2차원 반도체와 흑린의 연구 동향

DOI: 10.3938/PhiT.25.039

김 근 수

Recent Progress on a Two-Dimensional Semiconductor, Black Phosphorus

Keun Su KIM

Black phosphorus is a two-dimensional (2D) material that has attracted growing interest in the field of condensed-matter physics, materials science, and semiconductor engineering. Owing to its intrinsic direct bandgap, black phosphorus has shown a range of promising device characteristics, such as high mobility and on/off ratio, strong light-matter interaction, and anisotropic thermoelectric properties, which are useful for application in nanoelectronic and optoelectronic devices. More importantly, these properties of black phosphorus can be tuned by varying its thickness, strain, and electric field. In this article, I briefly introduce recent progress in this emerging field of black phosphorus and present future perspectives.

들어가는 글

2차원 물질(two-dimensional crystals)에 관한 연구가 응집 물질물리학 분야의 새로운 장을 마련하게 된 지도 벌써 10여 년이 지났다. 그 시발점은 2004년 영국 맨체스터 대학의 Geim과 Novoselov가 기계적 박리법(micromechanical exfoliation)을 도입하여 흑연 덩어리(bulk)로부터 그래핀 조각을 떼어 내는 데 성공한 것이었다.^[1] 그래핀은 두께가 불과 원자 한두

층 수준으로 인류가 발견한 단일 물질 가운데 가장 얇은 두께를 가지며, 그와 유사한 형태의 물질들을 통칭하여 2차원 물질이라 한다. 단순히 두께가 얇다는 점뿐만 아니라 2차원 물질은 기존 덩어리 물질에서 쉽게 찾아볼 수 없었던 새로운 물리 현상 연구의 기회를 제공한다. 예를 들면, 2차원 물질 그래핀의 경우 상대론적 디랙입자(massless Dirac fermions), 클라인 투과(Klein tunneling), 반정수 양자홀 효과(half-integer quantum Hall effect) 등을 꼽을 수 있다.^[2] 그러한 독특한 양자 상태 등으로 인해 2차원 물질은 물리학, 화학, 재료 과학, 반도체 과학 등 다양한 학문 분야 및 학제간 융합 분야의 연구자들로부터 폭발적인 관심을 받아왔다.

2차원 물질 관련 기초 연구는 전례없는 빠른 발전을 거듭하였고 2010년 그래핀 발견에 노벨물리학상이 수여된 시점을 전후로 중요한 전환점이 마련되었다.^[3] 비록 그래핀에 관해 아직 풀리지 않은 중대한 수수께끼들이 남아 있지만, 근본적 물성에 관한 연구는 이미 상당히 성숙한 수준에 이르렀고, 자연스레 그래핀의 잘 알려진 우수한 물성을 이용해 다양한 응용 가능성을 탐색하는 쪽으로 연구의 초점이 이동하게 되었다. 특히 그래핀은 우수한 안정성, 전기전도성, 전하이동도(mobility), 유연성, 투명도 등의 특성으로 인해 차세대 디스플레이, 전자소자(electronic devices), 광전 소자(optoelectronic devices)의 소재로서 큰 기대를 모았다. 하지만 페르미준위(Fermi level)에 유한한 밴드갭(bandgap)을 통해 전기전도성 제어가 용이한 반도체 물질들과는 달리 그래핀은 준금속성을 띠어 전기전도성의 제어가 어렵다는 한계를 갖는다. 다시 말해 그래핀을 통해 전기가 쉽게 흐르지만 이를 차단하는 것은 어려운 것이다. 그래핀 고유 물성의 한계를 극복하기 위하여 그동안 그래핀 전자 띠구조 상에 밴드갭 형성을 유도하는 것은 2차원 물질 연구의

저자약력

김근수 교수는 연세대학교 물리학과 이학박사(2010)로서 미국 로렌스버클리연구소 박사후 연구원을 거쳐 2013년부터 포항공과대학교 물리학과 교수로 재직 중이다.(keunsukim@postech.edu)

REFERENCES

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, Science **306**, 666 (2004); Nature **438**, 197 (2005).
- [2] A. H. Castro Neto *et al.*, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [3] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, Nature **499**, 419 (2010).

Fig. 1. The number of publications on graphene, molybdenum disulfide (MoS_2), and phosphorene (thin film of black phosphorus). Those of graphene and MoS_2 increase exponentially from 2005 and 2012, respectively. This pattern is now repeated in that of phosphorene since 2014. From Ref. 4. Reprinted with permission from AAAS.

