

MoS₂ monolayer에서의 doping effect

이미소

서울대학교 재료공학부, 서울특별시 151-755, 대한민국.

E-mail: opusg514@gmail.com

이 연구에서는 원자 궤도 함수 기반 DFT 전자구조 계산을 이용해서 최근 각광받고 있는 이차원 물질인 MoS₂ monolayer의 S 자리와 Mo 자리에 각각 전자가 다른 원자를 치환하였을 때의 도핑 특성을 Density of States (DOSs)와 밴드구조 등의 전자구조를 통해 분석해 보았다. S자리에 Cl, Si, I, B, C, Mo 자리에는 Hf, Ta, 그리고 Re를 치환해 보았으며 계산 결과 S자리에 Cl을 치환했을 때 가장 얇은 acceptor level (VBM으로부터 0.08 eV)이 형성되었으며, Mo자리에 Re를 치환했을 때에는 resonant state를 형성하였다. 또한 Mo자리에 Ta를 치환했을 때 가장 얇은 donor level (CBM으로부터 0.02 eV)가 형성되었다.

INTRODUCTION

최근에 나노전자소자에 활용될 수 있는 이차원 물질들이 다양한 방면에서 활발하게 연구되고 있으며, 그래핀과 layered transition metal dichalcogenides (LTMDs)가 그 대표적인 예이다. LTMDs중 하나인 MoS₂는 두 개의 S 원자와 Mo 원자 하나를 한 단위로 하여 공유결합으로 서로 연결되어있고, 그래핀과 유사한 육방구조를 가지며 특성 또한 비슷하다. 하지만, MoS₂는 그래핀과 달리 밴드갭이 존재하기 때문에 트랜지스터 등에 이용될 수 있어 활용도가 높다.

특히 MoS₂가 두 층 이상 쌓여 3차원의 구조를 가지는 경우에는 빛의 흡수와 방출 측면에서 효율이 떨어지지만 monolayer로 존재할 때에는 육방의 이차원 면 형태를 이루며 direct 밴드갭 (1.672 eV)을 갖게 되어 전자기적, 광학적 특성이 향상된다. 더욱이 MoS₂ monolayer에 도핑을 하게 되면 여러 가지 전도 특성이 나타날 수 있으며, 다른 물질과의 접합에서 전하이동 및 쌍극자의 형성으로 접합 특성 또한 다양해져 여러 응용분야에 두루 활용될 가능성이 있다.

이번 논문에서는 SIESTA에 구현되어 있는 원자 궤도 함수 (Atomic orbital basis sets) 기반 밀도 범함수 이론 (DFT)을 바탕으로 MoS₂ monolayer의 S

자리와 Mo 자리에 전자가 다른 원자를 치환하였을 때의 도핑 특성을 Density of States (DOSs)와 밴드구조 등의 전자구조계산 결과를 통해 유추해 볼 것이다. 이를 통해 가장 효율적인 도펀트를 찾아볼 것이다.

CALCULATION METHODS

MoS₂ monolayer의 S 자리와 Mo 자리에 전자가 다른 원자를 치환하였을 때의 도핑 특성을 알아보기 위해 도핑은 각각 MoS₂ 4×4×1 hexagonal supercell로 이루어진 MoS₂ monolayer에 하나의 원자를 치환하였다. Periodic boundary condition (PBC)에 의한 monolayer사이의 상호작용을 최소화 하기 위하여 monolayer사이의 간격은 20Å로 설정하였다. 이 supercell에서 PBC에 의한 결합 간 최소 거리는 12.731 Å이다. S 자리에는 Cl, Si, I, B, 그리고 C를 치환하였고, Mo 자리에는 Hf, Ta, 그리고 Re를 치환하였다.

밴드구조를 계산하기 위해 EDISON (EDucation-research Integration through Simulation On the Net) NanoPhysics에서 제공하는 Linear Combination of Atomic Orbitals 기반 Density Functional Theory 전자구조계산 SW(ver. 1.02)을 사용하였다. XC

(eXchange-Correlation)는 GGA-PBE방법으로 설정하였다. 지정된 역공간상 경로에서 전자의 고유에너지값을 계산하고 밴드구조를 도출하기 위해서 Post processing은 Band로 설정하였다.

또한 Density of States(DOS)를 구하기 위해서 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 프로그램을 사용하였다. 모든 defects에 대해 energy cut off는 450 eV를 적용하였고, Brillouin zone은 super cell을 relaxation할 때에는 $2 \times 2 \times 1$ Monkhorst-Pack k grid를 적용하였다. Density of States(DOS)를 구하기 위해서는 모든 defects에 대해 $5 \times 5 \times 3$ Monkhorst-Pack k grid를 적용하였다.

