‘그래핀을 넘어’ 2차원 물질에 대한 연구 동향

DOI: 10.3938/PhiT.25.034

홍 석 룬

Research Trends of Two-dimensional Materials beyond Graphene

Suklyun HONG

Since its discovery in 2004, graphene has attracted tremendous interest for future nanodevice applications due to its unique properties. However, mainly due to the absence of a band gap in graphene and limitations in overcoming that problem, other types of two-dimensional (2D) materials, such as transition metal dichalcogenides (TMDs) and black phosphorus, have been intensively investigated in the hope of solving the problem. Hexagonal boron nitride (h-BN) has also been studied as a good substrate. In this article, we briefly review the current trends in research on 2D materials beyond graphene and comment on the present status of graphene research.

들어가는 글

그래핀(graphene)의 발견은 소재 분야에 있어서 2차원 물질에 대한 새롭고 커다란 관심을 불러일으키는 계기를 마련하였다.^[1] 이러한 그래핀에 대한 관심은 가히 폭발적이어서 수많은 연구가 진행되었고,^[2-5] 그래핀이 발견된 지, 즉 흑연으로부터 그래핀 한 겹이 추출된 지 6년만에 노벨물리학상이 수여될 정도였다.^[6] 하지만 그래핀은 높은 전하이동도(이론적으로는 $2 \times$

Fig. 1. Building van der Waals heterostructures.^[7] Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature] (499, 419), copyright (2013).

$10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) 등 뛰어난 전기적 특성을 가짐에도 불구하고 밴드갭(band gap)이 없기 때문에 전계효과트랜지스터(field effect transistor, FET)와 같은 소자에 응용되기가 쉽지 않았다. 따라서 소자 응용을 위한 노력의 일환으로 그래핀의 밴드갭이 없는 문제를 해결하기 위해 외부 원자나 분자의 도핑, 탄소원자의 치환, 그래핀 모양의 기계적인 변형 등 지난 10여 년 간 수많은 노력을 기울여왔고 어느 정도 성과를 거두었다. 한편으로 그래핀의 발견은 지난 1960~70년대 주목받았던 다양한 층

저자약력

홍석룬 교수는 서울대학교 물리학과에서 학사(1988), 석사(1990) 학위를 받았고, 미국 펜실베이니아대학교(UPENN)에서 응집물질물리학으로 박사학위를 받았다(1995). 조지아공과대학교(Georgia Tech)와 오크리지국립연구소(ORNL) 연구원을 거쳐 1999년부터 세종대학교 물리학과 교수로 재직 중이다. 현재 중점연구소사업의 지원을 받는 그래핀연구소의 소장을 맡고 있으며, 제일원리 계산방법을 이용하여 그래핀을 비롯한 다양한 2차원 물질(h-BN, TMD 등)에 대한 연구를 수행하고 있다.(hong@sejong.ac.kr)

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] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 183 (2007).
- [3] A. K. Geim, *Science* **324**, 1530 (2009).
- [4] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [5] A. F. Young and P. Kim, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **2**, 101 (2011).
- [6] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/.

Table 1. 2D library.^[7-9]

그래핀 계열	그래핀, 플루오르그래핀, 산화그래핀	
	육방정계 질화붕소(h-BN), BCN	
2차원 칼코겐화합물	transition metal dichalcogenide (TMD)	MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ , WSe ₂ , MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₂ , ZrSe ₂
	transition metal trichalcogenide (TMT)	TiS ₃ , TiSe ₃ , ZrS ₃ , ZrSe ₃
	metal phosphorous trichalcogenide (MPT)	MnPS ₃ , FePS ₃ , CoPS ₃ , NiPS ₃
	metal monochalcogenide (MMC)	GaS, GaSe, InSe
2차원 산화물	MoO ₃ , WO ₃ , TiO ₂ , MnO ₂ , V ₂ O ₅ , TaO ₃ , RuO ₂	
인 계열	흑린(black phosphorus), 포스포린(phosphorene)	

상구조 물질에 대한 새로운 관심을 불러일으켰고, 또한 그런 층상구조를 갖는 2차원 물질을 재조명하는 계기를 마련하였다.

