

2차원 층상 구조 전이금속 칼코겐화합물의 레이저 식각에 의한 직접-간접 띠간격 구조 연구

문은아¹, 고필주^{2,a}

¹ 조선이공대학교 전기학과

² 조선대학교 전기공학과

A Study on Indirect-Direct Bandgap Structures of 2D-layered Transition Metal Dichalcogenides by Laser Etching

Eun-A Moon¹ and Pil-Ju Ko^{2,a}

¹ Department of Electricity, Chosun College of Science & Technology, Gwangju 61453, Korea

² Department of Electrical Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

(Received July 20, 2016; Revised August 23, 2016; Accepted August 23, 2016)

Abstract: Single-layered transition metal dichalcogenides (TMDs) exhibit more interesting physical properties than those of bulk TMDs owing to the indirect to direct bandgap transition occurring due to quantum confinement. In this research, we demonstrate that layer-by-layer laser etching of molybdenum diselenide (MoSe₂) flakes could be controlled by varying the parameters employed in laser irradiation (time, intensity, interval, etc.). We observed a dramatic increase in the photoluminescence (PL) intensity (1.54 eV peak) after etching the samples, indicating that the removal of several layers of MoSe₂ led to a change from indirect to direct bandgap. The laser-etched MoSe₂ exhibited the single MoSe₂ Raman vibration modes at ~239.4 cm⁻¹ and ~295 cm⁻¹, associated to out-of-plane A_{1g} and in-plane E_{2g}¹ Raman modes, respectively. These results indicate that controlling the number of MoSe₂ layers by laser etching method could be employed for optimizing the performance of nano-electronic devices.

Keywords: MoSe₂, Laser etching, TMDs, Raman, Photoluminescence

1. 서론

대표적인 2차원 물질인 그래핀(graphene)은 우수한 전기적, 광학적, 기계적 특성으로 인해서 다양한 연구 분야에 연구되어 왔다 [1,2]. 특히, 그래핀은 원자 규격

의 두께(약 0.4 nm)를 가지고 있으며, 높은 전도도(약 2×10^5 cm²/Vs), 우수한 광투과도(98%) 및 영률(Young's modulus, 1,100 GPa) 등의 특성을 나타낸다 [3,4]. 하지만 그래핀은 자연 상태에서는 밴드갭이 존재하지 않아서, 반도체 물질로 활용되기 어려워 광소자 등의 활용에 제한이 따른다 [5]. 이러한 그래핀의 제한적인 특성을 대체하기 위해 2차원 층상구조를 가지는 반도체 전이금속 칼코겐 화합물(transition metal dichalcogenides, TMDs)인 MoS₂, WS₂, MoSe₂, WSe₂ 등의 물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [6-8]. 전이금속 칼코겐 화합물은

a. Corresponding author; pjko@chosun.ac.kr

양자구속효과(quantum confinement effect)에 의해 벌크(bulk) 구조의 경우 간접 천이형(indirect transition) 반도체, 단층(single layered) 구조의 경우 직접 천이형(direct transition) 반도체 특성을 나타낸다 [9]. 특히 단층 전이금속 칼코겐 화합물은 직접 천이형 반도체로서 높은 효율의 광-디바이스에 응용이 가능하다 [10]. 또한 전이금속 칼코겐 화합물들은 두께의 조정으로 반도체 물성 및 밴드갭의 조율이 가능하다는 독특한 특성을 가지고 있다 [11]. 하지만 원자 단층 구조의 전이금속 칼코겐 화합물을 기계적, 화학적 방법으로 박리시키거나 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD) 방법으로 합성하는 방법 등은 기술적 제한 요소로 인해서 현재까지도 많은 연구들이 진행 중에 있다 [12]. 2차원 물질의 층상구조는 선행 연구를 통해서 레이저 식각(laser etching)을 수행 시 레이저 강도(laser power)와 레이저 조사 시간(exposure time)으로 다층 구조의 MoS₂의 두께를 제어할 수 있는 가능성을 제시한 바가 있다 [13,14].