중심 이슈 가운데 하나였다. 하지만 그래핀은 디랙 전자 띠구조 상에 디랙점(Dirac point)을 보호하는 부분격자 대칭성이 단일 원자층 속에 존재하므로 그것을 조작하는 것은 매우 어렵다.

이와 같은 맥락에서 2차원 물질 연구자들은 자연스럽게 그래핀과 달리 천연 상태에 밴드갭을 갖는 다른 2차원 물질, 즉 2차원 반도체 물질로 눈을 돌리게 되었다.^[4] 가장 먼저 각광받은 2차원 반도체는 2H 상(phase)을 갖는 전이금속 칼코겐화합물, 예를 들면 MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 가 있으며, 이들은 대략 1.4 ~ 2.0 전자볼트(eV) 범위 안에 밴드갭을 갖고 있다. 이 밴드갭 값을 그래핀과 비교하면 상당히 높은 수준이기 때문에 전이금속 칼코겐화합물 전계효과 트랜지스터(field-effect transistor)상에서 그래핀보다 훨씬 높은 전도 제어 비율(on/off ratio)을 확보할 수 있다. 뿐만 아니라 간접 밴드갭(indirect bandgap)을 갖는 다층 전이금속 칼코겐화합물과는 달리 단층 전이금속 칼코겐화합물은 직접 밴드갭(direct bandgap)을 갖기 때문에 광소자 및 광전소자로 응용의 폭이 넓다. 하지만 전이금속 칼코겐화합물은 장점과 함께 한계점을 동시에 갖는데, 밴드갭 값은 비교적 큰 편이지만 전하이동도가 그래핀에 비해 매우 낮으며 실리콘, 게르마늄과 유사한 수준이다. 2차원 반도체 연구의 후발주자로서 2014년 이래로 새롭게 떠오르고 있는 2차원 반도체 물질이 바로 흑린(black phosphorus)이다. 흑린의 가장 중요한 특징은 밴드갭 값이 0인 그래핀과 1.4 ~ 2.0 eV 수준인 전이금속 칼코겐화합물 사이에 해당하는 적당한 크기의 밴드갭을 갖는다는 것이다. 본 소개 논문에서는 흑린의 고유 물성에 관해 전반적인 소개와 함께 최근 연구 동향을 살펴보고자 한다. 특히 흑린의 “전자물성 제어 연구”에 초점을 두고 소개하고자 한다.

흑린의 원자구조와 전자구조

흑린은 그래핀과 같이 단일 원소로 이루어진 2차원 물질로 적층된 형태의 구조를 갖는다.^[5] 인(P) 원자로 이루어진 동소체(allotropes)는 다양한데 대표적으로 폭죽과 화약에 사용하는 백린(white phosphorus)과 붉은색 성냥 머리에 활용되는 적린(red phosphorus)이 있다. 백린 또는 적린을 고온 고압 환경(약 200도, 1.2 GPa)에서 처리하면 직방정계(orthorhombic) 구조를 갖는 검정색 단결정 물질이 만들어지는데 이를 흑린이라 하며, 인 원자의 동소체 가운데 가장 에너지적으로 안정한 구조에 해당한다. 흑린의 합성에 최초로 성공한 것은 1914년이지만, 지난 2014년까지 100년 동안 흑린과 관련된 논문은 불과 100여 편에 불과할 정도로 관심받는 물질은 아니었고, 관련 연구는 주로 초전도 및 배터리 전극에 관한 내용이 주류를 이루었다. 한편, 2014년 중국 푸단 대학의 Yuanbo Zhang 그룹에서 그래핀을 떼어내는 방법을 흑린에 적용하여 그것을 구성하는 2차원 원자층 몇 겹을 얇게 떼어내는 데 성공하였다.^[6] 이때부터 흑린은 2차원 반도체 물질의 한 갈래로 폭발적인 관심을 받게 되었으며, 이는 그림 1과 같이 관련 논문 수의 급격한 증가로 잘 드러난다. 2014년으로부터 1년 사이 70여 편이 넘는 논문이 출간되었으며, 관련 이슈는 주로 흑린 박막, 전자 띠구조, 스트레인 효과, 불순물, 구조적 변이, 나노리본, 나노튜브, 안정성과 패시베이션 방법, 전자소자 및 광전소

REFERENCES

- [4] R. F. Service, *Science* **348**, 490 (2015).
- [5] X. Ling *et al.*, *PNAS* **112**, 4523 (2015).
- [6] L. Li *et al.*, *Nature Nanotech.* **9**, 372 (2014).

