



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

기상 화학 증착법을 통한 2차원 물질
(MoS₂, Bi₂Te₃)의 합성 및 합성 메커니즘에
대한 연구

Study on Synthesis and Synthesis Mechanism of 2D Materials
(MoS₂, Bi₂Te₃) by Chemical Vapor Deposition



指導教授 安智勳

2019年 2月

韓國海洋大學校 大學院

電子素材工學科

玄哲珉

본 논문을 현철민의 공학석사 학위논문으로 인준함.



위원장 안형수 (인)

위원 안지훈 (인)

위원 김홍승 (인)

2019년 2월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	v
제 1 장. 서 론	
1.1 연구배경	9
제 2 장. 이론적 배경	
2.1 2차원 물질 (Two-dimensional materials)	11
2.1.1 2차원 물질의 개요	11
2.1.2 Molybdenum disulfide (MoS ₂)	14
2.1.3 Bismuth telluride (Bi ₂ Te ₃)	15
2.2 기상 화학 증착방법 (Chemical Vapor Deposition)	17
2.2.1 CVD의 정의	17
2.2.2 CVD의 장·단점	29
2.3 깁스 프리 에너지 (Gibbs free energy)	20
2.4 측정 장비 (Characterizations principles)	21
2.4.1 Raman spectroscopy	21
2.4.2 Photoluminescence (PL)	22
2.4.3 X-ray diffraction (XRD)	23
2.4.4 Field emission electron microscopy (SEM)	24
2.4.5 Atomic force microscopy (AFM)	25
2.4.6 Transmission electron microscopy (TEM)	26

제 3 장. 실험 방법	
3.1 MoS ₂ synthesis experiment by CVD	28
3.2 Bi ₂ Te ₃ synthesis experiment by CVT	32
제 4 장. MoS₂ (Molybdenum disulfide) 합성 실험 결과 및 고찰	
4.1 Synthesis of monolayer MoS ₂ crystals Characterizations	36
4.1.1 Qualitative analysis of MoS ₂ (Raman, PL)	36
4.1.2 Surface and thickness analysis of MoS ₂ (SEM, AFM)	38
4.1.3 Quantitative analysis of MoS ₂ (TEM)	39
4.2 Synthesis mechanism of MoS ₂	41
제 5 장. Bi₂Te₃ (Bismuth telluride) 합성 실험 결과 및 고찰	
5.1 Synthesis of large size Bi ₂ Te ₃ crystals Characterizations	52
5.1.1 Qualitative analysis of Bi ₂ Te ₃ (Raman, XRD)	52
5.1.2 Surface and thickness analysis of Bi ₂ Te ₃ (SEM, AFM)	54
5.1.3 Quantitative analysis of Bi ₂ Te ₃ (TEM, EDS)	55
5.2 Photo-thermoelectric properties of Bi ₂ Te ₃	57
5.2.1 Electrical property (I-V test)	57
5.2.2 Thermoelectric property (Photocurrent mapping)	58
5.3 Hetero-junction of 2D materials (MoS ₂ and Bi ₂ Te ₃)	60
제 6 장. 결론	64
참고 문헌	65

List of Tables

Table 2.1 Advantages and disadvantages of CVD	19
Table 3.1 MoS ₂ CVD synthesis condition	31
Table 3.2 Bi ₂ Te ₃ CVD synthesis condition	35
Table 5.1 Heterogeneous materials with different space groups (MoS ₂ , Bi ₂ Te ₃)	63



List of Figures

Fig. 2.1 Structural properties of two-dimensional materials	11
Fig. 2.2 Classification of two-dimensional materials according to their characteristics	13
Fig. 2.3 Band diagram of MoS ₂ according to thickness.	14
Fig. 2.4 Rhombohedral crystal structure of Bi ₂ Te ₃ crystal	16
Fig. 2.5 An image showing the reaction process of chemical vapor deposition.	18
Fig. 3.1 (a) Experimental schematic and (b) growth temperature profile for MoS ₂ synthesis	30
Fig. 3.2 (a) Experimental schematic and (b) growth temperature profile for Bi ₂ Te ₃ synthesis	34
Fig. 4.1 Monolayer of MoS ₂ (a) micro-Raman spectra (b) PL spectra	37
Fig. 4.2 Cleanly synthesized MoS ₂ (a) FE-SEM image (b) AFM image	38
Fig. 4.3 MoS ₂ of hexagonal crystal structure (a) High magnification TEM image (inset : MoS ₂ FFT pattern) (b) SAED pattern image	40
Fig. 4.4 (a) Experimental schematic and Optical micrograph on S1, S2 substrate and (b) micro-Raman spectra of synthesized crystals on S1, S2	44
Fig. 4.5 (a) Photographs and (b) XRD patterns of MoO ₃ powders before and after synthesis process (c) Change in Gibbs free energy for possible reaction paths of MoO ₃ and sulfur as a function of temperature	46

List of Figures

Fig. 4.6 (a) Change in Gibbs free energy for MoS ₂ synthesis from MoO _{3(v)} , MoO _{2(v)} , and MoO _{2(s)} with sulfur, (b) Optical micrograph of synthesized MoS ₂ crystal using MoO ₂ powder	48
Fig. 4.7 (a) Optical micrographs of synthesized MoO ₂ crystals on S2 substrate, before and after additional sulfurization for 50 min and 100 min, respectively (b) Raman mapping image of sulfurized MoO ₂ crystal and (c) Raman spectra collected from the marked a, b, and c locations in (b)	51
Fig. 4.8 Schematic illustration of growth mechanism of MoS ₂ layered crystals by CVD using MoO ₃ and sulfur powders	53
Fig. 5.1 (a) Bi ₂ Te ₃ optical micrograph image (b) Micro-Raman spectra of synthesized Bi ₂ Te ₃ crystal (c) X-ray diffraction of synthesized Bi ₂ Te ₃ crystal	54
Fig. 5.2 (a) SEM image of synthesized Bi ₂ Te ₃ crystals (b) AFM image of synthesized Bi ₂ Te ₃ crystal	56
Fig. 5.3 (a) Bi ₂ Te ₃ crystal of low magnification image and EDS measurement (b) High magnification TEM image (inset : Bi ₂ Te ₃ FFT pattern) (b) Bi ₂ Te ₃ SAED pattern image	58
Fig. 5.4 Electrical properties of thermoelectric devices made of large size Bi ₂ Te ₃ crystal	59
Fig. 5.5 (a) Photocurrent mapping image of thermoelectric devices (b) Bi ₂ Te ₃ thermoelectric device operating as a thermoelectric effect	61

List of Figures

Fig. 5.6 (a,c) Raman mapping image of each MoS ₂ and Bi ₂ Te ₃ / MoS ₂ (b,d) Raman spectra according to mapping image (a,c)	54
Fig. 5.7 PL measurement of heteroepitaxial growth Bi ₂ Te ₃ and MoS ₂ crystals	65



<영문(국문)초록>

Study on synthesis and synthesis mechanism of 2D Materials(MoS_2 , Bi_2Te_3) by Chemical Vapor Deposition

Hyun, Cheol-Min

Department of Electronic Material Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

In this study, we synthesised MoS_2 by chemical vapor deposition(CVD) in TMDC compound, a next generation two-dimensional semiconductor material. A monolayer of MoS_2 is attracting much attention due to its unique physical properties and potential applicability when applied to devices. Among the various synthesis methods, the CVD method has been known as the best method for obtaining a single layer of MoS_2 single crystal. However MoS_2 monolayer crystals grown by CVD, there is a lack of understanding of its synthesis pathway. Therefore, in this paper, we studied the mechanism of the synthesis pathway when monolayer MoS_2 crystals are synthesized by conventional CVD using MoO_3 and sulfur powders. In addition, Bi_2Te_3 , which is a two-dimensional material with excellent thermoelectric properties, was synthesized by chemical vapor transport method(CVT) and its applicability to thermoelectric devices was confirmed. Finally, a study was conducted to realize heterojunction between two dimensional materials with different point groups.

KEY WORDS: Two-dimensional materials, Chemical vapor deposition, MoS_2 , Bi_2Te_3 , Crystal growth, Growth mechanism

<영문(국문)초록>

기상 화학 증착법을 통한 2차원 물질 (MoS_2 , Bi_2Te_3)의 합성 및 합성 메커니즘에 대한 연구

현 철 민

한국해양대학교 대학원
전자소재공학과

Abstract

본 연구는 차세대 반도체 물질인 2차원 전이금속디칼코겐 화합물 중 MoS_2 를 화학 기상 증착 법(Cheical Vapor Deposition)을 이용해 합성 하였다. 단일층의 MoS_2 는 독특한 물리적인 성질과 디바이스에 적용하였을 때 잠재적인 응용성으로 인해 많은 주목을 끌고 있는 물질이다. 다양한 합성 방법 중에 CVD법은 지금까지 단일층의 MoS_2 의 단결정을 얻는 최고의 방법으로 알려져 있다. 그러나 아직까지 합성과정 및 변수에 따른 mechanism에 대한 심도 있는 이해는 잘 되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 CVD법을 통해 단일층의 MoS_2 를 합성하고, MoO_3 , Sulfur 파우더로부터 MoS_2 합성과정을 연구하였다. 또한, 뛰어난 열전 특성을 갖는 2차원 물질인 Bi_2Te_3 를 화학 기상 수송법(Cheical Vapor Transport)을 이용해 대면적 합성하여 열전 소자로의 응용 가능성을 확인해 보았으며, 마지막으로 서로 다른 point group을 갖는 2차원 물질간의 heterojunction을 구현하는 연구를 진행하였다.

KEY WORDS: Two-dimensional materials, Chemical vapor deposition, MoS_2 , Bi_2Te_3 , Crystal growth, Growth mechanism

제 1 장. 서 론

1.1 연구 배경

2차원(2D) 층 구조를 갖는 전이금속 칼코겐 화합물 (Transition metal dichalcogenides : TMDC)는 새로운 전자 및 광전자 장치에서의 잠재적 적용 가능성 때문에 널리 연구되어왔다[1-3]. 다양한 2D 물질 중에서 MoS₂는 캐리어 이동도가 높고 광전자 변환 효율이 우수한 n 형 반도체 특성을 갖는 대표적인 TMDC이다[4-6]. 또한, MoS₂ 층 결정이 단일층이 될 때 indirect band gap에서 direct band gap으로 band gap의 전이와 같은 독특한 물리적 성질을 나타낸다[6]. 따라서 MoS₂ 단일층 결정의 물리적 특성에 대한 연구뿐만 아니라 신형 장치에서의 적용을 위해 광범위하게 연구되었다.

최근 몇 년 동안, 단일층 MoS₂ 결정은 박리기술(exfoliation technique)에 의해 얻어졌다. 박리기술이 고품질의 층상 결정을 얻기 위해 가장 쉽게 접근 할 수 있는 방법 중 하나이기 때문이다[7,8]. 그러나 실제로는 넓은 영역의 균일성과 반복성 측면에서 이 기술은 결정적인 한계가 있다. 따라서 화학 기상 증착법(CVD)[9,10], 증발법(evaporation)[11], 수열합성법 (hydrothermal)[12], 원자층 증착법(ALD)[13]과 같은 다른 방법을 사용하여 MoS₂ 층 결정을 합성하는 연구가 진행되었다. 이 중에서 CVD법은 wafer scale에서 대면적 합성에 한계가 있지만 단일층의 MoS₂ 결정을 얻기 위한 최선의 방법으로 생각된다. 단일층의 MoS₂ 결정을 합성하기 위해 CVD법에서 사용되는 반응물의 종류로 분말상태의 MoO₃ 와 sulfur가 일반적으로 사용된다.

위에서 언급 한 바와 같이, CVD법을 통한 단일층의 MoS₂ 결정의 성장은 다양한 층상 물질들의 기초 연구를 위한 플랫폼으로 널리 사용되어왔다. 왜냐하면 이 방법은 수 십 마이크로미터의 크기를 갖는 단일층의 MoS₂ 결정을 얻는 가장 좋은 방법이기 때문이다. 그러나 이 방법은 단일층의 2차원 결정 물질의 적용 하였을 때 매우 유용하지만, CVD법으로 2차원 물질의 합성 과정의 메커니즘에 대한 연구는 잘 알려져 있

지 않다.

따라서 본 연구에서는 기존의 CVD방법으로 단층의 MoS_2 결정이 MoO_3 와 sulfur 분말을 사용하여 합성 될 때, 합성경로의 메커니즘을 연구하였다. 또 합성 된 결정과 부산물을 분석함으로써, MoS_2 결정이 기화 된 MoO_3 및 sulfur로부터 직접 합성되기보다는 sulfur 증기에 의해 환원되어진 MoO_3 분말에 의해 생성된 중간상인 MoO_2 에 의해 2D 형태의 기관 상에 합성된다는 것을 알 수 있었다.

또한 2차원 칼코젠 화합물 중에서 매우 뛰어난 열전특성[17,18]과 topological insulators (TIs)[19-21]으로써 최근에 급격하게 많이 연구가 진행되고 있는 Bi_2Te_3 를 CVT 합성 방법[22-25]을 이용하여 합성해 보았으며, 기존 논문에 보고된 Bi_2Te_3 결정의 크기[26-28]보다 약 2배 이상 큰 (~50 μm) 수준의 Bi_2Te_3 결정을 합성하였고, 열전소재로서의 가능성을 확인해 보았다.

또한 최근에 2차원 TMDC 물질 간 heterojunction을 통해 많은 흥미로운 물리적인 현상에 대해 연구되어지고 있다[29-31]. 그러나 기존의 heterojunction에 관한 연구는 동일한 공간그룹을 갖는 2차원 소재에 국한되어왔다.

따라서 본 연구는 서로 다른 공간 그룹을 갖는 두 가지의 2차원 물질, MoS_2 (P63/mmc)와 Bi_2Te_3 (R3m)를 이용하여 heteroepitaxial growth 연구를 수행하였으며, heteroepitaxy 되어진 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{MoS}_2$ 결정의 층과 층 사이에 일어나는 광학적 현상과 밴드 구조에 대해서 심도 있는 연구를 진행해 보았다.

제 2 장. 이론적 배경

2.1 2차원 물질

2.1.1 이차원 물질의 개요

2차원(2D) 물질은 원자들이 단일 원자 층 두께를 가지고 평면에서 2차원 결정구조를 이루는 물질을 말한다. 또한 수평 방향으로는 매우 강한 공유결합을 하고 있으며, 수직 방향으로는 보다 약한 반데르발스 결합 (van der Waals) 을 하고 있다. 이차원 물질의 이런 구조적 특징은 figure 2.1 에 나타내었다. 2차원 물질은 이런 흥미로운 특성 때문에 층과 층 사이를 매우 쉽게 분리 할 수 있으며, 마치 레고 블록처럼 결합되어 더욱 새로운 물질로 만들어질 수 있다.

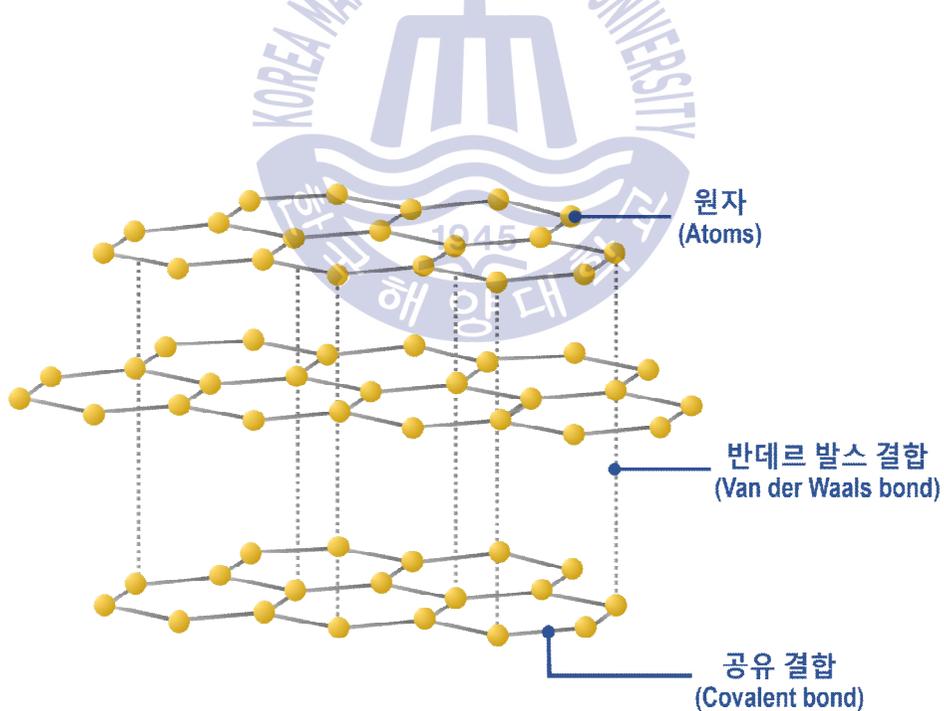


Fig. 2.1 Structural properties of two-dimensional materials

또한 figure 2.2에서 같이 2차원 물질들은 전기적 특성에 따라 도체, 반도체, 부도체로 분류 될 수 있다.