본 논문에서는 레이저 식각에 의해서 간접 천이형 반도체 물질인 대면적 MoSe₂을 직접 천이형 반도체 물질로 치환할 수 있는 가능성을 라만(Raman) 분석과 광 발광(photoluminescence, PL) 분광 분석을 통하여 입증 하고자 한다. 레이저 식각으로 MoSe₂의 층수 제어 연구 결과들은 원자 단위의 소자 제작에서의 기존 문제점을 해결할 수 있는 가능성을 보여주며, 2차원 물질을 활용한 고효율 광전자 디바이스 응용에 적용될 수 있는 가능성을 보여 줄 것이다.

2. 실험 방법

전사 매체로 PDMS (polydimethylsiloxane, Dow Corning, Toray Co., Ltd.)를 이용하여 이셀레늄화 몰리브덴(MoSe₂, HQ graphene, Netherlands)을 실리콘 열산화막(SiO₂, 300 nm)/p형 실리콘(Si) 기판 위에 기계적으로 전사하였다. 레이저 식각, 라만 및 광 발광 스펙트럼 분석은 Olympus 100 × 대물렌즈(N.A.=0.8)와 150(spectral resolution 4.94 cm⁻¹), 2400(spectral resolution 0.31 cm⁻¹) lines mm⁻¹ 격자(gratings)로 각각 측정하였다. 라만 band의 스펙트럼 메타의 기준 피크는 실리콘(520 cm⁻¹)에서 진행하였으며, 레이저의 광원은 1 μm로 설정하였다. 광학적 이미지는 LV-150NA 현미경과 DS-Ri1 CCD 카메라(Nikon, Japan)로 측정하였다. 레이저 식각 후의 정밀한 표면 형상을 관찰하기 위해서 주사전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM, JEOL)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)에서는 레이저(532 nm, 2.33 eV)를 이용한 2차원 물질의 식각 방법의 모식도이다. 레이저의 강도, 조사 시간, 조사 간격(laser etching interval) 등을 조절하여 층상구조의 MoSe₂ 원자 층을 제어하였다. 본 연구결과는 기존의 레이저 강도, 시간 조절을 통한 1차원적 제어 방법에서 레이저 조사 간격 제어를 통해 MoSe₂의 2차원적인 평면으로 식각하는 것을 목표로 하였다. 그림 1(b)는 PDMS 전사기술로 제작된 MoSe₂/SiO₂/Si의 현미경 사진이고, 1~5번의 라인은 레이저 강도 11 mW, 조사 시간 0.04 sec, 레이저 빔 크기(laser spot size) ~0.1 μm의 조건에서 식각을 진행하였다. 또한 1~5번 라인의 레이저 조사 간격을 각각 1번 0.8 μm, 2번 0.5 μm, 3번 0.2 μm, 4번 0.1 μm, 5번 0.04 μm의 조건에서 실험 하였다. 그림 1(c)의 SEM 결과에서는 1(b)의 4, 5, 6번 라인에서 MoSe₂ 물질의 레이저 식각 효과를 명확하게 확인할 수 있다.

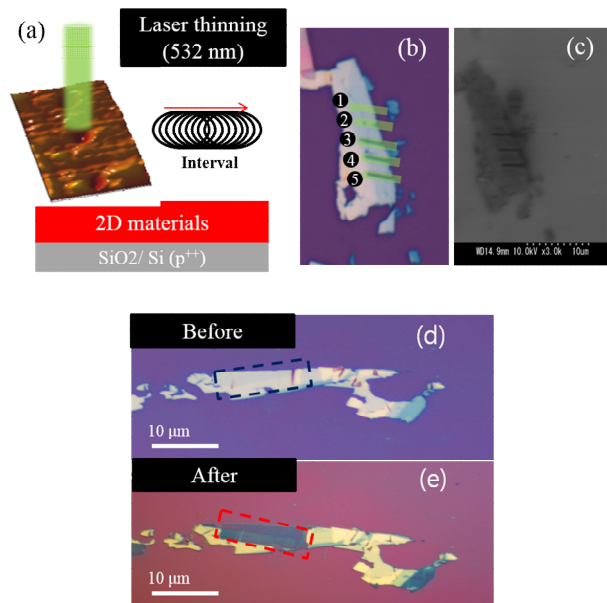


Fig. 1. (a) Schematic image of laser etching for, microscope images of (b) before and (c) after laser linear etching of MoSe₂, (d) before and (e) after laser plane etching of MoSe₂.

