2차원 반도체와 첨단 과학기술

DOI: 10.3938/PhiT.25.038

조 경 재

Two-Dimensional Semiconductors and Frontier Science and Technology

Kyeongjae CHO

Bulk semiconducting materials (such as Si and GaAs) form the basis of the current semiconductor-device industry, and the device feature size has been scaled down to the nm scale over several decades. Recently, two-dimensional (2D) semiconductors have been extensively investigated as promising future electronic device materials that may replace bulk semiconductors for nm-scale device applications. In this overview article, we will examine the background of the emergence of 2D materials and their material properties related to potential device applications from the perspective of atomic-scale modeling based on density functional theory (DFT) and kinetic Monte Carlo (KMC) simulations. The reported recent modeling works are expected to provide a fundamental understanding of and guidance on the rapidly-evolving 2D-materials research topics.

2차원 재료인 그래핀이 2004년에 발견되어 나노 소재 연구의 방향을 크게 바꾸어 놓았고, 2010년에는 이 발견에 노벨물리학상이 수여되었다. 우리가 주변에서 흔히 보는 석탄과 연필심으로 쓰이는 흑연이 층상 구조로 되어 있다는 사실은 오래 전부터 잘 알려져 있었다. 그러면 왜 2004년 이전에는 종이를 찢아 놓은 듯한 층상

구조의 한 층을 종이 한 장 떼어 내듯이 스키티테이프로 떼어낼 생각을 아무도 하지 못했을까? 지금은 전 세계의 많은 연구실에서 수많은 학생들이 그래핀과 다른 유사한 층상 구조 소재로부터 쉽게 단층을 떼어 내고 있는 사실을 보면 답이 더욱 궁금해지는 질문이다.

그 대답에 대한 단서는 그래핀 발견이 과학계, 특히 고체물리 중심의 물리학계에서 충격으로 받아들였다는 점에서 찾을 수 있다. 그래핀은 2차원 평면에서는 6방 격자 구조를 가지는 탄소 단위자층으로 구성된 2차원 결정 구조를 가지고 있어서, '2차원 결정 구조는 존재할 수 없다'는 권위 있는 고체물리 이론과 정면으로 상충한다. 2차원 결정 구조가 존재할 수 없다는 믿음은 주류 과학에 종사하는 대부분의 연구자들에게 그래핀을 한 층 떼어내는 생각조차도 하지 못하게 하였고, 그러한 믿음이 깨어졌을 때에 많은 과학자들은 충격을 받았다. 그래핀을 발견한 연구팀의 지도교수인 Geim 교수가 정통연구보다는 개구리를 자기장으로 띄우는 것 같은 엉뚱한 생각을 많이 했다는 사실도 발견의 배경을 이해하는 데에 도움을 주었다.

그 전까지는 존재할 수 없다고 굳게 믿고 있었던 새로운 2차원 재료가 현실로 나타났으니 전 세계 과학기술 연구에 종사하는 많은 연구원들이 새로운 재료의 다양한 물성을 실험과 이론으로 연구하고 응용 기술 개발에 관심을 집중하는 것은 당연한 일이었다. 그래핀을 이용한 전자소자 개발에도 많은 연구가 진행되었지만, 그래핀의 전자구조가 금속성(엄밀하게는 반금속성)을 가지고 있어서 실리콘과 같이 반도체 전자구조가 필요한 소자 응용에 어려움이 있었다. 그래핀의 전자구조를 반도체로 바꾸려는 다양한 연구가 진행되었고, 그래핀 나노리본, 그래핀 산화물, 그래핀 수소 화합물, 그래핀 불소 화합물 등이 반도체 특성을 보이는 것이 확인되었다. 그러나 이러한 그래핀 기반 소재의 물질들이 상당한 불규칙성을 보여서 전자소자에 응용하기에는 상당한 한계가 있어서 투명 전극과 같이 제한된 응용 분야에서만 유망하다는 결론에 이르게 되었다. 이런 맥락에서 이미 2차원 물질을 연구하고 있던 많은 연구자들이 2차원 반도체로 연구의 관심 방향을 돌리면서 반도체 특성을 갖는 층상 구조 재료가 그래핀을 대체할 미래 소자 재료로 주목을 받게 되었다. 흑연이 광물질의 하나인 것처럼 몰리브데나이트(MoS₂)도 광물

