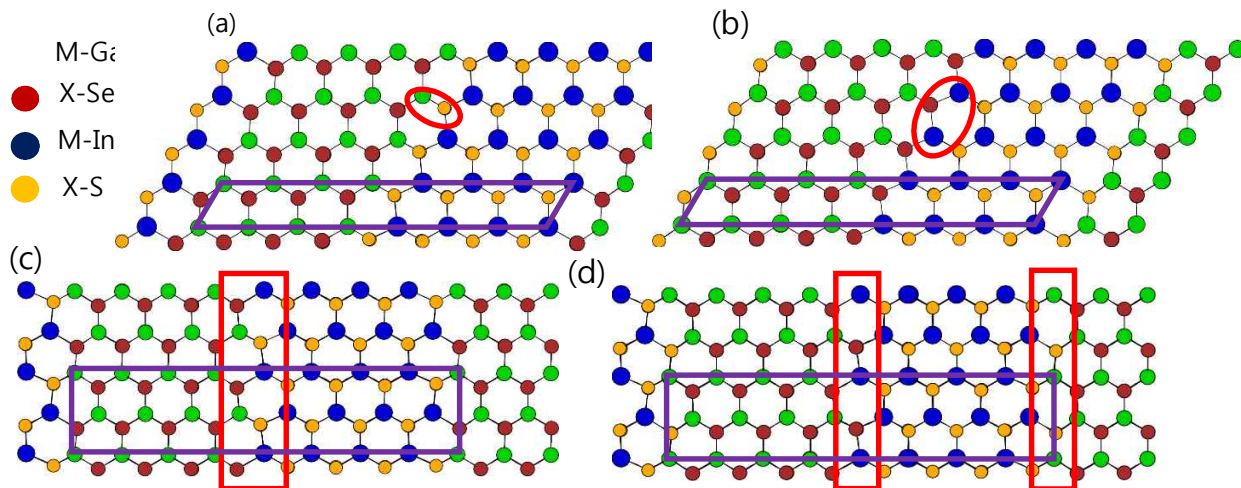


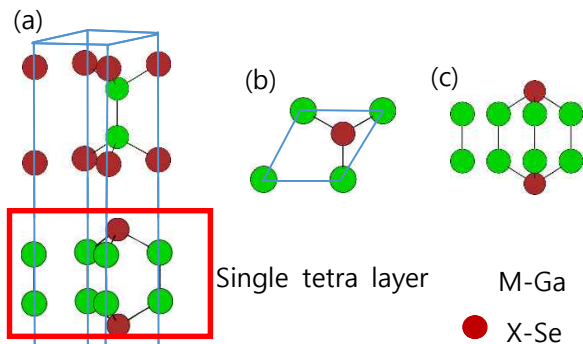
2 차원 금속칼코겐 화합물인 GaSe-InS Lateral Heterostructure 의 구조 및 전자 구조 연구

계면

윤예빈, 차선경
 나노물리학과, 숙명여자대학교, 서울특별시 140-742, 대한민국
 E-mail: bedawn92@gmail.com



2차원 metal monochalcogenides(MMC) 물질들 중 lattice mismatch가 가장 적은 GaSe 와 InS의 8x1 lateral heterostructure의 계면 원자 구조와 전자 구조를 Linear combination of atomic orbital 제일원리계산을 이용하여 연구하였다. Arm-chair 와 zigzag 계면에 대해



각각 두 가지 원자 구조를 고려하여 총 네 가지 계면 구조 모델을 정립하고, 각각의 계면에 대해 GaSe-InS의 비율을 다섯 단계(2:6, 3:5, 4:4, 5:3, 6:2)로 바꾸어 가며 relax된 원자 구조의 특성과 계면 형성 에너지를 구하였다. 또한, 계면 전자구조 분석을 위하여, 계면으로부터의 위치에 따른 projected density of states의 변화를 규명하였다.

INTRODUCTION

Two-dimensional (2D) material의 광학, 전기적으로 우수한 특성이 밝혀지면서 hexagonal boron nitride, transition metal dichalcogenides (TMDC), metal monochalcogenides (MMC) 와 같은 얇고 ultra-flexible한 특징을 가진 2D 물질들에 대한 관심이 높아졌다 [1].

