

## Stacking 방법과 층수에 따른 2 차원 화합물 반도체인 GaS 의 전자구조 변화

양하늘, 차선경  
 나노물리학과, 숙명여자대학교, 서울특별시 140-742, 대한민국  
 E-mail: didgksmfzzz@naver.com

2차원 화합물 반도체인 Metal monochalcogenides (MMC)는 원자 4층으로 이루어진 tetralayer (TL)가 층상으로 쌓여진 구조이다. 서로 이웃한 tetralayer들이 쌓이는 방법에 따라 4가지의 stacking sequence를( $\beta$ ,  $\epsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) 고려할 수 있으며 물질에 따라 상대적인 안정성이 달라진다. GaS는  $\beta$ -type이 가장 안정하다고 알려져 있다. 이 연구에서는 GaS의 층수를 4층까지 쌓으며,  $\beta$ 와  $\epsilon$ 의 stacking sequence의 모든 경우를 다루어 van der Waals interaction을 고려한 LCAO-DFT 제일원리 계산을 수행하였다. 그 결과를 원자구조의 변화, 에너지 안정성, 전자구조의 변화로 나누어 분석하였다. TL 층이 많을수록 TL의 thickness가 감소하고 더 높은 에너지 안정성을 나타냈다. 또한 stacking sequence를 고려하였을 때  $\epsilon$  stacking을 한 결과가 더 안정한 에너지가 나왔다. 이후  $\epsilon$  stacking을 하였을때의 전자구조 변화를 energy band와 projected density of states를 이용해 관찰하였다.

### INTRODUCTION

다양한 two-dimensional (2D) semiconductor 에 대한 연구가 진행되면서, three-dimensional (3D) semiconductor에서는 나타나지 않았던 새로운 성질들이 발견되곤 한다. 2D semiconductor 중 하나인 Metal monochalcogenides (MMC)는 photovoltaic하고 photoelectric 한 특징 때문에 태양전지, 고체 배터리, 메모리 장치와 같은 optical bistable device로 응용성이 높아서 주목받고 있다. 또한 최근에는 실리콘 위에 epitaxy하여 buffer layer로 응용되며 MMC 화합물을 성장시키는 연구가 진행되었다 [1].

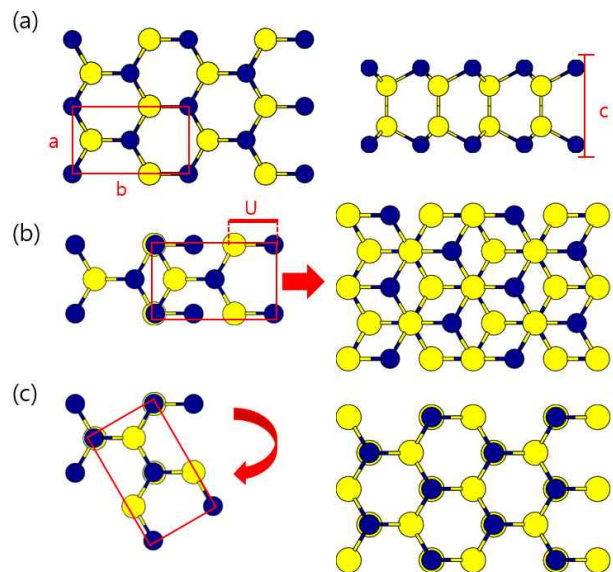
MMC는 III족 원자와 chalcogen원자가 1:1의 비율로 결합된 화합물로 4개의 원자층으로 이루어진(음이온-양이온-음이온-음이온) tetralayer (TL)가 층상으로 쌓여진 구조이다. 네 원자사이에는 covalent bonding이 형성되고, 두 TL 사이에는 van der Waals (vdW) interaction이 작용하여 높은 구조적 이방성을 가진다 [2]. Bulk 구조는 single TL의 stacking sequence에 따라  $\beta$ ,  $\epsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ 의 네 가지 polytype으로 구분되며, 물질에 따라 가장 안정한 stacking sequence는 다르다. GaS의 경우  $\beta$ -type이 가장 안정하다고 알려져있다.  $\beta$ 와  $\epsilon$  type의 stacking sequence는 밀접한 관련이 있는데,  $\epsilon$ -type은 첫번째 TL에서 x축으로 translation된 두번째 TL이 쌓이고,  $\beta$ -type은 translation 이후 60° 회전된 두번째 TL이 쌓이게 된다 [3].

