

# First-principles Calculations on Magnetism of 1H/1T Boundary in Monolayer MoS<sub>2</sub>

Soyoung Jekal and Soon Cheol Hong\*

Department of Physics and EHSRC, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received 25 May 2016, Received in final form 12 June 2016, Accepted 14 June 2016)

Monolayer MoS<sub>2</sub> is energetically most stable when it has a 1H phase, but 1H to 1T phase transition (1H → 1T) is easily realized by various ways. Even though magnetic moment is not observed during 1H → 1T, 0.049  $\mu_B$ /MoS<sub>2</sub> is obtained in local 1T phase; 75% 2H and 25% 1T phases are mixed in (2 × 2) supercell. Most magnetic moment is originated from the 1T phase Mo atom in the supercell, while the magnetic moments of other atoms are negligible. As a result, magnetic/non-magnetic boundary is created in the monolayered MoS<sub>2</sub>. Our result suggests that MoS<sub>2</sub> can be applied for spintronics such as a spin transistor.

**Keywords** : first principles calculation, 2D material, electronic structure, spintronics

## 제일원리계산에 의한 단층 MoS<sub>2</sub>의 1H/1T 경계 자성

제갈소영 · 홍순철\*

울산대학교 물리학과, 울산시 남구 대학로 93, 44610

(2016년 5월 25일 받음, 2016년 6월 12일 최종수정본 받음, 2016년 6월 14일 게재확정)

단층 MoS<sub>2</sub>는 1H 상을 가질 때 에너지적으로 가장 안정하다고 알려져 있지만, 전자선 등을 이용하여 에너지를 가하면 1T 상으로 상전이를 일으킬 수 있다. 1T 상도 1H 상과 마찬가지로 상자성 상태가 에너지적으로 안정하지만 1H MoS<sub>2</sub>에 국소적인 1T 상이 존재하는 구조는 자성을 가질 수 있음을 알았다. 본 연구에서 도입한 (2 × 2) 초격자에 2H와 1T가 3 : 1의 비율로 존재하는 국소 1T 구조 일 때 계산된 자기모멘트는 약 0.049  $\mu_B$ /MoS<sub>2</sub>이었으며, 초격자 내의 1T 환경의 Mo 원자가 대부분의 자기모멘트를 기여하는 것으로 나타났다. 따라서 단층 MoS<sub>2</sub> 내에 자연스러운 자성/비자성 경계가 생성되므로 단층 MoS<sub>2</sub>가 스핀트로닉스 소자로 응용 가능할 것으로 기대한다.

**주제어** : 제일원리계산, 2D 물질, 전자구조, 스핀트로닉스

### I. 서 론

최근에는 트랜지스터, 태양전지 등에 응용 가능성이 높은 이황화몰리브덴(MoS<sub>2</sub>)에 대한 연구가 활발히 진행 중이다[1-3]. 흑연과 유사한 층상구조를 가지는 MoS<sub>2</sub>는 층 내의 S-Mo-S 결합은 강한 공유결합이지만 층과 층은 반데르발스 상호작용으로 약하게 결합 되고 있어 쉽게 층층이 분리가 된다[4]. 덩치 MoS<sub>2</sub>의 결정 구조는 육각형 대칭(2H), 정방정계 대칭(1T), 그리고 마름모꼴 대칭(3R) 등이다. 여기서 문자 앞의 수는 단위 세포에 포함되는 MoS<sub>2</sub> 층수를 나타낸다. MoS<sub>2</sub>의 전자구조는 원자의 대칭성과 두께에 크게 의존하는

것으로 알려져 있다[2]. 예로써, 덩치 MoS<sub>2</sub>의 2H 상은 1.2 eV 정도의 띠틈을 가지는 반도체이지만 1T 상은 도체이다. 또한 2H 상이라도 박막의 두께에 따라 띠틈의 형태가 달라지는데, 단층 1H MoS<sub>2</sub>는 직접 띠틈을 가지지만 두께가 두꺼워지면 간접 띠틈을 가지게 된다. MoS<sub>2</sub>의 가장 큰 장점은 약한 층간 결합력으로 인해 단층으로의 박리가 쉽다는 것이다. 뿐만 아니라 덩치와 단층 MoS<sub>2</sub> 모두 H(2H 혹은 1H) 구조를 가지는 것이 에너지적으로 가장 안정되나[5], 기판을 달리하거나 전자선으로 에너지를 가해주게 되면 1T 상과 3R 상 등으로 적층 구조가 변할 수 있고, 그 결과를 이용하여 전자구조를 조절하는 것이 가능하다[6, 7].

