

Structural and Electronic Properties of Vacancy Defects in GaS Single Tetralayer

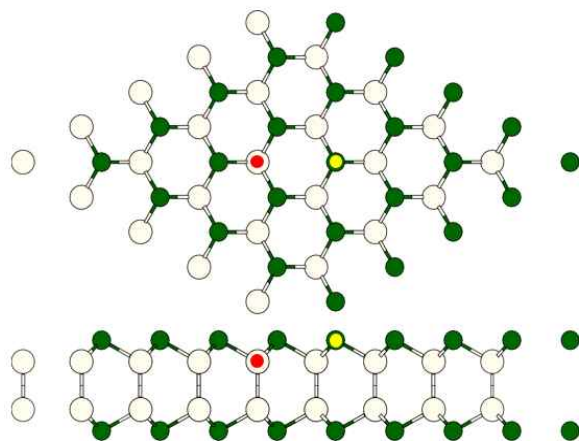
심예지, 이수진
 숙명여자대학교, 나노물리학과, 서울특별시 04310, 대한민국
 E-mail: sujing9338@gmail.com

2차원 화합물 반도체인 GaS single tetralayer에 존재하는 vacancy defect의 원자구조 및 전자구조 특성을 제일원리계산을 이용하여 연구하였다. 고립된 Ga과 S vacancy를 모델링하기 위해, GaS 4x4 supercell을 이용하였고 각 vacancy에 대해 symmetry-preserving 구조와 broken symmetry 구조들의 에너지를 계산하여 가장 안정한 결함 원자 구조를 결정하였다. Ga-rich, S-rich condition에서의 formation energy 계산을 통해 vacancy 구조의 생성 가능성을 예측하였다. 안정한 vacancy 구조들에 대해 projected density of states (PDOS)를 clean GaS의 PDOS와 비교 분석함으로써 vacancy에 의한 defect states들을 찾고, 결과적으로 나타나는 전자구조 특성의 변화를 규명하였다.

INTRODUCTION

Graphene과 같은 two dimensional (2D) 물질에는 hexagonal boron nitride (h-BN), transition metal dichalcogenides (TMDC), metal monochalcogenides (MMC)가 있다. 이 물질들은 차세대 electronic, optoelectronic devices에 사용될 가능성을 가지고 있어서 주목 받고 있다.

Gallium sulphide (GaS)는 III-VI족 반도체인 MMC의 한 종류로, indirect band gap이 2.59 eV이고 direct band gap이 3.05 eV이다 [1]. GaS가 가지고 있는 전자기적 특성 때문에 solar cells, solid-state batteries, memory devices 등에 이용될 가능성이 있으며, 도핑된 층상구조 GaS는 near-blue light-emitting device를 만드는 데 이용된다 [2]. GaS는 layered 된 방법에 따라서 β -, ε -, γ -type 으로 나뉜다. 세 가



지 중 가장 에너지가 안정된 β -type의 crystal 구조는 S-Ga-Ga-S 순으로 이뤄진 tetralayer(TL) 층이 쌓여 있는 구조이다. 한 unit cell 안에 2개의 TL이 존재하며 Ga 원자, S 원자가 각각 4개씩 들어가 있다 [3].

많은 연구들이 새로운 2D 물질을 찾기 위해 노력해 왔고, 그 물질들의 특성 연구는 활발하게 진행되어 왔다. 최근에는 vacancy, interstitial 등의 점 결함들에 의해 새롭게 나타나는 구조적, 전기적 특성들이 관심을 끌고 있다.

이 논문에서는 4x4 supercell size의 GaS single TL(SL)에 1 atom vacancy가 있는 구조에

대해 연구하였다. 기존에 GaS에서 생기는 다양한 결함 구조와 그로 인한 특성 변화에 대한 연구들이 선행 되었지만 [2,4], vacancy 주변 원자의 symmetry 변형 구조를 고려하지 않았기 때문에 우리는 그 부분을 중점적으로 연구하였다. Vacancy 구조 중 가장 안정된 구조를 찾기 위하여 vacancy atom과 가장 가까운 3개 원자의 symmetry를 변형한 구조와 일반적인 vacancy 구조를 비교하였다. 그리고 clean GaS와 가장 안정된 vacancy 구조의 projected density of states(PDOS)의 차이점과 특성을 분석하였다.