한편 물질의 차원이 감소함에 따라 고유의 전기적, 기계적 성질이 변하며, MMC물질 중 하나인 GaSe의 경우 3D에서 2D로 차원이 감소할 때 band gap의 크기가 더 커지는 변화가 생긴다 [4].

이 연구에서는 GaS의 single TL를  $\beta$ ,  $\epsilon$  stacking sequence만을 이용해서 4층까지 쌓았을 때 생기는 변화를 원자구조, 에너지, 전자구조의 변화로 나누어 관찰하였다.

### CALCULATION METHODS

이 논문에서는 Linear combination of atomic orbitals (LCAO)를 기반으로 한 density functional theory (DFT) 계산을 하였으며, Spanish initiative



**Fig. 1.** (a) GaS의 top view. 빨간색 사각형은 conventional unit cell을 나타냄. (b) (왼쪽)  $\epsilon$  stacking sequence를 설명하는 그림, (오른쪽)  $\epsilon$  stacking 했을때의 top view. (c) (왼쪽)  $\beta$  stacking sequence를 설명하는 그림, (오른쪽)  $\beta$  stacking 했을 때의 top view. (파란색은 S 원자, 노란색은 Ga 원자를 나타냄.)

for electronic simulations with thousands of atoms (SIESTA) 코드를 사용하였다. Edison website에 올라와 있는 LCAO-DFT 프로그램을 이용하였다 [5]. Exchange-correlation은 generalized gradient approximation (GGA)이며 perdue burke ernzerhof (PBE) scheme [6]을 이용하고 vdW correction으로 D2방법을 사용하였다 [7]. Energy band와 PDOS 계산은 앞에서 relaxation시킨 구조를 이용하였다. 사용한 exchange correlation은 local density approximation (LDA)방법이며 Ceperley-Alder (CA) scheme을 이용하였다 [8]. 계산에 사용한 lattice constant는  $a=3.584 \text{ \AA}$ ,  $c=7.789 \text{ \AA}$ 이고 [9], 수직인 방향으로 simulation cell 크기는  $50 \text{ \AA}$ 을 사용하였다. 따라서, 진공층의 두께는 1층, 2층, 3층, 4층의 경우 각각  $42 \text{ \AA}$ ,  $34 \text{ \AA}$ ,  $24 \text{ \AA}$ ,  $19 \text{ \AA}$ 에 해당한다.

Figure 1의 (a) 처럼 unit cell은 직사각형 모

양으로, 원자 8개를 포함하는 conventional unit cell 사용하였다.  $\varepsilon$ -type의 stacking sequence는 Fig. 1. (b)에 보이는 것처럼 Ga와 S원자 사이의 수평 거리인 U만큼 translation 되어 다음층이 쌓인다. 따라서  $\varepsilon$  stacking sequence를 이용하면, top view의 정육면체 중앙에 원자 하나가 보인다.  $\beta$ -type으로 stacking 할때는 translation 이후 Ga원자를 기준으로  $60^\circ$  rotation한다 [Fig. 1. (c) 참고], 따라서 top view의 모습은 정육각형만 연속적으로 반복된 구조가 관측된다. 우리는 1층의 single TL을 기준으로 2, 3, 4층까지  $\beta$ 와  $\varepsilon$  stacking sequence를 이용하여 쌓을 수 있는 모든 경우를 다루어 전자구조 변화를 연구하였다. (2층  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\varepsilon$ ,  $\varepsilon$ - $\varepsilon$ , 3층  $\beta$ - $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ - $\varepsilon$ ,  $\beta$ - $\varepsilon$ - $\varepsilon$ ,  $\beta$ - $\varepsilon$ - $\beta$ ,  $\varepsilon$ - $\varepsilon$ - $\varepsilon$ ,  $\varepsilon$ - $\beta$ - $\varepsilon$ )