뿐만 아니라 순수한 MoS<sub>2</sub>는 덩치나 박막 두께에 상관없이 자성을 띄지 않지만 응력을 가하거나 원자 결합이 있는 경우, 혹은 미량의 전이금속을 도핑하여 자성을 띠게 할 수도 있어

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.

\*Corresponding author: Tel: +82-52-259-2331,

Fax: +82-52-259-1693, e-mail: schong@ulsan.ac.kr

서 MoS<sub>2</sub>의 자성에 관해 활발하게 연구가 진행되고 있다[8-10]. 원자 결합에 의한 자성과 자기이방성을 연구한 한 논문 [8]에 의하면, 단층 MoS<sub>2</sub> 내에 약 6%의 원자 결합이 생기면 결합 주변에 1.989  $\mu_B$  정도의 자기 모멘트가 생기는 것이 관찰되었다. 이 외에도 2H 구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 특성상 절단 방향에 따라 armchair나 zigzag와 같은 여러 형태의 가장자리 구조를 가질 수 있는데, 이 가장자리에서 자기모멘트가 측정되기도 한다[11, 12]. 하지만 결합이나 가장자리를 만드는 방법은 예측하기 힘든 원자 구조의 변형을 일으키기도 하고, 결합이 생긴 부분과 가장자리에 흡착되는 기체분자를 제어하기 힘들다는 단점이 있다[13-15]. 결합이 끊어진 곳에 수소 기체가 흡착하기가 쉽고 수소 기체가 흡착하게 되면 자기모멘트가 크게 줄어드는 것으로 보고되었다[8].

이러한 문제를 해결하기 위한 방안으로 우리는 2H MoS<sub>2</sub>에서 일부 S 원자의 위치를 이동시킴으로써 2H  $\rightarrow$  1T 상전이 이룰 만드는 실험 논문에 주목하였다[16]. 이 논문에 의하면, 일부 S 원자들을 층면을 따라 수평 이동시켜 일부 2H 상을 1T 상으로 상전이를 하게하여 자연스럽게 반도체와 금속의 경계를 만들었다.

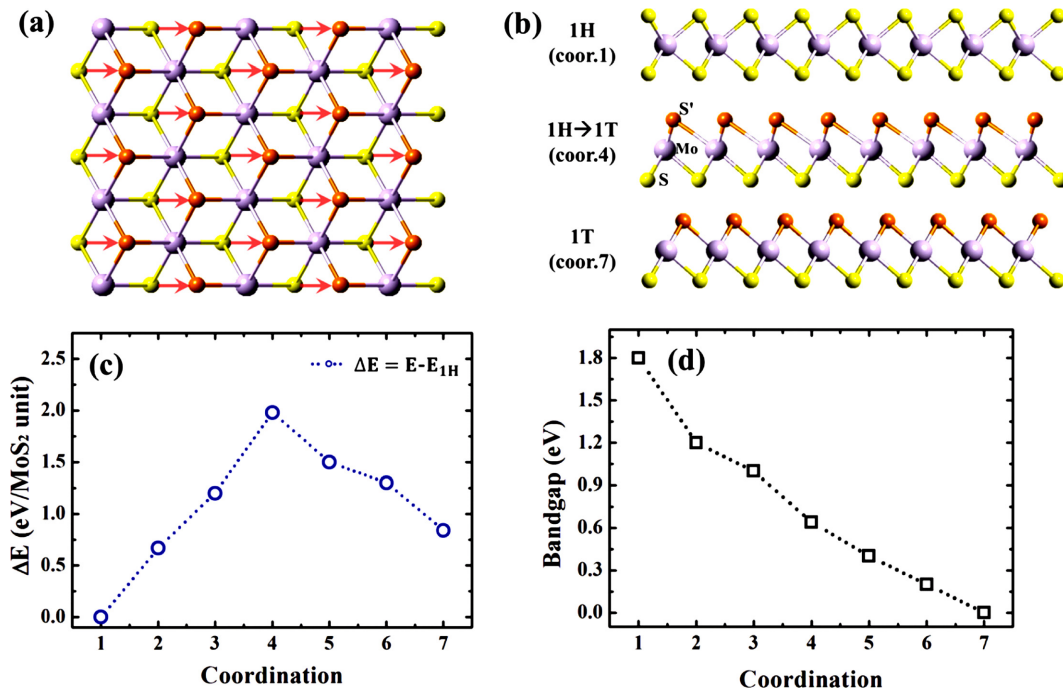
본 연구에서는 제일원리계산을 이용해 응력이나 원자의 결합 없이 단층 MoS<sub>2</sub>에서 1H  $\rightarrow$  1T 상전이가 일어날 때 보이는 전자구조의 변화와 자성을 연구하였다. 단층 전체가 1T 상인 경우에는 자성이 관찰되지 않았지만, 1H 구조의 MoS<sub>2</sub>

