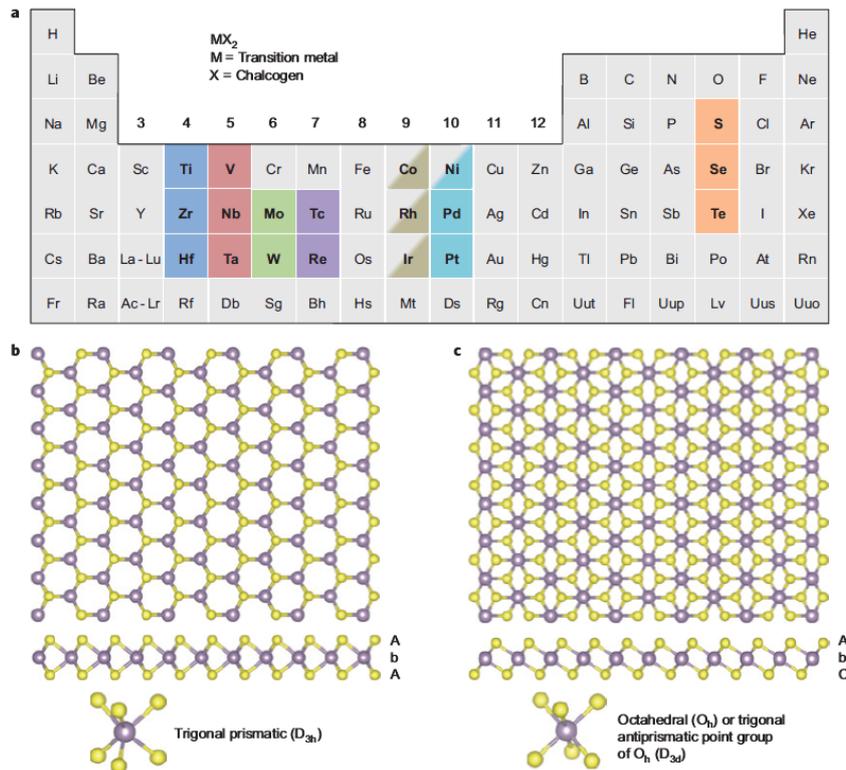


전이금속 디칼코제나이드란?

중앙대학교 화학신소재공학부
권기창, 김수영

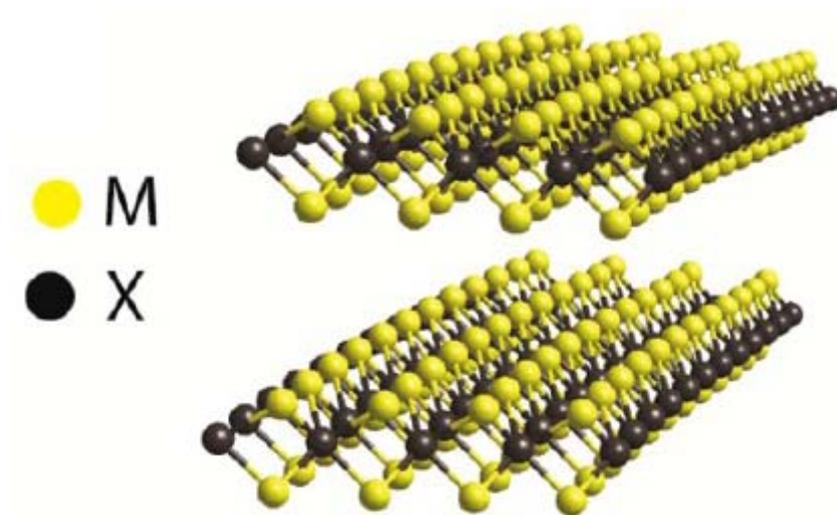
칼코제나이드란 최소 한 가지 이상의 칼코젠 음이온과 다른 양이온이 결합하여 만들어진 화학물질을 말한다. 주기율표 상에서 16족에 해당하는 원소들이 주로 칼코젠 원소로 분류되며, 산소를 제외한 황, 셀레늄, 텔루륨 등이 이에 속한다. 칼코젠원소는 일반 광석에서 주로 발견할 수 있으며, 그 형태가 다양하다. 이러한 칼코젠 중에서도 최근 전이금속 디칼코제나이드에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 최근 10년간 다양한 연구 분야에서 지속적으로 연구가 진행된 그래핀과 비슷한 구조를 지니면서도 자연적으로 반도체적 성질과 특정한 밴드갭을 가져서 현재 연구가 활발히 진행 중이다.