CALCULATION METHODS

Density functional theory (DFT)를 기반으로 한 Spanish initiative for electronic simulations with thousands of atoms (SIESTA)를 이용하여 계산을 수행하였다. 전자 사이의 상호작용을 계산하기 위해 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)형태의 generalized gradient approximation (GGA)을 사용하였고, Van der waals 상호작용을 고려하기 위하여 GGA-D2를 이용하였다. 4x4x1 k -point grid를 사용하였고, cutoff energy는 100 Rydberg를 사용하였다. GaS의 lattice constant는 $a=3.584 \text{ \AA}$ 를 이용하였고 [5], 진공 두께는 16 \AA 을 주었다. Vacancy는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 4x4 supercell에서 Ga 원자 하나가 빠진 V_{Ga} , S 원자 하나가 빠진 V_S 두 가지를 고려하였다. 또한 broken-symmetry 계산을 위해 defect의 the nearest neighbor(NN) 원자 중 하나를 vacancy 가까이로 이동한 V_{in} , 멀리 이동한 V_{out} 구조를 이용하였다.

Vacancy defect의 formation energy (ΔE)를 구할 때 다음과 같은 공식을 사용하였다.

는 clean GaS SL의 total energy를, 는 defect가 있는 GaS SL의 total energy를 의미한다. 는 vacancy atom인 Ga, S의 chemical potential이다. , 는 다음과 같은 식을 만족한다. 이때, 는 β -GaS의 total energy를 simulation cell에 있는 GaS 쌍의 수로 나눈 값이다.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1. Vacancy 위치를 나타낸 그림. 위가 top view, 아래가 side view. Ga 이 베이지색, S 가 초록색. 빨간색으로 표시한 곳이 V_{Ga} , 노란색이 V_S 를 나타냄.

Interatomic distance (Å)	clean	V_{Ga}	V_{Ga-in}	V_S
d_{Ga-Ga}	2.57	2.58 (-0.01)	2.57~2.60 (0.00~-0.03)	2.61 (-0.04)
$d_{S-S,\perp}$	5.25	5.37 (-0.12)	4.15~5.22 (+1.10~0.03)	5.23 (+0.02)
$d_{S-S,\parallel}$	3.58	3.06 (+0.52)	3.17~3.24 (+0.41~0.34)	
$d_{Ga-Ga,\parallel}$	3.58			3.01 (+0.57)
d_{Ga-S}			2.51	

V_{Ga} , V_{Ga-in} , V_{Ga-out} , V_S , V_{S-in} , V_{S-out} 의 구조 계산을 수행한 결과, V_{Ga} 와 V_{Ga-out} 은 똑같은 구조로 relaxation이 되었고, 마찬가지로 V_S , V_{S-in} , V_{S-out} 이 세가지는 모두 relax된 구조가 같았다. Total energy를 비교했을 때, Ga vacancy 주변의 symmetry를 유지한 V_{Ga} 보다 V_{Ga-in} 의 total energy가 더 낮았고, S vacancy의 경우에는 symmetry를 유지한 V_S 가 가장 안정된 구조였다. V_{Ga} 와 V_{Ga-in} 가 relax된 구조는 눈에 띄는 차이를 보였다 (Fig. 2). V_{Ga} 에서는 NN S 원자들이 vacancy 쪽으로 모여들었고, vacancy 밑의 Ga 원자가 아래로 내려간 구조가 되었다. V_{Ga-in} 에서는 symmetry를 변형한 NN S 원자가 아래로 내려가면서 원래 결합되어있던 Ga 원자들과의 bond가 약해지고, vacancy 밑의 Ga 원자와의 bond가 강해지는 것을 확인하였다. V_S 는 NN Ga 원자들이 vacancy 쪽으로 모여드는 구조 변화를 보였다. 이 때, 모든 구조에서 NN 원자들끼리의 거리가 가까워 졌지만 bond가 생성되지는 않았으며, V_{Ga} 과 V_S 는 relaxation 후에도 symmetry를 유지하였다. Symmetry를 변형한 V_{Ga-out} , V_{S-in} , V_{S-out} 는 symmetry가 있는 구조로 되 돌아갔다. 구조 변화를 수치로 나타내기 위해 원자 간 거리를 Table 1. 으로 정리하였다.

