

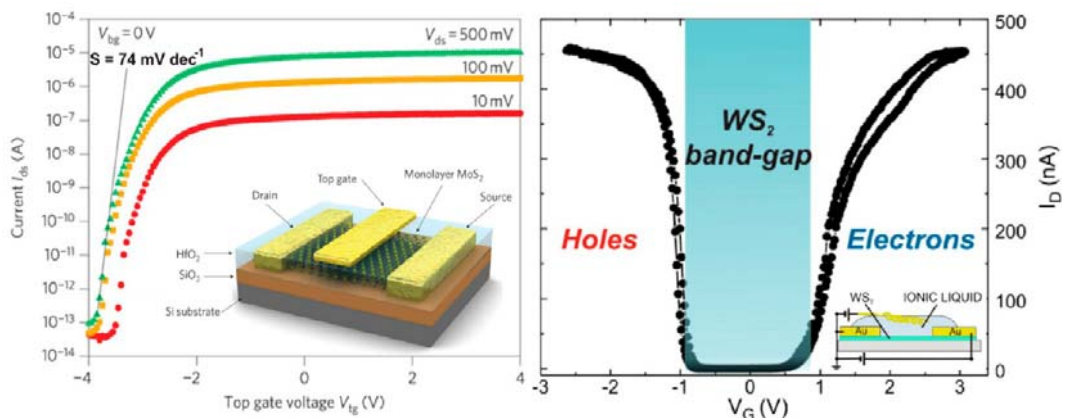
전이금속 디칼코제나이드 활용분야

중앙대학교 화학신소재공학부
권기창, 김수영

전이금속 디칼코제나이드는 서로 다른 금속원소와 칼코젠 원소의 결합으로 이루어진 층상 구조의 물질이다. 또한 다양한 조합에 의해서 다양한 indirect-to-direct band gap를 가질 수 있고 lattice간의 vibration 특성을 이용하여 전자, 광전자, 센서와 같은 반도체에서 중요한 역할을 할 수 있다. 또한 값싼 전이금속 디칼코제나이드를 이용하여 수소 발전 반응에서 촉매로서의 역할을 규명한 실험결과가 보고되고 있다. 그래파이트와 같이 층상구조를 가지는 벌크 상태의 MoS_2 , WS_2 와 같은 물질은 최근 리튬이온 배터리에서 전극 물질로 사용될 수 있음이 보고되고 있고, 층상구조를 이루기 때문에 리튬이온의 intercalation/extraction이 쉽게 이루어지기 때문이다. 이번 장에서는 전이금속 디칼코제나이드가 활용되는 분야에 대해서 간략하게 소개하고자 한다.

1) 전계 효과 트랜지스터 (FET)

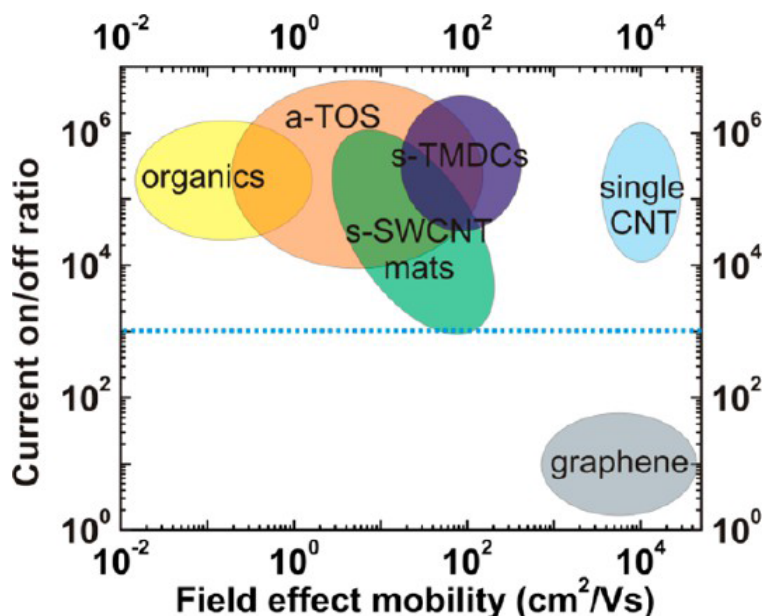
지난 수십 년간 벌크상태의 전이금속 디칼코제나이드의 전기적 성질에 대해서 연구가 이루어져 왔지만, FET로서 사용된 것은 10년 전이다. 단일층의 반도체적 성질을 가지는 전이금속 디칼코제나이드를 이용한 FET는 맨체스터 대학교에서 그래핀을 연구하면서 동시에 이루어졌다. FET에서 채널로서 사용되었을 때, 캐리어 이동도가 최소 그래핀의 1000배 정도 낮은 결과를 보였다. 2011년에 단일층의 전이금속 디칼코제나이드를 이용한 FET가 제작되었는데 캐리어이동도는 $60\text{--}70\text{ cm}^2/\text{Vs}$, on/off ratio는 10^8 에 이르는 결과를 보였다.¹