그 중 가장 대표적인 물질인 그래핀은 탄소원자로 구성된 2차원 물질이며, 동소체로 연필심의 재료인 흑연과 다이아몬드 등이 있다. 물리적, 화학적으로 안정성이 매우 높으며, 강철보다 200배 이상 강하며 유연성이 뛰어나고, $100,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 에 달하는 높은 전자 이동도의 매우 좋은 전기적 특성을 갖는다. 그러나 밴드갭이 '0' 이라 반도체 소자로써 이용이 불가능하며, 도체로써의 성질을 갖는다.

또 다른 2차원 물질중 하나인 육방 정계 질화붕소(h-Boron nitride)가 있다. 이 물질은 붕소와 질소 원자가 육각 벌집 모양의 평평한 결정 구조를 가지며, 원자간 결합길이가 0.144nm 로 그래핀의 탄소 원자간 결합 길이인 0.142nm 와 매우 유사하다. 또한 강한 공유결합으로 결합되어있어 물리적, 화학적으로 안정성이 높고, 그래핀과 다르게 6eV 정도의 밴드갭을 가지고 있다. 그러나 반도체 보다는 부도체로써 우수한 특성을 보인다.

다음은 2차원 물질 중에 반도체 특성을 갖는 물질인 전이금속 칼코겐화합물 (Transition metal dichalcogenide)라고 불리는 물질이 있다. 전이금속과 칼코겐 원소로 이루어진 2차원 층상구조를 갖는 화합물을 지칭하며, 대표적으로 전이금속(M) 하나와 칼코겐 원소(X)둘이 결합한 전이금속 디칼코게나이드(MX_2)가 있다. 이 물질은 칼코겐 두 원자 층 사이에 전이금속 단일 원자 층이 샌드위치 되어 있는 구조를 가진다. 또 전이금속 칼코겐화합물은 그래핀과는 다르게 가시광선 영역 대에서 $1\sim 3\text{eV}$ 정도의 밴드갭을 가지며, 가시광선 영역 대에서 사용할 수 있는 디바이스에 응용 할 수 있다는 측면에서 최근 가장 많이 연구가 되고 있는 물질이다.

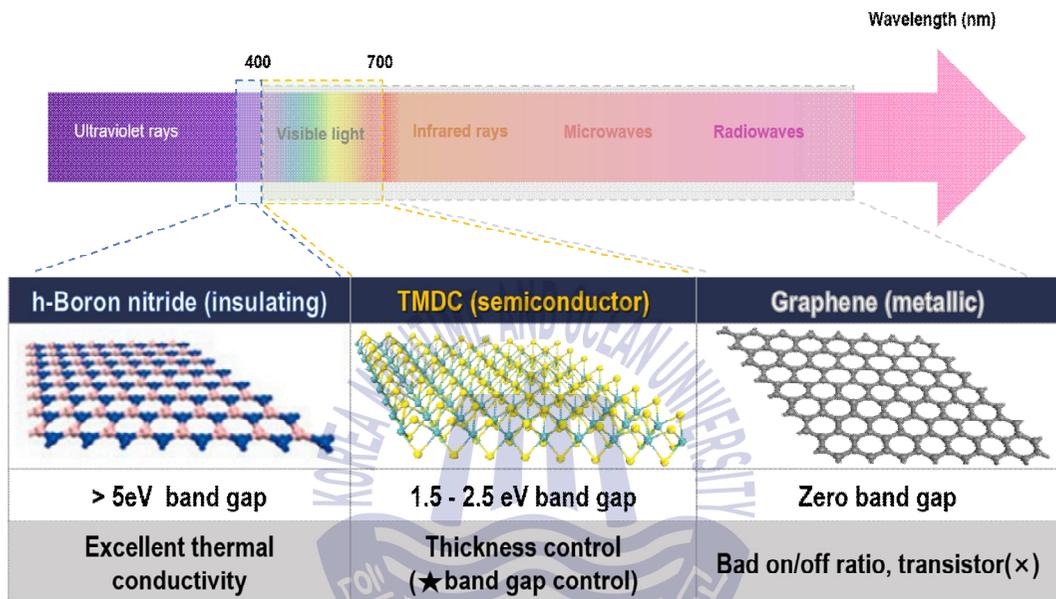


Fig. 2.2 Classification of two-dimensional materials according to their characteristics.

2.1.2 Molybdenum disulfide (MoS₂)

그래핀과 구조적으로 매우 유사한 2차원 물질인 전이금속 칼코겐 화합물 중에서 가장 대표되는 물질은 MoS₂라는 6족 전이금속 칼코겐 화합물이 있다. MoS₂는 실리콘에 비해 큰 밴드갭(~1.9eV)을 가진 반도체 물질이다. 또한 흥미로운 물리적 특성은 bulk 상태 일 때와 단일층(monolayer)일 때 밴드갭이 다르게 나타나며, Bulk 상태의 MoS₂의 경우 1eV의 정도의 간접천이형 밴드구조(in-direct band gap)이지만, 단일 층에서는 직접천이형 밴드구조가 된다(direct band gap) 이러한 흥미로운 특징으로부터 빛의 흡수 및 방출이 강하게 나타나게 되며, 광센서 및 빛을 이용한 광전소자(optoelectronic devices)에 응용이 용이한 물질이다. 또한 상온에서 디바이스에 적용 했을 200cm²/Vs 이상의 높은 캐리어 이동도와 높은 on/off 비율(~10⁸)을 보여 전기적 특성 또한 매우 뛰어난 2차원 반도체 물질이다. Fig. 2.3은 MoS₂의 두께에 따른 독특한 밴드구조를 나타내었다.

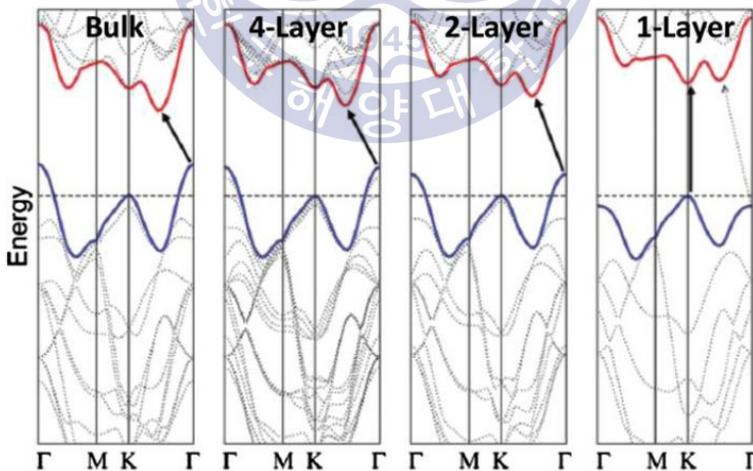


Fig. 2.3 Band diagram of MoS₂ according to thickness.

2.1.3 Bismuth telluride (Bi_2Te_3)

300K 근처 상온에서 X_2Y_3 ($\text{X}=\text{Bi}, \text{Sb}$; $\text{Y}=\text{Se}, \text{Te}$)등의 칼코겐화합물 2차원 물질은 흥미로운 열전특성(thermalelectric)을 갖는다. 또한 이런 열전특성을 갖는 칼코겐 화합물인 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 등은 표면에만 전도성이 있는 3차원(3D) topological insulators(TIs)로 최근에 급격하게 많이 연구가 진행되고 있으며, 이 논문에서는 Bi_2Te_3 에 대해서 연구하였다.

일반적으로 Bi_2Te_3 는 $D_{3d}^5(\text{R}3\text{m})$ 의 공간 그룹을 갖는 rhombohedral 결정구조로 존재한다. Fig. 2.4 에서 Bi_2Te_3 의 이방성 결정구조를 나타내었다. Bi_2Te_3 는 비스무스(Bi)와 텔루륨(Te)으로 이루어져 있으며, c 축을 따라 각각의 층들이 교차적으로 쌓여져있다 (즉, 다시 말해, $-\text{Te}(1)-\text{Bi}-\text{Te}(2)-\text{Bi}-\text{Te}(1)-$). 비스무스와 텔루륨의 층들은 강한 이온-공유결합을 하고 있으며, 각각의 5개의 층들은 반데르발스 상호 작용에 의해 약하게 결합 되어있다. 또한 Bi_2Te_3 는 300K 상온에서 0.16eV의 비교적 좁은 밴드갭을 갖으며, 상온에서 가장 좋은 열전특성을 갖는 2차원 물질이다.

이러한 우수한 열전특성을 갖는 물질을 저차원적으로 합성하는 연구는 흥미로우며, 열전 성능 지수에 대한 급격한 향상을 가져올 수 있다. 이 논문에서는 CVT 합성 방법을 이용하여 2차원 칼코겐물질인 Bi_2Te_3 crystal을 합성하였다. 기존 논문에 보고된 Bi_2Te_3 결정의 크기보다 2배 이상 큰 (~50um) 수준의 결정을 얻었으며, 두께 범위는 약 ~30-100nm의 두께로 합성 되었다.

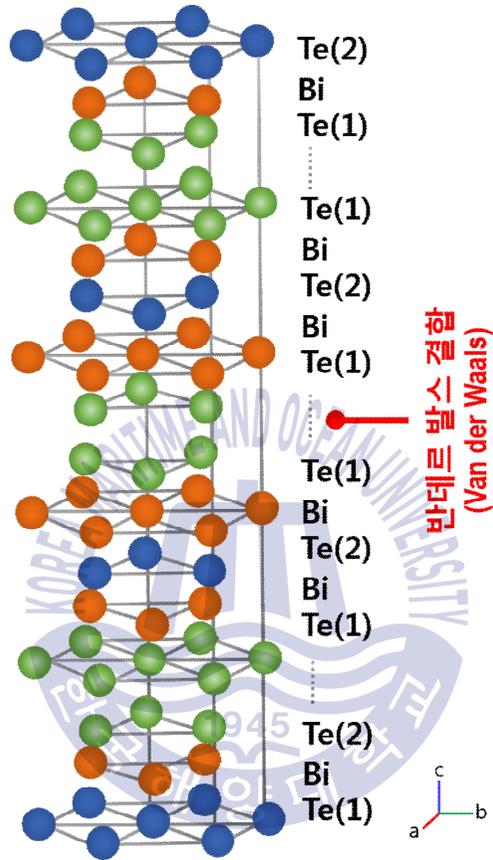


Fig. 2.4 Rhombohedral crystal structure of Bi_2Te_3 crystal.

2.2 기상 화학 증착방법 (Chemical Vapor Deposition)

2.2.1 CVD의 정의

2차원 물질 합성법 중 화학기상증착법(CVD)은 여러 가지 2차원물질 박막을 제조 하는데 널리 쓰이고 있다. 보통의 CVD 공정은 외부와 차단된 reaction chamber안에 기판을 넣고 주로 고온, 저압에서 증기 상태의 가스(reactant)를 공급 하면서 형성하고자 하는 박막 재료를 구성하는 원소를 포함하는 하나 이상의 휘발성 전구체(precursor)를 기판에 공급해 기상 또는 기판 표면에서의 열, 플라즈마, 빛 또는, 산화환원 반응, 치환 등의 화학적 반응으로 기판의 성질은 변화 시키지 않고 고체의 박막을 형성하는 방법이다.

이 방법의 과정을 fig. 2.5에서 나타내었다. 먼저 가열된 증착 표면에서는 외부로부터 chamber 안으로 주입된 기체의 밀어내는 압력과 진공펌프의 배기압력을 통해 기판 위로 원료기체가 흘러가게 된다. 이때 증착의 표면 근처에서 원료기체의 흐름이 가열 및 점성에 의해 속도가 떨어지게 되며, 조성의 변화가 생기기 때문에 기판 표면에 물리적으로 흡착이 되거나 기판 표면의 원자들과 화학 결합하게 된다. 경우에 따라 원자들이 안정한 최적의 표면 위치를 찾기 위해 표면을 따라 이동하기도 한다. 이 경우를 surface migration이라고 하며, 이때 불완전하게 결합한 원자들 및 화학 반응의 부산물들은 다시 탈착되어 배기 된다. CVD 공정 반응은 어떤 박막을 형성 하느냐에 따라서 고체, 기체, 액체등 매우 다양한 종류의 원료를 사용한다.

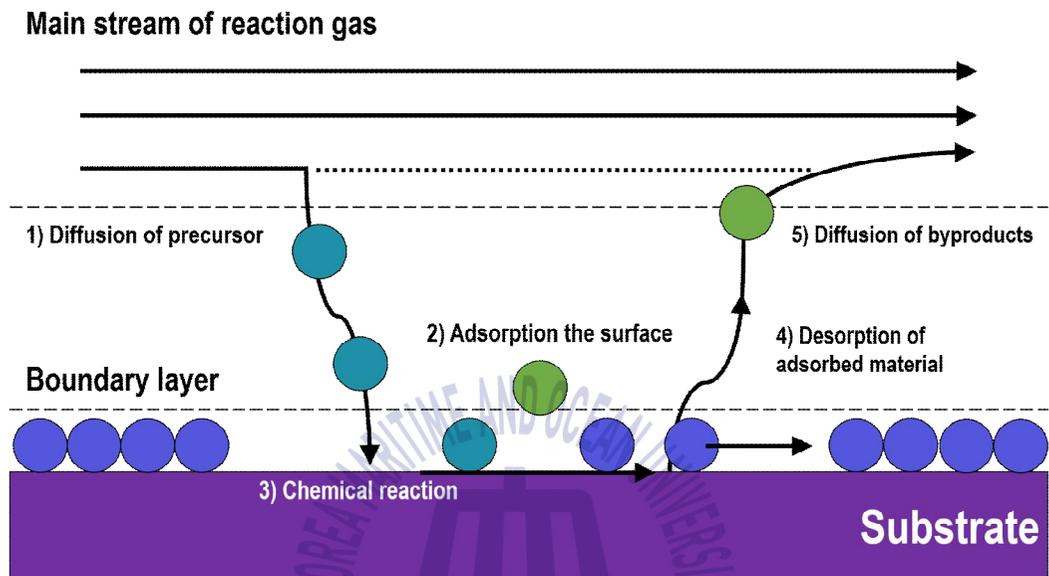


Fig. 2.5 An image showing the reaction process of chemical vapor deposition.

2.2.2 CVD의 장·단점

박막은 여러 가지 방법으로 제조 될 수 있다. 그 중 화학기상증착이 널리 쓰이고 있다. 특히 형성하고자 하는 박막의 종류에 따라서 매우 다양한 원료가 사용된다. 따라서 CVD 방법은 다양한 재료에 적용가능하며, 장점으로 2차원 물질을 얻을 수 있는 가장 쉬운 방법인 기계적 박리법(스카치테이프 박리법)에 비해 넓은 영역에 고품질의 얇은 박막을 얻을 수 있다. 그리고 균일하게 두께를 제어 할 수 있다는 특징을 가지고 있다. 그러나 CVD 방법은 기판과 증착재료(precursor, reactant)의 복잡한 화학반응으로 다른 site에 비해 반응물이 해당 지점에 많이 존재하게 되는 경우가 발생 할 수 있다. 따라서 파여진 구조를 증착할 때는 좋지 않은 막질로 인해 step coverage 문제가 발생할 수 있으며, 민감한 합성 조건(압력, 유량, 캐리어 가스의 종류, 기판의 온도, 기판의 구조, 등등) 때문에 원하는 박막의 조성을 제어하기 힘들다는 단점을 갖고 있다. CVD 합성 공정의 장점과 단점을 table 2.1에 나타내었다.