Fig. 2. Atomic structure of black phosphorus. Purple and gray balls represent phosphorus atoms that are arranged into the puckered structure, in which the honeycomb network similar to graphene is regularly modulated to be armchair shaped along the horizontal direction, and zigzag shaped along the vertical direction (in the top view). From Ref. 7. Reprinted with permission from AAAS.

Fig. 3. (a) Electronic band structure of phosphorene or black phosphorus. VB and CB denote the valence band and the conduction band, respectively. The solid rectangular lines show the surface Brillouin zone at the Fermi energy (E_F), where the high-symmetry points are marked by red dots. (b) Band structure of black phosphorus at the critical point of the semiconductor-semimetal transition controlled by vertical electric field. The arrow indicates the Dirac point, around which the dispersion is linear along the armchair direction and quadratic along the zigzag direction. From Ref. 7. Reprinted with permission from AAAS.

자 등을 포괄한다.^[5]

흑린의 2차원 원자층 한 겹을 포스포린(phosphorene)이라 부른다. 포스포린은 그래핀과 흡사한 육각 벌집 모양의 원자 구조를 갖는다(그림 2). 하지만 인 원자는 그래핀을 구성하는 탄소 원자에 비해 최외각 전자 수가 하나 더 많기 때문에 완전한 2차원 평면 구조를 유지하지 못하고 한 방향으로 규칙적으로 구부러지게 되며 이를 주름진 육각벌집 구조(puckered honeycomb structure)라 부른다. 때문에 포스포린의 격자구조

Fig. 4. Bandgap diagram of 2D materials. The bandgap of these materials was predicted to be tunable over a wide energy range by the variation of thickness, electric field, and strain. Reprinted by permission from Nature Publishing Group (Ref. 9), copyright (2014).

는 2차원 평면상에서 비등방성을 갖는다. 포스포린의 단위셀(unit cell)은 직사각형으로 긴 축을 암체어(armchair) 방향, 짧은 축을 지그재그(zigzag) 방향이라 부르며, 브릴루앙 영역(Brillouin zone) 상에서도 그에 맞춰 방향을 정의할 수 있다(그림 2). 포스포린의 단위셀에는 2개의 인 원자가 존재하며, 인 원자가 갖는 5개의 최외각 전자 중 둘은 고립전자쌍(lone pair)을 형성하며 나머지는 최외각 전자 3개와 각각 결합을 형성한다. 그 결과 흑린은 반도체적 성질을 띠게 되는 것이다.

포스포린의 전자 띠구조는 그림 3(a)와 같이 페르미 준위 근방에 주로 3pz 오비탈의 결합-반결합 띠에 해당하는 원자가 띠(valence band)와 전도 띠(conduction band)로 이루어져 있으며 띠 간의 에너지 간격 즉 밴드갭은 약 1.6~2.0 eV 정도에 해당한다. 두 겹의 포스포린을 AB라 불리는 규칙을 따라 적층시켜 나가면 다층(multilayer) 포스포린 혹은 흑린 박막을 만들 수 있다. 흑린 박막의 포스포린 층들은 반데르발스(van der Waals) 인력으로 인해 약하게 결합하지만 층간 상호작용 에너지로 인해 각각의 원자가 띠와 전도띠가 한번 더 결합-반결합 형태로 갈라지게 되어 결과적으로 밴드갭은 감소한다. 이러한 밴드갭의 변화는 특히 흑린 박막의 두께가 4층 이하로 얇은 영역에서 보다 현저하게 나타나며, 3겹 포스포린의 밴드갭은 약 0.5~1.2 eV, 덩어리 흑린에 가까워지면 약 0.34 eV로 수렴하여 좁은밴드갭 반도체(narrow-gap semiconductor)가 된다.^[8] 따라서 흑린 박막은 그 두께에 따라 밴드갭 값을 0.3~

REFERENCES

- [7] J. Kim *et al.*, Science **349**, 723 (2015).
- [8] Y. Takao *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 3362 (1981).