[From ref. 1,2]

또한 최근에는 ion gel과 WS_2 를 이용하여 electrical double-layer gate를 형성하여 ambipolar 특성을 확인하였다.² 이러한 ambipolar 특성은 매우 높은 electrical double layer의 capacitance를 형성할 수 있게 하며, valence band와 conduction band 모두에 캐리

어가 주입될 수 있도록 하는 것에 기인한다. 최근에는 전이금속 디칼코제나이드의 캐리어 이동도가 층수에 관련이 있다는 학술적 보고가 이루어지고 있다. 이는 층수가 늘어남에 따라 표면에 기판에 존재하는 불순물을 가려주는 효과와 3차원의 구조를 형성하기 때문에 charge transport가 향상되기 때문이다.



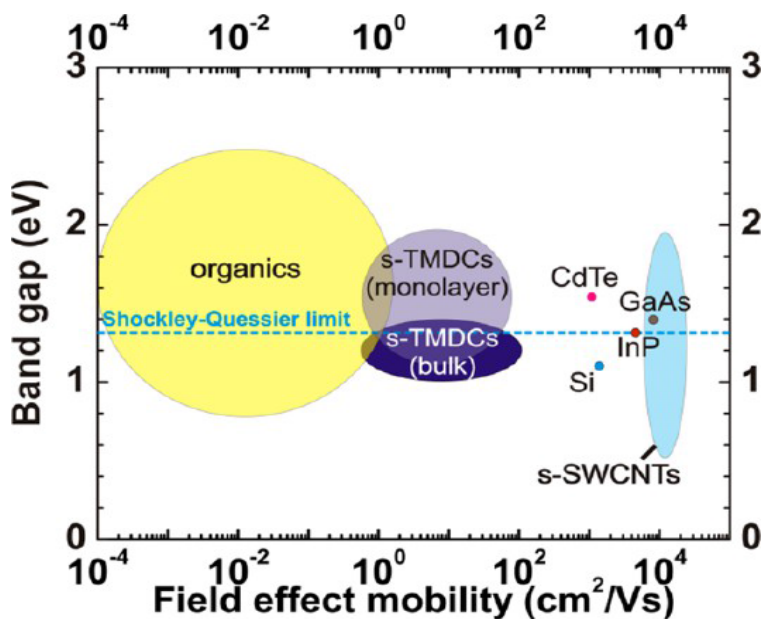
[From ref. 3]

최근에 이루어진 지속적인 연구에도 불구하고, 전이금속 디칼코제나이드를 이용한 FET는 더 깊은 이해와 연구가 진행되어야만 현재 상용화되어 사용 중인 Si, GaAs계열의 높은 효율의 소자를 대체할 수 있을 것이다. 그러나 전이금속 디칼코제나이드는 투명하고 유연하고 늘어날 수 있다는 장점이 있어 더욱 연구가 가속되고 있다. 위 그림은 FET에서의 이동도와 on/off ratio에 대한 모든 적용가능한 반도체의 특성을 보여준다.³ 위 그림에서도 볼 수 있듯이 짧은 연구 기간에 비해서 기존에 연구되었던 유기물과 amorphous 산화물 반도체, 반도체적 성질을 가지는 탄소나노튜브와 거의 비슷한 특성을 가지며 이러한 결과는 앞으로 전이금속 디칼코제나이드를 이용한 FET 및 논리 회로소자 등에서 더욱 발전된 기술을 확보할 수 있을 것으로 예상된다.

2) 태양전지와 발광 소자 (OPVs and LEDs)

태양전지와 발광 소자는 가장 잘 알려진 p-n junction의 활용 예이다. Shockley-Quessier limit에 의해서 높은 이동도와 direct band gap이 1.3 eV를 충족시키는 반도체가 높은 효율의 single junction 태양전지로 활용되어 왔다. 다음 그림에서 전이금속 디칼코제나이드는 밴드갭과 이동도 두 가지 면에서 잘 충족시키고 있다는 것을 확인할 수 있다.⁴ 이러한 점은 전이금속 디칼코제나이드를 이용한 태양전지에의 기술연구로 이어지고 새로운 측면에서 태

양전지에 대한 연구가 진행될 수 있음을 보여준다.