Table 2.1 Advantages and disadvantages of CVD

장 점	단 점
<ul style="list-style-type: none"> ✓ 다양한 재료에 적용 가능 (다양성) ✓ 넓은 영역의 박막 증착 가능 (고품질) ✓ 증착 층의 성분 조절 가능 (단순성) ✓ 균일한 박막 두께의 조절 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 반응에 대한 기판의 안정도 고려. ✓ 좋지 않은 step coverage ✓ 민감한 합성 조건 (압력, 유량, 캐리어 가스의 종류, 기판의 온도, 기판의 구조, 등등)

2.3 깁스 프리에너지 설명

깁스 자유 에너지 (Gibbs free energy)는 일정한 온도와 압력을 유지하는 계에서 일어나는 화학반응 또는 물리반응이 자발적으로 일어날 것인지를 예측하는 가장 유용한 열역학 함수이다. 보통 자유에너지는 G로 표기하며, $G = (T, P, C)$ 의 함수이다. 즉 이것은 온도, 압력, 조성에 따라 자유에너지가 변한다는 말이다. 자유에너지는 조건 변수, 나머지는 독립 변수로써 모두 변화 가능하다는 말이며.

이것을 통해 엔탈피(H)와 엔트로피(S)를 구하면 H, T, S가 모두 자유에너지의 변화량(ΔG)과 비례한다는 것을 알 수 있으며, 열역학 함수로 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 로 정의 한다. 자유 에너지변화량은 주위에 관계없이 반응이 자발적인지, 비자발적인지를 나타내는 상태함수이기 때문에 등온 및 등압에서의 반응일 때 자유 에너지 변화가 0보다 작으면 자발적인 반응이고, 0보다 크면 비자발적 반응, 0이면 계가 동적 평형상태이다.

따라서 깁스 자유에너지를 구하면 반응의 생성물과 반응물중 어느 쪽으로 유리하게 진행되는지 알 수 있으며, 평형 상태에 있지 않는 혼합물에서 반응혼합물에 존재하는 물질의 농도를 식에 대입하여 화학반응의 진행 방향을 예측할 수 있다. 이 처럼 깁스 자유 에너지는 일정한 온도와 압력 조건에 있는 화학 평형조건을 구하는데 매우 유용하다.

2.4 측정 장비

2.4.1 Raman spectroscopy

Raman 분광법은 진동하고 있는 분자에 단색광의 입사광을 조사하여 분자의 진동 스펙트럼을 측정하여 물질의 진동 구조를 연구하거나 물질의 정성 및 정량 분석을 위해 사용한다.

빛이 어떤 매질을 통과 할 때 빛이 파장을 변화 시켜 빛의 산란광을 이용해 각각의 물질의 고유한 분자의 구조나 진동상태, 주파수 및 분자의 회전상태에 대한 정보를 얻을 수 있다.

라만에서 산란은 3가지의 종류가 있는데 먼저 산란된 빛 중 원래의 에너지를 그대로 유지하면서 산란되는 경우와 원래의 빛 에너지보다 얻거나 잃기도 하는 경우가 있다. 이 중 산란된 빛 에너지를 원래의 에너지 그대로 유지하면서 산란되는 과정을 레일리 산란(Rayleigh scattering)이라하며, 입사된 광원과 같은 파장의 빛이 산란 되어 나온다. 반면 분자의 진동 에너지를 흡수하거나 방출 후 산란 되어 나올 때가 있는데 이것을 raman scattering이라고 한다.

이렇게 raman spectroscopy는 산란된 빛이 레일리 산란에 대해서 얼마만큼 shift 되었는지를 스펙트럼으로써 확인하는 것이며, 이것을 raman shift라고 표시한다. raman shift를 이용해 분자의 진동 주파수와 분자의 상태에 대한 정보를 얻을 수 있다.

2.4.2 Photoluminescence (PL)

Photoluminescence(PL)는 박막 시료에 band gap보다 큰 에너지를 가지는 빛 또는 자외선 영역의 laser beam을 주사시켜 물질이 photon에너지를 흡수하여 valence band에 있던 전자를 conduction band로 여기 시키는 것이다. 이 때 높은 에너지 준위로 여기 된 전자는 아주 짧은 시간 내에 hole과 재결합하면서 빛으로 다시 에너지를 방출한다. 이러한 재결합 과정에서 시료의 특성에 따라 특정한 파장 영역에서 방출되는 빛의 spectrum을 분석하면 세기(intensity), 선 윤곽(line shape), 선 폭(line width), 그리고 peak의 에너지 등에 의해 특정 방출 스펙트럼을 얻게 된다. 이렇게 얻어진 스펙트럼을 통해서 불순물의 종류와 그 농도 및 결정 상태 등을 얻는 방법이다.

특히, 반도체 박막 재료의 정성적 분석에 있어 PL은 매우 유용한 정보를 제공한다. 반도체 초격자와 양자 우물의 크기, 구조와 다른 특성 등을 얻을 수 있으며, 또한 간단한 식에 대입하여 band gap을 구할 수 있다.

$$E(eV) = \frac{1.24(eV \cdot \mu m)}{\lambda(\mu m)} \quad (2.1)$$

2.4.3 X-ray diffraction (XRD)

XRD란 X-ray diffraction의 약자로서 X-ray를 어떠한 샘플에 투사하면 X선이 산란 및 회절을 하게 되는 현상을 이용하여 물질 중에 원자가 어떻게 배열되어 있는가 즉, 회절 패턴을 분석하는 실험방법중 하나이다.

이를 응용하면 물질의 결정구조와 결정의 상태, 원자배열등과 같은 미세구조를 보다 정확하게 알 수 있다. XRD의 X 선은 가열된 음극 filament로부터 나온 고속의 열전자가 무거운 원소의 원자(양극 표적)에 가속하여 충돌 할 때 발생한다. 이 때 전자의 운동에너지는 충돌 시 대부분 열로 전환되어지며 단지 1% 미만의 에너지만이 전자기파의 형태로 방사되는데 이것이 X 선이다. 보통 양극의 역할을 하는 target material로는 보통 Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W 등이 사용되며, X 선은 보통 연속적인 파장을 가지고 있기 때문에 연속 X선 혹은 제동 X선이라고 한다.

Bragg's 법칙이라는 것은 임의의 원자간 거리 d 를 갖는 결정 상태에 안으로 연속 X선의 입사각이 입사 하였을 때, X 선은 모든 방향으로 산란된다. 또한 산란된 X 선의 행로차가 입사 X선의 파장의 정수배로 된 X 선은 간섭효과에 의해 강해진다. 이 현상을 회절현상이라고 하고, 이에 발생된 X 선을 회절 X 선이라고 한다. 가장 강한 산란을 일으키는 면에 대해 결정 안의 원자 간의 면간격과 입사각 사이에 성립하는 관계법칙을 Bragg's 법칙이라고 한다. 또한 Bragg's 법칙을 통해 회절 X 선이 나타내는 입사각이 정해지면 격자면 간격 d 를 구할 수 있다.

XRD 측정법의 특징으로는 시료에 대한 제한이 적어 금속, 유·무기 화합물 또는 결정질 및 비결정질 재료, 분말시료든지 thin film 시편 모두 측정가능 하다. 또 시료의 손상 없이 측정 가능하다. 또한 물질의 결정구조와 화합형태가 다르면 회절 패턴의 형태가 변화하는데, 이것을 표준물질의 데이터 파일(ICCD card의 data)과 대조해서 물질을 구별할 수 있어 물질의 정확한 정성 분석이 가능한 것이 가장 큰 특징이다.

2.4.4 Scannig electron microscopy (SEM)

주사 전자 현미경(Scannig electron microscopy)은 electron gun에 의해 가속되어진 전자빔을 시료 표면에 주사해서 발생하는 이차전자(secondary electron)를 이용하여 시료의 3차원 적인 표면 정보, 두께 및 크기 등을 얻을 수 있다. 시편 준비에 있어서는 크기나 모양에는 제한을 받지 않지만, 시편에 전도성이 있어야 한다. 그 이유는 전자빔이 비전도성 물질에 충돌하게 되면 전자가 시편에 charging되어 누적된 전자로 인해 이차전자가 deflect되어 실제 상과 다른 상을 나타낸다.

따라서 SEM을 관찰할 시편은 일반적으로 sputtering method 방법으로 전도성 코팅재료를 이용해 시편에 코팅한다. 또한 SEM은 광학 현미경에 비해 초점 심도가 2배 이상 깊고, 광범위하게 접점을 맞출 수 있어 3차원적인 상을 얻는 것이 가능하다. 이는 전자빔이 시료면 위를 주사 할 때 시료에서 발생하는 여러 가지 신호 중 그 발생확률이 가장 많은 이차전자 또는 후방 산란 전자(back scattered electron)를 검출하는 것으로 시편을 관찰 하는 방법에 이용한다. 따라서 SEM 장비는 기관 위의 복잡한 표면구조나 적층결합, 계면 등의 분석에 유용하다.

2.4.5 Atomic force microscopy (AFM)

원자력 전자 현미경 (Atomic force microscopy) 도체, 반도체, 부도체 등 모든 시료의 분석에 널리 적용 가능하다. AFM은 일반적으로 캔틸레버(Cantilever)라는 미세한 탐침이 사용된다. 이러한 미세한 탐침이 시료에 접근할 때 발생하는 인력과 척력에 의해 진동이 발생하고, 측정된 검출기를 통해 표면에 이미지를 얻는다.

AFM은 비접촉 모드와 접촉모드와 같은 2가지 측정 모드를 가지고 있으며, 비접촉식 AFM은 탐침을 가까이 했을 때, 시료 사이에 작용하는 인력을 측정한다. 접촉식과 비교하였을 때, 시료의 손상은 줄이지만 거리가 멀기 때문에 분해능은 접촉 모드보다 낮다.

반면에 접촉식 AFM은 탐침이 시료 표면에 수직하게 발생되는 척력을 측정한다. 척력은 수 나노미터 정도로 미세하지만, 탐침이 0.01nm 정도로 미세하게 움직이는 것 까지 측정가능하다.

이처럼 AFM은 시료의 상관없이 표면의 상태를 알 수 있으며, 이 논문에서는 박막에 대한 손상을 줄이기 위한 비접촉 모드를 이용한 표면의 거칠기 및 박막의 두께 측정에 사용되었다.

2.4.6 Transmission electron microscopy (TEM)

투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy)은 측정시료에 전자선을 조사하여 시료를 투과한 전자선을 전자렌즈에 의해 확대하여 상을 얻는 전자 현미경을 말한다.

시료 내부를 전자를 이용하여 관찰하기 때문에 시료를 가능한 얇게(100nm 이하)해야 한다. 대상의 결정 구조나 성분차이에 의해 투과정도가 다르기 때문이다. 또한 TEM은 일반적으로 상당히 높은 에너지인 200~300keV의 에너지를 갖는 전자들을 이용하여 원자 수준의 분해능을 갖는 이미지를 얻을 수 있다. 이러한 이유는 전자의 에너지가 높을수록 상대적으로 두꺼운 시편을 통과 할 수 있으며, 또한 높은 에너지를 갖는 전자는 그만큼 짧은 파장을 갖기 때문에 이에 해당하는 만큼의 향상된 분해능을 얻을 수 있기 때문이다.

이렇게 높은 에너지의 전자가 지나기 위해서는 high vacuum 조건으로 해주어야 한다. TEM의 경우 관찰 하여 얻을 수 있는 image는 대체로 명시야상(Bright field image), 암시야상(Dark field image)이 있다. 명시야상은 얻어지는 상이 밝게 나타나기 때문에 명시야상이라 불린다. 명시야 상은 나노미터 길이 단위에서 시료의 실상(real space) 구조형태(morphology) 정보를 보여주기 때문에 고분자를 이용한 모든 분야에서 가장 광범위하게 이용되고 있는 방법이다. 또한 실상을 보여주는 명시야상은 전자가 시료를 투과하기 때문에 시료 표면의 정보를 포함하는 bulk의 구조 형태에 대한 정보를 제공한다. 따라서 두꺼운 시료부분이 얇은 부분과 인접해 있을 때 두꺼운 부분을 통과한 전자들은 산란되어 조리개를 통과하지 못해 그 부분이 어두운 상을 띄는 반면에 얇은 부분을 투과하는 대부분의 전자는 진행 방향을 벗어나지 않고 밝은 상을 띄게 된다. 즉, 명시야상에서의 대비는 시료의 국지적 두께와 전자밀도에 의해서 결정된다.

암시야상은 상대적인 상(reciprocal space)에 나타난 결정 분자 배열 구조의 정보를 실상의 이미지로 나타낼 수 있기 때문에 시료의 구조형태와 관찰하고 있는 시료영역 내에서의 분자 배열 구조 정보를 동시에 나타낼 수 있다. 암시야상은 상세하게 보기 어려운 구조를 분석할 때 그 대비를 선명하게 나타내기 위해서도 사용되며, 시편의 전위나 적층결함과 같은 결함 구조를 분석 할 때 유용하게 사용된다. 하지만 비결정체의 경우 전자가 회절 되지 않기 때문에 암시야상은 결정을 함유한 시편에서만 사용될 수 있다.



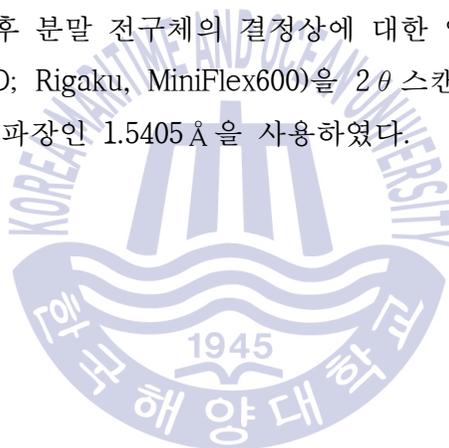
제 3 장. 실험 방법

3.1 MoS₂ synthesis experiment by CVD

Fig. 3.1 (a)은 MoS₂ 합성을 위한 2개의 석영관 튜브 system을 갖는 thermal CVD이다. 전구체로써 고순도의 MoO₃ 분말(99.5%, Sigma Aldrich)과 황(sulfur) 분말(99.5%, Sigma Aldrich)을 사용하였고, 기판으로는 SiO₂/Si(300nm)를 사용하였다. 알루미늄 도가니에 MoO₃ 분말(10mg)과 황 분말 (100mg)의 전구체를 넣고, 각각의 MoO₃ 도가니와 황 도가니를 석영관 튜브의 하류 지역인 고온 영역(~650°C)과 상류지역인 저온 영역(~170°C)에 위치 시켰다. 또 황 (상류지역)과 가까운 SiO₂/Si기판을 'S1' 이라고 표시하였으며, 비교적 하류지역에 위치해 있는 반대쪽 기판은 'S2' 라고 표시하였다. MoS₂ 합성 공정 이전에 석영관 튜브에 압력을 5×10^{-3} torr 수준의 진공상태로 유지시킨 후, 고순도의 N₂ 가스를 20sccm의 유량으로 흘려주며 15분 동안 purging 시켰다. 그런 다음 fig. 3.1 (b) 같이 고온 영역의 석영관 튜브 MoO₃분말의 온도(T1)를 650°C의 성장 온도까지 40분에 걸쳐 서서히 증가시켜 20분간 유지 하였다. 냉각 단계에서 석영관 튜브는 12.5°C/min 냉각속도로 400°C까지 냉각 된 후 급격하게 상온으로 냉각 되었다. 저온 영역의 석영관 튜브의 황 분말의 온도(T2)는 독립적으로 30분에 걸쳐 170°C로 가열 한 후, 170°C 온도에서 50분 동안 유지시켜 반응 공정 중에 충분한 황 증기를 공급 하였다. MoS₂ 합성공정 동안, chamber의 압력은 300~400 torr 압력 수준으로 유지 하였다. 정확한 합성 조건은 table 3.1에 표시 하였다.

이 논문에서 합성된 결정을 관찰하기 위해서 optical microscopy (OM : SAMWON Inc., KSM-BA3)로 측정 하였다. 기판위에 합성되어진 MoS₂의 결정의 크기는 ~50um 이상의 수준 이었으며, 이 합성결정의 정확한 조성분석을 위해 532nm의 Laser 파장을 사용하는 micro-Raman spectroscopy (UniNanoTech Co. Ltd., UniDRON)을 사용하여 각각의 S1과 S2기판을 확인하였고, PL측정 또한 532nm의 파장의 laser를 이용하여 상온에서 측정하였다.