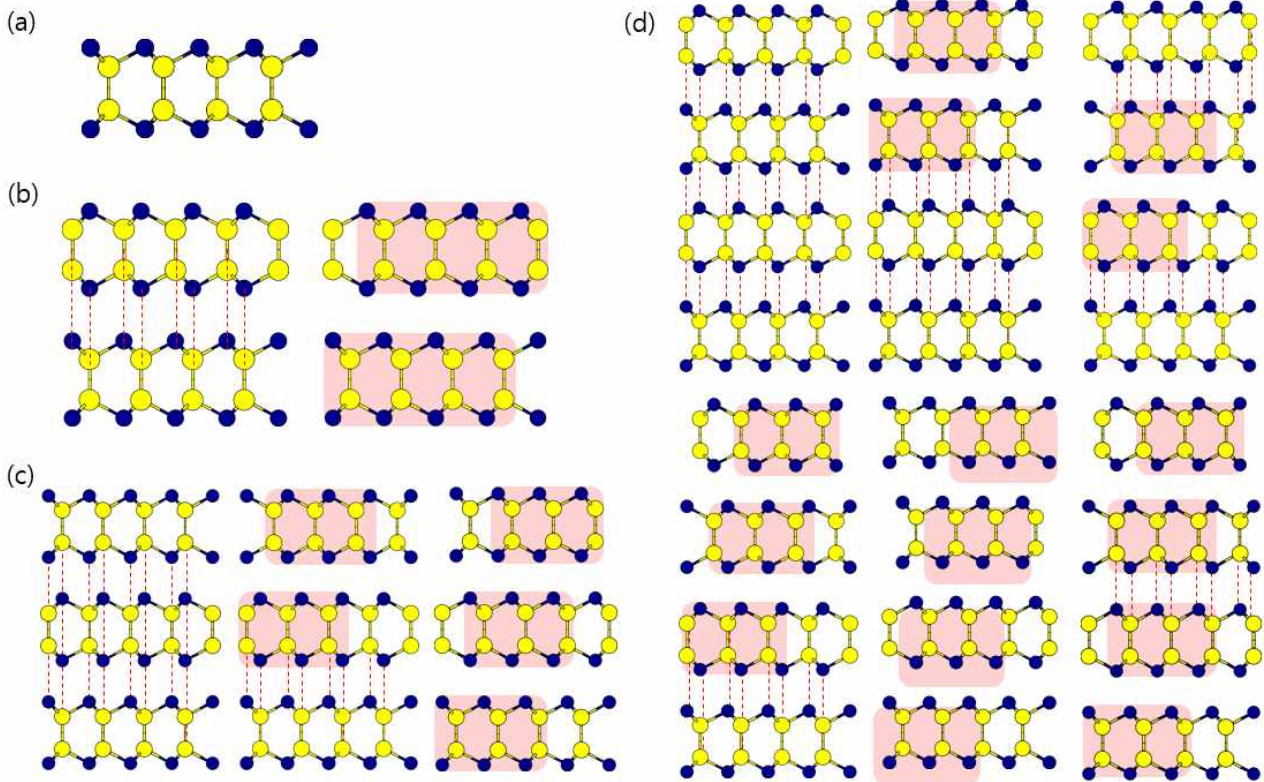
## RESULTS AND DISCUSSION

Stacking sequence에 따라 TL의 층을 쌓을 때 고려한 모든 원자구조의 side view를 Fig. 2에 나타내었다. (a)는 single tetralyer이며, (b)는 2층, (c)는 3층, (d)는 4층을 쌓았을 때를 나타낸다. 2층을 쌓은 구조는 왼쪽부터  $\beta$ 와  $\varepsilon$ 을, 3층은 왼쪽부터  $\beta$ 만 연속하여 두 번 쌓은  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$  다음  $\varepsilon$ 을