박막에 국소적으로 1T 상이 존재하는 경우에 1T 환경의 Mo 원자는 약 0.160  $\mu_B$ 를, 이웃한 1H 환경의 Mo 원자는 약 0.011  $\mu_B$ 의 자기모멘트를 가져 평균적으로 0.049  $\mu_B$ /MoS<sub>2</sub>의 자기모멘트를 가지는 것으로 나타났다. 이는 Y. C. Lin 등이 단층 MoS<sub>2</sub> 내에서 일부 S 원자를 이동시킴으로써 반도체/금속 경계 면을 제한한 것과 달리[16], 자성/비자성 경계를 만들 수 있음을 시사한다.

## II. 계산방법

단층 MoS<sub>2</sub>의 전자구조와 자성을 연구하기 위하여 Vienna *ab-initio* simulation package(VASP)을 사용하여 스핀-분극 총 에너지 계산을 수행하였다[17-19]. 교환상관 퍼텐셜은 Perdew-Burke-Ernzerhof에 의해 정립된 일반기울기 근사 (general gradient approximation: GGA)를 취하였고[20], Projector augmented wave(PAW) 방법[21]으로 슈도포텐셜을 생성하였다. 기저함수 절단에너지(cutoff energy)는 400 eV까지 전개한 평면파를 채택하였으며, 브릴루앙 영역(Brillouin zone: BZ) 적분을 위해 2차원 BZ를 Monkhorst-Pack[22]의 12  $\times$  12 격자점으로 나타내었다.

단층 박막의 이차원 격자는 덩치의 실험치인 3.160 Å를 사용하였고, z-축으로는 입력과 출력의 에너지 차이가 10<sup>-5</sup> eV 이하가 될 때까지 이완을 반복하여 안정된 구조를 찾았다. 박



**Fig. 1.** (Color online) (a) Large sphere represents Mo, small yellow and orange spheres represent S and moved S (S'), respectively. Red arrows express moving path of S' atoms. (b) 1H, center of 1H  $\rightarrow$  1T path and 1T correspond to coord.1, 4 and 7, respectively. (c) Energy difference ( $\Delta E = E - E_{1H}$ ) and (d) band gap on the path of the 1H  $\rightarrow$  1T phase transition.

막 계산을 수행하기 위해서 단층 사이의 거리를 15 Å로 충분히 주어 단층과 단층 사이의 상호작용을 무시할 수 있게 하였다.

