

2차원 층상구조 전이금속칼코젠의 반도체-도체 구조상전이 기반 응용 기술

<http://dx.doi.org/10.5757/vacmac.3.1.4>

조수연, 김세라, 석진봉, 양희준

Applications of metal-semiconductor phase transition in 2D layered transition metal dichalcogenides

Suyeon Cho, Sera Kim, Jinbong Seok, Heejun Yang

Motivated by two dimensional graphene, layered transition metal dichalcogenides (TMDs) have attracted scientific interests by their diverse electronic, optical and catalytic properties. In particular, group 6 TMDs such as MoS_2 and MoTe_2 have polymorphs (with metallic octahedral and semiconducting hexagonal phases) which are not present in graphene. Here, we introduce a new concept in 2D materials' studies, structural phase transition, with group 6 TMDs and its current research trend and applications for electric device and electrochemical catalyst.

꿈의 신소재라고 불리는 2차원 물질 그래핀은 $100,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [1]에 달하는 높은 전자 이동도를 가지는 2차원 electron gas로써 실리콘보다 100배 이상 전자를 빠르게 이동시킬 수 있으며, 97% 이상 빛을 투과시키고, 휘거나 접을 수 있는 특성으로 차세대 웨어러블(wearable) 전자 기기 소재로 각광을 받아왔다. 하지만 그래핀은 전기적 밴드갭을 가지고 있지 않아 가장 큰 시장을 가지고 있는 반도체 논리소자로써의 응용이 어렵고, 안정적인 sp^2 혼성 탄소 결합에 기인한 낮은 촉매 작용으로 관련 분야 응용 분야 연구가 제한되어, 최근에는 이를 극복할 수 있는

그래핀을 닮은 다른 2차원 물질, 전이금속칼코젠 화합물에 대한 연구가 주목을 받고 있다.

전이금속칼코젠 화합물은 기존에 잘 알려진 graphite처럼 층상 구조를 이루고 있어 층과 층 사이의 결합이 약해 쉽게 그래핀과 같은 2차원 단층 형태로 얻을 수 있다.

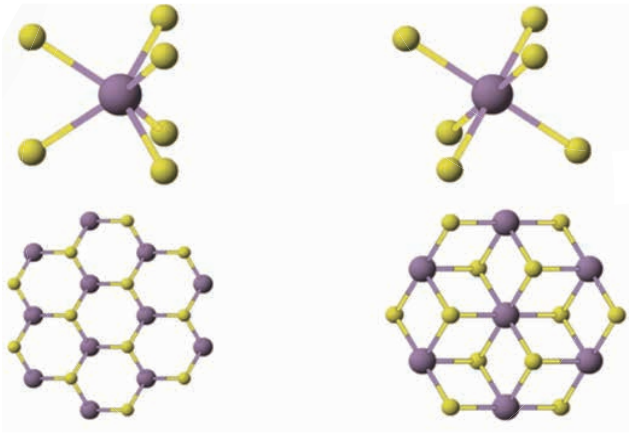
기존 3차원 물질의 거시적인 물성도 크기가 작아질수록 전혀 새로운 특성을 가지기도 하는데, 전이금속칼코젠 화합물에서도 차원 제어에 따른 흥미로운 물리현상이 많이 보고 되었다. 특히, 두께에 따라 물질 고유의 밴드갭 특성 (direct or indirect band gap) 및 밴드갭 크기가 바뀌는 현상과 기존 3차원 물질에서 고려되지 않던 스핀-궤도 간의 결합이 중요하게 되어 특이한 광학 특성 [2], 전기적 특성 [3], 양자-스핀 홀 효과 [4] 등이 주요한 예라고 할 수 있다. 또한 3차원 물질에 비해 2차원 물질은 비표면적이 넓고, 면적 당 활성부위(active site)가 많아 친환경 에너지 활용을 가능하게 하는 전기화학 촉매로서의 가능성도 주목 받고 있다 [5].

