

Band gap of Single-Layer Metal Monochalcogenides

김다정, 양하늘, 현정민

나노물리학과, 숙명여자대학교, 서울특별시 140-742, 대한민국

E-mail: ekwjd3846@naver.com

Metal Mono Chalcogenides(MMC)는 각각의 III족 metal 원자당한개의 chalcogen 원자를 갖고 있는(MX , $M=Ga$ and In , $X=S$, Se , and Te) 층상구조 화합물이다. MMC가 주목받는 가장 큰 이유는 single tetralayer MMC(SL-MMC)라는 2차원 구조를 갖기 때문이다. 2차원 물질은 다양한 물리적 현상을 증명하기 용이하다는 특징을 갖는다. 이 논문에서 우리는 SL-MMC중 Ga-MMC에서 chalcogen 원자가 변화함에 따라 바뀌는 실험 lattice constant를 조사하여 band gap과 formation energy를 Density Function Theory(DFT)로 계산했다.

INTRODUCTION

Metal Mono Chalcogenides(MMC)는 III족 metal 원자 당 한 개의 chalcogen 원자를 갖고 있는(MX , $M= Ga$ and In , $X=S$, Se , and Te) 층상구조 화합물이며, Transition-Metal Dichalcogenides(TMDC)와는 대조된다. 최근 MMC물질인 GaS와 GaSe는 태양에너지 전환효율을 높이는 광촉매로 연구되어왔다. 이는 각MMC의 band gap과 band edge position 그리고 optical absorption의 조절로서 응용되는 분야이다[1]. 또한 tetralayer의 thickness가 증가할수록 band gap이 줄어든다는 흥미로운 연구 결과가 발표되었다[2]. 특히 물질의 band gap 값에 따라 응용 가능한 소자가 달라지기 때문에 다양한 물질의 band gap을 조사하는 것은 의미가 있다. 또한 광촉매와 같은 응용분야에서 다른 화합물과의 결합에너지를 아는 것은 중요하다.

Tetralayer는 4개의 atom으로 구성된 layer이며 MMC는 여러 겹의 tetralayer가 쌓여있는 구조이다.

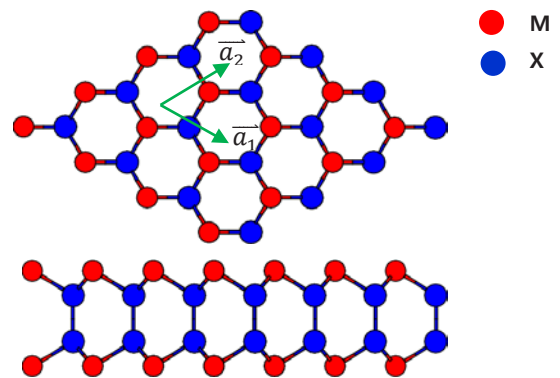


Figure1. tetralayer MX 구조의 top view 와 side view.

Figure1에서 우리가 계산한 single tetralayer를 확인할 수 있다. Bulk의 경우에는 tetralayer stacking 방법에 따라서 β , ϵ , γ , δ 로 나뉜다. 특히 MMC는 각각의 물질별로 안정화된 구조를 갖고 있는데 GaS의 경우에는 β polytype, GaSe의 경우에는 ϵ polytype이 안정하며[3], 또 다른 MMC 물질들은 각각의 안정화된 구조가 다르다.

우리는 MMC bulk계산에서 계산할 종류의 범위를 간략히 하기 위해 β polytype과 ϵ polytype에 대해서 계산했다. **Figure2**에서 β 와 ϵ polytype에 대

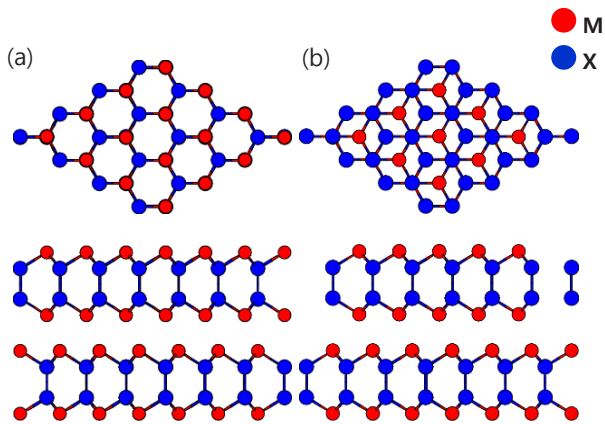


Figure 50. (a) β – polytype의 top view 와 side view. (b) ϵ – polytype의 top view 와 side view.

