



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](#)

2022년 2월
석사학위 논문

이황화 몰리브덴을 이용한 웨어러블 압전 센서 연구

조선대학교 대학원

광기솔공학과

오광근

이황화 몰리브덴을 이용한 웨어러블 압전 센서 연구

Study on wearable piezoelectric sensor based on
molybden disulfide

2022년 2월 25일

조선대학교 대학원

광기술훈공학과

오광근

이황화 몰리브덴을 이용한 웨어러블 압전 센서 연구

지도교수 권민기

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2021년 10월

조선대학교 대학원

광기술험공학과

오광근

오광근의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 안태정 (인)

위원 한국광기술원 책임연구원 김자연 (인)

위원 조선대학교 교수 권민기 (인)

2021년 12월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT

제1장 서론	1
제2장 이론적 고찰	13
제1절 반도체	13
제2절 반도체 소자	15
1. 포토다이오드	15
2. BJT (Bipolar Junction Transistor)	19
3. FET (Field-Effect Transistor)	20
4. TFT (Thin Film Transistor)	24
제3절 2차원 나노소재	25
1. 그래핀	25
2. TMDs (Transition Metal Dichalcogenide)	26
3. MoS ₂ (Molybdenum disulfide)	28
4. 흑린	29
5. 육방정계 질화붕소	30
제3장 실험 방법	31
제1절 CVD 성장	31
제2절 MoS ₂ 박막 전사	33
제3절 압전센서 제작	34

제4장 실험 및 고찰	35
제1절 NaCl을 이용한 대면적 MoS ₂ 성장	35
제2절 성장 온도에 따른 MoS ₂ 성장 거동 연구	38
제3절 Mo:S 비에 따른 MoS ₂ 성장	39
제4절 O ₂ 분위기에서 MoS ₂ 열처리	46
제5절 N ₂ 분위기에서 MoS ₂ 열처리	51
제5장 결 론	58

그림 목차

그림 1-1. 차세대 웨어러블 디바이스의 형태	1
그림 1-2. 웨어러블 디바이스의 시장 전망	2
그림 1-3. 압전소재의 다양한 응용	3
그림 1-4. 압전센서에 의한 다양한 생체 신호	4
그림 1-5. 압전센서의 시장 전망	4
그림 1-6. 전기 분극의 원리 (a) 평상 시 (b) 외부 자극에 의한 분극	5
그림 1-7. 전기 분극에 의한 전압 발생	5
그림 1-8. 압전계수의 종류	7
그림 1-9. 압전소자들의 압전계수	8
그림 1-10. 2차원 물질들의 분극 변화	9
그림 1-11. TMD의 압전계수	10
그림 1-12. MoS ₂ 의 층에 따른 압전계수	10
그림 1-13. MoO ₃ 를 이용한 MoS ₂ 성장이론	11
그림 1-14. S treated MoS ₂ 의 압전효과 향상	11
그림 1-15. 결함을 통한 WS ₂ 의 압전효과 향상	12
그림 2-1. 부도체, 반도체, 도체의 밴드갭 구조	14
그림 2-2. PN 접합 다이오드 구조	16
그림 2-3. PIN 포토다이오드 구조	17
그림 2-4. APD 포토다이오드 구조	18
그림 2-5. BJT 구조 (a) pnp트랜지스터 (b) npn트랜지스터	19
그림 2-6. JFET 구조	20
그림 2-7. n형 MOSFET 구조	21
그림 2-8. 증가형 MOSFET 구조	22
그림 2-9. 결핍형 MOSFET 구조	23
그림 2-10. 소스 드레인에 따른 TFT 구조 (a) Inverted staggered (b) Inverted coplanar (c) Staggered (d) Coplanar	24
그림 2-11. 흑연과 그래핀의 구조	25
그림 2-12. MoS ₂ 결정구조 및 전자띠구조	28

그림 2-13. 흑린 결정구조 및 전자띠구조	29
그림 2-14. 육방정계 질화붕소 결정구조 및 전자띠구조	30
그림 3-1. 센서제작에 이용한 압전센서 모식도 및 마스크패턴	31
그림 3-2. CVD 시스템 모식도	32
그림 3-3. MoS ₂ 전사과정	33
그림 3-4. 압전센서 제작 과정	34
그림 4-1. NaCl을 이용한 MoS ₂ 의 크기 변화	35
그림 4-2. NaCl양에 따른 MoS ₂ 의 SEM 이미지	36
그림 4-3. NaCl을 이용해 성장시킨 MoS ₂ 의 XPS	37
그림 4-4. 온도에 따른 MoS ₂ 박막의 성장	38
그림 4-5. MoO ₃ 양 조절에 따른 MoS ₂ 성장	39
그림 4-6. Mo:S 비에 따른 MoS ₂ 박막 성장이론	40
그림 4-7. 별모양과 삼각형 형태 MoS ₂ 의 SEM 이미지	41
그림 4-8. 성장된 MoS ₂ 광학 및 SEM 이미지	41
그림 4-9. 성장된 MoS ₂ 의 Raman 및 PL 그래프	42
그림 4-10. 성장된 MoS ₂ 의 TEM (a) 이미지 및 (b) 회절 패턴	42
그림 4-11. 성장된 MoS ₂ 의 TFT 특성	43
그림 4-12. 성장된 MoS ₂ 의 Open circuit voltage 및 Open circuit current	44
그림 4-13. 성장된 MoS ₂ 압전센서의 다양한 운동 환경에 대한 전압반응	45
그림 4-14. 성장된 MoS ₂ 압전센서의 다양한 운동 환경에 대한 전류반응	45
그림 4-15. 열처리 전, 후 MoS ₂ 의 SEM 이미지	46
그림 4-16. O ₂ 분위기에서 열처리한 MoS ₂ 의 (a) Raman 및 (b) PL 그래프	47
그림 4-17. O ₂ 분위기에서 열처리한 MoS ₂ 의 TFT 특성변화	47
그림 4-18. MoS ₂ 의 Oxygen 결합	48
그림 4-19. MoS ₂ 의 Oxygen 결합을 통한 물질변화	48
그림 4-20. O ₂ 분위기에서 열처리한 MoS ₂ 의 10kPa의 압전 반응	50

그림 4-21. N₂ 분위기에서 열처리한 MoS₂ (a) Raman 및 (b) PL 그래프 51
 그림 4-22. MoS₂의 PL 스펙트럼 및 밴드구조 52
 그림 4-23. N₂ 분위기에서 열처리한 MoS₂의 10kPa의 전압 및 전류
 반응 53
 그림 4-24. N₂ 분위기에서 열처리 전, 후 압전센서의 전압 반응(앞)
 54
 그림 4-25. N₂ 분위기에서 열처리 전, 후 압전센서의 전압 반응(뒤)
 55
 그림 4-26. N₂ 분위기에서 열처리 전, 후 압전센서의 전류 반응(앞)
 56
 그림 4-27. N₂ 분위기에서 열처리 전, 후 압전센서의 전류 반응(뒤)
 57

표 목차

표 1-1. 압전물질의 특성	6
표 1-2. 2차원 물질의 밴드갭 특성	27

ABSTRACT

Study on wearable piezoelectric sensor based on molybden disulfide

By Gwang-Geun Oh

Advisor : Prof. Min Ki Kwon, Ph.D.

Department of Photonic Engineering

Graduate School of Chosun University

Thin films, nanowires, and bulk crystals have all been investigated extensively for their piezoelectricity, which has uses in sensors, electronics, nanogenerators, and energy conversion. Two-dimensional materials are of great interest as high-performance piezoelectric materials because of their high crystallinity and capacity to tolerate tremendous strain. Because of its unusual structural properties of thin atomic layers held together by van der Waals (vdW) interactions, two-dimensional (2D) transition-metal dichalcogenides (TMDs) have attracted a lot of attention. Because of the enormous surface-area-to-thickness ratio, any qualitative change in the atomic layer of 2D TMDs can impact their physical and chemical properties. Bulk TMDs, including MoS₂, do not have a piezoelectric effect due to the opposite orientations of neighboring atomic layers in their bulk, which are centrosymmetric. Inversion symmetry departs and the piezoelectric effect arises when the same 2D TMDs are thinned down to a few layers.

Piezoelectricity has been discovered in free-standing MoS_2 membranes when the 2D crystal has an odd number of layers because the inversion symmetry breaks down. The crystalline symmetry of the monolayer of MoS_2 is $D3h$, which allows the single piezoelectric coefficient to appropriately characterize the anisotropic electromechanical coupling. One atomic layer of Mo is placed between two S layers in this hexagonal lattice membrane. Two S atoms asymmetrically organize this unit cell between Mo atoms, generating an external electric field in the hexagonal lattice from the S to the Mo site. When the 2D MoS_2 membrane is stressed, this allows for the development of internal piezoelectricity.

As a result, in this study, we attempted to develop MoS_2 based wearable piezoelectric sensors that can be used to detect diverse human reactions in real time, such as walking, running, and squirting. To do so, it will need to create a huge area of high-quality mono-layered MoS_2 film as well as a technique of transferring it to a flexible substrate. In addition, we investigate the influence of defects on piezoelectric properties in order to improve them. The connection of piezoelectricity with semiconducting characteristics in two-dimensional nanomaterials could lead to new applications such as nanodevice powering, adaptive bioprobes, and stretchable/wearable electronics and optoelectronics.

제1장 서론

스마트 시대로 변함으로써 의료 산업은 건강 및 운동에 대한 실시간 모니터링 및 질병이나 부상에 대한 예방, 운동 보조 등을 가능하게 하는 웨어러블 센서 개발에 중점을 두면서 빠르게 발전했다. 다음 그림 1-1과 같이 웨어러블 센서는 시계, 의복, 안경, 신발 등 인체에 편리하게 부착할 수 있는 생체 센서로 휴대성, 편의성, 적용성 측면에서 기존 기기와 차별화되는 기능을 제공한다.[1]



그림 1-1. 차세대 웨어러블 디바이스의 형태

이러한 기술들의 발전은 병원을 가지 않고 나의 몸 상태나 신체 균형 등을 체크할 수 있다. 또한, 운동할 때 전문적인 코칭 없이 혼자 실시간으로 자세에 대한 교정을 할 수 있어 시간이나 인력에 대한 비용 등을 아낄 수 있다. 이러한 점들로 인해 그림 1-2에서 보이는 바와 같이 웨어러블 디바이스 시장의 전망은 계속 상승 중이며 간단한 시계, 의복과 같은 형태에서부터 피부에 부착할 수 있는 형태로 발전해 가고 있다. 그로 인해 전 세계 웨어러블 센서는 2017년부터 2025년까지 약

38%의 높은 연평균 복합 성장률(CAGR)을 가질 것이며, 그 중 스마트 워치의 개발은 특히 높은 속도로 성장할 것으로 예상된다.[1] 이러한 웨어러블 장치가 상용화되기 위해서는 신체 활동을 할 때 불편하지 않고 가벼워야 한다. 그렇기에 배터리는 무게가 최대한 가벼워져야 하며 이러한 한계로 센서 등 웨어러블 장치가 최대한 저전력 구동할 수 있도록 해야 한다. 그렇기에 외부에 바이어스를 걸어주지 않고 물리적 힘으로 인해 전기적 신호가 발생하는 압전센서가 웨어러블 기기에 적합한다. 압전센서를 이용한 웨어러블 센서는 심박수, 혈압, 호흡수 및 신체 움직임과 같은 물리적 신호를 적용하여 임상 관련 정보를 얻을 수 있으므로 의료 산업을 중심으로 많은 관심이 집중되고 있다. 압전센서를 이용한 웨어러블 기기는 다양한 생체 신호의 지속적인 모니터링이 가능하여 건강 상태를 판단할 수 있다. 또한, 웨어러블 기기를 이용하면 측정 결과의 무선전송을 통해 전문가의 진단이 가능하므로 집에서 간편하게 조언을 받을 수 있어 미래 산업에 발전을 이룰 수 있다.