[From ref. 1]

전이금속 디칼코제나이드는 MX_2 (M = 전이금속, X = 칼코젠 원소)의 구조식을 지니고 있으며, 가장 많은 연구가 진행 중인 물질로는 이황화물이다. 모든 전이금속 이황화물은 반자성의 성질과 모든 용매에 녹지 않는 성질, 그리고 반도체적인 성질을 나타낸다. 이 중에서 티타늄 이황화물은 리튬 이온 배터리에서 상대전극인 흑연에 리튬이온이 원활하게 이동할 수

있도록 도울 수 있는 물질로 널리 알려져 있다. 또한 몰리브덴 이황화물과 텅스텐 이황화물 또한 반도체적 특성이 뛰어나 트랜지스터로서의 역할을 할 수 있다는 연구결과가 발표되고 있다.

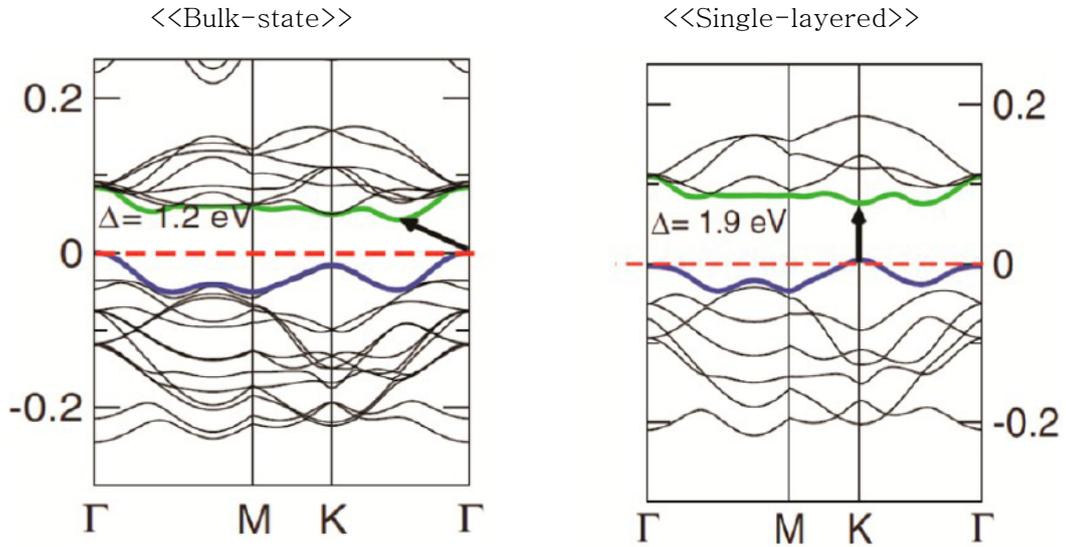


[From ref. 2]

전이금속 디칼코제나이드의 구조는 그래핀과 유사한 층상구조이며, 층간의 간격은 6-7 Å 정도이며, 강한 in-plane 공유결합과 약한 out-of-plane 반 데르 발스 힘에 의해서 구성되어 있다. 이들의 층상구조에 따라 두 가지 구조로 나눌 수 있는데, 금속과 결합하고 있는 칼코젠 원소의 위치에 따라 분류될 수 있다.¹⁻³ 삼각기둥 모양과 팔면체 결정모양 두 가지로 분류되며, 각각 2H (trigonal prismatic), 1T (octahedral)로 구분된다. 절반이 채워진 d-오비탈을 가지는 크로뮴족에 속하는 전이금속(Cr, Mo, W)은 큰 원자번호를 가지는 칼코젠 원소(S, Se, Te)와 결합할 경우 반도체적 성질(밴드갭)을 가지게 되고 큰 원자번호를 가진 칼코젠일수록 밴드 갭의 크기는 줄어들게 된다. 또한 2H라고 일컬어지는 삼각기둥의 형태로 결합하고 있는 전이금속 디칼코제나이드에서 주로 반도체적 성질이 나타나며 1T인 팔면체 구조일 경우 반도체적 성질이 나타나기 어렵다고 보고되고 있다.⁴

