4
그림	3. BaTiO <sub>3</sub> 정방정계 구조 공간군 P4mm (a) 반측면 (b) 정면11
그림	4. BaTiO <sub>3</sub> Equation of State(EOS) Total energy-Volume
그림	5. $BaTiO_3$ Total energy convergence of cutoff energy
그림	6. $BaTiO_3$ Total energy convergence of <i>k</i> -point mesh
그림	7. BaTiO <sub>3</sub> Density of State(DOS)15
그림	8. BaTiO <sub>3</sub> Band Structure
그림	9. Nonpolar phase and polar phase (a) $Pm\overline{3}m$ (b) P4mm16
그림	10. BaTiO <sub>3</sub> Relative Displacement에 따른 분극의 변화(x축,y축,z축)17
그림	11. BaTiO <sub>3</sub> 180°구역 (a) 구역의 모식도 (b) 구역 벽(BaO)이 해당되는 낱칸의 모식도19
그림	12. BaTiO <sub>3</sub> 180°구역 (a) 구역의 모식도 (b) 구역 벽(TiO <sub>2</sub> )이 해당되는 낱칸의 모식도19
그림	13. Single domain과 double domains(BaO)이 해당되는 낱칸의 모식도
그림	14. Single domain과 double domains(TiO <sub>2</sub> )이 해당되는 낱칸의 모식도22
그림	15. Band Structure (a) single domain (b) double domains(BaO)23
그림	16. Band Structure (a) single domain (b) double domains(TiO <sub>2</sub> )23
그림	17.180°구역 벽 주위 원자들(BaO)25
그림	18.180°구역 벽 주위 원자들(TiO <sub>2</sub> )25
그림	19. 구역 벽 주위 원자에 대한 Density of State(BaO)26
그림	20. 구역 벽 주위 원자에 대한 Density of State(TiO <sub>2</sub> )
그림	21. 구역 벽 주위 원자 Ti의 d 오비탈의 국소 밴드 구조
그림	22. HfO <sub>2</sub> 상방정계 구조, 공간군 Pca2 <sub>1</sub> (a),(b) 꼭지점에 Hf이 위치할 경우 (c),(d) 꼭지점에
이가	위치할 경우 (a),(c) 반측면 (b),(d) 측면29
그림	23. HfO <sub>2</sub> 사방정계 구조, 공간군 Pmn2 <sub>1</sub> (a) 반측면 (b) 측면
그림	24. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pca2 <sub>1</sub> Total energy convergence of cutoff energy31
그림	25. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pmn2 <sub>1</sub> Total energy convergence of cutoff energy31
그림	26. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pca2 <sub>1</sub> Total energy convergence of k-point mesh
그림	27. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pmn2 <sub>1</sub> Total energy convergence of k-point mesh
그림	28. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pca2 <sub>1</sub> Equation of State
그림	29. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pmn2 <sub>1</sub> Equation of State
그림	30. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pca2 <sub>1</sub> Density of State

그림 31. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pmn2 <sub>1</sub> Density of State	35
그림 32. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pca2 <sub>1</sub> Band Structure	
그림 33. HfO <sub>2</sub> 공간군 <i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub> Band Structure	36
그림 34. Nonpolar phase and polar phase (a) Fm3m (b) Pca21	
그림 35. Nonpolar phase and polar phase (a) P4 <sub>2</sub> /nmc (b) Pmn2 <sub>1</sub>	
그림 36. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pca2 <sub>1</sub> Relative Displacement에 따른 분극 변화( $x$ 축, $y$ 축, $z$ 축)	39
그림 37. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pmn2 <sub>1</sub> Relative Displacement에 따른 분극 변화( $x$ 축, $y$ 축, $z$ 축)	
그림 38. 사방정계에서 180°구역이 가능한 경우	40
그림 39. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pca2 <sub>1</sub> 구역 벽이 Hf일 경우 (a) 구역의 모식도 (b) 낱칸에서 구	'역 부근의
모식도	
그림 40. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pca2 <sub>1</sub> 구역 벽이 O <sub>2</sub> 일 경우 (a) 구역의 모식도 (b) 낱칸에서 구	└역 부근의
모식도	
그림 41. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pmn2 <sub>1</sub> x방향으로 구역 벽을 형성할 경우 (a) 구역의 모식도 (b	) 낱칸에서
구역 부근의 모식도	43
그림 42. HfO <sub>2</sub> 공간군 Pmn2 <sub>1</sub> z방향으로 구역 벽을 형성할 경우 (a) 구역의 모식도 (b	) 낱칸에서
구역 부근의 모식도	
그림 43. Single domain과 double domains(Pca21, Wall of Hf)의 Density of State 비교	45
그림 44. Single domain과 double domains(Pca21, Wall of O)의 Density of State 비교	45
그림 45. Single domain과 double domains(Pmn21, x-axis)의 Density of State 비교	46
그림 46. Single domain과 double domains(Pmn21, z-axis)의 Density of State 비교	46
그림 47. HfO <sub>2</sub> Pca2 <sub>1</sub> (Wall of Hf) Band Structure (a) single domain (b) double domains	47
그림 48. HfO <sub>2</sub> Pca2 <sub>1</sub> (Wall of O <sub>2</sub> ) Band Structure (a) single domain (b) double domains	47
그림 49. HfO <sub>2</sub> Pmn2 <sub>1</sub> (x-axis) Band Structure (a) single domain (b) double domains	48
그림 50. HfO <sub>2</sub> Pmn2 <sub>1</sub> (z-axis) Band Structure (a) single domain (b) double domains	48
그림 51. HfO <sub>2</sub> Pca2 <sub>1</sub> Wall of Hf 180°구역 벽 주위 원자들	50
그림 52. HfO <sub>2</sub> Pca2 <sub>1</sub> Wall of O <sub>2</sub> 180°구역 벽 주위 원자들	50
그림 53. HfO <sub>2</sub> Pmn2 <sub>1</sub> Wall of HfO <sub>2</sub> 180°구역 벽 주위 원자들	51
그림 54. HfO <sub>2</sub> Pmn2 <sub>1</sub> Wall of Hf 180°구역 벽 주위 원자들	51
그림 55.180°구역 벽 원자들의 오비탈 분포에 따른 Density of State	
(a) Pca2 <sub>1</sub> Wall of Hf 구조에서 원자들 구분 (b) 구역 벽 원자 (Hf 1, Hf 2)	
(c) 구역 벽 주위 원자 (Hf 3, Hf 4)(d) 구역 벽 주위 원자(O 1-O8)	
그림 56.180°구역 벽 원자들의 오비탈 분포에 따른 Density of State	
(a) Pca2, Wall of O 구조에서 원자 구분 (b) 구역 벽 원자 (O 1-O 4)	

(c) 구역 벽 주위 원자 (Hf 1-Hf 4)(d) 구역 벽 주위 원자 (O 5-O 8)	53
그림 57.180°구역 벽 원자들의 오비탈 분포에 따른 Density of State	
(a) Pmn2 <sub>1</sub> Wall of HfO <sub>2</sub> 구조에서 원자 구분 (b) 구역 벽 원자들 (Hf 1, O 1, O 2)	
(c) 구역 벽 주위 원자 (Hf 2, O 3, O 4)	54
그림 58.180°구역 벽 원자들의 오비탈 분포에 따른 Density of State	
(a) Pmn2 <sub>1</sub> Wall of Hf 구조에서 원자 구분 (b) 구역 벽 원자들 (Hf l)	
(c) 구역 벽 주위 원자 (Hf 2, O 1-O 4) I~II, II~III	
(d) 구역 벽 주위 원자 (Hf2,O1-O4)I~II',II'~III'	55
그림 59. HfO <sub>2</sub> Pca2 <sub>1</sub> Wall of Hf 구역 벽 부근 원자 Hf의 d 오비탈의 국소 밴드 구조	
(a) Hf 1 (b) Hf 2	56
그림 60. HfO <sub>2</sub> Pca2 <sub>1</sub> Wall of O <sub>2</sub> 구역 벽 부근 원자 Hf의 d 오비탈의 국소 밴드 구조	
(Hf 1-Hf 4)	57
그림 61. HfO <sub>2</sub> Pmn2 <sub>1</sub> Wall of HfO <sub>2</sub> 구역 벽 부근 원자 Hf의 d 오비탈의 국소 밴드 구조	
(Hf 1)	58

# 제 1 장. 소개

이 장에서는 강유전체를 활용한 구역 벽에 대한 연구의 동향 및 개요와 강유전체에 대해 설명한다.

### 1.1 연구 동향

스핀 정렬에 의해 만들어지는 강자성체 구역들은 보통 수십 나노미터에서 수백 나노미터 정도의 폭을 갖는 Bloch이나 Neel형태의 구역 벽을 형성한다. 강유전체의 경우는 전기적 분극의 정렬에 의해 구역이 생기며, 구역 사이의 경계인 구역 벽은 몇개의 단위 낱칸보다 짧은 폭으로 형성된다. 강자성체 구역 벽보다 훨씬 짧은 폭으로 구역 벽을 형성하는 이점을 통해 구역 벽 조사에 자발분극에 의한 안정된 구역 형성이 가능한 강유전체가 연구에 많이 이용된다.[1]

결정 내에 강유전체는 자발분극의 방향이 한 방향으로 향해 있을 수도 있지만 대부분의 경우에서 여러 방향을 갖게 되어 같은 방향의 모임인 구역과 분극의 방향이 서로 다른 두 구역 간의 경계인 구역 벽이 형성된다. 강유전체 구역 벽은 단위 낱칸 수준에 근접하는 위상학적 결함으로 구역과는 다른 특성을 가지고 있어 구역 스위칭을 통해 Ferroelectric random access memories (FRAMs)[2]와 Dynamic random access memories (DRAMs)[3]로 개발이 가능하기에 활발한 연구가 이뤄지고 있다. 이러한 구역 벽은 서로 다른 두 구역의 분극 간의 방향에 따라 180°, 90°, 109°, 71°등 다양한 각도로 형성이 가능하다. 이렇게 형성된 구역 벽 또한 여러 종류가 존재한다. 180°구역을 예로 들자면 그림1(a)과 같이 화살표가 분극의 방향을 나타내고 분극의 방향이 위로 향할 때 윗부분을 Head, 아랫부분을 Tail이라 한다. 그림1(b-d)는 각각 중립(Neutral), Head to Head (HH), Tail to Tail (TT)의 구역 구조이다. 이외에도 다른 각도의 구역 구조의 경우 중립 구조가 아닌 Head to Tail의 구역 구조가 형성이 가능할 것이다.



