

Study on In-Plane Strain and Magnetic Stability Change of Two-Dimensional 1T-CrSe₂ Monolayer Due to the Substitutional Doping of Transition Metal

Sehyeon Ahn, Jiwon Heo, Jung-Ah Han, and Miyoung Kim*

Dept. of Applied Physics, Sookmyung Women's University, Seoul 04130, Korea

(Received 31 January 2020, Received in final form 20 February 2020, Accepted 20 February 2020)

In this study, we performed the first-principles electronic structure calculations within the density functional theory for the two-dimensional monolayer of 1T CrSe₂ based compounds to show that a substitution of Cr with heavier transition metals induces the stabilization of ferromagnetic phase and it's closely related to the lattice constant increase. The structural optimization and total energy comparison of the paramagnetic, ferromagnetic (FM), and antiferromagnetic (AFM) phases of the pristine CrSe₂ single layer reveals that (i) the in-plane stripe AFM is the ground state while the energy difference between AFM and FM phases is relatively small (~0.03 eV/unit cell) and (ii) an in-plane strain inducing the increase of lattice constant by 2.7% can result in a magnetic phase transition stabilizing the FM state. In fact, we introduce a lattice increase by substituting 50% of 3d Cr with 4d and 5d transition metals, Zr and W, to make Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂ and Cr_{0.5}W_{0.5}Se₂ and show that the FM magnetic phase is stabilized. Our calculation indicates that the substitutional doping by Zr results in the in-plane lattice constant increased by 6.8%, being more efficient in using the in-plane strain effect not only to stabilize the ferromagnetic phase but also to increase spin magnetic moment of Cr atom which plays critical role in determination of the magnetic property of the present material.

Keywords : density functional theory, magnetic phase stability, transition metal dichalcogenides, electronic structures calculation

2차원 1T-CrSe₂ 단층의 전이금속 치환도핑에 의한 수평방향 변형 및 자성 안정성 변화에 대한 연구

안세현 · 허지원 · 한정아 · 김미영*

숙명여자대학교 ICT융합공학부 응용물리학과, 서울시 용산구 청파로47길, 04310

(2020년 1월 31일 받음, 2020년 2월 20일 최종수정본 받음, 2020년 2월 20일 게재확정)

이 연구에서는 전이금속 칼코겐화합물(Transition Metal Dichalcogenides, TMDC)인 1T 구조의 CrSe₂ 합금 단층 박막 및 Cr을 Zr과 W으로 50% 치환 도핑한 Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂와 Cr_{0.5}W_{0.5}Se₂에 대하여 밀도범함수론(Density Functional Theory)에 입각한 제일원리 적 전자구조 계산을 수행함으로써, 전이금속 Cr을 더 무거운 전이금속으로 치환함으로써 수평방향 격자 상수의 변화를 유도하고, 이를 통하여 강자성 상태를 안정화시킬 수 있음을 보였다. 우선 순수한 CrSe₂ 1T 단층의 상자성(paramagnetic, PM), 강자성(ferromagnetic, FM) 및 반강자성(antiferromagnetic, AFM) 상태에 대한 구조 최적화 계산을 통하여 (i) 수평방향 줄구조(in-plane stripe)의 스핀 배열을 갖는 AFM 상태가 다른 자성 상태에 비하여 가장 낮은 에너지를 갖는 기저상태이며 (ii) AFM과 FM 상태의 에너지 차이가 0.03 eV/unitcell로 매우 작아서, 이 합금에 수평방향 변형(in-plane strain)이 인가되어 약 2.7%의 격자상수 증가가 생기면 AFM에서 FM 상태로 자성 상변화가 일어날 수 있음을 보였다. 이에 수평방향 변형을 유도하기 위하여 3d 전이금속 Cr을 4d 및 5d 전이금속인 Zr과 W으로 50% 치환 도핑한 화합물 Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂와 Cr_{0.5}W_{0.5}Se₂의 원자구조 및 자성 안정성 계산을 수행하였으며, 예측한 바 대로 수평방향의 격자상수 증가와 FM 기저상태의 안정화 효과를 확인하였다. 특히 Zr을 이용하여 치환 도핑 했을 때 6.8%에 달하는 격자 상수의 증가와 함께 해당 합금의 자성 원천인 Cr 원자의 스핀 자기 모멘트가 향상되는 결과를 얻음으로써, 이것이 저차원계 강자성 TMDC 물질을 얻기 위한 효과적인 방법임을 알 수 있었다.