쌓은  $\beta$ - $\varepsilon$ ,  $\varepsilon$ 만 두 번 쌓은  $\varepsilon$ - $\varepsilon$  규칙대로 쌓은 것이다. 4층은 왼쪽에서 오른쪽으로, 위에서 아래 순으로  $\beta$ - $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ - $\varepsilon$ ,  $\beta$ - $\varepsilon$ - $\varepsilon$ ,  $\beta$ - $\varepsilon$ - $\beta$ ,  $\varepsilon$ - $\varepsilon$ - $\varepsilon$ ,  $\varepsilon$ - $\beta$ - $\varepsilon$  규칙대로 쌓은 것을 나타내었다. 빨간색 점선은  $\beta$  stacking, 빨간색 사각형은  $\varepsilon$  stacking의 규칙을 보여준다. 빨간색 점선을 따라가면 아래 층의 Ga원자 위에 위 층의 S원자가, 아래 층의 S원자 위에는 위 층의 Ga원자가 배열된다. 빨간색 사각형을 따라가면, 오른쪽으로 translation하고 있음을 확인할 수 있다. Stacking sequence를 따라 쌓았을 때 보이는 변화를 원자구조, 에너지 안정성, 전자구조로 나누어 분석하였다.

### A. 원자구조의 변화

층수를 늘일때 마다 원자사이의 거리가 줄어들었다. 특히 우리는 TL의 thickness를 나타내는 S와 S사이의 수직거리 변화를 중심으로 관찰하였는데, 층수가 증가할 때마다 thickness가 감소하는 경향이 나타났다. 층을 쌓을때마다 1층 TL의 thickness가 5.252 Å에서 최대 5.235 Å까지 감소하였다. 또한



**Fig. 2.** (a) single tetralayer. (b) 2 층을 쌓았을때의 원자구조, (왼쪽에서 오른쪽 순  $\beta$ 와  $\varepsilon$  stacking). (c) 3 층을 쌓았을 때의 원자구조, (왼쪽에서 오른쪽 순  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\varepsilon$ ,  $\varepsilon$ - $\varepsilon$ ). (d) 4 층을 쌓았을 때 원자구조, (왼쪽에서 오른쪽, 위에서 아래 순  $\beta$ - $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ - $\varepsilon$ ,  $\beta$ - $\varepsilon$ - $\varepsilon$ ,  $\beta$ - $\varepsilon$ - $\beta$ ,  $\varepsilon$ - $\varepsilon$ - $\varepsilon$ ,  $\varepsilon$ - $\beta$ - $\varepsilon$ ). 빨간색 점선은  $\beta$  stacking, 빨간색 사각형은  $\varepsilon$  satcking 을 표시한다

제 5 회 첨단 사이언스 교육 허브 개발(EDISON) 경진대회

	$d_{S-S}$ (Å)				vdW gap (Å)		
	1TL	2TL	3TL	4TL	1gap	2gap	3gap
GaS 1TL	5.252	-	-	-	-	-	-
GaS 2B	5.246	5.243	-	-	3.088	-	-
GaS 2E	5.235	5.237	-	-	2.956	-	-
GaS 3BB	5.238	5.222	5.239	-	3.048	3.049	-
GaS 3BE	5.240	5.221	5.240	-	3.037	3.007	-
GaS 3EE	5.236	5.211	5.239	-	2.945	2.942	-
GaS 4BBB	5.237	5.217	5.219	5.236	3.019	2.972	3.027
GaS 4BBE	5.238	5.220	5.217	5.240	3.014	2.980	3.001
GaS 4BEB	5.237	5.220	5.218	5.238	3.026	2.957	3.029
GaS 4BEE	5.238	5.217	5.215	5.242	3.031	2.931	2.990
GaS 4EEE	5.240	5.212	5.213	5.236	2.953	2.925	2.929
GaS 4EBE	5.236	5.221	5.220	5.238	3.002	2.990	3.011

**Table 1.** Stacking sequence 를 고려하여 TL 를 쌓았을 때 각 구조마다 나타내는 TL thickness 와 vdW gap 의 크기변화. (B 와 E 는 각각  $\beta$  stacking 과  $\epsilon$  stacking 을 나타냄.)