이렇게 그래핀의 발견과 함께 주목을 받았거나 그 이후에 발견되거나 추출해낸 다양한 2차원 물질들은 수많은 응용 가능성을 보여주고 있다. 특히 2차원 얇은 막으로 이루어진 물질들을 반데르발스 상호작용(van der Waals interaction)을 이용하여 수직으로 쌓은 구조인 이종구조(heterostructure)는 재미있는 특성을 보여주었다.^[7] 그림 1에서는 이렇게 이종구조 만드는 것을 레고 블록 쌓기와 비교하고 있다.

층상구조를 이루는 2차원 물질에는 표 1에서와 같이 다양한 종류가 있다.^[7-9] 그래핀 계열인 그래핀, 육방정계 질화붕소(hexagonal boron nitride, h-BN), BCN, 플루오르그래핀(fluorographene), 산화그래핀(graphene oxide) 등이 있고, 2차원 칼코겐화합물로는 보통 전이금속 칼코겐화합물(transition metal dichalcogenide, TMD)로 불리는 MX₂(M=전이금속, X=칼코겐원소) 물질, 그리고 transition metal trichalcogenide(TMT), metal phosphorous trichalcogenide(MPT), metal monochalcogenide(MMC) 등이 있다. 한편 2차원 산화물 계열과 인 계열의 흑린(black phosphorus), 그리고 흑린의 2차원 원자층 한 겹을 가리키는 포스포린(phosphorene) 등이 있다.^[10]

육방정계 질화붕소(h-BN)는 처음에는 그래핀 응용에 적합한 기관으로 주목받기 시작하였고, 우수한 기계적, 열적 특성으로 인해 많은 연구가 되어왔다.^[11] 또한 1960년대부터 많은 종류의 2차원 칼코겐화합물이 연구되었는데 그 중에 가장 많이 연구되고 있는 전이금속 칼코겐화합물(TMD)은 구조상(phase)에 따라 금속성, 반도체성을 가지게 되어 단층(monolayer)뿐만 아니라 서로 다른 TMD 간의 이종 층상구조를 이루어 다양한 구조적 특성을 가지게 된다.^[12] 한편 최근에 많은 주목을 받고 있는 흑린(black phosphorus)은 밴드갭이 없는 그래핀과 적당한 크기의 밴드갭을 가지는 TMD의 사이에 놓이면서 다양한 응용 가능성을 보이고 있다.^[10]

이번 특집 원고에서는 ‘beyond graphene’, 즉 그래핀을 넘어

서는 물질로 거론되는 h-BN, TMD, 흑린 등을 다룬다. 먼저 본 총괄 원고에서는 그래핀 이후 2차원 물질의 특성 및 연구동향에 대하여 전반적으로 다룬다. 다음으로 UNIST의 신현석 교수가 ‘육방정계 질화붕소의 최근 연구 동향’에 대해서 기술한다. 한편 요즘 활발한 연구가 이뤄지는 TMD에 대해 심층적으로 다루기로 한다. 연세대학교 안종현 교수가 ‘전이금속 칼코겐화합물의 합성과 전자소자 응용’에서, 그리고 성균관대학교 양희준 교수가 ‘전이금속 칼코겐화합물의 구조 상전이’에서 TMD의 응용과 구조상전이를 다룬다. 또한 미국 텍사스주립대학(University of Texas at Dallas, UTD)의 조경재 교수가 ‘2차원 반도체와 첨단 과학기술’이라는 제목의 글을 통해 TMD와 관련된 이론을 소개한다. 한편 포항공과대학교의 김근수 교수가 ‘2차원 반도체와 흑린의 연구 동향’에서 흑린에 대해서 다룬다. 마지막으로 이번 특집의 주제는 ‘beyond graphene’이지만 여전히 많이 연구되고 있는 그래핀에 대한 앞으로의 전망을 소개하는데, 이 ‘그래핀2.0’을 한국표준과학연구원의 황찬용 박사가 집필한다. 이렇게 하여 이번 특집에서는 총괄 원고 1편을 포함하여 각 물질별 원고를 집필하여 전체 7편의 원고를 신게 된다. 본 총괄 원고에서는 이어지는 원고들에서 소개하는 내용을 간단히 언급하면서 보완, 보충하는 내용을 다루려고 한다.