2.0 eV 사이에서 선택적으로 이용할 수 있으며, 이 밴드갭 범위는 그래핀과 2H 전이금속 칼코겐화합물의 밴드갭 사이의 간극을 매워 그림 4와 같은 2차원 물질의 밴드갭 지도를 빈틈없이 완성하게 된다.^[9]

흑린 박막의 전도 및 광학적 특성

흑린의 반도체적 성질은 전도 특성에 잘 드러난다. 오래 전부터 알려져 있듯이 흑린 덩어리의 전도는 p형 반도체적 특성을 보이며, 주로 극고압 환경에서 초전도 현상을 중심으로 연구되었다.^[8] 2014년 중국 푸단 대학 연구팀과 미국 퍼듀 대학 연구팀은 비슷한 시기에 기계적 박리법을 흑린에 적용하여 약 1~15 나노미터 범위의 두께와 수 마이크로미터 넓이의 흑린 박막 조각을 만드는데 처음으로 성공하였고, 흑린 박막을 이용한 전계효과 트랜지스터를 제작하여 게이트 전압에 따른 전도 특성을 보고하였다.^[6] 그 결과 전도 제어 비율은 상온에서 10^5 정도로, 이는 그래핀에 비해 훨씬 높은 값이며, 전계효과 트랜지스터의 안정적인 동작에 충분한 수준에 해당한다. 또한 전하 이동도는 저온에서 약 $1,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 정도로 2H 전이금속 칼코겐화합물의 값을 상회한다. 이 전하이동도 값은 최근 흑린 박막을 육방정질화붕소(hexagonal-BN) 박막으로 감싸 공기 중 산화를 방지하고 기관의 불순물에 의한 산란을 줄임으로써 약 $6,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 까지 도달하기에 이르렀으며,^[10] 이론으로 $10,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 까지 도달 가능할 것으로 예측되었다.^[11] 향상된 전하이동도에 힘입어 2015년 흑린 박막의 양자진동을 관측하는데 성공하였고, 2016년에는 양자홀효과와 스핀 분리된 란다우 준위가 발견되었다.^[10] 이러한 흑린 박막의 우수한 전도 특성은 전자 띠구조에서 그 이유를 찾을 수 있다. 보통 밴드갭의 크기는 전하이동도와 반비례하고 전도 제어 비율과 정비례하는데, 그러한 상관관계는 앞서 언급한 세 가지 대표적인 2차원 물질의 전도 특성을 그래프로 비교하면 쉽게 확인할 수 있다(그림 5(a)). 밴드갭이 0인 그래핀은 전도 제어 비율이 충분히 높지 않다는 고질적인 문제를 갖는 반면, 흑린 박막은 적당한 크기의 밴드갭을 갖고 있어 높은 전하이동도와 충분한 전도 제어 비율을 함께 확보할 수 있는 것이다. 흑린 박막의 전하이동도는 기존 실리콘, 게르마늄 반도체 물질의 전하이동도와 비교하면 월등히 높은 값이다. 최근 이러한 특성을 바탕으로 기가헤르츠(gigahertz) 대역에서 동작하는 트랜지스터 제작에 성공하기도 하여, 흑린에 기반한 차세대 고성능 전자소자 제작에 기대를 모으고 있다.^[5]

흑린의 전자 띠구조는 광학 특성에도 중요한 역할을 한다. 흑린은 두께에 무관하게 직접 밴드갭 구조를 갖기 때문에 기본적으로 강한 광-물질 상호작용을 갖는다. 충분히 두꺼운 흑

Fig. 5. (a) Electronic spectrum (mobility versus on-off ratio). The shaded region corresponds to the range of performance reported for 2D materials in literature. (b) Electromagnetic wave spectrum and the bandgap range of 2D materials.^[5] Copyright (2015) National Academy of Sciences.

린 박막의 경우 대략 $2,700 \text{ cm}^{-1}$ 근방에서 흡수 봉우리(peak)가 발견되어 약 0.3 eV의 좁은 밴드갭 값을 확인하였다.^[12] 또한 약 1~5 마이크로미터(micrometer) 파장 대역에서 강한 광전도성을 보여 광검출기, 광변조기, 엘이디(light emitting diode), 레이저를 포함하여 중간적외선(midinfrard) 대역의 광전소자에 활용할 수 있을 것이다. 또한 흑린 박막의 두께를 조절하여 밴드갭 값을 점차 증가시키면 중간적외선(midinfrard)뿐만 아니라 근적외선(nearinfrard), 가시광선(visible)에 이르기까지 폭넓은 스펙트럼 대역을 포괄하는 광전소자가 가능할 것이다(그림 5(b)). 최근 미국 UC버클리 대학 연구팀은 흑린 박막의 두께에 따른 광학 밴드갭의 변화를 직접 측정하는데 성공하기도 하였다.^[13] 따라서 가변 가능한 밴드갭과 광학적 성질은 2차원 흑린의 독특한 성질로, 적외선 이미징, 열적 이미징, 광통신 기술과 같이 국방, 의료, 통신 등 중요한 분야에 잠재적 응용가능성을 갖는다.