Supercell에 acceptor doping을 했을 때는 defect가 valence band에 perturbation을 많이 줄 수 있기 때문에 상대적으로 perturbation이 적은 defect cell에서의 CBM을 bulk의 CBM이라고 가정하여 bulk의 밴드 갭을 빼서 bulk의 VBM을 유추한 후 defect level의 위치를 정의했다. 마찬가지로 donor doping을 했을 때는 defect cell의 VBM을 bulk의 VBM이라고 가정하고 bulk의 CBM을 유추한 후 defect level을 정의했다.

RESULTS AND DISCUSSION

물질의 원자 자리에 원래의 원자보다 원자가 적은 원소를 치환하면 그 system에 acceptor로 작용하여 재료를 p-type으로 만들어 준다. 하지만 bulk 물질의 VBM으로부터 defect level의 위치에 따라 가까우면 얇은 acceptor, 멀수록 깊은 acceptor 등과 같이 정공을 만들어주는 특성이 나뉜다.

마찬가지로, 원래 자리의 원자보다 원자가 많은 원소를 치환하면 그 system에 donor로 작용하여 재료를 n-type으로 만들어 준다. 이 또한 CBM으로부터의 defect level의 거리에 따라 얇은 donor, 깊은 donor 등으로 전자를 제공하는 특성이 나뉜다.

이 챕터에서는 DOS와 band 구조를 보이고, 각각의 dopant에서 defect level의 위치를 CBM과 VBM으로부터의 거리로서 나타낼 것이다. Carrier를 많이 만들 수 있는 얇은 도펀트를 찾아내는 것이 이 연구의 목적이다.

1) S 자리 치환

S 자리에는 Cl, Si, I, B, 그리고 C를 치환하였다. B, C, Si defect는 MoS₂에서 acceptor로 작용하여 재료를 p-type으로 만들어 준다. 이 세 가지 원소를 도핑한 cell의 DOS는 Fig. 1이고, band diagram은 Fig. 2에 나타내었다. Band diagram에서 전자가 채워져 있는 부분과 일부만 채워진 경우에 파란색으로 나타내었다. 채워져 있지 않은 부분은 분홍색 실선으로 나타내었다. 각 diagram의 0점은 모두 계산 상의 Fermi level로 맞췄다.

DOS 그래프를 보면 (a)에서 supercell에 B를 도핑했을 때 그 결함은 spin polarize되어 paramagnetism을 띄고 C와 Si를 도핑했을 때에는 nonmagnetism임을 확인할 수 있다.

Defect level은 B를 도핑했을 경우 VBM으로부터 0.34 eV 위에 위치해있고, C의 경우 1.15 eV 위에 위치해 있다. 그리고 Si의 경우 defect level은 VBM보다 0.89 eV 위에 있다. Band diagram을 통해서도 defect level의 위치와 spin polarization을 확인할 수 있다.

반면에 Cl과 I defect는 MoS₂ super cell에 electron을 생성시키며 donor로 작용하기 때문에 n-type doping이 된다. 이 두 가지 원소를 도핑한 cell의 DOS는 Fig. 3. 이고, band diagram은 Fig. 4에 나타내었다

S 자리를 Cl 과 I 로 치환했을 때 defect는 paramagnetic을 띄는 것을 Fig. 3. 통해 확인할 수 있다. S 자리에 Defect level은 Cl의 경우 CBM의 0.08 eV 아래에 위치해있고, I의 경우 CBM의 0.25 eV 아래에 위치해 있다. Band diagram을 통해서도 defect level의 위치를 밴드갭 내에서 확인할 수 있다.