그림 1. (a) 낱칸내에 분극의 방향에 따른 Head와 Tail 정의 b) 중립(Neutral) (c) Head to Head (HH) (d) Tail to Tail (TT)

더 나아가 페로브스카이트 기반의 강유전체는 얇은 두께에서도 압전성과 강유전성이 나타나 연구에 많이 이용되지만 실제 반도체 소자에 적용할 경우 낮은 항전계로 인한 누설전류등을 이유로 물리적인 두께를 50 nm 이하로 줄이는 것은 어렵다. 반면에 HfO<sub>2</sub>나 ZrO<sub>2</sub> 계열의 플루오라이트 구조의 강유전체의 경우 높은 항전계를 가져[4] 보다 얇은 두께의 박막을 사용할 수 있으며 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.[5]

### 1.2 연구 개요

대표적인 강유전체 정방 구조(Tetragonal structure)에서 공간군 P4mm의 BaTiO<sub>3</sub> (BTO)와 직방 구조(Orthorhombic structure)에서 공간군 Pca21, Pmn21 의 HfO2 (o-HfO2)에 대하여 Bulk구조에서의 특성을 확인하고 구역 간의 분극 방향이 180도를 이루는 구역 벽의 중립 구조를 형성하여 구역 특성을 확인하였다. 구역 벽 형성에 따라 띠 틈의 변화를 확인하고 구역 벽 주위의 원자들이 띠 틈에 어떠한 영향을 주는 지 확인하고자 한다. BTO의 경우 구역 벽을 BaO 면과 TiO2면에 대하여 고려 할 수 있고 o-HfO2는 공간군 Pca21에서 Hf면과 O2면의 두가지 경우와 공간군 Pmn21에서 HfO2면의 구역 벽을 고려할 수 있다. 우선 BTO에 대하여 구역을 만들 때 주기적 경계 조건에서 합리적인 계산 비용을 위해 1×X×1의 y방향으로 낱칸을 늘려 구역 벽 에너지를 계산을 통해 낱칸 개수와 에너지 사이의 에너지 수렴을 확인했다. 이 때 입자의 개수가 50개이고 낱칸의 개수는 10개일 때 수렴함을 확인했다. o-HfO2의 경우에는 단위 낱칸당 입자 수가 많아 구역 벽 에너지가 수렴함을 확인하지 못했지만 8개의 supercell로 총 96개의 입자를 사용하였다. BTO와 o-HfO2의 구역 벽 부근과 구역 벽으로부터 멀리 떨어진 density of states와 밴드 구조를 통해 해당 에너지의 전자 분포 변화와 띠틈의 변화를 확인하고 변화에 영향을 주는 요소가 구역 벽 주위의 원자들인지 오비탈을 조사하여 기여도를 확인하고자 한다.

고체의 전기적 성질은 크게 도체, 반도체, 부도체로 나뉜다. 유전체는 부도체에 해당되며 외부로부터 전기장을 가하면 전기 분극이 발생한다. 이 중 외부 전기장이 없어도 특정한 온도에서 결정의 대칭성이 변하며 자발적으로 전기적인 분극을 갖는 물질이 존재하며 이를 강유전체라고 한다. 다시 말해 강유전체는 전이 온도 (퀴리 온도: T<sub>o</sub>)이하에서 자발 분극을 갖는 유전체 중에서 외부 전기장의 방향에 따라 자발 분극의 방향을 반전시킬 수 있는 성질을 갖는다. 전기장을 걸어주었을 때 분극이 선형 관계  $\vec{P} =$  $(\epsilon - \epsilon_0) \vec{E}$ 가 아닌 이력 곡선(hysteresis loop)을 그리는 것이 그 특징이다.[그림 2]



그림 2. E-P 이력 곡선

그림 2에서 P, 은 잔류분극(Remanent Polarization), E<sub>c</sub> 는 항전계(Coercive field), P<sub>s</sub> 는 자발분극(Spontaneous Polarization)이다. 원점에서 시작하여 전기장을 + 방향으로 증가하였을 때 분극도 증가하고 다시 전기장을 감소하면 분극은 영이 되지 않고 잔류 분극이 생긴다. 여기서 - 방향으로 전기장을 가해줘서 분극이 영에 도달하였을 때의 전기장을 항전계라 하고 앞선 과정처럼 전기장을 증가하였다가 다시 전기장을 감소시키는 것을 반복하였을 때 나타나는 곡선의 형태를 이력 곡선이라 한다.

강유전체의 부류에는 두가지가 있다. 영구 전기 쌍극자의 배열 상태가 무질서 상태인 상유전상에서 질서 상태인 강유전상으로 상전이 하는 질서-무질서 강유전체와 상전이 온도 이하에서 원자의 일부가 변위를 일으켜서 자발 분극을 유발하는 변위형 강유전체가 있다.

# 1.4 참조

[1] Young-Han Shin, Ilya Grinberg, I-Wei Chen & Andrew M. Rappe, Nucleation and growth mechanism of ferroelectric domain-wall motion, Nature,449,881-886 (2007).

[2] James F. Scott, and Carlos A. Paz de Araujo, Ferroelectric Memories, Science, **246**,1400-1405 (1989).

[3] Angus L. Kingon, Jon-Paul Maria & S. K. Streiffer, Aleternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices, Nature, **406**, 1032-1038 (2000).

[4] J. Muller, P. Polakowski, S. Mueller, and T. Mikolajick, Ferroelectric Hafnium Oxide Based Materials and Devices: Assessment of Current Status and Future Prospects, ECS J. Solid State Sci. Technol. 4 (5) N30-N35 (2015).

[5] T. S. Boscke, J. Muller, D. Brauhaus, U. Schroder, and U. Bottger, Ferroelectricity in hafnium oxide thin films, Appl. Phys. Lett. **99**, 102903 (2011).

# 제 2장. 이론

이 장에서는 연구에 사용되는 이론과 방법들을 소개할 것이다. 물질을 원자 단위로 전산모사하는 제일원리계산 방법 중 하나로서 밀도범함수 이론[1,2]와 주기적 경계조건에서 분극을 계산하기 위한 방법인 Modern theory of polarization의 Berry phase방법[3]을 설명한다.

제일 원리 계산은 양자역학을 기반으로 질량, 전하, 전자의 쿨롱 힘 등 기본 물리 량에서 직접 물리적 성질을 계산하는 방식이다. 즉, 전자와 원자 핵 간의 상호작용에 따라 슈뢰딩거 방정식을 근사와 단순화를 거쳐 답을 찾는 것이다.

밀도 범 함수 이론을 이용한 제일 원리 계산은 물리학분야에서도 고체물리연구에 많이 사용되는 방법으로 이를 기반으로 만들어진 계산 프로그램은 VASP, CASTEP, ABINIT, Quantum ESPRESSO등이 있다.

## 2.1 밀도범함수 이론 (Density-functional theory)

밀도범함수 이론은 P. Hohenberg와 W. Korn에 의해 제안되었으며[4], 상호작용하는 많은 입자들로 구성된 시스템의 어떠한 특성은 바닥 상태 전자 밀도에 대한 함수로 볼 수 있음을 기본 원칙으로 한다.

우선 제일 원리 방정식인 슈뢰딩거 방정식에서 유도한다. Many-body system에서 슈뢰딩거 방정식은 이와 같이 정의된다.

$$E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_M) = \widehat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_M)$$
(2.1)

E는 총 에너지, Ĥ는 해밀토니안 연산자, Ψ는 Many-body system에 대한 파동함수이다.
 이는 물질에 대한 모든 성질을 계산할 수 있으며, 파동 함수는 해밀토니안으로부터 얻을
 수 있고 해밀토니안은 운동 에너지와 포텐셜 에너지의 합으로 정의한다.

$$H = kinetic \ energy + potential \ energy \tag{2.2}$$

kinetic energy = 
$$-\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{M} \frac{\hbar}{2M_I} \nabla_I^2$$
 (2.3)

$$potential\ energy = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|} + \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_IZ_J}{|\vec{R_I}-\vec{R_J}|} - \sum_{i,I}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_I}{|\vec{r_i}-\vec{R_I}|}$$
(2.4)

운동에너지는 원자핵과 전자에 대한 운동에너지의 합으로 정의하고 포텐셜 에너지는 전하 사이의 상호작용으로 쿨롱 포텐셜로 정의한다. 이는 전자와 전자, 전자와 원자핵, 원자핵과 원자핵에 대한 쿨롱 포텐셜의 합으로 나열할 수 있다. 해밀토니안을 정리하면 아래와 같다.