3층 이상을 쌓은 원자구조에서 위, 아래 TL사이엔 안쪽 TL층의 thickness는 5.211~5.243 Å까지 감소하였다. 진공에 마주한 바깥쪽 TL에서는 1층 TL의 thickness와 비슷한 값을 가져서 안쪽 TL층들보다 두꺼워 진다.

Stacking sequence를 고려하여 비교했을 때는 stacking한 순서와 상관없이 더 많은  $\epsilon$  stacking 방법을 이용하여 쌓았을 때 TL의 thickness가 줄어들었음을 확인하였다. 가장 많이 쌓은 4TL에서  $\epsilon$  stacking을 한번도 이용하지 않은  $\beta$ - $\beta$ - $\beta$  구조와 한번 이용한  $\beta$ - $\beta$ - $\epsilon$  구조, 두번 이용한  $\beta$ - $\epsilon$ - $\epsilon$  구조, 세번 모두  $\epsilon$  stacking을 이용한  $\epsilon$ - $\epsilon$ - $\epsilon$  구조의 2층에서의 TL thickness를 비교해보면 5.217Å, 5.220Å, 5.217Å, 5.212Å 으로 점점 작아지는 경향을 보였다.

vdW gap에서도 비슷한 경향이 나타났다. 대부분의 원자구조에서 TL 수가 증가할 때마다 첫번째 gap의 크기가 감소하는 경향이 나타났다.  $\beta$  stacking의 경우에, 2층을  $\beta$  stacking으로 쌓은 gap은 3.088Å, 3층을  $\beta$ - $\beta$  stacking으로 쌓은 gap은 3.049Å, 4층을  $\beta$ - $\beta$ - $\beta$  stacking을 한 경우의 gap은 3.019Å로 점점 줄어들었다. 또한 4층 stacking을 했을 때, 3개의 gap 중에서 두번째(즉, 가운데)의 gap의 크기는 첫번째와 세번째보다 작았다. 즉, gap의 크기가 줄어든다 증가하는 경향이 관측되었다.

vdW gap을 stacking sequence를 고려하여 비교하면, 2층까지만 쌓은 두 경우에  $\beta$  stacking보다  $\epsilon$  stacking을 했을때의 gap의 크기가 더 작았다. 마찬가지로 3층과 4층으로 쌓았을때도 같은 층수에서의 구조와 비교했을때,  $\epsilon$  stacking을 많이 할 수록 vdW gap의 크기가 줄어들었다. 가장 많이 쌓은 4층에서  $\epsilon$  stacking을 한번도 이용하지 않은  $\beta$ - $\beta$ - $\beta$  구조와 한번 이용한  $\beta$ - $\beta$ - $\epsilon$  구조, 두번 이용한  $\beta$ - $\epsilon$ - $\epsilon$  구조, 세번 모두  $\epsilon$  stacking을 이용한  $\epsilon$ - $\epsilon$ - $\epsilon$  구조의 가운데 vdW gap 크기를 비교해보면 2.972Å, 2.980Å, 2.931Å, 2.925Å 으로 감소하는 경향이 나타났다.

TL의 thickness와 vdW gap이 감소하는 경향성은 층과 층 사이에 작용하는 vdW interaction의

	$\Delta E$ (eV/TL)
GaS 2B	-0.52
GaS 2E	-0.54
GaS 3BB	-0.71
GaS 3BE	-0.72
GaS 3EE	-0.73
GaS 4BBB	-0.80
GaS 4BBE	-0.81
GaS 4BEB	-0.81
GaS 4BEE	-0.81
GaS 4EEE	-0.82
GaS 4EBE	-0.81

**Table 2.** 층수와 stacking sequence 에 나타나는 energy 변화.

영향이며, 따라서 진공과 접촉하는 바깥쪽 TL는 TL끼리 맞닿은 안쪽 TL보다 그 영향이 미비했다.

