

2차원 층상 물질인 GaS, GaSe의

Van der Waals 상호작용에 대한 제일원리연구

차선경, 안다빈, 신은하

나노물리학과, 숙명여자대학교, 서울 140-742, 대한민국

E-mail: hero6208@naver.com, hjkl5698@naver.com

2차원 물질인 metal mono chalcogenides(MMC) 중 GaS와 GaSe를 대상으로 하여 층과 층 사이의 van der Waals(vdW) 상호작용을 density functional theory(DFT) 계산을 이용해 연구하였다. Local density approximation(LDA)와 generalized gradient approximation (GGA)의 두 가지 다른 exchange correlation functional을 이용하고, 또한 두 개의 층 사이에 작용하는 van der Waals 상호작용을 고려한 LDA-D2, GGA-D2 계산을 수행하였다. 이와 같은 네 가지 방법으로 층간거리를 바꾸어 binding energy curve를 계산하였다. 그 결과 GGA-D2계산이 MMC의 층간 상호 작용을 가장 잘 기술하였다.

INTRODUCTION

탄소 원자들이 벌집모양으로 결합된 two-dimensional (2D) 물질인 graphene의 독특한 전기적 특성이 발견되면서 metal mono chalcogenides(MMC)와 같은 2D 층상 물질에 대한 관심이 높아졌다. MMC는 III-VI족의 층상물질로 structural anisotropy로 인해 독특한 mechanical, vibrational, electrophysical, 그리고 optical 특징을 갖고 있다[1]. 특히 bulk GaS, GaSe는 optoelectronic devices분야의 잠재적 활용성이 뛰어난 물질로 각광받고 있다[2,3]. 따라서 이 논문에서는 MMC중에서도 GaX (X=S, Se)에 대해 연구하였다.

층상물질인GaX는 X-Ga-Ga-X의 covalent bond network로 이루어진 단일층 tetralayer를 구성 요소로 하고, tetralayers 사이에는 van der Waals interaction으로 약하게 결합 되어 있다. GaX는 hexagonal unit cell을 이루고 있으며 한 unit cell

에는 2개의 tetralayers가 있고 Ga atom 4개와 X atom 4개로 총 8개의 atom이 존재한다. Ga atom은 3개의 X atoms과 1개의 Ga atom과 결합한다.

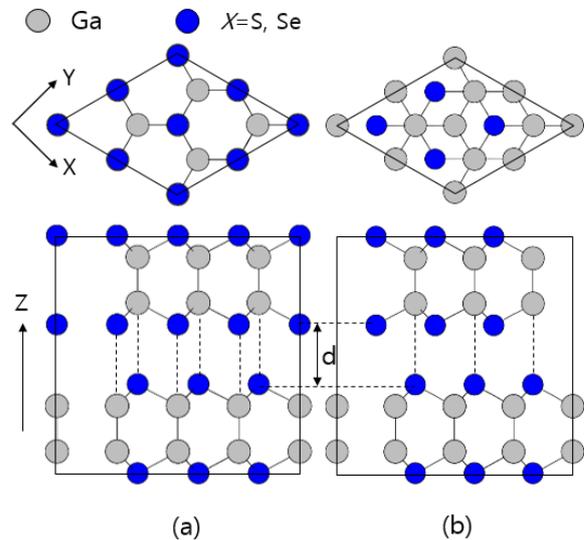


Fig. 8. (a) Top view and side view of β -GaX (X=S, Se). (b) Top view and side view of ϵ -GaX (X=S, Se). ϵ 구조는 층과 층이 pure translations으로 이루어져 있고 β 는 pure translations과 60° additional rotation이 있다. 두 개의 tetralayers사이의 거리를 d라고 정의하였다.

z방향으로의 층간 stacking 방법에 따라 polytype이 결정되는데 δ , β , ϵ , γ 등이 있다[4]. GaS는 β 구조 (space group no. 194, $P6_3/mmc$, D_{6h})를 선호하는 반면, GaSe는 ϵ 구조 (space group no. 187, $P\bar{6}m2$, D_{3h})가 가장 안정하다[5]. ϵ 구조는 층과 층이 pure translations으로 이루어져 있고 β 는 pure translation과 60° additional rotation이 있다[6, 7](Fig. 1). β , ϵ 구조의 top view와 side view는 fig. 1에서 확인할 수 있다.

층과 층 사이의 vdW interaction은 다른 chemical interactions에 비해 약한 결합이지만 GaS와 GaSe와 같은 층상구조의 weakly bound system에서는 중요한 역할을 한다[8]. 지금까지 GaX에 대한 band structure 연구는 있었지만[9,10], vdW interaction에 대한 연구는 적었다. 따라서 이 논문에서는 GaS와 GaSe의 β , ϵ 구조에서의 vdW interaction의 영향을 알아보기 위해서 binding energy curve를 계산하였다.