저자약력

조경재 교수는 서울대학교 물리학과에서 학사(1986), 석사(1988) 학위를 받았고, MIT에서 물리학 박사(1994) 학위를 받았다. MIT와 Harvard 대학교에서 연구원을 하였고, Stanford 대학교에서 조교수를 역임(1997-2006)하고, 현재 텍사스주립대학교(UT Dallas)에서 재료공학과 교수로 재직 중이다. 전자구조 계산을 기반으로 재료설계 연구를 수행하고 있으며, 전자 재료 및 촉매와 배터리 재료 설계 연구에 대한 230편 이상의 학술지 논문을 발표하였다.

질이고 전자구조가 반도체로서 밴드갭(band gap)이 1.2 eV로 알려져 있었다. MoS₂는 이미 다양한 응용 분야에서 연구되었고 상용화도 되어 있어서, 2차원 반도체 연구가 시작되는 물질로 집중적인 연구의 대상이 되었다. Mo 원자가 전이금속(transition metal)이고, S 원자가 chalcogen 계열(S, Se, Te)이어서, 2차원 반도체의 연구가 다양한 전이금속(M)과 chalcogen(X)의 화합물인 MX₂ 층상 구조로 연구 대상이 급속히 확대되고 있다. 이러한 MX₂ 층상 구조 화합물들 전체를 통칭해서 TMD(transition metal dichalcogenide)라고 기술하고 있다. 3차원 고체로서의 TMD 연구는 이미 1960년대부터 많이 진행되어 왔었고, 반도체 특성을 이용한 태양 전지와 광촉매 응용 연구도 진행되어 왔었다. 그러나 TMD를 단층이나 몇 개의 층으로 떼어낸 2차원 재료 연구는 최근 몇 년 동안 활발히 진행되기 시작하였다.

지금까지 진행된 연구 결과들에 의하면, 2차원 반도체는 실리콘과 같은 3차원 반도체 재료에 비해서 매우 특이한 물성을 보인다. MoS₂의 예를 살펴보면, 3차원 고체의 밴드갭 1.2 eV에서 2차원 고체로 몇 개의 층으로 줄어들면서 밴드갭이 증가해서 단층이 되면 2.8 eV까지 커지는 것으로 이론적으로 예측되었고, 실험 결과들도 이러한 예측과 대체적으로 일치하게 나온다. 단층 MoS₂의 경우에는 전자소자에서 측정된 밴드갭이 1.8 eV이어서, 3차원 고체보다는 크지만 이론 예측이나 STS(scanning tunneling spectroscopy) 같은 다른 실험 측정치(2.3 - 2.8 eV)보다 작게 나온다. 이러한 TMD 물질의 다양성, 층상 구조의 복잡성, 전이금속이 갖는 전자구조의 특이성이 결합되어서 TMD 기반 2차원 반도체 연구는 현재 다양하게 전개되고 있다. 지금부터는 필자가 진행하고 있는 TMD 이론 연구 주제를 몇 가지 선택해서 간략하게 소개한다.

TMD 단층의 전자구조

이미 소개한 MoS₂ 단층의 경우 밴드갭이 이론 계산의 정확도에 따라서 1.8 eV(DFT 결과) 또는 2.8 eV(GW 결과)로 나온다. 참고로 DFT(density functional theory) 계산은 통상적으로 밴드갭을 실험값의 2/3 정도로 예측하고, 보다 정확한 GW 방법론은 밴드갭을 정량적으로 잘 예측한다. 그렇지만 전자소자 실험의 밴드갭과 PL(photoluminescence) 실험의 광학적 밴드갭이 모두 1.8 eV로 측정되어, TMD의 경우에는 DFT 밴드갭이 실험값과 정량적으로 잘 일치한다고 받아들여졌다. DFT 계산을 이용한 다양한 TMD 단층의 전자구조가 계산되었고, M-X 조합에 따라서 매우 다양한 전자구조가 나오는 것으로 예측되었다. 그림 1과 같이 밴드갭 크기가 다른 반도체들과, 반금속 또는 금속 전자구조를 가진 TMD 단층들이 정량적으로 예측되었다.^[1] 이러한 단층 전자구조의 다양성은 여러 개의 단층 TMD를 적층한 새로운 복합 소재를 만들 수 있는 가능성을 보여주었고, 새로운 적층 구조(van