전이금속칼코젠 화합물의 반도체 연구동향

MoS_2 로 대표되는 6족 전이금속칼코젠 화합물은 실리콘에 비해 큰 밴드갭 ($\sim 2 \text{ eV}$)을 가진 반도체 특성을 가지

〈저자 약력〉

- 조수연 연구원은 2012년 서울대학교 물리학과에서 이학박사 학위를 받았으며, 현재 성균관대학교 나노구조물리연구단에서 연구원으로 재직 중이다. (s.cho@skku.edu)
- 김세라 연구원은 2014년 인천대학교 물리학과에서 이학박사 학위를 받았으며, 현재 성균관대학교 에너지과학과 석박통합 과정 중이다. (kimsel@nate.com)
- 석진봉 연구원은 2014년 영남대학교 신소재공학부에서 공학박사 학위를 받았으며, 현재 성균관대학교 에너지과학과 석박통합 과정 중이다. (seokjinbong@naver.com)
- 양희준 교수는 2010년 서울대학교 물리학과에서 이학박사 학위를 받았으며, 삼성종합기술원, 프랑스 국립과학연구소(CNRS)를 거쳐, 2014년부터 성균관대학교 에너지과학과 교수로 재직 중이다. (h.yang@skku.edu)

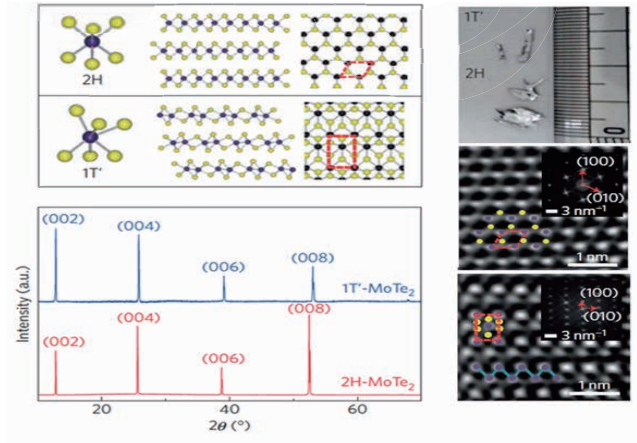


[Fig. 1] 2H phase (left) and 1T phase (right) in TMDs

고 있다. 단층 MoS_2 의 경우 direct band gap 을 가지며, 밴드갭이 두께로 그 크기를 조절할 수 있어 광 센서 및 빛을 이용한 나노 광전소자(optoelectronic devices)에 유망한 물질이라고 할 수 있다. 전이금속칼코젠 화합물은 물질의 종류에 따라 다양한 밴드갭을 가지고 있기 때문에, 다른 성질을 가지는 두 물질을 접합시켜 (heterojunction devices) 새로운 밴드갭을 가지는 신소재, 혹은 이를 활용한 새로운 나노 소자 제작이 가능하다. 또한 복수의 나노 물질을 조합한 수직 소자 (vertical devices) 제작은 소자의 소형화(수 nm 크기), 저전력화, 고속화를 위한 좋은 대안이 될 수 있다. 대표적인 예로, 최근 반도체인 6족 전이금속칼코젠, 절연체인 h-BN, 도체인 그래핀을 이용한 hybrid vertical FET가 개발되었다 [6]. 하지만, 기존 실리콘 산업에서 쓰던 접촉 저항을 줄이는 기술을 사용하지 못해, 전극과 2차원 반도체 물질 사이의 접촉 저항 문제가 고속 소자 작동 및 높은 on current 등을 막는 요인으로 여겨지고 있다.

