전이금속 칼코겐화합물의 구조 상전이

DOI: 10.3938/PhiT.25.037

양 희 준

Phase Engineering of Transition-Metal Dichalcogenides

HeeJun YANG

Beyond graphene, two-dimensional (2D) layered transition-metal dichalcogenides (TMDs) are attracting extensive interest as a platform for novel 2D physics and applications. A unique feature of TMDs is the presence of polymorphism. Unlike graphene, a single TMD can have multiple structures such as hexagonal and tetragonal structures; these structures determine the electronic and the quantum states of the TMDs, and those states range from semiconducting and metallic to 2D topological insulating and Weyl semimetallic states. Traditionally, different structural phases of TMDs have been synthesized individually but now various experimental methods for switching the structural phases are emerging with the aim of using a specific target structure and electronic quantum state. In this report, we will survey the efforts for realizing such phase transitions. In particular, the hexagonal and the distorted-octahedral structures of MoTe_2 will be reviewed from the perspective of a new conceptual 2D device.

들어가는 글

전이금속 칼코겐화합물(transition metal dichalcogenides)이란 주기율표에서 볼 수 있는 여러 전이금속과 16족 칼코겐 원

저자약력

양희준 교수는 서울대 물리학과에서 응집물리학 실험 전공으로 2010년 박사학위를 받은 후, 현재 성균관대학교 에너지과학과 교수로 재직 중이다. 2차원 물성에 기반한 소자 응용 연구를 주로 진행하고 있다. (h.yang@skku.edu)

소 중 산소를 제외한 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te)의 화합물을 의미한다(그림 1에서 볼 수 있는 MX_2 형태의 화합물, M: 전이금속, X: 칼코겐 원소). 2004년 이후 가속된 2차원계 물리현상 연구는 최근 그래핀을 넘어, 층상 구조를 갖는 전이금속 칼코겐화합물로 확장되고 있다.^[1] 흑연이 복수의 그래핀 층 사이의 반데르발스 상호 작용으로 3차원 구조를 이루는 것처럼, 전이금속 칼코겐화합물 역시 2차원 단일 층 연구와 반데르발스 상호 작용을 통해 층을 이루고 있는 구조가 가능하며, 층의 개수에 따라 다양한 물성이 발현된다는 것이 밝혀졌다. 단층 그래핀과 복수 층 그래핀에서 질량이 없는 디랙 페르미온(massless Dirac fermion), 질량이 존재하는 디랙 페르미온(massive Dirac fermion)이 각각 발현되는 것과 마찬가지로, 전이금속 칼코겐화합물도 층수가 물성에 주요한 영향을 준다. 대표적인 예로, 단일 층, 두 층의 이황화몰리브데늄(MoS_2)에서 다르게 발현되는 직접띠간격(direct band gap), 간접띠간격(indirect band gap) 성질과^[2] 최근 보고된 100%에 가까운 이황화몰리브데늄 광발광 효율^[3]은 광전자공학의 새로운 가능성을 열 것으로 평가되고 있다.

단일 구조상을 갖는 대표적인 2차원 물질인 그래핀과는 달리, 전이금속 칼코겐화합물은 ‘동질이상(polymorphism)’이라는 복수의 구조상이 존재한다.^[1] 앞서 소개한 층 수에 의존하는 물성 이외에도, 전이금속 칼코겐화합물은 복수의 구조상에 따라, 도체, 반도체, 절연체 등의 물성이 결정되며,^[4,5] 반도체 내의 밴드갭, 격자 대칭에 따른 양자 상태 등의 제어가 가능하게 된다.^[6,7] 이러한 다양한 구조상은 합성 단계에서 제어할 수 있

REFERENCES

- [1] M. Chhowalla *et al.*, Nature Chemistry 5, 263 (2013).
- [2] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan and T. F. Heinz, Phys. Rev. Lett. 105, 136805 (2010).
- [3] M. Amani, Science 350, 1065 (2015).
- [4] D. H. Keum *et al.*, Nature Physics 11, 482 (2015).
- [5] S. Cho *et al.*, Science 349, 625 (2015).
- [6] X. Qian, J. Liu, L. Fu, J. Li *et al.*, Science 346, 1344 (2014).
- [7] Y. J. Zhang, T. Oka, R. Suzuki, J. T. Ye and Y. Iwasa, Science 344, 725 (2015).