Fig. 1. Band alignments of 2D semiconductor monolayer TMDs are shown relative to vacuum level. Gray and green bars represent DFT and GW calculations. Reprinted from [Ref. 1], with the permission of AIP Publishing.

der Waals heterostructure)의 전자구조를 예측하는 단서를 제공한다.(부연 설명을 하면, 3차원 적층 구조의 층간 간격을 van der Waals gap으로 부르고, 단층 간의 약한 결합력을 통칭하는 이름으로 사용된다. 실제로 층간 반응이 van der Waals interaction으로 국한된 것이 아니어서, TMD의 경우 상당한 층간 반응성이 있어서 밴드갭이 층의 수에 따라서 바뀌는 원인이 된다. 서로 다른 TMD 단층들을 van der Waals gap을 이용해 적층한 구조를 van der Waals heterostructure라고 부른다.)

TMD 단층의 원자구조 변환

TMD의 단층은 3개의 원자층(X-M-X)으로 구성되어 있다. 각각의 X와 원자층은 2차원 HCP(hexagonal close packing) 구조를 가지고 있다. 2차원 HCP 원자층을 축적하면 A, B, C의 가능한 위치가 있어서 [AB]를 반복한 구조는 3차원 HCP 결정 구조가 되고, [ABC]를 반복한 구조는 3차원 FCC(face-centered cubic) 결정 구조를 이룬다. TMD 단층의 경우 X-M-X가 ABA 구조를 가지면 M-X₆ 결합 구조가 trigonal prism을 형성하고(그림 2(a)), ABC 구조를 가지면 M-X₆ 결합 구조가 octahedron을 형성한다(그림 2(b)). 그림 2에 표시되어 있는 전이금속 원자의 d-orbital 5개의 구조가 M-X₆ 결합 구조에 따라서 다른 LFS (ligand field splitting)을 보이고, 금속의 종류에 따라서 d 전자 수가 바뀌면서 두 구조의 안정성이 달라지게 된다. 통상적으로 그림 2(a) 구조를 H(hexagonal symmetry space group)로 부르고, 그림 2(b) 구조를 T(trigonal symmetry space group)로 부른다. 이러한 H, T 구조의 이름은, TMD의 3차원 결정 구조인 2H 구조와 1T 구조가

REFERENCES

- [1] C. Gong, H. Zhang, W. Wang, L. Colombo, R. M. Wallace and K. Cho, Appl. Phys. Lett. **103**, 053513 (2013).

Fig. 2. Monolayer TMD atomic configurations with three atomic layers (X-M-X) in H and T structures are shown. Transition metal atom's M-X₆ bonding structures are shown and d-orbital LFS energy levels are also indicated. Reprinted from [Ref.1], with the permission of AIP Publishing.

Fig. 3. Relative stability of TMD monolayer with H, T and T_d structures are compared based on DFT calculations.^[2] © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

각각 그림 2(a), (b)의 M-X₆ 결합 구조를 가지는 단층으로 구성되어 있어서 그렇게 불리게 되었다. MoS₂의 경우 Mo 원자의 d 전자가 각각의 LFS 에너지 준위를 채우는 것에 따라서 H 구조는 반도체, T 구조는 금속성의 전자구조를 보이게 된다. 대부분의 TMD는 두 가지 구조 중에 하나가 더 안정해서, 한 가지 구조만 실험적으로 관측되지만 MoTe₂는 H, T 구조가 모두 관측되었고, 각각 반도체와 금속 특성을 갖는 것이 3차원 물질에 대해서 알려져 있다. 그림 3에서는 이론적으로 H와 T 구조의 상대적인 안정성을 계산하여 비교하였다. T 구조의 경우 M-X₆ octahedron 구조가 찌그러지면서 Td(distorted T) 구조를 형성하면서 안정성이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 원자구조의 변형은 저차원 금속에서 CDW(charge density wave) 안정화라고 알려져 있고, 3차원 TMD 재료에서 많이 관측되고 연구되어 왔다. 그림 3으로부터 (Mo,W)Te₂나 W(Se,Te)₂를 형성하면 반도체 H 구조와 금속 T 구조의 상대적인 안정성을 조정하는 것이 가능한 새로운 금속-반도체 상전이 소자를 만드는 것이 가능하다는 예측을 하였다.^[2]

Fig. 4. Electronic structure alignment of metal-TMD monolayer is calculated as a function of the interface distance, and the FLP mechanism is explained. Reprinted with permission from (Ref. [3]). Copyright (2014) American Chemical Society.