주제어 : 밀도범함수론, 자성 안정성, 강자성, 반강자성, 전이금속 칼코겐 화합물, 전자구조계산

I. 서 론

그래핀을 흑연에서 기계적으로 박리하여 비교적 쉽게 얻을 수 있다는 실험 결과의 발표 이후, 그래핀을 포함한 다양한 2차원 물질의 실용화 대한 기대와 함께 이론 및 실험 연구가 더욱 활발히 진행되어왔다[1]. 그래핀은 높은 열전도도 및 강한 Young's modulus 등 뛰어난 전기적, 광학적, 기계적 물성으로 인하여 광전자 소재 및 에너지 재생 및 저장, 화학적 센서 등의 영역에서 그 유용성이 보고되었으나, 띠틈(band gap)이 없는 금속성 전자구조 특성으로 인하여, 여러 형태의 나노구조 및 도핑 등을 이용한 띠틈 형성 및 제어의 노력에도 불구하고 반도체 기반의 전자 소자 재료로의 범용에 한계가 있어왔던 것도 사실이다. 그래핀과 함께 활발히 연구되었던 2차원 물질인 육방정계 질화붕소(hexagonal BN) 층구조 역시 5 eV에 달하는 넓은 띠틈을 갖는 절연체이기 때문에 미래 전자 소자 재료로의 활용 범위가 제한적이다. 이러한 상황에서 최근 십 여년 사이에 새로운 저차원계 물질로서 차세대 광전자 소재로 급격하게 부상한 물질이 전이금속 칼코겐 화합물(Transition Metal Dichalcogenides, TMDC)이다.

TMDC 화합물은 화학식 MX_2 로 나타내는데, 여기에서 M 은 전이금속 원소이고, X 는 주기율표의 16족인 S, Se, 그리고 Te 등의 칼코겐 원소이다. TMDC는 전이금속과 칼코겐 원소가 공유 결합에 의하여 매우 강하게 결합하고 있는 육방정계의 2차원 층구조를 기본 단위로 하고, 층과 층 사이는 상대적으로 작은 크기의 수직방향 반데르발스(van der Waals) 힘에 의하여 약하게 결합하고있는 층상 구조로 되어 있어서, 그래핀과 유사하게 원자층 수준의 박막으로 얻기 쉬운 원자 구조를 가지고 있다[2]. 실제로 화학적으로 다양한 성분을 가지는 TMDC 화합물을 기계적으로 박리하여 광전자 소자로서의 응용이 용이한 1~2 eV의 띠틈 값을 갖는 반도체 박막을 얻게 되면서, 2차원 TMDC는 전자소자의 소형화 및 집적도 향상을 위한 차세대 전자소자 응용 물질로 각광을 받게 되었다[3]. 각 M 과 X 원소의 다양한 선택, 원자층의 두께 변화, 그리고 서로 다른 TMDC간의 수평 및 수직 이종접합 구조 형성 등을 통하여 전이금속 원소 M 의 d 오비탈과 칼코겐 원소 X 의 p 오비탈, 또는 p - d 혼성 오비탈 간의 상호작용을 변화시킴으로써 에너지 띠틈 구조를 조절하여 금속성, 반금속성(half-metallic) 또는 반도체 등 소재 응용에 적합한 다양한 물성을 갖는 물질의 형성이 가능한 것이 저차원계 TMDC의 장점이다. 특히 페르미 준위(Fermi Energy) 근처의 오비탈 특성을 제어하여 특정한 띠틈 값을 얻거나, 간접전이 띠틈(indirect band gap)에서 광전자적으로 훨씬 더 유용한 직접전이 띠틈(direct band gap)의 특성을 갖는 전자구조로 변형할 수 있으며, 밴드 토폴로지 변화를 통한 전하 수송 특성 향상

등이 가능하여 광소자 재료로서의 활용도를 높일 수 있음이 보고되어 있다[4]. 다양한 TMDC 합금에 대한 이론적 연구 또한 활발히 이루어져서 전자구조를 정확히 계산하고 예측함으로써 TMDC 실용화에 의미 있는 역할을 하고 있다. 예를 들어, 대표적인 TMDC인 MoS₂와 WS₂의 경우, 벌크계에서는 각각 1.29와 1.30 eV의 간접전이 띠틈을 갖는 반도체이나, 2차원 단층 구조의 박막으로 얻었을 때에는 1.90과 2.10 eV의 직접전이 띠틈을 갖는 것으로 알려져 있는데, 이론적인 전자구조 계산은 이들이 저차원계 효과인 띠틈 평평화(band flattening) 등으로 인하여 페르미 준위 바로 아래의 원자가 띠틈 최대값(valence band maximum) 위치가 G point에서 K point로 이동하면서 나타난 결과임을 보인 바 있다[5,6]. 한편, 전하 특성을 이용한 기존 반도체 기반 전자 소자에 전하와 함께 스핀의 특성을 이용하고자 하는 스핀트로닉스 분야 연구의 일환으로 TMDC의 자기적 성질에 대한 연구 역시 관심의 대상이다. 특히, 저차원계 반강자성체(antiferromagnet, AFM)의 자기 모멘트 변화가 unconventional 고온 초전도체의 중요한 요소라는 연구 발표 및 고온에서의 전하밀도파(charge-density waves)가 도체-절연체 상변이(metal-insulator transition)와 밀접하게 연관되어 있다는 연구 결과가 발표되기도 하였다[7,8]. 이러한 최근의 연구들로 인하여 저차원계 TMDC 층구조의 자성 안정화 및 AFM에서 FM 상태로의 자성 상변화 기작에 대한 실험 및 이론 연구가 더욱 관심을 끌고 있다.