REFERENCES

- [7] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, *Nature* **499**, 419 (2013).
- [8] F. A. Levy (Ed.), *Structural Chemistry of Layer-Type Phases* (Springer, 1976).
- [9] V. Grasso (Ed.), *Electronic Structure and Electronic Transitions in Layered Materials* (Reidel, 1986).
- [10] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen and Y. Zhang, *Nature Nanotechnology* **9**, 372 (2014).
- [11] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard and J. Hone, *Nature Nanotechnology* **5**, 722 (2010).
- [12] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh and H. Zhang, *Nature Chemistry* **5**, 263 (2013).

Fig. 2. (a-b) Details in atomic structure obtained from DFT calculations and MD simulations of hole growth processes in monolayers of h-BN. (c-f) A series of TEM images showing the formation of a single chain followed by its fluctuation in position and ultimate removal. Permission from [Ref. 14] published by The Royal Society of Chemistry.

육방정계 질화붕소(h-BN)

h-BN은 기계적, 열적 물성이 매우 우수하고 열적, 화학적으로 매우 안정된 물질로 전자 소자에서 절연기판이나 방열판 등으로 주목받고 있다. 신현석 교수의 ‘육방정계 질화붕소의 최근 연구 동향’에서는 이런 h-BN의 성장이나 합성방법, 그리고 물성과 응용이 다루어진다. h-BN은 그 합성방법에 대한 연구가 많이 진행되어왔고 크게 top-down 방식과 bottom-up 방식이 있는데, top-down 방식인 기계적 박리법, 볼 밀링 방법, 그리고 화학적 박리 방법이 소개되고, bottom-up 방식에서는 화학기상증착(CVD) 방법이 소개된다. 이러한 방법들은 대부분 그래핀 분리와 합성에 사용되었던 방식을 h-BN 성장에 적용한 것으로 특히 기계적 박리법과 CVD 방법은 2차원 물질의 분리와 합성에 많이 쓰이고 있다. 다양한 분야에서 h-BN의 응용을 위해서는 고품질의 h-BN 성장이 필요로 된다. 실제로 성장이

나 합성과정에서 h-BN은 다양한 결함을 가지게 되는데, 결함 제어는 좋은 품질의 h-BN 기판 합성이나 성장에 있어 매우 필수적이며 중요하게 된다.

이 부분에서는 h-BN 제조과정 등에서 나타나는 구멍(hole) 결함에 대한 생성메커니즘에 대해 살펴본다. 실제로 2차원 물질들은 성장 중이나 또는 후처리를 통한 결함들로 인해 본연의 성질을 잃어버리고 다른 물성을 보여주기 때문에 결함의 생성 메커니즘 분석을 통한 결함 제어 연구가 요구되어진다. h-BN의 결함에 대한 연구는 많이 진행되어왔고 특히 Iijima 그룹이 삼각형 결함의 고분해능 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 연구를 통해 삼각형 빈자리 가장자리가 질소로 이루어져 있다는 사실을 밝혔다.^[13] 최근에는 UNIST와 세종대 연구팀이 h-BN에 전자빔을 조사하여 삼각형 모양으로 결함이 생기는 장면을 실시간으로 관찰하였다.^[14] h-BN은 원자 수준으로 관찰하기 어려운 소재였는데, 이 연구는 원자분해능 투과전자현미경(atomic resolution transmission electron microscopy, AR-TEM)으로 h-BN의 변화 과정을 연속 촬영해 원자 수준의 관찰을 시도함으로써 원자가 손상되면서 구멍이 생기는 전체 과정을 밝혀냈다. 전자빔 조사가 이루어지고 있는 도중 h-BN에서 두 개의 결함이 어떻게 합쳐지고 진행되는지도 확인하였다. h-BN의 결함구조를 분석하기 위해 밀도범함수(density functional theory, DFT) 기반 분석과 대규모 원자들의 동태를 분석할 수 있는 분자동역학 기법을 도입하였다. 전자빔 조사를 하는 동안 시간별로 B-N의 결함이 생성되는 모양을 DFT 이론에 입각한 전체에너지 계산을 통해 TEM으로 분석할 수 없는 각 원자별 전자구조에 대한 분석을 수행함으로써 어떤 식으로 힘의 균형이 깨지고 삼각형 모양으로 결함이 생기는지 확인하였다. 분자동역학으로는 시간별 B-N 원자들이 어떤 식으로 분리가 되는지 알아보고, 외부 에너지 공급 시 B-N 원자들의 거동이 어떻게 바뀌는지 연구하였다. 그림 2는 h-BN의 결함 구조에 대한 DFT와 MD 계산 결과, 그리고 TEM 실험상을 보여준다. 이러한 연구를 통해 h-BN에 대한 결함 생성메커니즘을 설명함과 동시에 2차원 물질에 대한 AR-TEM 원천기술적인 분석기법을 완성시키고 밀도범함수 이론을 통한 정적 기술과 분자동역학 기법을 통한 동적 기술을 접목시킴으로써 나노스케일 시뮬레이션의 스케일범위를 넓히게 되었다.