[From ref. 3]

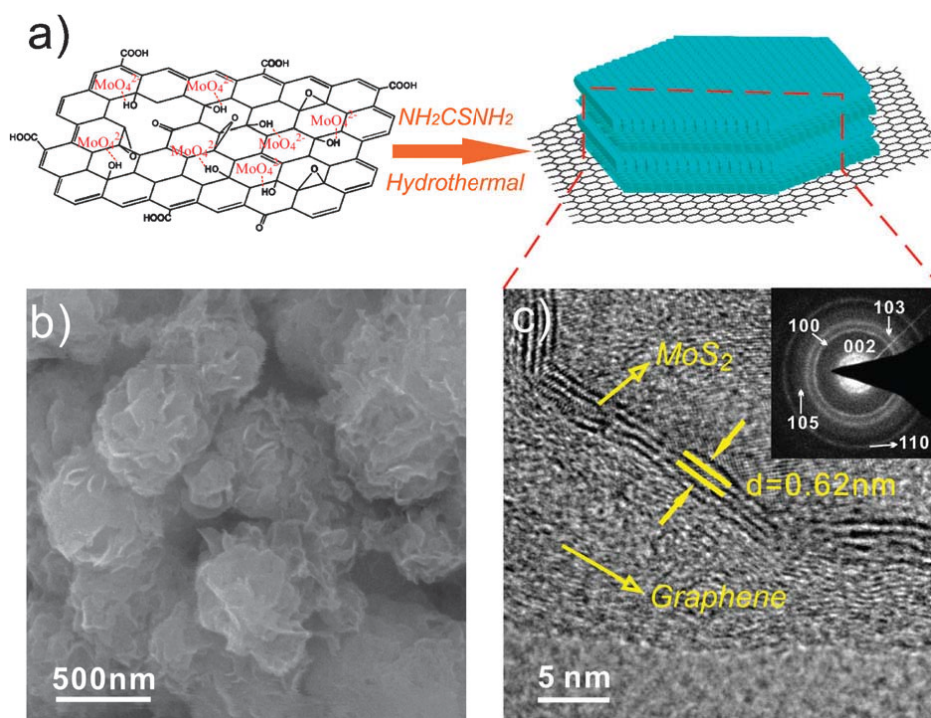
최근의 이론적인 연구에 따르면, graphene/MoS₂를 물질로 사용하여 쇼트키 junction을 구현한 태양전지의 최대효율은 1% 내외이며, WS₂/MoS₂의 경우 1.5% 내외이었다. 그 후, 실험적으로 복수 층의 MoS₂ 조각을 반도체 물질로서 활용하고 비대칭의 금속-반도체-금속 쇼트키 junction을 구현했을 때, 최대 효율이 1% 라는 결과가 발표되기도 하였다. 또한 최근에 수직으로 쌓아올려진 graphene/전이금속 디칼코제나이드/graphene 구조에서 외부 양자 효율 (External quantum efficiency)이 약 55%에 이르는 결과를 보였다.⁴⁻⁷ 반도체 특성을 지닌 전이금속 디칼코제나이드를 활용한 태양전지는 고무적이지만, 고효율을 위한 소자구조 및 두께 조절은 반드시 필요할 것으로 보인다.

발광 소자는 또 다른 p-n junction의 유비쿼터스 적용분야이다. 전이금속 디칼코제나이드의 direct band gap을 활용하여 얇고, 효율적이며 유연한 발광소자를 만들 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 현재 밝혀진 바로는 전이금속 디칼코제나이드의 도핑방법에 대한 연구가 부족해서 발광소자에서의 최대 효율은 10⁻⁵ % 로 알려져 있다. 도핑 방법 개선, 표면 공학에 대한 연구, 인캡슐레이션, 그리고 소자 구조에 대한 연구가 활발하게 진행된다면 전이금속 디칼코제나이드는 발광 소자에서 중요한 소재가 될 수 있는 가능성이 있다.

4) 에너지 저장 소자 (Energy storage devices)

전이금속 디칼코제나이드는 층상구조를 이루어 자연적으로 리튬이온과 같은 작은 이온들을 층 사이에 보존할 수 있는 특성이 있다. 벌크 상태의 전이금속 디칼코제나이드 중에서 특히, MoS₂, WS₂는 리튬 이온 전지에서 전극물질로 사용하는 연구가 진행되고 있으며 이는

리튬 이온이 이들 물질에서 쉽게 intercalation/extraction이 일어날 수 있기 때문이다. 그러나 리튬이온과 벌크 상태의 MoS_2 , WS_2 가 서로 반응하여 층상 구조를 깨뜨릴 수 있다는 단점이 있으며, 상대적으로 낮은 평균 전압으로 인해서 에너지 밀도가 낮아서 음극 물질로 사용되는데 제한이 있다는 단점이 있다. 그러나 층상구조에서 벗어나 나노 두께의 물질로 분리해내면 에너지 저장 소자에서 여러 가지 측면에서 장점이 있다.