이에 본 연구에서는 TMDC 가운데 상대적으로 이론적 연구가 많이 수행되지 않은 CrSe₂ 2차원계 단층에 대한 제일원리 전자구조계산을 수행하여 구조 최적화 및 자성 안정성을 포함한 자기적 성질을 연구함으로써, 수평방향의 AFM 스핀 배열 상태가 PM 또는 FM 상태와 비교하여 가장 낮은 에너지를 갖는 기저상태(ground state)이나, 수평방향의 격자상수 증가에 의해서 FM 상태가 안정화 될 수 있음을 예측하였다. 또한, Cr 보다 더 무거운 전이금속인 4d Zr과 5d W을 이용하여 Cr 50%를 치환 도핑한 Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂와 Cr_{0.5}W_{0.5}Se₂ 2차원계 단층의 계산을 함께 수행함으로써 수평방향 격자상수 변화를 유도하고, 이에 따른 FM 상태의 안정화 가능성에 대하여 논의하였다.

II. 계산방법 및 원자구조

이 연구의 대상인 1T 구조의 CrSe₂ 단층(monolayer) 원자 구조를 Fig. 1(오른쪽)에 나타냈다. 전이금속과 칼코겐 원자가 강하게 공유결합하고 있는 육방정계(hexagonal)의 이 단층은 TMDC 화합물의 기본 단위로서, 벌크계에서는 이러한 공유결합 단층들이 수직방향으로 적층되어 상대적으로 약한 반데르발스 힘으로 약하게 결합하고 있다. 그림에서 보듯이 한 개

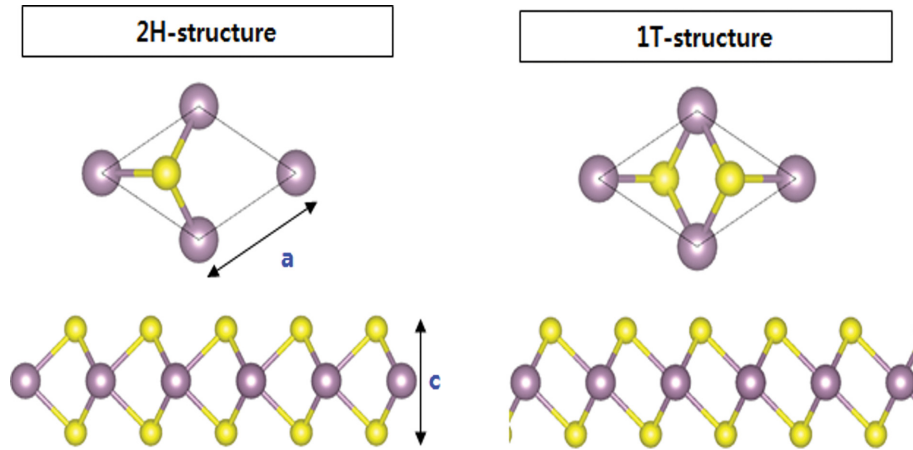


Fig. 1. (Color online) Atomic Structures of two dimensional TMDC single layers of 2H (left) and 1T (right) structures. Upper and lower figure represents the top-view and side view, respectively. Small yellow circles are the chalcogen atoms and large purple circles are the transition metal atoms. As shown, the in-plane lattice constant, a , is the distance between the transition metal atoms in-plane, and the perpendicular distance between the chalcogen layers is c .

의 단층은 2차원 육방정계 격자를 갖는 세 개의 원자층, 즉 두 개의 칼코젠 원자층과 한 개의 전이금속 원자 층으로 이루어져 있으며, 두 칼코젠 층이 수직방향의 위와 아래에서 하나의 전이금속 층을 샌드위치 형태로 덮고 있는 구조이다. 이때 칼코젠 육방정계 격자 층 사이의 적층법에 따라 포인트 그룹 C_{3v} 에 속하는 octahedral인 1T 구조와 D_{3h} 에 속하는 trigonal인 2H 구조로 분류한다. 3차원 육방정계 격자 적층법에 의하면 1T 구조는 A-B-C 방식으로, 2H 구조는 A-B-A 방식으로 적층되어 있다. 즉, 1T는 위 아래 층의 칼코젠 원자가 수직으로 서로 겹치지 않게 쌓여 있는 반면 2H는 칼코젠 원자가 수직으로 서로 겹치게 쌓여 있어서, 그 결과, 위에서 내려다 보았을 때에(top view 참조) 1T는 체심벌집 구조 (Centered honeycomb)를, 그리고 2H는 단순벌집구조 (Honeycomb)를 이루고 있음을 알 수 있다.

가장 대표적인 TMDC인 MoX_2 및 $WX_2(X=S, Se, Te)$ 및 Cr과 Fe을 전이금속으로 포함하는 모든 TMDC 벌크계 및 단층에서 2H 구조가 안정하며, 1T 구조는 Ti, Mn, Fe 및 Nb을 전이금속으로 포함하는 일부 TMDC에서만 안정한 것으로 보고되어 있으나, 같은 물질에서도 적층 두께 변화 및 수평방향 변형, 수소 흡착 등의 환경변화에 따라 기저상태가 변하는 구조 상변화(structural phase transition)가 매우 민감하게 일어나는 것으로 알려져 있으며, 이러한 구조상변화는 금속성에서 반도체로 또는 비자성에서 강자성 또는 반강자성으로의 다양한 물성 변화를 수반하는 것으로 보고되어 있어서[9], 기저상태와 함께 준기저상태에 대한 계산 연구 또한 매우 의미 있는 일이라고 하겠다.