한편 h-BN과 그래핀의 계면 연구와 이종구조에 대한 많은

REFERENCES

- [13] C. Jin, F. Lin, K. Suenaga and S. Iijima, Phys. Rev. Lett. **102**, 195505 (2009).
- [14] G. H. Ryu, H. J. Park, J. Ryou, J. Park, J. Lee, G. Kim, H. S. Shin, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, S. Hong and Z. Lee, Nanoscale **7**, 10547 (2015).

Fig. 3. Cross-sectional TEM of graphene-hBN heterostructures.^[16] Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature Materials] (11, 764), copyright (2012).

연구가 진행되어왔다.^[15-18] 특히 그래핀과 h-BN의 적층형 이중 구조를 이용한 전계효과 터널링소자(field-effect tunneling transistor) 등 전자소자로의 응용 연구가 주목받아왔다. 그림 3은 그래핀-hBN 이중구조의 TEM 실험상을 보여준다. 한편 맨체스터 그룹은 그래핀-BN-그래핀 3층 구조를 넘어서 계속해서 적층을 하면서도 2차원 전하수송 현상을 온전히 유지할 만큼 계면의 결함이 없이 잘 적층된 소자를 제작할 수 있는 소자 제작 기술과 수율을 높여왔다.^[15]

전이금속 칼코겐화합물(TMD)

그래핀의 밴드갭이 없는 문제를 해결하기 위한 한 방법으로 다양한 2차원 물질에 관심을 갖고 연구해오고 있는데, 그 중에 TMD가 적당한 밴드갭을 가지기 때문에 많은 주목을 받고 있다. 다른 물질과 마찬가지로 TMD도 응용을 위해서는 고품질의 시료가 필요한데, 성장이나 합성방법은 박리법, CVD 합성 등 그래핀에서 사용한 방법과 비슷하다. 이어지는 글들에서, 다양한 합성과 전자소자 응용은 안종현 교수의 '전이금속 칼코겐화합물의 합성과 전자소자 응용'에서 다루어진다. 더 나아가 양희준 교수의 '전이금속 칼코겐화합물의 구조 상전이'에서는

Fig. 4. Wafer-scale monolayer MoS₂ and WS₂ films.^[19] Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature] (520, 656), copyright (2015).

MoTe₂ 등에 나타나는 구조 상전이를 자세히 다루고, 조정재 교수의 '2차원 반도체와 첨단 과학기술'에서는 TMD 단층의 전자구조, 금속 접점 문제, 결함 치유(defect healing) 등을 다룬다. 이 절에서는 TMD 성장과 소자응용, 상전이 등과 관련된 몇 가지 내용을 다루려고 한다.