Fig. 1. Atoms in the periodic table to form transition metal dichalcogenides (upper panel). Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd:[Nature Chemistry](5, 263), copyright (2013). Hexagonal and octahedral structures are described schematically as two representative polymorphs in transition metal dichalcogenides (lower panel). Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd:[Nature Nanotechnology](7, 699), copyright (2012).

고,^[8] 합성 이후 상전이 프로세스를 통해 물성을 제어할 수 있는 방법도 활발히 연구되고 있다.^[5]

이런 구조상 제어는 물분해 촉매 반응 제어 등 응용 분야^[9] 뿐만 아니라, 새로운 저차원 양자 물리현상을 연구하는 플랫폼을 제공해주기도 한다. 얇은 원자층 두께의 이황화몰리브데늄(MoS₂)의 경우 상온에서 반도체 물성을 보임에도 불구하고 특이한 저온 초전도 특성을 보이며,^[10] 2차원 위상절연체,^[6] 베일 반금속(Weyl semimetal)^[11] 등의 물성이 특정 구조상(주로 뒤틀린 팔면체 구조)에서만 발현되는 등 새로운 물리학 연구가 시작되고 있다. 본 글에서는 다양한 물리적 현상을 포함한 상전이 과정과 실험적으로 구현하는 여러 노력들을 살펴보고, 이렇게 구현된 상전이가 실제 응용 단계에서 어떻게 활용될 수 있는지 논의할 것이다.

6족 전이금속 칼코겐화합물의 구조 상전이

이황화몰리브데늄(MoS₂)으로 대표되는 6족 전이금속 칼코겐화합물은 주기율표에 나타난 두 종류의 6족 전이금속, 몰리브데늄(Mo), 텅스텐(W)과 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te)의 조합으로 만들어진 6개의 화합물을 말한다. 전이금속 칼코겐화합물

분야에서 가장 활발하게 연구된 물질은 6족 전이금속 칼코겐화합물인 이황화몰리브데늄으로 상온, 상압에서 가장 안정적인 상으로 육방형(2H) 구조상으로 주로 존재하며 약 2eV의 밴드갭을 가진 반도체 물질이다. MoS₂는 20세기 이후 정유 산업에서 탈황공정 등을 통해 대량 합성이 가능한 물질로 촉매 분야 등에서 많은 응용 가능성을 보였으며, 최근 집중적으로 연구된 그래핀 소자 분야에서 그래핀 밴드갭의 부재로 인한 문제를 해결할 수 있는 대안으로 많은 관심을 받아왔다. 이 MoS₂와 다른 조합들인 MoSe₂, MoTe₂, WS₂, WSe₂, WTe₂ 등 여섯 개의 6족 전이금속 칼코겐화합물들은 육방형 구조상에서 반도체 성질을 공통적으로 지니며 밴드갭 역시 0.9 eV에서 2.0 eV까지 다양한 양상을 보여, 전자공학, 광전자 공학 분야에 많은 연구가 진행되고 있다.

6족 전이금속 칼코겐화합물은 위와 같은 대표적인 육방형(hexagonal) 구조 이외에도 40여 가지의 다양한 구조를 갖는 것으로 보고되었지만, 중요한 구조로 팔면체 구조(octahedral structure)를 들 수 있다. 육방형 구조와 비교해 준안정성(metastable state)을 갖는 것으로 알려진 팔면체 구조의 경우 6족 전이금속 칼코겐화합물에서는 반금속 성질(semimetallic property)을 보이고, 파인스 타입의 격자 뒤틀림(Peierls-like lattice distortion)을 통해 '뒤틀린 팔면체 구조(distorted octahedral structure)'가 발현될 수 있는 점은 물리적으로 중요한 사실이다. 2014년 MIT 그룹에서는 뒤틀린 팔면체 구조를 갖는 6족 전이금속 칼코겐화합물은 모두 양자 스핀홀 효과(quantum spin Hall effect) 또는 2차원 위상절연체를 보일 수 있다는 것을 이론적으로 규명하였고^[6] 새로운 양자 상태인 베일 반금속 상태(Weyl semimetallic state) 역시 기대되고 있다.^[11] 하지만 가장 많이 연구된 이황화몰리브데늄에서도 뒤틀린 팔면체 구조는 시료 전체가 아닌 국소적으로밖에 존재하지 않아 소자 수준에서 이를 확인하는 것이 쉽지 않았고, 위상절연체 연구에 필수적인 충분한 크기의 밴드갭이 확보되지 않아 실험적으로 많은 보고가 되지 못했다.