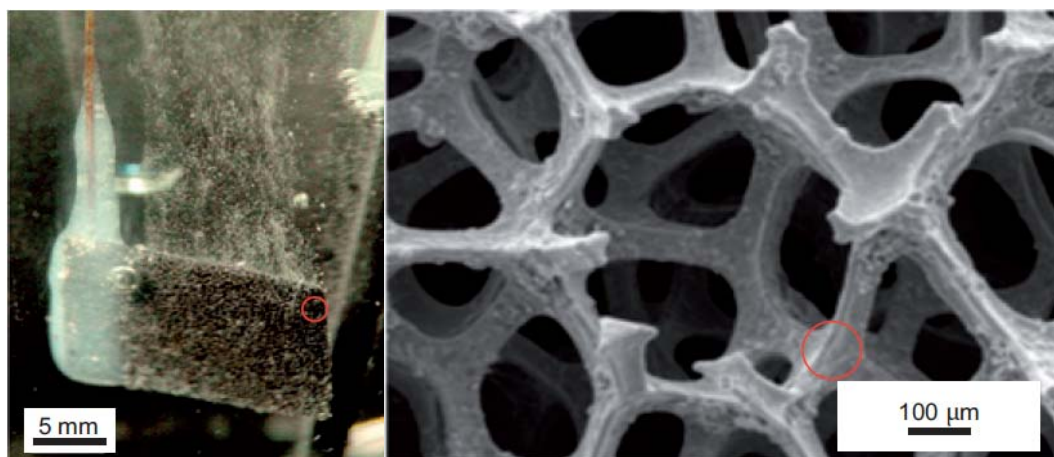
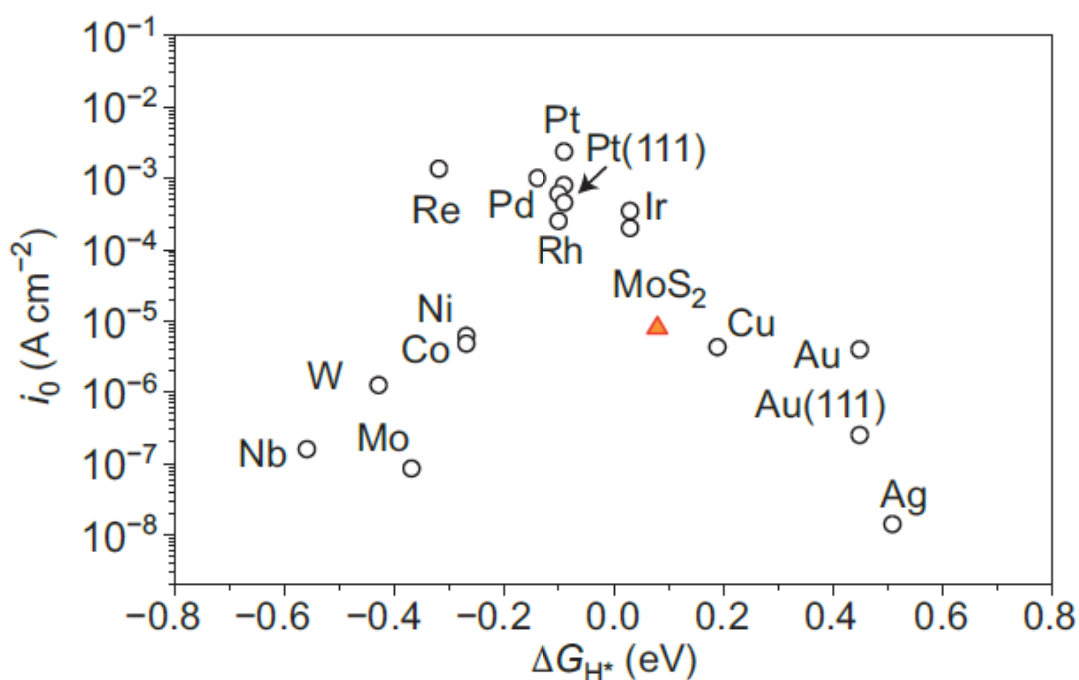
[From ref. 8]