이는 레이저 조사 간격의 차이에 의해 조사된 레이저의 에너지는 변화하고, MoSe₂ 원자 결합 에너지 이

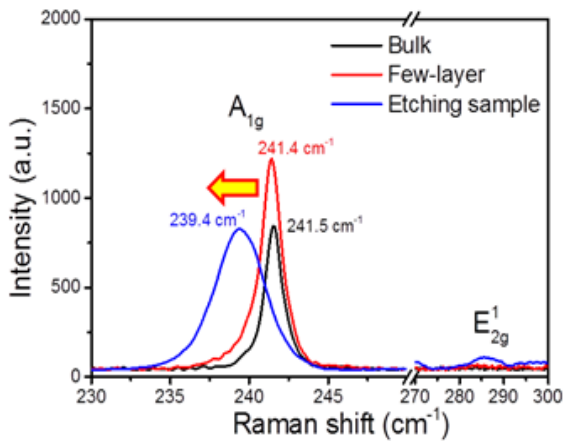


Fig. 2. Comparison of Raman spectra of bulk MoSe₂, few-layered, and after laser etching.

상의 조건인 그림 1(b)의 4, 5, 6번 라인에서 MoSe₂가 제거되었다. 그림 1(d)는 PDMS 전사기술로 제작된 MoSe₂/SiO₂/Si의 현미경 이미지로 두께에 따른 MoSe₂의 광학적 대비(contrast)의 차이를 확인할 수 있다. 그림 1(e)는 2차원 평면(blue box)을 레이저 강도 11 mW, 조사시간 0.04 sec, 레이저 빔 크기 ~ 0.1 μm, 조사 간격 0.04 μm의 조건에서 레이저 식각한 후의 현미경 이미지이다. 그림 1(e)의 red box안의 MoSe₂의 광학적 대비의 명확한 변화를 확인할 수 있으며, 레이저 식각기술을 활용한 2차원 층상구조 MoSe₂의 층의 수 제어 가능성이 확인되었다.

그림 2는 레이저 식각 후 MoSe₂의 층상 변화를 비파괴 분석을 통해 살펴보기 위해 Raman A_{1g}와 E_{2g}¹ mode 분석 결과이다. Raman spectra 분석에서 in-plane 특성인 E_{2g}¹과 out-of-plane 특성인 A_{1g}의 라만 진동 모드들(Raman vibration modes)을 관찰하였다 [15,16]. 레이저 식각으로 만들어진 단층의 MoSe₂는 벌크(bulk)에 비해서 A_{1g} mode가 241.4 cm⁻¹에서 239.4 cm⁻¹로 2 cm⁻¹ 정도의 red-shift 현상을 나타내었다. 이는 MoSe₂의 Raman A_{1g} mode가 두께의 변화에 따라서 Davydov splitting 현상으로 shifted 하며, 또한 Raman E_{2g}¹ mode가 단층의 MoSe₂에서만 나타나는 이유는 두께 감소에 의한 stiffening (softening) 현상 때문이다 [15]. Raman spectra 분석에서 in-plane 특성인 E_{2g}¹(~295 cm⁻¹)과 out-of-plane 특성인 A_{1g}(~239 cm⁻¹)의 라만 진동 모드 분석 결과 레이저 식각에 의해서 다층 MoSe₂

