

Ne gas intercalation in trilayer graphene

오하나, 어규원, 신은하

나노물리학과, 숙명여자대학교, 서울특별시 140-742 대한민국

E-mail: happyhanaoh@gmail.com

Trilayer graphene에 비활성기체 중 하나인 Ne 원자가 어떤 영향을 미치는지에 대해 density functional theory calculation을 이용해서 연구하였다. ABA stacked trilayer graphene의 4x4 super cell에서 top surface에 adsorption되는 경우와 trilayer 내부에 intercalation 되는 경우에 대하여 energy를 계산하여 Ne 원자들의 안정적인 위치를 찾았다. Adsorption의 경우 hollow site가 가장 안정하였고 intercalation의 경우에도 top layer의 hollow site의 아래가 가장 안정하였다. 또한 Ne 원자 2개가 adsorption되는 경우의 adsorption energy를 통하여 Ne 원자들 사이의 상호작용을 예측하였다.

INTRODUCTION

Graphene이란 2차원 평면에서 탄소가 육각형의 벌집모양의 구조로 서로 이어져 배치된 탄소동소체를 일컫는 말이다[1]. Graphene의 얇고 넓은 단면적과 좋은 전도 특성은 에너지를 저장하고 잘 전달하는 목적으로 사용될 수 있다. 좋은 힘 특성, 빛에 대한 고 민감도 등은 현재 세계적인 이슈가 되고 있는 태양전지나 light emitting diode(LED)와 같은 소자들의 효율을 향상시키고 터치스크린(flexible touch screens), 광 검출기(photodetectors)와 같은 소자 적용도 가능할 것으로 예상된다[2]. 이러한 응용 가능성 때문에 graphene은 고체물리학 연구의 중심축 중 하나로서 많은 연구가 이루어졌고 2004년 Geim과 Novoselov가 스카치 테이프를 이용하여 graphene의 단일층(monolayer graphene) 분리[3]에 성공하여 더 많은 관심을 받게 되었다.

이 연구에서는 비활성기체 중 하나인 Ne 원자를 intercalation시켜 trilayer graphene에서 monolayer graphene을 분리해낼 수 있는지 알아보기 위하여 trilayer graphene과 Ne 원자의 상호작용에 대한 계산을 수행하였다. Graphene 층 사이의 van der Waals 상호작용을 고려하여 ABA stacked trilayer graphene 4x4 super cell의 top surface에 adsorption 되는 경우와 층과 층 사이에 intercalation 되는 경우에 대하여 energy를 구하여

가장 안정한 구조를 찾았다. Ne 원자가 adsorption, intercalation된 경우 relaxation 된 후의 graphene 두 층 사이의 거리가 어떻게 변하는지 살펴보았다. 또한 Ne 원자가 2개 adsorption되었을 때 Ne 원자들의 위치에 따라 energy를 비교하였다.

CALCULATION METHODS

Trilayer graphene에 Ne 원자를 adsorption, intercalation하는 것을 density functional theory (DFT)를 기반으로[4] Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms(SIESTA)를 이용하여 relaxation하였다. 전자와 전자의 상호작용은 Perdew, Burke, Ernzerhof(PBE)의 generalized gradient approximation(GGA)을 이용하고[5], 이온과 전자 사이의 상호작용은 Fritz-Haber-Institute(Troullier and Martins)의 pseudopotentials을 사용하였다. Graphene 층 사이의 van der Waals 상호작용을 고려하기 위해 Grimme 등에 의해 제안된 DFT-D2 계산을 수행하였다.

Clean trilayer graphene 1X1 unit cell의 energy를 구하기 위하여 Brillouin Zone에서의 k point는 8x8x1을 사용하였다. Ne 원자의 adsorption, intercalation을 연구하기 위해 trilayer graphene 4x4 super cell의 k-point는 2x2x1을 사용하였다. 진공은 모두 13.434Å 두께가 반복되도록 잡았다.