단층 MoS<sub>2</sub> 박막에서 S원자를 이동시켜 1H → 1T 상전이를 만드는 실험 방법[16]과 유사한 상황을 표현하기 위해서 Mo 원자와 아래쪽 S 원자들의 위치는 고정시키고, 위쪽 S원자들의 위치를 일괄적으로 이동시키는 방법으로 1H → 1T 상전이를 구현하였다. Fig. 1(a)에 보여지는 것처럼 1H 상 위치에 고정된 아래쪽 S 원자와 1T 상으로 이동하는 위쪽 S (이후 S'로 표기) 원자를 구분하기 위해 각각 노란색과 주황색으로 나누어 표현하였다. 또한 빨간색 화살표는 1H 상에서 1T로 이동하는 위쪽 S 원자의 경로를 나타내고 있고 경로의 중간 위치의 (x, y) 좌표는 직선경로를 6등분하여 7점 coord. n(n = 1, 2, ..., 7)으로 고정시켰고, 각 coord. n에 대해 힘을 계산하여 균형점을 찾아 z 좌표를 정하였다. Fig. 1(b)는 이를 측면에서 바라본 것이고, coord. 1과 7은 각각 1H와 1T 상에 해당한다.

1H-1T 경계 자성을 살펴 보기 위해 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 단위 격자를 (2 × 2) 초격자로 설정하고 위쪽 S 원자의 수의 1/4을 수평 이동시켜 1T 환경을 국소적으로 형성시켰다. 앞선 (1 × 1) 계산과 마찬가지로 이차원 격자 상수는 덩치 MoS<sub>2</sub>의 실험값인 3.160 Å를 사용하였으나 z-축은 원자들을 고정하지 않고 이완시켜 최적화하였다.

### III. 결과 및 논의

단층 MoS<sub>2</sub> 박막에서 1H → 1T 상전이 중간과정에서의 전자구조를 살펴 보기 위해 Fig. 1(a)에 화살표로 표시한 경로의 중간점에서의 총 에너지와 띠풀을 계산하여 Fig. 1(c)과 (d)에 각각 나타내었다. Fig. 1(c)의 ΔE는 총에너지를 1H 상을 기준으로 계산한 값(E - E<sub>1H</sub>)이다. 1H와 1T의 에너지 차이는 약 0.84 eV/MoS<sub>2</sub>로 앞서 보고된 결과와 잘 일치하였다[24]. S' 경로의 중간인 coord. 4는 1H 상에 비해 약 1.98 eV/MoS<sub>2</sub> 높은 에너지를 가지는 것으로 계산되어 1H → 1T 상전이에 대한 장벽의 높이는 1.98 eV/MoS<sub>2</sub> 보다는 높음을 알 수 있다. Fig. 1(d)는 상전이 경로 상에서의 띠풀의 변화를 관찰한 것인데, 1H에서 약 1.8 eV이던 띠풀이 1T 상에 가까워질수록 꾸준히 좁아져 1T에서는 띠풀이 완전히 닫히어 금속성의 전자구조를 가지게 된다. 그리고 경로 상의 모든 지점에서 상자성 상태가 안정하였다.

1H 상 내에 1T 상이 국소적으로 존재하는 경우를 고려하기 위해 MoS<sub>2</sub> 단층 (2 × 2) 초격자를 설정하고 위쪽 S 원자의 수의 1/4을 수평 이동시키는 방법을 택하였다. 국소 1T 구조의 평면도(top view)와 측면도(side view)는 Fig. 2에 나

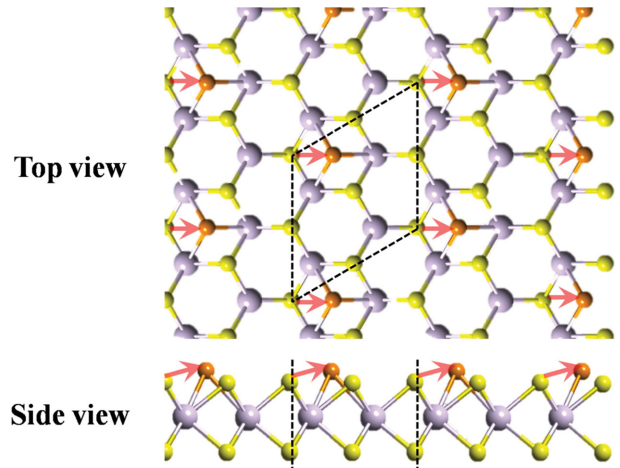


Fig. 2. (Color online) Atomic structure of the local 1T phase MoS<sub>2</sub>. Upper (bottom) panel represents top-view (side-view). Dotted lines in both upper and under panels represent the unit cell of the local 1T phase. The moving path of the S' atom is schematically denoted by red arrows.