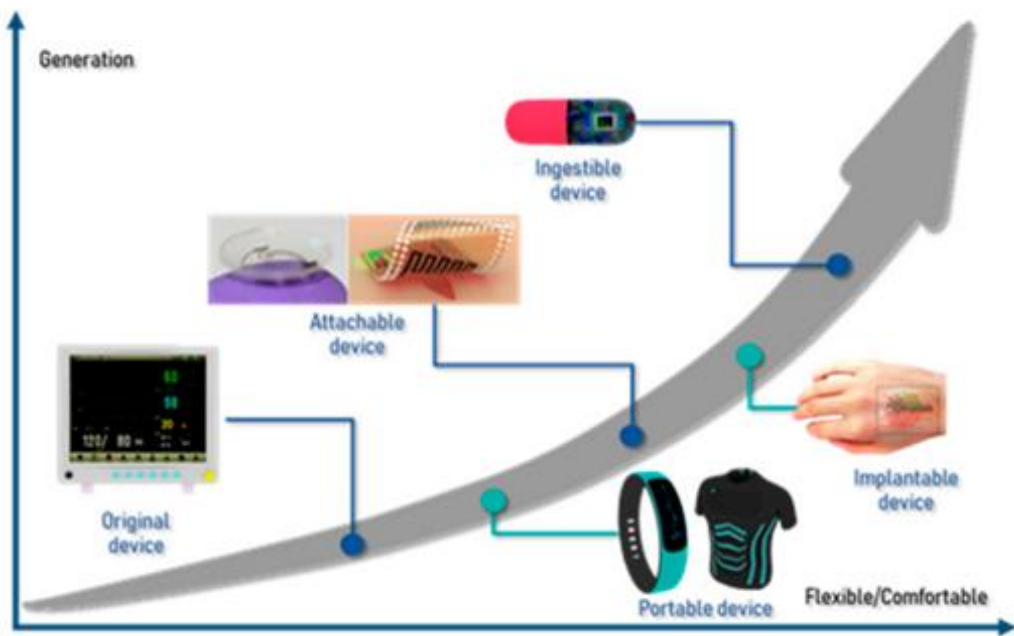


그림 1-2. 웨어러블 디바이스의 시장 전망

압전센서의 제작을 위해서는 기계적 에너지를 전기에너지로 바꿔주는 것이 압전소재가 필요하다. 이러한 압전소재들은 그림 1-3과 같이 Energy Harvesting, Sensing, Actuation 등 다양한 분야에 활용될 수 있다. 벌크 형태의 압전소자는 단결정, 세라믹, 폴리머, 복합체 등이 있다. 단결정의 압전소재는 의료용 고분해능 센서, 고변위 액츄에이터 등으로 응용되고 세라믹의 압전소재는 센서, 액츄에이터, 압전변압기, 필터 등으로 응용되며, 폴리머의 압전소재는 Energy harvester나 촉각 센서로 쓰인다. 필름 형태의 압전소재는 박막, 후막 형태로 나뉜다. 박막의 압전소재로는 광학 스위치, 필터, 압전공진기 등에 사용되며 후막의 압전소재는 MEMS용 액츄에이터, 초음파모터 등에 쓰인다. 이 외에도 다양한 분야에 응용되며 특히 건강 모니터링과 같은 신체가 변화 감지에 많은 관심이 집중되고 있다.

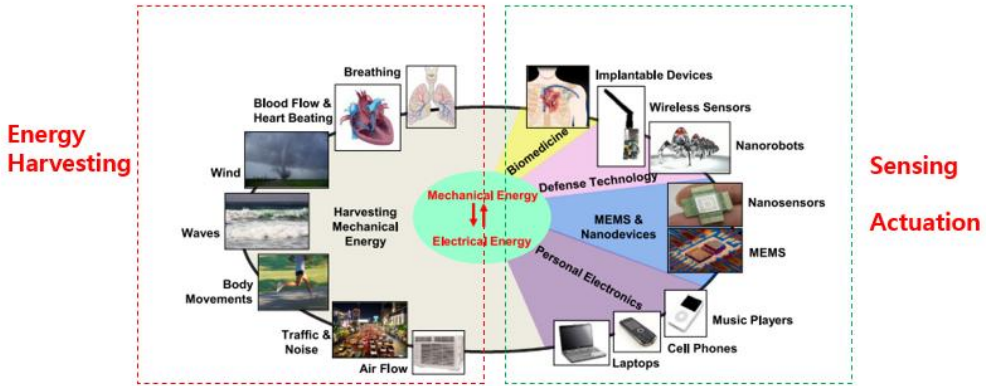


그림 1-3. 압전소재의 다양한 응용[2]

압전센서를 응용하여 신체 활동에 도움을 주는 하나의 예를 들어보면 발바닥 압력 분포를 기반으로 한 보행 및 운동 보조 장치는 보행 및 달리기, 스쿼트 등 운동할 때 체중 분포를 실시간으로 모니터링이 가능하게 해주고 올바른 균형과 자세를 잡아줌으로써 잘못된 자세로 인한 각종 신경계를 압박하여 발생하는 척추 질환이나 골반과 무릎관절의 뒤틀림 등 여러 가지 신체에 문제가 발생하는 것을 예방할 수 있다. 또한, 집에서 혼자서도 운동할 때 잘못된 자세에서 운동하여 발생할 수 있는 사고에 대한 불안감을 해결해 줄 수 있어 많은 관심과 연구가 이루어지고 있다. 또한, 그림 1-4와 같이 압전센서를 이용하여 다양한 생체 신호인 맥박, 호흡, 발바닥 압력 분포 등에 대한 정보를 얻는다. 그중에 발바닥 압력 분포도는 발바닥 분포도

를 파악한 후 당뇨 환자, 평발로 인해 불편한 사람들을 위해 발바닥 압력 분포를 기반으로 한 운동화를 제작하여 발에 압력이 가해지는 것을 전체적으로 분산시켜 주어 걷기, 달리기 등으로 인한 피로감을 줄여 줄 수 있을 뿐만 아니라 다양한 종목의 운동선수들에게 개인 맞춤형 신발을 제공함으로써 부상을 줄이거나, 안정감을 느끼게 해주어 기록경신에 도움을 줄 수 있다. 또한, 발바닥 압력 분포를 이용하여 VR을 통해 운동 및 게임 등 다양한 미래 산업에 발전을 이끌 수 있다.

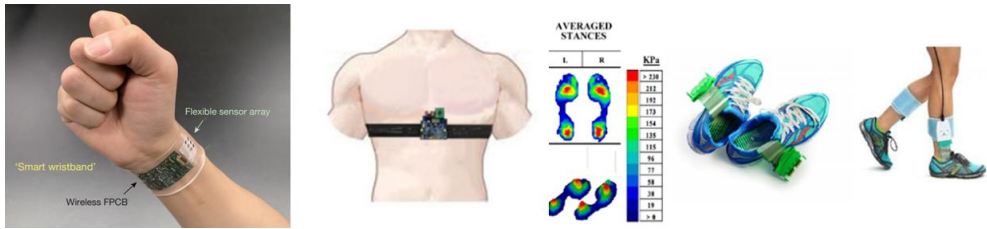


그림 1-4. 압전센서에 의한 다양한 생체 신호[3-5]

그림 1-5는 압전센서의 시장 전망에 대한 그래프로 2019년부터 2027년까지 압전센서의 시장은 약 4.7%의 연평균 복합 성장률을 가지며 매출이 16.9억 달러에서 23.5억 달러까지 크게 증가될 것으로 예상된다. 이는 압전센서 시장의 확장에 대한 요구가 지속되고 있고 더 많은 응용 및 시장 확대가 가능할 것으로 판단된다.

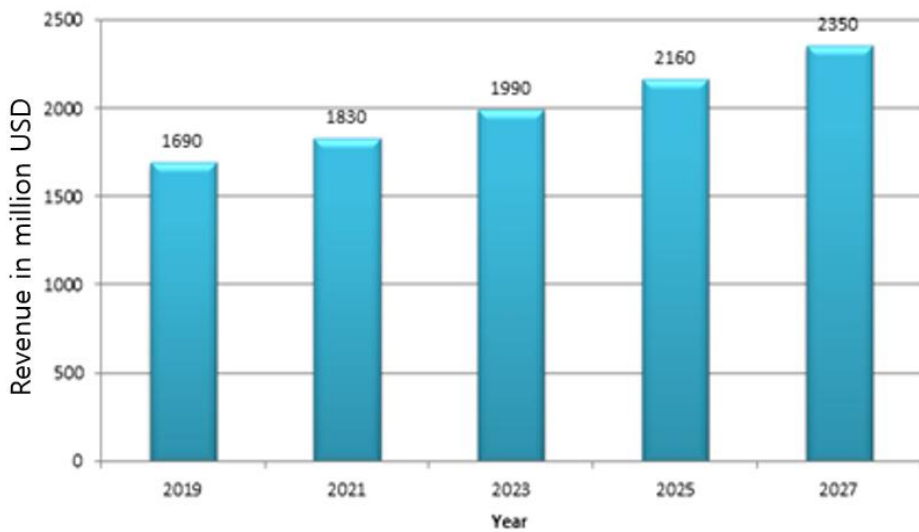


그림 1-5. 압전센서의 시장 전망

이러한 좋은 비전을 갖는 압전센서는 압전효과를 이용하는 센서이다. 일반적으로 물질은 외부 자극이 가해지면 아톰들 내부에 있는 양이온과 음이온이 힘의 균형을 이루며 중성을 띄는데, 외부에서 물질에 자극이 가해지면 원자핵이 그림 1-6 (a)와 같은 원래 위치에서 그림 1-6 (b)와 같이 이동하고 전자와 양자의 위치가 바뀌게 되면서 분극이 발생하여 생기는 것이다. 이러한 현상을 압전 효과라고 한다.

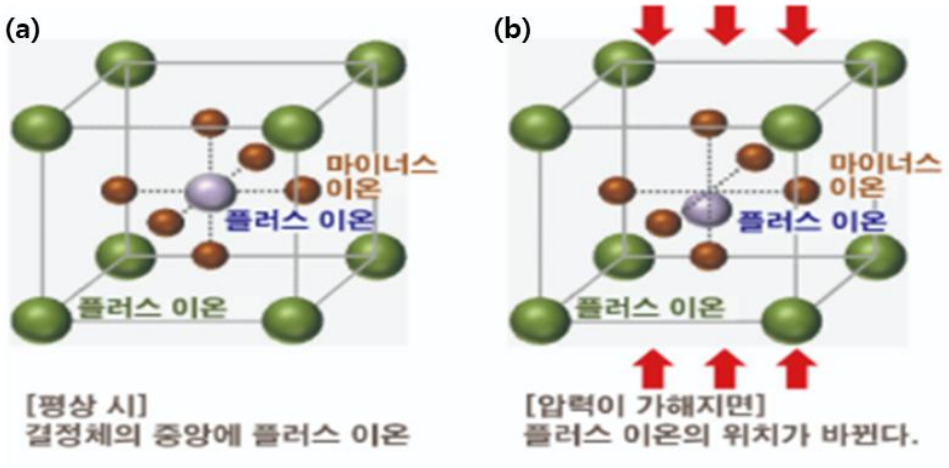
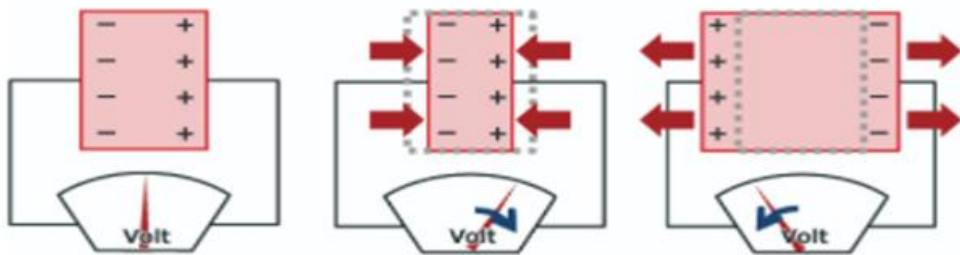


그림 1-6. 전기 분극의 원리 (a) 정상 시 (b) 외부 자극에 의한 분극

이러한 현상으로 인해 그림 1-7과 같이 물질이 수축하게 되면 양의 전압이 발생하고 팽창하게 되면 음의 전압이 발생한다.