약한 out-of-plane 반 데르 발스 힘으로 층상구조를 이루는 전이금속 디칼코제나이드는 기계적, 화학적 박리법을 통해서 단일층으로 분리될 수 있다. 다음 그림과 같이 스카치테이프 방법을 통해서 단일층의 몰리브덴 이황화물을 얻을 수 있는 것으로 보고되었다.⁵ 반도체적 성질을 가지는 전이금속 디칼코제나이드는 양자구속 효과에 의해서 층수에 따라 반도체적 성질이 달라질 수 있는 특성이 있다. 예를 들어, bulk-MoS₂의 경우 1.2eV의 indirect band gap을 가지며, 단일층의 MoS₂의 경우 1.9eV의 direct band gap을 가진다.⁶ 이러한 결과는 PL에서 엄청난 향상의 차이를 보여줄 수 있으며, MoSe₂, WS₂, 그리고 WSe₂에서도 비슷

한 결과를 보인다고 보고되고 있다.



[From ref. 6]

전이금속 디칼코제나이드는 다양한 분야에서 사용될 수 있을 것으로 예상된다. 먼저 반도체적 성질을 이용한 FET소자에서 높은 on/off ratio를 이용하여 더 빠르고 유연한 논리회로를 구축하는 것과 수소 발전 반응에서 값싼 촉매역할을 하는 것이다. 또한, 에너지 저장 분야인 리튬이온 배터리의 양극에서 리튬이온의 intercalation을 돕는 물질로 사용될 수 있는 가능성이 있다.⁷⁻¹²

단일층의 전이금속 디칼코제나이드는 이 물질에 대한 기초적인 현상연구나 실제적인 응용까지 연구자들에게 많은 기회를 제공할 것으로 생각된다. 특히 반도체적 성질을 이용한 FET를 비롯한 전자소자, 수소 발전 반응에서의 촉매, 에너지 저장 관련 기술 등에서 많은 역할을 수행할 수 있다. 그러나 아직까지는 대면적, 대용량으로 물질을 합성하거나 분리할 수 있는 기술이 개발되지 않아서 현실적인 적용은 이루어지지 않고 있다. 또한, 에너지 저장 분야에서 필요한 전기 전도도와 작동 횟수에 대한 안정성 등이 개선해야할 주요 사항이다. 평면의 구조를 가지는 전이금속 디칼코제나이드는 촉매로서 역할을 수행할 수 있지만, 활성화 된 부분이 적어서 수소 발전 반응에서 효율이 낮은 단점이 있다. 마지막으로, p-, n-type의 반도체적 성질을 둘 다 수행할 수 있는 전이금속 디칼코제나이드를 효율적으로 성질일 바꿔 heterostructure 구조를 만들어 효과적이고 효율적인 FET를 만드는 것이 주요 개선할 사항이다.

References

- [1] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets", *Nature Chem.* **5**, 263 (2013).
- [2] 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).
- [3] N. V. Podberezskaya, S. A. Magarill, N. V. Pervukhina, S. V. Borisov, "Crystal chemistry of dichalcogenides MX_2 ." *J. Struct. Chem.* **42**, 654 (2001).
- [4] M. Xu, T. Liang, H. Chen, "Graphene-like two-dimensional materials." *Chem. Rev.* **113**, 3766 (2013).
- [5] K. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov, A. Geim, "Two-dimensional atomic crystals." *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 10451 (2005).
- [6] A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, "Influence of quantum confinement on the electrical structure of the transition metal sulfide." *Phys. Rev. B* **83**, 245213 (2011).
- [7] J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, "Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution." *Nature Mater.* **5**, 909 (2006).
- [8] A. B. Laursen, S. Kegnaes, S. Dahl, I. Chorkendorff, "Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution." *Energy Environ. Sci.* **5**, 5577 (2012).
- [9] R. Bhandavat, L. David, G. Singh, "Synthesis of surface-functionalized WS_2 nanosheets and performance as Li-ion battery anodes." *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1523 (2012).
- [10] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, "Single-layer MoS_2 transistors." *Nature Nanotech.* **6**, 147 (2011).
- [11] Y. Zhang, J. Ye, Y. Matsushashi, Y. Iwasa, "Ambipolar MoS_2 thin flake transistors." *Nano Lett.* **12**, 1136 (2012).
- [12] D. J. Late, B. Liu, H. S. S. R. Matte, V. P. Dravid, C. N. R. Rao, "Hysteresis in single-layer MoS_2 field effect transistors." *ACS nano* **6**, 5635 (2012).