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{M} \frac{\hbar}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R_I} - \vec{R_j}|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r_i} - \vec{R_I}|}$$
(2.5)

#### **Born-Oppenheimer approximation**

물질내에서는 원자핵과 전자가 같이 움직이지만 Born-Oppenheimer approximation에서는 전자가 원자핵보다 훨씬 가볍기 때문에 원자핵을 고정된 상태이고 전자만 움직인다고 가정한다. 다시 말해 전체 파동함수에 대하여 전자에 대한 파동함수와 원자핵에 대한 파동함수로 분리한다.

$$\Psi(\vec{r},\vec{R},t) = \phi(\vec{R},t)\Phi^{R}(\vec{r},t)$$
(2.6)

φ는 원자핵 계에 대한 파동함수, Φ<sub>R</sub>는 원자핵의 위치, R이 고정되어 있는 상태에서 전자 계의 파동함수이다. 원자핵은 결국 M<sub>I</sub> =∞라 할 수 있기 때문에 해밀토니안 식에서 원자핵의 운동에너지는 영이 되고 고정된 원자핵이기 때문에 원자핵 간의 쿨롱 포텐셜은 상수가 되어 식 전개의 편의를 위해 빼준다. 결과적으로 전자에 대한 해밀토니안은 다음과 같다.

$$\widehat{H} = -\sum_{i} \frac{\nabla_{i}^{2}}{2} + \sum_{i} V_{n}(\vec{r}_{i}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}|}$$
(2.7)

$$V_n = -\sum_{I} \frac{Z_I}{|r - R_I|}$$
(2.8)

 $V_n$ 은 전자에 의한 원자 핵의 쿨롱 포텐셜로 외부 포텐셜이다. 상수 $(h, m_e, \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0})$ 는 모두 1이라 가정한다.

#### Hohenberg-Korn theorems

Hohenberg-Korn Theorems는 두가지 이론으로 구성되어있다. 첫번째는 우선 바닥생태에서 전자 밀도는 유일한 원자핵의 외부 포텐셜( $V_n$ )을 결정하고, 어떤 양자 상태에서도 외부 포텐셜( $V_n$ )은 유일한 many-body 파동 함수( $\Psi$ )을 결정하며, 어떤 양자 상태에서도 전체 에너지는 many-body 파동함수( $\Psi$ )의 함수 형이다. 정리하면  $n \rightarrow V_n \rightarrow \Psi \rightarrow E$ 이고 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]$$
(2.9)

$$F[n(r)] = \hat{T} + \hat{V} \tag{2.10}$$

$$\hat{T} = -\sum_{i} \frac{\nabla_{i}^{2}}{2}, \hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}|}$$
(2.11)

두번째는 바닥 상태의 에너지는 다양하게 얻을 수 있으며, 전체 에너지를 최소화하는 밀도는 실제 바닥 상태의 밀도 라는 것이다.

#### Korn-Sham equation

Many-body system에서 Korn-Sham 방정식은 다음과 같다.

 $E[n(\mathbf{r})] = \underbrace{\int d\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) \, V_n(\mathbf{r})}_{External potential} + \underbrace{\sum_i \int d\mathbf{r} \, \Phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \Phi_i(\mathbf{r})}_{kinetic energy} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}_{Hartree energy} + \underbrace{E_{xc}[n(\mathbf{r})]}_{xC energy} (2.12)$ 2.12식에서 첫째 항은 원자핵의 외부 포텐셜 항이고 두번째 항은 전자의 운동 에너지 하, 세번째 항은 의존하지않는 전자에 대하여 전자간 상호작용 쿨롱 에너지를 Hartree 에너지라고 정의한다. 첫째 항과 두번째 항도 의존하지않는 전자에 대한 것이다. 마지막 하( $E_{xc}$ )은 교환-상관(exchange-correlation) 에너지로 앞선 항들의 에너지와 전체 에너지 사이의 상관을 맞추기 위한 항이다.

#### 국소 밀도 근사 (local density approximation : LDA)

교환-상관 에너지 밀도  $\varepsilon_{xc}$  (exchange-correlation energy density)을 구하기 위한 방법 중 하나로 이는 국소 밀도  $\rho(r)$ 에 의존한다.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r \, n(r) \, \varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)]$$
  
=  $\int d^3r \, n(r) \left[ \, \varepsilon_x^{hom}[n(r)] + \, \varepsilon_c^{hom}[n(r)] \right]$  (2.13)

교환-상관 에너지의 각 체적 요소 주위의 국소적인 전자 밀도에 의존하는 것을 국소 밀도 근사라고 한다.

#### 일반화된 기울기 근사 (generalized gradient approximation : GGA)

일반화된 기울기 근사는 국소 밀도 근사의 문제점인 균일하지 않은 상태의 전하 밀도에 국소적으로 균일한 전하 밀도를 이용하기 때문에 전하들이 국소화된 전이금속의 경우 잘

맞지 않는 점과 분자나 고체의 결합에너지를 overestimate하고 반도체의 띠 틈을 underestimate하는 점을 보안한 방법이다.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r \, n(r) \varepsilon_{xc}[n(r), \nabla n(r)]$$
  
$$\equiv \int d^3r \, n(r) \, \varepsilon_x^{hom}(n) \, F_{xc}[n(r), \nabla n(r)] \qquad (2.14)$$

## 2.2 분극

#### Berry phase method

결정 고체의 Korn-Sham 해밀토니언의 유한한 단열 변화로 생긴 분극의 차이로 전자 변화  $\lambda$ 을 기술하여 분극  $P_e$ 을 정의한다.

$$\Delta P_e = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\partial P_e}{\partial \lambda} d\lambda \tag{2.15}$$

$$\frac{\partial P_e}{\partial \lambda} = \frac{i|e|\hbar}{N\Omega_0 m_e} \sum_{k} \sum_{n=1}^{M} \sum_{m=M+1}^{\infty} \frac{\langle \psi_{nk}^{(\lambda)} | \hat{p} | \psi_{mk}^{(\lambda)} \rangle \langle \psi_{mk}^{(\lambda)} | \partial V^{(\lambda)} / \frac{\partial \lambda}{\partial \lambda} | \psi_{nk}^{(\lambda)} \rangle}{\left(\epsilon_{nk}^{(\lambda)} - \epsilon_{mk}^{(\lambda)}\right)^2}$$
(2.16)

 $m_e$ 와 e은 전자의 질량과 전하량, N은 결정에서 단위 낱칸의 개수,  $\Omega_0$ 은 단위 낱칸의 부피, M은 occupied band의 수,  $\hat{p}$ 는 운동량 연산자,  $\psi_{nk}^{(\lambda)}$ 함수는 결정의 해밀토니언에서 파동함수이다.

# 2.3. 참조

[1] Robert G. Parr and Weitao Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, oxford ,47-56 (1989)

[2] Feliciano Giustino, Materials modeling using Density functional theory \_ properties & predictions, oxford, 36-57 (2014)

[3] Nicola A. Spaldin, A beginner's guide to the modern theory of polarization, J. Solid State Chem.195, 2-10 (2012)

[4] P. Honhenberg, W.Korn, "Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev. 136:B864-871 (1964)

# 제 3장. 결과

이 장에서는 BaTiO<sub>3</sub>와 HfO<sub>2</sub>의 특징과 Bulk구조에서의 격자 상수, 전자 구조, 분극과 180°구역 형성을 통한 구역 특성에 대해 살펴본다.

### **3.1 BaTiO<sub>3</sub>**

대표적인 강유전체로서 BaTiO<sub>3</sub>는 상온에서 유전 상수가 1000~3000이나 되며 온도가 상승함에 따라 더 커지게 되는 물질로 관심을 끌게 되었다. 이렇게 관심을 끌게 된 이유는 간단한 결정 구조를 가지며 인공적으로 세라믹을 만들 수 있는 물질로 축전기로 응용이 가능하기 때문이다.

BaTiO<sub>3</sub>는 온도가 393 K이상에선 상유전상(para phase)인 공간군(space group) Pm3m이고 입방정계(Cubic)이다. 393 K 이하가 되면 강유전상(ferroelectric phase)인 공간군 P4mm 정방정계(Tetragonal)가 되며 278 K 에서 공간군 C2mm인 사방정계(Orthorhombic)가 되고 203 K이하에선 공간군 R3m인 삼방정계(Trigonal)가 된다. 따라서 T<sub>c</sub>(Curie temperature)는 393 K이다.



그림 3. BaTiO3 정방정계 구조, 공간군 P4mm (a) 반측면 (b) 정면

결정 구조는 그림 3에서처럼 페로브스카이트 구조로써 단위 낱칸에서 꼭지점에 바륨(Ba), 낱칸 가운데에 티타늄(Ti), 면 가운데에 산소(O)가 위치해 있다. 또한 그림에서의 구조는 공간군 P4mm으로 정방정계 구조로서 그림(b)을 보았을 때 티타늄과 산소의 방향에 따라 분극의 방향을 예측하기를 티타늄이 중심에서부터 +c 방향으로 치우쳐져 있고 윗면과 아랫면에 위치한 산소가 -c 방향으로 치우쳐져 있어 분극의 방향이 +c방향임을 예측할 수 있다.

### Bulk 구조

본 연구에서 밀도 범 함수는 Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP)에 구현되었고 Korn-Sham 방정식에서의 exchange-correlation 에너지를 계산하기 위해서 pseudopotential 의 projector augmented waves(PAWs) 방법으로 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 함수 상 내의 generalized gradient approximation(GGA)을 이용하였다. Bulk 에서 BaTiO<sub>3</sub> 의 공간군 P4mm 정방 구조의 전체 에너지에 대한 cutoff energy 와 *k*-point mesh 의 수렴하는지를 확인하여 cutoff energy 는 520 eV, Morkhorst-Pack *k*-point mesh 는  $16 \times 16 \times 16$  을 이용하였다.[그림 5, 6] 정방 구조이기때문에 서로 다른 *a*와 *c*을 최적화한 후에 부피에 따라 격자 상수를 최적화하였다.[그림 4] 단위 낱칸의 격자 상수는 *a* = 4.00 Å, *c* = 4.21 Å 이며 다른 연구에서 같은 GGA계산 결과 *a* = 4.006 Å, *c* = 4.164 Å로 유사한 결과를 확인하였다. 실험 결과는 상온(room temperature)에서 진행되었으며 *a* = 3.99 Å, *c* = 4.04 Å이다.