이에 우리는 $CrSe_2$ 에 대하여, 벌크계 및 단층의 기저상태인 2H 구조에 비하여 그 연구가 상대적으로 부족한 준기저

상태인 1T 구조의 단층을 연구의 대상으로 채택하였다. 준기저상태인 벌크계의 1T $CrSe_2$ 의 경우, 소위 indirect method를 통해 실험적으로 얻어진 합금이 약 550 K까지 유지될 수 있음이 보고된 바 있다[10]. 1T 구조에 대한 이론적 계산은 AFM 상태가 안정한 것으로 예측하고 있으며, 또한 V에 의한 치환도핑을 통하여 수평방향 변형 및 홀도핑 효과를 인가하여 AFM에서 FM 상태로의 자성 상변이가 일어날 수 있음이 보고되기도 하였다[11,12].

이 연구에서는 제일원리 전자구조 계산을 위하여 Vienna ab-initio simulation package(VASP)을 이용하였다[13]. 밀도범함수론(Density Functional Theory, DFT)에 입각한 Kohn-Sham 방정식을 자체충족적 되먹임법으로 풀어서 기저상태의 고유값과 고유상태를 구하고, 이로부터 전하 및 스핀 밀도, 전자구조 등을 얻었다. 고전적 쿨롱 상호작용을 기술하는 슈도퍼텐셜은 projected augmented wave(PAW)로 생성하였고[14], 전자간의 교환-상관 상호작용을 나타내는 퍼텐셜(exchange-correlation potential functional)은 전이금속이 포함된 합금의 spin-polarized DFT 계산에서 가장 일반적으로 사용되는 Perdew-Burke-Emzerhof 에 의한 일반화된 기울기 근사(generalized-gradient approximation) GGA-PBE를 채택하였다[15]. 한편, free-standing 2차원 단층을 기술하기 위하여 단층과 단층 사이에 20 Å의 진공 영역을 포함하는 초격자를 채택하여 단층 간의 상호작용 효과를 제거하였다. 에너지 절단값(energy cutoff) 450 eV에 해당하는 평면파를 기저함수로 사용하였고, 역격자 공간에서의 적분을 수행하기 위하여 FM $CrSe_2$ 박막의 경우 $20 \times 20 \times 1$ 의 Monkhorst-Pack k-point mesh를 사용하되, AFM 스핀배열 또는 치환도핑으로 인하여 단위셀(unit-cell)의 크기가 변하는 경우에는 그에 따

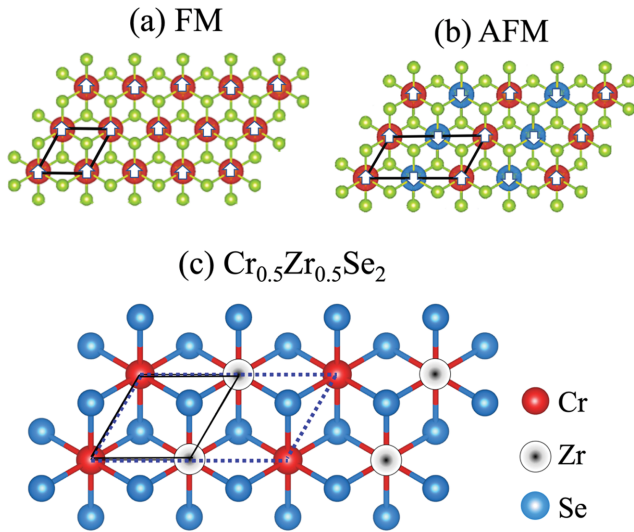


Fig. 2. (Color online) Top-views of the atomic and spin structures for the 1T CrSe₂ monolayer in (a) FM and (b) in-plane stripe AFM spin configurations. Large and small balls stand for the Cr and Se atoms, respectively, and the arrows on Cr atoms represent the up and down spins. Also in (c), the atomic structure of the Zr-doped Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂ compound is shown. In all figures, the 2-dimensional unit-cells are also shown in solid lines in (a) and (b) and in dotted lines in (c). The small cell drawn in solid lines in (c) stands for the unit-cell of pristine CrSe₂ which is shown for comparison.