MMC는 층상물질로 covalent bonding을 하고 있는 X-M-M-X (X chalcogens, M group III metals)의 single tetralayer를 구성 요소로 한다. Tetralayer 안에서 metal atom 한 개는 chalcogen atom 세 개와 결합하고 있으며 tetralayers 사이에는 van der Waals interaction으로 약하게 결합되어 있다. MMC의 bulk unit cell 에는 두 개의 tetralayers가 있고, 두 tetralayer의 쌓이는 방법에 따라 β 와 λ 의 두 가지 구조가 존재한다 (β -GaSe의

구조는 Fig. 1(a)에 나타내었음).

2D 물질들 간의 hybrid structures는 다기능 나노소자와 광소자의 주요한 구성요소이다. 지금까지

Fig. 1 (a) 층상물질인 GaSe 의 bulk unit cell. 붉은색 사각형은 single tetralayer 를 나타낸다. (b) top and (c) side views of a single tetralayer GaSe.

vertical direction의 heterostructure에 대해서는 많은 연구와 성과가 있어왔다. 이에 비해서 lateral heterostructure에 관한 연구는 많이 진행되지 않은 상태이다 [1].

이 연구에서는 lateral heterostructure의 특성에 대한 기본적인 이해를 얻기 위해 MMC 물질 중

lattice mismatch가 가장 작은 GaSe와 InS를 사용했다. GaSe/InS lateral heterostructure을 계면의 모양에 따라 zigzag와 arm-chair 구조로 나누고 각각의 구조에 대해서 계면에서의 원자 결합 구조에 따라 zigzag single bond (Z1b), zigzag double bond (Z2b), arm-chair ideal (Ai), arm-chair non ideal (Ani) 총 네가지 구조로 나누어 분석하였다. 또한 각 구조별로 GaSe와 InS의 비율을 변화시켜가며 $(\text{GaSe})_{(8-x)}/(\text{InS})_x$ ($x = 2,3,4,5,6$) 총 다섯가지 비율에 대해서 각각 계산하고 그 변화를 분석하였다. 각각의 구조에 따른 formation energy 계산을 통해 비율별, 구조별 에너지 안정성을 분석하였고, 계면으로부터의 원자 위치에 따른 전자구조를 분석하기 위해 projected density of states (PDOS)를 계산하였다.

CALCULATION METHODS

이 논문에서는 EDISON nanophysics web site

Fig. 2. GaSe/InS heterostructures 의 네가지 구조. 보라색 선은 각각의 simulation supercell. (a) Z1b 의 top view. 붉은선 안에 GaSe-InS 간 single bond가 형성됨. (b) Z2b 의 top view. 붉은 선 안에 계면에서 GaSe-InS 간 double bonds가 형성됨. (c) Ai 의 top view. 붉은 선 안에 GaSe-InS 이 mix 되지 않고 ideal 하게 결합됨. (d) Ani 의 top view. 붉은 선 안에 GaSe-InS 가 mix 된 부분이 존재함.

에 있는 제일원리 계산방법인 density functional theory (DFT)을 기반으로 한 Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA) code를 이용하였다 [2]. Exchange correlation functional에 local density approximation (LDA) 방법을 이용하였고 Ceperley-Alder (CA) scheme [3]을 사용하였다. K-point grid로 armchair와 zigzag에는 $2 \times 16 \times 1$ 을, GaSe bulk와 InS bulk에는 $16 \times 16 \times 1$ 을 사용하였다. 계산에 사용한 GaSe/InS heterostructure supercell 크기는 8×1 이고 GaSe와 InS bulk는 1×1 unit cell을 사용하였다. Lattice constant는 heterostructure와 GaSe, InS bulk 모두 $a=3.725 \text{ \AA}$, $c=3.84 \text{ \AA}$ 의 계산된 GaSe 값을 사용하였고 [4], heterostructure의 경우 16 \AA 두께의 진공을 추가하였다. 각 구조들을 relax 시킨 후 energy와 구조 변화를 분석하였다.

GaSe/InS heterostructure의 구조를 보면 arm-chair 구조는 계면이 수직 방향으로 형성된 구조이고 zigzag 구조는 계면이 대각선 방향으로 형성된 구조이다 (Fig. 2 참조). 각각의 구조를 만들기 위해 arm-chair 구조는 rectangular unit cell을 이용하였고, 이 unit cell 안에는 금속 원자 4개와 칼코겐 원자 4개, 총 8개의 원자가 들어있다. Zigzag 구조는 평행사변형 unit cell을 이용하였고 이 평행사변형 primitive unit cell 안에는 금속 원자 2개와 칼코겐 원자 2개, 총 4개의 원자가 들어있다. Armchair 와 zigzag는 계면에서의 원자들간의 결합 구조에 따라 다시 Ai, Ani, Z1b, Z2b로 구분한다. 각각의 자세한 구조 분류는 Fig. 2. 에 나타냈다.