[전기 분극에 의한 전압 발생]

그림 1-7 전기 분극에 의한 전압 발생

웨어러블 장치는 외부의 힘으로 인하여 부서지지 않아야 한다. 일반적으로 벌크 세라믹 물질은 압전계수가 매우 높은 반면에 벌크 구조는 낮은 영의 계수에 의해 외부 충격에 쉽게 깨질 수 있다. 따라서 이를 극복하기 위해서는 나노구조로 제작이 필요하다. 나노구조는 높은 인장 강도를 갖지만 넓은 표면적으로 인해 외부 자극에 취약해지고, 온도 습도 등 주변 환경에 의해 측정값에 변화되어 센서로서 좋지 않다. 표1은 다양한 반도체 소재의 특성을 보여준다. 대표적으로 사용되는 ZnO 및 perovskite 물질들은 비교적 높은 영률을 가지고 있지만 낮은 온도에서 변화가 일어나기 쉽다. 하지만 MoS₂는 우수한 영률로 인하여 10%의 변형을 견딜 수 있으며, 713°C의 높은 열적 안정성을 가졌다. 이러한 MoS₂의 특성으로 인하여 센서로써 사용하기 적합한 압전소재라고 생각이 된다.

표 1-1. 압전물질의 특성

TABLE 7.2 Properties of Selected Piezoelectric Materials.

Material	Relative permittivity (dielectric constant)	Young's modulus (GPa)	Density (kg/m ³)	Coupling factor (k)	Curie temperature (°C)	Material Category
ZnO	8.5	210	5600	0.075	554	Quartzite
PZT-4 (PbZrTiO ₃)	1300-1475	48-135	7500	0.6	365	Lead zirconate titanate
PZT-5A (PbZrTiO ₃)	1730	48-135	7750	0.66	365	Lead zirconate titanate
Quartz (SiO ₂)	4.52	107	2650	0.09	**	Amorphous
Lithium tantalite (LiTaO ₃)	41	233	7640	0.51	350	Perovskite
Lithium niobate (LiNbO ₃)	44	245	4640	**	**	Perovskite
PVDF	13	3	1880	0.2	80	Polymer
MoS ₂	15	270±100	5060	**	713	Trigonal Prismatic

압력에 대한 물질의 반응은 보통 압전 시 발생하는 전압을 측정함으로써 가능하다. 이렇게 측정한 전압을 식(3)에서 와 같이 Open circuit voltage라고 하며 외부의 바이어스가 가해지지 않고 발생한 전압을 뜻한다. 이 Open circuit voltage를 측정하여 우리는 물질에 압력에 가해져 발생한 전압을 측정할 수 있으며, 위에 주어진 식에서 변한길이(z)와 외부 힘(F_x)을 제외하면 d_{zx}의 압전계수 값이 가장 중요하다는 것을 나타낸다.

$$P = d\sigma \tag{1}$$

$$Q = dF = d\sigma A = d\epsilon EA \tag{2}$$

$$V_z = \frac{Q_z}{C} = \frac{d_{zx} F_x}{C} = \frac{d_{zx} F_x z}{\epsilon_0 \epsilon_r A_z} \tag{3}$$

d = Charge sensitivity coefficient (matrix), E=electric field, P=polarization, σ =stress, ε=strain, z= changed length F_x=external force d_{zx}=piezoelectric coefficient, V_z = Open circuit voltage

압전계수는 힘의 방향과 분극이 일어나는 형태에 따라 다양하게 존재한다. d₁₁, d₂₂는 면내 압전계수를 뜻하고 d₃₃은 수직 압전에 대한 압전계수이다. 수직 압전은 몇 층의 압전물질에서 발생하고 단층 MoS₂와 같은 물질은 면내 압전만 발생하기 때문에 d₁₁ 압전계수가 중요하다.

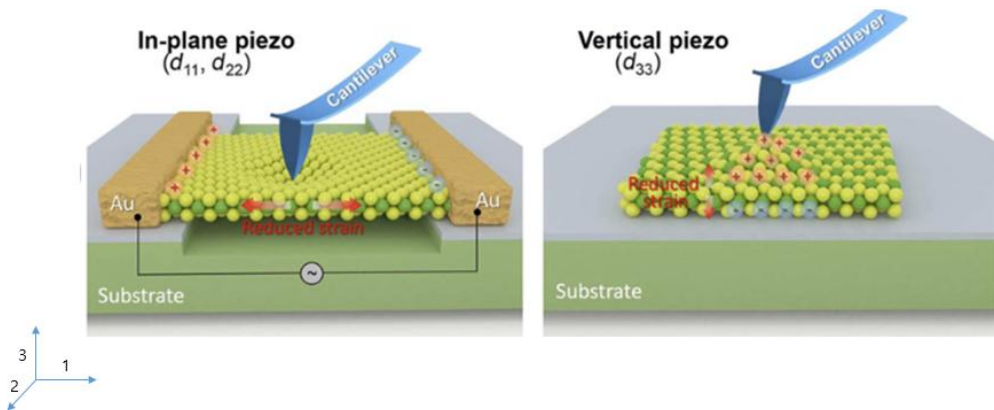


그림 1-8. 압전계수의 종류[6]

그래서 우리가 이용할 MoS_2 의 압전계수(d_{11})가 어느 정도 수준인지 확인하기 위해
 서 다음 그림 1-9를 통해 다양한 압전소자들의 압전계수(d_{11})를 비교해 보았다. 이
 전에 말했던 벌크 세라믹 물질은 압전계수가 높지만, 외부의 힘으로 인해 깨지기
 쉬우므로 현재 많이 사용되고 있는 압전소재인 GaN과 ZnO와 MoS_2 를 비교해 보았
 을 때 압전계수는 MoS_2 는 그와 비슷하거나 조금 더 낮은 수준이다.

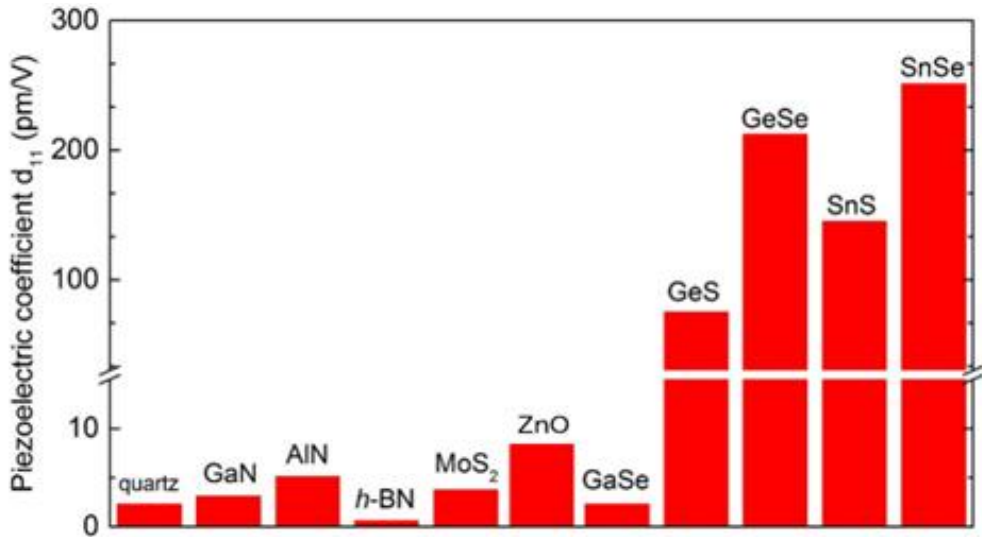


그림 1-9. 압전소자들의 압전계수[7]

다음 그림 1-10을 통해서 2차원 물질인 WS_2 , MoS_2 , BN의 분극 변화를 비교해 보았다. MoS_2 는 다른 물질들에 비해 Strain에 따른 분극 변화가 크게 발생하였고, 이를 통해 MoS_2 는 2차원 물질 중 압전계수가 좋은 수준이라는 것을 나타내고 있다.

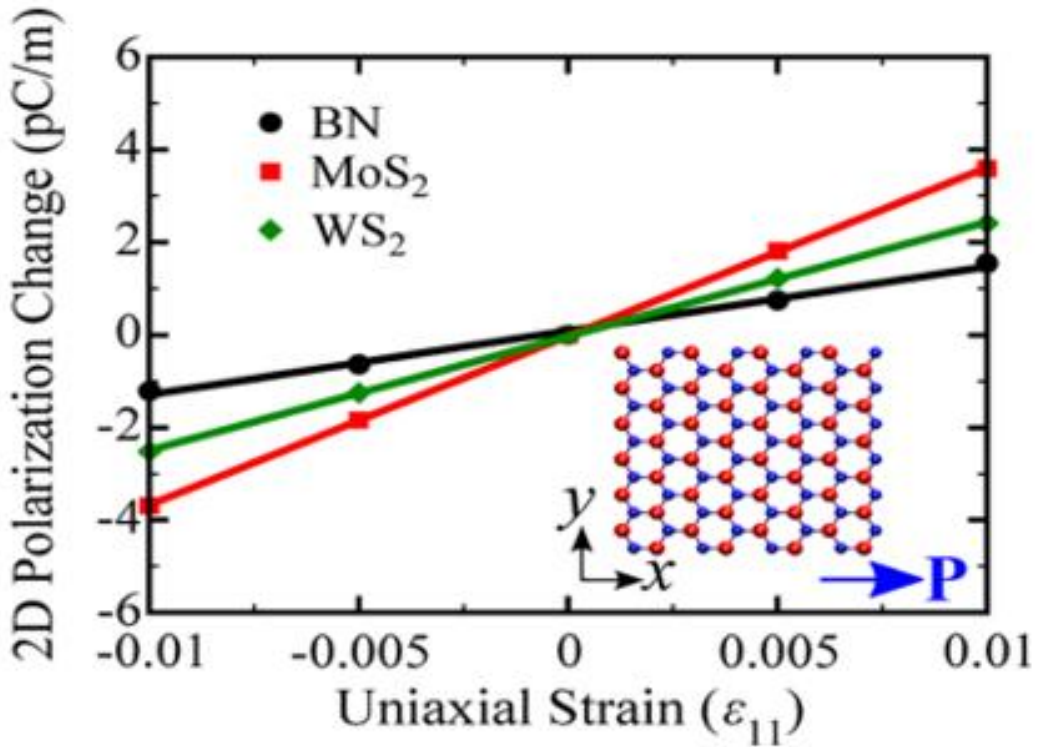


그림 1-10. 2차원 물질들의 분극 변화[8]

그리고 그림 1-11을 통해서 TMD 물질의 압전계수를 알 수 있다. MoSe, MoTe 물질은 MoS₂보다 압전효과를 높일 수 있을 것이다.

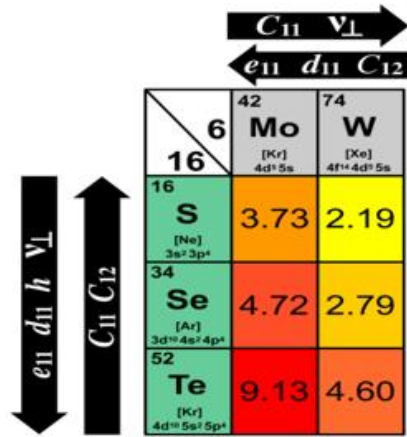


그림 1-11. TMD의 압전계수[8]

하지만 MoS₂의 층에 따른 압전계수의 변화는 다음 그림 1-12를 통해 확인할 수 있다. MoS₂의 단층으로의 거동은 압전계수를 크게 상승시킬 것으로 보여 Se, Te로의 변화보다 단층의 MoS₂를 이용할 것이다. 또한, 짝수 층에서는 압전계수가 매우 낮은 것을 나타내는데 이는 2층 구조일 때 MoS₂는 대칭 구조로 바뀌기 때문에 압전 반응이 일어나지 않기 때문이며 약간 발생하는 것은 결함에 의해 발생한 것으로 보인다.