흑린의 전도성 및 광학적 특성에 영향을 주는 또 다른 요인은 2차원 평면 상의 비등방적(anisotropic) 구조이다. 앞서 언급한 바와 같이 흑린의 원자구조는 압축 방향과 그것에 수

REFERENCES

- [9] H. O. H. Churchill and P. Jarillo-Herrero, *Nature Nanotech.* **9**, 330 (2014).
- [10] L. Li *et al.*, *Nature Nanotech.*, aop (2016).
- [11] J. Quio *et al.*, *Nature Commun.* **5**, 4475 (2014).
- [12] F. Xia *et al.*, *Nature Commun.* **5**, 4488 (2014).
- [13] L. Li *et al.*, <http://arXiv.org/abs/1601.03103> (2016).

직한 지그재그 방향으로 비등방적이다. 그에 따라 흑린의 전자 유효질량(effective mass)은 지그재그 방향이 암체어 방향에 비해 10배 이상 높으며, 이는 전자적, 광학적 특성에 영향을 미친다.^[8] 비등방성은 다른 2차원 물질들과 대조적으로 흑린이 갖는 독특한 성질로서, 비등방성에 기반한 신개념 디바이스와 응용 가능성을 제공한다. 예를 들면 최근 이론 계산 연구에서는 흑린의 비등방적 플라스몬(plasmon) 공명 주파수를 이용하여 입사광의 선형 편광 방향을 조절하여 공명 주파수를 조절 가능하다고 예측하였다.^[14] 또 다른 중요한 응용 분야는 열전 소자이다. 고효율 열전 소자를 만들기 위해서는 전기전도성과 열전도성의 비율로 인해 결정되는 열전 감도(thermoelectric figure of merit)를 높이는 것이 중요하다. 흑린의 경우 구조적 비등방성으로 인해 전기전도는 암체어 방향으로 우세한 데 반해 열전도는 지그재그 방향으로 우세하다. 단층 포스포린의 경우 500 K에서 암체어 방향으로 2.5 수준의 높은 열전 감도가 예견되었으며, 상온에서도 10^{12} cm^{-2} 수준의 약한 도핑을 가하면 1.0 이상의 값을 갖는다.^[15] 흑린의 비등방적 성질은 실험 연구에서 라만 분광을 이용하여 결정 방향을 파악하는 데 역시 유용하게 활용될 수 있다. 적외선 흡수율은 암체어 방향으로 가장 높게 나타나며, 세 가지 대표적인 라만 모드가 결정 방향에 따라 서로 다른 편광 의존성을 보인다. 마지막으로 최근 편광 방향에 따른 흑린의 광발광(photoluminescence) 특성 연구에 따르면 그 결합에너지가 0.9 eV에 이르는 비등방적인 엑시톤(exciton)이 발견되기도 하였다.^[16]

흑린 박막의 물성 제어

2차원 물질은 비록 다양한 잠재적 응용성을 보여주었지만 크고 작은 한계를 동시에 갖는다. 따라서 2차원 물질을 기반으로 한 고성능 전자소자, 광전소자를 실현하기 위해서는 2차원 물질이 갖는 고유 물성의 한계를 극복하는 물성 조작 기술이 매우 중요한 시점에 이르게 되었다. 그래핀의 경우 앞서 언급한 바와 같이 그래핀의 디락 전자 띠를 구성하는 부분 격자가 같은 평면 상에 존재하여 외부 요소를 통해 그 대칭성에 영향을 주는 것이 어렵기 때문에 전자 띠구조의 변형을 유도하기 쉽지 않다. 두 개의 그래핀을 AB 순서로 포개어 만든 두 층 그래핀의 경우 낮은 에너지의 전자 띠를 구성하는 부분 격자가 서로 다른 층에 나뉘게 되어 층간 퍼텐셜 차이를 만들어 주는 방법으로 AB 대칭성을 깨뜨려 밴드갭을 만들 수 있다.^[2] 이는 한때 그래핀 전계효과 트랜지스터의 낮은 전도 제어 비율을 개선하기 위한 방법으로서 주목받았으나, 실제 두 층 그래핀의 전도 특성상에는 분명한 밴드갭의 흔적이 발견되지 않았다. 그 외에도 2차원 물질을 얇은 폭으로 잘라내어 나노리본

Fig. 6. (a) Changes in the bandgap (red and blue) and strain energy (green) as a function of biaxial strain. The light blue area corresponds to the direct bandgap. Reprinted with permission from Ref. 17. Copyright (2014) American Chemical Society. (b) Changes in the bandgap of phosphorene nanoribbons as a function of transverse electric field. Three different widths of ribbons were considered as indicated on the upper right. Reprinted with permission from Ref. 18. Copyright (2015) American Chemical Society. (c) Changes in the bandgap of black phosphorus as a function of film thickness. Each marker denotes different types of band calculation methods.^[6] Copyright (2015) National Academy of Sciences.