른 역격자 공간의 단위셀 변화에 비례하여 k-point mesh 개수를 변경하였다. Fig. 2는 이 연구에서 고려한 CrSe₂ 단층의 FM 스핀 배열(a)과 in-plane stripe 형태의 AFM 스핀 배열(b)을 위에서 내려다보았을 때의 원자 및 스핀 구조이다. 두 그림의 왼쪽 아래 부분에 실선으로 2차원 단위셀을 표시하였는데, AFM의 경우 FM에 비하여 단위셀의 크기가 두배로 증가하였음을 확인할 수 있다. 한편, Fig. 2의 (c)는 Cr의 50%가 Zr으로 치환 도핑된 Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂ 박막의 원자구조를 보여준다. 이 경우 역시 점선으로 나타낸 치환도핑 합금의 단위셀의 크기가 치환하지 않은 pristine CrSe₂의 단위셀 크기(비교를 위하여 실선으로 함께 겹쳐서 나타내었음)의 두배임을 보여준다. 실험적으로 얻기 어려운 단위자층 박막의 경우 AFM 상태가 어떤 스핀 배열을 갖는지 등은 실험적으로 잘 알려져 있지 않다. Fig. 2에 보인 원자와 스핀 구조는 계산을 편의성을 위해 채택하였으며, 각 자성 상태와 합금에서 우리가 채택한 구조보다 에너지적으로 더욱 안정한 구조가 있을 수 있음을 밝혀둔다. 특히 pristine CrSe₂와 같이 TM 원자가 정삼각형의 격자를 이루는 경우의 AFM 스핀 배열은 in-plane frustrated 스핀 배열의 존재로 인하여 쉽게 결정되지 않으며, 따라서 정확한 스핀 배열을 포함한 기저 상태를 얻기 위해서는 non-collinear spin 계산을 수행할 필요가 있다.

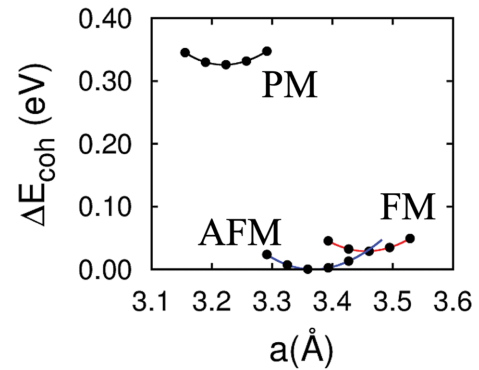


Fig. 3. (Color online) Calculated cohesive energies for PM, FM, and AFM states of pristine CrSe₂ monolayers as a function of in-plane lattice constants.

III. 결과 및 논의

1T CrSe₂ 단층의 수평방향 격자상수와 자기적 기저상태를 결정하기 위하여 PM, FM, 그리고 AFM 스핀 배열에 대한 응집 에너지(cohesive energy) ΔE_{coh} 를 수평격자상수 a 값을 변화시켜가면서 계산하여, 그 결과를 Fig. 3에 보였다. 계산 결과, 1T CrSe₂ 단층의 자기적 기저상태가 AFM 스핀 배열을 가지는 구조이며, 그 격자상수값은 3.37 Å임을 보이고 있다. 이에 비하여 FM 상태는 격자상수 값 3.44 Å을 갖는 준기저상태이다. 외부 자기장이 없을 때 비자성을 보이는 PM 상태는 AFM 기저상태와 비교하여 단위셀당 0.35 eV 만큼 높은 에너지를 갖는 불안정한 상태이며 그 격자상수 값은 3.22 Å로서, CrSe₂ 단층의 기저상태인 비자성 2H 구조의 격자상수 값(3.21 Å)과 매우 유사한 것을 알 수 있다[9]. 흥미로운 점은 AFM과 FM 상태의 에너지 차이는 약 0.03 eV/unit-cell로 매우 작은 값이며, 특히, 두 그래프가 격자상수의 임계값 $a_{\text{crit}} = 3.46$ Å 부근에서 교차하고 있다는 것이다. 이러한 특성은 AFM 기저상태의 1T CrSe₂ 단층에 어떠한 요인으로 수평방향 변형이 인가되어 이 임계값보다 큰 수평격자상수를 갖게 되면 AFM에서 FM 상태로의 기저상태 전이가 일어날 수 있음을 예측하고 있다. 이는 1T CrSe₂ 벌크계에서 Cr을 V로 치환하는 홀도핑을 통한 수평방향 변형 및 그로 인한 FM 상태의 안정화 효과를 보고한 계산 결과와도 일치한다[12].

이러한 예측을 확인하기 위하여 우리는 수평방향 변형을 통한 a 값의 증가를 유도하는 방법으로서 3d 전이금속인 Cr을 상대적으로 더 무거운 4d 전이금속 Zr 또는 5d 전이금속 W으로 50% 치환도핑하여 자성안정성 계산을 수행해 보았다. ZrSe₂와 WSe₂ 벌크계는 모두 2H 비자성 기저상태를 갖는 반도체이며, 그 수평격자상수의 실험값은 각각 3.77과 3.28 Å이다[9]. 우리는 이 두 물질의 1T 단층 박막에 대한 에너지 계산을 수행하였으며 그 결과, 격자상수 값은 각각 3.80(ZrSe₂)

과 3.29 Å(WSe₂)으로서, 이는 벌크계의 실험값과 매우 유사함을 알 수 있었다. 4d인 Zr이 5d인 W보다 더 큰 격자상수 값을 준다는 것은 주목할 만하다. 두 값 모두 위에서 얻은 1T CrSe₂의 비자성 상태 격자상수(3.22 Å)에 비하면 큰 값이지만, 기저상태인 AFM 상태의 격자(3.37 Å)와 비교해 보면, Zr 치환이 기대한 바 수평방향 변형을 일으키는 데 더 효과적인 것임을 예측하게 한다.