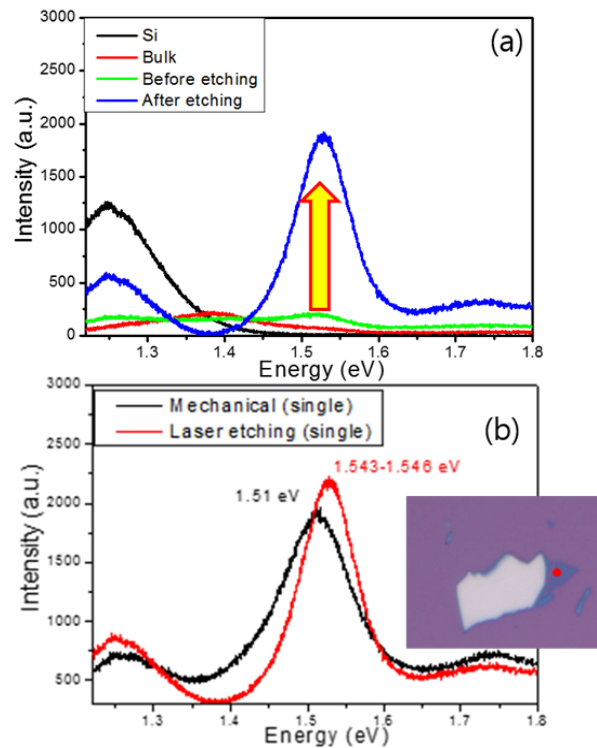


Fig. 3. (a) Raman spectra of Silicon substrate and bulk MoSe₂, few-layered MoSe₂, and after laser etching MoSe₂, (b) Raman spectra of single layered MoSe₂ by mechanical exfoliation method (inset Fig. 3(b)) and single layered MoSe₂ by laser etching method.

에서 단층 MoSe₂로의 제어가 가능함을 비파괴 Raman 분석에서 보여준다. 그림 3(a)는 silicon (Si), 벌크 MoSe₂, 식각 전 MoSe₂, 식각 후 MoSe₂의 광 발광 (PL) spectra 결과이다. 레이저 식각 후의 MoSe₂의 광 발광 특성은 1.54 eV에서 극적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 2차원 층상구조 전이금속 칼코겐 화합물은 양자구속효과에 의해 벌크 구조의 경우 간접 천이형 반도체, 단층에 경우 직접 천이형 반도체 특성을 나타내기 때문이다 [11]. 그림 3(b)는 기계적 박리 (mechanical exfoliation) 방법으로 제작된 단층 MoSe₂의 샘플 (그림 3 (b) 삽입된 이미지에서의 적색 점 표시 지점)과 레이저 식각 방법으로 제작된 단층 MoSe₂의 광 발광 특성을 비교분석 하였다. 기계적 박리 샘플과 레이저 식각 후 광 발광 특성에서 각각 1.51 eV와 1.53 eV의 직접 천이형 광 발광 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

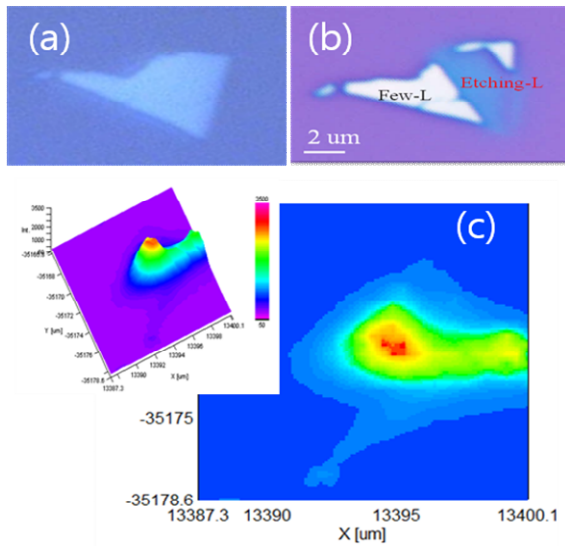


Fig. 4. Microscope images of (a) before laser etching (b) after laser etching, (c) PL mapping image of after laser etching from image (b).

