(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0074233
(43) 공개일자 2021년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 41/00 (2006.01) *C01B 33/12* (2006.01)
C01G 39/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 41/00 (2013.01)
C01B 33/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0173566
(22) 출원일자 2020년12월11일
심사청구일자 2020년12월11일
(30) 우선권주장
1020190164653 2019년12월11일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
김용수
울산광역시 남구 문수로335번길 54, 101동 1205호(옥동, 현대아파트)
레친탐
울산광역시 남구 대학로21번길 30, 303호
(74) 대리인
특허법인다나

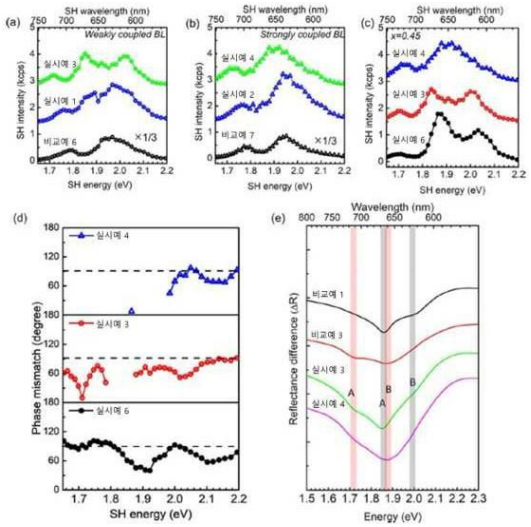
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **비선형광학적 특성을 가지는 구조체**

(57) 요 약

본 출원은 구조체에 관한 것이다. 본 출원의 구조체는 넓은 파장 범위 내에서도 2차 조화파 생성이 가능하고, 준위상 정합(quasi phase matching)이 요구되지 않는 이점이 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C01G 39/06 (2013.01)
C01P 2006/60 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711085990
과제번호 2017R1E1A1A01075350
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 2차원 반도체 단결정(MX2)을 이용한 낮은 임계값에서 전기적으로 구동하는 폴라리톤 레이저 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345301377
과제번호 2019R1A6A1A11053838
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명 기초과학연구소
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2019.06.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정을 포함하는 제 1 층; 및

제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정을 포함하는 제 2 층을 포함하며,

상기 제 1 전이금속 칼코겐화합물과 상기 제 2 전이금속 칼코겐화합물은 서로 다르고,

상기 제 1 층은 상기 제 2 층 상에 수직 적층되어 있는 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정과 및 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정은 3R 구조를 형성하는 구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 층은 상기 제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정의 단일층인 구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 층은 상기 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정의 단일층인 구조체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 층과 상기 제 2 층 사이에 존재하는 삽입층을 더 포함하는 구조체.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 삽입층은 절연체를 포함하는 구조체.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 절연체는 SiO_2를 포함하는 구조체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 층과 제 2 층은 직접 결합하는 구조체.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정 각각의 암체어(armchair) 방향이 이루는 각도는 -5도 내지 5도의 범위 내인 구조체.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정은 상기 제 1 전이금속 칼코겐화합물을 도펀트로 도핑한 결정을 포함하는 구조체.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정은 상기 제 1 전이금속 칼코겐화합물을 칼코겐원소로 도핑한 결정을 포함하는 구조체.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 구조체:

[화학식 1]

MA_2

화학식 1에서, M은 Mo 또는 W이고, A는 S, Se 또는 Te이다.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정은 하기 화학식 2의 화합물을 포함하는 구조체:

[화학식 2]

$MA_{2(1-X)}B_{2X}$

화학식 2에서, M은 Mo 또는 W이고, A 및 B는 각각 독립적으로 S, Se 또는 Te이되, A와 B는 서로 다르며, x는 0 초과 1 미만의 범위 내의 수이다.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 화학식 2의 x는 0 초과 0.5 이하의 범위 내의 수인 구조체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 2019년 12월 11일자로 대한민국 특허청에 제출된 특허출원 제10-2019-0164653호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 출원에 참조로서 포함된다.

[0002] 본 출원은 비선형광학적 특성을 가지는 구조체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 6족 전이금속 칼코겐화합물(Group-VI Transition Metal Dichalcogenides, TMDC)은 뛰어난 광전자 특성을 가지는 육각형으로 패킹된(hexagonally packed) 2차원 반도체이다. 단층(monolayer, ML) 구조에서, TMDC는 반전 대칭(inversion symmetry)이 파괴됨에 따라 직접적인 에너지 갭을 가진다.

[0005] 나아가, TMDC 단층의 밴드 구조는 두배로 퇴화하지만, 모멘텀 공간(momentum space)의 K 및 K'에서 비동등한 에너지 밸리(국부적 밴드 극값)를 가지며, 이는 파괴된 반전 대칭과 큰 스핀-궤도 커플링(spin-orbit coupling, SOC)의 직접적인 결과이다. 결과적으로, TMDC 시스템은 중대한 스핀 및 밸리 분극화, 높은 레이저 유도 손상 기준(Laser Induced Damage Threshold, LIDT)에 따른 강한 비선형광학적 2차 조화파 생성 (Second harmonic generation, SHG), 그리고 특별히 강한 여기자 효과(excitonic effects)와 같은 흥미로운 현상을 유발(host)해 왔다.

[0006] 즉 벌크(bulk) 반데르발스(van der Waals, vdW) 구조와, 많지 않은 층을 가지는(few-layered) vdW 구조에서, 상기의 밸리트로닉스(valleytronics, 전자 밴드 구조의 국부적 최소값을 이용하는 반도체 연구분야), 비선형 광학 및 여기자학의 특징(중대한 스핀 및 밸리 분극화, 높은 LIDT에 따른 강한 비선형광학적 SHG 및 특별히 강한 여기자 효과)은 인접하는 단층과의 상대적 적층 순서에 중요하게 의존하며, 이는 층의 수가 증가할수록 두드러지게 발달한다.

[0007] 비선형 광학에서의 관점에서는, SHG 장은 상호작용 부피에 따라 증가하기 때문에, 일반적으로는 큰 벌크 상(bulk phase)이 선호된다. 그러나, TMDC에서는 그렇지 않다. 일반적으로, TMDC는 c 축을 따라 각 단층의 방향을 교차시키며 홀수 층의 SHG만 활성화하는, 2H 순서로 적층하기 때문이다. 이는, SHG를 최대화하기 위해서는 동일한 분자 쌍극자 방향을 가지는 단층의 인공적 적층(3R 구조를 얻을 수 있는 적층 순서)이 필요함을 의미하고, 여기서 적층 각도의 효과는 MoS_2 이중층(bilayers, BL)에 대해 명확하게 입증된다. 그러나 단일층(혹은 단층, ML; Monolayer)을 순서대로 적층 하더라도, SHG는 여기자 공명(exciton resonance)에서만 중요한 것으로 알려져 있고, 이 때문에 SHG는 TMDC의 광대역 비선형광학에서의 응용 분야를 제한한다.

[0008] 일반적으로, 인공 적층은 필연적으로 공기 층이 형성되는, 건식 전사(dry transfer)로 준비된다. 이러한 갭은 구성 단층 사이의 층간 반데르발스 상호 작용(interlayer vdW interaction)을 약화시켜, 전체 SHG 효율에 영향을 미칠 수 있다. 또한 수직 이종 구조(vertical heterostructures, VHs)에 대해서는 밴드 오프셋이 SHG에 미치는 영향에 대해서는 지금까지 연구되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 출원에서는 비선형 광학적 특성이 우수하고, 그 우수한 특성이 넓은 파장 범위 내에서도 균일하게 발휘될 수 있으며, 준 위상 정합(quasi phase matching)이 요구되지 않는 구조체를 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 출원은 구조체에 관한 것이다. 본 출원의 구조체는 우수한 비선형 광학적 특성을 가진다. 본 출원의 구조체

는 상기의 특성이 넓은 파장 범위 내에서 균일하게 발휘될 수 있다. 본 출원의 구조체는 층간 위상 불일치(phase mismatching)에 따른 준 위상 정합(quasi phase 본 출원은 구조체에 관한 것이다. 본 출원의 구조체는 우수한 비선형 광학적 특성을 가진다. 본 출원의 구조체는 상기의 특성이 넓은 파장 범위 내에서 균일하게 발휘될 수 있다. 본 출원의 구조체는 층간 위상 불일치(phase mismatching)에 따른 준 위상 정합(quasi phase matching)이 요구되지 않는다. 이는 본 출원의 구조체가 (1) 서로 다른 종류의 전이금속 칼코겐화합물을 포함하는, (2) 복수의 층을, (3) 수직으로 적층한 구조를 가지기 때문이다.

[0013] 따라서 본 출원의 구조체는 제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정을 포함하는 제 1 층과 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정을 포함하는 제 2 층을 포함한다. 본 출원의 구조체는 상기 제 1 층과 제 2 층으로 이루어질 수도 있고, 상기 제 1 층 및 제 2 층 외의 추가의 층도 더 포함할 수 있다. 그리고 상기 제 1 전이금속 칼코겐화합물과 제 2 전이금속 칼코겐화합물은 서로 다르다.

[0014] 본 출원에서, 용어 “전이금속 칼코겐화합물(transition metal dichalcogenide)”은 MX_2로 표현되는 화합물이다 (여기서, M은 Mo 또는 W이고, X는 S 또는 Se이다). 전이금속 칼코겐화합물 결정은 상기 전이금속 칼코겐화합물이 형성하는 결정을 의미한다. 한편, 이처럼 하나의 층에 상기 전이금속 칼코겐화합물이 포함되는 경우, 그 층은 2차원 반도체로도 지칭할 수 있다. 소위 2차원 반도체로 알려진 층 형태의 구조는, 전사 방식 등의 쉬운 방식으로 제조할 수 있고, 층상의 형태를 가지기 때문에 적층도 쉽게 가능한 이점이 있다.

[0015] 본 출원의 구조체에서, 상기 제 1 층과 상기 제 2 층은 각각이 포함하는 전이금속 칼코겐화물 결정의 단일층일 수 있다. 즉, 상기 제 1 층과 제 2층은 단층 구조를 가질 수 있다. 따라서, 상기 제 1 층은 상기 제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정의 단일층일 수 있다. 그리고 상기 제 2 층은 상기 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정의 단일층일 수 있다.

[0016] 본 출원의 구조체에서, 상기 제 1 층과 상기 제 2 층은 수직 적층 구조를 형성하고 있다. 구체적으로, 상기 제 1 층이 상기 제 2 층 상에 수직 적층되어 있다. 이와 같은 수직 적층 구조에서는 복수의 층 사이의 위상 부정합(phase mismatching)이 거의 없어서, 별도의 위상 정합이 요구되지 않는다.

[0017] 여기서, 복수의 층이 수직 적층 구조를 이룬다고 함은 다음의 두가지 경우 중 어느 하나의 경우를 포함하는 의미로 적용될 수 있다.

[0018] (1) 제 1 층에 포함된 결정(제 1 전이금속 칼코겐화합물)과, 제 2 층에 포함된 결정(제 2 전이금속 칼코겐화합물)의 배향이 3R 구조인 경우:

[0019] 제 1 층 및 제 2 층 각각에 포함된 결정의 배향이 3R 구조인 것은, 상기 제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정과 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정이 3R 구조를 형성한 것을 의미할 수 있다. 즉, 본 출원의 구조체는 제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정과 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정이 형성하는 3R 구조를 포함할 수 있다. 즉, 본 출원의 구조체에서 제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정과 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정은 도 2의 (a)에 “AA(3R phase)”로 표시된 구조를 형성할 수 있다.

[0020] (2) 제 1 층에 포함된 결정과 제 2 층에 포함된 결정 각각의 암체어 방향(armchair direction)이 서로 평행한 경우:

[0021] 제 1 층 및 제 2 층 각각에 포함된 결정의 암체어 방향이 서로 평행하다는 것은, 상기 제 1 층과 제 2 층이 서로 틀어지지 않고 적층되어 있다는 것을 의미한다. 보다 상세하게는, 상기 제 1 전이금속 칼고겐화물 결정의 암체어 방향(armchair direction)과 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정의 암체어 방향이 서로 평행한 것을 의미할 수 있다. 즉, 제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정의 암체어 방향과 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정의 암체어 방향이 이루는 각도는 -5도 내지 5도의 범위 내일 수 있다. 상기 각도는 -3도 이상 또는 -1 도 이상일 수 있고, 3도 이하 또는 1도 이하일 수 있으며, 또는 대략 0도 정도의 각도일 수 있다. 본 출원에서 언급하는 각도는, 경우에 따라 시계 방향 또는 반시계 방향으로 측정된 각도 사이의 방향을 나타내기 위해서, 시계 방향으로 측정된 각도를 양수(+)로, 반시계 방향으로 측정된 각도를 음수(-)로 표기할 수도 있다.

