

## Alkali Metal Adsorption on GaSe Single Tetralayer

김민정, 이수진, 현정민

나노물리학과, 숙명여자대학교, 서울특별시 140-742, 대한민국

E-mail: sujin9338@gamil.com

GaSe Single tetralayer의 4x4 supercell을 사용하여 alkali metal (Li, Na)의 안정한 흡착 위치를 계산하였다. 가능한 흡착 위치로써 hollow, on top of Se, on top of Ga, Ga-Se bridge, Se-Se bridge를 조사하였다. 위치에 따른 흡착 에너지를 DFT 계산을 통해 얻었고, 계산 값을 통해 가장 안정한 위치를 선정하였다. 그 결과 하나의 원자가 흡착 될 때의 가장 안정한 위치는 hollow 위치이고, bridge 위치는 불안정하다는 것을 알 수 있었다. 또한 가장 안정한 hollow 위치에 두 개의 원자를 거리를 변화시키며 흡착 시켜 계산한 결과, 가장 가깝게 흡착 되었을 때 가장 안정했고 이때 tetralayer의 구조 변형이 두드러짐을 알 수 있었다.

### INTRODUCTION

Graphene의 다양한 특성과 넓은 활용도가 밝혀지면서 graphene과 같은 two dimensional (2D) layered material들이 주목을 받게 되었다. 이러한 2D material들은 반도체에서부터 금속까지 다양한 성질을 가지고 있으며, 성질에 따라 optoelectronics, spintronics, solar cell 등에 응용이 가능할 것으로 여겨지고 있다[1].

GaSe는 III-VI족 반도체이며, layered structure material에 속한다. GaSe는 4층의 layer가 쌓여 하나의 single tetralayer를 이루고, 2개의 tetralayer가 모여 하나의 unitcell을 구성한다. Tetralayer 사이에는 van der Waals interaction이 존재하고, layer를 구성하는 원자들 사이에는 covalent bonding이 있다. 이러한 bonding으로 인하여 GaSe는 높은 이방성을 가지게 된다. Tetralayer들이 쌓이는 방식에 따라 GaSe의 bulk 원자 구조가 정해지며, 대표적인 bulk 구조에는  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\epsilon$ - 구조가 있다[2].

이 논문에서는 GaSe single layer (SL) 위에 alkali metal (Li, Na) 원자를 흡착 시켰을 때의 구조 변화를 관찰하였다. 흡착 위치에 따른 흡착

에너지를 통해 가장 안정한 위치를 선정하고, 흡착 위치에 따른 구조 변화도 살펴보았다. 또, 가장 안정한 위치에 두 원자 사이의 거리를 변화시키며 흡착 시켰을 때, 흡착 원자들 사이의 상호작용을 규명하고 흡착 원자 개수에 따른 구조 변화도 살펴보았다.

### 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 상호작용은 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)형태의 generalized gradient approximation (GGA)를 사용하였다. GaSe SL의 cell 크기는 4x4이고 진공 두께는 14Å으로 사용하였다. 4x4x1 k-points grid를 사용하였으며, GaSe SL의 lattice constant는 실험적으로 밝혀진  $a=3.74\text{\AA}$ 을 사용하였다[3]. Li, Na 원자의 chemical potential은 1x1x1 k-point grid를 사용하였으며, 진공 크기는 20x20x20Å을 사용하였고 spin polarization을 고려하여 구하였다. 흡착 위치는 H,  $T_{Se}$ ,  $T_{Ga}$ ,  $B_{Ga-Se}$ ,  $B_{Se-Se}$ 으로 총 5군데를 고려하였으며, 그 위치들은 Fig. 1과 같다.

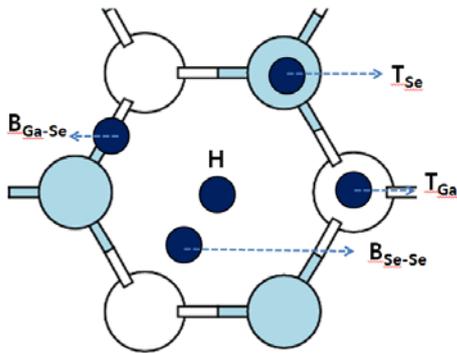


Fig. 3. 흡착 위치를 표현한 그림. 하늘색은 Se 원자, 흰색은 Ga 원자. H는 hollow로 육각형의 중심부분을 나타낸다. T<sub>Se</sub>은 top of Se을, T<sub>Ga</sub>은 top of Ga을 나타낸다. B<sub>Ga-Se</sub>은 Ga과 Se사이의 중간을, B<sub>Se-Se</sub>은 Se과 Se 사이의 중간 위치를 나타낸다.