국소적인 팔면체 또는 뒤틀린 팔면체 구조는 육방형 구조와는 달리 반금속 성질을 지니며 저항이 낮아 촉매 연구에도 활발히 적용되었다. 대표적으로 전 세계적인 수소 에너지 연구에서 수소 생산(hydrogen evolution reaction)을 위한 전기화학 촉매 개발은 중요한 연구주제이다. 값비싼 백금류 촉매를 대체하기 위해, 이미 반도체 MoS₂의 활발한 전기화학 촉매 역할이

REFERENCES

- [8] J. C. Park *et al.*, ACS Nano **9**, 6548 (2015).
- [9] D. Voiry *et al.*, Nano Lett. **13**, 6222 (2013).
- [10] J. M. Lu *et al.*, Science **350**, 1353 (2015).
- [11] Y. Qi *et al.*, Nature Comm. **7**, 11038 (2015).

Fig. 2. TEM observation of various boundary formation between different phases. Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature Nanotechnology] (9, 391), copyright (2014).

보고되어 물분해 수소 생산을 위한 기초 연구가 상당부분 진행되었으며, 앞서 언급한 팔면체 구조에서 나오는 반금속 성질은 전이금속 특유의 높은 반응성과 층상 구조, 높은 전기전도도를 통해 물분해 수소 생산 성능을 크게 향상시킬 것으로 기대되고 있다.^[9]

이렇듯 많은 분야에서 다양한 기초, 응용 연구를 위한 6족 전이금속 칼코겐화합물의 구조 상전이 연구(주로 육방형 구조 ↔ 팔면체 구조)가 진행되고 있고, 실험적 구현을 위해, 고전적인 상전이 실험을 뛰어넘는 다양한 실험 방법론이 보고되고 있다. 이를 크게 1) 화학적 리튬 삽입, 2) 투과전자현미경을 통한 직접적 전자 삽입, 3) 플라즈몬을 활용한 뜨거운 전자 삽입, 4) 레이저를 활용한 국소적 가열 방법, 5) 압력을 이용한 상전이 등으로 나누어 살펴볼 수 있다.

1) 화학적 리튬 삽입을 통한 구조 상전이

원자층 두께의 얇은 MoS_2 를 제작하기 위한 노력 중 하나로, 벌크 MoS_2 를 Li 원자의 층간 삽입을 통한 화학적 박리법이 많은 관심을 받았다. 이런 화학적 박리법을 연구하던 중, 반도체 성질을 지닌 육방형 MoS_2 가 박리를 통해 반도체 성질을 잃어버린다는 실험결과가 발표되며 이와 관련한 구조 상전이 연구가 시작되었다. 이후 밝혀진 연구에 따르면 화학적 박리법은 팔면체 구조 MoS_2 , 즉 반금속 성질을 보이는 구조상을 유도한다는 것이 밝혀졌으며, 이는 육방형 MoS_2 에 전자를 주입하는 Li 원자의 영향 때문으로 규명되었다. MoS_2 의 경우 팔면체 구조는 준안정(metastable)하여 300도 근방으로 가열할 경우 다시 육방형 구조로 되돌아오는 것으로 보고되었고, 화학적 박리법의 특성상 균일한 대면적 상전이는 어려우며 불균일한 시료로 할 수 있는 연구(촉매 등)에 유망한 방법으로 고려되고 있

Fig. 3. Schematic picture for MoS_2 phase transition by laser. Gold nano particles deposited on hexagonal MoS_2 produce electron doping under light irradiation, which induces phase transition from hexagonal to octahedral phase in MoS_2 . Reprinted with permission from (Advance Materials, 26, 6467). Copyright (2014) Wiley-VCH.