[0022] 이렇게 제 1 층과 제 2 층이 특정 규칙을 따라 배치되도록 하기 위한 방식은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 제 1 층과 제 2 층을 기재 등을 이용하여 전사시켜서 적층한 다음, 후속 어닐링(post annealing) 처리하는 방식을 적용할 수 있다. 또한 상기 제 2 층 상에 제 1 층의 결정을 화학적 기상 증착법(CVD)에 따라 적층해도 상기의 적층 형태가 구현될 수 있다. 상기의 전사, 후속 어닐링 및 CVD처리의 방식 및 조건은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 후술하는 실시예에서의 조건처럼 조절될 수 있다.

[0023] 한편 제 1 층과 제 2 층이 포함하는 결정은 서로 다른 비선형계수를 가지기 때문에, 이들을 적층시키면 위상 부정합이 발생할 수 있다. 이를 방지 또는 해결하기 위해서 상기 제 1 층과 제 2 층 사이에 별도의 층을 삽입(본 출원에서는 해당 층을 “삽입층”으로도 지칭할 수 있다)할 수 있다. 즉 본 출원의 구조체는 상기 제 1 층과 제 2 층 사이에 존재하는 삽입층을 더 포함할 수 있다. 이처럼 삽입층을 포함시키면, 각 층 결정의 조성에 따른 위상 부정합이 거의 없기 때문에, 제 1 및 제 2 층 외에도 추가의 층을 구조체에 더 포함시킬 수 있게 되며, 그 결과 구조체의 두께를 제한 없이 확장 가능한 이점이 있다. 그리고 이처럼 복수의 층이 적층된다면 이 때 나타나는 비선형 광학적 특성의 크기(혹은 세기)는 그 층의 수의 제곱에 비례하여 증가할 수 있다.

[0024] 상기 삽입층에 포함되는 성분은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 삽입층은 절연체를 포함할 수 있다. 절연체로는 SiO_2등을 적용할 수 있다.

[0025] 상기 삽입층의 두께 또한 비제한적이다. 한편, 각 층 사이의 접촉을 방지하면서도, 각 층의 비선형광학적 특성을 유지하는 관점에서는 그 두께가 매우 얇은 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 상기 삽입층의 두께는 1nm 내지 100nm의 범위 내일 수 있다.

[0026] 다른 예시에서, (1) 넓은 파장 범위 내에서, 우수한 비선형 광학 특성을 균일하게 발휘하도록 하고, (2) 각 단층 사이의 위상 부정합을 방지하는 관점에서, 구조체를 구성하는 각 층이 직접, 강하게 결합하는 방식도 적용 가능할 수 있다. 즉, 본 출원의 구조체에서, 상기 제 1 층과 제 2 층은 직접 결합할 수 있다. 따라서, 본 출원의 구조체에서는, 상기 제 1 층과 제 2 층 사이에는 별도의 층이 존재하지 않을 수 있다.

[0028] 전술한 것처럼, 본 출원의 구조체의 제 1 층과 제 2 층이 가지는 각각의 전이금속 칼코겐화합물은 서로 다를 수 있다. 구체적으로 상기 제 2 층이 가지는 상기 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정은 상기 제 1 층이 가지는 상기 제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정에 포함되는 전이금속 및/또는 칼코겐원소와는 다른 전이금속 및/또는 칼코겐원소로 구성될 수 있다. 일 예로, 상기 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정은 상기 제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정을 도펀트로 도핑한 결정일 수 있다. 이 때 도핑은 칼코겐원소로 이루어질 수 있다. 상기 도핑이 이루어지는 칼코겐원소는 상기 제 1 전이금속 칼코겐화합물의 칼코겐원소와 다를 수 있다. 예를 들어, 제 1 전이금속 칼코겐화합물이 전이금속의 황화물이라면, 상기 제 2 금속 칼코겐화합물은 상기 전이금속의 황화물은 셀레늄(Se) 또는 테루륨(Te) 등으로 도핑될 수 있다.

[0029] 본 출원의 구조체에 적용되는 전이금속 칼코겐화합물의 종류는 특별히 제한되지 않는다.

[0030] 제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정은 하기 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다:

[0031] [화학식 1]

[0032] MA_2

[0033] 화학식 1에서, M은 Mo 또는 W이고, A는 S, Se 또는 Te이다.

[0034] 전술한 것처럼, 상기 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정은 상기 제 1 전이금속 칼코겐화합물과는 다르기에, 하기 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다:

[0035] [화학식 2]

[0036] $MA_{2(1-X)}B_{2X}$

[0037] 화학식 2에서, M은 Mo 또는 W이고, A 및 B는 각각 독립적으로 S, Se 또는 Te이되, A와 B는 서로 다르며, x는 0초과 1 미만의 범위 내의 수이다. 또한 상기 화학식 1에서의 M과 화학식 2에서의 M은 Mo 또는 W이되, 서로 다를 수 있다.

[0038] 일 예로 제 1 전이금속 칼코겐화합물 결정은 MoS_2를 포함할 수 있다. 이 때 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정이 포함하는 화합물은 MoS_2를 칼코겐 원소로 도핑한 화합물일 수 있다. MoS_2를 도핑하는 화합물로는 Se를 적용할 수 있고, 그 비율 또한 적절히 조절될 수 있다.

[0039] 한편, 상기 제 2 전이금속 칼코겐화합물 결정이 포함하는 화합물의 조성 또한 추가로 조절하여, 구조체의 비선형 광학 특성이 넓은 파장 범위 내에서 구현되도록 하고, 각 층의 위상 부정합(phase mismatching)을 방지할 수 있다. 구체적으로, 상기 [화학식 2]에서 Se로 도핑되는 비율을 의미하는 x는 0초과 0.5 이하, 0.1 내지 0.45 또

는 0.3 내지 0.45의 범위 내일 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 출원의 구조체는 넓은 파장 범위 내에서도 2차 조화파 생성이 가능하고, 준 위상 정합(quasi phase matching)이 요구되지 않는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1: 단층 MoS_2와 단층 $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$를 생성하기 위한 화학 기상 증착(CVD)의 개략도이다.

도 2: (a) 이종 이중층 3R- 및 2H- 각각의 적층 순서 개략도이다. (b) 실시예 2의 광학현미경 사진이다. 채색된 부위는 측정 위치를 지칭한다. (c) (b)에서 하얀색 점선 사각형으로 표시된 부위에서 얻어지고, 높이 프로파일이 추가된 원자력현미경(Atomic Force Microscope, AFM) 사진이다. (d) 및 (e)는 각각 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1의 라만 분광((d)) 및 광발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼((e))이다.

도 3: (a) 실시예 3의 광학 현미경 사진이다. 측정 위치는 색상 사각형으로 표시된다. (b) 실시예 3(파란색), 비교예 1(검정색) 및 비교예 3(빨간색)의 라만 분광이다. (c) 상단 패널: 비교예 1(검정색), 비교예 3(빨간색) 및 실시예 3(파란색)의 반사율 차이 스펙트럼이다. 컬러 수직선은, A-여기자 또는 B-여기자 공명을 통해 공명적으로 향상된 SHG의 스펙트럼 위치와 일치한다. 하단 패널: 비교예 1(검은색 정사각형), 비교예 3(빨간색 정사각형) 및 실시예 3(파란색 정사각형)에서 얻은 파장 의존성 SHG이고, 각각의 광발광(색상 실선) 스펙트럼이 병기되어 있다(overlaid). ΔR(반사도 차이)의 딥(곡선에 있어서 아래로 움푹 파여진 부위, dip)에 대한 스펙트럼의 위치도 SHG 공명(파란색 점선)과 일치한다.

도 4: (a) 비교예 8의 광학 현미경 사진이다. (b) 비교예 8의 단층 부분(검은색) 및 비교예 8의 이중층 부분(빨간색)의 라만 분광이다. 비교예 8의 이중층 부분에서 측정된 피크 분리 $\Delta\omega$는 $22.8cm^{-1}$이고 이는 보고된 값과 일치한다. (c) 비교예 8(빨간색) 및 비교예 7(검정색)의 광발광 스펙트럼이다. 비교예 8는 A-여기자 및 B-여기자의 직접적인 전이(direct transition)와 관련된 두 개의 날카로운 피크와 K-포인트의 전도대 최소값에서 Γ 포인트의 가전자대 최대값으로의 간접적인 전이(indirect transition)와 관련된 피크를 나타낸다. 이는 이론적 결과와 일치한다. (d) 비교예 8의 3R 결정 대칭성과, 상하부 단층의 적층 각도가 대략 0°임을 나타내는 분극-의존성 SHG이다.

도 5: (a) 비교예 6의 광학 현미경 사진과 적층 순서(AA)의 개략도이다. 화살표는 상부 단층 MoS_2(빨간색), 하부 단층 MoS_2(검정색) 및 동종 이중층(파란색)의 SHG를 지칭한다. (b) 비교예 6에서 하부 단층(검정색), 상부 단층(빨간색) 및 동종 이중층(파란색)의 분극 의존성 SHG이고, 두 층 사이의 기울여진 각도(angle tilt)가 0은 아니지만, 충분히 작다는 것을 보여준다. (c) 상단 패널: 비교예 1(검정색), 비교예 6(분홍색) 및 비교예 8(파란색)에서 얻은 반사율 차이(ΔR) 스펙트럼이고, 여기서 색으로 음영 처리된 영역은 여기자 공명을 나타낸다. 하단 패널: 비교예 9(빨간색), 비교예 6(분홍색), 비교예 8 (파란색) 및 비교예 1(검정색)에서 얻은 파장 의존성(wavelength-dependent) SHG(실선 기호)이다. ΔR의 딥(dip)에 대한 스펙트럼 위치도 각 샘플의 SHG 공명과 일치한다.

도 6: (a) 비교예 10의 광학현미경 사진이다(인접한 층은 10nm 두께의 SiO_2로 분리된다). 비교예 1(검정색), 비교예 9(빨간색) 및 비교예 10(파란색)의 측정 영역은 색상 사각형으로 표시하였다. (b) 비교예 1(검정색), 비교예 9(빨간색) 및 비교예 10(파란색)의 라만 분광이다. 층 수에 관계없이 피크 분리는 약 $19cm^{-1}$이며, 이는 단층 MoS_2에 대해 보고된 값과 일치한다. 이것은 수직 적층 구조에서 각 단층 MoS_2가 독립적 거동을 나타냄을 의미한다. (c) 약 1.83 eV(675 nm)에서 A-여기자의 방사 재결합(radiative recombination)으로부터 얻은 비교예 1(검정색), 비교예 9(빨간색) 및 비교예 10(파란색)의 광발광 스펙트럼이다. 또한, 광발광(PL) 피크 시프트가 측정되지 않았으며, 이로써 각 층의 독립적인 특성을 다시 확인할 수 있다. (d) 비교예 1(검정색), 비교예 9(빨간색) 및 비교예 10(파란색)의 파장에 따른 SHG 응답이다. A와 B 여기자 근처에는 두 개의 눈에 띄는 SHG 공명이 있다. SHG는, 예상했던 것처럼, 대략 층 수의 제곱으로 증가한다.

도 7: (a) 실시예 6의 광학 현미경 이미지이다. 측정 지점은 색상 사각형으로 표시된다. (b) 실시예 6(파란색), 비교예 1(검정색) 및 비교예 3(빨간색)의 라만 분광이다. (c) 비교예 1(검정색), 비교예 3(빨간색) 및 실시예 6(파란색)에서 얻은 파장 의존성 SHG 응답이다. (d) [수학식 4]를 사용하여 계산된 실시예 6에 대한 위상 불일치 플롯(Phase-mismatch plot)이다.