2015년에 박지웅 교수 그룹은 4인치 웨이퍼 전면에 균일한 두께를 가지면서 높은 전하이동도를 가지는 MoS₂와 WS₂의 대면적 단분자층 반도체막 성장 기술을 개발하였다. 이는 분자층의 한계 두께의 반도체 막을 성장시켰다(그림 4 참조)는 의미와 함께 투명 기판 또는 휘어지는 기판 위에 고효율 광/전 소자를 제작할 수 있는 가능성을 열었다.^[19]

코넬대 연구팀은 이황화몰리브덴(MoS₂)으로 만들어진 소자에서 높은 에너지의 입자 주입 없이도 낮은 에너지의 입자가 물질 내 특정 방향으로 이동하는 새로운 현상인 '계곡 홀 현

REFERENCES

- [15] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. Leist, A. K. Geim, K. S. Novoselov and L. A. Ponomarenko, *Science* **335**, 947 (2012).
- [16] S. J. Haigh, A. Gholinia, R. Jalil, S. Romani, L. Britnell, D. C. Elias, K. S. Novoselov, L. A. Ponomarenko, A. K. Geim and R. Gorbachev, *Nature Materials* **11**, 764 (2012).
- [17] B. Hwang, J. Hwang, J. K. Yoon, S. Lim, S. Kim, M. Lee, J. H. Kwon, H. Baek, D. Sung, G. Kim, S. Hong, J. Ihm, J. A. Stroscio and Y. Kuk, *Scientific Reports* **6**, 31160 (2016).
- [18] Q. Ma, T. I. Andersen, N. L. Nair, N. M. Gabor, M. Massicotte, C. H. Lui, A. F. Young, W. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, N. Gedik, F. H. L. Koppens and P. Jarillo-Herrero, *Nature Physics* **12**, 455 (2016).
- [19] K. Kang, S. E. Xie, L. J. Huang, Y. M. Han, P. Y. Huang, K. F. Mak, C. J. Kim, D. Muller and J. Park, *Nature* **520**, 656 (2015).

Fig. 5. Monolayer MoS₂ Hall bar device using the spontaneous Hall effect of the charge carriers in MoS₂ excited by circularly polarized light. From [Ref. 20]. Reprinted with permission from AAAS.

상'을 관찰하였다. 즉 MoS₂ 소자에 파동이 소용돌이치는 형태의 빛을 쏘아줌으로써 따로 전압을 가해주지 않아도 각 입자들이 특정 방향으로 휘어질 수 있음을 실험적으로 관찰하였으며, 또한 빛의 방향을 달리함에 따라서 각 전하가 휘어지는 방향이 반대로 바뀌게 됨을 증명함으로써(그림 5 참조), 입자들의 휘어지는 방향을 자유롭게 제어하여 정보를 전달하고 저장할 수 있는 새로운 개념을 구현하였다.^[20] 한편 김필립 교수 그룹은 서로 다른 두 가지 종류의 전이금속 칼코겐화합물을 수직으로 쌓아 p-n 접합의 두께를 원자층 수준으로 줄여 세상에서 가장 얇은 반도체 p-n 접합을 구현함으로써 전자(또는 정공)의 이동 거리를 최소화하여 소자 속도 및 효율을 증가시킬 수 있음을 보였고, 소자의 전기적/광학적 특성 및 광전지 동작 원리를 최초로 밝혔다. 이를 통해 향후 기존의 소자보다 훨씬 빠른 동작 속도와 우수한 에너지 효율을 가지는 광전소자를 제작할 수 있는 가능성을 열었다.^[21]

금속과 TMD 계면에서는 페르미준위 고정(Fermi level pinning, FLP) 현상이 나타나는데,^[22] 이 페르미준위 고정현상은 쇼트키장벽 높이(Schottky barrier height, SBH)와 접촉 저항(contact resistance)을 변화시키면서 전자소자의 성능에 영향을 줄 수 있기 때문에 페르미준위 고정 현상에 대한 메커니즘의 다양한 이론적 분석이 요구된다. 특히 TMD를 전계효과 트랜지스터와 같은 나노소자에 응용하기 위해서는 이러한 페르미준위 고정 효과를 줄여야 한다.

최근 연구에서는 Au-MoS₂ 계면에서 나타나는 FLP 정도를 줄이기 위한 방안으로 MoS₂와 금속의 직접적인 상호작용을 줄이기 위해 금(Au) 표면에 H, N, O, F, S와 같은 원자들을 흡착시켰다. 이 상황에 대한 시뮬레이션을 수행함으로써 Au-MoS₂ 계면에서 나타나는 페르미준위 고정 정도를 감소시킬 수 있었

Fig. 6. Circuit design for ionic barristor. Reprinted with permission from [Ref. 24]. Copyright (2016) American Chemical Society.