혹은 나노튜브의 형태로 구조적으로 변형하는 방법이 꾸준히 연구되었다. 2010년 이후로는 그래핀 외 다양한 2차원 물질이 알려지면서 2차원 평면상에 2차원 물질의 이질접합(heterojunction)을 만들거나, 약한 반데르발스 인력을 이용하여 서로 다른 2차원 물질을 수직 방향으로 층층이 쌓아올려 이질구조(heterostructure)를 제작하는 방법이 널리 주목받고 있다.^[3] 특히 이러한 이질접합과 이질구조는 다양한 물질 사이에 조합이 가능하여 새로운 물성과 응용성을 탐색하는 데 있어 중요한 방법이 될 것으로 기대한다.

흑린의 경우 그래핀과 달리 규칙적으로 주름진 구조를 갖기 때문에 외부 스트레인이나 압력 변화에 대해 상당히 민감하게 변화하는 전자 띠구조를 갖는다. 흑린 박막과 포스포린에 대한 초기 이론 연구에서는 이러한 전자 띠구조의 제어 가능성이 집중적으로 연구되었다. 그림 6(a)에서 보는 바와 같이 인장 변형력(tensile strain)과 압축 변형력(compressive strain)의 경우 공통적으로 흑린의 밴드갭이 감소하며, 높은 스트레인 값에 이르면 밴드갭이 0에 도달하기도 한다.^[17] 이 현상은 단층

REFERENCES

- [14] T. Low *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113**, 106802 (2014).
- [15] R. Pei *et al.*, Nano Lett. **14**, 6393 (2014).
- [16] X. Wang *et al.*, Nature Nanotech. **10**, 517 (2015).
- [17] Y. Li *et al.*, J. Phys. Chem. C **118**, 23970 (2014).

포스포린과 덩어리 흑린에 공통적으로 나타나지만 밴드갭 변형에 필요한 스트레인 크기가 다소 크기 때문에 실험에서 쉽게 도달하기 어렵다. 실험적으로 보다 쉽게 구현가능한 방법은 정지 압력을 가하는 것인데, 이 경우 실제로 1980년대 흑린 덩어리의 전도 실험에서 약 4~8 GPa 수준의 고압 환경에서 흑린의 전도 특성이 반도체로부터 준도체(semimetal)로 전이하는 흥미로운 현상이 보고되기도 하였다.^[8]

유사한 밴드갭 변화는 외부 전기장을 인가하는 방법으로도 유도할 수 있다. 나노리본 혹은 나노튜브 형태의 2차원 반도체 물질에 수직인 방향으로 전기장을 인가하면 최소에너지 전도띠 전자는 양의 퍼텐셜에 분포하며 최대에너지 원자가띠 전자는 음의 퍼텐셜에 분포하여 그 결과 분극이 발생한다. 따라서 최소에너지 전도띠 전자는 에너지가 안정화되고, 최대에너지 원자가띠 전자는 에너지가 증가하여 전도띠와 전자가띠 사이의 에너지 간극, 즉 밴드갭이 감소한다. 밴드갭 감소는 결국 전자 분극과 양자속박(quantum confinement)에 의한 효과로 이해할 수 있으며, 이러한 현상을 거대 슈타르크 효과(giant Stark effect)라 부른다. 같은 현상이 흑린 박막과 포스포린 나노리본 혹은 나노튜브에서 이론적으로 예측되었으며, 그림 6(b)와 같이 인가된 전기장의 세기에 반비례하여 밴드갭이 선형으로 감소하는 것을 확인할 수 있다.^[18] 이 현상은 최근 초고진공 환경에서 덩어리 흑린의 표면에 알칼리금속 원자를 증착하는 화학적 표면 게이팅(chemical surface gating) 방법을 통해 실험적으로 확인되었다.^[7] 흑린의 표면에 흡착된 알칼리금속 원자들은 인접한 포스포린 층에 전자를 공여하고 이온화되고 주변에 2차원 평면에 수직인 방향으로 강력한 전기장을 발생시킨다. 그 결과 거대 슈타르크 효과로 인해 덩어리 흑린의 표면 포스포린 층의 밴드갭이 점차 감소하며, 약 36% 정도의 알칼리금속 원자 밀도에서 밴드갭이 0이 되는 반도체-준도체 전이가 발생한다. 또한 반도체-준도체 전이의 임계점(critical point)에서 그림 3(b)와 같이 압축 방향으로 선형, 그리고 지그재그 방향으로 포물선형의 띠 분산을 갖는 독특한 비등방성 디랙준금속(anisotropic Dirac semimetal) 상태가 보고되기도 하였는데, 이 역시 흑린 특유의 가변 가능한 밴드갭, 구조적 비등방성, 대칭성의 결과라 할 수 있다.