### B. 에너지 안정성

TL의 층수와 stacking sequence에 따른 원자 구조 변화를 확인했을 때  $\epsilon$  stacking을 많이 사용할 수록 thickness가 줄어들었다. 또한 같은 층수의 slab에서의 vdW gap을 비교하였을 때도  $\epsilon$  stacking을 많이 사용할 수록 더 적은 gap을 가지는 것을 확인하였다. 이러한 원자 구조변화를 나타내는데  $\epsilon$  stacking이 미치는 영향을 조사하기 위해, 모든 구조의 에너지변화를 구해보았다.  $\Delta E$  는 n층의 total energy( $E_{total,n}$ )를 구한 후에 unitcell의(single TL) 에너지 값을 뺀 에너지 차이로 아래의 수식으로 구하였다.

$$\Delta E = \frac{1}{n} E_{total,n} - E_{TL}$$

에너지 차이가 음수로 클 수록, 즉 에너지가 더 낮을수록 안정한 구조임을 나타낸다. Table 2에 보이는 것처럼 TL의 수가 많아질 수록 더 낮은 에너지값을 가졌다. 2층을 쌓은 경우 약 -0.5 eV, 3층을

	Band gap (eV)
1TL	2.23
2B	1.99
2E	2.00
3BB	1.90
3BE	1.91
3EE	1.89
4BBB	1.85
4BBE	1.85
4BEB	1.86
4BEE	1.84
4EEE	1.83
4EBE	1.87

**Table 3.** 모든 원자구조에서의 band gap.

쌓은 경우 약 -0.7 eV, 4층을 쌓은 경우는 약 -0.8 eV의 에너지 값을 가진다. 따라서 TL의 수가 더 많을 수록 안정한 구조가 됨을 확인하였다.

마찬가지로 stacking 방법의 측면에서 에너지를 비교하였을때, stacking 순서에 상관 없이 같은 층에서  $\epsilon$  stacking이 많을 수록 에너지가 낮아졌다. Table 2를 참고하여 가장 많이 쌓은 4층을 비교해보면,  $\epsilon$  stacking을 한번도 이용하지 않은  $\beta$ - $\beta$ - $\beta$

## 제 5 회 첨단 사이언스 교육 허브 개발(EDISON) 경진대회

구조와 한번 이용한  $\beta$ - $\beta$ - $\varepsilon$  구조, 두번 이용한  $\beta$ - $\varepsilon$ - $\varepsilon$  구조, 세번 모두  $\varepsilon$  stacking을 이용한  $\varepsilon$ - $\varepsilon$ - $\varepsilon$  구조의 total energy는 각각 -0.80eV, -0.81eV, -0.81eV, -0.82eV로  $\varepsilon$  stacking 방법을 따를수록 에너지가 점점 낮아짐을 확인할 수 있다.

### C. 전자구조의 변화

우리는 앞서 에너지로 구조적 안정성을 비교하였다. Part c에서는 안정한 구조일때 보여지는 전자구조의 변화를 중심으로 분석하였다. 먼저 모든 원자구조의 band gap을 Table 3에 나타내었다. TL가 쌓이면서 band gap의 크기가 점점 감소하였다. 원래 1TL의 band gap크기는 2.23Å이였으나, 4층을  $\varepsilon$ - $\varepsilon$ - $\varepsilon$  satcking을 한 결과 1.83Å까지 감소하였다.