TMD 단층의 금속 접점

MoS₂ 단층을 전자소자로 사용하기 위해서 트랜지스터 구조를 만들어 실험을 하면, 여러 가지 금속이 모두 n-type contact을 형성하고 상당한 크기의 에너지 장벽(Schottky barrier)을 형성하는 것이 관측되었다. 사용된 금속의 일함수(work function) 값이 MoS₂의 valence band에 가까운 금속은 p-type contact을 형성할 것으로 보는 예측과는 다른 결과이고, 오히려 실리콘과 같이 표면의 반응성이 있는 원자에 의해서 일함수 값이 반도체 밴드갭 안에서 고정되는 페르미준위 고정(Fermi level pinning, FLP) 현상이 관측되었다. 금속과 반도체가 계면에서 서로 반응하지 않으면 각각의 독립적인 전자구조의 합으로 계면 전자구조가 형성되는 Mott contact 대신에 금속과 반도체가 계면에서 서로 반응하는 FLP 현상 관측은 TMD 단층 표면이 층간의 약한 반응으로 층상 구조를 형성하지만 FLP를 일으킬 만큼 상당한 반응성도 갖고 있다고 해석된다. 이러한 금속-TMD 계면의 전자구조 변화를 계면 거리가 충분히 큰 6 Å에서 줄여 가면서 이론적으로 계산한 결과가 그림 4에 정리되었다. Mott contact limit(6 Å 거리)에서 n-type Ohmic contact과 p-type Ohmic contact을 형성하는 Al, Pt 금속이 2.5 - 3.0 Å의 계면 거리에서는 강한 FLP에 의해서 0.51 eV, 0.77

REFERENCES

- [2] Santosh KC, C. Zhang, S. Hong, R. M. Wallace and K. Cho, 2D Mater. 2(3), 035019 (2015).

Fig. 5. Band alignment of graphene-TMD is calculated as a function of the interlayer distance. The effects of anion and cation adsorptions are also calculated. Reprinted with permission from (Ref. [4]). Copyright (2014) American Chemical Society.

eV의 Schottky barrier가 형성되는 것이 예측되었다.^[3]

이러한 분석은 금속과 TMD 사이에 반응성이 없는 물질을 넣어서 그 거리가 6 Å 정도로 늘어남, FLP가 없는 금속-반도체 접점을 형성할 수 있다는 가능성을 시사한다. 이 가능성을 검증하기 위해서 TMD 위에 그래핀을 금속 접점으로 사용하는 이론 연구를 진행하였다.^[4] 그림 5에서는 그래핀의 페르미준위가 TMD/그래핀 계면에서 0.2 eV 정도 변하는 상당히 약한 계면 반응으로 Mott contact를 형성하는 것을 볼 수 있다. 그러나 그래핀 일함수가 MoS₂ 밴드갭 속에 있어서 0.6 eV의 Schottky barrier도 형성되는 것이 예측되었다. 이러한 예측은 그래핀의 일함수를 변화시킬 수 있으면, Schottky barrier도 변화시켜서 Ohmic contact을 형성하는 것도 가능하다는 이온배리스터(ionic barrister) 개념을 도입해서 검증하였다. 그림 5의 오른쪽과 같이 그래핀의 반대쪽 표면에 양이온(Li⁺)이나 음이온(PF₆⁻)을 흡착시키면 일함수가 크게 변해서 n-type Ohmic contact와 p-type Ohmic contact를 모두 형성하는 것이 가능하다는 이론적인 예측을 하였다.