이제 Cr을 50% Fig. 2의 (c)에 나타난 원자구조를 갖도록 치환 도핑한 Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂ 및 Cr_{0.5}W_{0.5}Se₂ 박막의 격자상수에 따른 응집 에너지 계산 결과, 두 경우 모두 비자성 상태에 비하여 전이금속이 유한한 자성 모멘트 값을 갖는 자성 상태가 더 안정한 기저상태인 것으로 나타났다. 뿐만 아니라, Zr과 W으로 치환했을 때의 응집 에너지 계산값은 pristine CrSe₂에 비해 각각 6.33과 18.54 eV/cell 만큼 낮은 값을 보여 열역학적으로 안정됨을 보여준다. 특히 Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂ 박막은 Cr과 Zr의 스핀이 서로 평행한 FM 기저상태를 갖는 반면, 의 Cr_{0.5}W_{0.5}Se₂ 박막은 Cr과 W 원자의 스핀 자기 모멘트의 부호와 크기가 모두 다른 준강자성(ferrimagnetic) 스핀 구조를 갖는 것으로 나타났다. 자성 기저상태의 수평 격자상수값은 두 박막에 대하여 각각 3.60과 3.24 Å으로 얻어져서, Zr 도핑만이 앞의 pristine CrSe₂ 박막에서 얻었던 AFM → FM 상변이의 임계값인 $a_{crit} = 3.46$ Å 이상의 격자값을 갖도록 수평방향 변형을 가하고 있음을 알 수 있다. 실제로 비자성 상태와 자성 기저상태의 에너지 차이는 두 물질의 경우 각각 단위셀당 0.78 eV와 0.14 eV로 얻어져서, Zr을 이용한 치환도핑은 자성상태를 안정화하는 데에 효과적인 반면 W를 이용한 도핑은 그 반대의 영향을 나타냄을 보였다.

또 한가지 주목할 점은, Zr을 이용한 치환 도핑은 FM 상태를 안정화시키는 효과가 있을 뿐 아니라, Cr의 자기 모멘트 값을 증가시키는 역할을 한다는 것이다. Zr을 이용한 치환의 경우 d-오비탈의 전자 개수가 2개 감소하는 효과를 가져오므로 원자 수준의 자성 모멘트의 감소가 예상되며, 치환 도핑된 합금의 전체 자성 역시 감소할 것이 예상된다. 세가지 박막의 스핀 자기 모멘트 계산값을 Table I에 보였으며,

Table I. Calculated results of the magnetic ground state, in-plane lattice constant, a, and the spin magnetic moments of transition metals, that is, Cr (m_{Cr}) and X (m_X) for the 1T CrSe₂ and X-doped Cr_{0.5}X_{0.5}Se₂ monolayers where X = Zr and W. AFM, FM, and FE stands for the antiferromagnetic, ferromagnetic, and ferrimagnetic states, respectively.

	a (Å)	m_{Cr} (μ_B)	m_X (μ_B)
CrSe ₂	AFM, 3.37	2.55 (FM), ± 2.41 (AFM)	-
Cr _{0.5} Zr _{0.5} Se ₂	FM, 3.60	2.63	-0.03
Cr _{0.5} W _{0.5} Se ₂	FE, 3.24	2.20	-0.41

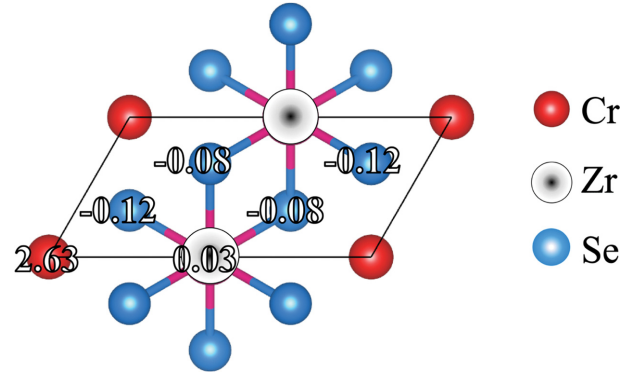


Fig. 4. (Color online) Atomic spin magnetic moments of FM Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂ monolayer in μ_B .