도 8: (a) 실시예 5의 광학 현미경 사진이다. 측정 지점은 색상 사각형으로 표시된다. (b) 실시예 5(파란색), 비교예 1(검정색) 및 비교예 2(빨간색)의 라만 분광이다. (c) 비교예 1(검정색), 비교예 2(빨간색) 및 실시예 5(파란색)에서 얻은 광발광 스펙트럼과 함께 표시되는 실시예 5의 광대역 SHG 프로파일이다.

도 9: 비교예 9(검정색), 실시예 5(빨간색) 및 실시예 6(초록색)의 SHG 프로파일이다. Se 도핑은 VH에서 공명 범위를 늘릴 수 있지만, 해당 SHG 효율은 동종 이중층보다 낮다. 두께(층 수)의 제곱으로 증가하지 않기 때문이다.

도 10: (a) 실시예 1(파란색), 실시예 3(초록색) 및 비교예 6(검정색)에서 얻은 광대역(broadband) SHG 응답은 Se 도핑으로 공명 범위가 확장된다는 점을 보여준다. (b) 실시예 2(파란색), 실시예 4(초록색) 및 비교예 7(검정색)에서 얻은 광대역 SHG 응답은 후속 어닐링(post annealing)의 효과를 나타낸다. (c) 및 (d) 실시예 6(점), 실시예 3(원) 및 실시예 4(삼각형)에 대한 위상 불일치 플롯의 비교이며, 이는 층간 결합의 효과를 나타낸다. (e) 실시예 3(초록색) 및 비교예 1(검정색) 및 비교예 3(빨간색) 및 실시예 4(분홍색)에 대한 반사율 차이 스펙트럼이다.

도 11: (a) 실시예 1(파란색), 비교예 1(검정색) 및 비교예 2(빨간색)의 광대역 SHG 응답이다. (b) 동일 샘플에 대한 후속 어닐링(post annealing) 처리한 광대역 SHG 응답이고, 이는 후속 어닐링을 통해 약하게 결합된 이중층이 강하게 결합된 이중층으로 변화하는 것을 보여준다. 비교예 1 대비 향상된 SHG는 일반적으로 단층 내 합금의 B-여기자 공명 부근에서 관찰된다. 단층 영역의 SHG 프로파일의 변화는 거의 없다. 비교예 4 및 비교예 5(각각 검정색 및 빨간색)으로부터 약한 어닐링이 SHG 특성은 저하시키지 않음을 알 수 있다. 그러나 실시예 2(파란색)에서 보여지는 SHG 프로필의 변화는 어닐링이 적층 영역에서 중요하다는 것을 보여준다. (c) 실시예 2의 AFM 이미지(높이 프로파일을 포함함)이다. 어닐링 후 주름 형성이 뚜렷한데, 이러한 주름은 강하게 결합된 이중층의 SHG 효율을 저하시킬 수도 있다. (d) 비교예 1(검정색) 비교예 2(빨간색), 실시예 1(파란색) 및 실시예 2(분홍색)의 라만 분광으로서, 라만 피크의 이동(shift)과 강도 향상을 통해 후속 어닐링의 영향을 보여준다.

도 12: 비교예 1(검정색), 비교예 2(빨간색), 실시예 1(파란색) 및 실시예 2(분홍색)의 상온(room-temperature) 광발광 스펙트럼이다. 어닐링에 따라 상당한 광발광 세기 감소(quenching)가 관찰되는데, 이는 어닐링에 따라 이상적인 3R 형 이종 이중층(분홍색)의 형성과 함께, 더욱 강력한 층간 결합이 일어남을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 본 출원은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 설명하고자 한다.

[0045] 그러나, 이는 본 출원을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 출원의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 출원을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 출원의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0046] 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용할 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0047] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 출원을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0048] 본 출원에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0049] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 출원의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 출원의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균

등물과 변형예들이 있을 수 있다.

[0050] 또한, 본 출원에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0052] 이하, 본 출원의 일 실시예에 따른 도면을 참고하여 구조체에 대해 상세히 설명한다.

[0054] 본 출원에서는 3R 형 동종-이중층(MoS_2/MoS_2)과 이종-이중층($MoS_2/MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$)에서 층간 결합과 밴드 오프셋이 SHG에 미치는 영향을 체계적으로 기술한다.

[0055] 본 출원에서는, $MoS_{2(1x)}Se_{2x}$($0 \leq x \leq 0.45$)의 단층을 대면적으로 생성하기 위해, 박리에 비해 비선형 광학과 연관된 상호 작용에 대해 더 큰 부피를 보장하는 데 유리한 화학 기상 증착(CVD)을 적용하였다. 실제로 CVD는 도핑 제어를 통해 대면적 MX_2 합금, $W_xMo_{(1x)}S_{2(1y)}Se_{2y}$ 및 이들의 VH를 성장시키는 데 널리 사용되어 왔다. VH에서 기울여지지 않은(without angle tilt) 각 단층의 정확한 적층은 효율적인 SHG에 중요하며, 이는 CVD 성장 방법으로 직접 제어할 수 없다.

[0056] 따라서, 본 출원에서는 단층의 CVD 성장 후, 미세조정기(micromanipulator)를 사용하여 다른 단층의 방향을 정확하게 지정하여 2차원 VH를 구축하였다(기울기 각도 <2°). 위에서 언급한 바와 같이, 전사(transfer) 과정에서는 공기 층 크기, 즉 층간 거리에 의존하는 층간 결합의 수준이 달라지도록 할 수 있는 공기 층이 형성된다. 애어 갭은, 공기 층이 없는 완벽한 vdW 스택(stack)의 고유 분할과 비교하여 인공 스택의 K/K' 지점에서 다른 가전자-대 분할(valence-band splitting)을 일으킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 이상적인 vdW 구조를 복구하기 위해서, 진공 또는 기계적 처리 후 어닐링을 통해 이러한 공기 층을 제거할 수 있다.

[0057] 여기서, 본 출원에서는 파장 의존성인 SHG 기술을 사용하여 서로 다른 강도로 결합된 동종 이중층에서 관찰된 미묘한 효과에 대해 기술한다. 후술하는 결과는 층간 결합 대역 구조의 상당한 변형(modification) 때문에, 층간 결합된(coupled) 동종 이중층(Homo-BL)의 SHG 응답을, 이중층을 구성하는 두 단층의 SHG 장(field)의 단순한 중첩으로 해석할 수 없음을 보여준다.

[0058] 본 출원에서는 동일한 기술을 사용하여 VH에서 밴드 오프셋의 효과도 조사하였는데, 이는 전체 SHG 강도가 MoS_2 및 $MoS_{2(1x)}Se_{2x}$의 SHG 장 사이의 위상 불일치(phase mismatching)에 크게 의존한다는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 기본적으로 SHG가 여기자(exciton) 준위와 공명할 때마다SHG 장(phase)에서 π의 추가 위상 편이하는 것으로부터 발생한다.

[0059] 그러나, 본 출원에서는 VH의 후속 어닐링(post annealing)은 구성 단층의 여기자 공명이 함께 중첩되는 스펙트럼 범위에서 이론적 예측을 넘어 SHG 효율을 향상시킬 수 있다는 점을 확인하였다. 후술하는 결과는 3R 유형 VH가 TMDC 단층의 적층 및 합금의 조합을 통해 SHG의 구동 효율(working efficiency)과 그 범위를 모두 높일 수 있으며, 후속 어닐링을 통해 SHG의 효율을 더욱 높일 수 있음을 나타낸다.

[0060] 본 출원의 구조체 및 방법은 관련 분야에 응용하기 위해 TMDC VH를 기반으로 하는 고효율 비선형 광 주파수 변환에 활용될 수 있다.

[0062] **제조법**

[0063] MoS_2 및 $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ 합금 각각의 단층은 기상 증착 방법을 사용하여 300 nm 두께의 SiO_2/Si 기판에 합성되었다. MoS_2 단층은 S(99.5 %, Alfa) 증기가 830 ℃및 대기압 정도의 압력에서 MoO_3(99 %, Aldrich)와 완전히 반응했을 때 기판에 형성되었다. 반응 도중의 캐리어 가스로 Ar/H_2의 혼합물을 도입하였다.

[0064] H_2 가스는 MoO_3를 더 낮은 산화 상태로 화학적으로 환원시키기 위해 도입되었다. 합금 단층을 생산하기 위해, Se와 S의 화합물을 흑연 도가니에 넣고, 원하는 화학 양론 비율로 완전히 분쇄하며, 900 ℃에서 증발시켰다.

[0065] 광학 현미경을 사용하여 SiO_2/Si 기판 상의 타겟(MoS_2 또는 $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$) 단층을 위치시켰다. PMMA 용액(5 wt %)을 기판에 스핀 코팅한 후 용매(톨루엔)를 증발시키기 위해 90 ℃에서 부드럽게 가열하였다.

[0066] 그 후, PDMS 스탬핑(stamping) 기술을 사용하여 PMMA 보조로 형성된 단층을 기판에서 박리한 후, 이를 희석된 HF 용액(2 mL 49 % HF + 20 mL H_2O)에 담구었다. 미세조정기를 사용하여 하부 단층에 대해 상부 단층을 정확하게 정렬하였다. 회전 가능한 3차원 xyz 변환 스테이지는 두 단층(상부 및 하부)의 암체어 방향(삼각형 이등분선을 따라 형성된 방향) 사이의 상대 각도(Θ)를 정밀히 제어할 수 있다. 잔류 PMMA와 에어갭 제거를 위하여, 최종적으로 Ar/H_2 가스 환경, 350 ℃에서 적층된 이중층 구조체를 어닐링하였다.

[0067] 복수의 단층을 적층한 구조체를 구성을 층 사이를 분리(decouple)하는 경우에는, 각 단층 사이에 10 nm 두께의 SiO_2를 삽입(intercalate)하였다.

[0069] 실시예 및 비교예의 정보를 하기 표 1에 요약하였다.

표 1

[0070]

		조성 및 구조(하단/상단)	강화 여부(방식)[1]
실시예	1	$MoS_{2(0.7)}Se_{2(0.3)}/MoS_2$	X
	2	$MoS_{2(0.7)}Se_{2(0.3)}/MoS_2$	O(후속 어닐링)
	3	$MoS_{2(0.55)}Se_{2(0.45)}/MoS_2$	X
	4	$MoS_{2(0.55)}Se_{2(0.45)}/MoS_2$	O(후속 어닐링)
	5	$MoS_2/SiO_2/MoS_{2(0.7)}Se_{2(0.3)}$	X
	6	$MoS_2/SiO_2/MoS_{2(0.55)}Se_{2(0.45)}$	X
비교예	1	MoS_2	X
	2	$MoS_{2(0.7)}Se_{2(0.3)}$	X
	3	$MoS_{2(0.55)}Se_{2(0.45)}$	X
	4	MoS_2	O(후속 어닐링)
	5	$MoS_{2(0.7)}Se_{2(0.3)}$	O(후속 어닐링)
	6	MoS_2/MoS_2	X
	7	MoS_2/MoS_2	O(후속 어닐링)
	8	MoS_2/MoS_2	O(CVD)
	9	$MoS_2/SiO_2/MoS_2$	X
	10	$MoS_2/SiO_2/MoS_2/SiO_2/MoS_2$	X

1. X: 전사방식으로 적층한 것을 의미한다.
CVD: 화학 기상 증착법으로 층간 결합력을 강화하였음을 의미한다.
후속 어닐링: 후열처리를 통해 층간 결합력을 강화한 것을 의미한다.

[0071] **측정법(파장 의존성 SHG 스펙트럼).**

[0072] 여기 소스(excitation source)로 분광기(monochromator, LLTF CONTRAST-SR-EXTENDED-HP8)와 결합된 초연속(supercontinuum) 레이저(Fianium SC400-4)를 사용하였다. 50 × 현미경 대물 렌즈(0.8 NA)를 사용하여 샘플에 레이저 빔의 초점을 맞추었으며, 해당 빔의 스폿 크기는 약 3㎛였다. 반사된 SHG 빛은 동일한 대물 렌즈에 의해 수집되고 시준되었다.

[0073] 컷오프 파장이 1000nm인 쇼트 패스 필터를 사용하여 레이저 빔이 분광계(Horiba TRIAX 320)로 들어오는 것을 차단했다. 열전 냉각 후면 조명 CCD (charge-coupled device) 검출기로 SHG 신호를 검출하였다. 대물 렌즈 직전에 측정된 레이저 출력은 1.5mW로 유지하였다. 동일한 레이저를 사용하여 분광기 없이 샘플의 반사율 차이 스펙트럼을 측정하였다.