다.^[1,12]

스카치테이프를 활용한 기계적 박리법으로 얇은 두께의 전이금속 칼코겐화합물을 얻는 방법은 그래핀 이래로 계속 중요한 역할을 담당하고 있다.^[4,5] 기계적 박리법은 주로 물리학적 연구, 즉 전이금속 칼코겐화합물의 근본적인 물성을 탐구하는 데 사용되며, 많은 공학적 응용에 필요한 대면적 얇은 시료 준비는 앞으로 중요한 과제로 남아있다. 화학적 박리법은 이러한 전망을 가지고 많은 연구가 있었으나, 박리뿐 아니라 구조 상전이를 야기하는 것으로 밝혀져 이를 극복하려는 노력도 계속되고 있다.

2) 투과전자현미경을 통한 직접적 전자 삽입

알칼리 금속인 리튬원자 삽입에 의한 구조 상전이는 직접 전자 삽입 방법으로 원하는 구조상(주로 팔면체 구조상) 디자인이 가능할 수 있다는 아이디어를 제공했다. 투과전자현미경(transmission electron microscope)의 경우 원자 이미지를 직접 얻으며 실시간으로 전자 주입량, 속도를 제어할 수 있어 정확한 구조 상전이 연구에 적합한 실험 방법으로 여겨질 수 있다. 일본 AIST의 Suenaga 박사 연구팀은 레늄(Re) 원자 도핑 및 전자빔 주사 제어를 통해 MoS_2 의 반도체-도체 상전이를 원자 수준에서 직접 유도,

REFERENCES

- [12] Q. H. Wang *et al.*, Nature Nanotechnology, 7, 699 (2012).

Fig. 4. Local phase transition from octahedral to hexagonal MoS₂ by laser irradiation. Reprinted with permission from (Nano Letters, 15, 5081). Copyright (2015) American Chemical Society.

관찰한 결과를 발표하여 재료공학적 연구의 기틀을 마련하였다.^[13] TEM 장비 특성상 국소적 변화밖에 만들지 못해 거시적 실험 방법인 소자 측정 등을 도입하는데 어려움이 있지만, 우리가 예상하지 않은 많은 구조상 사이 격자 경계 구조, 온도 의존성 등을 규명하며 많은 후속 연구에 큰 영향을 주었다.

3) 플라즈몬을 활용한 뜨거운 전자 삽입

리튬 원자나 투과전자현미경을 활용한 전자 주입은 격자 균일도 및 장비 제약으로 어려움이 많아 광학적으로 이를 극복하려는 노력이 많이 있어왔다. 이를 극복하기 위해 중국 북경대 연구팀과 미국 라이스대학 연구팀은 공동으로 광학적인 방법으로 나노미터 크기 금(Au) 입자에 플라즈몬을 여기시켜 이를 통해 전자를 주입하여 상전이를 유도할 수 있다는 연구 결과를 발표하였다.^[14] 금은 가시광선 영역의 플라즈몬이 안테나 역할을 하며 기관 물질에 전자를 도핑할 수 있는 기존 연구^[15]를 바탕으로 플라즈몬 형성 및 전자 도핑에 의한 상전이까지 구현한 것이다. 하지만 이런 광학적인 방법은 금 입자를 전면적에 증착할 수 없는 한계 및 불순물에 의한 전이금속 칼코겐화합물의 물성 변화로 제한적인 응용에 활용될 수 있다.