Fig. 4에는 Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂ 박막에 대하여 각 원자의 위치에 따른 스핀 자기 모멘트 값을 보였다. 치환하지 않은 CrSe₂ 박막에서 Cr 원자의 자기 모멘트 값은 AFM 기저상태에서 $\pm 2.41 \mu_B$, FM 준기저상태에서 $2.55 \mu_B$ 로 얻어진다. 또한 표에는 나타내지 않았으나, Se 원자에도 약한 p-오비탈의 스핀 편향(spin polarization)이 일어나서, AFM에서 $\pm 0.03 \mu_B$, FM에서 $0.19 \mu_B$ 의 자기 모멘트가 유도됨을 확인하였다. Table I과 Fig. 4는, Zr 치환도핑으로 인하여 Cr 원자의 자기 모멘트 값이 $2.63 \mu_B$ 로 증가하였음을 보여준다. 이러한 자기 모멘트 증대는 수평방향 격자의 증가(3.44 → 3.60 Å)로 인한 띠폭 좁아짐(band narrowing) 효과에도 기인할 수 있을 것이다. 이를 확인하기 위하여 Fig. 5에 (a) CrSe₂와 (b) Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂ 박막의 FM 상태에서 에너지 밴드와 총 상태밀도(total density of states, DOS) 계산 결과를 보였으며, (c)에는 Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂ 박막에서 Cr, Zr, 그리고 Se 원자 각각에 대하여 s, p, d 오비탈의 projected-DOS를 보였다. Fig. 5(a)와 (b)를 비교하면 가전자띠의 띠폭이 Zr 치환 도핑 후에 상대적으로 좁아져 있음을 알 수 있다. 특히 (a)의 CrSe₂ 에너지 띠의 M-point에서 페르미 준위 아래 약 -6 eV 위치에 있던 가전자밴드(valence bands)의 최소값인 Cr 3d 밴드가 (Fig. 5(c)의 Cr 원자 projected-DOS 참조) Zr 치환도핑 된 (b)에서는 ~1.0 eV 만큼 높은 에너지 영역으로의 이동이 발생하여, 뚜렷한 가전자밴드의 띠폭 좁아짐이 관측된다. Zr 도핑에 의한 또 하나의 가시적 변화는 Se 원자의 자기 모멘트이다. 치환하지 않은 CrSe₂ 박막의 FM 상태에서 Cr 스핀과 나란한 $0.19 \mu_B$ 의 자기 모멘트 값을 갖던 Se 원자에, Zr 치환 이후 $-0.08 \sim -0.12 \mu_B$ 의 자기 모멘트가 유도되어(Fig. 4), Cr 스핀의 반대 방향으로 정렬함을 알 수 있다. 이것은 Fig. 5(c)에서 Se 원자의 p-오비탈 projected DOS(페르미 준위 근처의 초록색 선으로 표시)를 보면 설명된다. 즉, 상대적으로 페르미 준위 아래에 좁게 분포하여 대부분 occupied 되어있

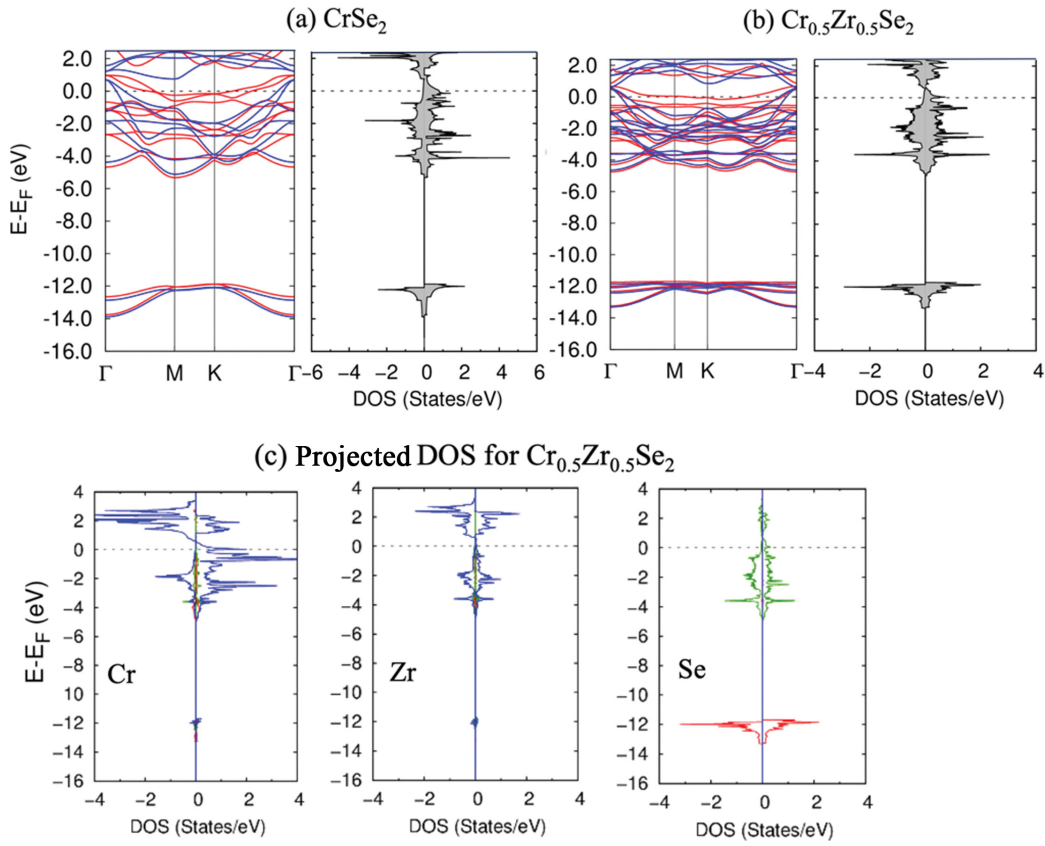


Fig. 5. (Color online) Calculated band structures and total density of states (DOS) for spin majority (red lines for band, right panel for DOS) and minority (blue lines, left panel) of (a) CrSe₂ and (b) Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂. The atom- and orbital-projected DOS of Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂ is also given in (c) where blue, green and red lines stand for the d- and p- and s-orbitals, respectively.