다. 즉 흡착된 원자들로 인해 Au가 MoS₂에 미치는 직접적인 영향이 작아지면서 FLP 효과가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 그 결과, 황(S) 원자가 흡착된 경우 페르미준위 고정효과가 가장 많이 감소하였고, 특히 불소(F)가 금 표면에 흡착된 경우에는 거의 옴 접촉(ohmic contact)을 한다는 것을 밝혔다.^[23] 또한 Ni-MoX₂ (X=S, Se, Te) 계면에서의 페르미준위 고정 현상을 연구하였고 이러한 페르미준위 고정을 줄이기 위한 연구를 진행하고 있다.

그래핀은 일반 금속과 다르게 TMD와 매우 약한 층간 결합(interlayer bonding)을 이루기 때문에 페르미준위 고정이 일어나지 않고, 또한 그래핀의 경우 페르미 준위 근처의 상태밀도(density of states)가 매우 작기 때문에 그래핀의 일함수는 이온 흡착 등 외부 영향에 의해 매우 민감하게 변한다는 사실을 이론계산으로 규명하였다. 이렇게 얻어진 이온흡착에 의한 그래핀의 일함수 조절 용이성 및 그래핀과 TMD의 이상적인 접촉 성질을 이용함으로써 훨씬 더 넓은 영역에서 그래핀의 일함수 조절이 가능하고 하나의 소자에서 p형(p-type) 옴 접촉, 쇼키접촉, n형(n-type) 옴 접촉 사이의 스위칭이 가능한, 즉 SBH를 조절할 수 있는 “그래핀-TMD 이온배리스터”를 이론적으로 제안하게 되었다.^[24,25] 그림 6은 이온배리스터의 회로 디자인을

REFERENCES

- [20] K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park and P. L. McEuen, Science **344**, 1489 (2014).
- [21] C. H. Lee, G. H. Lee, A. M. van der Zande, W. C. Chen, Y. L. Li, M. Y. Han, X. Cui, G. Arefe, C. Nuckolls, T. F. Heinz, J. Guo, J. Hone and P. Kim, Nature Nanotechnology **9**, 676 (2014).
- [22] C. Gong, L. Colombo, R. M. Wallace and K. Cho, Nano Letters **14**, 1714 (2014).
- [23] K.-A. Min, J. Park, R. M. Wallace, K. Cho and S. Hong, submitted (2016).
- [24] Y. Nie, S. Hong, R. M. Wallace and K. Cho, Nano Letters **16**, 2090 (2016).
- [25] “Ionic Barristor”, K. Cho, Y. Nie, R. M. Wallace, S. Hong, US patent 15/015,875, filed (Feb. 4, 2016).

Fig. 7. Charge mediated metal-insulator transition in $W_xMo_{1-x}Te_2$ alloy. Reprinted with permission from [Ref. 27]. Copyright (2016) American Chemical Society.

보여준다. 이런 이온배리스터를 실험으로 구현하여 FET 소자나 다른 혁신 소자에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

TMD의 구조상은 보통 2H, 1T, T'(또는 T_d) 상(phase)으로 나뉘는데, 2H상은 trigonal prismatic(D_{3h}) 구조이고 1T상은 octahedral(O_h) 구조이며, T'상은 T상에서 1차원 방향으로 변형된 구조이다. Mo, W와 같은 전이금속과 S, Se, Te와 같은 칼코겐원소의 결합으로 매우 많은 화합물이 생기는데 구조상(2H, 1T, T')에 따라 MoS_2 -2H, WSe_2 -2H 등은 반도체성을 나타내고 WTe_2 -T'은 반금속(semimetal) 성질을 가지며, VS_2 -1T 등은 금속성을 띠게 되는데, 최근에는 이들 TMD 간의 적층 접합에 대한 밴드 정렬을 예측할 수 있는 흥미로운 계산 결과가 제시되었다.^[26]