4) 레이저를 활용한 국소적 가열 방법

준안정성을 보이는 반금속 (뒤틀린) 팔면체 구조 6족 전이금속 칼코겐화합물은 300도 근방의 가열을 통해 다시 육방형 구조로 되돌아갈 수 있다. 이는 국소적 가열을 통해 원하는 영역의 구조상 디자인이 가능할 것이라는 아이디어를 제공하여 미국 컬럼비아대학교 연구팀에서는 레이저 조사를 통한 구조상 패터닝을 구현하였다.^[16] 특히 레이저 에너지, 시간 조절 등을 통해 상전이에 필수적인 활성화 에너지를 유도할 수 있었고, 펄스 레이저를 통해 다른 외부 영향을 배제한 상전이 중간 구조 경로 연구가 가능하였다.

5) 압력을 이용한 상전이

고전적인 상전이는 주로 온도에 의해 발현된다. 6족 전이금속 칼코겐화합물 역시 특정 온도에서 안정적인 구조상이 존재

Fig. 5. Fermi surface of octahedral MoTe₂ by first-principles calculations. Fermi surface nesting-driven lattice instability is described by red arrows. Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature Physics](11, 482), copyright (2015).

하며, MoTe₂의 경우는 600도 이상의 높은 온도에서 반금속 상태인 팔면체 구조가 안정적이라고 알려져 있다. 성균관대학교 연구팀에서는 샘플을 늘이거나 압력을 가하는 방법으로 이러한 상전이 임계 온도를 바꿀 수 있다는 것을 규명하였다.^[17] 임계 온도를 상온까지 낮추며, 특정 온도(상온)에서 변형 또는 압력으로 반도체-반금속 성질이 바뀌는 첫 보고라고 할 수 있다. 일반적인 구조상 전이는 주로 라만 분광법을 통해 확인되는데, 국소적 전자구조 변화를 명확히 규명하기 위해 도체 락을 활용한 원자탐침현미경(AFM)의 전류 측정 실험을 통해 반도체-반금속 사이의 전자구조 상전이를 명확하게 관측할 수 있었다.^[17]

다이텔루몰리브데늄(MoTe₂)의 동질이상(polymorphism)

MoTe₂, WTe₂ 등 텔루륨을 포함한 6족 전이금속 칼코겐화합물은 다른 4종류의 화합물과 비교하여 독특한 동질이상 성질을 보인다. 이론적 연구에 따르면, MoTe₂의 경우 뒤틀린 팔면체 구조의 안정성이 육방형 구조 안정성과 비슷한 것으로, WTe₂의 경우에는 뒤틀린 팔면체 구조가 육방형 구조보다 상당히 더 안정적인 것으로 보고되어 있다. 이런 성질에 기반하여 본 연구실에서는 MoTe₂ 뒤틀린 팔면체 구조의 단결정을 합성하는데 성공하였다.^[4] 하지만 뒤틀리지 않은 팔면체 구조의 MoTe₂ 합성은 성공하지 못했는데 이는 팔면체 구조 MoTe₂의 페르미면 겹싸기(Fermi surface nesting) 현상으로 설명될 수

REFERENCES

- [13] Y.-C. Lin, D. O. Dumcenco, Y.-S. Huang and K. Suenaga, Nature Nanotech. **9**, 391 (2014).
- [14] Y. Kang *et al.*, Advanced Materials **26**, 6467 (2014).
- [15] Z. Feng *et al.*, ACS Nano **7**, 2388 (2013).
- [16] Y. Guo *et al.*, Nano Letters **15**, 5081 (2015).
- [17] S. Song *et al.*, Nano Letters **16**, 188 (2015).

Fig. 6. Local phase patterning by laser. By creating local semimetallic regions under electrodes, contact resistances could be lowered, resulting in higher field effect mobility.^[5]

있었다(그림 5). 팔면체 구조의 MoTe_2 의 페르미면(Fermi surface)에서 전자(빨강)와 정공(파랑)의 분포에서 파이얼스 타입의 불안전성이 관측되었고, 이는 격자의 뒤틀림을 통해 에너지를 안정적으로 가져가는 현상을 유도했다.^[4] WTe_2 의 경우 육방형 구조가 에너지적으로 안정적이지 않은 계산결과가 알려져 있고 실제 WTe_2 육방형 구조가 합성됐다는 보고는 없다. 팔면체 구조 WTe_2 는 전자와 정공의 밀도가 거의 같은 반금속 성질을 지니며, 이러한 같은 개수의 전자, 정공이 홀 전압을 상쇄시킬 수 있어 매우 큰 자기 저항을 유도한다는 결과가 보고되었다.^[18] 자성 응용에 획기적 변화를 가져올 이러한 결과는 최근 새로운 양자상(초전도, 2차원 위상 절연체 및 베일 반금속 상태)와 더불어 새로운 물리학 분야를 열 수 있을 것으로 전망된다.