Formation energy를 구하기 위해서 GaSe bulk와 InS bulk의 total energy를 계산하였다. 각각의 heterostructure를 GaSe와 InS의 비율을 바꾸면서 구조 최적화 시킨 후 그에 해당하는 formation energy를 계산했다.

계면의 formation energy (E_f)는 $(\text{GaSe})_{(8-x)}/(\text{InS})_x$ heterostructure ($x=2,3,4,5,6$) 의 total energy

(E_{hetero}) 에서 GaSe bulk의 total energy (E_{GaSe}) 에 $(8-x)$ 를 곱한 값과 InS bulk의 total energy (E_{InS}) 에 x 를 곱한 값을 빼서 구할 수 있고, 그 계산식은 다음과 같다.

Arm-chair 구조의 경우 rectangular cell 안에 들어있는 원자 수가 bulk unit cell 안에 들어있는 원자 수의 두 배이기 때문에 arm-chair 구조의 total energy (E_{hetero})값은 결과 값을 2로 나누어 준 값을 사용 하였다.

RESULTS AND DISCUSSION

$(\text{GaSe})_{(8-x)}/(\text{InS})_x$ ($x=2,3,4,5,6$) 비율별 모든 구조에 대한 formation energy 결과는 Table 1 에 나타내었다. 우리가 구한 formation energy 값은 이상적인 계면 구조들에 대해 lattice constant들을 고정시킨 조건에서 얻어진 결과 값이다. 따라서, 계산된 formation energy의 절대값 보다는 GaSe/InS 비율과 계면 구조에 따른 formation

GaSe/InS	Z1b	Z2b	Ai	Ani
2 : 6	0.074	0.078	0.229	0.182
3 : 5	0.012	0.007	0.013	0.086
4 : 4	-0.071	-0.054	0.030	-0.029
5 : 3	-0.112	-0.005	-0.035	-0.064
6 : 2	-0.143	-0.068	-0.117	-0.197

energy의 변화 경향이 물리적인 의미를 지닌다.

비율별로 살펴보면 Table 1 에서 GaSe와 InS 의 비율이 6:2 일때가 네가지 구조 모두 formation energy가 가장 낮았다. GaSe의 비율이 높아질수록 formation energy가 낮아지는 원인을 찾기위해 GaSe와 InS의 bulk modulus 를 비교해 보았다. Bulk modulus 는 compressibility의 역수

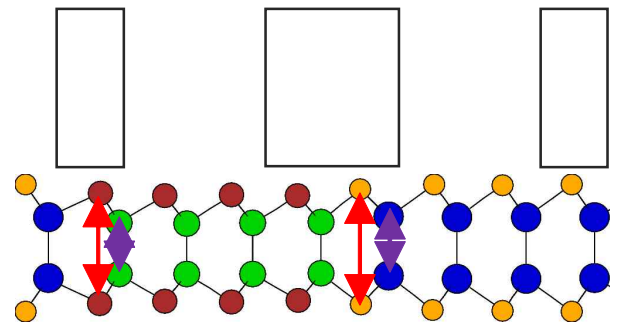
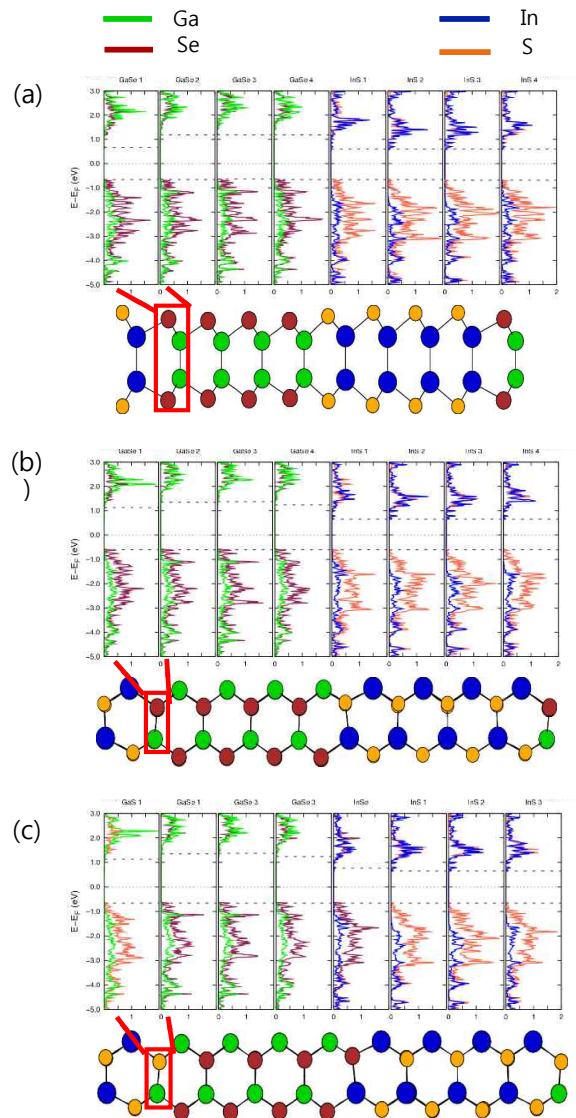