표 1. BaTiO<sub>3</sub>의 격자 상수(Å)

	Space group	Lattice	constants	Theory[1]	Expt.[2]
BaTiO <sub>3</sub>	P4mm	a c	4.00 4.21	4.006 4.164	3.99 4.04



그림 4. BaTiO<sub>3</sub> Equation of state (EOS) Total energy-Volume



그림 6. BaTiO<sub>3</sub> Total energy convergence of cutoff energy



그림 5. BaTiO<sub>3</sub> Total energy convergence of k-point mesh

BaTiO<sub>3</sub> 의 Bulk 구조에 대해 GGA 계산을 통한 전자 구조 결과이다. 우선 띠 틈 $(E_g)$ 에 대하여 정의하면 다음과 같다.

$$E_g = E_{min}^c - E_{max}^v \tag{3.1}$$

E<sup>c</sup><sub>min</sub>은 전도 띠(conduction band)의 가장 낮은 부분인 전도 띠 끝(conduction band edge)의 에너지와 E<sup>v</sup><sub>max</sub>은 원자가 띠(valence band)의 가장 높은 부분인 원자가 띠 끝(valence band edge)의 에너지이다. 식 3.1 에서 띠 틈은 전도 띠 끝의 에너지와 원자가 띠 끝의 에너지의 차이이다.

밴드 구조의 경우 가로축은 역격자 공간에서 밴드 경로를 의미하고 세로축은 에너지로서 페르미 에너지를 빼줘서 페르미 에너지가 0 이 되도록 설정하였다.[그림 8] Density of state(DOS)에서 세로축은 에너지당 DOS 을 의미하고 가로축은 밴드 구조와 마찬가지로 전체 에너지에서 페르미 에너지를 빼준 에너지이다.[그림 7] 밴드 구조에서 정방 기본(tetragonal Primitive: tP) 격자의 밴드 경로인 Γ-X-M-Γ-Z-R-A-Z|X-R|M-A을 이용하였다.[3] 띠 틈은 A 에서 원자가 띠 끝이 위치하고 Γ에서 전도 띠 끝이 위치하여 Indirect 하며 1.74 eV을 가진다. 표 2 에서 다른 연구에서의 GGA 계산 결과인 1.70 eV와 비교하였을 때 유사하지만 실험 결과인 3.27 eV와는 차이가 나서 계산 결과가 underestimate 한 것을 확인할 수 있었다.

표 2. BaTiO<sub>3</sub> 밴드 구조의 띠 틈(eV)

	Band Gap	Theory[4]	Expt.[5]
BaTiO <sub>3</sub>	1.74	1.70	3.27



그림 7.BaTiO3 Density of State



주기적 경계 조건(Periodic boundary condition)에서 분극을 계산하기위해 Modern theory of polarization 과 Berry phase 방법을 이용하였다. 이러한 Berry phase 방법을 이용한 분극 계산은 온도와 전기장이 0 인 경우에 적용된다. 따라서 전기장이 아닌 다른 근원으로 강유선성이나 압전성, 격자 역학 등이 있다.

무 극성 상(nonpolar phase)과 극성 상(polar phase)사이의 사이 채움(interpolation)을 통해 각 구조에 따른 전자 쌍극자 모멘트와 이온 쌍극자 모멘트를 제일 원리를 통해 계산한다. BaTiO<sub>3</sub>에서 무 극성 상은 공간군 Pm3m을 이용하였고 이를 이용하여 연구에 이용되는 극성 상 공간군 P4mm의 분극을 계산한다[그림 9]. 그림 10을 보면 가로축은 무 극성 상을 0.0, 극성 상을 1.0이라 했을 때 사이 채움을 통해 나열한 것이고 세로축은 각 x, y,z축에 따른 분극이다. x, y축 방향에 대한 분극은 0이고 +z축 방향에 대한 분극은 존재함을 확인할 수 있다. Polarization Quantum ( $P_{qx}, P_{qy}, P_{qz}$ )은 (94.861, 94.861, 100.161)  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 이고 Polarization vectors ( $P_x, P_y, P_z$ )은 (0, 0, 47.087)  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 이다. 결과적으로 자발분극(Spontaneous Polarization)은 47.087  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 이다. 다른 연구에서는 GGA계산 결과로서 ~48  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 로 본 연구의 결과와 유사하고 실험 결과인 ~26  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 와는 차이가 있다.[표 3]

	Pola	rization	Dala	mization	Spontaneous	Theory[6]	Erret [7]
	Qu	antum	rola	IIZatioli	Polarization	Theory[0]	Expt.[7]
	$P_{qx}$	94.861	$P_{x}$	0			
BaTiO <sub>3</sub>	$P_{qy}$	94.861	$P_y$	0	47.087	~48	~26
	$P_{qz}$	100.161	$P_z$	47.087			

표 3. BaTiO<sub>3</sub> 분극(μC/cm<sup>2</sup>)



그림 9. Nonpolar phase and polar phase (a) Pm3m (b) P4mm



그림 10. BaTiO<sub>3</sub> Relative displacement에 따른 분극 변화(x축, y축, z축)

Bulk구조에서의 단위 낱칸을 이용하여 구역을 형성하고자 할 때 하나의 축 방향으로 낱칸을 늘려서 생성하였다. BaTiO<sub>3</sub>의 경우 공간군 P4mm으로 c방향에 대해서 4회 회전 대칭이고 a와 b방향에 대해 거울 대칭이기 때문에 구역을 형성함에 있어서 분극의 방향을 z축이라고 할 때 x축이나 y축으로 늘렸을 경우가 동일하게 된다. 또한 페로브스카이트 구조의 BaTiO<sub>3</sub>에 대하여 형성 가능한 180°구역의 경우의 수는 두가지로서 구역 벽이 BaO 면일 경우와 TiO<sub>2</sub> 면일 경우가 있다. 그립11,12의 (a)는 BaTiO<sub>3</sub>의 BaO 면과 TiO<sub>2</sub>면에 대한 180°구역을 가질 경우의 모식도로서 10개의 낱칸으로 구성된 구역이고 (b)는 각 구역 벽이 단위 낱칸에서 해당되는 영역에 대한 모식도이다. 구역 특성과 구역 벽에 의한 특성을 조사하기 때문에 구역 벽 형성에 있어서 구역 벽 에너지가 중요하기 때문에 구역에 대해 낱칸이 늘어남에 따라 구역 벽 에너지가 수렴하는 구간을 계산 비용을 고려하여 설정하였다. 낱칸을 6개, 8개, 10개, 12개, 14개, 16개로 분극의 방향이 절반은 아래, 나머지 절반은 위로 향해있는 180°구역에 대한 구역 벽 에너지를 확인하였다. 구역 벽 에너지(*E<sub>nw</sub>*)는 아래와 같이 정의한다.

$$E_{DW} = \frac{E_{DD} - E_{SD}}{2S_{DW}} \tag{3.2}$$

식3.2에서  $E_{DD}$ 은 구역 벽을 가진 구역의 전체 에너지이며 DD는 Double Domains을 나타내고  $E_{SD}$ 은 구역 벽이 없는 구역의 전체 에너지이며 SD는 Single Domain이다.  $S_{DW}$ 는 구역 벽의 면적이다. 따라서 구역 벽 에너지는 구역 벽을 가진 구역의 전체 에너지와 구역 벽이 없는 구역의 전체 에너지의 차이에 구역 벽 면적을 나눠주고 주기적 경계 조건에 의해 구역 벽이 두 개가 형성되기 때문에 2로 나눠준 값이 된다.

본 연구에서 계산 상의 세부사항은 각 입자의 종류가 Bulk 계산과 같기 때문에 cutoff energy는 동일하고 단위 낱칸의 크기가 커졌기 때문에 역격자 낱칸도 달리 되어 *k*-point mesh는 낱칸의 크기에 따라 *N*×1×*N*로 낱칸의 개수 *N*에 대하여 6, 8, 10, 12, 14, 16을 이용하였다.

그림 12. TiO<sub>2</sub> 180°구역 (a) 구역의 모식도 (b) 구역 벽(TiO<sub>2</sub>)이 포함되는 낱칸의 모식도



(b)

(b)



그림 11. BaO 180°구역 (a) 구역의 모식도 (b) 구역 벽(BaO)이 포함되는 낱칸의 모식도





[표 4]에서 낱칸이 늘어남에 따라 구역 벽 에너지를 확인해보았을 때 구역 벽이 Ba0 면일 때 대략 18~19 mJ/m<sup>2</sup> 이고 TiO<sub>2</sub> 면일 때는 135 mJ/m<sup>2</sup> 이다. 두 경우에 대한 에너지를 비교해보면 구역 벽으로서 TiO<sub>2</sub> 면이 BaO 면보다 형성하기 힘든 것을 알 수 있다. 그리고 에너지 값의 차이가 크게 나지만 이는 GGA을 이용한 계산 방법에 의한 것이며, 다른 연구[8]에서 LDA 계산 방법을 통해 구역 벽 에너지를 계산하였을 때 각각 7.5 mJ/m<sup>2</sup> 와 16.8 mJ/m<sup>2</sup> 로 에너지 간의 차이가 앞선 결과보다 많이 나지않았고 본 연구에서 또한 동일한 과정을 통해 exchange-correlation 에너지를 LDA을 이용하여 계산하였을 때 다른 연구에서의 결과와 유사하게 6.37 mJ/m<sup>2</sup> 와 15.69 mJ/m<sup>2</sup> 로 에너지 간의 차이가 많이 나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 계산 비용과 구역 벽 에너지의 수렴을 고려하여 구역 벽이 BaO 면과 TiO<sub>2</sub> 면일 경우 모두 1×10×1의 구역에 대해 조사할 것이며 전자 구조를 통해 특성을 알아보려고 한다.