600 groove/mm의 grating을 사용하여 분광 하였고, CCD 검출기를 사용하였다. 측정 파장 영역은 600~700nm, 광 노출 시간은 1 ms로 측정 하였다. 합성되어진 MoS₂는 문헌과 같은 raman shift (E_{2g}¹: 385cm⁻¹ 및 A_{1g}: 403cm⁻¹) 갖으며, 약 ~19 cm⁻¹ 반치선폭(FWHM) 값을 갖는 단일층의 MoS₂였다. 또한 표면의 정보와 두께에 따른 정보를 얻기 위해서 Scanning electron microscopy와 atomic force microscopy (NX10, Park system)를 이용하였다. 합성되어진 MoS₂ 결정표면은 매우 깨끗한 단일층인 것을 측정을 통해 확인하였다. 마지막으로 MoS₂의 결정의 정확한 결정성 및 조성을 확인하기 위해 transmission electron microscopy를 이용하였다. FFT와 SAED pattern을 통해 합성된 MoS₂의 결정 구조는 문헌과 같은 hexagonal 결정 구조와 면간 거리를 갖는 것을 확인하였다. 또한 MoS₂ 합성 전과 후 분말 전구체의 결정상에 대한 연구를 진행하기 위해서 X-ray diffraction (XRD; Rigaku, MiniFlex600)을 2θ 스캔 모드에서 X선 파장이 Cu target의 K_α 특성 파장인 1.5405 Å을 사용하였다.



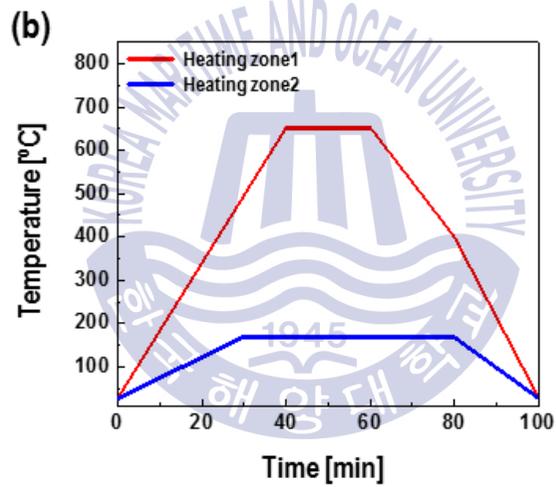
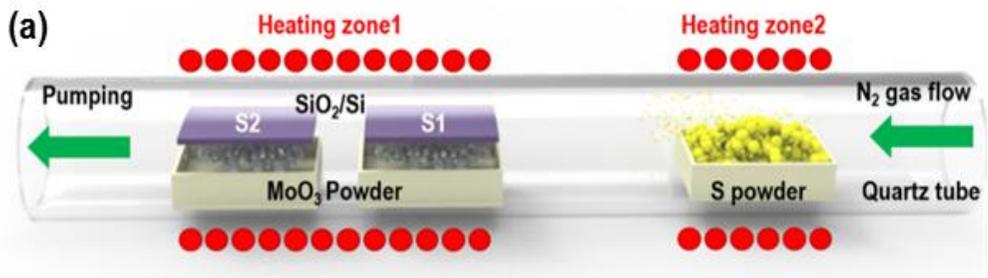
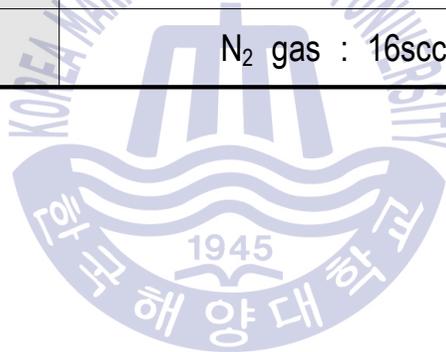


Fig. 3.1 (a) Experimental schematic and (b) growth temperature profile for MoS₂ synthesis.

Table 3.1 MoS₂ CVD synthesis condition

Source	MoO ₃ , Sulfur
Substrate	SiO ₂ (300nm)/Si
Growth temperature	Heating zone1 : 600 ~ 650°C Heating zone2 : 170°C
Pressure	$4.0 \times 10^2 \sim 4.5 \times 10^2$ Torr
Flow	N ₂ gas : 16sccm



3.2 Bi₂Te₃ synthesis experiment by CVT

Fig. 3.2 (a)는 Bi₂Te₃ 합성을 위한 석영관 튜브의 system을 갖는 furnace system을 나타낸다. 전구체로써 Bi₂Te₃ 분말 (99.99%, Sigma Aldrich)을 사용하였다. 기판으로는 SiO₂/Si(300nm)를 사용하였다. 알루미늄 도가니에 비스무스 분말을 넣고, 도가니를 석영 튜브의 중간 지역에 위치 시켰다. 또한 SiO₂/Si 기판을 석영 튜브의 하류지역에 위치 시켰다. Bi₂Te₃ CVT 합성 공정 이전에 석영 튜브의 진공을 1×10^{-2} torr 수준의 진공 상태로 유지 시킨 후, 고순도의 N₂ 가스를 200sccm의 유량으로 흘려주었다. 그런 다음 fig. 3.2 (b)와 같이 Bi₂Te₃ 분말을 550°C 성장온도까지 30분에 걸쳐 서서히 증가시켜 50분간 유지 하였다. 냉각 단계에서 석영 튜브는 12.5°C/min 냉각속도로 300°C까지 냉각 된 후, 급격하게 상온으로 냉각 되었다. Bi₂Te₃ 합성공정 동안, chamber의 압력은 1×10^{-2} Torr 압력 수준으로 유지 하였다. 정확한 합성 조건은 table 3.2에 표시 하였다.

이 논문에서 합성된 Bi₂Te₃ 결정은 optical microscopy (OM : SAMWON Inc., KSM-BA3), 관찰하였다. 크기가 ~50um 수준 이었으며, 이것은 기존의 CVT 합성 방법을 통해 Bi₂Te₃를 합성한 논문들과 비교하였을 때, 약 2배 이상의 큰 결정의 크기를 얻었다. 532nm의 레이저 파장을 사용하는 micro-Raman spectroscopy (UniNanoTech Co. Ltd., UniDRON)을 통하여 문헌과 같은 raman shift를 갖는 Bi₂Te₃의 결정을 확인 하였다. 그리고 기판 위 Bi₂Te₃ 결정상은 X-ray diffraction (XRD; Rigaku, MiniFlex600)을 사용하여 2θ 스캔 모드에서 X선 파장이 Cu target의 K χ 특성 파장인 1.5405 Å을 사용하였다. 표준물질의 데이터 파일(ICCD card의 data)을 통해 확인 결과 합성한 Bi₂Te₃ 결정은 표준 데이터 파일과 정확하게 일치 하였다. 또한 Bi₂Te₃ 결정의 표면의 정보와 두께에 대한 정보를 얻기 위해 scannig electron microscopy와 atomic force microscopy (NX10, Park system)를 이용하였다. 합성되어진 Bi₂Te₃ 결정의 표면은 매우 깨끗하였으며, 결정의 두께는 ~30-100nm 수준 이었다.

마지막으로 Bi_2Te_3 결정의 정확한 결정성 및 조성을 확인하기 위해 transmission electron microscopy(jeol Co. JEM 2100F)를 이용하였다. Bi_2Te_3 는 MoS_2 보다 비교적 두꺼워 비교적 얇은 부분을 측정 하였다. FFT와 SAED pattern을 통해 합성된 Bi_2Te_3 의 결정 구조는 문헌과 같은 hexagonal 결정 구조와 면간 거리를 갖는 것을 확인하였다.



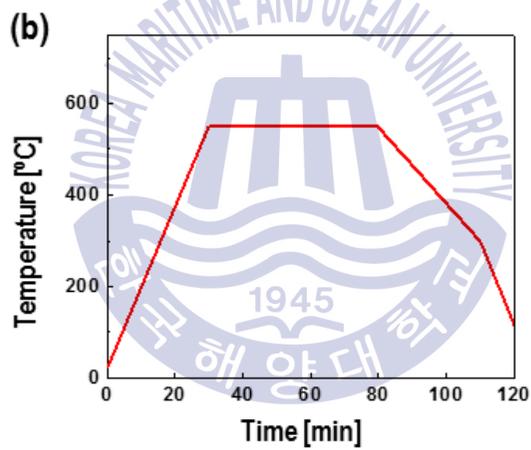
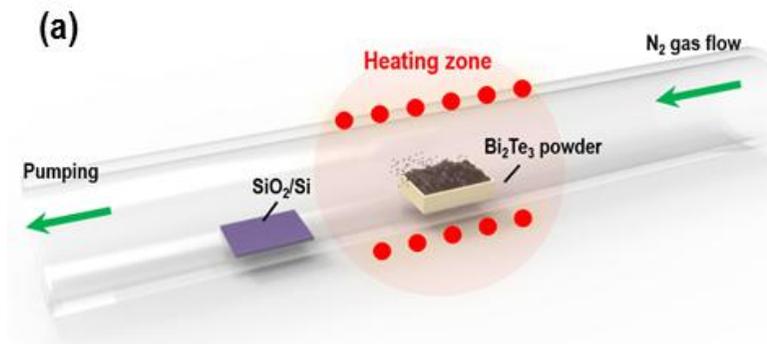
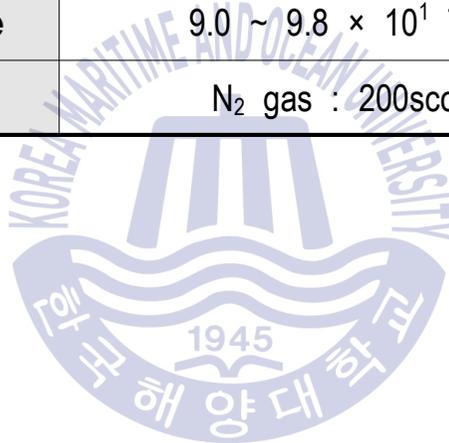


Fig. 3.2 (a) Experimental schematic and (b) growth temperature profile for Bi_2Te_3 synthesis.

Table 3.2 Bi₂Te₃ CVD synthesis condition

Source	Bi ₂ Te ₃
Substrate	SiO ₂ (300nm)/Si
Growth temperature	Heating zone : 500 ~ 550°C
Pressure	9.0 ~ 9.8 × 10 ¹ Torr
Flow	N ₂ gas : 200sccm



제 4 장. MoS₂ 합성 실험 결과 및 고찰

4.1 Synthesis of monolayer and large size MoS₂ crystals

4.1.1 Qualitative analysis of MoS₂ (Raman, PL)

본 연구에서 SiO₂/Si 기판 상에 합성된 MoS₂ 결정의 정석적인 분석을 위하여 micro-Raman spectra 분석을 하였고, 합성된 결정의 band 구조를 확인하기 위해 photoluminescence(PL) 측정을 하였다.

Fig. 4.1 (a)는 CVD 합성 방법을 이용해 합성한 MoS₂의 raman spectra를 측정한 것이다. 측정한 raman shift 값은 각각 E_{2g}¹ 모드에서 385cm⁻¹, A_{1g} 모드에서 403cm⁻¹ 값으며, 이 둘의 raman shift 차이 값이 약 ~19 cm⁻¹ 값을 갖는 단일층의 MoS₂였다.

Fig. 4.1 (b)는 CVD 합성 방법을 이용해 합성한 MoS₂의 PL spectra를 측정한 것이다. 이 논문에서는 실험 결과 wave length가 627nm, 677nm 이었다. 강한 PL peak이 관찰된 것으로 direct band gap을 갖는 것으로 추정할 수 있으며, 식 2.1에 대입하여 계산한 결과 band gap은 대략 1.85eV 이다. 이것은 문헌으로부터 얻어진 단일층의 MoS₂ band gap과 일치하는 값 이다.

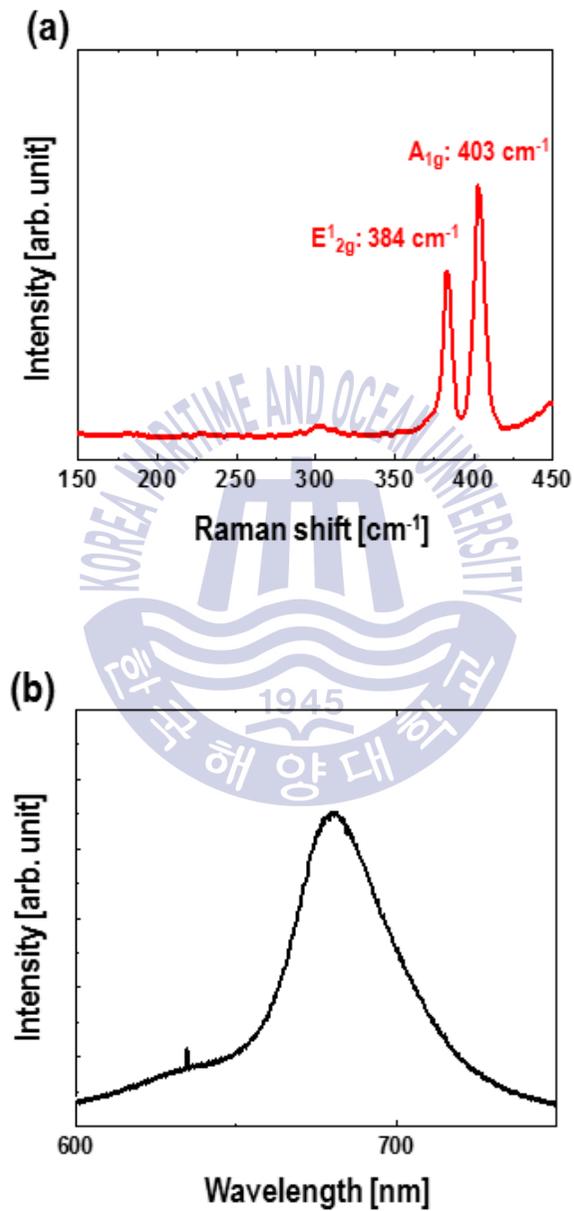


Fig. 4.1 Monolayer of MoS₂ (a) micro-Raman spectra (b) PL spectra

4.1.2 Surface and thickness analysis of MoS₂ (SEM, AFM)

본 연구에서 SiO₂/Si 기판 상에 합성된 MoS₂ 결정의 표면의 거칠기와 두께를 분석을 위하여 FE-SEM 분석과 AFM 측정을 하였다.

Fig. 4.2 (a)는 CVD 합성 방법을 이용해 합성한 MoS₂의 SEM 측정을 한 것이다. 측정된 SEM 이미지를 보았을 때 합성되어진 결정 위에 표면은 불순물 없이 깨끗하였고, 삼각형의 MoS₂ 결정모양을 얻은 것을 확인하였다.

Fig. 4.2 (b)는 CVD 합성 방법을 이용해 합성한 MoS₂의 AFM 측정을 한 것이다. 결정의 표면 위가 깨끗하며 0.6nm 두께의 단일층의 MoS₂ 인 것을 확인 하였다.