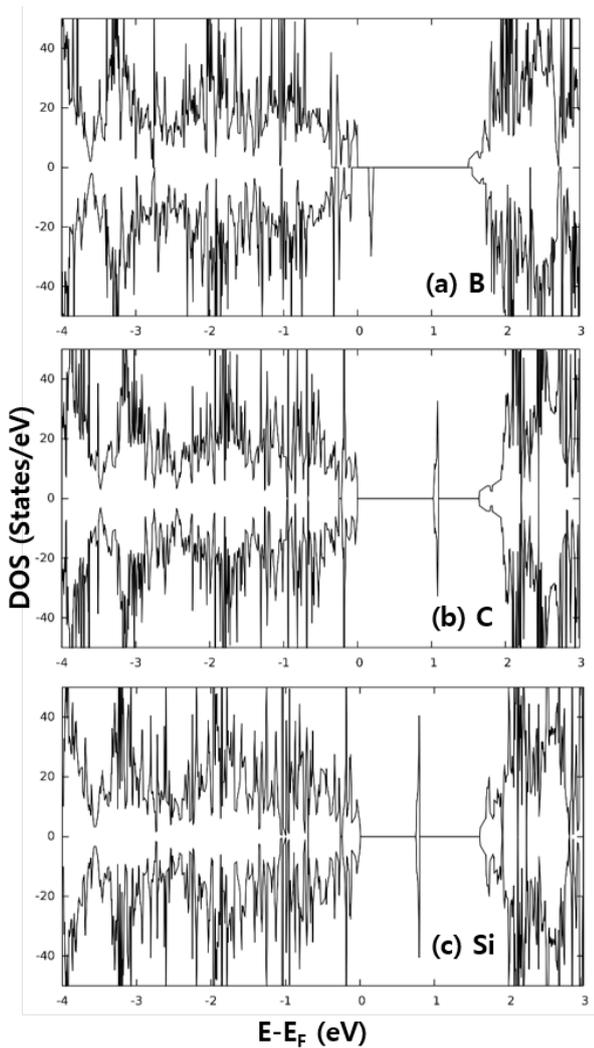


Fig. 34. MoS2 super cell 에서 한 개의 원자를 치환하여 계산한 total DOS. (a) B, (b) C, 그리고 (c) Si

2) Mo 자리 치환

Mo 자리에는 Hf, Ta, 그리고 Re 를 치환하였다. 각각의 DOS 는 Fig. 5. 이고, band diagram 은 Fig. 6. 에 나타내었다.

Mo 자리에 Hf, Ta 가 치환되면 dopant 는 각각 2 개 1 개의 전자를 더 가져갈 수 있게 되어 이 결합 준위에 valence band 의 전자가 올라가 채워지게 되면 hole 이 생성되어 p-type doping 이 된다.

S 자리에 B, C, Si 를 치환했을 때처럼 DOS 를 통해 VBM 과 CBM 에 대해 defect level 이 얼마나

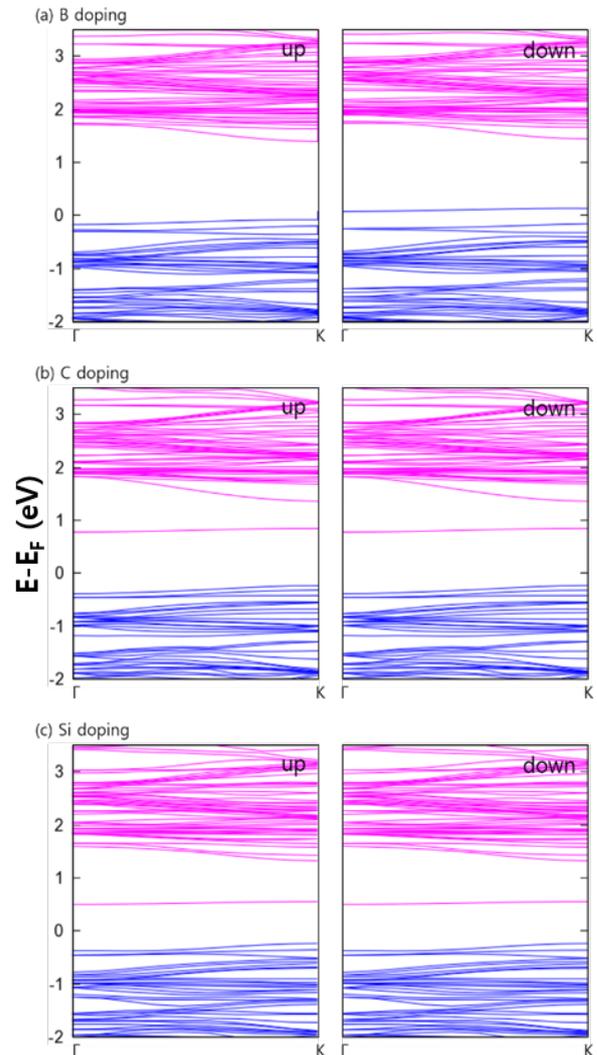


Fig. 35. Band diagram (a) B, (b) C, 그리고 (c) Si.

떨어져 있는지 계산하였다.

그 결과 Hf doping의 defect level은 VBM보다 0.19 eV 위에, Ta doping의 defect level은 VBM보다 0.02 eV 위에 위치하였다.