전이금속 칼코젠 화합물의 다양한 구조와 물리적인 성질

층상구조인 전이금속칼코젠 화합물은 단일 원소 조합 내에서도 여러 구조상(structural phases 또는 polymorphs)을 가질 수 있다. 그림 1과 같이 전이금속칼코젠 화합물의 기본 구조는 전이금속 원자를 칼코젠 원자들이 위, 아래로 덮고 있는 구조인데, 칼코젠 원자가 만드는 삼각형의 위, 아래 상대적인 방향에 따라, 육사고

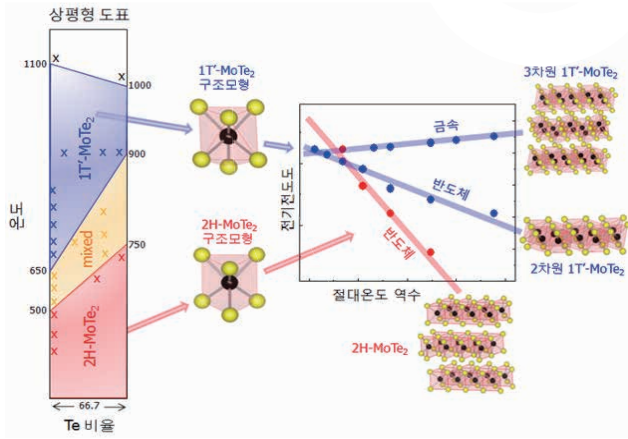


[Fig. 2] High quality single crystals with two different phases (2H and 1T). 2H and 1T'- MoTe_2 show different atomic arrangements by X-ray diffraction patterns. Large-sized single crystals are shown in the picture with scale bar.

날(hexagonal, 2H)과 옥타헤드랄(octahedral, 1T 또는 1T') 구조로 분류할 수 있다. 앞서 언급한 대표적인 전이금속칼코젠 화합물인 MoS_2 를 비롯한, MoTe_2 등 이른바 6족 TMDs 물질들은 위에서 설명한 육사고날(반도체) 또는 옥타헤드랄(도체)의 복수의 구조상을 가질 수 있으며, 구조상에 따라 도체가 되기도 하고 반도체가 되기도 한다는 것이 알려져 있다.

하지만, 상전이 다이어그램을 보면, 각각의 구조상은 특정 온도에서만 안정적이며, 실생활에 쓰이는 소자의 동작 온도인 300 K 근방의 상온에서는 이중 하나의 구조상이 안정적이게 되므로 하나의 구조상이 상온에서의 전기적 성질을 결정한다는 것으로 보고되고 있다. 최근 제1 원리 계산 방법을 통해 MoTe_2 의 경우 1T'와 2H의 결합 에너지 차이는 매우 작다는 것이 보고되었고 [7], 실험적으로는 상온에서 안정적으로 2H 구조, 1T' 구조 두 종류의 MoTe_2 단결정을 합성하는데 성공하였다(그림 2) [8]. 본 그룹에서도 2H- MoTe_2 를 600 °C 정도로 가열 후 급격히 식히면 1T'- MoTe_2 를 얻을 수 있었고, 이렇게 얻어진 1T'- MoTe_2 단결정을 다시 600 °C 정도로 가열 후 천천히 식히면 2H- MoTe_2 를 얻을 수 있었다. 이는 MoTe_2 복수의 구조상 사이의 상전이 현상을 보여주며, 상온에서도 안정적으로 반도체, 도체 상태의 단결정 수준의 MoTe_2 가 존재할 수 있다는 것을 보여준다 (그림 3).

두 가지 구조상의 물리적인 성질은 전혀 다른데,



[Fig. 3] The schematics for the structural phase transition between semiconducting and metal in MoTe₂.

2H-MoTe₂는 실리콘과 비슷한 약 1 eV 에너지 갭을 가지는 반도체, 1T'-MoTe₂는 그래핀과 유사한 반금속 성질(semimetal)을 보이는데, 이는 온도-저항 측정으로 알 수 있다 (그림 3). 특히 1T'-MoTe₂의 경우 두께를 줄여 나노 단위의 두께가 되면 거시적일 때 무시됐던 스핀-궤도 간의 에너지 결합이 중요해지게 된다. 기존에 없던 에너지 갭이, 얇은 1T'-MoTe₂의 경우, 스핀-궤도 간의 에너지에 의해 약 60 meV의 에너지 갭이 열리게 되어, 두께에 따라 금속에서 반도체로 전이하는 특이한 특성을 관찰할 수 있었다. 또한 다른 2차원 물질들처럼 높은 전자 이동도와 이에 기반한 Shubnikov-de Haas oscillation같은 양자 전기 수송 현상, 그리고 기존에 보고되지 않은 높은 자기 저항(16,000%) 등을 1T'-MoTe₂에서 관측되었다 [8].