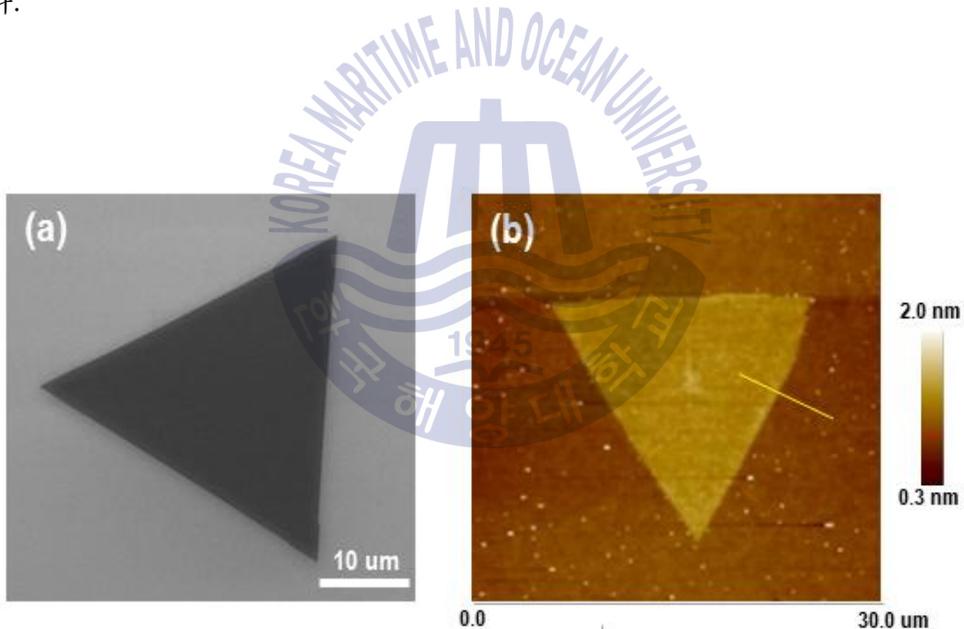


Fig. 4.2 Cleanly synthesized MoS₂ (a) FE-SEM image (b) AFM image

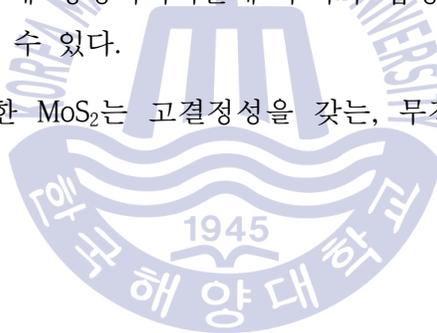
4.1.3 Quantitative analysis of MoS₂ (TEM)

본 연구에서 SiO₂/Si 기판 상에 합성된 MoS₂ 결정의 결정성 분석을 위하여 TEM 측정을 하였다.

Fig. 4.3 (a)는 CVD 합성 방법을 이용해 합성한 MoS₂의 HR-TEM 측정을 한 것이다. 측정된 TEM 이미지는 600K의 고배율에서 TEM 이미지이며, 각각의 원자 간의 거리가 0.361nm, 0.279nm이었다. Inset의 이미지는 FFT 패턴 이미지이며 결정구조가 육각형의 결정구조임을 확인하였다.

Fig. 4.3 (b)는 CVD 합성 방법을 이용해 합성한 MoS₂의 SAED 패턴 이미지이며, 고분해능 상인 SAED 패턴 이미지는 규칙적인 격자구조를 가진 MoS₂의 결정구조에서 선명하게 볼 수 있다. 투과되어지는 빔과 여러 가지의 회절 빔 사이의 위상 차이를 통해 형성되어지는데 우리가 합성한 MoS₂의 격자가 매우 규칙적인 것을 확인 할 수 있다.

따라서 우리가 합성한 MoS₂는 고결정성을 갖는, 무결점의 MoS₂ 단결정임을 알 수 있었다.



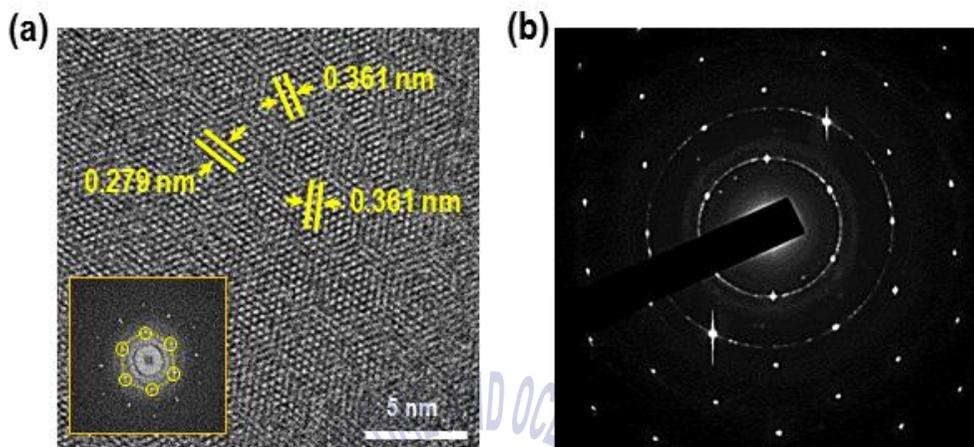


Fig. 4.3 MoS₂ of hexagonal crystal structure (a) High magnification TEM image (inset : MoS₂ FFT pattern) (b) SAED pattern image

4.2 Synthesis mechanism of MoS₂

그림은 MoO₃와 황 분말을 사용하여 각각 S1과 S2로 표시된 SiO₂/Si 기판상의 합성한 결정의 OM 이미지다. 상대적으로 황에 가까운 S1 기판 위에 일반적으로 CVD 합성법에 의해 합성된 수 십 마이크로미터의 MoS₂의 단결정 모양인 삼각형이 형성되었다 [4,9,10]. Fig. 4.4 (a)에서 볼 수 있듯이 S1에서 합성된 삼각형 결정은 단일 층 MoS₂의 라만 스펙트럼인 E_{2g}¹ 및 A_{1g} 모드와 잘 일치한다 [14].

그러나 황으로부터 비교적 멀리 떨어진 S2 기판 상에서 잘려진 사방 정계 결정 모양이 관찰되었다. 또한, S2기판 위에서 얻어진 결정의 라만스펙트럼은 S1 기판에서 얻어진 라만스펙트럼과는 구분되어졌다. 일반적으로 204, 229, 346 및 364 cm⁻¹에 4개의 주요한 피크 값을 보여주었다. 이 피크 값들은 이전에 보고된 MoO₂의 라만 피크와 잘 일치한다 [15].

두 개의 MoO₃ 도가니에 대한 온도, 압력, 및 다른 조건들이 동일하게 유지되었다. 그러나 황과 가까운 기판 위에만 MoS₂가 합성되어졌고, 비교적 황과 멀리 떨어진 기판 위에는 MoS₂ 결정 대신 MoO₂결정이 형성되었다. 이런 관찰로부터 2개의 MoO₃ 도가니 사이의 거리가 매우 가깝고 충분한 황이 존재한다는 것을 고려하면, MoO₂ 결정의 형성은 비정상적인 실험 결과로 간주될 수 있었다.

따라서 이 실험 결과의 원인을 규명하고 MoO₃와 황 분말을 이용한 CVD법에 의한 MoS₂ 합성 메커니즘을 연구하기 위해 MoS₂를 합성하고 남은 잔류 분말의 분석을 수행하였다.

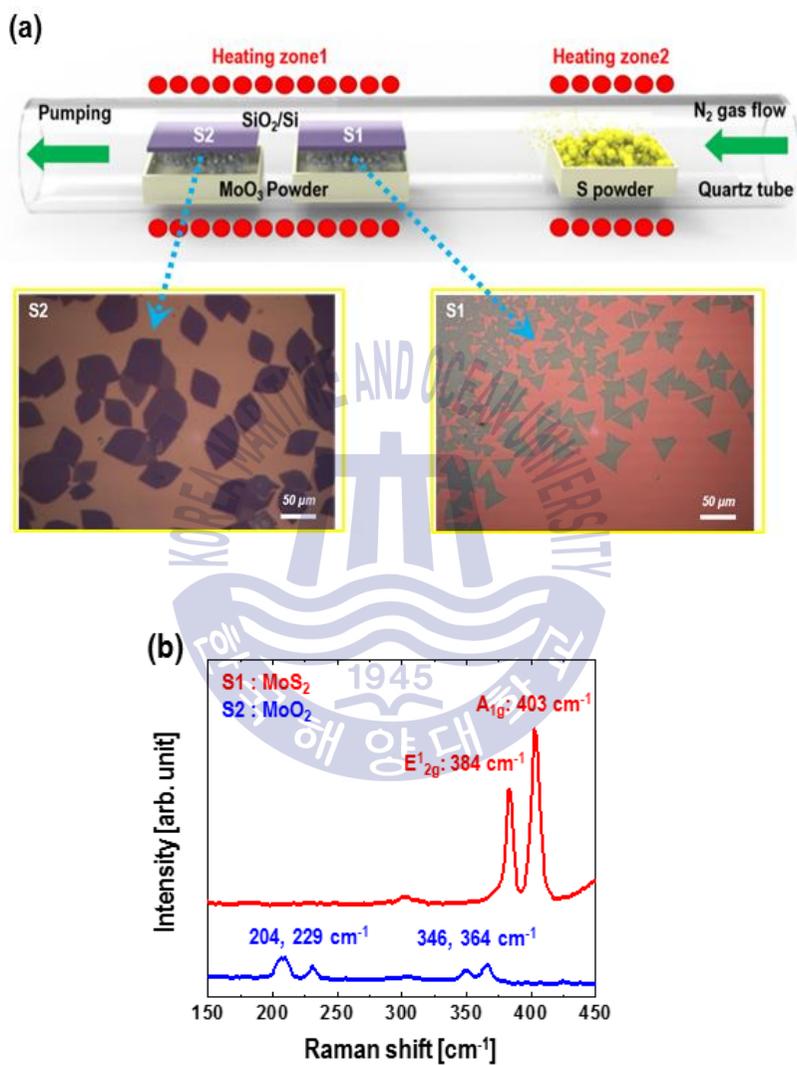


Fig. 4.4 (a) Experimental schematic and Optical micrograph on S1, S2 substrate and (b) micro-Raman spectra of synthesized crystals on S1, S2.

Fig. 4.5 (a)는 초기의 깨끗한 MoO_3 분말과 MoS_2 합성 공정 후의 잔류 분말이다. 그리고 fig. 4.5 (b)는 이런 깨끗한 MoO_3 분말 및 잔류 분말의 XRD 분석을 수행한 것이다. 깨끗한 분말에 대한 XRD 패턴이 MoO_3 와 일치 하였다. 그러나 MoS_2 합성 공정 후의 잔류 분말의 피크는 JCPDS card #32-0671에서의 확인 한 것처럼 새롭게 형성된 MoO_2 의 피크 값과 일치한다. 즉 MoS_2 합성공정에 사용 되어진 MoO_3 파우더는 MoS_2 분말로 황화된 것이 아니라, MoO_3 및 MoO_2 상을 포함하는 $\text{MoO}_{(3-x)}$ 로 환원 되어졌다.

그러므로 CVD 공정 중에 황 증기는 S1 기관에서 MoS_2 결정을 형성하는데 사용되며, S2기관에서는 MoS_2 결정을 형성하기 보다는 MoO_3 분말을 MoO_2 로 환원 시키는데 사용되었다고 생각된다. 실제로, 하류에 위치한 도가니 내의 MoO_3 분말은 합성 공정 동안 결정상을 변화시키지 않았다. Fig. 4.5 (c)는 간단한 열역학 계산을 통해, MoO_3 분말이 공정 온도 범위 내에서 황 증기와 반응 할 때, MoS_2 분말로 황화 되는 것 보다 MoO_2 의 형성이 열역학적으로 더욱 유리하다는 것을 확인한 결과이다. 즉, MoO_3 분말과 황 증기와 화학 반응을 통해 직접적으로 MoS_2 의 형성에 대해 Gibbs 자유에너지 변화는 양의 값을 가지며, 따라서 이 반응은 열역학적으로 일어나기 어려운 반응이다. 그렇기 때문에 MoO_3 와 황 분말을 이용한 MoS_2 합성공정에서 MoO_2 의 상은 MoS_2 합성의 중간 단계로써 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 앞에서 말한 것처럼 하류에 위치한 도가니 내의 MoO_3 분말은 MoO_2 (MoO_3 로 남아있음)로 환원 되지 않았기 때문에 S2 기관 상에 MoS_2 결정 대신에 MoO_2 결정이 형성되었다고 생각 할 수 있다.

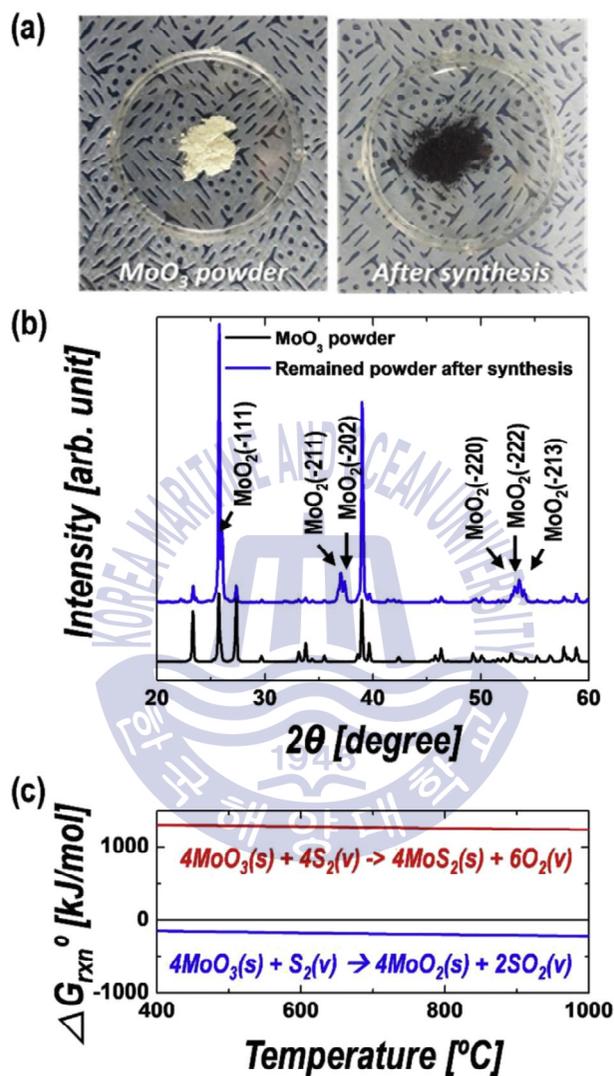


Fig. 4.5 (a) Photographs and (b) XRD patterns of MoO_3 powders before and after synthesis process. (c) Change in Gibbs free energy for possible reaction paths of MoO_3 and sulfur as a function of temperature.

이러한 실험 결과를 바탕으로 우리는 MoO_3 와 황 분말로부터 MoS_2 결정을 합성 할 때 열역학 데이터를 이용하여 [16] 합성 가능한 3가지 반응 경로를 예측하고, 이에 대한 Gibbs 자유 에너지 변화 계산식을 통해 MoS_2 합성 과정에서의 MoO_2 상이 기여하는 역할과 메커니즘에 대해서 조사하였다.

Reaction 1. $4\text{MoO}_{3(v)} + 7\text{S}_{2(v)} \rightarrow 4\text{MoS}_{2(s)} + 6\text{SO}_{2(v)}$ 은 증기 상태의 MoO_3 고체 분말로부터 황 증기와 직접 반응하여 MoS_2 를 기판 상에 형성 시키는 반응 경로이다. 대부분의 MoS_2 합성 공정에서 쉽게 이해 할 수 있는 반응식이다.

Reaction 2. $4\text{MoO}_{2(v)} + 6\text{S}_{2(v)} \rightarrow 4\text{MoS}_{2(s)} + 4\text{SO}_{2(v)}$ 은 MoO_3 분말의 환원에 의해 생성된 MoO_2 상의 분말이 증발 할 때, 황 증기와 반응으로부터 MoS_2 결정을 형성하는 경로이다.

마지막 경로인 reaction 3. $4\text{MoO}_{2(s)} + 6\text{S}_{2(v)} \rightarrow 4\text{MoS}_{2(s)} + 4\text{SO}_{2(v)}$ 은 CVD 합성 공정 후 S2 기판 상에 이미 형성 되어진 MoO_2 결정을 황화를 통해 MoS_2 결정으로의 합성이 가능하다는 것을 나타낸 반응식이다.

Fig. 4.6 (a)에서 볼 수 있듯이 계산 된 Gibbs 자유 에너지 변화 값은 모두 음(-)의 값을 가진다. 이것은 MoS_2 합성 시스템에서 3가지 반응 모두가 열역학적으로 MoS_2 결정을 형성하는 경로가 될 수 있음을 나타낸다. 그러나 Reaction 2의 계산된 값이 가장 큰 음의 값을 갖기 때문에, 이는 MoS_2 결정을 합성하기 위한 열역학적으로 가장 유리한 반응 경로로 간주 될 수 있다.