Mo 자리에 Re 가 치환되면 dopant 주위에는 1 개의 전자가 남게 되므로 이 전자가 conduction band 로 가면 n-type doping 이 된다.

Re 의 defect level 은 CBM 보다 위에 존재해 resonant state 를 이루었다. 따라서 Re 를

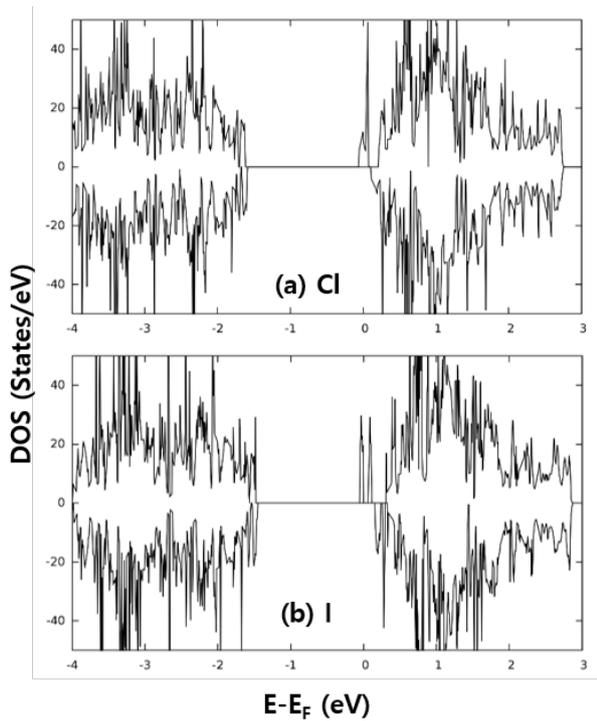


Fig. 36. MoS2 super cell 에서 한 개의 원자를 치환하여 계산한 total DOS. (a) Cl (b) I

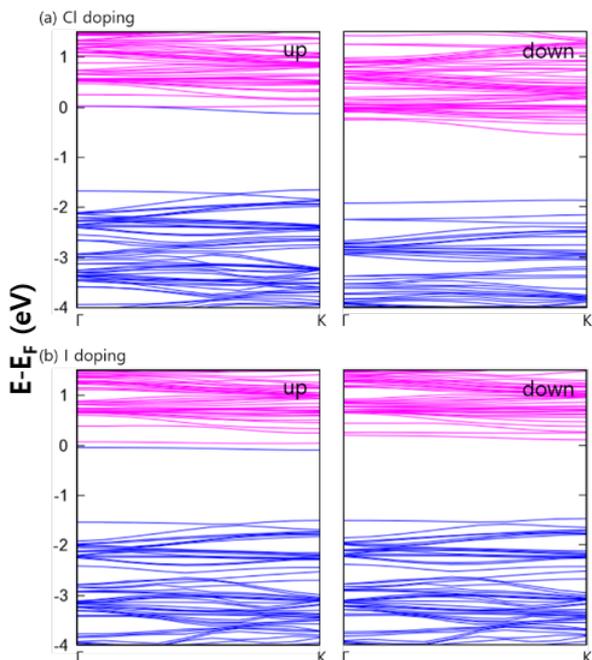


Fig. 37. Band diagram (a) Cl (b) I

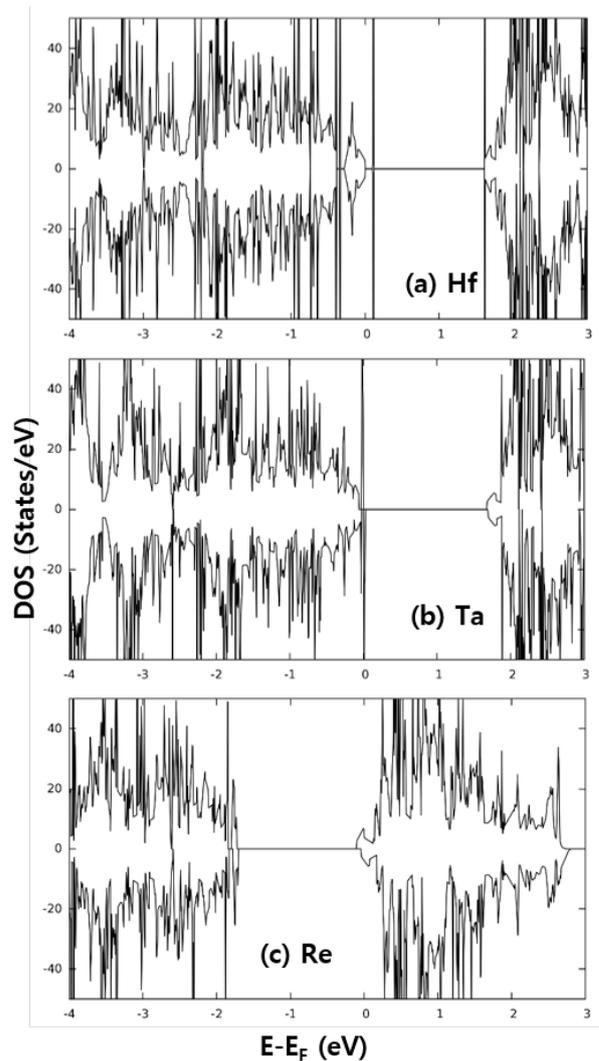


Fig. 38. MoS2 super cell 에서 한 개의 원자를 치환하여 계산한 total DOS. (a) Hf, (b) Ta (c) Re

Mo자리에 치환 doping하는대로 모두 conduction band에의 전자 생성을 기대할 수 있을 것이다.

CONCLUSION

원자 궤도 함수 (Atomic orbital basis sets) 기반 monolayer의 S 자리와 Mo 자리에 전자가 다른 밀도 범함수 이론 (DFT)을 바탕으로 MoS₂ 원자를 치환하였을 때의 도핑 특성을 DOS와 밴드구조 등의 전자구조계산 결과를 통해 알아보았다. donor중에 가장 얇은 defect level을 가지거나 resonance를