[0075] **결과 및 고찰.**

[0076] VH를 제조하기 위해 평균 크기가 대략 50 μm 인 MoS_2 및 이의 합금의 고품질 CVD 성장용 단층을 사용하였다. 단층의 초기 성장에 대한 개요는 도 1을 참조한다. PMMA (폴리메틸메타크릴레이트) 관련 전사 공정을 통해, 미세 조정기로 VH를 조립하였다. 반도체 TMDC에서는 2H 상(P6/mmc) 및 3R 상(R3m) 구조가 가장 일반적이지만, 전자가 더 에너지적으로 안정적이다(도 1의 (a)). 2H 및 3R상 둘 다 Mo 원자의 삼각 프리즘으로 구성되어 있지만, SHG가 적층 정렬로 인해 후자를 선호하기 때문에, 서로 다른 적층 순서로 형성된다. 따라서, 구성 단층의 암체어 방향이 서로 거의 평행한 3R 상 형태의 적층 구조를 형성하였다.

[0077] 전형적인 이종 이중층(실시예 1)의 광학 현미경 이미지는 도 2의 (b)에 나타내었다. 도 2의 (c)는 원자력 현미경(AFM)을 사용하여 도 2의 (b)의 흰색 사각형에서 가져온 수직 적층 구조의 지형 이미지(topographic image)를 보여준다. 단층과 이중층 영역의 두께는 각각 0.6과 3.4nm로 나타났다. 이중층 영역의 약간 더 두꺼운 두께는 기판 표면의 흡수제, 전사 공정 중에 갇혀서 남아있던 물 또는 더 중요한 것인 공기 층으로부터 발생할 수 있다.

[0078] 전사에 의해 준비된 이러한 구조체를 "실시예 1"로 표시했다. 약하게 결합된 샘플은 연속 파동 레이저(λ= 473 nm)를 사용하여 실온에서 라만(Raman) 및 광발광(PL) 분광법으로 추가로 평가되었다. 도 2의 (d)의 검은색 트레이스(비교예 1)는 도 2의 (b)의 흰색 사각형으로 표시된 MoS_2 영역의 라만 분광으로, E_{2g}^1(평면 내) 및 A_{1g} (평면 밖) 진동 모드에 해당하는 약 384.1 및 약 402.8 cm^{-1}에서 두 개의 지배적인 피크를 보여준다. 상응하는 피크 분리(Δω)는~18.7 cm^{-1}인데, 이는 MoS_2가 실제로 단층임을 추가로 확인한다.

[0079] 도 2의 (d)의 빨간색 트레이스는 비교예 2의 라만 분광에 해당한다. 여기서 MoS_2와 같은 E_{2g}^1 피크는 Se 도핑으로 약간의 적색 편이를 겪고 대략 378.1 및 358.8 cm^{-1}에 위치한 두 개의 피크로 분할된다. 이 주파수 이동은 종래의 결과와 일치한다. VH 영역(도 2의 (d)의 파란색 트레이스, 실시예 1)에서 획득한 라만 분광은 구성 단층의 모든 진동 모드가 활성임을 알려준다.

[0080] 실시예 1의 여기 상태는 실온에서 PL 분광법으로 평가되었다. 예상대로 비교예 1(검정) 및 비교예 2(빨간색)는 A- 여기 전이에 해당하는 MoS_2 및 그 합금에 대해 각각 약 670nm (약 1.84eV) 및 약 705nm (약 1.73eV)에서 두 개의 뚜렷한 피크가 있는 전형적인 PL 스펙트럼을 보여준다(도 2의 (e)). 강력한 PL 방출은 단층의 직접적인 밴드갭 특성을 반영한다. 또한, 강한 SOC로 인해 두 번째로 높은 가전자대를 포함하는 B- 여기 전이는 각각 약 625nm (약 1.96eV) 및 약 645nm (약 1.9eV)에서 관찰되었다. 수정된 Vegard의 법칙을 사용하여 A- 여기자의 스펙트럼 위치에서 합금의 Se 조성 (x = 0.3)을 식별했다.

[0081] [수학식 1]

[0082] $$E_g(x) = xE_g(MoSe_2) + (1-x)E_g(MoS_2) - bx(1-x)$$

[0083] [수학식 1]에서, $E_g(MoS_2)$는1.87 eV이고, $E_g(MoSe_2)$는 1.53 eV이며, b(밴드보잉 매개변수)는 0.05이다.

[0084] 구체적으로, 인공 스택(파란색 트레이스, 실시예 1)의 PL 스펙트럼은 이를 구성하는 각 단층의 PL 성분의 중첩으로 곡선 최적화(fitting)할 수 있지만, 이 때 PL의 강도는 약간 감소하는 것을 확인하였다. 이것은 층간 결합이 약한 경우에도 층간 전하 전달을 통한 PL 세기 감소는 발생할 수 있음을 의미한다. PL 세기 감소는, 더 강한 층간 결합을 갖는 이중층에서 더 심하다는 것을 확인할 수 있지만, 후술하는 것처럼 스펙트럼 특징은 동일하게 유지된다. 실시예 3에서도 유사한 경향이 관찰되었다(도 3 참조).

[0085] SHG는 반전 중심이 없는 2D 재료의 방향을 식별하는데 널리 사용되어 왔다. 주파수 ω의 두 광자의 동시 흡수는 주파수 2ω의 단일 광자를 생성한다. 프로세스는 바닥 상태에서 어떠한 실제 상태로의 전이를 필수적으로 수반하는 것은 아니기 때문에, 가상의 것이다. 그러나 가상 상태 $|\varphi_V\rangle$가 두개의 광자 공명에 의해 실제 $|\varphi_A\rangle$ 및 $|\varphi_B\rangle$ 여기자 상태와 겹치면, 공명 효과가 발생할 수 있다. SHG 측정에서 여기자 공명 효과는 각 개별 층의 여기자 공명에 걸쳐 기본 파장 λ 범위(1120~1500nm)에서 충분히 미세하게(Δλ = 10nm) 평가되었다.

[0086] 이종 이중층을 기술하기 전에, 우리는 MoS_2의 세 가지 별개(비교예 9, 비교예 6 및 비교예 8)의 동종 이중층로

부터의 SHG 응답을 체계적으로 알아본다. 비교예 8(CVD로 상부 단층을 적층함)가 비교예 7(상부 단층을 전사법으로 형성한 다음, 후 어닐링하여 상하부 단층의 결합력을 강화함)에 비해 더 뚜렷한 특징을 보여주기 때문에 비교예 8를 강하게 결합된 동종 이중층에 대한 참조로 사용하였다(도 4의 (c)). 각 이중층의 적층 각도를 결정하기 위해 분극 의존성 SHG 기술을 사용하였다.

[0087] 예를 들어, 도 5의 (b)는 비교예 6에서 관찰된 6 개의 꽃잎 진동(petal-oscillation)을 보여주며, 미러 평면(거울반사면)과 관련하여 하부(검정색) 단층 및 상부(빨간색) 단층의 입사 전기장의 수직 성분에 대한 $\sin^2(3\Theta$의 존성을 나타낸다. 이것은 단층에 대한 기본적인 D_{3h} 결정 대칭을 반영한다. 두 단층 사이의 각도는 불일치하지만, 약 2° 로 충분히 작다. 당연히, 이중층의 SHG 분극 의존성은 3R 형태의 적층을 나타내는 것과 유사한 패턴을 보여준다. 이중층의 각 층 간의 스택킹 각도(stacking angle)이 작다면, 그 이중층 내에서 SHG 장을 일관되게 증가시킬 수 있다.

[0088] 도 6의 (a)의 빨간색 사각형은 분리된(decoupled) 이중층 평가에 사용된 측정 지점을 보여준다. 이 경우 두 층이 잘 분리되었기 때문에, 두 층이 서로 상호 작용할 가능성은 거의 없다. 결과적으로 각 MoS_2 단층은 독립적인 층으로 작동한다. 이 사실은 또한 MoS_2 단층의 라만 피크 위치, PL 피크 위치 및 SHG 공명 위치가 적층을 통해서도 변하지 않는 것에 의해 입증되었다(그림 도 6의 (b) 내지 (d)). 이 경우 전체 SHG 필드($E_{동종이종층(total)}$)는 도 5의 (a)에 개략적으로 표시된 것처럼 맨 아래층($E_{하부단층(bottom)} = E_{ML}$)의 SHG 필드와 맨 위 계층($E_{상부단층(top)} = E_{ML}$)의 SHG 필드의 합으로 간단히 제공된다:

[0089] [수학식 2]

[0090] $$E_{\text{total}} = E_{\text{bottom}} + E_{\text{top}} = 2E_{\text{ML}}$$

[0091] 따라서 분리된 이중층의 총 SHG 강도($I \propto [E_{total}]^2$)는 여기자 공명에 변화가 없는 단일층보다 4배 더 크다. 이는 도 5의 (c)의 검은색과 빨간색 기호로 표시된 해당 광대역 SHG 프로파일에 의해 잘 입증된다. SHG 프로파일에서 고 에너지 측으로의 A- 여기자 공명보다 넓은 B- 여기자 공명은 2p A- 여기자 상태에 의한 근접(proximity) 효과에서 발생하는 것으로 보인다. 보다 고차의 엑시톤 상태는 상온에서 일반적인 PL 분광법으로 관찰하기 어렵지만, SHG로 나타낼 수 있다.

[0092] 분리된 이중층과 비교하여 도 5의 (a)에 표시된 동종 이종층은 도 5의 (c)의 상단 패널에 있는 반사율 차이(ΔR) 스펙트럼(분홍색 트레이스, 비교예 6)으로 표시된 것처럼 A 및 B 여기자 공명의 상당한 적색 편이(red shift, 장파장 쪽으로 피크가 이동하는 현상)을 보여준다. 실제로 각 여기자 공명의 스펙트럼 모양은 트리온(trion) 상태 때문에, 저에너지 피크가 좁게 형성되어 있고, 비대칭이며, 분리된 이중층의 스펙트럼 폭보다 훨씬 더 넓은 스펙트럼 폭을 렌더링한다. 분리된 이중층의 스펙트럼 폭은 기본적으로 단층의 경우(검은색 트레이스, 비교예 1)와 동일하다. 비교예 6에서 더 넓은 SHG 프로필(분홍색 트레이스, 비교예 6)도 해당 ΔR과 일치하며, 이는 SHG가 트리온 상태에서 향상될 수 있음을 나타낸다. 이 트리온 상태는 단일층 전사/적층 프로세스로 인해 우연히 발생할 수 있다고 생각한다. 트리온 상태로 인해 비교예 6에서 A- 및 B- 여기자 공명을 정확하게 찾을 수 없었다. 하지만, 비교예 6의 A- 및 B- 여기자 공명은 도 4의 (c)에 표시된 PL 데이터를 통해, 비교예 8의 공명과 다소 유사하다고 판단된다.

[0093] 비교예 6과 달리 비교예 8는 적은 전하 도핑 레벨을 가진 3R 밴드 구조의 형성으로 인한 덜 중요한 적색 편이로 더 날카로운 여기자 공명을 나타낸다. 도 4의 (a)는 CVD에 의해 성장한 이중층(비교예 8)의 광학 현미경 이미지를 보여준다. 구체적으로, 상기의 이상적인 반데르발스 이중층은 ΔR(도 5의 (c)의 비교예 8)과 PL(도 4의 (c)의 비교예 7) 모두에 의해 확인된 매우 날카로운 A- 및 B- 여기자 공명을 나타낸다. 각 여기자 공명에 대해 측정된 스펙트럼 위치는 3R 상을 갖는 이중층에 대해 이전에 보고된 값과 일치한다. 또한 분극 의존성 SHG는 도 4의 (d)에 표시된 것처럼 거의 0에 가까운 스태킹 각도를 나타낸다.