ABA trilayer graphene의 실험적으로 밝혀진 lattice constant는 $a=2.463\text{\AA}$, C-C bond length는 1.422\AA , interlayer distance는 3.358\AA 를 사용하였다[6].

RESULTS AND DISCUSSION

Ne 원자가 포함되지 않은 clean graphene에 대하여 relaxation시킨 결과 초기 interlayer distance 값이 3.358\AA 에서 3.328\AA 로 변하였고 total energy 는 1×1 unit cell 기준으로 -974.60eV 이었다. 이 연구에서는 Ne 원자가 포함된 구조의 초기 층 사이 거리를 3.328\AA 으로 하여 계산을 수행하기로 하였다. Ne 원자를 top surface인 A층 위에 adsorption 시켰을 때와 A층과 B층 사이에 intercalation시켰을 때 계산된 adsorption energy E_{ads} 와 intercalation energy E_{int} 를 각각 식 (1)을 통해 구한다 (Fig. 1).

$$E_{ads,int} = (E_{cln} + n\mu_{Ne}^{gas} - E_{tot})/n \quad (1)$$

E_{cln} 는 Fig. 1(a)와 같이 adsorption 또는 intercalation되기 전 clean trilayer graphene 4×4 super cell의 total energy를 의미하고, n 은 1 또는 2의 값을 갖는 Ne 원자의 개수이다. μ_{Ne}^{gas} 는 Ne 원자의 chemical potential, E_{tot} 는 relaxation된 후 전체 구조의 total energy를 의미한다.

Ne 원자 1개를 adsorption, intercalation시켰을 때 Ne 원자의 위치에 따른 E_{ads} 와 E_{int} 를 알아보기 위하여 다음과 같은 Ne 원자 위치에 따라 계산하였다. Adsorption의 경우 Fig. 1(b)에서 A층의 Bridge site (1번), Hollow site (3번), Top1 site (4번), 그리고 Top2 site (5번)로 4가지 위치를 지정하였고 intercalation의 경우 A층의 Bridge site (1번), B층의 Bridge site (2번), A층의 Hollow site (3번), A층과 B층에 각각 Top site인 Top1 site (4번), 그리고 A층에 top인 Top2 site (5번)로 5가지 위치를 지정하였다. Ne 원자의 위치에 따른 E_{ads} 는 Table 1과 같고 E_{int} 는 Table 2과 같다.

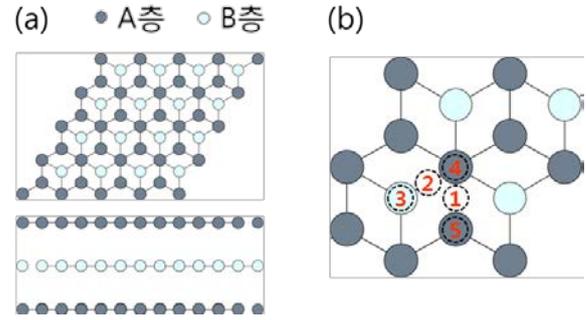


Fig. 2. (a) Clean graphene 4×4 super cell의 topview와 sideview. (b) Ne 원자를 adsorption, intercalation시킬 위치.

	Adsorption Energy (eV)
Bridge	1.05
Hollow	1.40
Top1	1.06
Top2	-0.35

Table 1. Ne 원자 1개를 top surface인 A층 위에 adsorption시켰을 때 adsorption energy.

	Intercalation Energy (eV)
Bridge A	-0.76
Bridge B	-0.83
Hollow A	-0.14
Top1	-0.75
Top2	-0.74

Table 2. Ne 원자 1개를 A층과 B층 사이에 intercalation시켰을 때 intercalation energy.