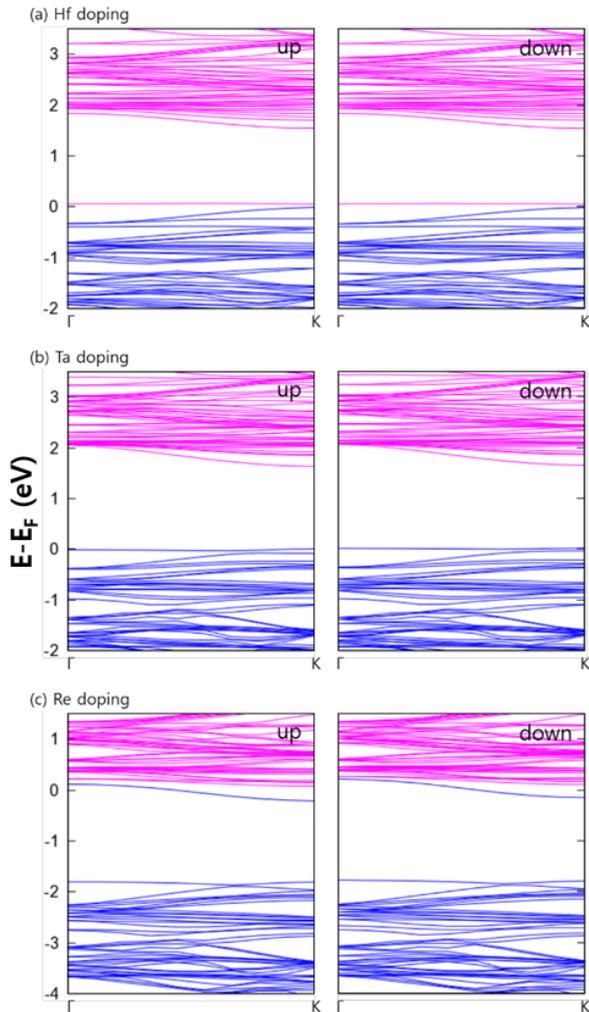


Fig. 39. Band diagram (a) Hf (b) Ta (c) Re

이루는 dopant는 각각 Cl (0.08 eV) 과 Re 이고, acceptor 중에 가장 얇은 defect level을 가지는 원소는 Ta (0.02 eV)이다. 따라서 이 세 가지 원소를 dopant로서 활용한다면 MoS₂의 p-type 혹은 n-type 전도 특성이 향상될 것으로 기대할 수 있다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2012-M3C1A6035302)

REFERENCES

- [1] K. Dolui, I. Rungger, C. D. Pemmaraju, and S. Sanvito, *Phys. Rev. B* **88**, 075420 (2013)
- [2] H.-P. Komsa, J. Kotakoski, S. Kurasch, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 035503 (2012)
- [3] A. Carvalho and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* **89**, 081406 (2014)