전이금속 칼코겐 화합물의 구조 상전이

반도체 구조상인 헥사고날(2H) 구조 6족 전이금속칼코젠은 상온에서 안정된 상으로 알려져 있지만, 화학적 intercalation, 도핑, 압력과 같은 외부 환경에 의하여, 부분적으로, 금속상인 1T 혹은 1T' 상으로 구조 상전이 일어난다는 사실이 MoS₂, WS₂ 등에서 발견되었다 [9-10]. 하지만 화학적 방법, 압력 등에 의한 상전이는 단결정 수준의 안정성이 아닌 준안정(metastable) 상태를 보이고, 시료 전체에서 고른 영역에서 상전이가 되지 않는다는 점이 6족 전이금속칼코젠 화합물에서의 구조 상전이 연구에 어

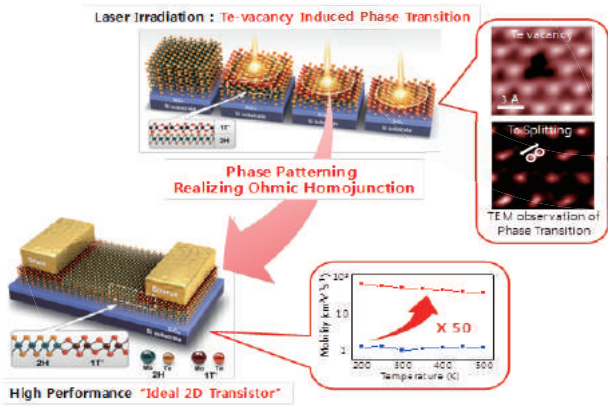
려운 점으로 여겨지고 있다.

최근 발표된 MoTe₂ 반도체-도체 구조 상전이 현상은 다른 6족 전이금속칼코젠 화합물과는 달리 두 구조상이 단결정 수준으로 상온에서 안정적이고 광역적으로 균일하게 발현된다는 것이 보고 되었다. 또한 이러한 MoTe₂에서의 구조상전이는 MoS₂와는 달리 추가적인 전자도핑이 아닌 Te vacancy가 주요한 역할을 하고 있다는 것이 관측되었다. 투과전자현미경 연구를 통해 반도체 2H 상에 Te vacancy가 생기면 Te vacancy 주변으로 2H 구조가 1T' 구조로 변화하는 것을 관찰할 수 있다. 제1 원리 계산을 통해 Te vacancy가 존재할 경우 1T' 구조의 결합에너지가 2H 구조보다 낮아지는 것을 확인되었고, Te vacancy를 인위적으로 만들었을 경우 MoTe₂에서 반도체-도체 구조 상전이가 일어나는 것이 본 저자들의 연구에서 실험적으로 구현되었다 [11]. 이러한 Te vacancy는 레이저 조사를 이용한 부분적인 온도 상승에 의해 만들어질 수 있으며, 이 과정에서 MoTe₂에 생기는 Te vacancy가 상전이에 필요한 온도를 낮추는 것으로 이해할 수 있었다. 즉, 레이저로 인해 올라갈 수 있는 온도 범위 내인 400 °C 근처에서 국소적인 상전이가 가능해진다. 이러한 레이저를 이용한 국소 상전이는 200 nm의 공간분해능을 가진 포항가속기 연구소의 SPEM 빔라인 photoemission spectroscopy와 공초점 라만 분광 측정을 이용하여 확인되었다 [11].