타내었다. 평면도와 측면도에 표시된 점선은 본 계산에 사용된 단위 (2 × 2) 초격자를 의미한다. Fig. 1(a)와 유사하게 1H 상에 고정된 S 원자는 노란색, 1T 상으로 이동하는 S' 원자는 주황색 구로 표현하였다. 이차원 격자 상수는 덩치의 실험값으로 고정된 채 z-축으로 원자들을 이완하여 최적치를 구하였더니 국소 1T 구조 내에서의 1H와 1T 상의 Mo-S 결합길이는 각각 2.38 Å과 2.44 Å이었다. 순수한 1H 상에서의 Mo와 S의 결합길이가 2.41 Å인 것과 비교하면 1H 부분의 결합길이는 줄어들었고, 반대로 1T 부분에서의 결합 길이는 늘어났음을 알 수 있다.

1H → (국소 1T) 상전이에 대해서도 에너지 장벽과 띠풀을 계산하여 그 결과를 각각 Fig. 3(a)와 (b)에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 1H와 국소 1T의 에너지 차이는 1.04 eV/MoS<sub>2</sub>으로 전체가 1T 상일 때 보다 국소 1T 구조가 0.20 eV/MoS<sub>2</sub> 높았다. coord. 4는 총에너지가 약 2.50 eV/MoS<sub>2</sub> 1H 상보다 높은 뿐 아니라 1H → 1T 에너지 장벽 (1.98 eV/MoS<sub>2</sub>) 보다는 높아 국소 1T를 실현하기 위해서는 전자선과 같은 높은 에너지의 입자로 충격을 가하는 것이 요구됨을 알 수 있다. Fig. 3(b)는 S'의 이동 경로 상의 띠풀과 자기모멘트를 동시에 보여주고 있다. 띠풀은 1H → 1T 상전이와 마찬가지로 점차 감소하여 국소 1T 구조에서도 금속성 전자구조를 가지게 된다. 반면, 1H → 1T 상전이와는 달리 1H → (국소 1T) 상전이에서는 S' 원자가 이동함에 따라 자기모멘트가 꾸준히 증가하였고 완전한 국소 1T 구조에서는 약 0.195 μ<sub>B</sub>의 자기모멘트를 가진다.

국소 1T 구조의 자성을 보다 면밀하게 분석하기 위해, Fig. 4에는 국소 1T 구조의 각 원자 별 스핀분극 상태밀도를

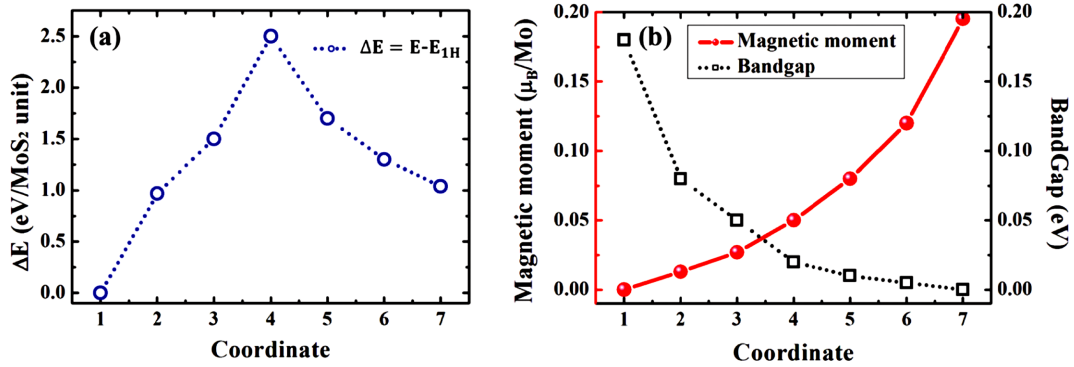


Fig. 3. (Color online) (a) Energy difference ( $\Delta E = E - E_{1H}$ ) and (b) band gap and magnetic moment on the path of the 1H  $\rightarrow$  (local 1T) phase transition.