그림 4(a)와 (b)는 MoSe₂ 레이저 식각 전과 후의 현미경 사진으로 대면적 레이저 식각 후 (2 μm × 2 μm) 두께에 변화에 따른 광학적 대비를 확인할 수 있다. 그림 4(c)는 MoSe₂ 레이저 식각 후의 광 발광 (PL) mapping (13 μm × 13 μm) 이미지와 그림 4(c)에 삽입된 이미지는 그림 4(c)의 광 발광 mapping 3차원 이미지이다. 광 발광 mapping 조건은 레이저 강도 0.3 mW에서 20초간 비파괴 조건에서 측정하였고 광 발광 분석은 1.54 eV 피크에서 실시하였다. 광 발광 mapping 결과로 레이저 식각을 시행한 영역에서 균일한 광 발광 특성을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들은 본 논문에서 제안한 레이저를 이용한 식각기술이 2차원 물질의 층수 제어 및 대면적 크기에서도 제어를 할 수 있는 가능성을 보여 준다.

4. 결론

본 논문에서는 레이저 공정 변수들(강도, 조사 시간, 조사 간격 등)의 제어를 통해서 2차원 층상 구조를 갖는 몰리브덴나이트(MoSe₂)를 다층(few) 구조에서 단층(single) 구조로의 정밀한 레이저 식각에 관하여 연구하였다. 레이저 식각으로 제작된 단층 MoSe₂은 직접 천이형 반도체 특성인 높은 광 발광 (PL) spectra

(~1.54 eV)을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한, 레이저 식각 후 Raman spectra 분석에서 MoSe₂ 단층의 라만 진동 모드(Raman vibration modes)인 E_{2g}¹(~295 cm⁻¹)에서 in-plane 특성과 A_{1g}(~239.4 cm⁻¹)에서 out-of-plane 특성을 관찰할 수 있었다.

본 연구의 결과들은 2차원 층상구조를 가진 반도체 전이금속 칼코겐 화합물(transition metal dichalcogenides, TMDC) MoS₂, WS₂, MoSe₂, WSe₂ 등의 대면적 식각을 통해서 직접 천이형 반도체의 제작의 가능성을 보여주었다. 향후 레이저 식각으로 제작된 단층의 칼코겐 화합물들의 광 디바이스 특성 등의 분석을 통해서 초박막 광 디바이스 연구에 응용이 가능하다.

감사의 글

이 논문은 2016학년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

REFERENCES

- [1] F.H.L. Koppens, T. Mueller, Ph. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, and M. Polini, *Nature Nanotech.*, **6**, 780 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.215>]
- [2] 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). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>]
- [3] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 109 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>]
- [4] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**, 201 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nature04235>]
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature*, **438**, 197 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>]
- [6] S. Yang, Y. Li, X. Wang, N. Huo, J. B. Xia, S. S. Li, and J. Li, *Nanoscale*, **6**, 2582 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3nr05965k>]
- [7] P. Hu, Z. Wen, L. Wang, P. Tan, and K. Xiao, *ACS Nano*, **6**, 5988 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn300889c>]
- [8] A. Abderrahmane, P. J. Ko, T. V. Thu, S. Ishizawa, T.

- Takamura, A. Sandhu, *Nanotechnology*, **25**, 365202 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/25/36/365202>]
- [9] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, *Nano Lett.*, **10**, 1271 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl903868w>]
- [10] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, and A. Kis, *Nature Nanotech.*, **8**, 497 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.100>]
- [11] S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, K. Lo, T. S. Matthews, J. Li, J. C. Grossman, and J. Wu, *Nano Lett.*, **12**, 5576 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl302584w>]
- [12] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, *Nature Nanotech.*, **6**, 699 (2012).
- [13] P. J. Ko, T. V. Thu, H. Takahashi, A. Abderrahmane, T. Takamura, and A. Sandhu, *AIP Conf. Proc.*, **1585**, 73 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4866622>]
- [14] A. Castellanos-Gomez, M. Barkelid, A. M. Goossens, V. E. Calado, H. S. J. van der Zant, and G. A. Steele, *Nano Lett.*, **12**, 3187 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl301164v>]
- [15] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D.R.T. Zahn, S.M.D. Vasconcellos, and R. Bratschitsch, *Optics Express*, **21**, 4908 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1364/OE.21.004908>]
- [16] P. J. Ko, A. Abderrahmane, T. V. Thu, D. Ortega, T. Takamura, and A. Sandhu, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15**, 6843 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2015.10348>]