또한, 두 구조간의 작은 에너지 차이는 상온에서 외부 자극에 따른 가역적인 상전이를 가능하게 한다. 반도체인 2H 상에 외부 압력 또는 strain을 가해 도체상 1T'으로 구조상전이를 구현할 수 있다는 것도 보고 되었다 [12]. 이러한 외부 압력은 실제의 높은 상전이 온도를 낮춰주어 상온에서도 tensile strain에 의한 구조 상전이가 가능함을 보였다. 이는 적외선 감지(IR detector) 등의 기술에 곧바로 응용 가능하여 많은 주목을 받고 있다.

레이저 조사를 이용한 동종 접합 소자

최근 물질 내의 자유전자에 의한 전기 전도가 가능한 도체와, 트랜지스터 스위칭 동작을 위한 반도체, 그리고 전기적 게이팅을 위한 부도체, 세 가지의 성질을 가진 층상 물질로 이루어진 저차원 나노 소자의 가능성이 조명 받고 있다. 하지만 반도체 채널의 소형화에 따라 채널 반도체



[Fig. 4] Phase patterning for ohmic homojunction with semiconducting 2H and metallic 1T' phase in MoTe₂. TEM images show that Te vacancy triggers the structural phase transition.

물질과 금속 전극 사이의 계면에서 소모하는 에너지 비율이 커지고 있으며 이러한 반도체 채널, 금속 전극의 접촉은 저전력 소자를 개발하는데 큰 어려움을 주고 있다. 현대 반도체 소자에서는 미세 소자 공정에 의해 소자 채널 길이가 감소하여 채널의 저항이 전체 저항의 1/3 수준 정도이며, 전체 저항의 2/3가 반도체-도체 계면저항으로 계면에서 많은 에너지 소모를 야기하고 있다. 이러한 소위 반도체-도체 쇼트키 접합(Schottky junction)문제는 미세 소자 공정을 활용하기 이전에도 반도체 산업이 가지고 있던 오랜 문제라고 할 수 있었다.

2차원 물질의 소자 특성의 향상을 위해서는 전극과의 물질의 contact에서 야기되는 저항을 줄이는 것이 중요하다. 이를 위해 반도체와 전극 사이의 conduction band 및 valence band의 일함수를 맞춰주거나 그래핀 등을 interface에 삽입하는 방법이 많이 연구되어 왔고 [13], 나아가 Li-intercalation 등을 통해 물질의 구조를 변형시켜 전기적 특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다 [14].

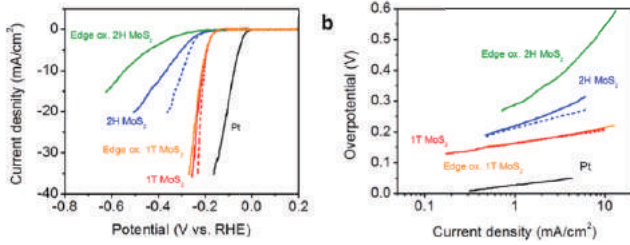
앞서 기술한 바와 같이 6족 전이금속칼코젠 화합물에서의 구조상전이를 이용하여 단일 물질(2H-MoTe₂) 내에서 반도체-도체 쇼트키 접합을 도체상인 1T' 상을 국소적으로 만들어 접촉저항을 획기적으로 낮추는 방법이 제안되었다. 이는 단일 물질에서 복수의 금속, 반도체 구조상을 갖는, 기존에 연구되지 않은, 도체-반도체 동종 접합(metal-semiconductor homojunction)으로 이해할 수

있다. 그림 4는 2H 구조에 레이저 조사를 하여 전극이 접합되는 부분에 Te vacancy를 만들어 국소적으로 1T' 구조로 상전이 시켜 반도체-도체 계면의 낮은 저항을 구현하여 50배 증가한 전자이동도(50cm²/Vs)와 낮은 쇼트키 장벽을 보여준다. 이 방법을 통해 소자의 동작속도 개선은 물론 반도체-도체 계면에서 소모되던 에너지(전자소자 작동시 2/3의 에너지가 열에너지로 낭비)를 크게 줄여 전력소모도 줄일 수 있게 되었다. 또한 이런 동종 접합은 300 °C까지 안정으로 특성을 유지하기 때문에 기존에 사용되는 반도체 소자 생산 과정에 적용될 수 있다. 뿐만 아니라 기존 반도체 소자를 만들기 위해 채널 역할을 하는 반도체와 전극 역할을 하는 도체(금속)를 접합하는 복잡한 패터닝 공정에 비해 이물질 오염을 피할 수 있는 레이저 패터닝 방법을 활용하여 2차원 반도체 소자의 제작공정이 크게 단축됨은 물론 제작비용과 시간을 절감할 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