Table 1. Clean GaS, V_{Ga} , V_{Ga-in} , V_S 구조의 interatomic distances : 은 Ga dimer 의 길이, 는 vacancy 주변 S 원자와 그 아래 S 원자 간 길이, 는 vacancy 의 NN S 원자 두 개 사이의 길이 (clean 은 lattice vector), 는 vacancy 의 NN Ga 원자 두 개 사이의 길이, 는 새로 생긴 Ga-S bond 길이를 나타냄. 괄호 안은 clean 상태 값과의 차이.

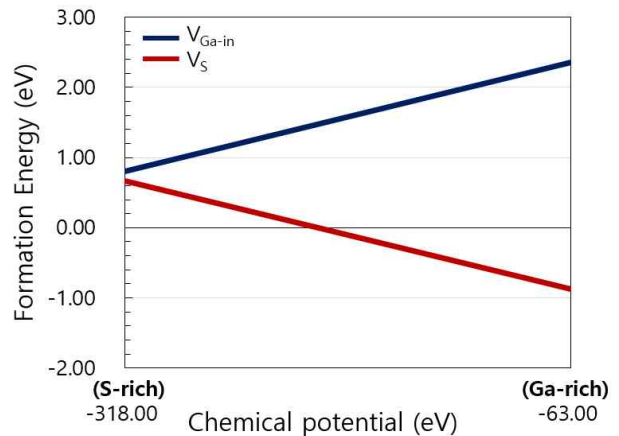
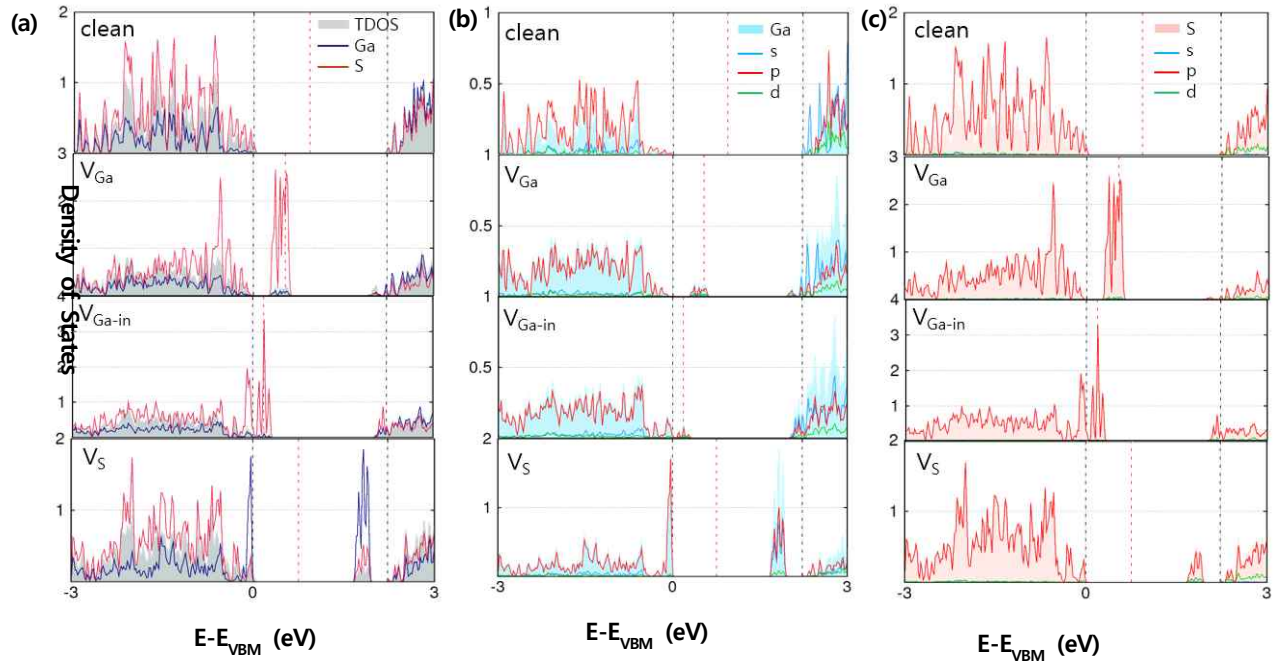