단층 $MoTe_2$ 와 WTe_2 는 아주 작은 에너지 차이로 반도체인 H상과 반금속인 T'상으로 구별된다. 이와 같은 TMD는 상전이에 의해 반도체 특성과 금속 특성의 변화를 보여주므로 이런 상전이에 관한 연구는 전자소자의 응용에 있어 중요한 역할을 하게 된다. 최근 연구에서는 단층 $MoTe_2$ 와 단층 $W_xMo_{1-x}Te_2$ 에서 전하를 매개로 한 상전이가 일어날 수 있다는 것을 보였다.^[27] $W_xMo_{1-x}Te_2$ 의 형성에너지(formation energy) 그래프에서 H상과 T'상이 같은 안정성을 갖는 점이 존재하는데(그림 7 참조), 이 점을 기준으로 일어나는 상전이를 통하면 CVD나 MBE 방법을 이용해 $W_xMo_{1-x}Te_2$ 의 원하는 상(H 또는 T')을 합성할 수 있을 것으로 예상된다. 또한 전하 매개방법을 통해 H상보다 더 안정된 T'상을 만들 수 있고, 단층 $W_xMo_{1-x}Te_2$ 의 H상에서 T'상로의 상전이를 이끌어낼 수 있다는 것을 규명하였다. 이러한 금속-절연체 상전이는 2차원 나노전자소자 분야에서 응용될 수 있을 것이다.

흑린(Black phosphorus)

인에는 각각 성질이 다른 여러 가지 동소체가 존재한다. 가

Fig. 8. (left panel) Lattice structure of monolayer black phosphorus (phosphorene) and (right panel) its first-principles band structure. Reprinted with permission from [Ref. 30]. Copyright (2016) by the American Physical Society.

장 많이 존재하는 동소체는 백린(white phosphorus)과 적린(red phosphorus)이다. 흑린은 백린을 약 12,000 기압 이상의 고압에서 가열하여 얻을 수 있으며 흑연과 비슷한 성질을 지닌다. 이 흑린의 경우도 그래핀과 마찬가지로 박리법으로 몇 겹의 원자층을 떼어내어 FET를 구현하면서 주목받기 시작했다.^[10] 이렇게 됨으로써 흑린의 한 겹인 포스포린(phosphorene)이 2차원 물질의 범주에 들게 되었다.^[28] 그래핀과 비슷한 육각 벌집 형태의 원자 배열을 갖고 있지만, 평면상에서 강하게 결합되어 변형이 힘든 그래핀과 다르게 규칙적으로 주름져있어 물성 제어가 쉽다는 장점이 있기 때문에 반도체 소자로 활용하기 용이하다고 생각된다. 벌크 흑린은 0.3 eV의 밴드갭을 가지며, 원자 층 수가 줄어들어 따라 밴드갭 크기가 커져 한 겹인 포스포린의 밴드갭은 0.8~1.5 eV이 되는 것을 보였다.^[29,30] 그림 8은 포스포린의 원자구조와 제일원리계산으로 얻어지는 전자구조를 보여주는데 이 경우에는 밴드갭이 0.7 eV이다. 한편 김근수 교수 그룹이 최근에 포스포린 표면에 칼륨원자를 흡착시키고 수직 방향으로 전기장을 만들어 밴드갭을 폭넓게 변환하는 방법을 찾아 전류 흐름을 제어하는 데 성공하였다.^[31] 이런 일련의 연구를 통해 단층 흑린, 즉 포스포린에

REFERENCES

- [26] C. Zhang, C. Gong, Y. Nie, K.-A. Min, C. Liang, Y. J. Oh, H. Zhang, W. Wang, S. Hong, L. Colombo, R. M. Wallace and K. Cho, submitted (2016).
- [27] C. Zhang, S. KC, Y. Nie, C. Liang, W. G. Vandenberghe, R. C. Longo, Y. Zheng, F. Kong, S. Hong, R. M. Wallace and K. Cho, ACS Nano **10**, 7370 (2016).
- [28] H. O. H. Churchill and P. Jarillo-Herrero, Nature Nanotechnology **9**, 330 (2014).
- [29] J. Qiao, X. Kong, Z.-X. Hu, F. Yang and Wei Ji, Nature Communications **5**, 4475 (2014).
- [30] A. S. Rodin, A. Carvalho and A. H. Castro Neto, Physical Review Letters **112**, 176801 (2014).
- [31] J. Kim, S. S. Baik, S. H. Ryu, Y. Sohn, S. Park, B.-G. Park, J. Denlinger, Y. Yi, H. J. Choi and K. S. Kim, Science **349**, 723 (2015).