[0094] 비교예 8의 파장 의존성 SHG 프로파일(파란색 점)은 도 5의 (c)에 표시되어 있으며, 이는 A 및 B 여기자 공명을 정확하게 반영한다. 모든 결과는 비교예 8가 단층의 밴드 구조와 다른 3R 유형임을 시사한다. 이는 차례로 주어진 입력 파장에 대해 결합된 이중층(coupled bilayer)의 SHG 응답이 단순히 레이어(층) 수의 제곱에 비례하지 않음을 의미한다. [수학식 2]는 대역 수정(band modification)으로 인해 더 이상 유효하지 않기 때문이다. 따라서 비교예 9(빨간색)에 비해 SHG 효율이 약간 감소된 스펙트럼 범위에서의 적색 편이로 층간 결합의 순(net) 효

과를 확인할 수 있다. SHG 여기자 공명의 스펙트럼 위치를 기반으로, 비교예 8와 비교예 1에 대해 각각 약 150 및 약 173 meV의 가전자대 분할 값을 추론하였다. 이 값은 최근의 학계 보고와 잘 맞아 떨어진다.

[0095] 두 개의 서로 다른 Se 도핑 비율(x = 0.3 및 0.45)로 구성된 이종 이중층에서 얻은 결과를 기술한다. 도 7의 (a)는 단층 MoS_2 및 단층 $MoS_{2(0.55)}Se_{2(0.45)}$로 구성된 분리된 이종 이중층 사이에 전자빔 증발기로 증착된 10nm 두께의 SiO_2층을 삽입한 것(실시예 6)을 보여준다. 동종 이중층에 대해 이미 기술했듯이, 분리된 이종 이중층의 광학적 특성은 이를 구성하는 단층의 중첩에 의해 간단하게 해석될 수 있을 것으로 예상된다.

[0096] 예를 들어, 실시예 6(파란색)의 라만 신호는 피크 시프트 없이 각 단층의 독립적인 특성을 반영하는 비교예 1(검정) 및 비교예 3(빨간색)의 라만 신호의 단순한 선형 조합(linear combination)이다. 그러나 분리된 동종 이중층과는 달리 (분리된) 이종 이중층의 전체 SHG 프로파일은 밴드 오프셋(band-offset) 효과로 인해 발생하는 SHG 장의 위상 불일치(phase mismatch)로 인해 [수학식 1]로 기술할 수 없다. 일반적으로 여기자 공명에서 SHG 장은 오프-공명(공명이 일어나지 않았을 때)을 기준으로, π위상 전이를 겪는다. 이 효과는 이중층을 구성하는 구성 단층에 대해 공명 위치가 다르다면 [수학식 3]으로 기술할 수 있다.

[0097] [수학식 3]

$$I \propto |E_1 + E_2\, e^{i\delta}|^2 = (E_1 + E_2\, e^{i\delta})(E_1 + E_2 e^{-i\delta})$$

[0098] $$= E_1^{\,2} + E_2^{\,2} + 2E_1E_2\cos\delta \propto I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1I_2}\cos\delta$$

[0099] [수학식 3]에서, δ는 한 단층(E_1)의 SHG 장과 다른 단층(E_2)의 SHG 장 사이의 상대적 위상차다. 따라서 SHG 주파수가 단층 MoS_2와 공명하지 않고 $MoS_{2(0.55)}Se_{2(0.45)}$와 공명하면 E_1과 E_2 사이의 상대 위상(δ)은 π이다. 이로 인해 간섭 항이 사라지고(cos(90°)=0), 총 SHG는 두 단층의 SHG 강도의 합, 즉 $I = I_1+I_2$로 제공된다. 이는 동일한 TMDC 단층 간에 위상 불일치가 없기 때문에 동종 이중층에서는 발생하지 않는다. 도 7의 실시예 6(파란색), 비교예 1(검정색) 및 비교예 2(빨간색)의 실험 SHG 강도를 사용하여 위상 불일치 δ(λ)를 [수학식 4]를 사용하여 각 입력 파장 λ에서 계산하고 도 7의 (d)에 도시했다.

[0100] [수학식 4]

$$\delta(\lambda) = \cos^{-1}\left[\frac{I(\lambda) - [I_1(\lambda) + I_2(\lambda)]}{2\sqrt{I_1(\lambda)\, I_2(\lambda)}}\right]$$

[0101]

[0102] 도 7에서는 비교예 1의 각 여기자 공명 폭이 실시예 6의 여기자 공명 폭과 겹칠 만큼 넓기 때문에 위상 불일치가 0에서 π까지 변하지 않는 것으로 나타났다. VH의 경우 λ의 함수로 사소한 위상 불일치를 유발한다. x=0.3에 대한 유사한 결과가 도 8에 기술되어 있다. VH에서 TMDC 단층의 밴드갭 공학 연구는 확실히 효율적인 SHG를 위한 스펙트럼 범위를 확장하지만, 위상이 불일치하는 경우, SHG 강도의 소위 "합 효과" 때문에 그 개념이 다소 제한된다. 도 9에서 이를 잘 확인할 수 있다.

[0103] 도 10의 (a)는 Se- 도핑 비율(x)이 0(검정)에서부터 0.3(파란색) 및 0.45 (녹색)까지 변할 때 약하게 결합된 이중층의 광대역 SHG 응답을 보여준다. 여기서 x가 0인 것은 동종 이중층(비교예 1)에 해당한다. 구성 요소의 SHG 응답은 도 11의 (a)에 나타나있다. VH의 합금 단층에서 Se 도핑의 효과는 공명 범위가 적외선(IR) 영역으로 확대됨에 따라 분명해진다. 약하게 결합된 이중층에 대한 SHG 프로파일은 두 구성 단층의 여기자 공명을 어느 정도 보존한다.

[0104] 그러나 위상 불일치 문제는 (나중에 기술될) 0이 아닌 층간 결합으로 유도된 이중층의 대역 수정(band modification)에도 여전히 존재한다. 향상된 결합(coupling)의 효과를 조사하기 위해 약하게 결합된 이중층을 350 ℃에서 1 시간 동안 혼합가스 Ar/H_2가 있는 상태에서 어닐링하여, 단층 사이의 공기 층을 제거하여 이상적인 vdW 구조를 복구했다. 도 10의 (b)에서는 x=0(비교예 6, 검정), 0.3(실시예 1, 파란색) 및 0.45 (실시예 3, 녹색)에서 어닐링된 이중층의 광대역 SHG 응답을 플로팅한다.

[0105] 구체적으로, 어닐링된 시편의 SHG 프로파일은 어닐링 전 시편과 분명히 다르다. 보다 구체적으로, 약하게 결합된 BL의 경우와 달리, SHG 프로파일의 중요한 수정(modification)은, 구성 성분의 두 B-여기자 공진이 함께 병

합되어 넓은 단일 피크를 생성하고 SHG 강도도 함께 증가하는, B- 여기자 공명에서 관찰되었다. 이것은 어닐링이 SHG 프로파일에서 눈에 띄는 수정을 유도하지 않는 동종 이중층의 경우와 뚜렷한 대조를 이룬다.

[0106] 어닐링 후 향상된 층간 결합(coupling)은 각각 도 11의 (c) 및 (d)에 자세히 기술된 대로 측정된 AFM 높이 프로파일과 라만 분광에서 분명하다. 여기서 어닐링에 따른 이중층의 두께 감소와 및 라만 피크 이동이 명확하게 관찰되었다. 결합 강도가 증가함에 따라 어닐링 유도 변형, 도핑 수준 변화 및 향상된 유전체 스크리닝에서 라만 피크 이동이 발생할 수 있다.

[0107] 어닐링의 효과는 도 12에 표시된 것처럼 $MoS_2/MoS_{2(0.7)}Se_{2(0.3)}$에 대한 PL 분광법에 의해 조사되었다. 일반적으로 PL 강도는 단층의 경우와 비교할 때 동종 이중층에서 훨씬 약하며, 이는 도 12에 의해 입증된 바와 같이 이종 이중층의 경우에도 유효할 가능성이 높다. 또한 어닐링된 이종 이중층(실시예 2)의 PL 강도가 약하게 결합된 이중층(실시예 1)의 PL 강도에 비해 억제되어, 강화된 층간 결합을 통해 더 강한 PL 세기 감소가 나타나며, 전체적으로 이상적인 3R- 형태 TMDC VH의 형성으로 이어진다는 점에 주목하였다.

[0108] 이러한 약한 결합에서 강한 결합으로의 전환은 VH의 여기자 공명을 변화시킨다. 이 효과는 $MoS_2/MoS_{2(0.55)}Se_{2(0.45)}$의 어닐링(실시예 4) 시 이중층의 ΔR 변화를 나타내는 도 10의 (e)에도 표시된다. 분명히 A- 및 B- 여기자 상태에서 두 개의 두드러진 공명 특성은 약하게 결합된 단층(실시예 3, 빨간색)에 여전히 존재한다. 그러나 이러한 특징은 어닐링 후(실시예 4, 분홍색)에는 관찰되지 않아 이상적인 3R 형태 이종 이중층의 형성을 다시 나타낸다. ΔR 에서 관찰된 스펙트럼 확장(평활화)은 서로 다른 TMDC 단층의 층간 결합을 향상시킴으로써 영향을 받는 효율적인 전하 전달에서 가장 가능성이 높다.

[0109] 실시예 4의 SHG 프로파일의 진화는 도 10의 (c)의 다른 층 간 결합에 대해 보여지며, 여기자 공명의 전자 구조 측면에서 어닐링 전과 후의 급격한 차이를 다시 확인한다. 마지막으로, 약하고 강하게 결합된 이종 이중층(실시예 4와 실시예 3)에 대한 SHG의 변화를 [수학식 4]를 사용하여 정량화했다. 엄밀히 말하면 [수학식 4]는 이중층 구조의 SHG 장이 그 이중층을 구성하는 단층 구조의 SHG 장의 단순 중첩으로 나타날 수 있는, 분리된(decoupled) 이종 이중층에 대해서만 유효하다.

[0110] 그러나 이상적인 3R 형태의 이종 적층에 대해서도 단층의 층간 결합의 개념을 사용할 수 있다. 위상 불일치 δ(λ)를 x=0.45에서 분리된(실시예 6, 하단), 약하게 결합된(실시예 3, 중간) 및 강하게 결합된(실시예 4, 상단) 이종 이중층에 대해서 도 10의 (d)에 나타내었다. 결합 강도가 증가함에 따라 δ(λ)는 π에서 0으로 감소하여 수학식 3의 보강 간섭 항을 통해 SHG 효율이 향상됨을 나타낸다. cosδ(λ)가 1보다 더 커지는 것이 매우 흥미롭다(특정 스펙트럼 범위(빈영역)), 이는 후속 어닐링 된 이중층에서 가장 두드러진다. 이것은 두께 제곱 법칙에 비례하는 SHG의 일관된 빌드업(coherent buildup)으로도 그러한 강력한 향상을 기술할 수 없음을 의미하며, 이는 다시 3R 형태 이종 이중층에서 새로운 전자 구조의 형성을 나타낸다. 이러한 예상치 못한 향상은 후속 어닐링이 주름(AFM 팁(tip)을 사용하는 기계적 처리로 평평해질 수 있는)을 발생시키지 않을 때 더욱 강해질 수 있다고 믿어진다. 공명 범위(resonance window)을 넓히는 것과 함께, 후속 어닐링 처리로 인공 3R 형태 VH를 설계하는 것은 유망한 경로가 될 수 있다.

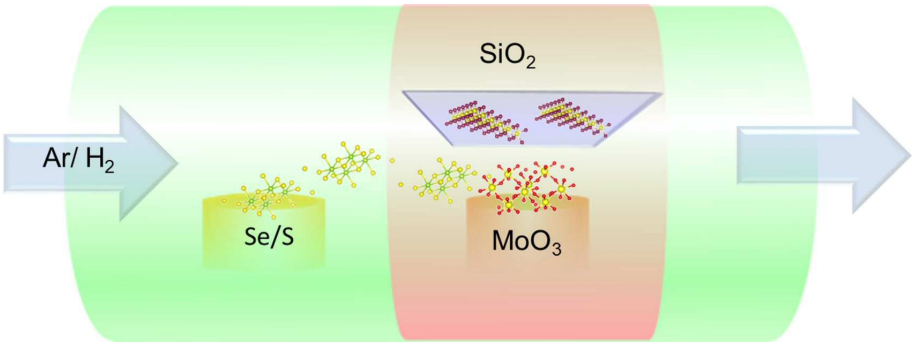
[0111] 요약하면, 3개의 서로 다른 층간 결합을 갖는 동종 이중층 및 이종 이중층을 포함하는 3R 순서의 Mo 기반 TMDC 수직 스택의 층간 결합 및 밴드갭 엔지니어링이 SHG에 미치는 영향이 기술되었다. 일반적으로 허용되는 두께 스케일링 법칙과는 반대로, 이 법칙은 분리된 이중층에만 적용되며, 여기서 전체 SHG 장은 구성 단층의 개별 SHG 필드의 단순 중첩에 의해 제공된다. 그러나 각 층을 결합시키면 대역 수정(band modification)으로 인해 효율적인 SHG를 위해 공명 범위(resonance window)의 상당한 적색 편이가 발생한다.