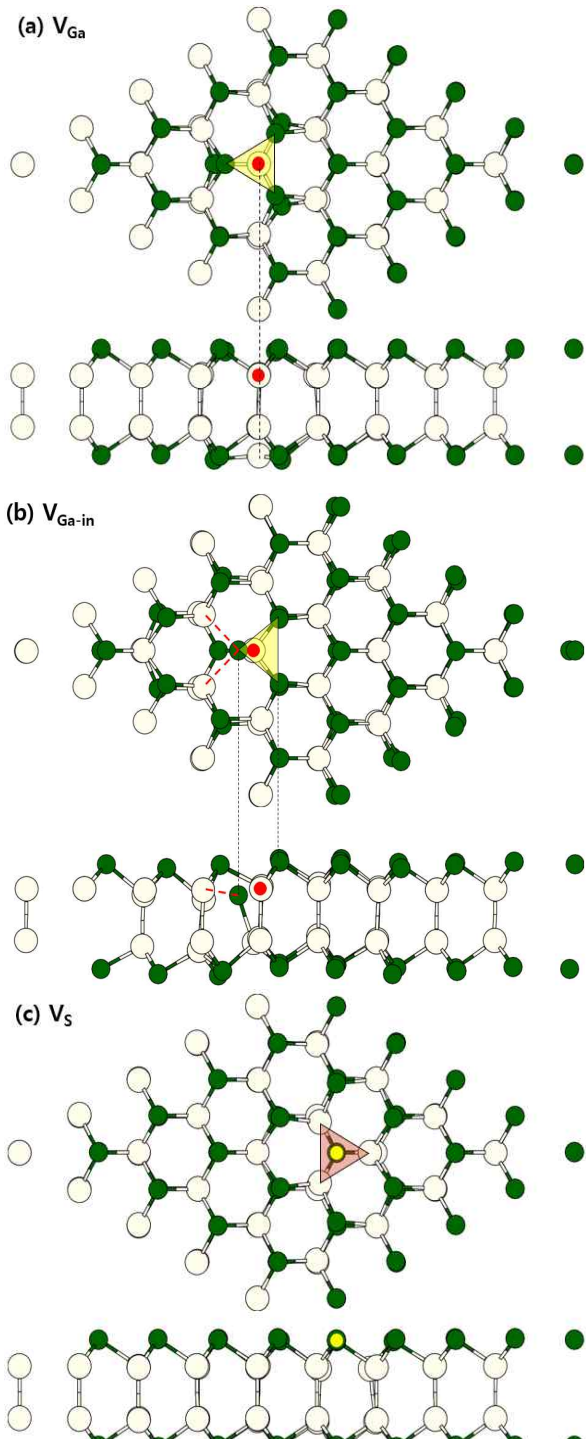


Fig. 3. V_{Ga-in} (파란색)과 V_S (빨간색)의 formation energy 그래프. 왼쪽 끝과 오른쪽 끝은 각각 S-rich, Ga-rich condition 을 나타냄.

Fig. 2. Vacancy 결함들의 원자 구조. (a) V_{Ga} , (b) V_{Ga-in} , (c) V_S . 점선으로 이은 부분은 (a) vacancy 밑의 Ga, (b) symmetry 를 변형한 NN S 의 top view 와 side view 를 연결한 것. (b)의 빨간 점선은 약해진 bond 를 나타냄.