$1 \times N \times 1$	Domain wall energy				
Ν	Wall of BaO	Wall of TiO <sub>2</sub>			
6	19.01	135.72			
8	18.58	135.39			
10	18.61	135.42			
12	18.67	135.49			
14	18.71	135.55			
16	18.69	135.27			

표 4. BaTiO<sub>3</sub> Domain wall(BaO,TiO<sub>2</sub>)에 따른 Domain wall energy(mJ/m<sup>2</sup>)

SD와 DD에 대하여 전체 전자 구조를 비교해보려 한다. 우선 Bao 면을 180°구역으로 가지는 DD과 SD간의 DOS을 확인해보았을 때 미미하지만 약간의 변화를 확인할 수 있었고[그림 13] TiO<sub>2</sub> 면의 경우 눈에 띄는 변화를 확인할 수 있었다.[그림 14] 밴드 구조를 확인할 때 밴드 경로는 SD와 DD에 대해서 실제 공간에서 y방향으로 길어 격자 상수 x, y, z값이 다르고 각 축 사이의 각이 90°인 사방 구조이고 역격자 공간에서는 x와 z방향으로 긴 납작한 형태가 되어 단위 낱칸에서의 정방 구조의 밴드 경로와는 다른 사방 구조에 대한 경로를 이용하였다. [그림 15,16]에서의 밴드 구조를 보면 DOS에서 변화를 확인할 수 있었듯이 띠 틈의 변화가 있었고 모두 원자가 띠 끝 지점인 U에서 전도 띠 끝 지점인 Γ까지인 Indirect하며 BaO면에 대한 구역의 SD의 띠 틈은 1.739 eV이고 DD는 1.729 eV로 띠 틈이 약 0.58% 정도 줄어들었고 TiO2면은 SD의 띠 틈은 1.738 eV이고 DD는 1.531 eV로 약 12% 줄어듦을 확인하였다. [표.5] 띠 틈이 줄어든 원인에 대해 구역 벽 주위 원자들의 오비탈을 확인하여 구역 구조에서 어떤 원자가 띠 틈에 영향을 주는지 확인하려 한다.

	Domain Wall	Domain Wall Type	Band Gap
BaTiO <sub>3</sub>	BaO	DD	1.729
	Due	SD	1.739
	TiO	DD	1.531
	1102	SD	1.738

표 5. 각 구역 벽에 따른 구역 구조의 띠 틈(eV)



그림 13. Single domain과 double domains(BaO)의 Density of State 비교



그림 14. Single domain과 double domains(TiO2)의 Density of State 비교







180°구역 구조에서 구역 벽을 기준으로 멀어질수록 전자 구조의 원자들의 오비탈 분포가 어떻게 변화하는지 확인하였다. 이를 통해 구역 벽 주위에 위치한 원자들이 띠 틈에 어떠한 작용을 하는지 알 수 있을 것이다. [그림 17,18]은 180°구역 벽에서부터 첫번째로 근접하면 I, 두번째는 II, 세번째는 III로 나타내며 각 원자에 대해 구분하였다. [그림 19]은 BaO 에 대한 180°구역 벽의 local density of state 을 확인하였을 때 전체 density of state 와 전체 밴드 구조에서도 마찬가지로 큰 차이를 확인할 수 없었듯이 구역 벽 원자 주위의 원자의 오비탈을 확인해봐도 큰 변화는 없었지만 BaO 의 O 원자[그림 19(b)]와 TiO<sub>2</sub>의 Ti, O 1, O 2 원자[그림 19(c-e)]에 I와 II, III의 분포의 약간의 변화를 확인할 수 있다. 이것이 띠 틈에 영향을 주었을 것이다. [그림 20]은 TiO<sub>2</sub> 에 대한 180°구역 벽의 경우 BaO에서 O원자[그림 20(b)]와 TiO<sub>2</sub>에서 Ti, O1, O 2 원자들[그림 20(c-e)] 모두 I의 원자들과 II와 III의 원자들 사이의 DOS 차이가 눈에 띄게 확인이 되었다. 이에 대해 [그림 21]의 국소 밴드 구조를 확인하였을 때 구역 벽에서부터 멀어질수록 Ti 원자의 띠 틈에 영향을 주는  $d_{xz}$ 오비탈이 전도 띠 끝 에너지의 분포가 줄어듦을 확인할 수 있다.





그림 18.180°구역 벽 주위 원자들 (TiO<sub>2</sub>)



그림 19. 구역 벽 주위 원자에 대한 Density of State (BaO)



그림 20. 구역 벽 주위 원자에 대한 Density of State (TiO<sub>2</sub>)


## **3.2 HfO<sub>2</sub>**

HfO<sub>2</sub>은 일반적으로 bulk에서 centrosymmetric한 무 극성 상으로서 존재하지만 Zr, Si, Y와 Al등으로 도핑을 하거나 외부 작용을 통해 극성 상인 Pca2<sub>1</sub>이나 Pmn2<sub>1</sub>이 나타나 Nonvotile memories와 Ferroelectric field-effect transistor(FeFET)에 활용이 가능하게 되고 큰 띠 틈으로 얇은 박막에 대한 연구로 큰 관심을 끌게 되었다.

HfO<sub>2</sub>의 low-energy phases는 총 11개로 무 극성 상은 Pnma, Pbca, P2<sub>1</sub>/nmc, P2<sub>1</sub>/c, P2<sub>1</sub>/m, Fm3m 이고 극성 상은 P1, Pm, Cc, Pca2<sub>1</sub>, Pmn2<sub>1</sub>이다.[9] 추가적으로 찾은 low-energy phase의 P1로 HfO<sub>2</sub>의 가능한 공간군의 수는 총 12개이다.[10] 극성 상의 공간군들 중 formation energy가 낮은 두 상 Pca2<sub>1</sub>과 Pmn2<sub>1</sub>에 대해 알아 본다.

HfO<sub>2</sub> 의 공간군 Pca2<sub>1</sub> 은 그림 22의 플루오라이트(Fluorite)구조로서 꼭지점에 위치한 원자에 따라 Hf이 위치하면 그림 22(a-b), O<sub>2</sub>가 위치하면 그림 22(c-d)로 형성할 수 있다. 그림 22(b)는 *bc*면, 그림 22(d)는 *ab*면에서 바라보았을 때 산소의 위치에 따라 분극의 방향을 예상할 수 있다. 그림 22(b)에서 산소가 아래로 향해 있기 때문에 분극의 방향은 +*c*방향이며 그림 22(d)에서는 산소가 위로 향해 있기 때문에 분극의 방향은 -*c*방향이다. 공간군 Pmn2<sub>1</sub>은 그림 23(a)와 같이 꼭지점과 낱칸 가운데에 Hf이 위치하며 +*c* 방향으로 긴 구조이다. *ab*면으로 바라 보았을 때 산소의 위치가 Hf을 기준으로 위쪽에 많이 분포가 되어있어 분극의 방향은 -*b*방향이다.



그림 22. HfO<sub>2</sub> 사방정계 구조 공간군 Pca2<sub>1</sub> (a-b) 꼭지점에 Hf이 위치할 경우 (c-d) 꼭지점에 O<sub>2</sub>가 위치할 경우 (a) 반측면 (b) 측면 (c) 반측면 (d) 측면



그림 23. HfO<sub>2</sub> 사방정계 구조 공간군 Pmn2<sub>1</sub> (a) 반측면 (b) 측면

## Bulk 구조

BaTiO3와 마찬가지로 밀도 범 함수는 VASP에 구현되었고 Korn-Sham 방정식에서 exchange-correlation 에너지를 계산하기 위해서 pseudopotential의 PAWs 방법으로 PBE 함수 상 내의 GGA을 이용하였다. 체적에서 단위 낱칸 HfO<sub>2</sub>의 공간군 Pca2<sub>1</sub>과 Pmn2<sub>1</sub> orthorhombic구조에 대해 전체 에너지와 cutoff energy와 *k*-point mesh의 변화에 따라 수렴함을 확인하여 cutoff energy는 모두 520 eV 이며[그림 24,25] Morkhorst-Pack *k*-point mesh는 7 × 7 × 7과 14 × 14 ≥ 사용하였다.[그림 26,27]

HfO<sub>2</sub>의 공간군 Pca2<sub>1</sub>과 Pmn2<sub>1</sub>은 사방정계 구조로서 격자 상수 *a, b, c*가 다른 값을 가지기 때문에 모두 최적화를 한 후 부피에 따라 격자 상수를 최적화하였다.[그림 28,29] 본 연구의 계산 결과 Pca2<sub>1</sub>에 대한 단위 낱칸의 격자 상수는 *a* = 5.27 Å,*b* = 5.05 Å,*c* = 5.08 Å 이고 다른 연구에서 계산 결과 *a* = 5.29 Å,*b* = 5.01 Å,*c* = 5.08 Å 와 *a* = 5.06 Å,*b* = 4.89 Å,*c* = 4.90 Å 이고 Pmn2<sub>1</sub> 의 단위 낱칸 격사 상수는 *a* = 3.44 Å,*b* = 3.80 Å,*c* = 5.18 Å 이고 다른 연구 결과는 *a* = 3.41 Å,*b* = 3.83 Å,*c* = 5.18 Å 과 *a* = 3.307 Å,*b* = 4.963 Å,*c* = 3.684 Å 이다.[표 6] 두 공간군 모두 첫번째 계산 결과와는 유사하지만 두번째 결과에서 차이가 보인다. 이는 low-symmetry한 구조이기때문에 다양한 지점에서 최적화된 격자 상수가 존재할 수 있을 것이다.