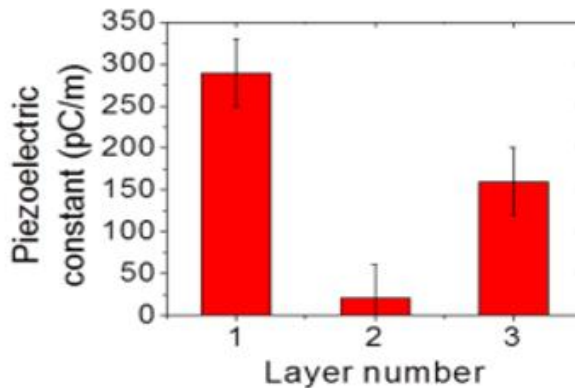


그림 1-12. MoS₂의 층에 따른 압전계수[9]

단층의 MoS₂ 성장을 위해 MoO₃를 이용하여 성장을 진행하였고, MoO₃를 이용하여 CVD 공정을 통해 MoS₂가 성장하는 과정의 모식도이다. MoO₃가 열에 의해 기화 되고 Ar 가스를 따라 흘러 기판 위에 MoO_(3-x) Seed가 생성되고 그 Seed가 sulfur 에 의해 sulfurization 되면서 MoS₂로 성장된다.

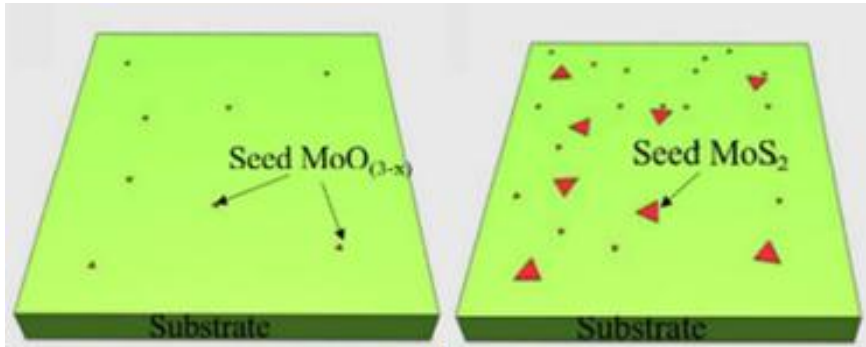


그림 1-13. MoO₃를 이용한 MoS₂ 성장이론[10]

우리는 MoS₂의 압전효과를 높이기 위해 두 가지 상반되는 논문을 발견했다. 첫 번째로 S 분위기에서 1000°C에서 30분 열처리하여 결정성을 높여 표면에 존재하는 Dangling bond를 없애주어 Dangling bond에 의해서 발생한 표면 Charge에 의한 압전효과 Screening을 억제하여 압전효과를 높인다는 논문이다. [11]

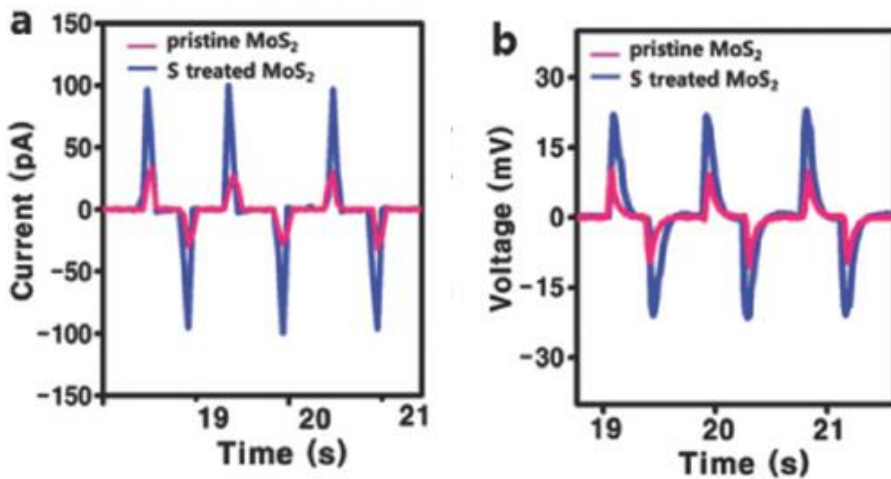


그림 1-14. S treated MoS₂의 압전효과 향상[11]

두 번째로 WS_2 에 S의 결함이 p 도핑 역할을 함으로 박막 내 전하가 증가하는 효과로 인해 압전효과를 높인다는 논문이 존재했다. [12] 이런 논문들을 통해 열처리 후 박막의 결정질 향상, 표면 passivation, 결함 생성 등이 압전효과에 영향을 끼친다는 것을 예상하고 실험을 통해 향상에 대한 원인을 밝혀 MoS_2 의 압전효과를 높일 것이다.

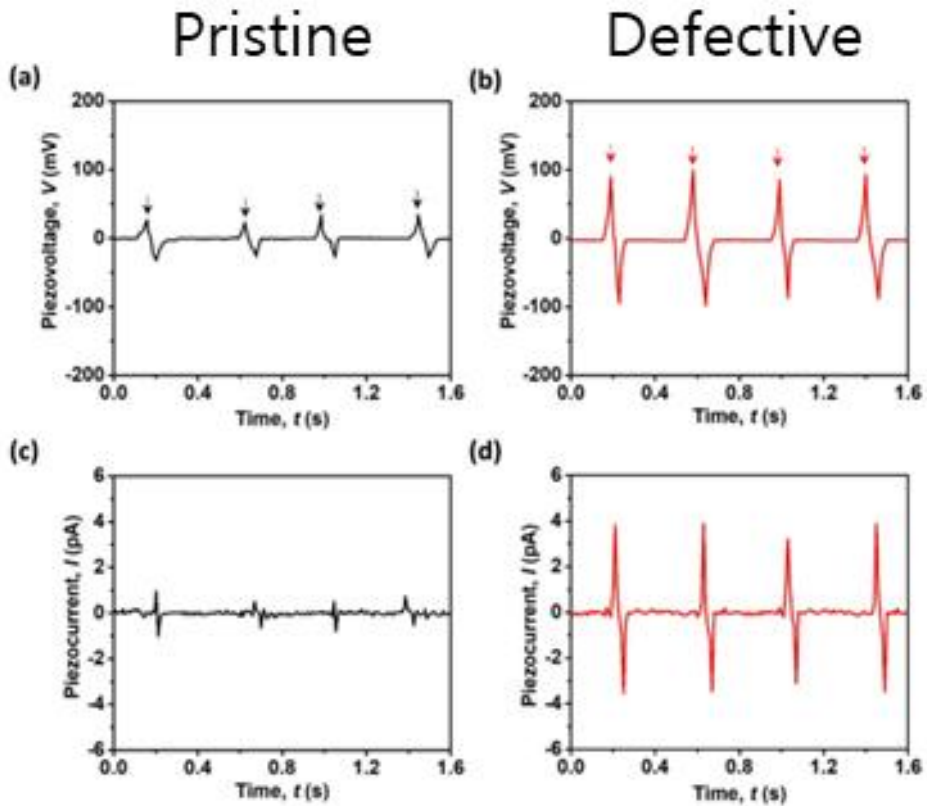


그림 1-15. 결함을 통한 WS_2 의 압전효과 향상[12]

제2장 이론적 고찰

제1절 반도체

반도체는 상온에서 도체와 부도체의 성질이 중간인 물질이다. 특징은 열등의 외부 조건을 통해 내부 전도성의 변화를 주어 전도성을 변화시킬 수 있다. 도체란 알루미늄, 은과 같은 물질들로 전기나 열에 대한 저항성이 낮으므로 내부에 전도도(10^4 - 10^8)가 매우 높다. 반대로 부도체는 나무 유리 등과 같은 물질들은 저항성이 높아 전달할 수 있는 양이 낮으므로 전자 전도도(10^{-18} - 10^{-8})가 매우 낮다. 도체와 부도체 사이의 전자 전도도를 가진 반도체는 온도 등 외부 변화 때문에 전도도의 제어가 가능하고 이를 이용하여서 우리는 소자에 응용하고 활용하는 것이 가능하다. 또한, 반도체의 가장 큰 특징은 밴드갭 에너지인데 밴드갭 에너지는 전도대와 가전자대 사이를 에너지 사이를 이야기한다. 밴드갭 에너지의 생성원리는 원자가 가까워짐에 따라 전자가 파울리 배타원리로 인해서 두 개의 준위(전도대 가전자대)로 분리되고 분리된 틈을 우리는 밴드갭 에너지라고 부른다. 그림 2-1은 도체, 부도체, 반도체의 밴드갭 구조를 나타내었다. 위의 전자 이동도의 개념과 비교해서 설명하면 도체는 전도대와 가전자대의 사이에 틈이 존재하지 않기 때문에 많은 자유전자를 가지고 있어 전도도가 높다. 반대로 부도체는 사이의 간격이 너무 멀어 전자가 이동이 원활하지 않아서 전도대의 전자의 이동이 어려워 저항이 크다. 반도체의 틈은 일반적으로 1-6 eV의 좁은 틈이 존재하기 때문에 약간의 외부 에너지(전압 온도 빛)를 가하게 되면 전류를 흐르게 하거나 흐르지 않게 하는 것이 가능하다.

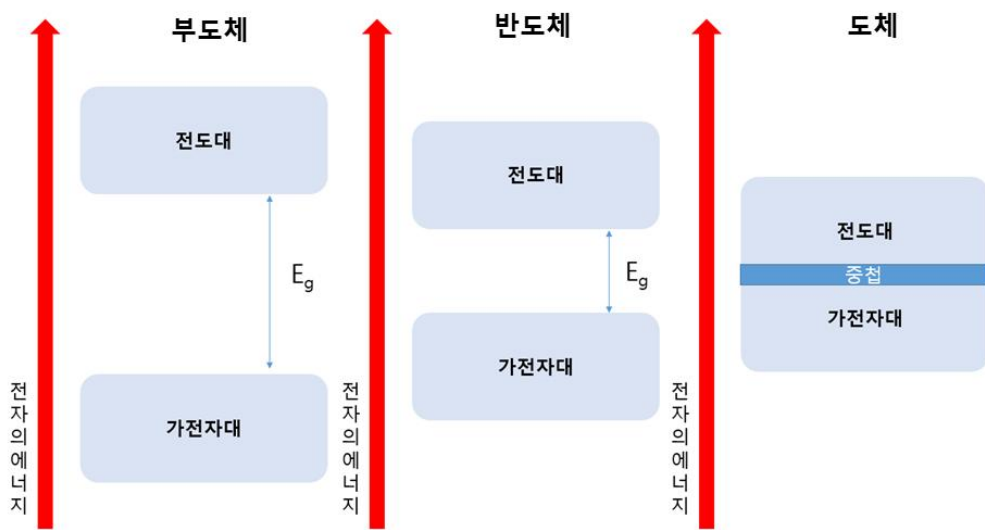


그림 2-1. 부도체, 반도체, 도체의 밴드갭 구조

제2절 반도체 소자

1. 포토다이오드

포토다이오드란 빛의 에너지를 전기 신호로 변환하는 소자이며, 빛의 에너지에 의해 생긴 전자들의 여기와 발생된 전류의 효율 및 출력을 위한 회로 간의 상호작용이 필요하고, 제작 시 크기는 소형으로 제작되어야 하며, 높은 응답속도와 noise는 적어야 하며, 낮은 에너지에서도 응답의 필요로 민감도가 높아야 하며, 높은 on/off 비율로 동작에서의 신뢰성을 가져야 한다. 포토다이오드의 구조는 PN 접합으로 이루어진 구조가 일반적이며, 전압이 역방향으로 가해져 역바이어스에서 작동한다. 아래의 그림 2-2는 PN 접합 다이오드의 구조의 그림이다. 외부의 빛이 포토다이오드에 조사되면 포토다이오드의 내부에 전자와 정공이 생성되는데, n과 p에서는 전기장이 거의 존재하지 않아 생성되어도 빠르게 원 상태로 되는데 공핍층에서 생성된 전자와 정공은 전기장의 존재로 인하여 바로 사라지지 않고, 반대되는 전극의 방향으로 움직여 내부에 광전류를 발생시킨다. 포토다이오드는 공핍층에 따라 특성에 영향이 생기는데, 공핍층이 두꺼우면 조사된 빛에 의해 전자와 정공이 많이 생산되어 높은 양자효율을 가지게 된다. 반대로 공핍층이 얇으면 낮은 효율을 갖지만, 응답 시간이 짧아진다. 그로 인하여 PN 접합은 공핍층을 양자효율과 응답 시간을 잘 조율해야 한다.