CALCULATION METHODS

이 논문에서는 Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms(SIESTA)를 이용하여 제일원리 계산방법인 density functional theory(DFT) 계산을 하였다. GaS와 GaSe의 β 와 ϵ 구조 모두 exchange correlation functional에 local density approximation(LDA)와 generalized gradient approximation(GGA)의 두 가지 방법을 이용하였다. LDA에서는 Ceperley- Alder(CA) scheme[11]을 GGA에서는 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) scheme로 이용하였다[12]. 또 GaX가 층상구조이고 층간에서 작용하는 van der Waals 힘을 고려하기 위해서 LDA-D2와 GGA-D2 계산을 하였다. 연구에서 사용한 k-point mesh는 $16 \times 16 \times 1$ 이고 primitive cell(1X1 unitcell)을 사용하

여 2개의 tetralayers 사이의 거리와 그 binding energy(eV)를 조사하였다. GaS의 lattice constant는 $a=3.587\text{\AA}$ $c=15.492\text{\AA}$ [3], GaSe는 $a=3.752\text{\AA}$, $c=15.95\text{\AA}$ [2]로 사용하였다. 진공은 lattice constant의 $c(\text{\AA})$ 만큼 잡았다.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Bilayer GaX를 구조 relaxation 시킨 후에 interlayer distance(d)를 변화시키면서 그 distance에 해당하는 total energy(E_{total})를 계산했다. 계산결과를 그래프로 나타내었을 때 가장 안정한 상태의 tetralayers 사이의 거리를 equilibrium distance(d_0)라고 하고 그 때의 $\Delta E(=E_{total}(d=\infty)-E_{total}(d))$ 를 binding energy(E_b)로 정의하였다(Fig. 2). Figure 3의 (a), (b), (c), (d)는 각각 β -GaS, ϵ -GaS, β -GaSe, ϵ -GaSe에 대한 binding energy curve로 그래프의 가로축은 interlayer distance(\AA)를 나타내며 세로축은 해당 되는 거리에서의 single layer(SL)당 $\Delta E(\text{eV/SL})$ 를 나타낸다. 또한 fig. 3에서 얻어지는 각 물질의 binding energy와 가장 안정한 distance를 table 1에 정리하여 나타내었다.

각각의 물질에서 exchange correlation 방법에 따른 equilibrium distance(d_0)를 비교해 보면, GGA 방법으로 계산했을 때는 d_0 가 실험값인 3.147\AA (GaS), 3.19\AA (GaSe)보다 길게 계산되었다.

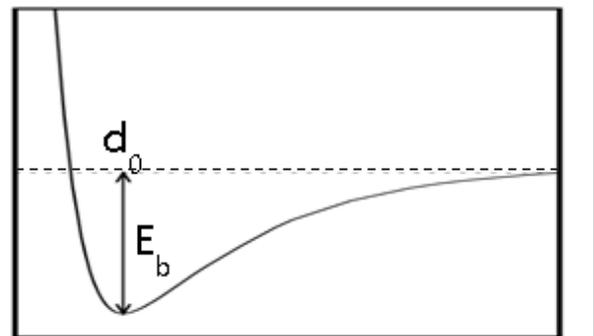


Fig. 9. Binding energy curve에서 d_0 는 equilibrium distance를 나타내고 E_b 는 binding energy를 나타낸다.