TMD 단층 합성

그래핀의 경우 처음에는 3차원 층상구조 결정에서 기계적인 방법으로 떼어내어 단층 시편을 만들었던 것처럼, TMD도 처음에는 3차원 결정으로부터 떼어내어서 단층 시편을 만들었다.

Fig. 6. KMC simulations for WSe₂ monolayer predict the flake morphology phase diagram as a function of growth conditions.^[6] © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

이러한 방법은 신물질로서 2차원 반도체의 다양한 물성 초기 연구에는 도움이 되지만, 실질적인 산업화와 응용 연구에 적용하기에는 어렵다. 이러한 시편 준비 문제를 극복하기 위해서 다양한 CVD(chemical vapor deposition), MBE(molecular beam deposition) 성장 방법이 시도되고 있지만, 목표로 하는 대면적 단층(또는 층수가 조종된) 시편의 성장은 아직 초기 연구 단계에 그치고 있다.^[5] CVD나 MBE 성장에서는 시편들이 여러 개의 핵으로부터 3차원 구조의 성장이 통상적으로 관측되고, 층수를 줄이고 각 조각의 크기를 늘리는 연구가 다양하게 시도되고 있다. 이러한 성장 실험 연구의 경험론적인 접근법을 보완하고 이론적인 기초를 제공하기 위해서 kinetic Monte Carlo(KMC) 방법을 이용한 TMD 성장 전사모사 계산을 수행하였다.^[6] 그림 6과 같이 KMC 계산을 통해서 다양한 성장 조건에서 WSe₂ 단층이 어떠한 형태로 성장하고, 원자가 빠져 있는 defect들이 어떻게 형성되는지를 정량적으로 예측하였다.

TMD 단층 defect healing

기계적으로 분리하거나 성장시킨 TMD 단층은 모두 상당한 양(1~5 at. % 이상)의 결함(defect)을 포함하고 있는 것으로 알

REFERENCES

- [3] C. Gong, L. Colombo, R. M. Wallace and K. Cho, Nano Lett. **14**(4), 1714 (2014).
- [4] Yifan Nie, Suklyn Hong, Robert M. Wallace and Kyeongjae Cho, Nano Lett. **16**(3), 2090 (2016).
- [5] Sarah M Eichfeld, Victor Oliveros Colon, Yifan Nie, Kyeongjae Cho and Joshua A Robinson, 2D Mater. **3**, 025015 (2016), doi:10.1088/2053-1583/3/2/025015.
- [6] Yifan Nie, Chaoping Liang, Kehao Zhang, Rui Zhao, Sarah M Eichfeld, Pil-Ryung Cha, Luigi Colombo, Joshua A Robinson, Robert M Wallace and Kyeongjae Cho, 2D Mater. **3**, 025029 (2016), doi:10.1088/2053-1583/3/2/025029.

Fig. 7. PL measurements of MoS₂ monolayer before and after the superacid treatment show about 190 times increase in PL efficiency. From [Ref. 7]. Reprinted with permission from AAAS.

려져 있다. 이러한 결점들은 TMD 단층의 전기적, 광학적 특성을 상당히 떨어뜨려서, 결점이 거의 없는 시편을 준비하거나 결점을 제거하여야 전자소자로서의 성능이 충분히 발현될 것으로 예측된다. 현 단계에서는 기계적으로 분리한 TMD 단층이 성장시킨 단층 시편보다 결점이 적은 것으로 알려져 있지만, 그 또한 많은 결점이 있어서 PL 효율이 1%도 안되는 것으로 측정된다. UC Berkeley 대학교의 Ali Javey 교수 그룹은 superacid를 사용하여 기계적으로 분리한 MoS₂ 단층의 PL 효율을 90% 이상으로 높이는 defect healing에 성공하였다(그림 7).^[7] 이 논문에서 포함된 이론적 분석을 보면, 결점은 주로 MoS₂ 단층에서 S가 빠져있는 S-vacancy이고 MoS₂ 밴드갭 중간에 결합상태(defect state)를 형성해서 exciton recombination center로 작용한다. Superacid 처리를 통해서 S-vacancy에 S 원자가 들어와서 defect healing이 되는 메커니즘을 이론적으로 설명하였다.