계산 결과에 따르면 adsorption의 경우 Top2 site를 제외한 위치는 모두 E_{ads} 가 0보다 커서 Ne 원자가 없을 때보다 더 안정해지고 intercalation의 경우 E_{int} 가 모두 0보다 작아서 더 불안정해짐을 알 수 있다. 또한 adsorption, intercalation 두 경우 모두 ABA-Stacked trilayer graphene에서 Ne 원자를 A층의 Hollow site (3번)에 위치시켰을 때 가장 안정하다는 것을 알 수 있다.

각각의 relaxation된 구조는 Figs. 2(a)-2(b)와 같고 층 사이 거리가 clean graphene일 때의 때와 달라진 것을 확인할 수 있었다. Clean graphene일 때 3.328Å이었던 A층과 B층 사이의 평균 거리가 adsorption의 경우 3.322Å로 줄어들었고 intercalation의 경우에는 3.790Å으로 늘어난 것을 확인할 수 있었다. 또한 각각의 경우에 그래핀이 왜곡된 정도를 확인하였는데 adsorption의 경우에는 A층의 평균 z축 높이와 A층의 최소 z축 높이의 차가 0.211Å이고 intercalation의 경우에 A층의 최대 z축 높이와 A층의 평균 z축 높이의 차가 0.276 Å, 그리고 B층의 평균 z축 높이와 B층의 최소 z축 높이와의 차는 0.359Å이었다. Intercalation의 경우 그래핀 두 층의 탄소원자들의 왜곡된 정도가 서로 다른 이유는 Ne 원자가 A층에는 Hollow site, B층에는 Top site에 위치하였기 때문에 상대적으로 Ne 원자와 가까운 쪽의 C 원자가 repulsion force를 많이 받기 때문이라고 예상할 수 있다.

Energy에 영향을 미치는 요인을 분석하기 위하여 가장 안정한 Hollow A site에 Ne 원자를 intercalation시킬 때 계산 후 relaxation된 그래핀을 그대로 두고 Ne 원자만 뺀 경우를 계산해보았다. Ne 원자가 intercalation되었을 경우와 Ne 원자를 뺀 경우에 대하여 계산한 결과 E_{int} 의 크기는 각각 -0.14eV과 -0.83eV으로 Ne 원자가 없을 때의 energy가 더 낮았다. 이 때 Ne 원자를 빼고 계산한 경우는 식 (1)에서 Ne 원자의 chemical potential을 고려하지 않고 계산한 값이다. 계산 후 왜곡된 그래핀의 C 원자들만 있는 경우의 total energy가 더 작아지는 것으로 보아 Ne 원자와 C 원자들의 상호작용으로 인해 clean graphene보다 불안정해진 것이 아니라 왜곡된 C 원자들의 energy가 높아져서 E_{int} 가 낮아진 것으로 추정된다.

마지막으로 Ne 원자 2개를 top layer에 adsorption시킬 경우 Ne 원자의 위치에 따른 E_{ads} 를 알아보았다. Figs. 3(a)-3(c)에서 Ne 원자들의 최소 거리가 (a)의 경우 2.554Å, (b)의 경우 4.266Å, (c)의 경우 6.417Å이었고 이에 해당하는 E_{ads}

profile은 Fig. 3(d)와 같다. Ne 원자들 사이의 거

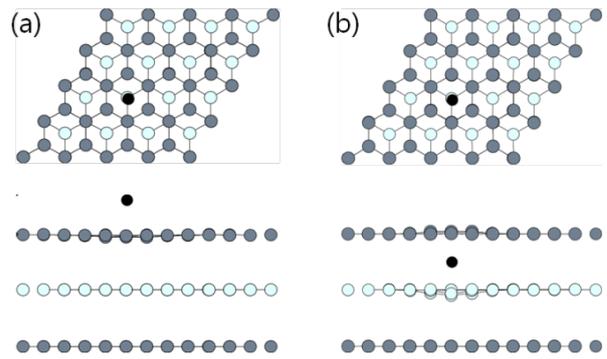


Fig. 3. 검은색은 Ne 원자를 나타낸다. (a) Hollow site에 Ne 원자를 1개 adsorption시켰을 때 안정화된 구조. (b) Hollow A site에 Ne 원자를 1개 intercalation시켰을 때 안정화된 구조.