흑린과 흑린 박막의 가변 가능한 밴드갭은 다양한 물성을 제어 가능하게 하여 전자소자, 광전소자를 구현하거나 새로운 응용성을 탐색하는 데 있어 매우 중요하다. 특히 두께나 스트레인 인가, 구조적 변이 방법에 비해 수직 전기장을 인가하는 방법은 연속적이고 즉각적인 밴드갭 제어가 가능하면서 전기적으로 제어가 가능하므로 게이트 소자(gated devices)에 적용도 비교적 용이하다. 또한 반도체 흑린의 표면 포스포린에 디랙준금속 상태를 유도하는 기술은 천연 상태에서 디랙준금속인 그

래핀의 밴드갭을 열어 반도체로 만들고자 했던 학계의 노력을 역으로 접근한 것으로 볼 수 있다. 다시 말해 천연 상태에서 반도체인 흑린에 인위적으로 그래핀과 유사한 디랙 준도체적 성질을 인가한 것이다. 이러한 수준의 전자 띠구조 제어 기술이 향후 더욱 발전을 거듭하여 실제 전도 및 광학 특성상의 변화를 유도제어할 수 있다면 물질의 천연상태에 존재하지 않았던 새로운 물성을 창조하고 최적화하는 데 사용할 수 있을 것으로 기대한다.

나오는 글

2차원 반도체 흑린은 독특하고 가변 가능한 물성을 지니며 그러한 특성에 기반하여 차세대 소자로 응용이 가능하므로 다양한 학문 분야에 걸쳐 폭넓은 관심을 받고 있다. 다른 2차원 물질의 경우와 마찬가지로 흑린에 관한 기초 연구도 빠른 속도로 성장하고 있는 가운데 향후 중점 과제와 분야의 발전 전망에 대해 간략히 언급하며 이 글을 마무리하고자 한다.

흑린 박막의 소자 응용을 위해 중요한 과제는 대면적 합성 기술을 확보하는 것이다. 흑린 단결정의 경우 100년 전 개발된 200 °C, 1.5 GPa 합성법에 의존하고 있었지만, 최근에는 보다 고품질 단결정을 상온 7.5 GPa 또는 900 °C, 1.0 GPa에서 합성하는 방법이 보고되었다.^[19] 또한 비소 다발(bismuth flux) 혹은 수은(mercury) 촉매를 활용하여 합성 과정에서 높은 압력을 배제하는 방법이 개발되었으며, 화학 운반 반응(chemical transport reaction)을 이용하여 보다 간편한 장치로 합성에 성공하기도 하였다.^[20] 이들은 기계적 박리법을 통해 흑린 박막 조각을 떼어내기 위한 모체로서 흑린 단결정의 품질을 향상시키고자 하는 방법들이며, 보다 직접적으로 기판 위에 흑린 박막을 합성하는 방법은 아직 정립되지 않았다. 그래핀 연구의 전례에 비추어 볼 때 흑린 박막의 웨이퍼 크기 수준의 대면적 합성 기술이 개발된다면 흑린 박막 연구의 중요한 도약점이 될 것이다. 최근 이러한 시도들이 조금씩 성과를 거두어 학회 및 논문을 통해 보고되고 있기에 전망은 밝다고 하겠다.

흑린 박막 연구의 또 다른 선결 과제는 공기 중 산화로 인한 안정성 문제이다. 비록 흑린 덩어리는 공기 중에 안정하지만, 흑린 박막의 두께가 한두 층 수준으로 얇아지면 공기 중 수분과 산소와 반응하여 짧게는 수 시간, 길게는 수일 안에 시

REFERENCES

- [18] Q. Wu *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 035436 (2015).
- [19] E. N. Rissi *et al.*, Solid State Commun. **152**, 390 (2012).
- [20] S. Lange *et al.*, Inorg. Chem. **46**, 4028 (2007).