TMD 단층의 전자구조와 환경 영향

MoS₂ 단층의 DFT 밴드갭(1.8 eV)이 GW 밴드갭(2.8 eV)보다 전자소자 실험에서 측정된 밴드갭(1.8 eV)과 잘 일치한다고 이미 이야기하였었다. 그러나 STS 측정에 의해 MoS₂ 단층의 밴드갭이 2 eV보다 크게 나오는 실험 결과들이 있어서 어느 실험 결과가 더 정확하다고 판단하기 어려운 상황이다. 이러한 혼란스러운 상황은 3차원 반도체의 일반적인 특성인 물질에 따라 정해지는 특정한 밴드갭(예: 실리콘 밴드갭 1.1 eV) 개념을 2차원 반도체에 그대로 적용해서 일어났다. 3차원 반도체와 달리 2차원 반도체는 3차원 공간의 일부인 2차원 평면에만 원자들이 배열되어 있고, 평면 위아래의 공간은 주변 환경에 따라서 다른 물질이 존재하게 된다. 3차원 반도체 밴드갭은 주변 환경의 영향을 받을 수 없지만, 2차원 반도체는 위아래에 존재하는 물질에 따라서 그 전자구조가 영향을 받을 수도 있는 가능성이 있어 밴드갭이 물질의 고유하고 특정한 성질이라는 개념이 수정되어야 한다. 그림 8에서 GW 계산 결과를 보면, MoS₂ 단층의 밴드갭이 위아래 물질의 유

Fig. 8. GW calculations show that the band gap of monolayer MoS₂ changes from 2.8 eV to 1.8 eV depending on the increasing dielectric environments. Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Scientific Reports] (Ref. [8]), copyright (2014).

전 상수에 따라서 2.8 - 1.8 eV로 변하는 것이 예측되었다.^[8] 이러한 예측은 2차원 반도체의 또 다른 특이한 물성을 보여주고 다양한 새로운 미래 소자 개발에도 응용될리라고 보인다.

지금까지 논의한 TMD 단층의 다양한 물성들은 현재 과학기술 학계에서 왕성한 연구가 진행되는 배경을 이해하는 데에 도움이 된다. 1960년대 전후에 흑연 및 3차원 TMD 고체와 함께 연구되었던 다양한 층상구조 결정들이 존재한다는 사실을 되돌아 보면 2차원 반도체 연구에 흥미있는 방향을 시사한다. 이미 열전(thermoelectric) 재료로 사용되는 Bi₂Te₃도 층상 구조를 가지고, GaS와 같은 MMC(metal monochalcogenide), TiS₃와 같은 TMT(transition metal trichalcogenide), FePS₃와 같은 MPT(metal phosphorous trichalcogenide)도 TMD와 유사한 층상 구조를 가지고 있다. 전이금속이 아닌 SnS₂, SnSe₂도 TMD와 같은 층상 구조를 가지고, SnSe도 흑린(black phosphorus)과 같은 층상 구조를 가지고 있다. 더 나아가서 CdI₂와 같은 TMDH(transition metal dihalide)도 유사한 층상 구조를 가지고 있다.^[9] 20세기 중반에 연구되었던 많은 층상구조 물질들을 고려해 보면, 지금 진행되는 연구들은 그래핀과 TMD를 시작으로 상당 기간 진행될 2차원 재료 연구의 초기 단계에 있다고 생각된다. 앞으로 어떤 2차원 재료 연구 결과가 예기치 않은 새로운 물성의 발견으로 우리를 흥분시킬지 기대해 본다.

REFERENCES

- [7] M. Amani, D.-H. Lien, D. Kiriya, J. Xiao, A. Azcatl, J. Noh, S. R. Madhupathy, R. Addou, Santosh KC, M. Dubey, K. Cho, R. M. Wallace, S.-C. Lee, J.-H. He, J. W. Ager III, X. Zhang, E. Yablonovitch and A. Javey, *Science* **350**, 1065 (2015).
- [8] Junga Ryou, Yong-Sung Kim, Santosh KC and Kyeongjae Cho, *Sci. Rep.* **6**, 29184 (2016), DOI: 10.1038/srep29184.
- [9] F. A. Levy (Ed.), *Structural Chemistry of Layer-Type Phases* (Springer, 1976).