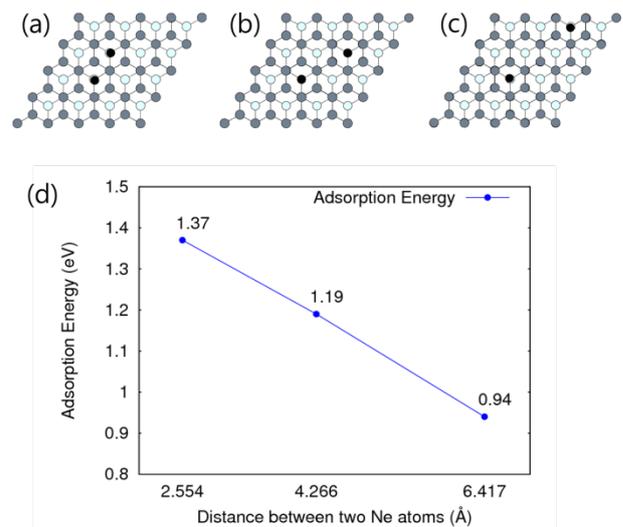


Fig. 4. (a) 2.554Å 거리만큼 떨어진 위치에 Ne 원자 2개를 adsorption시켰을 때 안정화된 구조. (b) 4.419Å 거리만큼 떨어진 위치에 Ne 원자 2개를 adsorption시켰을 때 안정화된 구조. (c) 6.417Å 거리만큼 떨어진 위치에 Ne 원자 2개를 adsorption시켰을 때 안정화된 구조. (d) (a)-(c)에서의 각 거리에 해당되는 adsorption energy.

리가 멀어짐에 따라 E_{ads} 의 크기가 작아지는 것을 보아 trilayer graphene을 매개로 한 Ne 원자들 사이에 인력이 작용했음을 알 수 있다.

CONCLUSION

이 연구에서는 4x4 trilayer graphene에 Ne 원자를 adsorption, intercalation시켰을 때 graphene 층들에 어떤 변화가 일어나는지 알아보기 위하여 Ne 원자를 adsorption, intercalation시켜보았다. 이 때 가장 안정한 위치를 찾기 위하여 각 구조별로 adsorption energy와 intercalation energy를 DFT를 기반으로 계산하였다.

계산 결과 두 경우 모두 Ne 원자가 top surface의 hollow 위치에 있을 때가 가장 안정하다는 사실을 확인하였다. Ne 원자 때문에 왜곡된 graphene에 Ne 원자를 빼고 계산한 결과 graphene 두 층 사이에 Ne 원자를 intercalation시켰을 때 graphene의 왜곡된 C 원자들의 energy가 높아져서 E_{int} 가 낮아진 것을 알 수 있었다. 또한 hollow 위치를 기준으로 2개의 Ne 원자를 adsorption시켰을 때 $E_{\square\square\square}$ 를 계산하였다. 그 결과 trilayer graphene을 매개로 한 Ne 원자들 사이에 인력이 작용했음을 확인하였다.

ACKNOWLEDGEMENT

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

REFERENCES

- [1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009); W. J. Beenakker, Rev. Mod. Phys. **80**, 1337 (2008).
- [2] 서순애, 물리학과 첨단기술 제 19권 12호 (2010).
- [3] K. S. Novoselov et al., Science **306**, 666 (2004); K. S. Novoselov et al., Nature **438**, 197 (2005); Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, Nature **438**, 201 (2005).
- [4] M. Vanin, J. J. Mortensen, A. K. Kelkkanen, J. M. Garcia-Lastra, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. B **81**, 081408 (2010).
- [5] B. Altintas, C. Parlak, C. Bozkurt, and R. Eryigit, Eur. Phys. J. B **79**, 301–312 (2011).
- [6] P. Trucano and R. Chen, Nature (London) **258**, 136 (1975).