대한 응용 가능성이 크게 열렸다고 할 수 있다. 이 흑린에 대해서는 김근수 교수의 '2차원 반도체와 흑린의 연구 동향'에서 매우 자세히 다루어지므로 이 절에서는 더 이상 기술하지 않기로 한다.

나오는 글

본 총괄 원고에서는 '그래핀을 넘어' 그래핀의 약점을 보완할 수 있는 새로운 2차원 물질인 h-BN, TMD, 흑린 등의 좋은 물성과 이를 이용하기 위한 연구에 대해 알아보았다. 특히 뒤에 이어지는 원고들과 되도록 겹치지 않는 범위에서 h-BN과 TMD에 대한 내용을 중심으로 총괄 원고를 집필하였다. h-BN 부분에서는 구멍 결함 생성메커니즘에 대한 설명과 함께 그래핀과 h-BN의 이종구조를 이용한 소자에 대해 언급하였다. TMD 부분에서는 웨이퍼 크기의 대면적 TMD 성장과 '계곡 홀 현상'을 통한 광전소자 응용, 그리고 세상에서 가장 얇은 반도체 p-n 접합 구현을 통한 소자 응용 등을 다루었다. 그리고 TMD와 금속과의 계면에서 보이는 FLP를 줄이는 방법을 제시하고, 그래핀과 TMD의 이종구조를 이용한 '이온배리스터' 등을 소개하였다. 흑린 부분에서는 간단한 전자구조 위주로 소개하였다.

우리는 그래핀이 발견되었을 때 그 뛰어난 양자물성을 보고 소자 면에서 실리콘 소자를 보완, 대체할 수 있는 새로운 형식의 그래핀 소자가 나오지 않을까 하는 기대로 연구에 매진하였고, 밴드갭이 없다는 단점이 있지만 이를 극복하기 위한 노

력이 여전히 진행되고 있다. 본 특집의 마지막 원고인 황찬용 박사의 '그래핀 2.0'에서 그 극복 가능성을 짚어볼 수 있다. 한편으로 그래핀 연구와 함께 새로운 2차원 물질을 찾는 연구가 활발하게 진행 중이며 이들 2차원 물질 중에 TMD에 대한 관심이 매우 높아 본 특집에서도 3개의 원고를 할애하였다. 이 TMD 물질은 자체적으로 적당한 크기의 밴드갭을 가지고 있어 FET 소자 등에 잘 이용될 수 있으며, 포스포린도 밴드갭이 적당하기 때문에 소자 응용 가능성이 주목받고 있다. h-BN은 절연기판이나 방열판 등으로의 응용 면에서 매우 유용한 기판으로 주목받아 왔으며 특히 그래핀과의 적층형 이종구조가 소자 응용 면에서 관심을 끌고 있다.

그래핀 연구와 이를 넘어서고자 하는 'beyond graphene'을 위한 다양한 연구와 관심은 3년 전에 한 김필립 교수의 강연 동영상^[32]에서 잘 확인할 수 있다. 요새 첨단물질과 소자 분야를 연구하는 연구자들은 매우 행복하다고 할 수 있다. 앞서 '들어가는 글'에서 언급했듯이 2차원 물질의 종류가 매우 다양하므로 연구할 물질의 수와 연구주제가 아주 많기 때문이다. 끝으로, 그래핀을 포함해 'beyond graphene' 물질을 통한 연구가 좀 더 풍요롭고 행복한 세상이 될 수 있는 밑거름이 되었으면 하는 바람을 가져본다.

REFERENCES

- [32] Graphene: Tomorrow's Electronics, Philip Kim [<https://vimeo.com/74490626>]