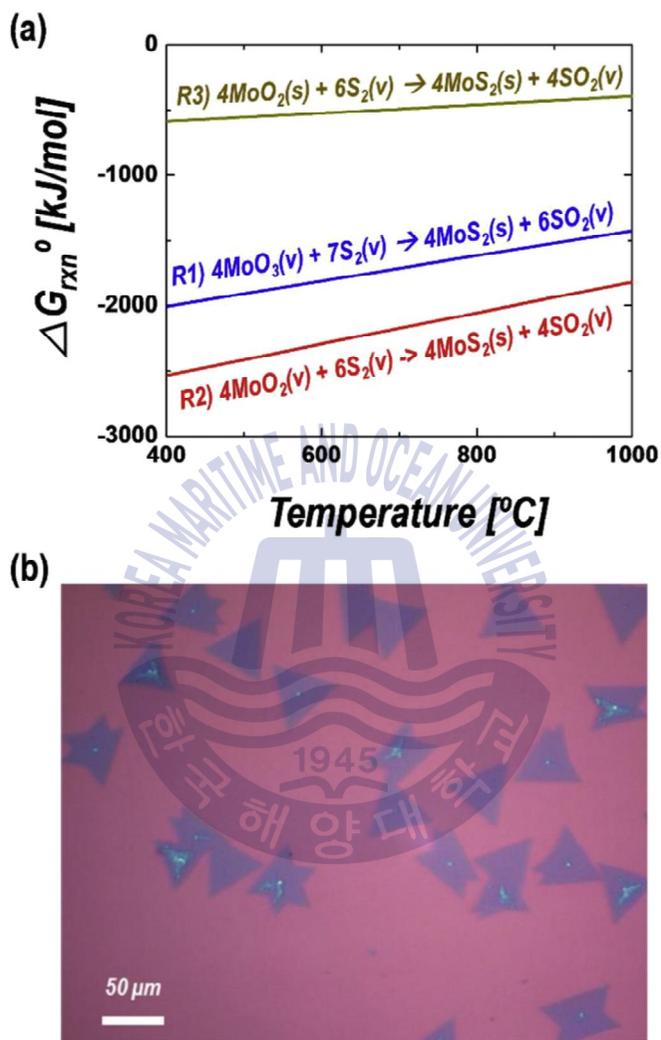


Fig. 4.6 (a) Change in Gibbs free energy for MoS₂ synthesis from MoO_{3(v)}, MoO_{2(v)}, and MoO_{2(s)} with sulfur, (b) Optical micrograph of synthesized MoS₂ crystal using MoO₂ powder.

또한 MoS_2 결정이 MoO_3 원료 분말로부터 기화 되어 합성 될 때, 기화되어진 상은 MoO_3 상태보다는 MoO_2 상태를 더욱 선호한다는 것을 나타낸다. 즉 다시 말해, CVD법을 통해 MoO_3 와 황 분말이 사용하여 MoS_2 결정을 합성 할 때, MoO_3 분말은 단순히 기화하여 MoS_2 를 합성하기 보다는 원료 분말의 예비 환원 공정을 통해 MoO_2 의 형태로 환원된 후, 황 증기와 반응하여 기판 상에 MoS_2 결정을 형성 하는 것이 더욱 유리한 합성 경로이다.

이 메커니즘은 fig. 4.5에서 언급 된 바와 같이, 합성 공정 중에 MoO_3 분말이 MoO_2 상으로 변한 결과와 일치한다. 실제로, fig. 4.6 (b)와 같이 CVD법을 통해 원래의 MoO_3 분말 대신에 잔류 분말인 MoO_2 분말을 사용하여 단일 층의 MoS_2 결정을 성공적으로 합성하였다. 그리고 이것은 MoO_3 분말의 환원에 의해 생성된 고체 상태의 MoO_2 가 단일층의 MoS_2 합성에서 중간상으로써 매우 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다. 마지막으로, reaction 3에서 나타난 것처럼 기판 상에 합성된 MoO_2 결정의 황화를 통해 MoS_2 결정의 형성 가능성을 확인했다.



Fig. 4.7 (a)는 S2 기판 상에서 형성된 MoO_2 결정을 MoO_3 분말을 사용하지 않고 오직 황 분말만을 사용하여, 각각 650°C 에서 50분 및 100분 동안 황화 공정을 수행하였고, 이것을 OM 및 라만 분광법에 의해 결정 형태 및 조성의 변화를 관찰한 결과이다. 황화 처리 후, 잘려진 사방 정계 결정 모양의 MoO_2 결정은 형태에 현저한 변화는 관찰되어지지 않았지만, 원래의 잘린 결정의 주위에 결정의 색깔이 변하고, 새롭게 형성된 작은 삼각형 결정들이 관찰 되었다. Fig. 4.7 (b), (c)에서 라만 맵핑 분석을 통해 MoO_2 결정의 내부(맵핑 이미지 상 “c”)는 부분적으로 MoS_2 로 황화 되어졌고, 결정의 가장자리(맵핑 이미지 상 “a”)는 MoS_2 로 거의 완전히 황화 되어졌다. 게다가, MoO_2 결정 주위에 새롭게 생성된 작은 결정들(맵핑 이미지 상 “b”) 또한 MoS_2 결정인 것을 확인 했다.

이러한 결과는 MoS_2 의 결정이 이미 기판 상에 형성된 MoO_2 결정으로도 합성될 수 있음을 나타내며, reaction3에서 MoS_2 의 결정은 2가지의 반응 경로를 통해 형성 될 수 있음을 나타낸다. 즉, 기판 상에 MoO_2 결정의 황화 그리고 기판 상에 MoO_2 결정이 기화되어 황과 반응하여 원래의 MoO_2 결정 주변의 새로운 MoS_2 를 형성하는 2가지의 반응 경로를 통해 형성 될 수 있다.

그러나 일반적으로 MoO_3 와 황 분말을 이용한 CVD법을 통해 합성하는 MoS_2 는 hexagonal symmetry를 갖는다. 때문에 MoS_2 결정의 합성은 고체 상태의 MoO_2 결정을 직접적으로 황화 시키기 보다는 MoO_2 결정으로부터 기화된 MoO_2 분자들과 황 증기와의 반응으로 MoS_2 결정이 형성 될 가능성이 있다.

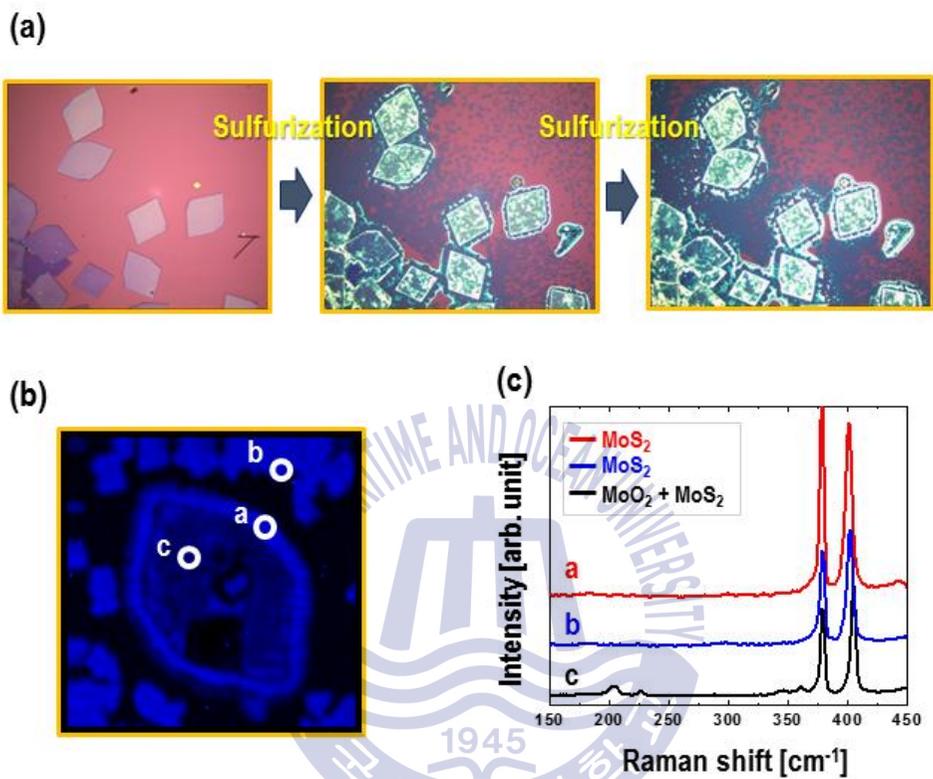


Fig. 4.7 (a) Optical micrographs of synthesized MoO_2 crystals on S_2 substrate, before and after additional sulfurization for 50 min and 100 min, respectively. (b) Raman mapping image of sulfurized MoO_2 crystal and (c) Raman spectra collected from the marked a, b, and c locations in (b)

Fig. 4.8 에서는 이러한 결과를 바탕으로 MoO_3 와 황 분말을 사용하는 CVD법을 통한 MoS_2 합성에 대한 두 가지 메커니즘을 제안한다.

첫 째, MoS_2 결정은 주로 MoO_2 와 황 증기의 반응을 통해 합성 될 수 있다. 그리고 MoO_3 분말은 황 증기에 의해 MoS_2 로 바로 황화 되기보다는 먼저 MoO_2 로 환원 되어질 것이다. 기화된 MoO_2 가 황 증기와 반응하여 MoS_2 결정을 기판 상에 형성 할 수 있다. MoS_2 를 형성하는 반응이 기판 상인지 또는 기상 중에 발생하는지 알려지지 않았지만, MoS_2 가 분말 상태로 형성되지 않고, 중간상 인 MoO_2 의 생성이 기판 상에서 MoS_2 층상 결정을 형성 시키는데 매우 중요한 역할을 한다는 것이 본 연구를 통해 밝혀졌다. Fig. 4.8 (a) 메커니즘에 대해서 간략하게 나타내었다.

둘 째, MoS_2 층 결정은 fig. 4.8 (b)와 같이 기판 상에 이미 형성된 MoO_2 결정으로도 형성 될 수 있음을 관찰 할 수 있었다. 그리고 MoO_2 결정은 MoO_2 결정의 직접 황화뿐만 아니라 고체의 MoO_2 결정으로부터 증발된 MoO_2 분자들과 황 증기의 화학 반응에 의해 합성되는 산화물 분말(MoO_2)의 증기 수송에 의해 기판 상에 형성된다. 두 가지 메커니즘은 동시에 발생 할 수 있으며, MoO_2 의 중간 단계의 역할은 두 공정 모두에서 매우 중요하다.

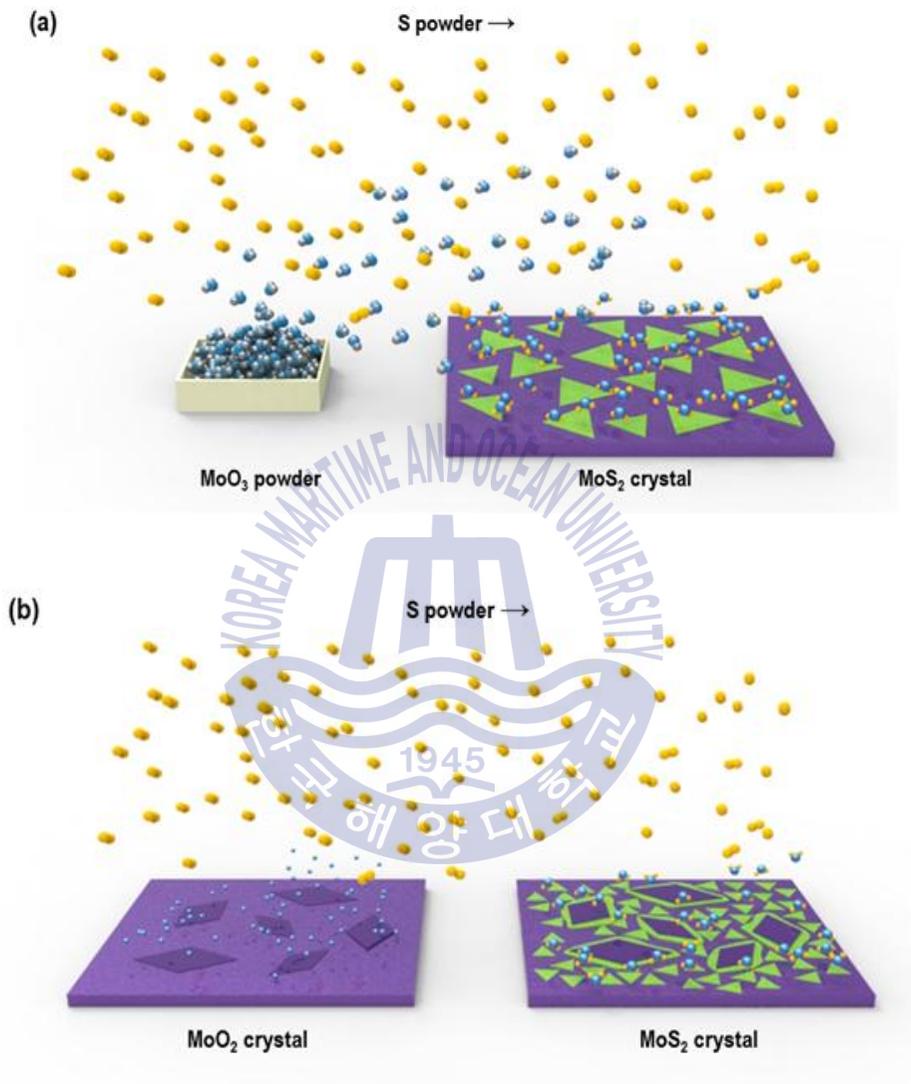


Fig. 4.8 Schematic illustration of growth mechanism of MoS₂ layered crystals by CVD using MoO₃ and sulfur powders

제 5 장. Bi₂Te₃ 합성 실험 결과 및 고찰

5.1 Synthesis of large size Bi₂Te₃ crystals Characterizations

5.1.1 Qualitative analysis of Bi₂Te₃ (Raman, XRD)

Fig. 5.1 (a)는 본 연구에서 Bi₂Te₃ 분말을 사용하여 SiO₂/Si 기판상의 합성한 Bi₂Te₃ 결정의 OM 이미지이다. 결정 모양은 삼각형 및 육각형 등 다양한 결정모양이 합성 되었고, 기존 CVT 합성법에 의해 합성 된 수 십 마이크로미터의 Bi₂Te₃의 결정의 크기보다 비교적 큰 크기인 ~40-50um 수준의 크기의 Bi₂Te₃ 결정이 합성되었다.

Fig. 5.1 (b)은 합성된 Bi₂Te₃ 결정의 라만 스펙트럼 이며, 이전에 보고된 나노 수준의 두께를 갖는 Bi₂Te₃ 결정의 A_{1g}, E_g² 모드 2 개의 라만 픽 값과 일치한다. [32,33]

합성한 Bi₂Te₃ 결정의 조성을 확인하기 위해 fig. 5.1 (c)와 같이 기판 상에 합성된 Bi₂Te₃결정을 XRD 분석을 수행했다. Bi₂Te₃ 합성 공정 후, 기판의 결정은 JCPDF card #15-0863과 대조해서 정확한 Bi₂Te₃의 XRD peak 위치와 intensity를 확인 했다[34-36].

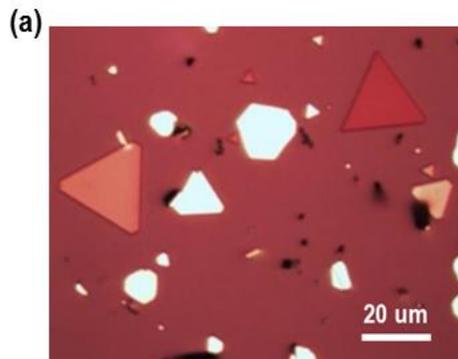


Fig. 5.1 (a) Bi₂Te₃ optical micrograph image

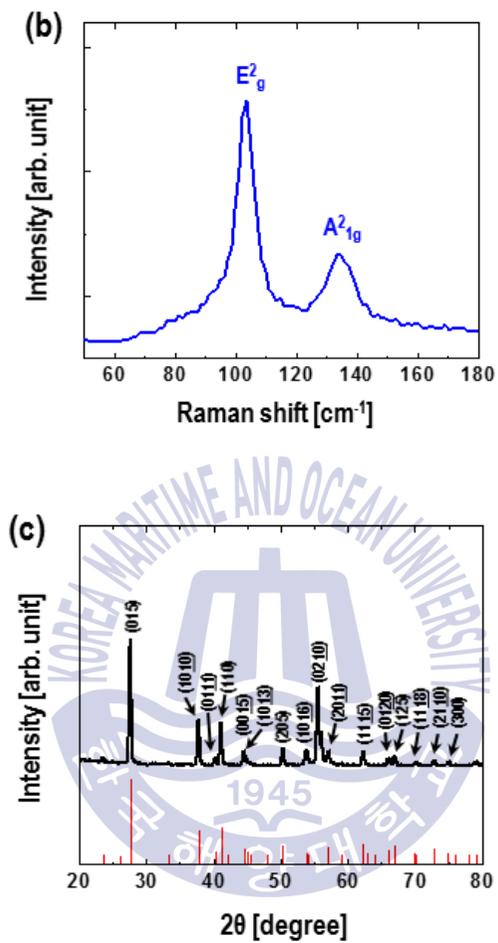


Fig. 5.1 (b) Micro-Raman spectra of synthesized Bi₂Te₃ crystal (c) X-ray diffraction of synthesized Bi₂Te₃ crystal

5.1.2 Surface and thickness analysis of Bi₂Te₃ (SEM, AFM)

본 연구에서 SiO₂/Si 기판 상에 합성된 Bi₂Te₃ 결정의 표면정보와 두께를 확인하기 위하여 SEM 측정과 AFM 측정을 하였다.