## RESULTS AND DISCUSSION

흡착 에너지 ( $E_{ad}$ )를 계산하기 위하여 다음과 같은 공식을 사용하였다.

$$E_{ad} = (E_{GaSe} + n \times \mu_i - E_{i/GaSe}) \times \frac{1}{n}$$

$E_{GaSe}$ 는 흡착 하기 전 상태의 clean GaSe SL의 에너지를 의미한다.  $n$ 는 alkali metal 원자인 Li과 Na을 의미하고  $\mu_i$ 는 Li과 Na의 chemical potential을 의미하고  $n$ 은 흡착 원자의 개수를 의미한다.  $E_{i/GaSe}$ 는 Li과 Na가 흡착 된 SL의 total energy를 의미한다.

### A. Adsorption of single adatom

Figure 1에 표시된 위치에 Li과 Na 원자 한 개를 흡착 시킨 결과로 나온 원자 구조는 Fig. 2에서 볼 수 있다. 위치에 따른 흡착 에너지와 결합 길이는 Table 1에 있다.

Figure 2에서 볼 수 있듯이 한 개의 흡착 원자로 인한 구조 변화는 크게 나타나지 않았다. 흡착 후, 가장 위 층의 Se층의 위치 변화를 흡착 전과 비교한 결과, Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 H에 흡착 시킬 경우 Se층이 +z 방향으로 이동한

것을 알 수 있었다. 또한 Figs. 2(b)-2(c)에서 볼 수 있듯이 T<sub>Se</sub>과 T<sub>Ga</sub>에 흡착 시켰을 경우에는 -z 방향으로 이동하였다. 하지만 Se층의 위치 변화는 작은 편이라, tetralayer의 전체 높이 변화는 거의 없었다. 즉 이를 통하여 한 개의 흡착 원자와 tetralayer사이의 결합은 기존에 tetralayer가 가지고 있던 결합보다는 약하다는 것을 알 수 있었다.

Table 1을 보면 H에 흡착된 Li과 Na 원자의 흡착 에너지는 각각 1.32, 1.08eV로 가장 안정하다는 것을 알 수 있다. T<sub>Ga</sub>에 흡착된 Li과 Na 원자의 흡착 에너지는 각각 1.29, 1.05eV이고, T<sub>Se</sub> 경우에는 각각 0.72, 0.63eV으로 모든 경우에 흡착 에너지가 가장 낮았다. 한편 Fig. 1에 나타난 B<sub>Se-Se</sub>에 위치한 원자는 H로 이동하고, B<sub>Ga-Se</sub>에 위치하던 원자는 T<sub>Ga</sub>으로 이동했다. 즉, 이들의 초기 위치는 불안정하다는 것을 알 수 있다.

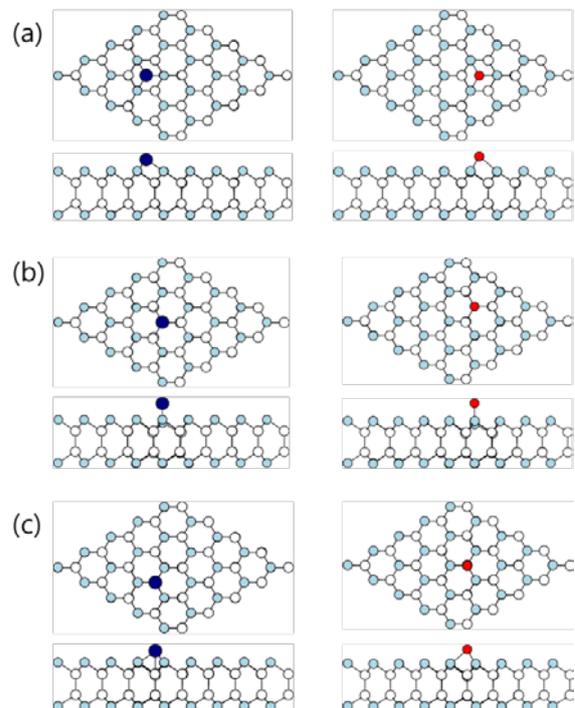


Fig. 4. (a) H에 Li (파란색)과 Na (빨간색)을 흡착한 원자 구조 (위: top view, 아래: side view) (b) T<sub>Se</sub>에 흡착한 원자 구조 (c) T<sub>Ga</sub>에 흡착한 원자 구조

	E <sub>ad</sub> (eV)		d (Å)		h (Å)	
	Li	Na	Li	Na	Li	Na
H	1.32	1.08	2.64	2.93	1.48	1.92
T <sub>Ga</sub>	1.29	1.05	3.03	3.45	1.44	1.85
T <sub>Se</sub>	0.72	0.63	2.46	2.71	2.08	2.34

Table 2. 흡착 원자가 1개 일 때, 흡착 위치에 따른 흡착 에너지 E<sub>ad</sub>와 결합길이 d와 흡착 원자의 높이 h.