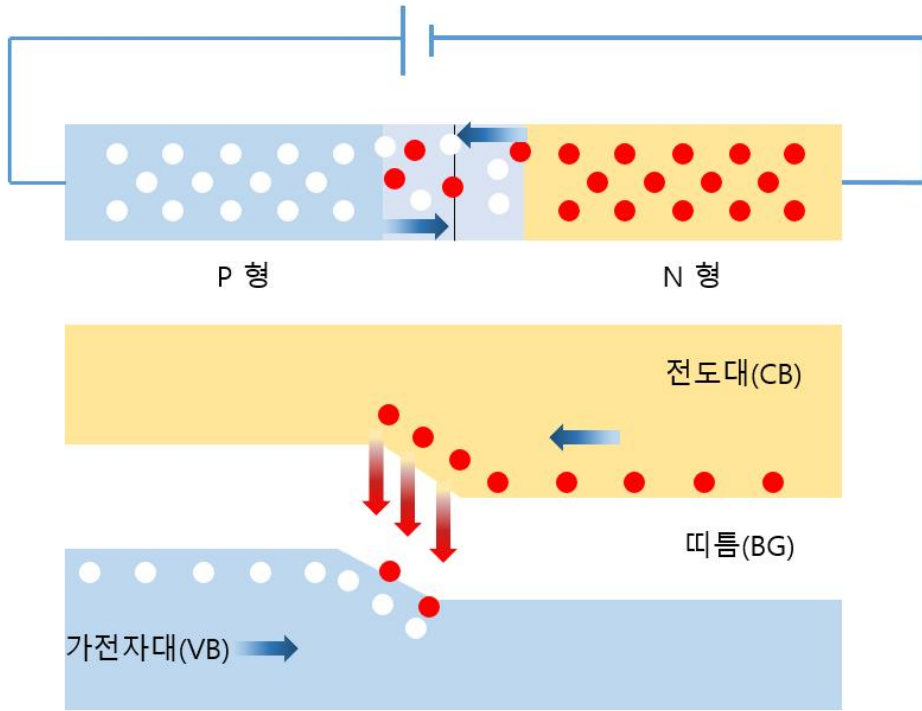


그림 2-2. PN 접합 다이오드 구조

포토다이오드의 구조에는 PN 접합, PIN(Positive Intrinsic Negative), APD(Avalanche Photo Diode) 등이 있는데 주로 PIN과 APD 구조가 가장 많이 사용된다. PIN 구조는 PN 구조의 중간에 진성 반도체층을 넣어 공핍층의 두께를 조절하는 게 가능하며, 공핍층의 두께에 따라 주파수의 응답과 양자효율을 변화시킬 수 있다. 아래의 그림 2-3은 PIN 다이오드 구조이다. 그림 2-3에서 진성 반도체층은 완전한 공핍층이 되며 구조상 공핍층이 더 두꺼워져 내부에 많은 전자와 정공이 생성되고 그로 인하여 높은 양자효율을 갖는다. 그러나 두꺼운 공핍층으로 인하여 반응 속도는 감소한다.

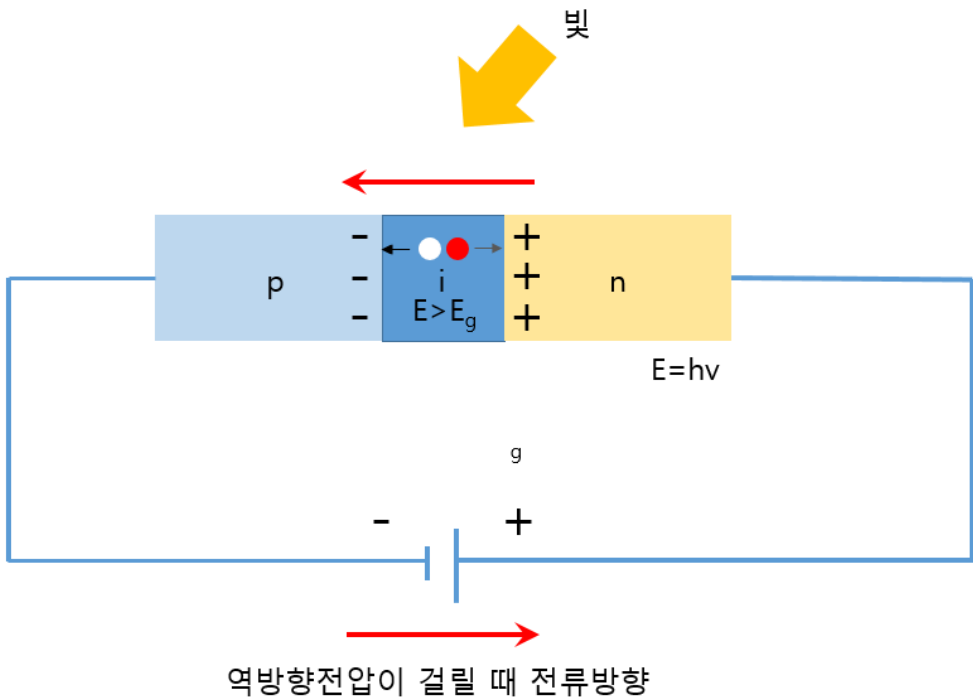


그림 2-3. PIN 포토다이오드 구조

그림 2-4는 APD의 구조이다. PIN 다이오드 구조에서 P 영역을 N과 I 사이에 추가한 형태가 APD 구조이다. 큰 역바이어스(30V 이상)를 통해 공핍영역에 강한 전기장 형성으로 인하여 높은 에너지를 갖게 되며, 그로 인해 높은 에너지를 갖게 된 전자들이 P 영역에서 격자를 이룬 아톰들과 부딪혀 새로운 전자와 정공의 쌍이 생성된다. 그로 인해 생성된 전자와 정공은 똑같이 전기장에 의해 격자를 이룬 원자들과 부딪혀 새로운 전자와 정공 쌍을 생성한다. 이러한 현상으로 인하여 전자와 정공 쌍이 늘어나게 되면 작은 에너지의 빛에도 증폭되어 큰 전기 신호를 얻을 수 있어 감도가 크게 상승한다. APD는 PIN 구조에 비해 10배 이상 높은 감도를 갖기 때문에 미세한 신호를 검출하는 데 좋고, PIN 구조보다 공핍층이 두꺼워져 빠른 속도 장점이 있지만, 온도가 높아짐에 따라 Gain이 감소하며 여러 증폭 과정으로 인해서 Noise가 커진다는 단점을 갖는다.

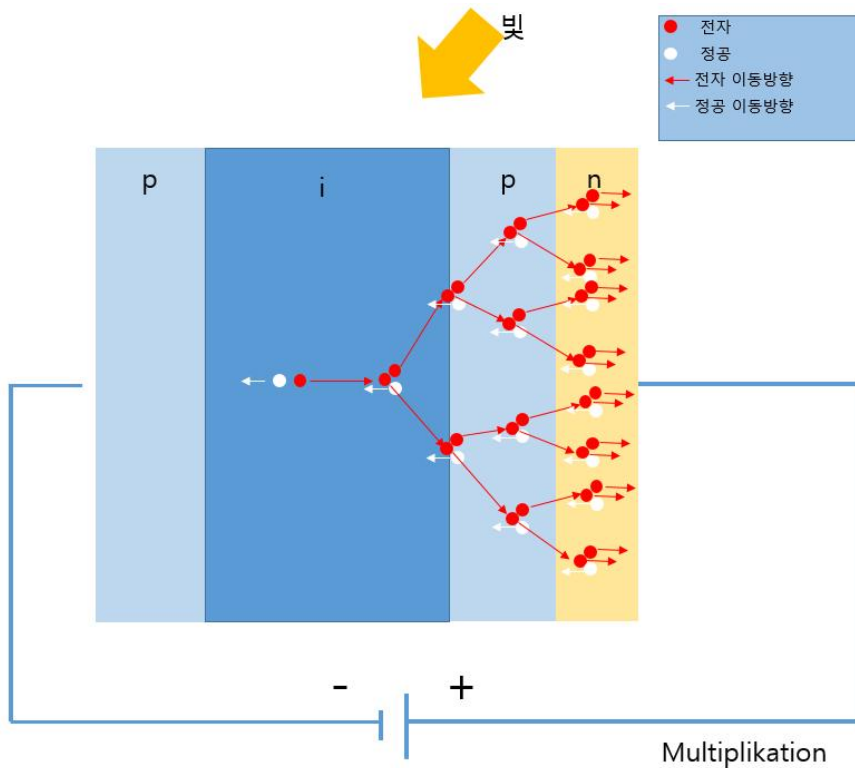


그림 2-4. APD 포토다이오드 구조

2. BJT (Bipolar Junction Transistor)

BJT (Bipolar Junction Transistor)는 2개의 PN 접합으로 이루어져 pnp형과 npn형의 트랜지스터이다. 전극은 이미터, 베이스, 컬렉터라고 하며, 트랜지스터에 전압이 가해지면 한 PN 접합은 순방향 다른 PN 접합은 역방향으로 바이어스가 된다. 순방향 바이어스된 PN 접합을 통해서 전류가 흐르며 이때 전자는 n형의 영역에서 베이스 영역으로 이동하고 반대로 정공은 베이스 영역에서 n형의 영역으로 이동한다. 이 접합을 이미터-베이스 접합이라고 한다. 이때 이미터는 n형의 영역이다. 베이스로 이동하는 전자는 역방향 바이어스된 PN 접합으로 확산한다. 전자가 PN 접합의 결핍 층으로 이동하면 컬렉터가 있는 다른 n형의 영역으로 이동해 이 전극의 제일 낮은 에너지대로 간다. 베이스 내의 정공이 베이스를 떠나 순방향 바이어스된 이미터-베이스 접합을 통해 이미터로 이동하고, 이미터로부터 이동한 전자와 재결합함에 따라 베이스 내의 정공의 집중도는 떨어지게 된다. 그 결과로 PN 접합의 순방향 전압이 걸려 전류가 정지될 수 있다. 만일 베이스 영역이 회로 내의 적절하게 접속되어 이미터-베이스 접합이 순방향 바이어스된 상태를 유지하면 전자는 베이스의 영역에서 흘러나와 정공의 집중을 유지하며 그에 따라 전류는 컬렉터에서 이미터로 계속 이동하게 된다.

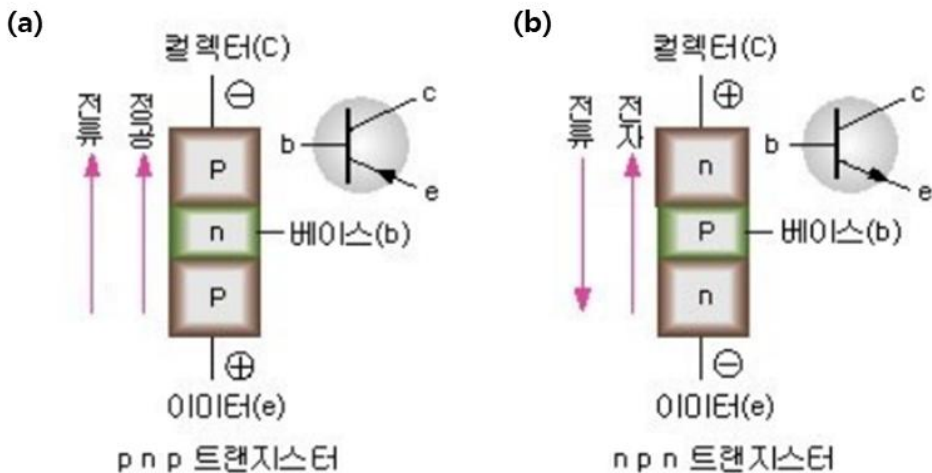


그림 2-5. BJT 구조 (a) pnp트랜지스터 (b) npn트랜지스터

3. FET (Field-Effect Transistor)

FET(field effect transistor)는 전자와 정공을 모두 사용하는 BJT(Bipolar Junction Transistor)와 다르게 하나만 사용하여 전류를 만드는 단극성 소자이다. 내부 구조에 소스와 드레인 사이에 게이트에 전압을 주어 채널의 전자나 정공을 조절해 채널을 형성하는 트랜지스터이다. 구조에 따라 JFET(Junction gate Field Effect Transistor)와 MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)로 나뉜다. 두 방식의 원리는 같지만, JFET는 전류로 MOSFET은 전압으로 소스와 드레인 사이의 전류를 조절한다. 그림 2-6는 N-Channel JFET의 구조이다. 드레인에서 소스로 전압을 걸면 전류는 Channel 내부의 드레인에서 소스로 전류가 흐르며, 그 전류는 N-channel 물질의 저항에 따라 변하게 된다. 게이트 부분은 채널의 영역에 비하여 도핑의 농도가 높은 p 형으로 이루어져 있는데, 게이트에 음의 전압을 인가해 주면 역방향 바이어스가 걸리고 P 쪽에 공핍층이 증가한다. 증가한 공핍층은 채널의 폭을 감소시켜 전류의 흐름을 막기 때문에 흐르는 전류가 감소한다.