한 MMC bulk의 구조를 top view와 side view를 통해 확인할 수 있다. β polytype과 ϵ polytype의 side view를 보면 β polytype의 경우에는 서로 다른 원소(2개의 M원소와 2개의 X원소)가 한 z축상 line에 위치하는 반면, ϵ polytype의 경우에는 x축상으로 약간 shift되어있다. 우리는 각각 MMC물질마다 band gap의 크기를 DFT로 계산하여, 특히 tetralayer와 bulk의 band gap의 차이를 비교해 보았다. 그리고 MMC의 chalogen원소를 변화시키면서 band gap과 formation energy를 계산하였다.

CALCULATION METHODS

DFT를 기반으로 Spanish Initiative for Electronic

MMC	Polytype	Lattice constant		Ref.
		a(Å)	c(Å)	
GaS	β polytype	3.592	15.465	[4]
GaSe	ϵ polytype	3.73	15.90	[5]
GaTe	hexagonal	4.1	16.38	[6]

Table 20. MMC의 polytype 과 lattice constant.

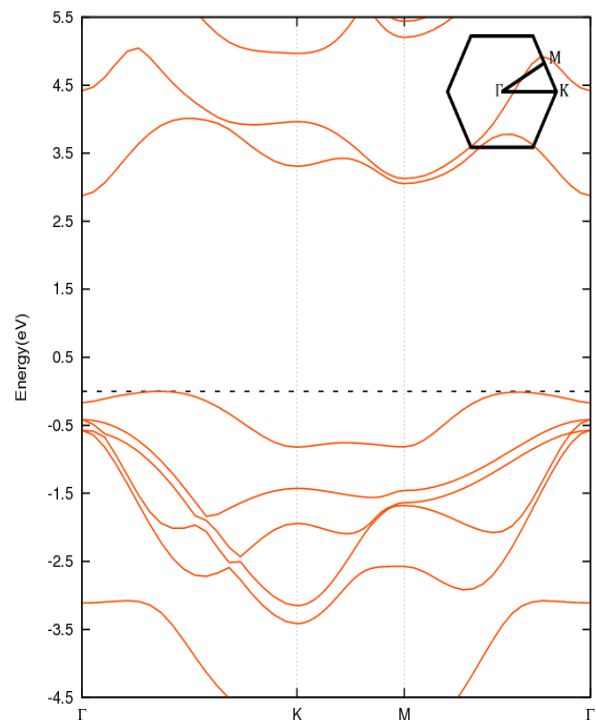


Figure 3. GaS의 band structure.

Simulations with Thousands of Atoms(SIESTA)를 이용하여 Local Density Approximation(LDA)로 계산을 진행하여, tetralayer에 대한 band gap과 tetralayer와 bulk에 대한 formation energy를 계산하였다.

Bulk계산에서는 $16 \times 16 \times 4$ k-point mesh를 사용하였고, tetralayer의 계산에서는 14\AA 의 진공을 삽입하여 $16 \times 16 \times 1$ k-point mesh를 사용하였다.

MMC에 대한 lattice constant는 각각의 물질별로 가장 안정화된다고 언급되는 구조에 대한 lattice constant값을 사용하였다. GaTe의 경우에는 기존의 monoclinic 구조대신 hexagonal로 연구된 실험값을 사용하였다. **Table1**에서 계산에서 사용한 MMC 물질의 polytype과 lattice constant를 확인할 수 있다.

Structure	Band gap(eV)		
	Tetralayer		Bulk
	Γ - Γ	indirect	Expt.
GaS	2.84	2.96	2.59 [7]
GaSe	2.42	2.22	2.12 [7]
GaTe	2.48	1.53	1.80 [8]

Table 2. MMC 의 eigen value Brillouin zone(EBZ)에서 계산한 tetralayer band gap 과 bulk 의 band gap.