	Space	Lattice constants		Theory[9 10 11]		Expt.[12]	
	group			110019[9,10,11]			
HfO <sub>2</sub>		а	5.27	5.29	5.07	5.06	5.24
	Pca2 <sub>1</sub>	b	5.05	5.01	4.90	4.89	5.06
		С	5.08	5.08	4.92	4.90	5.07
		а	3.44	3.41		3.307	
	Pmn2 <sub>1</sub>	b	3.80	3.83	-	4.963	-
		С	5.18	5.18		3.684	

표 6. HfO2의 격자 상수(Å)





Total energy convergence of cutoff energy





Total energy convergence of k-points mesh





그림 29. HfO2 공간군 Pmn21 Equation of state

HfO<sub>2</sub>의 두 강유전상 Pca2<sub>1</sub>과 Pmn2<sub>1</sub>의 GGA 계산을 통해 전자 구조를 확인하였다. DOS 와 밴드 구조에 대한 설정을 앞선 BaTiO<sub>3</sub>에서 계산과 동일하다. 공간군 Pca2<sub>1</sub>과 Pmn2<sub>1</sub>의 DOS 을 보면 원자가 띠와 전도 띠의 전자가 채워질 확률에 대한 밀도가 높은 것을 확인할 수 있었다. [그림 30,31] 밴드 구조에서 Pca2<sub>1</sub>의 경우 사방 구조이기 때문에 밴드 경로는 Γ-X-S-Y-Γ-Z-U-R-T-Z을 이용하였다.[13] 띠 틈은 Γ지점의 원자가 띠 끝에서 R~T지점에 전도 띠 끝이 위치한 Indirect 한 4.44 eV을 가진다.[그림 32] 공간군 Pmn2<sub>1</sub>의 경우는 사방 기본(orthorhombic Primitive: oP) 격자의 밴드 경로인 Γ-X-S-Y-Γ-Z-U-R-T-Z|X-U|Y-T|S-R 을 이용하였다.[3] 띠 틈은 원자가 띠 끝이 위치한 Z지점에서 전도 띠 끝이 위치한 Z~U지점으로 가는 Indirect 한 3.78 eV을 가진다.[그림 33] Pca2<sub>1</sub>의 경우 다른 연구와 유사한 결과를 확인할 수 있었다.[표 7]

표 7. HfO<sub>2</sub> 밴드 구조의 띠 틈(eV)

	Space group	Band Gap	Theory	[10,13]
HfO <sub>2</sub>	Pca2 <sub>1</sub>	4.44	4.31	4.6
	Pmn2 <sub>1</sub>	3.78	-	-



그림 31. HfO2 공간군 Pmn21 Density of state





분극을 계산하기 위해선 무 극성 상과 극성 상을 지정해야한다. HfO<sub>2</sub>의 공간군 Pca2<sub>1</sub>과 Pmn2<sub>1</sub>은 극성 상이다. 무 극성 상은 단위 낱칸당 원자 수를 고려하여 Pca2<sub>1</sub>의 경우 같은 단위 낱칸당 원자 수가 12개인 Fm-3m을 이용하였고[그림.34] Pmn2<sub>1</sub>은 단위 낱칸당 원자 수가 6개인 P4<sub>2</sub>/nmc을 이용하였다.[그림.35] GGA을 통한 계산했을 때 HfO<sub>2</sub>의 공간군 Pca2<sub>1</sub>의 분극은 각 축의 방향에 따라 *x*, *y*축 방향은 0이지만 +*z*축 방향으로 분극이 생성되었다.[그림.36] 계산 결과로 Polarization Quantum( $P_{qx}$ ,  $P_{qy}$ ,  $P_{qz}$ )은 (62.49, 59.88, 60.25)  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 이고 Polarization vectors ( $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$ )은 (0, 0, 50.05)  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 이다. 결과적으로 자발 분극은 50.05  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 이다. 공간군 Pmn2<sub>1</sub>의 분극은 각 축의 방향에 따라 *x*, *z*축 방향은 0이고 -*y*방향으로 분극이 생성된다.[그림.37] 계산 결과는 Polarization Quantum ( $P_{qx}$ ,  $P_{qy}$ ,  $P_{qz}$ )은 (81.47, 90.02, 122.87)  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 이고 Polarization vectors( $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$ )은 (0, -55.59, 0)  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 이다. 자발 분극은 55.59  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 이다. 다른 연구의 결과와 비교하였을 때 Pca2<sub>1</sub>은 52  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 이고 Pmn2<sub>1</sub>은 56  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>로 본 연구의 결과와 유사하다.[표.8]

	Polarization Quantum		Pola	rization	Spontaneous Polarization	Theory[9]
	$P_{qx}$	62.49	$P_{x}$	0		
Pca2 <sub>1</sub>	$P_{qy}$	59.88	$P_y$	0	50.05	52
	$P_{qz}$	60.25	$P_z$	50.05		
	$P_{qx}$	81.47	$P_{x}$	0		
Pmn2 <sub>1</sub>	$P_{qy}$	90.02	$P_y$	-55.59	55.59	56
	$P_{qz}$	122.87	$P_z$	0		

표 8. HfO<sub>2</sub>의 공간군 Pca2<sub>1</sub>와 Pmn2<sub>1</sub>의 분극 비교(μC/cm<sup>2</sup>)



그림 35. Nonpolar phase and polar phase (a)  $Fm\overline{3}m$  (b)  $Pca2_1$ 



그림 34. Nonpolar phase and polar phase (a)  $P4_2/nmc$  (b)  $Pmn2_1$ 



HfO<sub>2</sub>에 대하여 공간군 Pca2<sub>1</sub>과 Pmn2<sub>1</sub>은 사방 구조로 앞서 이용된 BaTiO<sub>3</sub>의 정방 구조의 4중 회전 대칭과 다르게 구조적으로 구역을 형성 가능한 경우의 수가 더 많다. BaTiO<sub>3</sub>은 180°구역 벽을 만들기 위해 분극의 방향이 *c*방향으로 향해 있을 때 낱간을 *a*방향으로 늘리거나 *b*방향으로 늘리거나 동일하지만 HfO<sub>2</sub>의 경우 사방 구조이기때문에 분극의 방향이 *c*방향으로 향해 있을 때 낱간을 *a*방향으로 늘리는 경우와 *b*방향으로 늘리는 경우가 동일하지 않다. 따라서 그림 38(1), (3)과 같이 형성하는 경우와 그림 38(2),(4)처럼 낱칸이 거울 대칭이 없을 때 분극의 방향이 아래로 향해있는 구역에 대해 *c*방향으로 180°회전한 경우까지 고려해야하기 때문에 총 4가지 경우로 180°구역을 형성할 수 있으며 이에 대해 구역 벽 에너지를 비교하였다. Pca2<sub>1</sub>의 경우 앞선 설명과 같이 총 4가지 경우로 180°구역의 형성이 가능하고 Pmn2<sub>1</sub>의 경우는 한 방향(*a*-axis)에 거울 대칭이 있기 때문에 총 3가지 경우로 형성 가능하다.



HfO<sub>2</sub>의 공간군 Pca2<sub>1</sub>에 대하여 180°구역 벽에 대한 구역 벽 에너지를 계산하였다. 각 Domain Wall(DW) Type 은 방향에 따라 1×8×1의 supercell 을 형성하여 절반은 분극의 방향이 위, 나머지 절반은 아래로 향하도록 DD(Double Domains)을 설정하고 분극의 방향이 모두 위로 향해 있을 경우를 SD(Single Domain)로 설정하였다. 그리고 각 구역 구조에 대해 에너지 최소화를 하였을 때 최소화가 되지않은 DW Type 에 대해선 줄을 그었다. 그림 39-42 의 (a)는 에너지 최소화가 된 구역에 대한 모식도이며 (b)는 해당 단위 낱칸에 대해 구역 벽이 해당되는 면을 나타내었다. 결과적으로 에너지 최소화를 통해 얻은 구조를 통해 구역 벽 에너지를 얻었다. 구역 벽 에너지는 Pca2<sub>1</sub>의 경우 Hf 을 구역 벽으로 이루는 DW Type 1 은 −14.40 mJ/m<sup>2</sup>이고 O<sub>2</sub>을 구역 벽으로 이루는 DW Type 2 는 555.12 mJ/m<sup>2</sup> 이다. Pmn2<sub>1</sub> 의 경우 DW Type 1 은 265.43 mJ/m<sup>2</sup> 이고 DW Type 3 는 −27.02 mJ/m<sup>2</sup> 이다. 우선 Pca2<sub>1</sub>의 Hf을 구역 벽으로 가지는 구역 벽 에너지 값이 음수가 나왔다. 이는 180°구역을 가진 구조가 더 안정된 구조임을 의미하여 이에 대한 다른 연구를 확인했을 때 마찬가지로 음수임을 확인할 수 있었다.