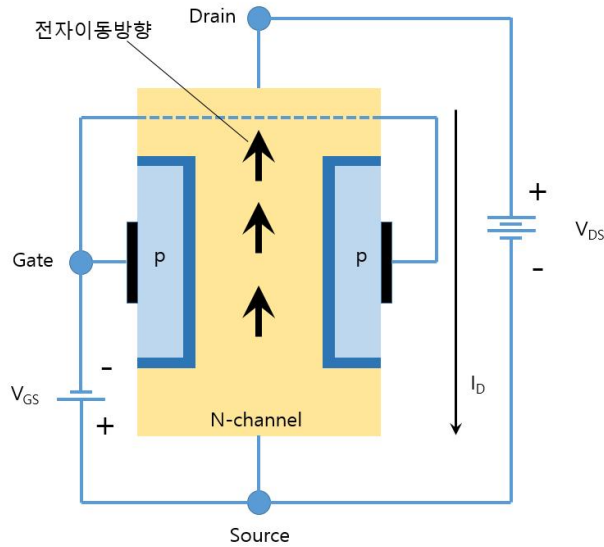


그림 2-6. JFET 구조

그림 2-7은 금속 산화막 반도체 트랜지스터 MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)의 구조이다. JFET과 같게 소스 드레인 게이트로 이루어져 있으며, MOSFET의 Gate 부분의 전압에 의해 드레인과 전류 사이에 걸리는 전류를 제어한다. Oxide 층은 Metal과 Channel 사이를 절연체 역할을 한다. 디지털 회로에 많이 이용되는데 Oxide 층의 절연이 전력의 손실 줄여 적은 구동 전력을 갖기 때문이다. MOSFET은 제작 방법에 따라서 증가형과 공핍형으로 나뉜다.

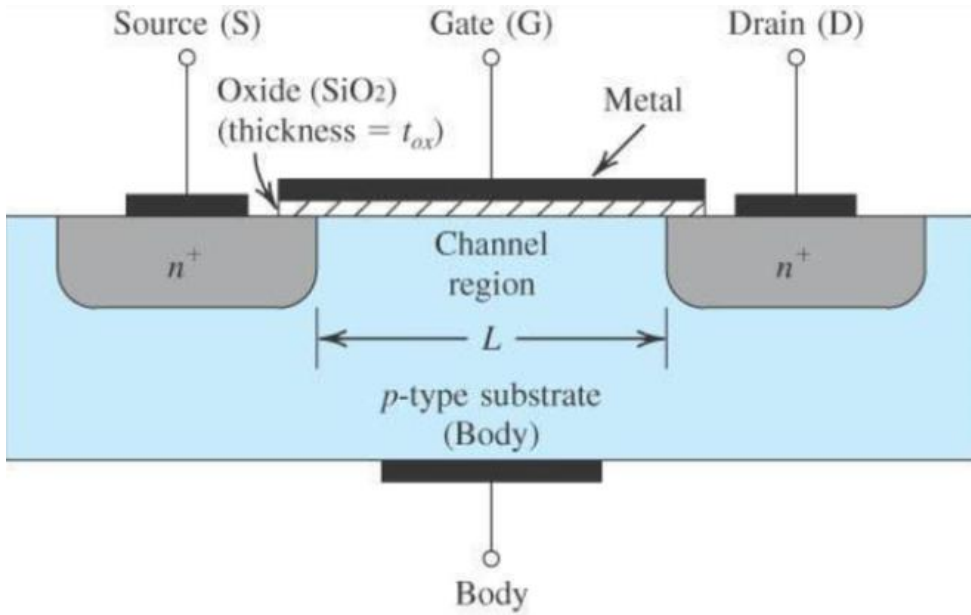


그림 2-7. n형 MOSFET 구조

우선 그림 2-8과 같이 증가형 MOSFET은 소스, 드레인의 도핑 형태에 따라서 N, P채널로 구분할 수 있는데 N형으로 설명하면 P형 기판상에 높은 농도로 도핑하여 n^+ 로 도핑하게 되면 소스와 드레인 사이가 채널 영역이 된다. 게이트 전극에 양의 전압을 가하게 되면 채널 영역에서 전자가 모이게 되면서 반전층이 생성되면서 채널이 형성된다. 채널을 형성하기 위해서 가해지는 최소한의 전압을 문턱 전압이라고 하고 문턱 전압(Threshold Voltage)은 $V_{th} > 0$ 인데 p형은 이와 반대이다.

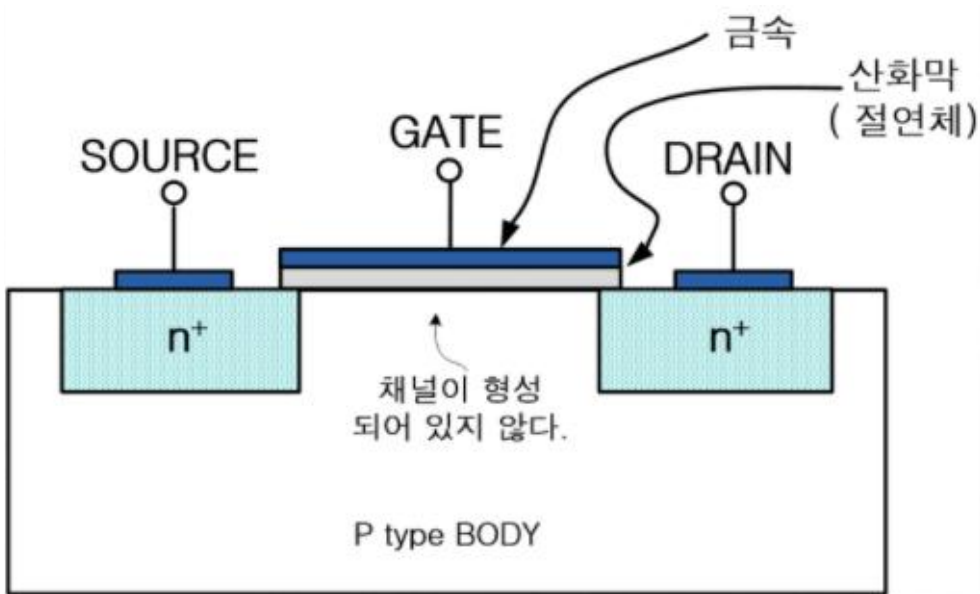


그림 2-8. 증가형 MOSFET 구조

그림 2-9와 같이 결핍형 MOSFET는 증가형 MOSFET와 구조는 같지만, 증가형 MOSFET와 다르게 채널이 미리 형성되어 있다. 공핍형 MOSFET는 게이트에 음의 전압이 걸리면, 채널 영역의 전자가 기판 아래로 이동하여 결핍 영역을 형성하여 채널 내부의 전자가 감소하여 전류가 감소한다. 만약 게이트 부분에 양의 전압을 가해주면 증가형이 된다.

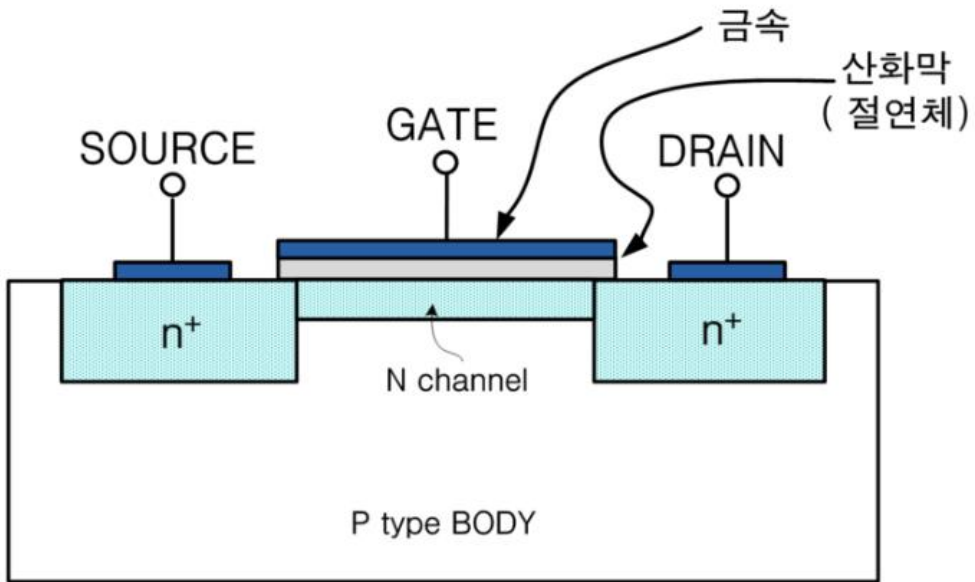


그림 2-9. 결핍형 MOSFET 구조

4. TFT (Thin Film Transistor)

TFT는 FET 기반의 소자로 소스 드레인 게이트로 이루어져 있다. 여기서 얇은 반도체 박막을 channel로 사용한다는 점만 차이가 있다 따라서 TFT를 박막 트랜지스터라고 부른다. 그림 2-10과 같이 TFT는 구조는 4개이며, 전극들의 위치에 따라 나뉜다. 그림 2-10 (a)는 Inverted staggered 구조로 Inverted coplanar 형 구조보다 이동도가 높은 장점이 있으며, 그림 2-10 (b)는 Inverted coplanar 형으로 정밀하게 전극이 형성되는 장점이 존재한다. 그림 2-10 (c)는 Staggered 형으로 반도체 층 위에 절연체를 플라즈마 공정을 통해 제작하여 채널이 있는 활성층 계면에 결함이 발생하는 단점을 갖는다. (d)는 Coplanar 형으로 전극 3개가 한 평면에 존재하며, 평상시에는 소스와 드레인 사이에 전류가 흐르지 않고 게이트에 양의 전압이 가해지면 축전기와 같은 효과가 유전체를 중심으로 발생하여 반도체에 유전 분극이 발생하여 반전 층이 절연층 반대쪽에서 형성된다. 드레인에 전압이 생기면 소스에서 드레인으로 전자가 이동하는 것이 가능하여 이에 따라 역방향의 바이어스로 전류가 흐른다.

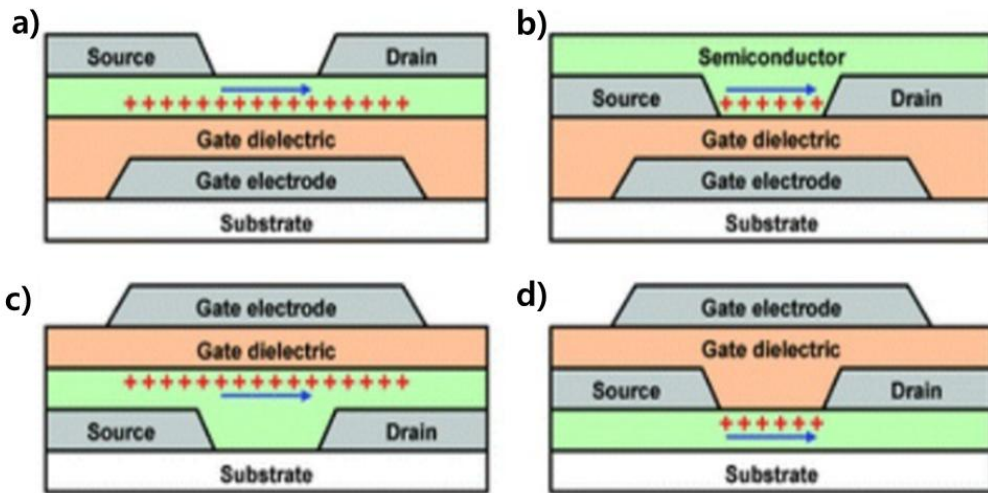


그림 2-10. 소스 드레인에 따른 TFT 구조
 (a) Inverted staggered (b) Inverted coplanar
 (c) Staggered (d) Coplanar

제3절 2차원 나노소재

1. 그래핀

신소재 그래핀의 발견은 흑연에서 테이프로 박리하여 그래핀의 존재를 확인했다. 그래핀의 구조는 원자 단위의 구조로 매우 얇은 두께를 가지며 육각형 모양의 평면 배열구조로 층을 형성한다. 이러한 구조로 인하여 매우 얇은 0.2nm의 두께를 가지지만, 강도는 다이아몬드와 같고 물리적, 화학적으로 안정적이다. 2D 구조로 매우 유연한 특성으로 다양한 연구 분야에 응용할 수 있다. 또한, 그래핀은 뛰어난 물리적 전기적 특성을 가지며, 그래핀은 전도성이 높고 투명하여 투명전극 등 다양한 소자로 응용되고 있다. 투명전극으로 주로 쓰이는 희소 금속인 ITO를 대체하는 신소재로써 활용될 수 있다. 그리고 열 전도성도 좋고 강도가 높아 방열 소재와 같은 고강도 복합소재로 활용되고 있다. 그래핀을 FET 등에 응용하기 위한 반도체 대체 소재로 활용은 그래핀의 에너지 밴드갭 구조가 도체와 같아 반도체 소자로서 활용하기 어렵다. 그러한 그래핀을 반도체 소자로서 개발하기 위해 구조를 변화하거나 산화시키는 등 다양한 연구가 이루어지고 있다.