두 원자 모두 H, T<sub>Ga</sub>, T<sub>Se</sub> 순서로 흡착 에너지가 낮아진 반면, 결합 길이는 Na일 경우가 더 높았는데, 이는 Na의 atomic radius가 Li보다 크기 때문에 나타난 결과라고 볼 수 있다. 가장 위 층에 존재하는 Se층으로부터 흡착 원자까지의 거리 h는 흡착 에너지가 클수록 짧을 것이라고 예상하였는데, H가 T<sub>Ga</sub>보다 더 길었다. 이러한 경향

은 다른 2D layered material 위에 alkali metal 원자를 흡착 시켰을 때도 발견할 수 있었다[4].

B. Adsorption of two adatoms

두 개의 흡착 원자를 올리는 위치는 가장 안정한 H를 택하였다. Figure 3(a)와 같이 기준이 될 1번 위치를 정하고, 거리에 따라 2~6번 위치를 선택하여 각 위치에 두 개의 원자를 흡착 시켰을 때의 에너지를 계산하였다. Figure 3(b)-3(f) 에서 볼 수 있듯이 원자 두 개를 흡착 시키는 경우가 한 개를 흡착 시켰을 때 보다 두드러지게 변화하는 것을 볼 수 있다. 즉, 흡착 원자들 사이의 거리가 짧을 수록 구조가 많이 변화하였다. Figure 3(b)의 경우 두 흡착 원자 사이에 존재하는 Se이 +z 방향으로 올라왔고, 그 아래의 Ga도 따라 올라온 것을 볼 수 있다. 이 때 Se이 올라

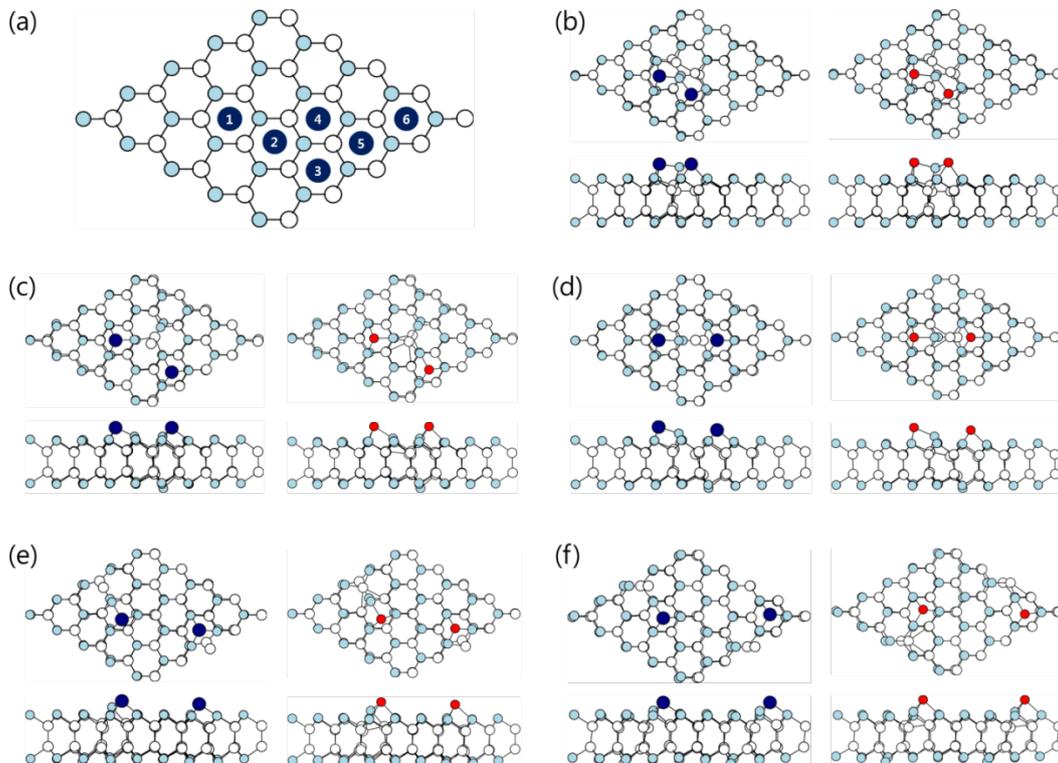


Fig. 5. (a) 원자를 흡착시킬 위치 (b) 1-2 위치에 Li (파란색)과 Na (빨간색)을 흡착한 원자 구조 (위: top view, 아래: side view) (c) 1-3 위치에 흡착한 원자 구조 (d) 1-4 위치에 흡착한 원자구조 (e) 1-5 위치에 흡착한 원자구조 (f) 1-6 위치에 흡착한 원자구조