[0112] 또한, Se- 도핑된 합금 단층과 MoS_2 단층의 적층이 가시광선에서부터 근적외선까지 효율적인 SHG 성능을 위한 공명 범위를 확장하지만 분리된 이종 이중층의 경우 본질적 약 π/2의 위상 불일치로 인해 발생하는 두께 제곱 법칙을 무시하게 되는 것을 발견했다. 그럼에도 불구하고, 우리는 SHG가 건식 전사 후 어닐링에 의해 제조된 이상적인 3R 형태의 이종 이중층에서 현저하게 향상될 수 있음을 입증했다. 향상 계수는 실시예 4의 경우, 1.65 내지 2.0 eV 범위에서 두께 제곱 법칙을 초과할 수 있다. 본 출원의 범위는 이원(MoS_2)단층 및 삼원 합금($MoS_{2(1-x)}Se_e$)으로 제한되었지만, 본 출원의 결과는 2D 프레임 워크에서 더 넓은 스펙트럼 범위에서 작업하기 위한 인공 비선형 광학 재료의 탐구에 기여할 것으로 믿는다.

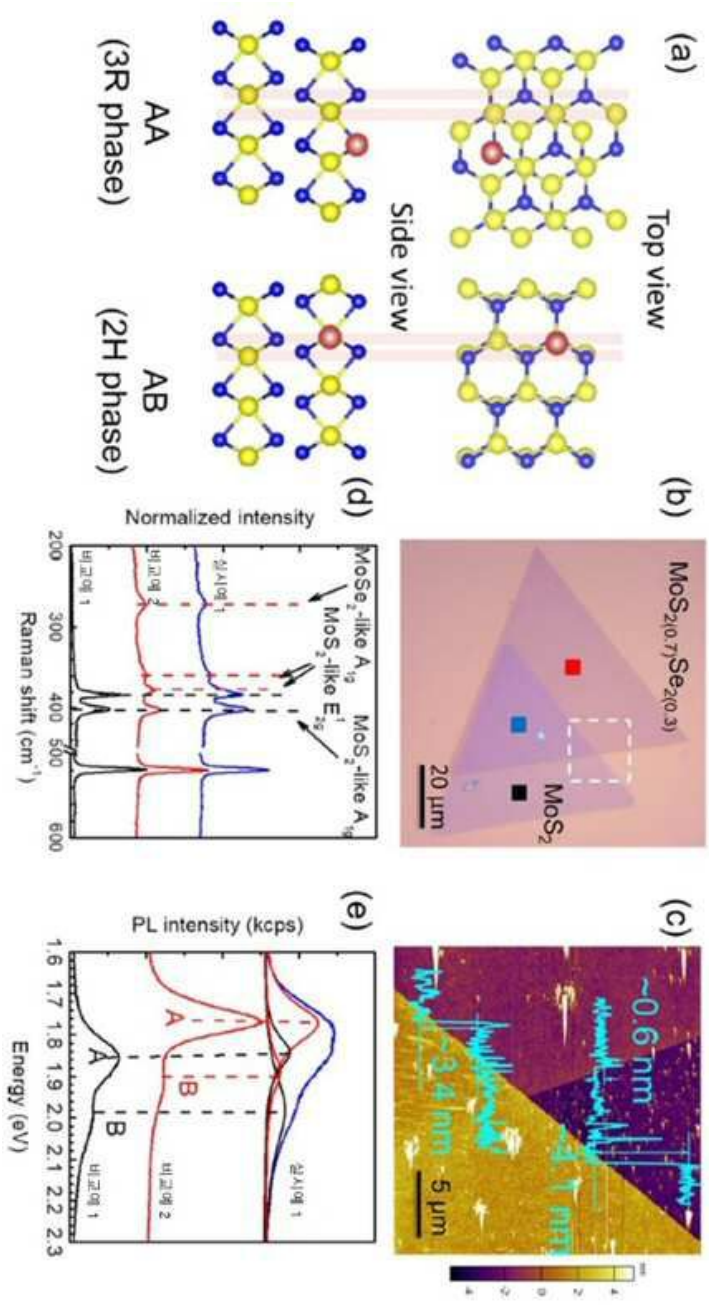
[0114] 위에서 설명된 본 출원의 바람직한 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이고, 본 출원에 대한 통상의 지식을 가지는 당업자라면 본 출원의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 하기의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

도면

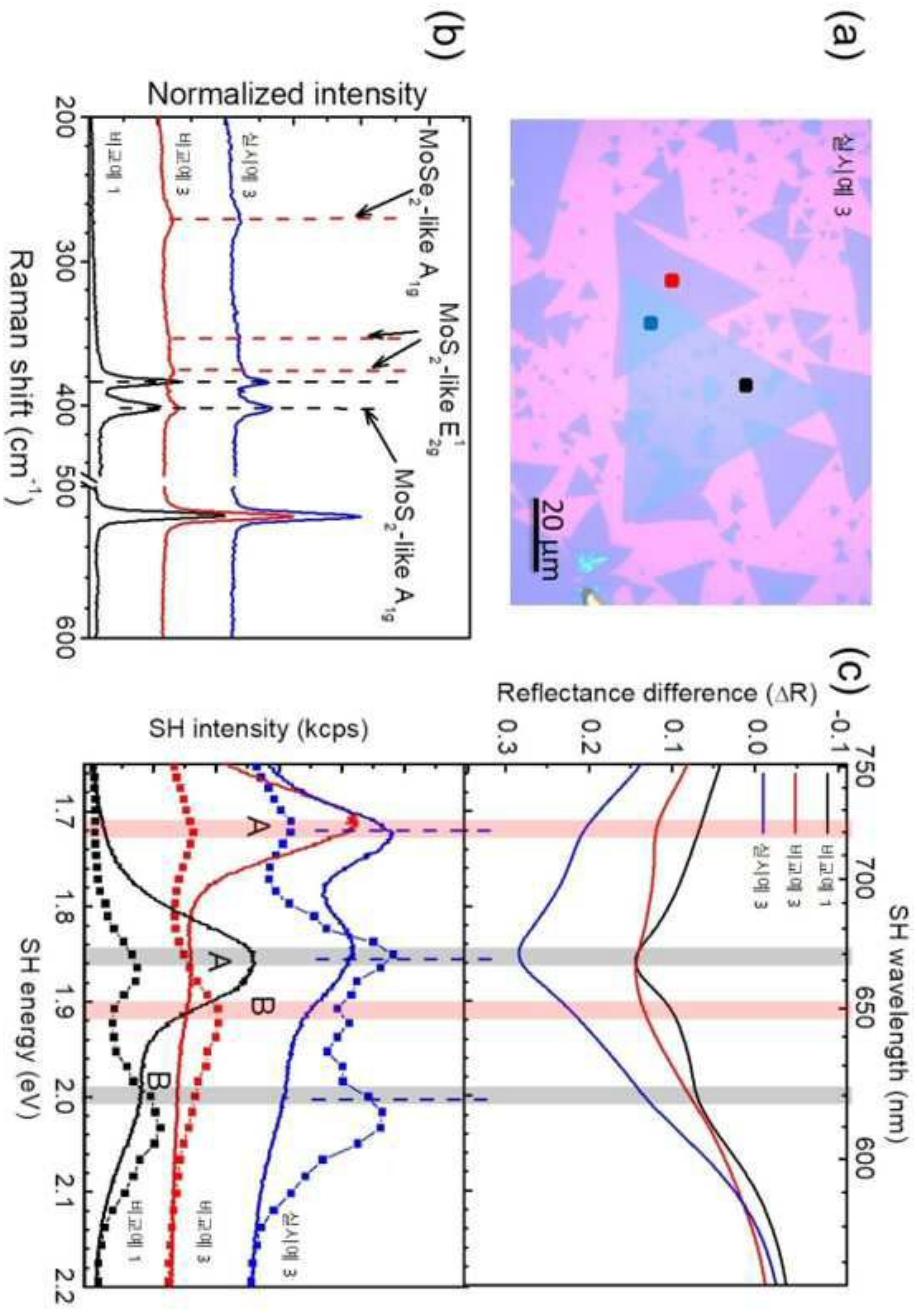
도면1



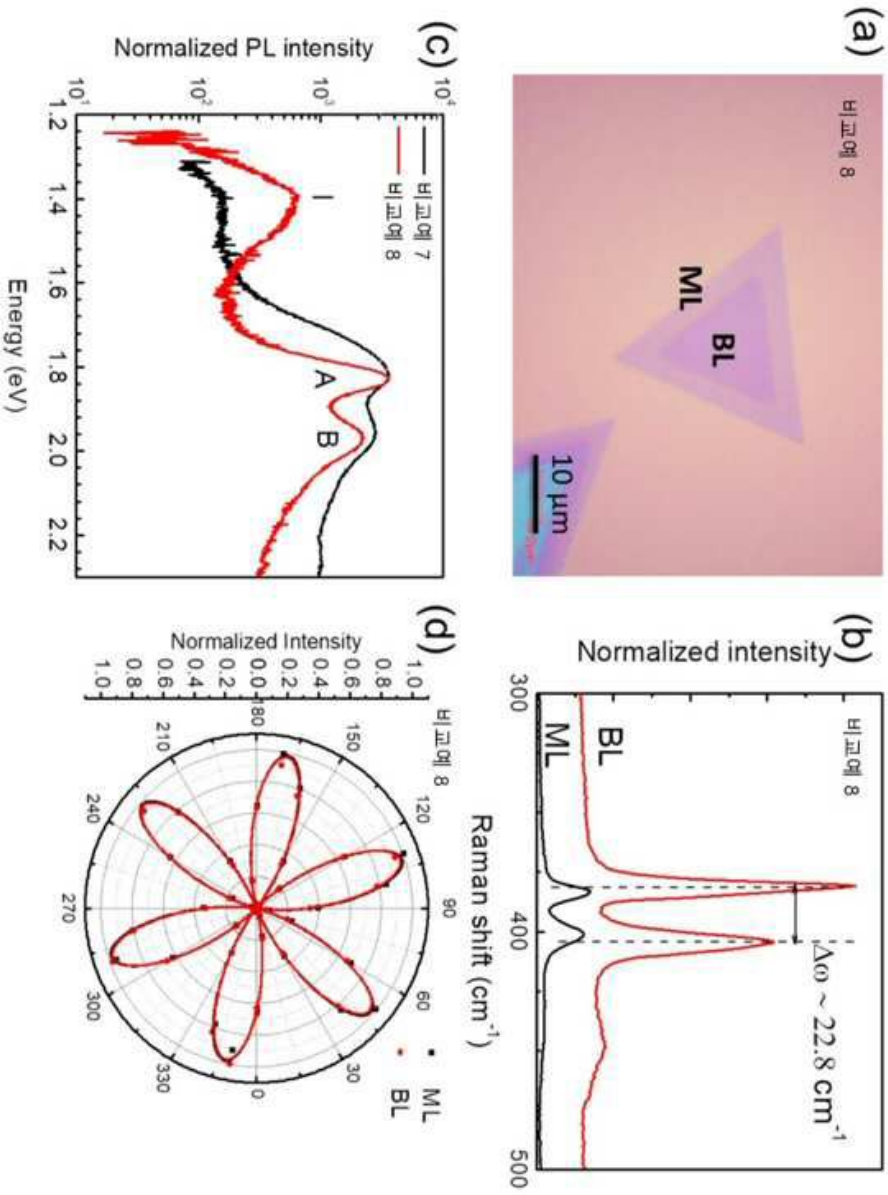
도면2


(a)
Top view
Side view
AA
(3R phase)
AB
(2H phase)
(b)
$MoS_{2(0.7)}Se_{2(0.3)}$
MoS_2
20 μm
(c)
~0.6 nm
~3.4 nm
5 μm
(d)
Normalized intensity
$MoSe_2$-like A_{1g}
MoS_2-like E^1_{2g}
MoS_2-like A_{1g}
실시예 1
비교예 2
비교예 1
Raman shift (cm^{-1})
200
300
400
500
600
(e)
PL intensity (kcps)
A
B
실시예 1
비교예 2
비교예 1
Energy (eV)
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2
2.3