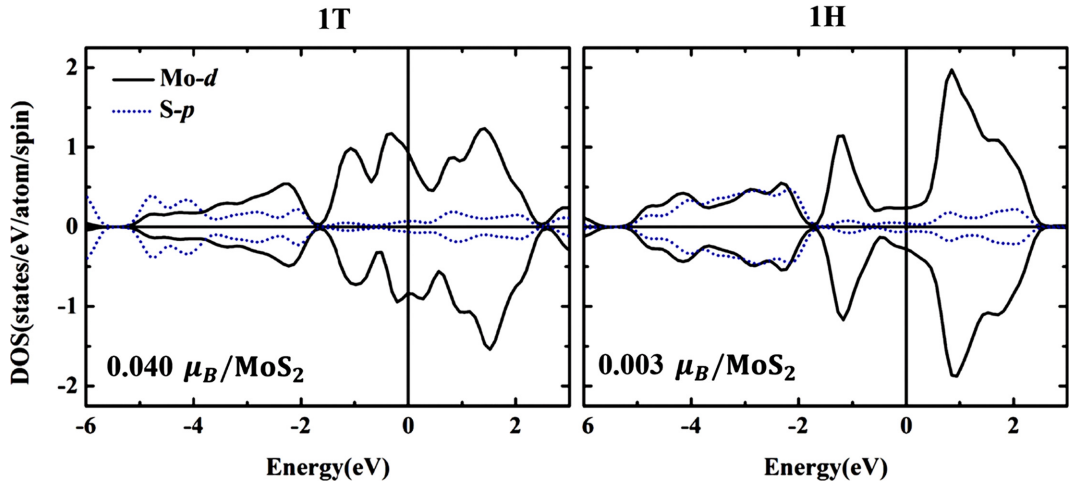


Fig. 4. (Color online) Spin-polarized orbital-projected density of state (DOS) of the local 1T phase MoS<sub>2</sub>. Left panel represents the Mo-*d* and S'-*p* orbital in 1T and right panel does the Mo-*d* and S-*p* orbital in the nearest neighbor 1H to S'.

나타내었다. 왼쪽 그림은 국소 1T 내에서 1T 환경의 Mo와 S' 원자, 오른쪽 그림은 1H 상의 Mo와 S'에 가장 인접한 S를 보여주고 있다. Mo의 상태밀도에서 *s*나 *p* 궤도의 기여는 *d* 궤도의 기여에 비해 무시할 정도이기 때문에 *d* 궤도만을 나타내었다. 반면, S 원자는 *s*나 *d* 궤도의 기여가 *p* 궤도에 비해 미미하여 *p* 궤도만을 나타내었다. 상태밀도에서 알 수 있듯이 0.049  $\mu_B/\text{MoS}_2$ 로 계산된 국소 1T 대부분의 자기모멘트는 1T의 Mo 원자에서 비롯된다. S 원자들의 자기모멘트는 무시할 만큼 작다. 따라서 1T 환경의 Mo 원자의 스핀분극 상태밀도에 주목해보면, -1.0 eV 이하의 에너지 영역에서는 다수 스핀과 소수 스핀의 상태밀도가 거의 같고 그 이상의 에너지 영역에서만 차이를 보인다. 국소 1T 상이 보여주는 자기모멘트는 S 결함이 있는 MoS<sub>2</sub>에서 자기모멘트를 관찰한 앞선 실험적, 이론적 결과들과 일치한다[8, 25]. 이처럼 국소 1T 구조는 자연스러운 자성/비자성 경계를 만들 수 있음을 의미하고 이를 적절히 이용하면 MoS<sub>2</sub>를 기반으로 한 스핀트로닉스 소자를 구현할 수도 있을 것으로 기대한다.