각 vacancy 구조에서 가장 안정된 에너지를 갖는 V_{Ga-in} 와 V_S 의 neutral state에서 formation

Fig. 4. (a) Clean GaS SL, V_{Ga} , V_{Ga-in} , V_S 의 TDOS와 vacancy 근처 원자들의 PDOS. 회색으로 색칠되어 있는 부분이 TDOS. (b) (next) NN Ga 원자들의 angular momentum decomposed PDOS. (c) (next) NN S 원자들의 angular momentum decomposed PDOS. 검은 점선으로 표시한 부분은 clean GaS의 VBM, CBM을 나타냄. 빨간 점선은 Fermi level을 나타냄.

energy를 구했다 Figure 3에서 Ga-rich일 때 V_{Ga-in} 와 V_S 의 formation energy는 각각 2.35과 -0.87 eV이며, S-rich인 경우는 0.80과 0.67 eV이다. 따라서 모든 chemical potential 영역에서 V_S 를 형성

하기 쉬운 경향이 있음을 알 수 있다. 특히 Ga-rich에서는 formation energy가 음수이기 때문에 자연적으로 vacancy가 생길 가능성이 있다. 다양한 charge states까지 모두 고려한다면 Ga-rich인 경우 V_S 를 S-rich인 경우 V_{Ga} 를 형성하기 쉽고 알려져 있다 [2].

PDOS를 비교해 보면, Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 V_{Ga} 와 V_{Ga-in} 에서는 Fermi level이 valance band maximum (VBM) 위에 있는 defect state들에 걸쳐 있다. V_S 는 conduction band minimum (CBM) 아래에서 defect state가 나타났다. Band gap 사이의 defect들의 위치를 보아, V_{Ga} , V_{Ga-in} 은 p-type, V_S 는 n-type 도핑 특성을 지님을 알 수 있다. V_{Ga} 와 V_{Ga-in} 을 비교하면, V_{Ga-in} 의 defect state들이 더 shallow 함을 알 수 있다. 그리고 defect state들에는 NN 원자 3개가 next NN 원자들보다 더 많이 기여하고 있음을 알 수 있다. 즉, Fig. 4(b)-(c)에서 V_{Ga} , V_{Ga-in} 은 NN S 원자들이, V_S 는 NN Ga 원자들이 defect state들의 주 원인이다. vacancy 주변의 (next) NN Ga원자의 orbital PDOS도 보았는데 Fig. 4(b), defects에 가장 크게 관여하는 것은 p-orbital임을 확인하였다. 마찬가지로 (next) NN S의 orbital PDOS를 보면 Fig. 4(c), p-orbital이 가장 defects에 가장 큰 영향을 준 것을 확인할 수 있다.

CONCLUSION

이 논문에서는 GaS 4x4 supercell에 있는 1 atom vacancy 구조를 연구하였다. 그 중에서도 symmetry를 유지한 것과 symmetry를 변형한 구조에 대한 계산을 수행하여, symmetry가 구조 relaxation에 영향을 미치는 지 확인하였다. 그 결과 Ga vacancy는 NN S 원자 하나가 vacancy 쪽으로 이동한 구조가 가장 안정적이었으며, S vacancy는 symmetry를 유지한 구조가 가장 안정하였다. Neutral state에서의 formation energy는 Ga-rich, S-rich 상황에서 모두 S vacancy가 더 낮기 때문에 쉽게 생성될 것이라 예상된다. PDOS로 band gap 주변의 defect state들을 관찰한 결과 defects에 가장 큰 영향을 끼치는 것은 각 vacancy의 NN Ga, S의 p-orbital이었으며, Ga vacancy는 p-type, S vacancy는 n-type 도핑 특성을 보임을 밝혀냈다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (2012M3C1A6035684)

REFERENCES

[1] C. Yang et al., Superlattices and Microstructures **80**, 80 (2015).
 [2] H. Chen et al., RSC Adv. **5**, 50883 (2015).

- [3] M. Xu et al., Chem. Rev. **113**, 3766 (2013).
- [4] H. Chen et al., J. Phys. Chem. C **119**, 29148 (2015).
- [5] S.-K. Cha et al., unpublished.