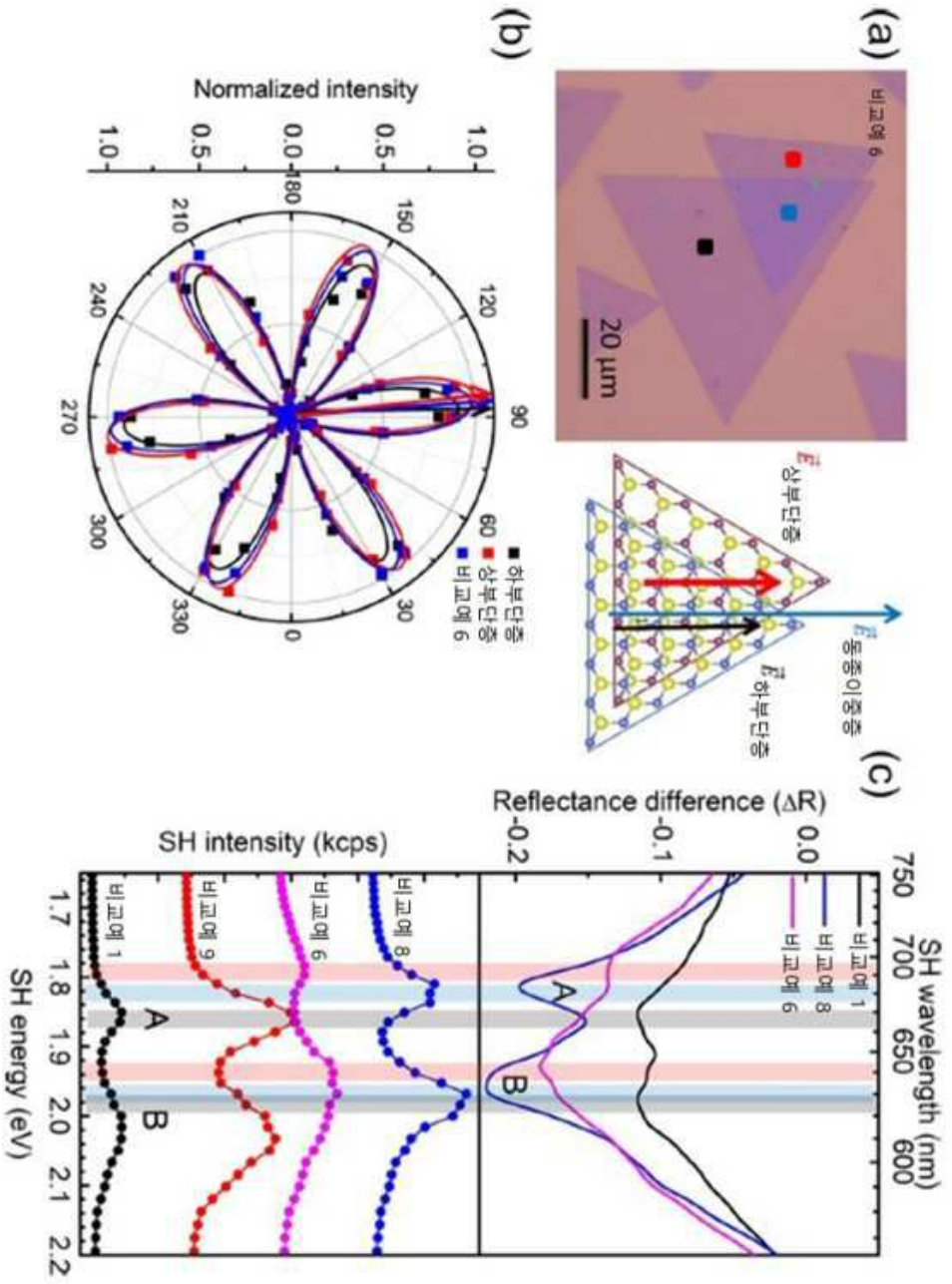
도면3


(a)
실시예 3
20 μm
(b)
Normalized intensity
MoSe2-like A1g
MoS2-like E12g
MoS2-like A1g
비교예 1
비교예 3
실시예 3
Raman shift (cm-1)
200
300
400
500
600
(c)
Reflectance difference (ΔR)
-0.1
0.0
0.1
0.2
0.3
비교예 1
비교예 3
실시예 3
SH wavelength (nm)
750
700
650
600
SH intensity (kcps)
A
A
B
B
비교예 1
비교예 3
실시예 3
SH energy (eV)
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2

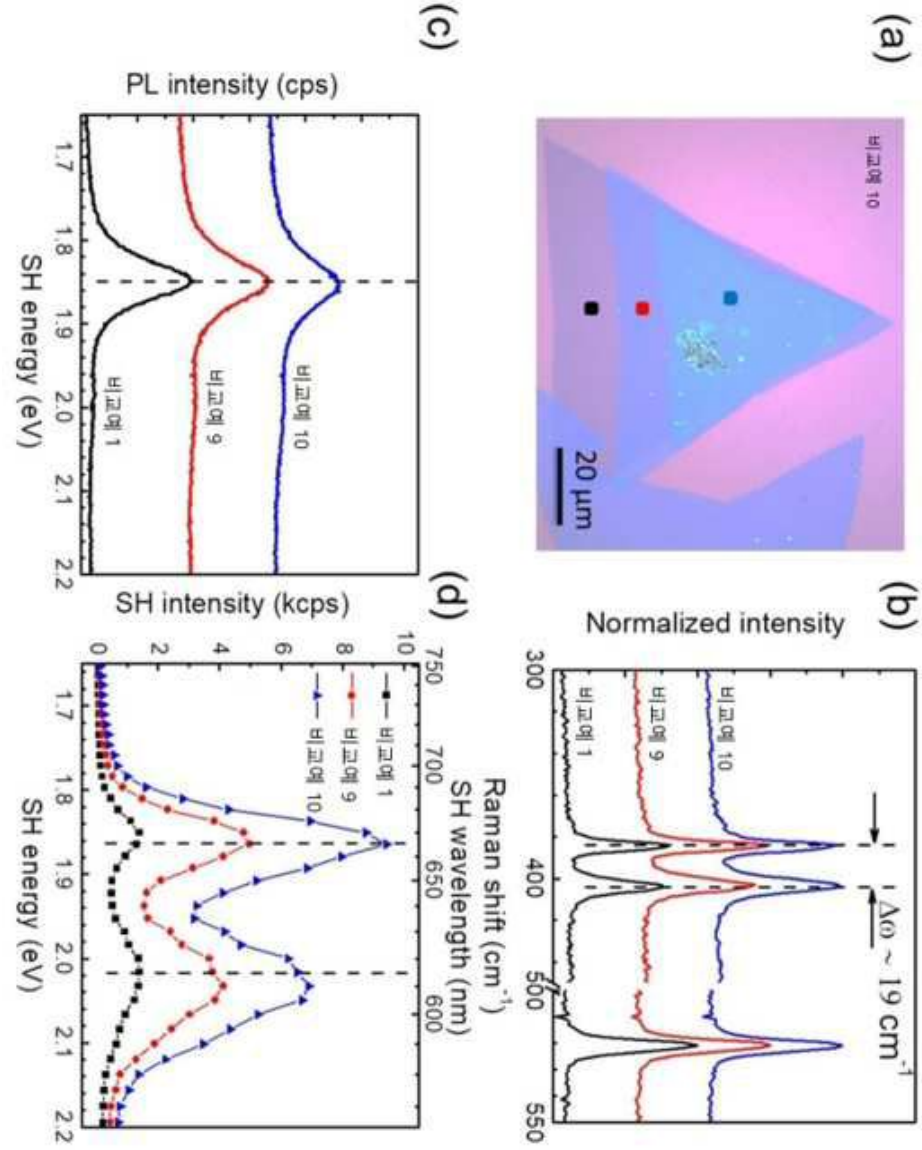
도면4


(a)
비교예 8
ML
BL
10 μm
(b)
Normalized intensity
비교예 8
BL
ML
Δω ~ 22.8 cm-1
Raman shift (cm-1)
(c)
Normalized PL intensity
비교예 7
비교예 8
A
B
Energy (eV)
(d)
Normalized Intensity
비교예 8
ML
BL

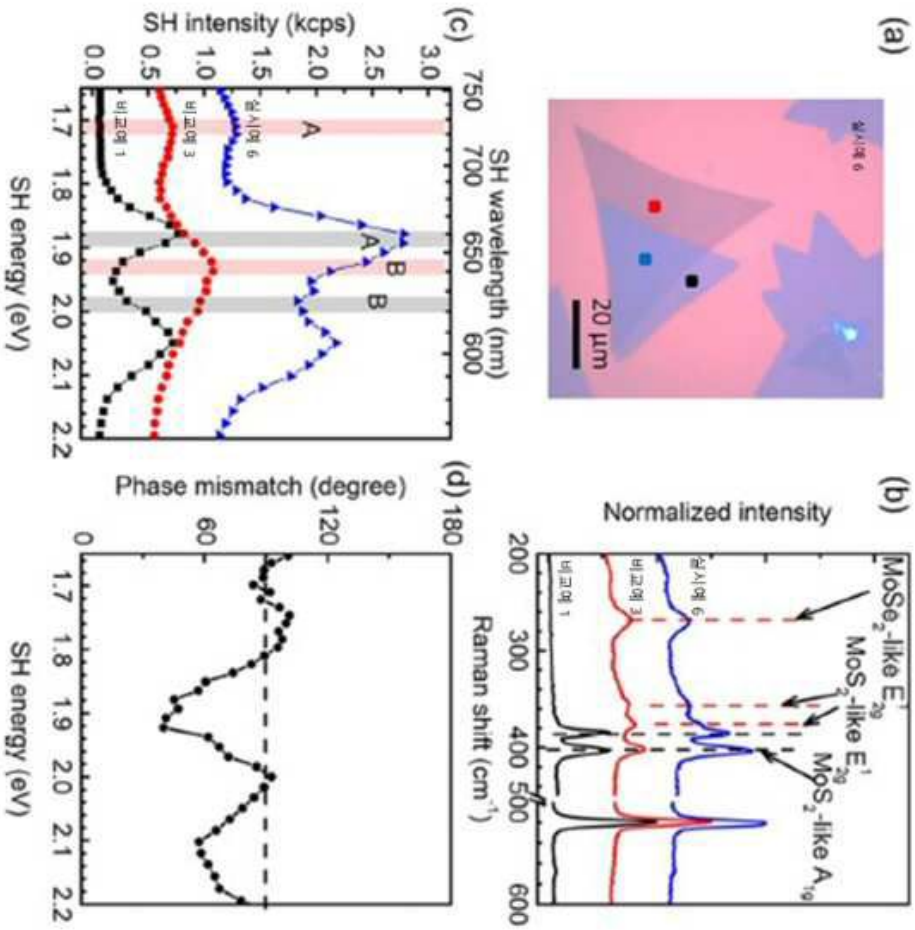
도면5


(a)
비교예 6
20 μm
상부단층
중층이황화
하부단층
(b)
Normalized intensity
하부단층
상부단층
비교예 6
(c)
Reflectance difference (ΔR)
SH wavelength (nm)
비교예 1
비교예 8
비교예 6
A
B
SH intensity (kcps)
SH energy (eV)
비교예 1
비교예 9
비교예 6
비교예 8