레이저 조사 구조 상전이를 활용한 다이텔루리움몰리브덴(MoTe_2)의 균질접합 소자 제작

현재 실리콘 반도체 소자에서 접촉 저항은 실제 소자 저항의 2/3 가량을 차지한다. 이러한 접촉저항에서 발생하는 에너지 낭비(주로 발열 형태)를 줄이려는 많은 연구가 있어 왔고, 2차원 소재 그래핀 소자에서 2차원 반도체 전이금속 칼코겐화합물 소자 연구에도 계속 되고 있다. 본 연구그룹에서는 반금속 구조의 MoTe_2 가 육방형 구조만큼 안정적이라는 점을 활용

하여 새로운 개념의 반도체 소자를 제작할 수 있었다.^[5] 일반적으로 반도체 소자에서 피할 수 없는 접촉 저항 문제를 획기적으로 해결할 수 있는 방법으로 “금속(Cr/Au)-반금속(팔면체 MoTe_2)-반도체(육방형 MoTe_2)-반금속(팔면체 MoTe_2)-금속(Cr/Au)” 수평 구조를 갖는 소자를 고안하였다(그림 6). 육방형 MoTe_2 는 반도체 채널 역할을 하며, 같은 물질(동질이상)인 반금속 팔면체 구조의 MoTe_2 는 금속 전극과 반도체 채널을 잇는 구조이다. 이 연구는 한 물질 내에서 반도체-금속 접합을 만들어 전기적 성질을 처음으로 관측한 것으로 균질 접합 소자라는 새로운 분야를 열었다고 할 수 있다.

본 그룹의 연구에서는 새로운 구조의 좋은 성능을 보이는 소자로서 의미 이외에도, 레이저 조사를 통한 구조 상전이에 대한 명확한 이해를 돕는 투과전자현미경 결과를 통해 6족 전이금속 칼코겐화합물이 광학적인 방법으로 어떻게 구조상을 패터닝할 수 있는지 규명하였다. 레이저 조사는 450도 근방의 국소적 온도를 야기하며, 이는 텔레륨(칼코겐)이 승화되어 텔레륨 공핍을 유도하게 된다. 제1원리 계산을 통해 이러한 텔레륨 공핍은 뒤틀린 팔면체 구조가 육방형 구조보다 더 안정적이 되도록 하고 이는 전자 도핑이나 외부 환경에 큰 영향을 받지 않는다는 것을 밝힐 수 있었다. 이외에도 X선 광전자분광학(X-ray photoemission spectroscopy) 등을 통해 구조 상전이가 표면 전자의 결합에너지에 어떤 영향을 주는지도 규명할 수 있었다.

맺음말

그래핀과 다른 동질이상 특성은 전이금속 칼코겐화합물의 연구를 물리적, 공학적으로 풍부하게 만들었다. 더 복잡한 구조에서 나타날 수 있는 이해할 수 없는 물성 등, 그래핀 연구와 비교하여 다른 연구 방법론이 필요하고, 재료공학적인 연구 방법론이 전이금속 칼코겐화합물 상전이 연구의 중요한 역할을 할 것으로 기대된다. 또한 상전이 자체에 대한 물리학적 관심 이외에도, 상전이를 통한 물성의 디자인, 새로운 물리현상 발견은 그래핀 이후 향후 2D 연구에 중요한 주제가 될 것으로 예상된다. 계산, 합성, 전하 수송 및 원자 수준 마이크로스코피 등의 융합 연구와 2차원 계에 대한 계속적 관심이 필요한 때이다.

REFERENCES

- [18] M. N. Ali *et al.*, Nature 514, 205 (2014).