	Domain wall energy					
DW Type		Pmn2				
	Wall of Hf	Theory[14]	Wall of $O_2$			
1	-14.40	-21.2	-	265.43		
2	-	367.4	555.12	-		
3	-	218.5	-	-27.07		
4	-	-	-	-		

표 9. HfO<sub>2</sub> 구역 벽 유형에 따른 Pca2<sub>1</sub>와 Pmn2<sub>1</sub>의 구역 벽 에너지(mJ/m<sup>2</sup>)



(b)



그림 39. HfO<sub>2</sub> 공간군 Pca2<sub>1</sub> 구역 벽이 Hf일 경우 (a) 구역의 모식도 (b) 낱칸에서 구역 부근의 모식도



(b)



그림 40. HfO<sub>2</sub> 공간군 Pca2<sub>1</sub> 구역 벽이 O<sub>2</sub>일 경우 (a) 구역의 모식도 (b) 낱칸에서 구역 부근의 모식도



그림 41. HfO<sub>2</sub> 공간군 Pmn2<sub>1</sub> x방향으로 구역 벽을 형성할 경우 (a) 구역의 모식도 (b) 낱칸에서 구역 부근의 모식도



(b)



그림 42. HfO<sub>2</sub> 공간군 Pmn2<sub>1</sub>z방향으로 구역 벽을 형성할 경우 (a) 구역의 모식도 (b) 낱칸에서 구역 부근의 모식도 HfO<sub>2</sub>의 두 상 Pca2<sub>1</sub>과 Pmn2<sub>1</sub>에 대한 각 구역의 전체 전자 구조를 확인해 보았다. 우선 Pca2<sub>1</sub>의 구역 벽이 Hf와 O<sub>2</sub>의 경우에 대한 DOS 을 보면 SD 와 DD 의 띠 틈 부근에 대해 구역 벽이 Hf이나 O<sub>2</sub>일 때 차이가 크게 나지 않음을 확인할 수 있고[그림 43,44] 원자가 띠와 전도 띠의 DOS 형태 또한 크게 차이가 나지 않는다. Pmn2<sub>1</sub>은 띠 틈 부근에서 z 축으로 확장한 경우의 DD 와 SD 의 차이가 눈에 띄게 확인이 되고 x 축으로 확장한 경우는 DD 와 SD 는 크게 차이가 없다.[그림 45,46] 밴드 구조를 확인해 보면 Pca2<sub>1</sub>상의 구역 벽이 Hf의 DD 와 SD 의 띠 틈은 각각 4.268 eV과 4.423 eV로 약 3.5% 줄어들었고 구역 벽이 O<sub>2</sub> 의 DD 와 SD 의 띠 틈은 각각 4.291 eV 과 4.431 eV 로 3.2% 줄어들었다.[그림 47,48] Pmn2<sub>1</sub>상의 구역 벽이 HfO<sub>2</sub>의 DD와 SD 는 4.081 eV과 3.809 eV로 7.1%가 증가하였고 구역 벽이 Hf 의 DD 와 SD 는 3.790 eV 과 3.815 eV 로 0.65% 줄어들었다.[그림 49,50] 180°구역을 형성함에 따라 띠 틈이 변화했음을 확인할 수 있었고 이러한 변화가 구역 벽에 의한 것인지 앞선 BaTiO<sub>3</sub>의 계산 과정과 같이 확인한다.

	Space Group	Wall	Domain wall	Туре	Band Gap
			Type		
HfO <sub>2</sub>	Pca2 <sub>1</sub>	Wall of Uf	1	DD	4.268
		Wall of Hf	l	SD	4.423
			2	DD	4.291
		Wall of $O_2$	2	SD	4.431
	Pmn2 <sub>1</sub>		1	DD	4.081
		wall of $HIO_2$	I	SD	3.809
			2	DD	3.790
		wall of HI	3	SD	3.815

표 10. HfO<sub>2</sub> 구역 벽 유형에 따른 Pca2<sub>1</sub>과 Pmn2<sub>1</sub>에 따른 띠 틈(eV)



44. Single domain 와 double domains(Pca21 wan of Density of State 비교



그림 45. Single domain과 double domains(Pmn21z-axis)의 Density of State 비교



그림 46. Single domain과 double domains(Pmn21 x-axis)의 Density of State 비교



그림 47. HfO<sub>2</sub> Pca2<sub>1</sub>(Wall of Hf) Band Structure (a) single domain (b) double domains



그림 48. HfO<sub>2</sub> Pca2<sub>1</sub>(Wall of O<sub>2</sub>) Band Structure (a) single domain (b) double domains



그림 49. HfO<sub>2</sub> Pmn2<sub>1</sub> (x-axis) Band Structure (a) single domain (b) double domains



그림 50. HfO<sub>2</sub> Pmn2<sub>1</sub> (z-axis) Band Structure (a) single domain (b) double domains

HfO2의 공간군 Pca21과 Pmn21의 최적화된 구역 구조에서 180°구역 벽 주변 원자들의 오비탈 분포에 대한 국소 전자 구조를 확인하였다. 먼저 [그림 51]에서 공간군 Pca21의 Hf 에 대한 구역 구조는 구역 벽에서 가장 가까운 원자의 구조 형태가 좌우로 다르기 때문에 영역을 나눠 구역 벽에 해당되는 I을 기준으로 한쪽 방향은 II, III 로 다른 한쪽은 II', III'로 설정하였다. [그림 55(a)]는 구역 벽 원자들의 밴드구조에서 분포를 확인하기 위해 원자간 구분을 해야하기 때문에 단위 낱칸에서 각 원자들의 이름을 부여하였다. 영역에 해당되는 원자들의 DOS 을 확인해보면 구역 벽의 원자와 구역 벽에서 멀어질 수록 DOS 형태가 달라짐을 확인할 수 있었고 구역 벽에 해당되는 원자 Hf1과 Hf2의 오비탈 분포가 띠 틈에 영향을 주는 것이 확인되었다.[그림 55(b)] 이에 대해 자세한 분포를 확인하기 위해 띠 틈 영역의 국소 밴드 구조를 보았다. 구역 벽의 영역인 I 에서부터 II, Ⅲ 로 멀어지거나 Ⅱ', Ⅲ'로 멀어질 때  $d_{x^2-v^2}$ 오비탈이 전도 띠 끝에서의 분포가 줄어들었다.[그림 59] Pca21의 O 에 대한 구역 구조는 구역 벽을 기준으로 가장 가까운 원자의 구조 형태가 동일하여 한 방향에 대하여 조사하였다.[그림.52] 우선 전체 DOS 에서 전도 띠에서 띠 틈이 줄어드는 것을 확인하였고 밴드 구조의 오비탈을 확인할 때 전도 띠에 분포하는 Hf 을 중점적으로 확인하였다. Hf 은 [그림 56(a)]에서 구역 벽이 아닌 구역 벽 주위에 위치한다. 이에 대한 극소 밴드 구조를 확인했을 때 Hf 1, Hf 2 는 I~Ⅱ 에서 전도 띠 끝의 d<sub>x<sup>2</sup>-v<sup>2</sup></sub>오비탈이 분포하였고 Hf 3, Hf 4 는 I~Ⅱ 에서 전도 띠 끝의 d<sub>r<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub> 오비탈이 분포하여 띠 틈이 줄어드는 것에 영향을 주었다.[그림.60] Pmn2₁ 의 HfO2에 대한 구역 구조에서는 앞선 180°구역을 형성함에 따라 띠 틈이 줄어드는 결과와는 달리 띠 틈이 늘어났다. 전체 DOS 을 확인해 보았을 때 원자가 띠에선 차이가 없었는데 전도 띠에서 눈에 띄는 차이를 확인하여 구역 벽에 위치한 Hf 의 오비탈을 조사하였다. 국소 밴드 구조를 확인하였을 때 Hf 1 가 구역 벽에서부터 멀어질수록 d<sub>r<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>과 d<sub>xv</sub>의 분포가 증가하는 것을 확인할 수 있다. [그림.61] Pmn2₁의 Hf에 대한 구역 구조는 띠틈의 변화가 미미하여 오비탈 분포의 차이를 확인할 수 없었다.







그림 53. HfO<sub>2</sub> Pmn2<sub>1</sub> Wall of HfO<sub>2</sub> 180°구역 벽 주위 원자





그림 55.180°구역 벽 원자들의 오비탈 분포에 따른 Density of State (a) Pca2<sub>1</sub> Wall of Hf 구조에서 원자 구분 (b) 구역 벽 원자 (Hf 1, Hf 2) (c) 구역 벽 주위 원자 (Hf 3, Hf 4) (d) 구역 벽 주위 원자 (O 1-O 8)



그림 56. 180°구역 벽 원자들의 오비탈 분포에 따른 Density of State (a) Pca2<sub>1</sub> Wall of O 구조에서 원자 구분 (b) 구역 벽 원자 (O 1-O 4) (c) 구역 벽 주위 원자 (Hf 1-Hf4)(d) 구역 벽 주위 원자 (O 5-O 8)



그림 57.180°구역 벽 원자들의 오비탈 분포에 따른 Density of State (a) Pmn2<sub>1</sub> Wall of HfO<sub>2</sub>구조에서 원자 구분 (b) 구역 벽 원자 (Hf 1, O 1, O 2) (c) 구역 벽 주위 원자 (Hf 2, O 3, O 4)



그림 58. 180°구역 벽 원자들의 오비탈 분포에 따른 Density of State (a) Pmn2<sub>1</sub> Wall of Hf 구조에서 원자 구분 (b) 구역 벽 원자 (Hf 1) (c) 구역 벽 주위 원자 (Hf 2, O 1-O 4) I~II, II~III (d) 구역 벽 주위 원자 (Hf 2, O 1-O 4) I~II', II'~III'



구역 벽 부근 원자 Hf의 d 오비탈의 국소 밴드 구조 비교 (a) Hf 1 (b) Hf 2



그림 60. HfO<sub>2</sub> Pca2<sub>1</sub> Wall of O<sub>2</sub> 구역 벽 부근 원자 Hf의 d 오비탈의 국소 밴드 구조 비교 (Hf 1-Hf 4)



(Hf 1)

## 3.3 참조

[1] Yu-Seong Seo and Jai Seok Ahn, First-principles Investigations on Polytypes of BaTiO3:Hybrid Calculations and Pressure Dependences. J. Korean Phys. Soc, **62**, No. 11, pp 1629-1635 (2013).