리튬 이온 전지에서 효율적으로 전극으로 사용되기 위해서는 전기 전도도, 물질 표면의 고르기, 물질의 구조, 입자의 크기 등이 중요시 된다. 전이금속 디칼코제나이드는 표면의 고르기, 층상 구조를 이루는 점에서 효율적인 전극이 될 수 있는 가능성이 있지만, 낮은 전기 전도도로 인해서 효과적으로 전극을 구현하는데 어려움이 있어왔다. 그러나 그래핀과 같은 전기 전도도가 높은 물질과 하이브리드 구조를 구현하여 최근에는 1100 mAh/g의 높은 용량과 빠르게 충전해도 안정하고 충/방전 횟수 테스트에서도 좋은 효율을 보임이 발표된 바 있다.⁸⁻⁹

5) 수소 발전 반응 (Hydrogen Evolution Reaction)

최근 연구에서 수소 발전 반응의 촉매로 전이금속 디칼코제나이드가 사용될 수 있음의 가능성이 밝혀지고 있다. 지난 연구에서는 벌크 상태의 전이금속 디칼코제나이드는 수소 발전 반응에서 효과적이지 못했지만, 최근 기술의 발달과 여러 선구 연구자들에 의해서 나노미터 두께의 전이금속 디칼코제나이드가 박리되면서 연구에 박차를 가하고 있다. 수소 발전 반응

의 효율은 volcano plot 이라는 그래프로 간략하게 소개가 가능하며 다음 그림에서 자세히 살펴볼 수 있다. 이 그래프에서는 금속-수소와의 결합세기를 이용한 Gibbs 자유 에너지와 전류 밀도의 변화를 살펴봄으로써 어떤 물질이 가장 수소 발전 반응에 적합한 지를 보여준다. 그림에서 살펴볼 수 있듯이 귀금속류의 금속에는 미치지 못하지만 전이금속 디칼코제나이드가 그 다음으로 적합한 촉매인 것을 보여준다.¹⁰ 실제로 이론적인 계산과 실험적 접근을 통해 그래핀/MoS₂ 하이브리드 물질이 수소 발전 반응에서 촉매역할을 할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 또한 그 동안 사용되어 왔던 귀금속류를 대체할 수 있다는 점에서 값싼 수소 발전 반응의 촉매로의 역할을 기대할 수 있다. 다음 그림에서는 니켈촉매에 그래핀/MoS₂ 하이브리드 물질을 성장시켜 수소 발전 반응에 사용한 예이다.¹¹



[From ref. 10,11]

References

- [1] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, "Single-layer MoS₂ transistors." *Nature Nanotechnol.* **6**, 147 (2011).
- [2] D. Braga, I. Gutierrez Lezama, H. Berger, A. F. Morpurgo, "Quantitative determination of the band gap of WS₂ with ambipolar ionic liquid-gated transistors." *Nano Lett.* **12**, 5218 (2012).
- [3] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, "Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides." *ACS nano* **8**, 1102 (2014).
- [4] M. Bernard, M. Palumbo, J. C. Grossman, "Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials." *Nano Lett.* **13**, 3664 (2013)
- [5] A. Pospischil, M. M. Furchi, T. Mueller, "Solar energy conversion and light emission in an atomic monolayer p-n diode." *Nature Nanotechnol.* **9**, 257 (2014).
- [6] M. Fontana, T. Deppe, A. K. Boyd, M. Rinzan, A. Y. Liu, M. Parnajape, P. Barbara, "Electron-hole transport and photovoltaic effect in gated MoS₂ schottky junctions." *Sci. Rep.* **3**, 1634 (2013).
- [7] R. Sundaram, M. Engel, A. Lombardo, R. Krupke, A. Ferrari, P. Avouris, M. Steiner, "Electroluminescence in single layer MoS₂." *Nano Lett.* **13**, 1416 (2013).
- [8] K. Chang, W. Chen, "In situ synthesis of MoS₂/graphene nanosheet composites with extraordinary high electrochemical performance for lithium ion batteries." *Chem. Commun.* **47**, 4252 (2011).
- [9] S. Ding, D. Zhang, J. S. Chen, X. W. Lou, "Facile synthesis of hierarchical MoS₂ microspheres composed of few-layered nanosheets and their lithium storage properties." *Nanoscale* **4**, 95 (2012).
- [10] T. F. Jaramillo et al., "Identification of active edge sites for electrochemical hydrogen evolution from MoS₂ nanocatalysts." *Science* **317**, 100 (2007).
- [11] Y.-H. Chang et al., "Highly efficient electrocatalytic hydrogen production by MoS_x grown on graphene-protected 3D Ni foams." *Adv. Mater.* **25**, 756 (2013).