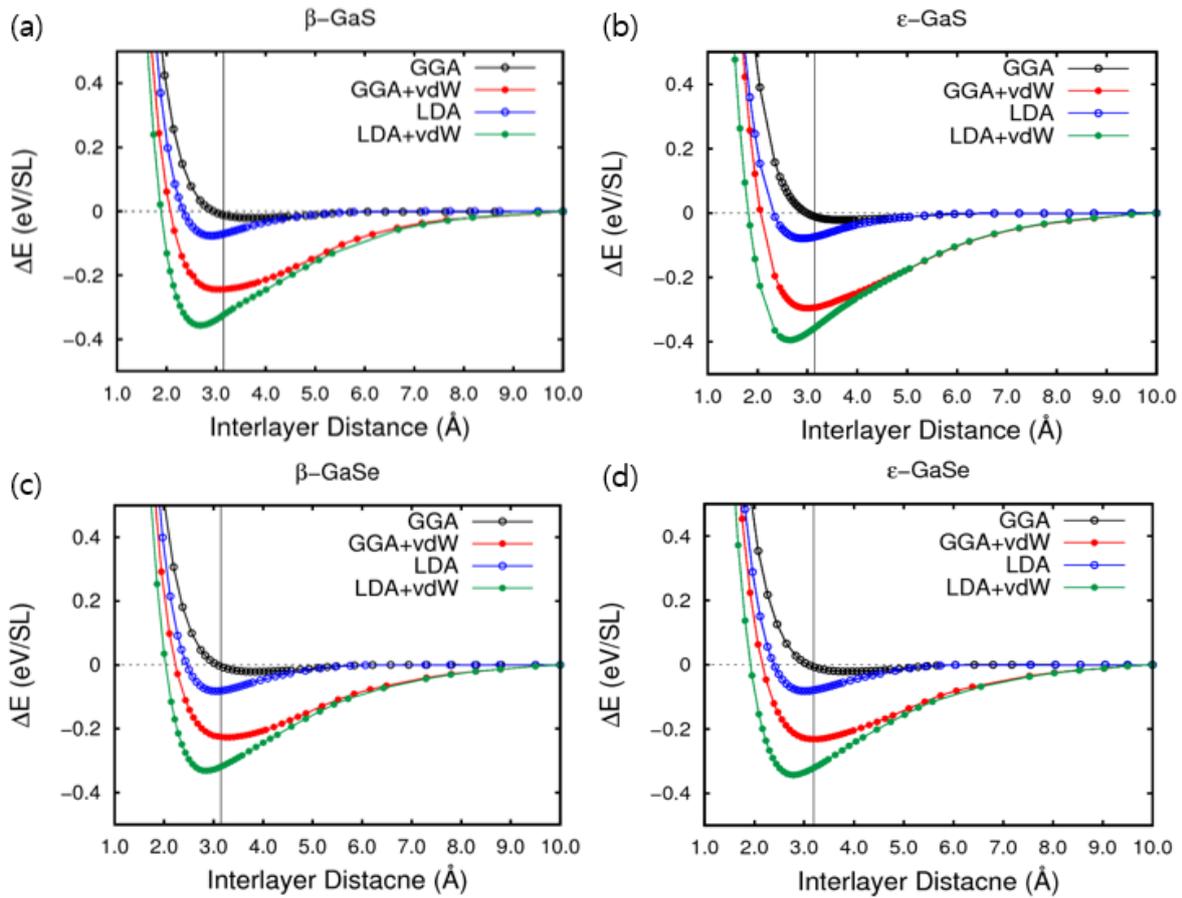


Fig. 10 (a), (b), (c), (d) 는 GGA, GGA+vdW, LDA, LDA+vdW 에 대한 β -GaS, ϵ -GaS, β -GaSe, 그리고 ϵ -GaSe 의 binding energy curve 로 그래프의 가로축은 interlayer distance(d)(Å)를 나타내며 세로축은 해당되는 거리에서의 single layer 당 ΔE (eV/SL)를 나타낸다. 그래프의 세로선은 interlayer distance 의 실험값이며 GaS 는 3.147Å[3], GaSe 는 3.19Å[2]이다

Figure 3 에서 GGA방법으로 계산된 binding energy 는 모든 물질에 대하여 -0.021eV/SL로 shallow well 모양을 나타냈다. 반면, LDA 경우에는 GGA보다 d_0 가 짧고 E_b 가 컸기 때문에 층간 결합을 강하게 기술한다는 것을 알 수 있다. 또, vdW interaction을 고려한 계산이 고려하지 않은

계산보다 d_0 가 짧게 나타났다. LDA-D2 계산 방법에서의 d_0 는 실제값보다 너무 짧았다. 4가지 계산 방법 중에서 GGA-D2가 실험값과 가장 유사했다.

Stacking 방법에 따른 d_0 를 비교했을 때, GGA-D2 계산에서 β -GaX가 ϵ -GaX에 비해서 컸다.

물질	Phase		GGA		LDA		Exp.
			w/o vdW	D2	w/o vdW	D2	
GaS	β (ϵ)	d_0 (Å)	3.831 (3.697)	3.077 (3.047)	2.890 (2.897)	2.671 (2.647)	3.147 [3]
		E_b (eV/SL)	-0.021 (-0.021)	-0.244 (-0.295)	-0.076 (-0.078)	-0.357 (-0.395)	
GaSe	β (ϵ)	d_0 (Å)	3.836 (3.871)	3.324 (3.190)	3.032 (3.019)	2.858 (2.788)	(3.190) [2]
		E_b (eV/SL)	-0.021 (-0.021)	-0.227 (-0.232)	-0.082 (-0.082)	-0.332 (-0.343)	

Table 21. β 와 ϵ -GaX의 exchange correlation 종류에 따른 equilibrium distance(d_0)와 single layer 당 binding energy(E_b). 괄호 안의 값은 ϵ -GaX에 해당하는 값들이다.