이처럼 간단하게 일정한 레이저를 조사하는 공정으로 2차원 소재의 구조적인 상을 제어할 수 있으며 나아가 기존의 반도체 트랜지스터와는 다른, 새로운 interface를 가진 트랜지스터를 개발할 수 있었다. 이러한 소자들은 에너지 절감 및 전자기기의 이동속도에 새로운 혁명적 변화를 줄 것이며 작은 전력으로 전자기기를 구현시킬 수 있는 차세대 소자로서의 새로운 가능성을 열 것이다.

신재생 에너지 자원인 수소생산을 위한 물 분해 전기화학 촉매로써의 2차원 물질 응용

2차원 층상 물질은 3차원 물질에 비해 비표면적이 넓고, 면적 당 활성부위(active site)가 많아 백금을 대체하여 물의 전기분해를 이용한 수소 생산에 쓰일 수 있는 촉매로서 많은 기대를 받았다. 전이금속칼코젠은 수소 흡착에 대해 '0'에 가까운 깃스 자유에너지(free energy)를 가지고 있어 수소발생 반응에서 수소의 흡탈착이 용이하다. 최근 MoS₂를 중심으로 샘플 구조(면, 선 구조 등)나 polymorph 구조상에 따라 달라지는 수소 발생 특성이 집중적으로 연구&보고 되고 있다. 2H-MoS₂는 낮은 전기 전도성 때문에 낮은 촉매활성을 보이며, 1T-MoS₂는 높아진 전기 전도성으로 높은 촉매활성을 보인다는 것이 증명되었다. 각 구조상에 따라 촉매반응의 활성부위(active site) 또한 다른데, 2H구조의 경우 물질의 가장자



[Fig. 5] PHER activities of exfoliated MoS₂ nanosheets. Corresponding Tafel plots (right) obtained from the polarization curves (left). Tafel slopes of ~ 40 and 75-85 mV/dec have been measured for 1T and 2H MoS₂, respectively(right).

리(edge)에서 활발한 반응이 일어나지만 1T 구조의 경우 기저면(basal plane)에서 반응이 일어난다는 것 또한 밝혀졌다 (그림5) [15].

이외에도 MoS₂의 전기화학 촉매 활성도를 더욱 증가시키기 위해 다양한 접근들이 있었다. 주로 MoS₂ 표면에 의도적으로 결함(Defect)을 주어, 평평한 표면을 개조하여 전기화학적 촉매 활성도를 증가시킨 결과가 많이 보고되어 있으며 [16], 전기 전도성을 더욱 높이고 화학적 안정성을 높이기 위해 그래핀과 합성하거나, 비표면적을 넓이기 위해 다양한 수직 구조를 만들기도 하였다 [17]. 이렇게 전기 전도성을 높이는 방향은 본 글에서 기술한 구조상 전이와 관계될 수 있으며, 두 연구를 융합하면 더 효율적인 전기화학 촉매 연구가 기대된다.

맺음말

2차원 층상 구조 전이금속칼코젠 화합물은 그래핀 연구에서 보여준 여러 응용 가능성을 포함하여, 반도체 논리 소자, 전기화학 촉매로써도 높은 응용 가능성을 보여주고 있다. 최근 본 그룹에서 발표한 6족 전이금속칼코젠 MoTe₂의 도체-반도체 구조상전이 연구는 많은 물리학적, 재료공학적 응용 가능성을 보여주고 있으며, 다른 2차원 층상 구조 물질에도 적용이 가능할 것으로 예상된다. Beyond graphene이 최근 연구의 화두로 대두되는 지금, 상전이 기반 전이금속칼코젠 화합물의 많은 연구가 기대되고 있다.