Fig. 7. Atomic force microscope images of (a) black phosphorus after oxidation and (b) black phosphorus with AlO_x overlayer protection. Reprinted with permission from Ref. 22. Copyright (2014) American Chemical Society. (c) Sketch of black phosphorus encapsulated by two sheets of hexagonal boron nitrides. Reprinted by permission from Nature Publishing Group (Ref. 10), copyright (2016).

료가 불안정해진다. 이는 흑린 박막의 고유물성 연구 및 소자 응용을 가로막는 결정적인 장애물이기에 연구자들은 흑린 박막의 산화 메커니즘을 규명하기 위해 많은 노력을 기울여 왔으며, 그 결과 산화인(PO_x)의 형성이 중요한 역할을 한다는 점이 최근 밝혀졌다.^[21] 흑린 박막의 산화를 방지하기 위해 표면에 Al_2O_3 층을 올리면 산화 방지가 가능하다고 알려져 있으며, 그 외에도 PPMA, 그래핀, 육방정질화붕소 등으로 표면을 감싸 보호하는 방법이 희망적인 결과를 거두고 있다.^[22] 다소 안정성이 떨어지는 유기 반도체 물질들의 상업적 성공 사례에 비추어보면, 흑린 박막의 경우에도 산화 방지 기술로 불안정성 문제를 해결하는 것이 중요하다 하겠다. 또한 표면 보호 기술은 향후 불안정하지만 흥미로운 물성을 갖는 다양한 2차원 물질에 적용 가능하므로 그 자체로 일반적인 중요성을 갖는다.

기초 물리학 관점에서도 여전히 흥미로운 주제들이 남아있

다. 첫째로 흑린의 높은 전하이동도를 활용한 양자 전도 현상 연구이다. 흑린 박막의 극고자장 환경에서의 양자상태와 대칭성 깨짐 현상은 흥미로운 주제가 될 것이며, 더 나아가 흑린에 이온액체게이팅(ionic liquid gating)을 적용할 수 있으면 흑린 표면에 유도된 디랙입자(Dirac fermions)에 대한 전도 연구도 가능할 것이다. 또한 흑린의 비등방적 구조상에 다양한 종류의 준입자(quasi-particle)들의 상호작용도 흥미로운 향후 연구 주제이다. 플라즈몬(plasmon), 폴라리톤(polariton), 엑시톤(exciton) 및 합성입자(composite particle)의 거동은 흥미로운 주제이며 관련하여 다양한 접근법의 이론 연구가 진행되고 있다. 끝으로 고압 환경에서 흑린의 반도체-준도체 전이와 그에 따른 위상 전이 및 초전도 현상도 흥미롭고 새로운 물리 현상을 보여줄 것으로 기대한다.

2차원 물질 기반의 디지털 전자소자 구현을 위해서는 전하이동도와 전도 제어 비율 간에 균형이 중요한데, 흑린 박막의 경우 그 두께가 약 4~10 nm에 이를 때가 가장 이상적인 균형을 이루는 것으로 알려져 있다. 이 균형은 앞서 언급한 밴드갭 제어 기술을 적용하면 두께에 무관하게 덩어리 흑린의 표면에도 구현할 수 있다. 흑린은 p형 반도체와 n형 반도체로 선택적 도핑이 가능하므로 흑린만으로 이루어진 시모스(CMOS, complementary metal-oxide-semiconductor) 회로 구성이 가능할 것으로 보이며, 이를 바탕으로 작고 빠르며 접을 수 있는 전자소자를 제작할 수 있다. 또한 흑린의 직접 밴드갭과 그 밴드갭 값은 중간적외선과 원적외선 대역의 광전소자 응용에 특히 적합하다. 이를 바탕으로 국방 의료를 목적으로 한 적외선 이미징, 디텍터, 광통신 등에 널리 활용될 수 있을 것이다. 흑린을 비롯한 2차원 물질 연구가 더욱 성숙하여 응집물리학, 재료과학, 화학, 생명 과학, 의료 등 다양한 학문 분야의 기초 연구를 넘어 우리의 일상에도 긍정적인 변화를 가져오기를 기대해 본다.

REFERENCES

- [21] A. Favron *et al.*, Nature Mater. **14**, 826 (2015).
- [22] J. D. Wood *et al.*, Nano Lett. **14**, 6964 (2014).