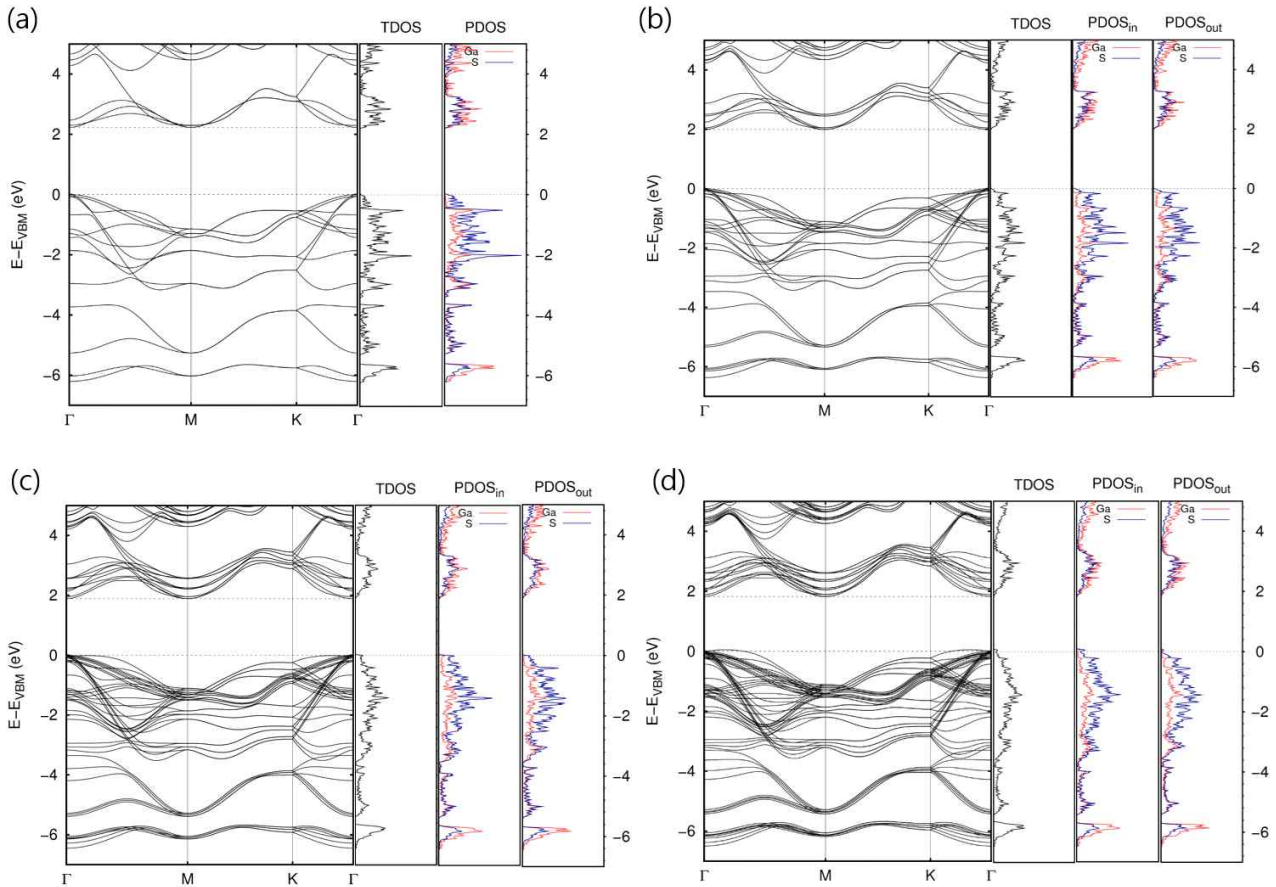
	point	VBM (eV)	CBM (eV)
2E	$\Gamma$	-6.34	-4.35
	M	-7.45	-4.35
	K	-6.66	-3.38
3EE	$\Gamma$	-6.29	-4.40
	M	-7.40	-4.40
	K	-6.54	-3.40
4EEE	$\Gamma$	-6.23	-4.40
	M	-7.34	-4.41
	K	-6.46	-3.39

**Table 4.**  $\varepsilon$  stacking 만을 이용하여 2, 3, 4 층을

쌓았을때의  $\Gamma$ , M, K point 에서의 VBM 과 CBM.