References

[1] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**, 201 (2005).
 [2] Ruppert, C., Aslan, O. B., and Heinz, T. F. *Nano Lett.* **14**, 6231 (2014).
 [3] D. W. Shen, B. P. Xie, J. F. Zhao, L. X. Yang, L. Fang, J. Shi, R. H. He, D. H. Lu, H. H. Wen, and D. L. Feng, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 216404 (2007).
 [4] X. Qian, J. Liu, L. Fu, and J. Li. *Science* **346**, 1344 (2014).
 [5] Damien Voiry, Hisato Yamaguchi, Junwen Li, Rafael Silva, Diego C. B. Alves, Takeshi Fujita, Mingwei Chen, Tewodros Asefa, Vivek B. Shenoy, Goki Eda and Manish Chhowalla *Nature Materials* **12**, 850 (2013).
 [6] Nihar R. Pradhan, Daniel Rhodes, Simin Feng, Yan Xin, Shahrir Memaran, Byoung-Hee Moon, Humberto Terrones, Mauricio Terrones, and Luis Balicas *ACS Nano* **8**, 5911 (2014).
 [7] K.-A. N. Duerloo, Y. Li, and E. J. Reed, *Nat. Comm.* **5**, 4214 (2014).
 [8] Dong Hoon Keum, Suyeon Cho, Jung Ho Kim, Duk-Hyun Choe, Ha-Jun Sung, Min Kan, Haeyong Kang, Jae-Yeol Hwang, Sung Wng Kim, Heejun Yang, K. J. Chang & Young Hee Lee, *Nature Physics* **11**, 482 (2015).
 [9] Andrey N. Enyashin, Lena Yadgarov, Lothar Houben, Igor Popov, Marc Weidenbach, Reshef Tenne, Maya Bar-Sadan, and Gotthard Seifert, *J. Phys. Chem. C* **115**, 24586 (2011).
 [10] Yimin Kang, Sina Najmaei, Zheng Liu, Yanjun Bao, Yumin Wang, Xing Zhu, Naomi J. Halas, Peter Nordlander, Pulickel M. Ajayan, Jun Lou, Zheyu Fang, *Advanced Materials* **26**, 6467 (2014).
 [11] Suyeon Cho, Sera Kim, Jung Ho Kim, Jiong Zhao, Jinbong Seok, Dong Hoon Keum, Jaeyoon Baik, Duk-Hyun Choe, K. J. Chang, Kazu Suenaga, Sung Wng Kim, Young Hee Lee, and Heejun Yang, *Science* **349**, 625 (2015).
 [12] Seunghyun Song, Dong Hoon Keum, Suyeon Cho, David Perello, Yunseok Kim, and Young Hee Lee, *Nano Lett.*, **16**, 188 (2016)
 [13] L. Wang, I. Meric, P. Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. M. Campos, D. A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K. L. Shepard, and C. R. Dean, *Science*, **342**, 614 (2013).
 [14] Rajesh Kappera, Damien Voiry, Sibel Ebru Yalcin, Brittany Branch, Gautam Gupta, Aditya D. Mohite and Manish Chhowalla, *Nature Mat.* **13**, 1128 (2014).
 [15] Damien Voiry, Maryam Salehi, Rafael Silva, Takeshi Fujita, Mingwei Chen, Tewodros Asefa, Vivek B. Shenoy, Goki Eda, and Manish Chhowalla, *Nano letters*, **13**, 6222 (2013).
 [16] Thomas F. Jaramillo, Kristina P. Jørgensen, Jacob Bonde, Jane H. Nielsen, Sebastian Horch, Ib Chorkendorff, *Science*, **317**, 100 (2007).
 [17] Jesse D. Benck, Thomas R. Hellstern, Jakob Kibsgaard, Pongkarn Chakhranont, and Thomas F. Jaramillo, *ACS Catal.*, **4**, 3957 (2014).