## CONCLUSION

	흡착 원자 사이 거리 (Å)	$E_{ad}(eV)$	
		Li	Na
1-2	3.74	1.95	1.61
1-3	7.48	1.60	1.29
1-4	6.48	1.64	1.34
1-5	9.90	1.64	1.36
1-6	12.96	1.60	1.29

Table 3. 흡착 원자가 2 개 일 때, 두 흡착 원자 사이의 거리와 거리에 따른 흡착 에너지.

온 정도는 Li 두 개를 올렸을 때는  $1.42\text{\AA}$ , Na 의 경우에는  $1.41\text{\AA}$  으로 두 경우 값이 비슷한 것을 알 수 있다. 또한 두 흡착 원자 사이에 존재하던 Ga 사이의 거리가 변하는 것도 볼 수 있었는데, Li 과 Na 경우 모두, 기존의  $a=3.74\text{\AA}$  에서  $2.7\text{\AA}$  으로 줄어든 것을 확인하였다.

Table 2 를 보면 흡착 원자들 사이의 거리가 가장 짧을 때 ( $3.74\text{\AA}$ ), Li 과 Na 의 흡착 에너지는 각각 1.95, 1.61eV 로 가장 높았다. 이를 통하여 GaSe SL 위에 alkali metal 원자들을 흡착시킬 때, 흡착 원자들은 서로 가까운 위치에 모이게 될 것을 예상할 수 있다. 또한 흡착 원자 사이가 가장 가까울 때의 에너지가 한 개의 원자가 H 에 흡착 되었을 때의 에너지보다 더 높았는데 이것은 흡착 원자들 사이에 인력이 작용한다는 것을 의미한다고 볼 수 있다.

1개의 원자를 H에 흡착 시켰을 때와 2개의 원자를 H에 흡착 시켰을 때를 비교해보면, 2개의 원자를 H에 흡착 시켰을 때 주변 원자들의 변형이 더 많이 일어나는 것을 알 수 있다. 왜냐하면 tetralayer와 흡착 원자 사이의 interaction이 2개를 흡착 시킬 경우 더 강하게 일어나기 때문이다.

이 연구에서는 GaSe single tetralayer의  $4\times 4$  supercell을 사용하여 alkali metal (Li, Na)의 흡착 위치에 따른 흡착 에너지를 계산하였다. DFT 계산의 결과, 하나의 원자를 흡착 시킬 경우 hollow에서 가장 큰 흡착 에너지를 가지는 것을 확인하였다. 또한 가장 안정한 hollow에 두 개의 원자의 원자 사이 거리를 변화시키며 흡착 시킨 후의 구조 변화와 흡착 에너지를 계산하였다. 계산한 결과 한 개의 원자를 hollow에 흡착 시킬 때보다 구조 변화가 두드러지게 나타났다. 가장 가깝게 흡착 되었을 때 가장 안정했고 single tetralayer의 구조를 가장 많이 변형 시켰다.

## ACKNOWLEDGEMENT

논문을 작성하는 데 있어서 많은 조언과 지도를 해주신 김한철 교수님, 김미영 교수님께 감사의 말씀 전합니다. 또한 LCAODFT 프로그램을 제공해주신 EDISON 관계자에게도 감사 합니다. 이 논문은 2015년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (No.NRF-2012-M3C1A6035684)

## REFERENCES

- [1] X. Mingsheng, L. Tao, S. Minmin, and C. Hongzheng, Chem. Rev. 113, 3766 (2013).
- [2] L. Plucinski, R. L. Johnson, B. J. Kowalski, K. Kopalko, B. A. Orłowski, Z. D. Kovalyuk and G. V. Lashkarev, Phy. Rev. B 68, 125304 (2003).
- [3] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, vol. 1 (Wiley, New York, 1963).
- [4] H. Sahin and F. M. Peeters, Phys. Rev. B 87, 085423 (2013).