[2] M. H. Garrett, J. Y. Chang, H. P. Jenssen and C. Warde, A method for poling barium titanate BaTiO3.Ferroelectrics, 120, pp. 167-173 (1991).

[3] Yoyo Hinuma, Giovanni Pizzi, Yu Kumagai, Fumiyasu Oba, Isao Tanaka, Band structure diagram paths based on crystallography. Comput. Mater. Sci, 128. 140-184 (2017).

[4] Zhuang Teng, Jiajun Jiang, Gaoyuan Chen, Chunlan Ma, and Feiwu Zhand, The electronic structures and optical properties of B, C, or N doped BaTiO3. AIP Adv. **8**, 095216 (2018).

[5] S. H. Wemple, Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO3. Phys. Rev. B, 2, number 7 (1970).

[6] M. Li, L. L. Tao, J. P. Velev, and E. Y. Tsymbal, "Resonant tunneling across a ferroelectric domain wall", Phys. Rev. B **97**, 155121 (2018).

[7] R.S. Cudney, J. Fousek, M. Zgonik and P. Gunter, Photorefractive and domain gratings in barium titanate. Appl. Phys. Lett. **63**, 3399 (1993).

[8] B.Meyer and David Canderbilt, Ab initio study of ferroelectric domain walls in PbTiO3. Phys. Rev.B, 65, 104111 (2002).

[9] Tran Doan Huan, Vinit Sharma, George A. Rossetti, Jr., and Rampi Ramprasad, Pathways towards ferroelectricity in hafnia. Phys. Rev. B, **90**, 064111 (2014).

[10] Qingfeng Zeng, Arterm R. Oganov, Andriy O. Lyakhov, Congwei Xie, Xiaodong Zhang, Jin Zhang, Qiang Zhu, Bingqing Wei, Ilya Grigorenko, Litong Zhang and Laifei Cheng, Evolutionary search for new high-k dielectric materials: methodology and applications to hafnia-based oxides, Acta Cryst. C**70**, 76-84 (2014).

[11] Y. Qi and Karin M. Rabe, Phase competition in  $HfO_2$  with applied electric field from first principles. Phys. Rev. B, **102**, 214108 (2020).

[12] Xiahan Sang, Everett D. Grimley, Tony Schenk, Uwe Schroeder, and James M. LeBeau, On the structural origins of ferroelectricity in HfO<sub>2</sub> thin films. Appl. Phys. Lett. **106**, 162905 (2015).

[13] L. L. Tao, Tula R. Paudel, Alexey A. Kovalev, and Evgeny Y. Tsymbal, Reversible spin texture in ferroelectric HfO2, Phys. Rev. B, **95**, 245141 (2017).

[14] Weitong Ding, Yuke Zhang, Lingling Tao, Qiong Yand, Yichun Zhou, The atomic-scale domain wall structure and motion in HfO2-based ferroelectrics: A first-principle study, Acta Materialia 196, 556-564 (2020).

## 제 4장. 결론

본 연구에서 제일 원리 계산을 통해 강유전체 BaTiO<sub>3</sub>와 고밀도 유전체 HfO<sub>2</sub>의 공간군 Pca2<sub>1</sub> 과 Pmn2<sub>1</sub> 의 Bulk구조에서 격자 상수, 전자 구조와 자발분극을 계산하였다. BaTiO<sub>3</sub>는 47 μC/cm<sup>2</sup>이고 HfO<sub>2</sub>의 공간군 Pca2<sub>1</sub>은 50 μC/cm<sup>2</sup>, Pmn2<sub>1</sub>은 55 μC/cm<sup>2</sup>이다. 이러한 다양한 구조를 이용하여 구역 구조로 형성할 때 BaTiO<sub>3</sub>는 BaO 면과 TiO<sub>2</sub> 면을 180°구역 벽으로, HfO<sub>2</sub>는 공간군 Pca2<sub>1</sub>과 Pmn2<sub>1</sub>에 대해 180°구역으로 형성 가능한 여러 경우에 따라 구조를 최적화하였다. 각 구조의 180°구역에 대한 구역 벽 에너지를 조사하여 실제 구역 벽의 생성 여부를 알아보았다. BaTiO<sub>3</sub> 는 180°구역 벽으로 TiO<sub>2</sub>면보다 BaO면을 가질 것이다. HfO<sub>2</sub>은 비교적 큰 구역 벽 에너지가 계산되었는데 그 중 Pca2<sub>1</sub>의 Hf면을 구역 벽으로 가지는 DW Type 1이 생성 가능할 것이며 Pmn2<sub>1</sub>은 DW Type 3이 생성 가능할 것이다.

180°구역에 대하여 전자 구조를 확인하였다. 180°구역을 형성하는 두개의 구역과 형성하지 않는 단일 구역의 Total density of state을 확인하였을 때 변화를 확인하였고 이에 대한 밴드 구조를 확인했을 때 띠 틈의 변화 또한 확인하였다. 이러한 변화가 180°구역에 의한 변화인지 국소 전자 구조에 대한 구역 벽 주위의 원자들의 오비탈 분포를 확인하였다. BaO면에 대한 구역은 띠 틈의 변화가 크게 나지 않아서 오비탈의 변화도 확인할 수 없었고 TiO<sub>2</sub>면에 대한 구역은 띠 틈의 변화가 눈에 띄게 확인되어 오비탈 분포에 대한 국소 밴드 구조를 확인했을 때 구역 벽에서 Ti원자의  $d_{xz}$ 오비탈의 변화가 확인되어 구역 벽에 의해 띠 틈이 줄어듦을 확인할 수 있었다. HfO<sub>2</sub>의 Pca2<sub>1</sub>과 Pmn2<sub>1</sub>의 구역 구조는 Hf원자가 띠 틈의 변화에 많은 영향을 주었다. Pca2<sub>1</sub>의 Hf원자를 구역 벽으로 형성된 구조에서는 Hf원자의  $d_{x^2-y^2}$ 오비탈의 변화로, O<sub>2</sub>을 구역 벽으로 형성된 구조에서는 Hf원자의  $d_{z^2-r^2}$ 오비탈의 변화로 띠 틈이 줄어듦을 확인하였다. Pmn2<sub>1</sub>의 경우 HfO<sub>2</sub>을 구역 벽으로 형성된 구조는  $d_{xy}$ 와  $d_{z^2-r^2}$ 오비탈의 변화로 띠 틈이 증가였다. Hf을 구역 벽으로 형성된 때는 띠 틈의 변화가 미미하여 오비탈 변화 또한 확인되지않았다. 결과적으로 구역 벽을 형성함에 따라 구역 벽의 원자들 혹은 주위의 원자들이 띠 틈에 영향을 주는 것을 확인하였다.

GGA을 활용한 DFT 계산은 띠 틈을 계산하여 실험값과 비교하였을 때 다소 작게 나오는 오류가 있다. 그 이유는 DFT계산은 바닥 상태를 기반으로 둔 계산이기 때문에 원자가 띠에 대한 밴드가 잘 맞게 예측할 수 있지만 전도 띠까지 정확하게 예측하기에 힘들 것이다. 그렇기에 본 연구에서는 정확한 띠 틈의 예측이 아니라 구역 벽의 유무에 따라 띠 틈이 어떻게 변화하는 지와 구역 벽 주위에 위치한 원자들이 띠 틈에 얼마나 기여하는지 확인하였고 전도 띠 끝 에너지의 밴드 경로의 변화도 확인하였다. 이를 개선하기 위해선 Hartree-Fock Hybrid 계산을 통해 보다 정확한 띠 틈을 계산할 수 있기에 이를 활용하고자 한다.

HfO<sub>2</sub>는 연구에 이용되기에 안정된 구조가 아니기에 도핑을 하여 강유전성을 유도하여 실험을 한 연구가 많아 Zr을 도핑하여 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>에 대해서도 논할 것이다. 추가적으로 고전역학적인 본드 밸런스 모델 포텐셜과 Neural network 포텐셜을 이용한 전산 모사 방법을 이용하여 분석한다. AiiDA의 데이터베이스를 활용한 다른 HfO<sub>2</sub>와 같은 높은 유전율을 가진 물질과 페로브스카이트 물질에 관한 비교 조사도 할 수 있을 것이다. Ferroelectric materials are characterized by the direction of polarization determined by external electric fields and spontaneous polarization at a specific temperature. By spontaneous polarization, stable domains can be easily formed in polycrystalline structure, and the boundary between domains in different polarization directions, i.e., domain wall, has dynamic properties that move or switch according to the external electric field. Using this property, many studies have been conducted as materials for future-oriented devices such as Nonvolatile ferroelectric memory and ferroelectric field-effect transistors. In this paper, BaTiO<sub>3</sub> (space group: P4mm) and HfO<sub>2</sub> (space group: Pca2<sub>1</sub> and Pmn2<sub>1</sub>) were used to confirm the electronic structure of the polarization direction of 180 degrees between the two domains by the first-principle calculation. In the case of BaTiO<sub>3</sub>, each face of BaO and TiO<sub>2</sub> to the domain wall can be used to confirm the change in the electronic band structure, and HfO<sub>2</sub> can also be confirmed through the previous confirmation process in each domain of the space group Pca2<sub>1</sub> and Pmn2<sub>1</sub>. Finally, in order to understand whether these changes are caused by the change in the domain wall, the electron distribution of atoms around the domain wall is compared.