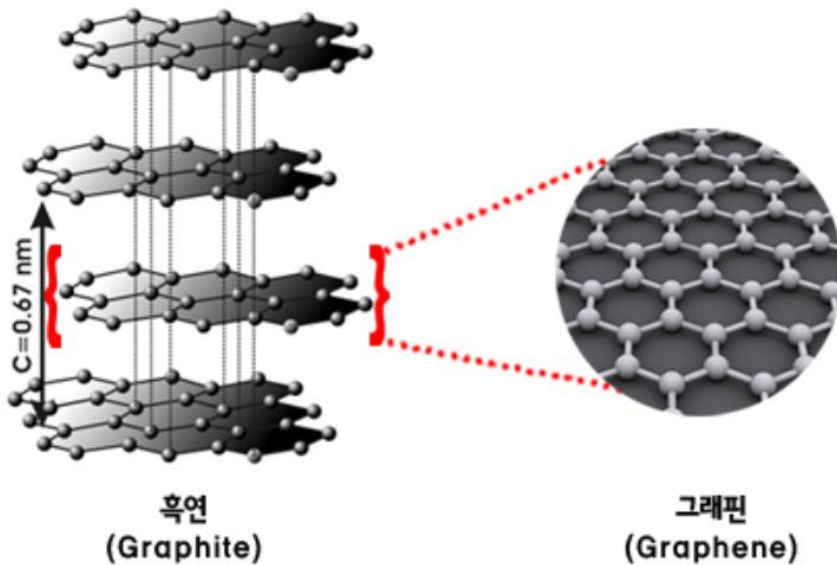


그림 2-11. 흑연과 그래핀의 구조

2. TMDs (Transition Metal Dichalcogenide)

그래핀의 밴드갭은 거의 도체와 가까워 반도체 소자로 응용이 어렵기 때문에 전기적, 기계적으로 우수한 특성을 가지며 반도체 특성을 가진 TMD(transition metal dichalcogenide)가 그래핀을 대체할 물질로 많은 연구가 진행 중이다. TMD는 MX_2 의 형태를 가진 2차원 반도체를 말한다. M은 전이 금속(W, Mo 등)이고 X는 할로겐 원소(S, Se 등)의 화합물이다. TMD도 그래핀과 마찬가지로 원자적으로 매우 얇은 2D 구조를 가지며, 적층 형태 구조인 3차원은 연구가 진행되었지만, bulk TMD는 indirect 밴드갭 구조기 때문에 특성이 좋지 않았다. 기계적으로 박리하거나 합성하는 방법을 통해 단층이나 이중 층 등 얇을 층으로 분리하여 우수한 광특성과 전기적인 특성의 TMD 물질을 얻어내고 있다. 다음 표 2는 2차원 물질의 밴드갭 특성을 보여준다. 2D 구조의 물질의 밴드갭은 두께가 적층됨에 따라 밴드갭 에너지가 변하는 특이한 특성을 가지고 있다. 단일 층에서는 직접 천이 밴드갭 구조를 갖지만, 다층에서는 간접 천이 밴드갭 구조이다. 단일 층으로 소자를 제작할 때 매우 유연하고 물리적으로 강한 소자의 제작이 가능하다. 또한, 광소자 응용 시에는 다층보다는 단일 층에서 양자효율이 높아 단일 층으로 제작하는 것이 바람직하다. 층에 따른 밴드갭 에너지의 변화 및 성장한 박막의 두께는 Raman과 PL의 측정을 통해서 알 수 있다. 층 내부는 강한 공유결합으로 이루어져 있고 외부는 약한 반 데르 발스(van der Waals) 힘으로 층간의 결합을 이루고 있어 물리적, 화학적 방법을 통해서 분리하는 것이 가능하다. TMD는 2D 구조로 인한 dangling bond가 존재하지 않고 전자 이동도가 높으며, 스위칭 소자로써 좋은 밴드갭 에너지를 가지고 있으며, 높은 광 반응성, On/off ratio, 전자 이동도 등으로 인하여 주목받고 있다.

표 2-1. 2차원 물질의 밴드갭 특성

bandgap (eV)		Mo	W	Ti	Zr	Hf	V	Pd	Pt
S	monolayer	1.8~ 2.1	1.8~2.1	~0.65	~1.2	~1.3	~1.1	~1.2	~1.9
	Bulk	1.0~ 1.3	1.3~1.4	~0.3	~1.6	~1.6	metal	~1.1	~1.8
Se	monolayer	1.4~ 1.7	1.5~1.7	~0.51	~0.7	~0.7	metal	~1.1	~1.5
	Bulk	1.1~ 1.4	1.2~1.5	metal	~0.8	~0.6	metal	~1.3	~1.4
Te	monolayer	1.1~ 1.3	~1.03	~0.1	~0.4	~0.3	metal	~0.3	~0.8
	Bulk	1.0~ 1.2	metal	metal	metal	metal	metal	~0.2	~0.8

3. MoS₂ (Molybdenum disulfide)

TMD의 대표적인 물질 중 하나인 MoS₂는 전이 금속(Mo)과 칼코젠 원소(S)가 Mo 원자 양쪽에 S 원자 2개가 결합한 물질이다. 구조적으로 6.5 Å 두께의 단일 층과 단층일 때 3.18 Å의 격자 상수를 갖고 있어 매우 얇다. MoS₂는 층간의 결합이 반데르 발스의 힘으로 결합이 되어있어 층간의 결합이 약해 물리적, 화학적으로 분리할 수 있다. 반면에 가운데의 전이 금속 원자는 아래위로 존재하는 칼코젠 원소와 강한 공유결합을 이루고 있어 물리적, 화학적으로 안정적이다. 띠 간격이 0 eV인 그래핀과 다르게 1~3 eV의 띠 간격이 존재하며, 소자의 두께에 따라 띠 구조가 바뀐다. 단일 층일 경우 3 eV의 직접 천이형 반도체가 되고 3차원의 형태일 경우 1 eV의 간접 천이형 반도체이다.

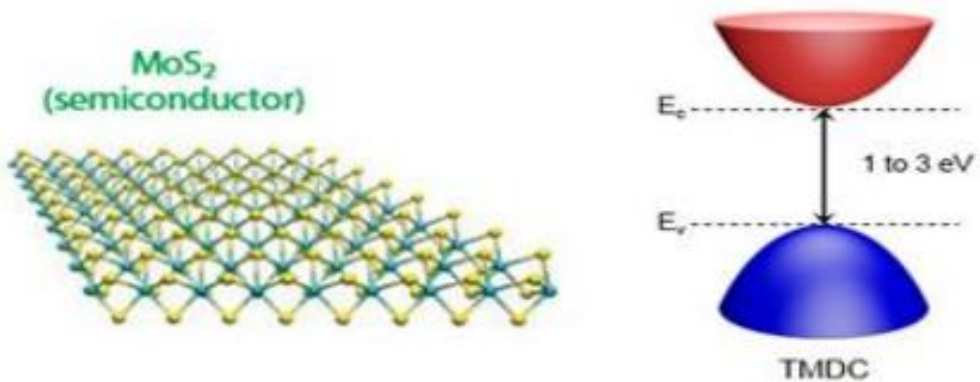


그림 2-12. MoS₂ 결정구조 및 전자띠구조[13]

4. 흑린

흑린은 인(P) 원자로 이루어진 2차원 소재이며, 주름진 육각 벌집의 구조를 갖는다. x축은 압축 방향 y축은 지그재그 방향으로 y축일 땐 전하 유효질량이 x 축 방향 보다 10배 이상 높고 반대로 열 전도성은 x축 방향이 더 높다. 하지만 대기 중에서 산화 등의 문제로 인해 매우 불안정하다. 띠 간격은 0.3~2eV로 소자의 두께에 따라 바뀌지만, MoS₂와 달리 층이 변해도 항상 직접 천이형 반도체이다.

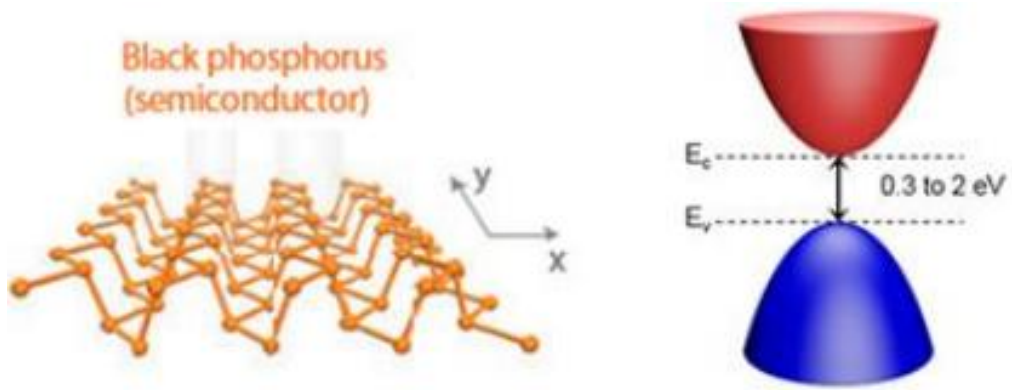


그림 2-13. 흑린 결정구조 및 전자띠구조[13]

5. 육방정계 질화붕소

육방정계 질화붕소는 붕소와 질소의 비율이 1:1로 이루어져 있는 화합물 중 육방정계 결정구조를 가지는 물질이다. 육방정계 질화붕소는 육각의 벌집 모양의 결정구조를 갖고 질소와 붕소의 원자 간의 결합길이가 그래핀의 탄소 원자간 결합길기와 유사한 0.144 nm로 붕소와 질소의 강한 공유결합을 통해 물리적, 화학적 안정성이 높지만, 6 eV의 매우 큰 전자띠를 갖고 있어 부도체의 특성을 보인다.