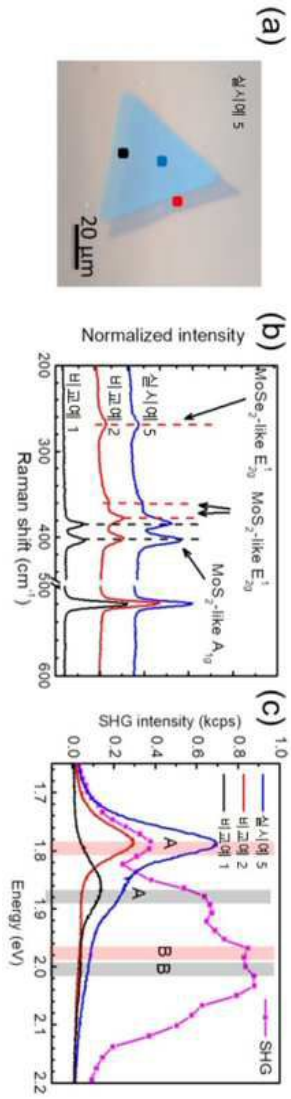
도면6


(a)
비교예 10
20 μm
(b)
Normalized intensity
비교예 10
비교예 9
비교예 1
Δω ~ 19 cm-1
300
400
500
550
(c)
PL intensity (cps)
비교예 1
비교예 9
비교예 10
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2
SH energy (eV)
(d)
SH intensity (kcps)
비교예 1
비교예 9
비교예 10
0
2
4
6
8
10
750
700
650
600
Raman shift (cm-1)
SH wavelength (nm)
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2
SH energy (eV)

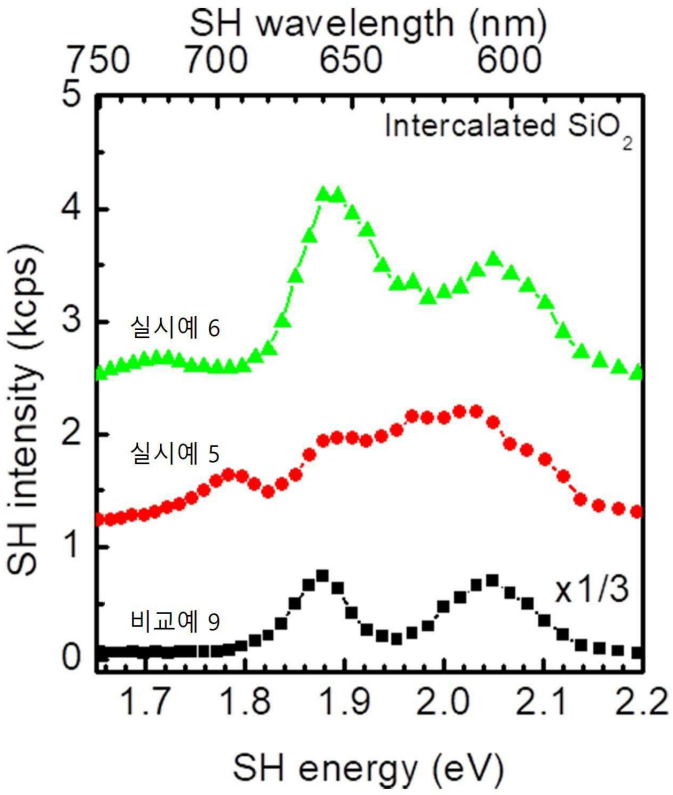
도면7


(a)
실시예 6
20 μm
(b)
Normalized intensity
MoSe2-like E1 2g
MoS2-like E1 2g
MoS2-like A1g
비교예 1
비교예 3
실시예 6
Raman shift (cm-1)
200
300
400
500
600
(c)
SH intensity (kcps)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
비교예 1
비교예 3
실시예 6
A
A
B
B
750
700
650
600
SH wavelength (nm)
SH energy (eV)
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2
(d)
Phase mismatch (degree)
0
60
120
180
SH energy (eV)
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2

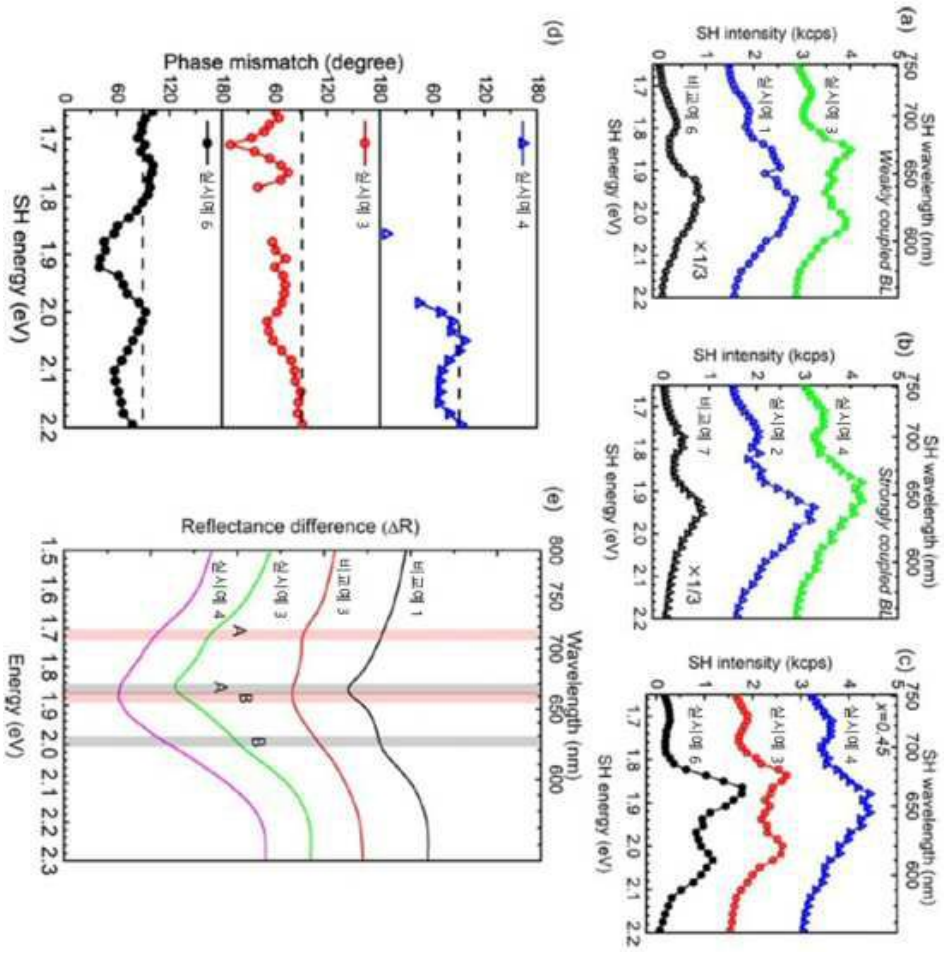
도면8


(a)
실시예 5
20 μm
(b)
Normalized intensity
MoSe2-like E12g
MoS2-like E12g
MoS2-like A1g
실시예 5
비교예 2
비교예 1
Raman shift (cm-1)
200
300
400
500
600
(c)
SHG intensity (kcps)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
실시예 5
비교예 2
비교예 1
A
A
B
B
SHG
Energy (eV)
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2

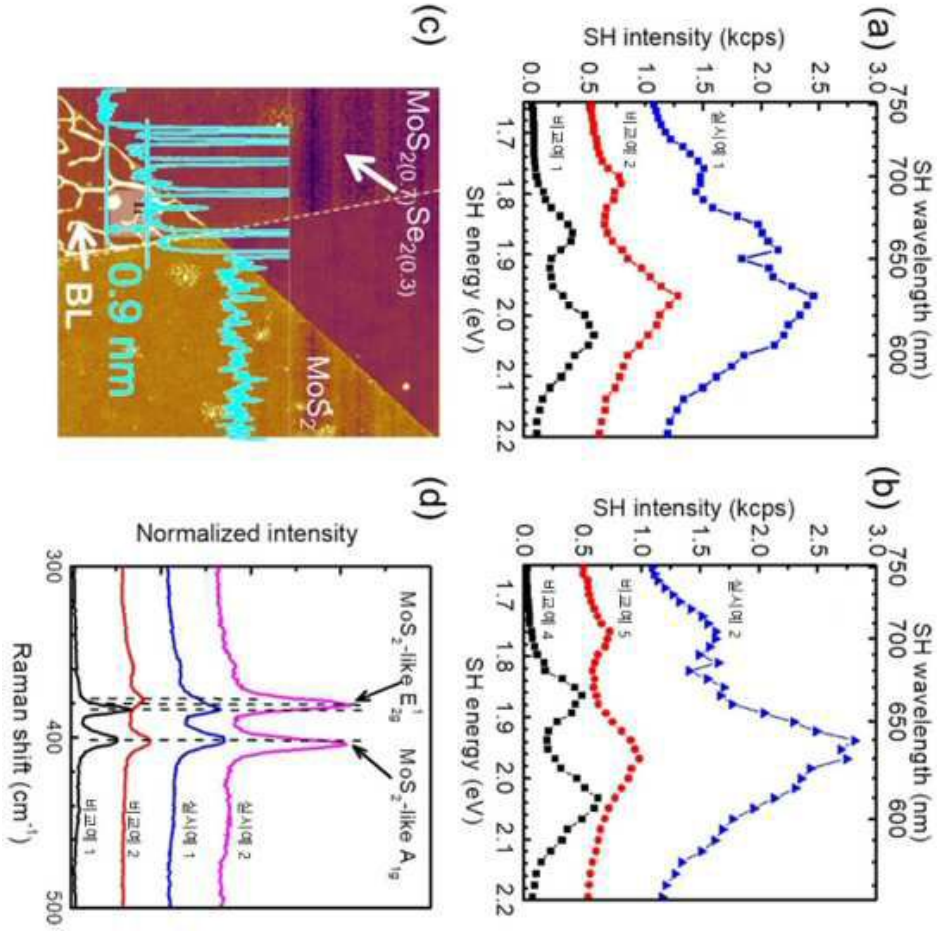
도면9


SH wavelength (nm)
750
700
650
600
Intercalated SiO2
실시예 6
실시예 5
비교예 9
x1/3
SH intensity (kcps)
0
1
2
3
4
5
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2
SH energy (eV)

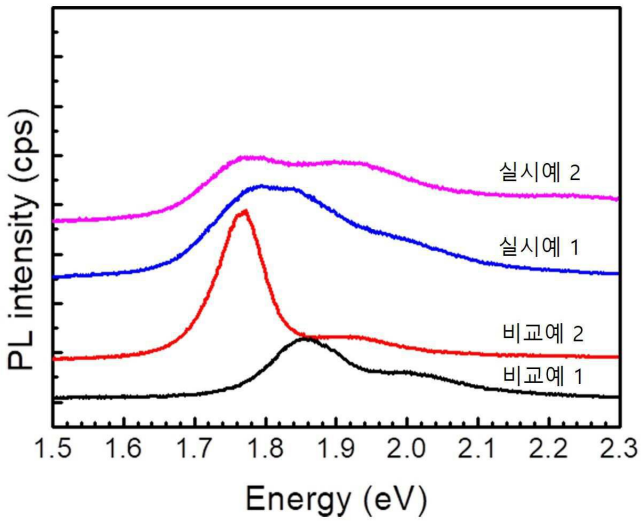
도면10


(a)
SH intensity (kcps)
SH wavelength (nm)
SH energy (eV)
실시예 3
실시예 1
비교예 6
×1/3
Weakly coupled BL
(b)
SH intensity (kcps)
SH wavelength (nm)
SH energy (eV)
실시예 4
실시예 2
비교예 7
×1/3
Strongly coupled BL
(c)
SH intensity (kcps)
SH wavelength (nm)
SH energy (eV)
x=0.45
실시예 4
실시예 3
비교예 6
(d)
Phase mismatch (degree)
SH energy (eV)
실시예 4
실시예 3
비교예 6
(e)
Reflectance difference (ΔR)
Wavelength (nm)
Energy (eV)
비교예 1
비교예 3
실시예 3
실시예 4
A
A
B
B

도면11


(a)
SH intensity (kcps)
SH wavelength (nm)
SH energy (eV)
비교예 1
비교예 2
실시예 1
(b)
SH intensity (kcps)
SH wavelength (nm)
SH energy (eV)
비교예 4
비교예 5
실시예 2
(c)
$MoS_{2(0.7)}Se_{2(0.3)}$
MoS_2
0.9 nm
BL
(d)
Normalized intensity
Raman shift (cm^{-1})
MoS_2-like E^1_{2g}
MoS_2-like A_{1g}
비교예 1
비교예 2
실시예 1
실시예 2

도면12


PL intensity (cps)
Energy (eV)
실시예 2
실시예 1
비교예 2
비교예 1