Fig. 5.2 (a)는 Bi₂Te₃ 결정의 SEM 이미지다. 결정의 표면은 불순물이 없이 매우 깨끗하며, 육각형 모양의 결정모양을 갖는 것을 알 수 있으며, 결정의 크기 또한 ~40-50um인 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 5.2 (b)는 Bi₂Te₃ 결정의 AFM 이미지다. AFM 측정으로부터 결정의 표면이 깨끗한 것을 확인 하였고, Bi₂Te₃ 결정의 두께 또한 확인하였다. 두께는 약 60nm 수준의 Bi₂Te₃ 결정인 것으로 확인했다.

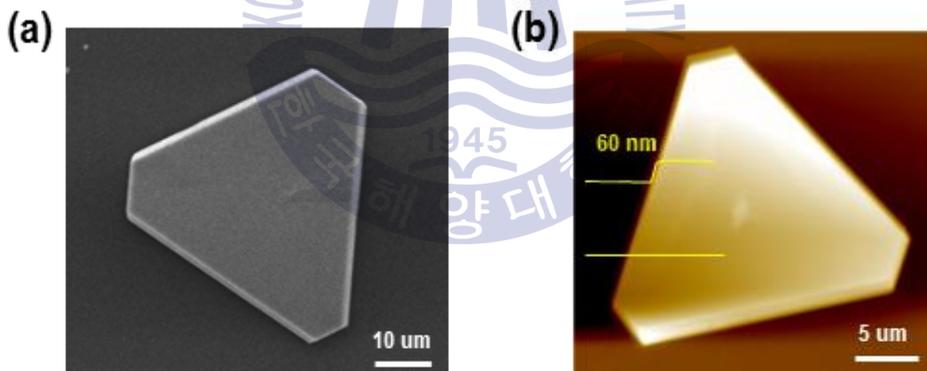


Fig. 5.2 (a) SEM image of synthesized Bi₂Te₃ crystals (b) AFM image of synthesized Bi₂Te₃ crystal

5.1.3 Quantitative analysis of Bi_2Te_3 (TEM, EDS)

본 연구에서 SiO_2/Si 기판 상에 합성된 Bi_2Te_3 결정의 결정성의 확인과 정량분석을 하기위해 TEM 측정과 EDS 측정을 하였다.

Fig. 5.3 (a)는 Bi_2Te_3 결정의 저배율 이미지와 그것에 맞는 EDS 측정 이미지이다. EDS 측정은 물질에서 각각의 원소를 구별하고, 정량적으로 얼마나 함유되어있는지 알아 볼 수 있는 측정 장비이다. EDS 측정으로부터 Bi_2Te_3 결정의 함유되어진 Bi 와 Te의 원소를 이미지화 하였고, 정량적으로 2:3의 원소비율로 결합 하였다[37,38].

Fig. 5.3 (b)는 Bi_2Te_3 결정의 고배율 이미지다. Bi_2Te_3 결정의 원자와 원자사이의 거리를 제어 보았고 이것은 (110) 방향으로 0.23nm 원자 간의 간격을 유지하고 있는 것을 확인 하였다. Inset의 이미지는 Bi_2Te_3 의 FFT 패턴 이미지이며, 결정구조가 육각형의 결정구조임을 확인할 수 있었다[39-42].

Fig. 5.3 (c)는 Bi_2Te_3 결정의 SAED 패턴 이미지다. 이것으로부터 Bi_2Te_3 결정의 격자구조를 선명하게 볼 수 있었다. SAED 패턴의 이미지가 MoS_2 결정의 SAED 패턴의 이미지보다 비교적 불명확한 것은 두 개의 2차원 물질의 두께의 차이인 것으로 예상 된다[39,41].

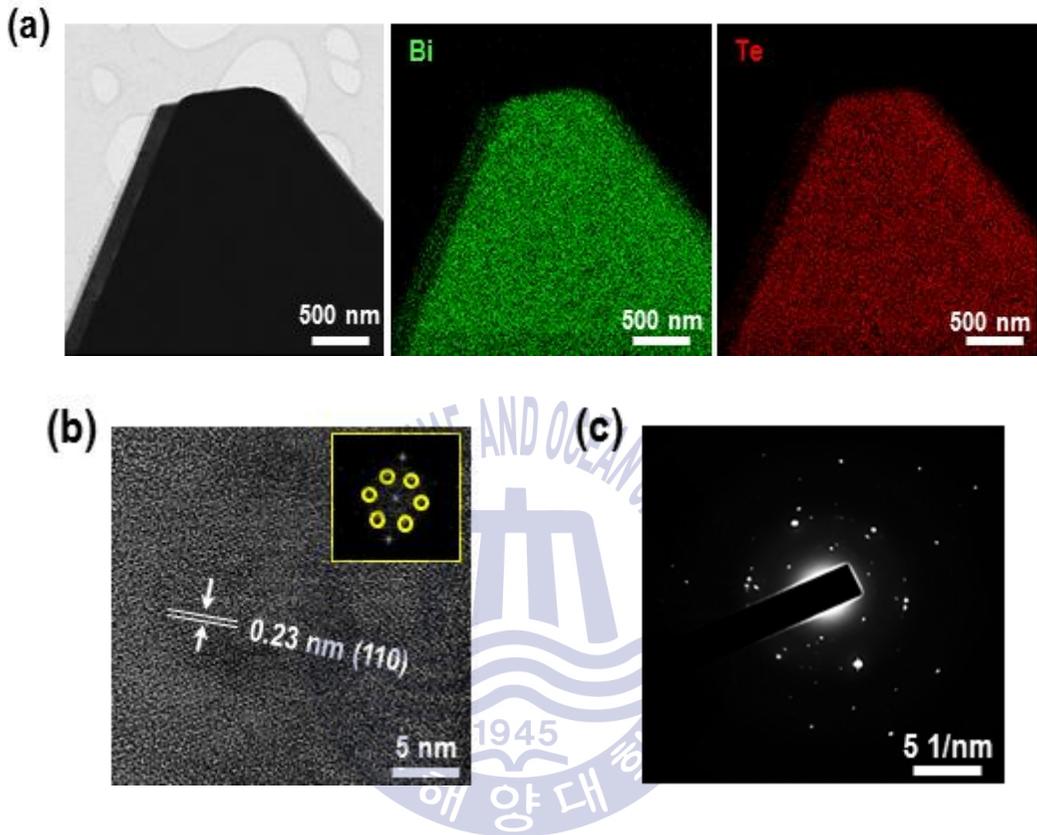


Fig. 5.3 (a) Bi₂Te₃ crystal of low magnification image and EDS measurement (b) High magnification TEM image (inset : Bi₂Te₃ FFT pattern) (c) Bi₂Te₃ SAED pattern image

5.2 Electrical and thermoelectric properties of Bi_2Te_3

5.2.1 Electrical property (I-V test)

본 연구에서 큰 결정의 크기(~40-50 μm)로 합성된 Bi_2Te_3 결정을 이용하여 Bi_2Te_3 결정의 열전 특성을 확인하기 위하여 소자를 제작 하였다.

Fig. 5.4는 비교적 큰 사이즈의 Bi_2Te_3 결정을 이용하여 제작한 Bi_2Te_3 열전 소자다. I-V 그래프를 통해 Bi_2Te_3 열전 소자가 소자로서 잘 구동되는 것을 확인 했다.

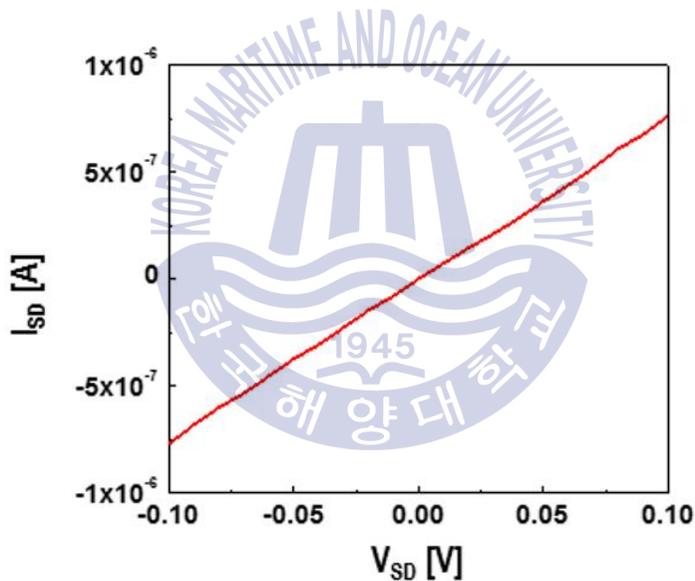


Fig. 5.4 Electrical properties of thermoelectric devices made of large size Bi_2Te_3 crystal

5.2.2 Thermoelectric property (Photocurrent mapping)

Fig. 5.5는 비교적 큰 사이즈의 Bi_2Te_3 결정을 이용하여 제작한 Bi_2Te_3 열전 소자다. Fig. 5.5 (a)는 Bi_2Te_3 열전소자를 Photocurrent mapping을 진행하였을 때 mapping 이미지다. Photocurrent mapping이란 소자에 어떠한 전류도 흘려주지 않은 상태에서 오직 빛 에너지만을 조사할 때, 그 때 디바이스에서 나오는 전류를 mapping 하여 소자의 전류가 어디에서 흐르는지 확인하는 것이다. 본 연구에서는 빛 에너지로 532nm의 파장을 갖는 laser를 통해 빛 에너지를 조사하였다.

Fig. 5.5 (b)는 소자에 어떠한 전류도 흘려주지 않은 상태에서 오로지 laser만을 조사하였을 때, 전극 내부에서만 전류가 흐르는 것을 관찰한 그림이다. 이것은 우리가 만든 Bi_2Te_3 소자가 전극의 계면에서 빛 에너지를 이용해 광전효과(Photoelectric effect)를 통해 전류가 흐르는 것이 아닌, 전극의 내부에서 열 에너지를 이용한 열전효과(Thermoelectric effect)에 의해 형성된 전류인 것을 알 수 있다.

따라서 CVT로 합성한 Bi_2Te_3 단결정 역시 열전 소재의 소재로 활용할 수 있음을 확인했다.

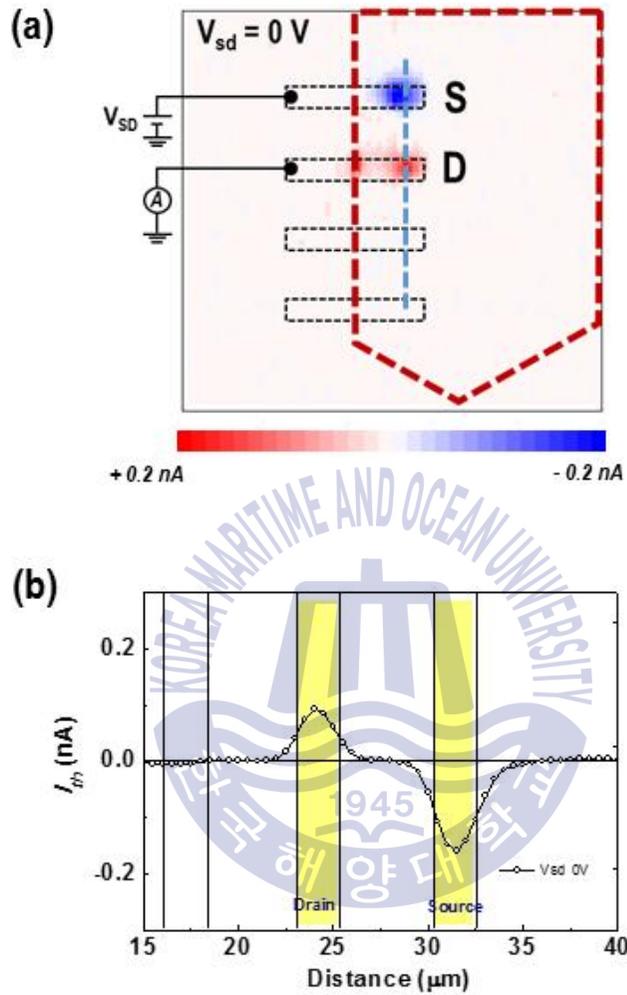


Fig. 5.5 (a) Photocurrent mapping image of thermoelectric devices (b) Bi_2Te_3 thermoelectric device operating as a thermoelectric effect

5.3 Hetero-junction of 2D materials (MoS_2 and Bi_2Te_3)

본 논문에서는 기존에 잘 알려진 서로 같은 공간그룹을 이용한 hetero-junction[29-31]에서 벗어나, 서로 다른 공간 그룹을 갖는 이종의 2D 물질 간의 heteroepitaxy에 대해서 연구하였다.

Table. 5.1은 서로 다른 공간 그룹 (MoS_2 : P63/mmc, Bi_2Te_3 : R-3m)을 갖는 2D 소재를 표로 나타냈다. 또한 이 두 물질 간 heteroepitaxial growth에 대해 연구하였다.

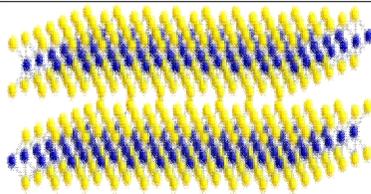
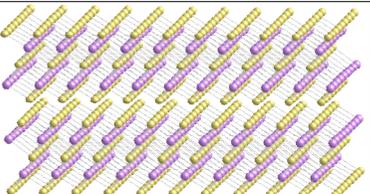
본 연구를 통해 2차원 semiconductor 물질인 MoS_2 를 합성하고, semimetal 물질인 Bi_2Te_3 를 합성해보았으며, 두 물질 간 hetero를 성공적으로 구현 할 수 있었다.

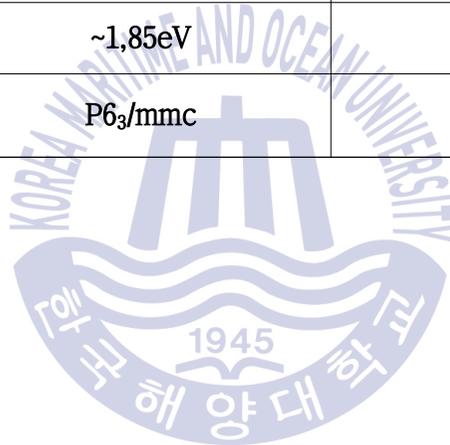
그러나 Bi_2Te_3 물질 위에 MoS_2 를 hetero 하였을 때는, 높은 공정온도 때문에 Bi_2Te_3 결정이 기화되는 것을 관찰 하였고, 따라서 MoS_2 상에 Bi_2Te_3 를 hetero 시킨 결정을 fig. 5.6에 raman mapping을 통해 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{MoS}_2$ hetero된 결정의 조성 과 raman shift에 관찰을 통해 층간 결합 없이 hetero된 것을 확인하였다.

Heteroepitaxial growth된 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{MoS}_2$ 결정의 광학적 특성에 대해 알아보기 위해서 fig. 5.7과 같이 photoluminescence 측정을 수행하였다. 기존의 단일층의 MoS_2 의 위에 Bi_2Te_3 를 heteroepitaxial 시켰을 때 PL이 quenching되어짐과 동시에 PL peak의 shift 및 split이 관찰되었다. 이로부터 MoS_2 가 Bi_2Te_3 과 접합되면 두 물질간의 interaction에 의해서 band structure의 변화를 가져온다고 추정할 수 있다.