RESULTS AND DISCUSSION

MMC의 물질중에서 GaS는 GaSe와 함께 성공적인 연구성과를 많이 나타낸 바가 있다. 그래서 우리는 GaS의 band structure를 LDA function을 이용하여 구해보았고 실제로 이전의 연구와 매우 유사한 결과를 얻을 수 있었다[1]. 비교논문[1]에서는 Heyd-Scueria-Ernzerhof(HSE06) hybrid function을 사용하였지만 우리가 사용한 LDA와도 유사한 결과를 나타냈기 때문에, 우리의 MMC 물질의 모든 band gap을 LDA로 측정하였다. 우리는 각각의 MMC lattice parameter를 통한 계산을 relaxation시킨 후에 band gap을 측정하였다. 우리는 Eigen value Brillouin Zone(EBZ)에서 boundary를 제외한 k grid에서의 band gap을 계산했다. 따라서 MMC 물질 고유의 band gap은 아니다. K grid내에서 계산한 direct와 indirect의 band gap과 bulk의 band gap은 **Table2**에 있다. Chalcogen 원소가 GaS, GaSe, GaTe로 증가함에 따라 band gap은 점점 작아지고, 특히 GaS의 경우에는 가장 큰 band gap을 나타낸다. 그래서 EBZ의 boundary를 포함한 band gap을 계산한 뒤 GaS의 band structure를 그려보

MMC	Formation energy(eV)
GaS	0.0771195
GaSe	0.0774095
GaTe	0.077297625

Table 3. MMC 의 formation energy.

았다. **Figure3**에서 Γ , K, M point별로 변화하는 energy band line을 확인할 수 있다. Band structure를 살펴보면 conduction band의 Γ point에서 최솟

값을 갖는데 valence band의 Γ point에서는 최댓값을 갖지 않고 Γ 와 K point사이의 어떤 점에서 valence band maximum(VBM)을 갖는다.

[2]에서 tetralayer의 thickness가 증가할수록 band gap이 줄어든다는 흥미로운 연구 결과가 발표되었다. 우리의 band gap계산에서 이 결과를 다시 한번 검증하였다. Bulk의 band gap과 tetralayer의 band gap을 비교하여 bulk의 band gap이 tetralayer보다 더 작은 값을 나타냄을 확인하였다. 다음의 **Table2**에서 tetralayer와 bulk의 band gap을 비교할 수 있다.

MMC는 광촉매로서 사용 될 만큼 다른물질과의 결합에서도 중요하다. 따라서 우리는 formation energy도 계산하였다. Formation energy를 구하는 방법을 다음과 같이 정의한다.

$$E_f = E_{2D}/N_{2D} - E_{3D}/N_{3D}$$

E_{2D} 는 tetralayer의 total energy이며, N_{2D} 는 tetralayer일 때의 unit cell에 있는 atom의 수를 의미한다. E_{3D} 는 bulk의 total energy이고 N_{3D} 는 bulk의 unit cell에 있는 atom의 수를 나타낸다. [1]의 논문에서는 MMC물질에서 chalcogen 원소가 증가함에 따라 formation energy도 증가한다 그러나 우리의 계산에서는 GaSe의 formation energy가 가

장 크게 계산되었다. 비교논문에서는 HSE06hybrid function과 generalized gradient approximation(GGA)을 사용한 계산이었고 이 연구에서는 LDA계산을 사용했기 때문에 차이가 났을 것이다. 우리가 계산한 formation energy는 Table4에서 확인할 수 있다.

CONCLUSION

MMC물질의 chalcogen원소가 증가할수록 lattice constant가 증가고 반대로 band gap의 크기는 감소한다. 한편 tetralayer와 bulk의 band gap을 비교했을 때 tetralayer가 겹층구조를 이룰 수록 band gap의 크기가 작아진다. Formation energy는 chalcogen원소가 증가했을 때 비례하는 것과는 별개로 GaSe가 가장 큰 energy값을 나타냈다.

ACKNOWLEDGEMENT

연구에 많은 도움을 주신 김한철교수님과 김미영 교수님께 감사드립니다. 또한 연구 진행에 조언과 도움주신 현정민 선배님께도 감사드립니다. SIESTA계산이가능하도록 프로그램을 제공해주신 EDISON 관계자분들 및 LCAODFT 프로그램 개발자분들께 감사드립니다. 이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2012-M3C1A6035302)

REFERENCES

- [1] Houlong L. Zhuang et al, Chem. Mater. **25**, 3232 (2013).
- [2] D. V. Rybkovskiy et al, PHYSICAL REVIEW B **84**, 085314 (2011).
- [3] J Robertson et al., Solid State Phys., **12**, 1625 (1979).
- [4] Kuhn A. et al, Phys. Rev. B: Condens. Matter **25**, 4081 (1982).
- [5] S. Nagel et al, J. Phys. C.: St. Phys. **12**, 1625 (1979).
- [6] Edward G. Gillan et al, Chem. Mater. **9**, 3037 (1997).
- [7] Aulich, E. et al, Phys. Status Solid, **31**, 129 (1969).
- [8] Daniel Olguin et al, Eur. Phys. J. B, **86**, 350, (2013).