Figure 4 에서 보이는 것과 같이 한 개의 tetralayer를 4개의 sublayers로 나눌 수 있다. Sublayer 2에 있는 X1의 nearest neighbor를 고려하면 β 와 ϵ stacking 모두 동일한 원자 환경이지만 차이는 second neighbor의 원자 환경에서 나타난다. 즉, β 의 경우 X1의 second nearest neighbor는 일직선상에 있는 Ga2 하나이지만, ϵ 의 경우 X1의 second nearest neighbor는 초록색 Ga2 세 개이다. 결과적으로 ϵ polytype이 vdW attraction의 영향을 더 많이 받기 때문에 d_0 가 더 짧은 것을 이해할 수 있다.

GaS와 GaSe의 d_0 를 비교해 봤을 때 GGA-D2 계산에서 GaSe가 GaS보다 컸다. 그 이유는 tetralayers 사이에 vdW interaction이 작용하는데, Se의 원자 반지름(1.26Å)이 S의 원자 반지름(1.16Å) 보다 크기 때문에 GaSe의 d_0 가 더 긴 것

으로 예상할 수 있다.

이 계산에서 GGA-D2가 가장 실험값과 유사하는 것을 확인했다. GaX뿐만 아니라 2차원 층상 물질인 black phosphorus[8]와 graphite[13]에 대한 계산에서도 GGA에 vdW correction을 고려한 방법이 물질의 구조를 가장 잘 기술하였다.

CONCLUSION

이 논문에서는 GGA, GGA-D2, LDA, LDA-D2의 네 가지 DFT계산을 통해서 β 와 ϵ 구조의 GaX(X=S, Se)에 대하여 equilibrium distance(d_0)와 binding energy curve를 계산하였다. 실험값과 비교하여 계산 결과 GGA는 결합이 너무 약하게, LDA는 너무 강하게 기술하였고, GGA-D2가 4가지 방법 중에서 가장 알맞게 기술하였다. 살펴본 GaX 물질에서는 β stacking이 ϵ stacking보다 d_0

가 길게 계산되었다. 또한 chalcogen atom을 S에서 Se으로 바꿨을 때 equilibrium distance(d_0)가 더 컸다.

ACKNOWLEDGEMENT

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2012-M3C1A6035684).

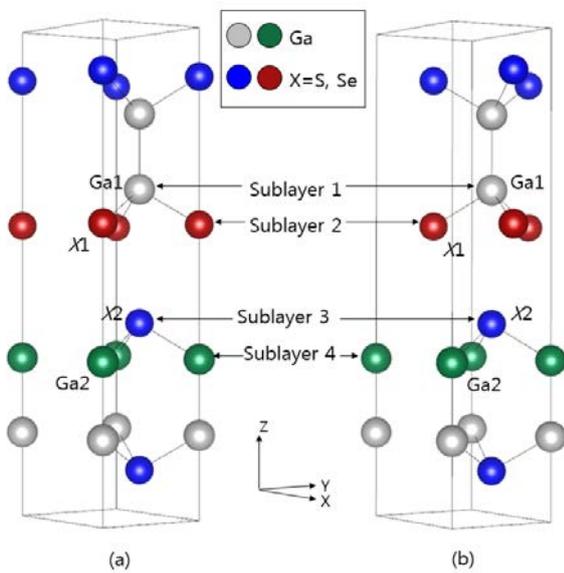


Fig. 11. (a)는 β -GaX의 unit cell이고, (b)는 ϵ -GaX의 unit cell이다. 한 개의 tetralayer는 4개의 sublayers로 구성되어 있다.

REFERENCES

[1] A. V. Kosobutsky, S. Yu. Sarkisov, and V. N. Brudnyi, *J. Phys. Chem. Solids* **74**, 1240 (2013).
 [2] A. Kuhn, A. Chevy, and R. Chevalier, *Phys. Status Solidi A* **31**, 469 (1975).
 [3] A. Kuhn, A. Chevy, and R. Chevalier, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci* **32**, 983 (1976).
 [4] K. R. Allakhverdiev *et al.*, *Laser Phys.* **19**, 1092 (2009).
 [5] Z. Zhu, Y. Cheng, and U. Schwingenschlög, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 266805 (2012).
 [6] K. Maschke, Ph. Schmid, *Phys. Rev B* **12**, 4312 (1975).
 [7] J. J. Forney, K. Maschke, and E. Mooser, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 1887 (1977).
 [8] H. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **64**, 547 (2014).
 [9] D. V. Rybkovskiy, *Phys. Rev. B* **84**, 085314 (2011).
 [10] Y. Ma *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 7098 (2013).
 [11] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
 [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
 [13] J. Park *et al.*, *J. Korean Phys. Soc.*, **59**, 196 (2011).