는 스핀 다운(왼쪽 패널) 밴드와는 다르게, 페르미 준위 위와 아래에 걸쳐서 넓게 분포한 스핀 업 밴드로 인하여 스핀 업 전하의 occupation이 감소하고, 따라서 음수의 스핀 분극 값(즉 음수의 자기 모멘트 값)을 갖게 되는데, 이러한 스핀 업 밴드의 넓은 분포는 pristine 단층에서는 발견되지 않는 특성이다. 즉, Zr 치환으로 격자상수가 증가하고, 그 결과로 페르미 준위에서의 스핀 업 Cr 3d 밴드의 DOS가 증대되면서, 이렇게 증대된 스핀 업 Cr 3d 밴드와 Se p 밴드 사이에 혼성(hybridization) 밴드가 페르미 준위 근처에서 약하나마 새로이 관측되는 것이다. 한편, Zr 치환 도핑에 비하여, W에 의한 치환은 격자상수의 감소와 함께 Cr 원자의 자기 모멘트 감소를 가져올 뿐 아니라(Table I 참조), W 원자에 무시할 수 없는 크기의 Cr과 반대 방향의 스핀 모멘트(-0.41 μ_B)가 유도되어, FM 상태의 안정화를 위해서는 적절치 않은 도핑임을 알 수 있었다.

IV. 결 론

최근 각광받고 있는 TMDC 물질 가운데 하나로, 상대적으로

로 이론적 연구가 많이 수행되지 않은 준기저상태의 1T CrSe₂ pristine 단층 및 전이금속을 치환 도핑한 Cr_{0.5}Zr_{0.5}Se₂ 과 Cr_{0.5}W_{0.5}Se₂ 단층 박막에 대한 제일원리 전자구조계산을 수행하여 구조 최적화 및 자성 안정성을 포함한 자기적 성질을 연구하였다. Pristine 단층의 경우, 수평방향의 AFM 스핀 배열 상태가 PM 또는 FM 상태와 비교하여 가장 낮은 에너지를 갖는 기저상태이나, 수평방향 변형에 의해서 약 2.7%의 격자상수 증가가 생기면 FM 상태가 안정화 될 수 있음을 예측하고, Cr 보다 더 무거운 전이금속인 4d Zr과 5d W을 이용하여 Cr의 50%를 치환 도핑함으로써 수평방향 격자상수 변화 유도 및 이에 따른 FM 상태의 안정화 가능성을 살펴보았으며, 그 결과 Zr 치환 도핑은 약 6.7%의 격자상수 증가와 함께 FM 기저상태를 안정화시킬 뿐 아니라, Cr 원자의 자기 모멘트의 향상시키는 효과를 보이는데, 이것은 격자상수 증가에 의한 Cr 3d 밴드의 락킹 좁아짐의 효과와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다. 반면, 5d 전이금속인 W에 의한 치환 도핑은 오히려 격자상수를 감소시킬 뿐 아니라, Cr 자기 모멘트를 감소시키고, W 원자에 상당한 크기의 Cr 스핀과 반대방향인 스핀 모멘트가 유도되어 결과적으로 자성을 감

소키는 것을 보았다. 따라서 우리의 연구대상인 1T CrSe₂를 기반으로 강한 FM 상태의 저차원계 TMDC를 얻기 위해서는 Zr를 이용한 치환 도핑이 더욱 효과적임을 예측할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2017R1A2B4012972).

References

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen, *Chem. Rev.* **113**, 3766 (2013).
- [3] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, *Nature Nanotech.* **6**, 147 (2011).
- [4] J. Kang, S. Tongay, J. Zhou, J. B. Li, and J. Q. Wu, *Appl. Phys. Letts.* **102**, 012111 (2012).
- [5] A. Splendiani, L. Sun, Y. B. Zhang, T. S. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, *Nano Lett.* **10**, 1271 (2010).
- [6] A. Kuc, N. Zibouche, and T. Heine, *Phys. Rev. B* **83**, 245213 (2011).
- [7] Y. Kanihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [8] G. Duvjir, B. K. Choi, I. Jang, S. Ulstrup, S. Kang, T. T. Ly, S. Kim, Y. H. Choi, C. Joziwiak, A. Bostwick, E. Rotenberg, J. Park, R. Sankar, K. Kim, J. Kim, and Y. J. Chang, *Nano Lett.* **18**, 5432 (2018).
- [9] Y. Qu, H. Pan, and C. T. Kwok, *Sci. Rep.* **6**, 34186 (2016).
- [10] C. F. Van Bruggen, R. J. Haange, G. A. Wiegers, and D. K. G. DeBoer, *Physica B* **99**, 166 (1980).
- [11] C. M. Fang, C. F. Van Bruggen, R. A. de Groot, G. A. Wiegers, and C. Haas, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 10173 (1997).
- [12] D. C. Freitas, M. Nunez, P. Strobel, A. Sulpice, R. Weht, A. A. Aligia, and M. N. Regueiro, *Phys. Rev. B* **87**, 014420 (2013).
- [13] G. Kresse and J. Furthmuler, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [14] P. E. Bloch, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).