Table 2. $(\text{GaSe})_4/(\text{InS})_4$:Z1b 의 side view 와 각 위치에서 z 축 방향 거리를 계산함. 붉은 선과 보라색 선은 각각 칼코겐 원자 간의 거리와 금속 원자 간의 거리를 나타냄. 각 거리 값 (Å)과 더불어 bulk에서의 거리 대비 변화량을 백분율로 나타냄. 검정색 점선 안의 값은 계면에서의 원자간 거리.

제 5 회 첨단 사이언스 교육 허브 개발(EDISON) 경진대회

로서 bulk modulus가 클수록 물질의 구조가 변형될 때 많은 energy가 필요함을 뜻한다. 구조 변형(strain)은 GaSe와 InS 계면에서 주로 일어나며 (Table 2 참조), 한 물질이 전체 hetero structure 안에서 차지하는 비율이 클수록 그 물질 안에서 일어나는 strain이 작아진다. 따라서, heterostructure에서 GaSe이 차지하는 비율이 커질수록 formation energy는 작아진다는 계산 결과는 GaSe 영역에서 일어나는 strain이 작을수록 heterostructure가 안정하다는 것을 의미한다. 따라서 GaSe의 bulk modulus가 InS의 bulk modulus 보다 더 클 것을 암시한다. 이전 계산들에서 GaSe와 InS의 bulk modulus 값을 조사한 결과, LDA 에서 GaSe의 bulk modulus 값은 32.5 GPa, InS 값은 29.4 GPa 로서, 우리의 예상과 일치함을 확인 할 수 있었다 [4].

계면 구조에 따른 formation energy 값의 변화를 살펴보면 zigzag에선 Z1b가, arm-chair에서는 Ani가 더 안정했으며 전체적으로는 Ani 구조가 가장 안정한 것을 볼 수 있다. 계면에서 Z1b는 Z2b에 비해 이종 물질 사이의 결합(bond)가 하나이기 때문에 formation energy 값이 더 안정함을 알 수 있다. 또한, 네가지 구조 중 Ani 구조는 다른 세가지 구조들과는 달리 계면에서 두 물질이 섞인 영역이 존재한다. 즉, 계면에서의 구조 변화가 상대적으로 넓은 영역에 걸쳐 서서히 일어나게 된다. 이는 interface mixing에 의해 formation energy 감소를 통한 계면 구조 안정화가 이루어 질 수 있음을 암시한다.



Bulk InS의 lattice constant들 ($a=1.75\text{\AA}$, $c=7.25\text{\AA}$)은 GaSe의 lattice constant들 보다 크다 [4]. 따라서 계면 부근의 원자들은 lattice mismatch로 인해 strain을 받게 되고 이에 따른 구조 변형이 나타난다. 구체적인 계면에서의 구조 변형 형태는 Table 2에 나타난 $(\text{GaSe})_4/(\text{InS})_4:\text{Z1b}$ 에서의 X-X, M-M 간의 거리에서 알 수 있듯이, 금속원자보다 칼코젠원자들이 더 큰 strain을 받는다. 즉, Se-In 결합이 나타나는 계면에서는 Se의 변형 정도가, Ga-S 결합이 나타나는 계면에서는 S의 변형 정도가 크다.