#### IV. 결 론

본 논문은 VASP을 사용한 제일원리계산을 통하여 상전이 가 일어날 때의 단층 MoS<sub>2</sub>의 전자구조와 자성을 조사하였다. 1H  $\rightarrow$  1T 상전이와 1H  $\rightarrow$  (국소 1T) 상전이 두 경우를 설정하여 총에너지, 띠틈, 자기모멘트의 변화를 계산하였다. 그 결과 1H  $\rightarrow$  1T와 1H  $\rightarrow$  (국소 1T)의 장벽은 각각 1.98, 2.50 eV/MoS<sub>2</sub>으로 꽤 높았다. 1H 상일 때 약 1.8 eV이던 띠틈은 상전이 동안에 서서히 좁아져 1T나 국소 1T가 되면 금속성 전자구조를 가짐을 알 수 있었다. 하지만 1H  $\rightarrow$  1T와는 달리 1H  $\rightarrow$  (국소 1T) 경로에서는 자기모멘트가 관찰되었고, 완전한 국소 1T는 약 0.049  $\mu_B/\text{MoS}_2$ 의 자기모멘트를 가지는 것으로 계산되었으면 대부분의 자기모멘트는 1T 환경의 Mo 원자가 기여하는 것으로 나타났다. 국소 1T 상은 단층 MoS<sub>2</sub> 내에 자성/비자성 경계를 자연스럽게 생성되는 것이 가능함을 보여 주는 것으로 스핀트로닉스 소자로 활용 가능성이 높다.

### 감사의 말

이 논문은 2009년도 교육부와 2015년도 미래창조과학부의  
 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업  
 임(NRF-2009-0093818, NRF-2015R1A2A2A01003621).

### References

- [1] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 147 (2011).
- [2] W. S. Yun and J. D. Lee, *J. Phys. Chem. C* **119**, 2822 (2015).
- [3] K. Lee, W. S. Yun, and J. D. Lee, *Phys. Rev. B* **91**, 125420 (2015).
- [4] S. Lebegue and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **79**, 115409 (2009).
- [5] W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, and J. D. Lee, *Phys. Rev. B* **85**, 033305 (2012).
- [6] H. Li, J. Wu, X. Huang, Z. Yin, J. Liu, and H. Zhang, *ACS Nano* **8**, 6563 (2014).
- [7] S. W. Han, H. Kwon, S. K. Kim, S. Ryu, W. S. Yun, D. H. Kim, J. H. Hwang, J.-S. Kang, J. Baik, H. J. Shin, and S. C. Hong, *Phys. Rev. B* **84**, 045409 (2010).
- [8] S. W. Han, Y. H. Hwang, S.-H. Kim, W. S. Yun, J. D. Lee, M. G. Park, S. Ryu, J. S. Park, D.-H. Yoo, S.-P. Yoon, S. C. Hong, K. S. Kim, and Y. S. Park, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 247201 (2013).
- [9] Y. Li, Z. Zhou, S. Zhang, and Z. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16739 (2008).
- [10] H. Pan and Y. W. Zhang, *J. Mater. Chem.* **22**, 7280 (2012).
- [11] S. Tongay, S. S. Varnoosfaderani, B. R. Appleton, J. Wu, and A. F. Hebard, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 123105 (2012).
- [12] H. Pan and Y. W. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **116**, 11752 (2012).
- [13] S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot, and F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B* **106**, 5659 (2002).
- [14] Q. Yue, Z. Shao, S. Chang, and J. Li, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 1 (2013).
- [15] N. M. Galea, E. S. Kadantsev, and T. Ziegler, *J. Phys. Chem. C* **113**, 193 (2008).
- [16] Y. C. Lin, D. O. Dumcenco, Y. S. Huang, and K. Suenaga, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 391 (2014).
- [17] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [18] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **5**, 15 (1996).
- [19] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [21] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [22] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [23] P. Maragakis, S. A. Andreev, Y. Brumer, D. R. Reichman, and E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* **117**, 4651 (2002).
- [24] Q. Tang and D. E. Jiang, *Chem. Mater.* **27**, 3743 (2015).
- [25] S. Mathew, K. Gopinadhan, T. K. Chan, X. J. Yu, D. Zhan, L. Cao, A. Rusydi, M. B. H. Breese, S. Dhar, Z. X. Shen, T. Venkatesan, and John T. L. Thong, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 102103 (2012).