이러한 결과를 통해 MoS_2 의 위에 Bi_2Te_3 를 heteroepitaxial된 결정은 빛 에너지를 받았을 때, 광학적으로 매우 흥미로운 현상이 일어나는 것을 알 수 있었다.

Table 5.1 Heterogeneous materials with different space groups (MoS₂, Bi₂Te₃)

	MoS ₂	Bi ₂ Te ₃
Moleculr structure		
Band gap	~1,85eV	0.5~eV
Space group	P6 ₃ /mmc	R3m



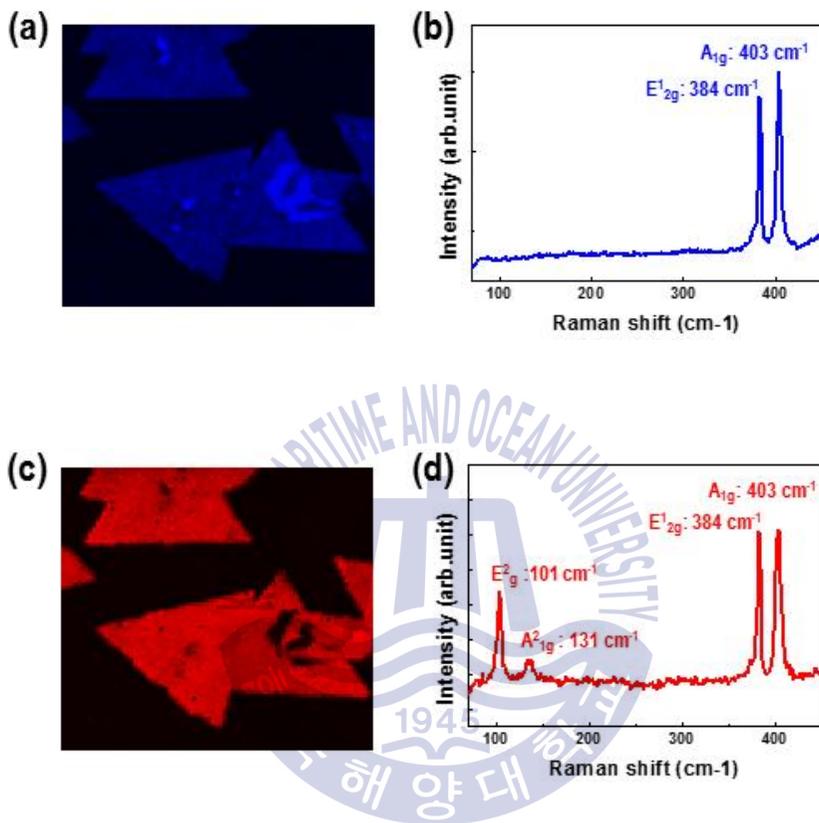


Fig. 5.6 (a,c) Raman mapping image of each MoS₂ and Bi₂Te₃ / MoS₂ (b,d) Raman spectra according to mapping image (a,c)

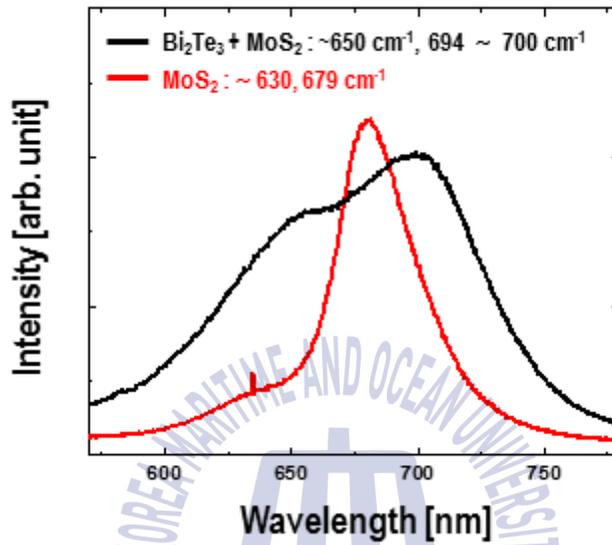


Fig. 5.7 PL measurement of heteroepitaxial growth Bi_2Te_3 and MoS_2 crystals

제 6 장 결론

본 논문에서 단일층의 MoS_2 를 얻는 가장 유용한 방법인 CVD 합성을 통해 MoO_3 분말과 sulfur 분말을 사용하여 단일층의 MoS_2 단결정을 합성하고, 합성 메커니즘을 조사했다. 실험에서 황 분말은 우선적으로 MoO_3 분말을 MoO_2 상으로 환원시키기 위해 소비되었다. 또 황 증기에 의해 MoO_3 가 환원됨으로써 생성된 MoO_2 의 고체상이 기판 상에 MoS_2 결정의 합성의 중간 단계로써 매우 중요한 역할을 한다는 것을 발견했다.

또한 topological insulator로 많이 사용되며 우수한 열전특성을 갖는 Bi_2Te_3 를 CVT 합성법을 통하여 합성하였다. 여러 가지는 공정 변수 (압력, 온도, 소스의 양)를 제어함으로써 합성된 Bi_2Te_3 의 결정은 $\sim 40\text{-}50\mu\text{m}$ 크기와 수십 나노미터의 두께를 갖는 Bi_2Te_3 결정이었으며, 기존의 소자로 만들기에 충분하지 않은 크기의 Bi_2Te_3 결정을 대면적으로 성공적으로 합성하였다.

기존 문헌들의 값과 비교하였을 때 비교적 대면적으로 합성한 Bi_2Te_3 결정을 열전소자로 만들어 photocurrent mapping을 통하여 우수한 열전성능을 확인했다.

마지막으로, 각각의 서로 다른 공간 그룹을 갖는 2차원 반도체 물질인 MoS_2 와 세미메탈인 Bi_2Te_3 의 heteroepitaxial growth에 대한 연구를 진행하였고, 단일층의 MoS_2 결정위에만 vertical하게 Bi_2Te_3 결정이 hetero 되는 것을 확인했다.

수 십 나노미터의 Bi_2Te_3 결정이 hetero되었을 때, MoS_2 의 raman shift 값은 변하지 않았으며, 이것은 Bi_2Te_3 의 결정이 단일층의 MoS_2 결정위에 층간 결합 없이 잘 올라간 것을 나타낸다. 또 heteroepitaxy된 Bi_2Te_3 와 MoS_2 결정의 PL quenching 현상을 통하여 서로 다른 2가지의 2차원 물질을 heteroepitaxy 시킬 때, 밴드구조가 변화하여 새로운 물리적 특성까지 나타나는 것을 확인하였다.

참고문헌

- [1] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K.P. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenides nanosheets, *Nat. Chem.* 5 (2013) 263-275.
- [2] C. Tan, H. Zhang, Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheets-based composites, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2713-2731.
- [3] W. Choi, N. Choudhary, G.H. Han, J. Park, D. Akinwande, Y.H. Lee, Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications, *Mater. Today* 20 (2017) 116-130.
- [4] H. Schmidt, S. Wang, L. Chu, M. Toh, R. Kumar, W. Zhao, A.H.C. Neto, J. Martin, S. Adam, B. Ozyilmaz, G. Eda, Transport properties of monolayer MoS₂ grown by chemical vapor deposition, *Nano Lett.* 14 (2014) 1909-1913.
- [5] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single-layer MoS₂ transistors, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 147-150.
- [6] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂, *Nano Lett.* 10 (2010) 1271-1275.
- [7] H. Li, Q. Zhang, C.C.R. Yap, B.K. Tay, T.H.T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat, From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1385-1390.
- [8] D. Lembke, A. Kis, Breakdown of high-performance monolayer MoS₂ transistors, *Nano Lett.* 6 (2012) 10070-10075.
- [9] Y. Shi, H. Li, J.I. Wong, X. Zhang, Y. Wang, H. Song, H.Y. Yang, MoS₂ surface structure tailoring via carbonaceous promoter, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10378.
- [10] S. Wang, Y. Rong, Y. Fan, M. Pacios, H. Bhaskaran, K. He, J.H. Warner, Shape evolution of monolayer MoS₂ crystals grown by chemical vapor deposition, *Chem. Mater.* 26 (2014) 6371-6379.
- [11] T.-K. Park, H.-N. Lee, Characteristics of two-dimensional MoS₂ films deposited using a reactive thermal evaporation method, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 645 (2017) 193-198.

- [12] X. Zhang, X. Huang, M. Xue, X. Ye, W. Lei, H. Tang, C. Li, Hydrothermal synthesis and characterization of 3D flower-like MoS₂ microsphere, *Mater. Lett.* 148 (2015) 67-70.
- [13] W. Jeon, Y. Cho, S. Jo, J.-H. Ahn, S.-J. Jeong, Wafer-scale synthesis of reliable high-mobility molybdenum disulfide thin films via inhibitor-utilizing atomic layer deposition, *Adv. Mater.* 29 (2017), 1703031.
- [14] Y. Wang, C. Cong, C. Qiu, T. Yu, Raman spectroscopy study of lattice vibration and crystallographic orientation of monolayer MoS₂ under uniaxial strain, *Small* 9 (2013) 2857-2861.
- [15] P.A. Spevack, N.S. McIntyre, Thermal reduction of MoO₃, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9029-9035.
- [16] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, P.J. Spencer, *Materials Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1993, pp. 258-322.
- [17] Bejenari, I., Kantser, V., & Balandin, A. A. (2010). Thermoelectric properties of electrically gated bismuth telluride nanowires. *Physical Review B*, 81(7), 075316.
- [18] Goyal, V., Teweldebrhan, D., & Balandin, A. A. (2010). Mechanically-exfoliated stacks of thin films of Bi₂Te₃ topological insulators with enhanced thermoelectric performance. *Applied Physics Letters*, 97(13), 133117.
- [19] Zhang, H., Liu, C. X., Qi, X. L., Dai, X., Fang, Z., & Zhang, S. C. (2009). Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface. *Nature physics*, 5(6), 438.
- [20] Chen, Y. L. (2009). YL Chen, JG Analytis, J.-H. Chu, ZK Liu, S.-K. Mo, XL Qi, HJ Zhang, DH Lu, X. Dai, Z. Fang, SC Zhang, IR Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Science* 325, 178 (2009). *Science*, 325, 178.
- [21] Hasan, M. Z., & Kane, C. L. (2010). Colloquium: topological insulators. *Reviews of Modern Physics*, 82(4), 3045.
- [22] Peng, H., Lai, K., Kong, D., Meister, S., Chen, Y., Qi, X. L., ... & Cui, Y. (2010). Aharonov–Bohm interference in topological insulator nanoribbons. *Nature materials*, 9(3), 225.
- [23] Meister, S., Peng, H., McIlwrath, K., Jarausch, K., Zhang, X. F., & Cui, Y. (2006). Synthesis and characterization of phase-change nanowires. *Nano letters*, 6(7), 1514-1517.

- [24] Lee, J. S., Brittman, S., Yu, D., & Park, H. (2008). Vapor-liquid-solid and vapor-solid growth of phase-change Sb_2Te_3 nanowires and $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{GeTe}$ nanowire heterostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 130(19), 6252-6258.
- [25] Kong, D., Randel, J. C., Peng, H., Cha, J. J., Meister, S., Lai, K., ... & Cui, Y. (2009). Topological insulator nanowires and nanoribbons. *Nano letters*, 10(1), 329-333.
- [26] Hao, G., Qi, X., Yang, L., Liu, Y., Li, J., Ren, L., ... & Zhong, J. (2012). Growth and surface potential characterization of Bi_2Te_3 nanoplates. *AIP Advances*, 2(1), 012114.
- [27] Kong, D., Dang, W., Cha, J. J., Li, H., Meister, S., Peng, H., ... & Cui, Y. (2010). Few-layer nanoplates of Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 with highly tunable chemical potential. *Nano letters*, 10(6), 2245-2250.
- [28] Heo, H., Sung, J. H., Ahn, J. H., Ghahari, F., Taniguchi, T., Watanabe, K., ... & Jo, M. H. (2017). Frank-van der Merwe Growth versus Volmer-Weber Growth in Successive Stacking of a Few-Layer $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ by van der Waals Heteroepitaxy: The Critical Roles of Finite Lattice-Mismatch with Seed Substrates. *Advanced Electronic Materials*, 3(2), 1600375.
- [29] Tongay, S., Fan, W., Kang, J., Park, J., Koldemir, U., Suh, J., ... & Sinclair, R. (2014). Tuning interlayer coupling in large-area heterostructures with CVD-grown MoS_2 and WS_2 monolayers. *Nano letters*, 14(6), 3185-3190.
- [30] Yu, Y., Hu, S., Su, L., Huang, L., Liu, Y., Jin, Z., ... & Cao, L. (2014). Equally efficient interlayer exciton relaxation and improved absorption in epitaxial and nonepitaxial MoS_2/WS_2 heterostructures. *Nano letters*, 15(1), 486-491.
- [31] Chiu, M. H., Li, M. Y., Zhang, W., Hsu, W. T., Chang, W. H., Terrones, M., ... & Li, L. J. (2014). Spectroscopic signatures for interlayer coupling in MoS_2 - WSe_2 van der Waals stacking. *ACS nano*, 8(9), 9649-9656.
- [32] Kuznetsov, P. I., Yapaskurt, V. O., Shchamkhalova, B. S., Shcherbakov, V. D., Yakushcheva, G. G., Luzanov, V. A., & Jitov, V. A. (2016). Growth of Bi_2Te_3 films and other phases of Bi-Te system by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 455, 122-128.

[33] Shahil, K. M. F., Hossain, M. Z., Goyal, V., & Balandin, A. A. (2012). Micro-Raman spectroscopy of mechanically exfoliated few-quintuple layers of Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , and Sb_2Te_3 materials. *Journal of Applied Physics*, 111(5), 054305.

[34] Augustine, S., & Mathai, E. (2003). Effects of fast electron bombardment and annealing on Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_2.9\text{Se}_0.1$ single crystals. *Semiconductor science and technology*, 18(8), 745.

[35] Lu, Z., Tan, L. P., Zhao, X., Layani, M., Sun, T., Fan, S., ... & Hng, H. H. (2013). Aqueous solution synthesis of $(\text{Sb}, \text{Bi})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ nanocrystals with controllable composition and morphology. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(39), 6271-6277.

[36] Sun, Y. J., Lee, C. K., Xu, J. L., Zhu, Z. J., Wang, Y. Q., Gao, S. F., ... & Tu, C. Y. (2015). Passively Q-switched tri-wavelength Yb $3+$: GdAl 3 (BO 3) 4 solid-state laser with topological insulator Bi 2 Te 3 as saturable absorber. *Photonics Research*, 3(3), A97-A101.

[37] Sharma, A., Srivastava, A. K., Senguttuvan, T. D., & Husale, S. (2017). Robust broad spectral photodetection (UV-NIR) and ultra high responsivity investigated in nanosheets and nanowires of Bi_2Te_3 under harsh nano-milling conditions. *Scientific reports*, 7(1), 17911.

[38] Han, M. K., Yu, B. G., Jin, Y., & Kim, S. J. (2017). A Synergistic effect of metal iodide doping on the thermoelectric properties of Bi_2Te_3 . *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4(5), 881-888.

[39] Liang, Y., Wang, W., Zeng, B., Zhang, G., Huang, J., Li, J., ... & Zhang, X. (2011). Raman scattering investigation of Bi_2Te_3 hexagonal nanoplates prepared by a solvothermal process in the absence of NaOH. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(16), 5147-5151.

[40] Liu, B., Xie, W., Li, H., Wang, Y., Cai, D., Wang, D., ... & Wang, T. (2014). Surrounding Sensitive Electronic Properties of Bi 2 Te 3 Nanoplates—Potential Sensing Applications of Topological Insulators. *Scientific reports*, 4, 4639.

[41] Chen, Z. G., Yang, L., Ma, S., Cheng, L., Han, G., Zhang, Z. D., & Zou, J. (2014). Paramagnetic Cu-doped Bi_2Te_3 nanoplates. *Applied Physics Letters*, 104(5), 053105.

[42] He, X., Zhang, H., Lin, W., Wei, R., Qiu, J., Zhang, M., & Hu, B. (2015). PVP-assisted solvothermal synthesis of high-yielded Bi 2 Te 3 hexagonal nanoplates: application in passively Q-switched fiber laser. *Scientific reports*, 5, 15868.