다음으로 계면에서의 전자구조 변화를 살펴 보기 위해서, $(\text{GaSe})_4/(\text{InS})_4$ heterostructure들의 PDOS를 분석하였다 (Fig. 3 참조). Zigzag 계면에서는 formation energy가 더 안정적이고 구조의 특성을 잘 보여주는 Z1b 구조에 대해서만 PDOS

Fig. 3. GaSe/InS heterostructure 의 PDOS. 붉은색 선 안의 원자를 이용해 각 PDOS를 나타냄. PDOS 안의 점선은 CBM(위)과 VBM(아래)를 표시함. (a) Z1b의 PDOS와 side view. (b) Ai의 PDOS와 top view. (c) Ani의 PDOS와 top view.

를 분석하였다. 계면으로부터의 위치에 따른 원자별 conduction band minimum (CBM)과 valence band maximum (VBM), 그리고 PDOS peak의 변화를 Fig. 3 에서 볼 수 있다.

먼저 Z1b 구조의 계면으로부터 모든 위치에서 VBM 값은 크게 변하지 않음을 확인할 수 있다. 또한 InS의 CBM 보다 GaSe의 CBM 값이 계면에서 더 많이 변화하는 것을 볼 수 있다 [GaSe1 in Fig. 3(a)]. PDOS peak의 변화는 계면 영역의 conduction band에서 주로 나타남을 확인할 수 있다. Se-In 결합계면과 Ga-S 결합 계면 모두 PDOS의 peak 위치가 변화하였으며, Se-In 계면에서는 Se peak (GaSe1)가 In peak (InS4) 보다 더 크게 변화하였다. 또한, Ga-S 계면에서는 S peak (InS1)가 Ga peak (GaSe4) 보다 더 크게 변한다. 이를 통해, 계면에서 전자구조 변화는 주로 금속 원자에 의해 칼코겐 원자가 영향을 받는 형식으로 일어남을 유추할 수 있다. 이는 앞서 서술한 계면에서의 구조 변형 특성 (X-X의 변화가 M-M의 변화 보다 크다)과 일관성 있는 결과이다.

Figure 3 의 (b)와 (c)는 arm-chair의 PDOS를 나타낸다. Arm-chair 구조에서도 zigzag와 마찬가지로 계면에서 GaSe의 CBM 값이 변화하고 그 변화 값은 conduction band에서의 peak 위치 변화에 기인함을 볼 수 있다. 특히 계면에 위치하는 GaSe 및 InSe 의 conduction band PDOS peak가 크게 변화한다 [See GaSe1과 InS1 panels in Fig. 3(b)]. Ani 구조에서는 Ga-S, In-Se 와 같이 mix 된 영역이 존재한다. 이 mixing이 일어난 영역에서 CBM은 GaSe 와 InS의 CBM의 사이에 있어서, mixing에 의해 전자구조의 변화도 서서히 일어남을 확인할 수 있다.

CONCLUSION

이 논문에서 GaSe와 InS의 네 가지 서로 다른 수평 계면 구조를 설정하고, 각 계면에 대해 GaSe/InS의 비율에 따른 formation energy 변화를 분석하였다. 또한, 계면으로부터의 위치에 따른 원자 구조 및 전자구조 변화를 분석하였다. GaSe의 비율이 늘어날수록 formation energy 값이 작아지는 것에 확인하였고, 이 결과를 GaSe와 InS의 bulk modulus 값의 차이로 설명하였다. 하지만 bulk modulus 값으로만 이러한 경향성을 모두 다 설명하기에는 무리가 있고, 더 많은 계면 구조들에 대한 연구, unconstrained optimization 등의 추가적인 연구가 필요하다. 이러한 한계에도 불구하고 lateral heterostructure에 대한 연구가 거의 없는 현 상황에서 이 연구의 결과들이 2D MMC lateral heterostructure에 대한 기본적인 이해에 도움이 될 것이다. 또한, 계면 원자 구조 변형 및 위치에 따른 전자구조 분석을 통해서, 계면 원자 구조와 전자구조 사이의 상관관계를 확인하였고, 특히 전자구조의 변화는 주로 valence band 보다 conduction band에서 크게 일어남을 관찰하였다. 이 논문에서 보고하는 GaSe-InS lateral heterostructure에 대한 계면 구조와 전자구조 분석 결과는, 전반적인 2D 물질의 lateral heterostructure에 대한 기초적인 물성을 이해하는 데에도 도움이 될 것이다.

ACKNOWLEDGEMENT

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

REFERENCES

- [1] X. Ling et al., arXiv.1412.2090v1 (2014).
- [2] <http://nano.edison.re.kr>
- [3] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [4] S.-K. Cha et al., unpublished.