우리는 가장 안정한 stacking인  $\varepsilon$  stacking sequence를 이용하여 TL 수를 증가시켰을때 나타나는 전자구조 변화를 비교하였다. Figure. 3에는  $\varepsilon$  stacking을 하여 1층부터 4층까지 쌓아갔을때의 변하는 energy band와 PDOS를 나타내었다. Energy band는 층이 쌓여도 크게 변화한 모습이 보이지 않았으나, DOS에서는 약간의 변화를 관찰하였다. Fig. 3의 (b), (c), (d)의 PDOS는 진공에 인접한 TL는 out, 안쪽 TL는 in으로 구분하여 나타내었다. Single TL의 PDOS에는 S 원자가 약 -2.0eV 부근에서 큰 영향을 미치지만, 층을 쌓은 경우에는 눈에 띄게 보이지 않았다. Single TL의 -3.8eV 부근에서는 inner band gap이 있으나 층이 쌓일때는 이 inner gap은 사라진다. 또한, -3.8eV에서 3층과 4층의 PDOS<sub>in</sub>에서는 전자의 상태가 적으나 PDOS<sub>out</sub>에서는 무시할 수 없는 전자 상태가 존재한다.

Energy band의 각각의 highsymmetry point에서의 valence band maximum (VBM)과 conduction band minimum (CBM)은 Table 4에 나타내었다. VBM은 모두  $\Gamma$  point에서 나타났고, CBM은  $\Gamma$ 와 M point에서의 값이 거의 비슷하였다.



**Fig. 3.** (a) single tetralayer, (b) 2 층  $\epsilon$  stacking, (c) 3 층  $\epsilon$ - $\epsilon$  stacking, (d) 4 층  $\epsilon$ - $\epsilon$ - $\epsilon$  stacking sequence 를 따르는 energy band 와 projected density of states.

## CONCLUSION

이 논문에서는 GaS를  $\beta$ 와  $\epsilon$  stacking sequence 를 이용하여 1층부터 4층까지 쌓았을 때 나타나 원자구조, 에너지, 전자구조의 변화를 관찰하였다.

원자구조에서는 TL의 thickness와 vdW gap변화를 비교하였다. 층이 쌓일수록 TL thickness가 감소하였고 특히 3층, 4층에서는 각 층의 TL thickness가 안쪽 층일때 바깥쪽 층보다 작은 경향을 보인다. 또한 4층 TL에 존재하는 세 개의 vdW gap들 중 가운데 vdW gap이 바깥쪽 vdW gap보다 작다. Stacking sequence 측면에서는  $\epsilon$  stacking이 많아질수록 TL의 thickness와 vdW gap이 감소하는 경향이 나타났다.

각각 구조의 unit cell당 에너지를 비교한 결과 층을 쌓을수록 더 안정한 에너지가 나왔고, stacking sequence 측면에서 에너지를 비교하였을 때  $\epsilon$  stacking이 많아질수록 더 낮은 에너지 값이 나왔다.

마지막으로 전자구조 변화는 층이 쌓일수록 더 작은 band gap값이 나왔다. 특히 에너지가 가장 안정했던  $\epsilon$  stacking sequence를 이용하여 층을 쌓은 PDOS에서는 약 -2 eV일때의 S원자의 영향과, PDOS의 in과 out 일때의 -3.8 eV 부근에서의 전자상태 변화를 확인하였다.

## ACKNOWLEDGEMENT

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

## REFERENCES

- [1] D. Olguin et al, Eur. Phys. J. B **86**, 350, (2013).
- [2] L. Plucinski and R. L. Johnson, Pys. Rev. B **68**, 125304 (2003).
- [3] M. Xu et al, Chem. Rev. **113**, 3766 (2013)
- [4] H. L. Zhuang and R. G. Henning, Chem. Mater. **25**, 3232, (2013).
- [5] <http://edison.re.kr>
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [7] S. Grimme, J. Comp. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [8] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [9] S. K. Cha et al, unpublished.