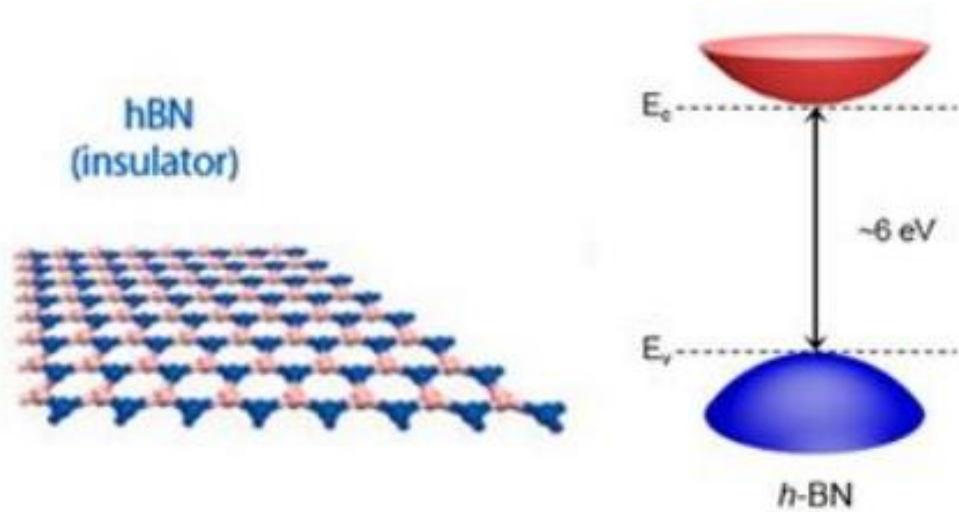


그림 2-14. 육방정계 질화붕소 결정구조 및 전자띠구조[13]

제3장 실험 방법

제1절 CVD 성장

우리가 제작할 압전센서의 구조는 그림 3-1 (a)와 같이 PET 기판 위에 MoS_2 를 전사한 후 MoS_2 의 구조 위에 일정한 간격의 전극 패턴을 증착된 형태이다. 증착될 전극은 PR을 이용하여 리소그래피 공정을 통해 패턴을 다음 Mask와 같이 패턴을 입힌 후 E-Beam 공정을 통해 $\text{Ti}/\text{Au} = 5/50\text{nm}$ 로 증착시킨다. 그림 3-1 (b)는 제작할 센서의 마스크이며 전극 간격이 $30\ \mu\text{m}$ 로 그림과 같이 전극 사이에 MoS_2 가 증착되려면 최소 크기가 $30\ \mu\text{m}$ 이상이 되어야 한다.

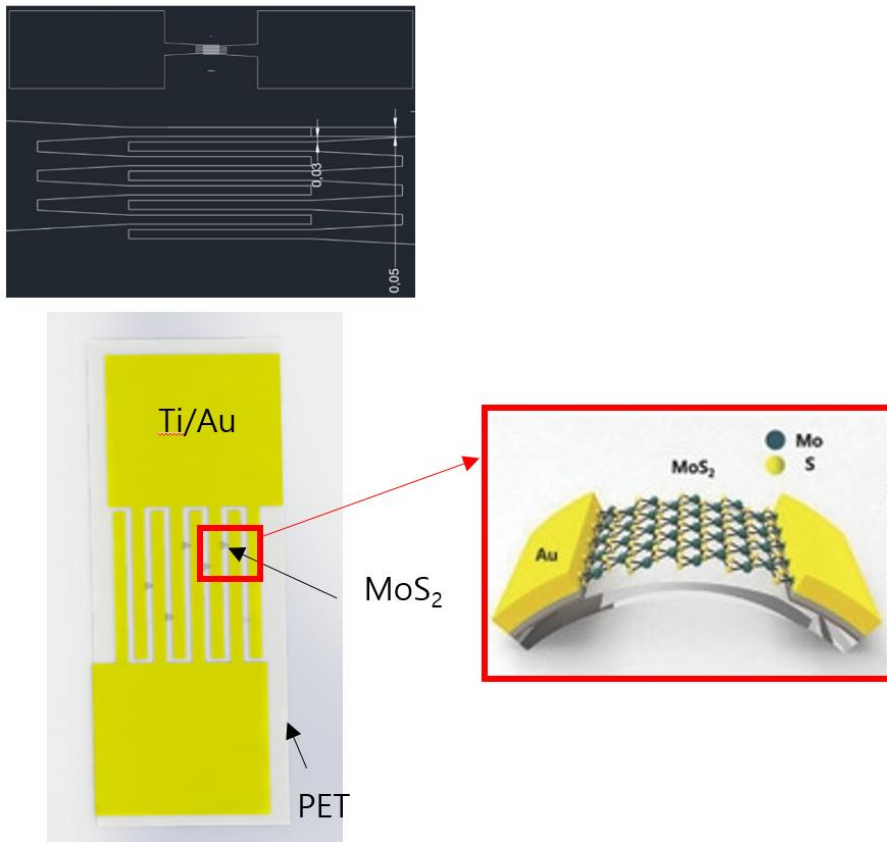


그림 3-1. 센서제작에 이용한 압전센서 모식도 및 마스크패턴

MoS_2 박막은 고품질의 대량 생산 및 재현성이 우수한 CVD 방법을 이용하여 제작됐다. 우선 sapphire 기판을 100°C 로 끓인 아세톤에 넣은 후 5분간 초음파 세척 후 메탄올 5분 담근 후 IPA 용액에 5분간 초음파를 통해 기판을 깨끗하게 세척한다. 세척된 기판을 전구체인 MoO_3 , Sulfur, NaCl을 Sulfur, NaCl, MoO_3 , 기판 순으로 CVD 장치에 넣는다. Flow gas로는 불활성 가스인 Ar gas를 이용하며, 유압은 50 Torr 유량은 100 sccm으로 Ar gas를 흘려보내 주며 성장 온도로는 720°C 로 5분간 성장시킨 후 천천히 온도를 식혀준다. 이를 통해 고품질의 MoS_2 박막을 성장했다.

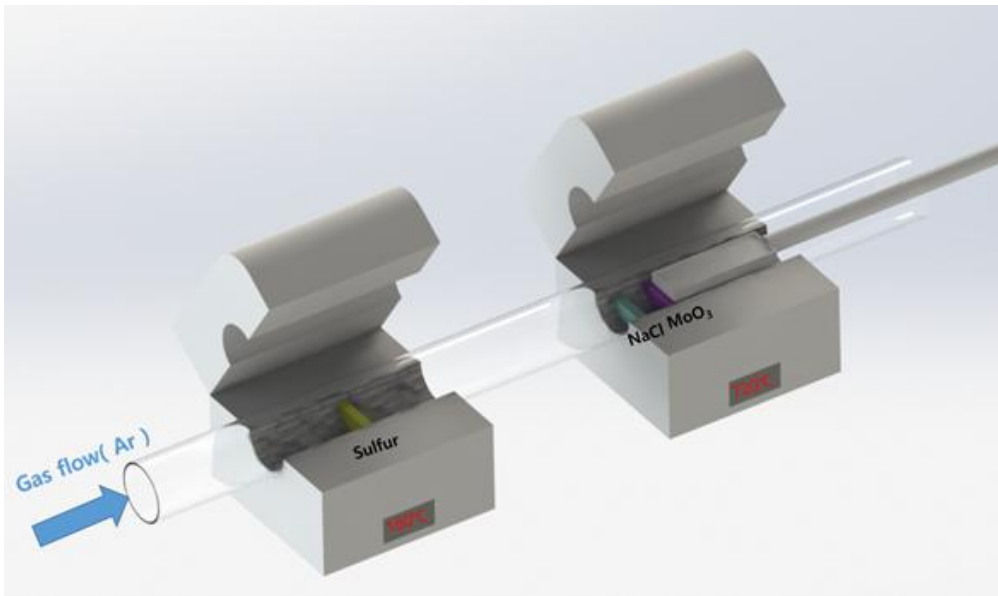


그림 3-2. CVD 시스템 모식도

제2절 MoS₂ 박막 전사

sapphire 기판에 MoS₂ 성장 및 열처리 후 압전센서를 제작하기 위해 유연 기판에 전사하는 공정이다. 먼저 Sapphire 기판의 테두리를 테이프로 감싸 옆면에 PMMA 용액이 도포되는 것을 방지하고 spin coating을 하여 일정한 두께로 얇게 도포된 PMMA 용액이 굳은 후 BOE 용액을 MoS₂가 붙어있는 PMMA와 기판 사이에 침투시켜 기판과 PMMA를 떨어뜨려 PMMA에 붙어있는 BOE 용액을 DI water로 희석을 시킨 후 PET 기판에 옮겨 60℃의 낮은 온도에서 30분 건조과정을 통해 수분을 증발시키며, 수분이 증발하면서 PET 기판과 PMMA에 붙어있는 MoS₂가 기판과 흡착이 되고 아세톤을 80℃의 온도로 끓여준 후 5분간 PMMA를 애칭 시킨다.

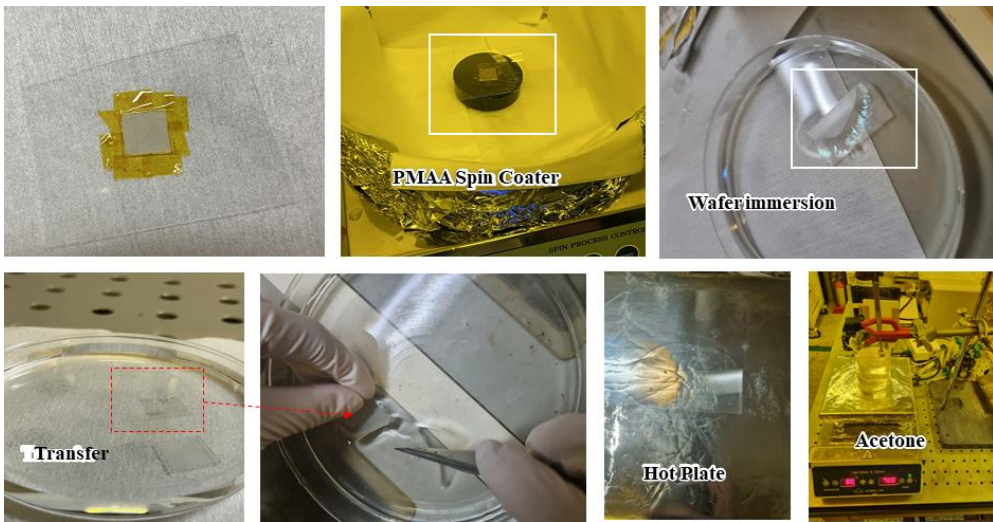


그림 3-3. MoS₂ 전사과정

제3절 압전 센서 제작

그림 3-4 는 압전센서의 제작 과정이다. 먼저 사파이어 위에 성장한 MoS₂ 박막을 PET 기판으로 전사를 한다. 다음 PET 기판에 전사된 MoS₂에 PR을 도포한 후 전극 Mask를 이용해 리소그래피 공정을 이용하여 MoS₂ 위에 전극 패턴을 입힌다. e-beam evaporation을 이용하여 전극 Ti(5nm)/Au(50nm)를 증착하고 아세톤을 이용해 PR을 제거한다.

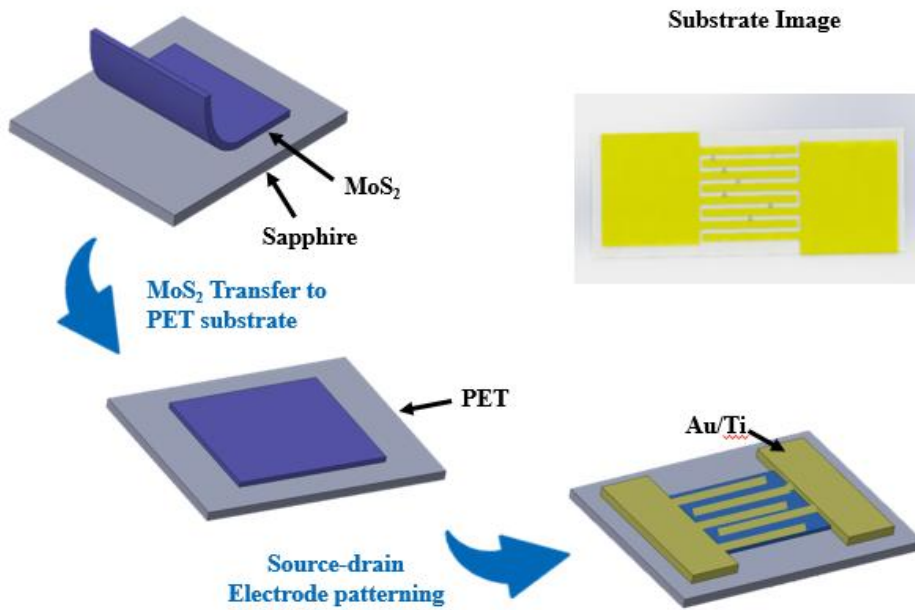


그림 3-4. 압전센서 제작 과정

제4장 실험 및 고찰

제1절 NaCl을 이용한 대면적 MoS₂ 성장

그림 4-1은 문헌에 보고된 NaCl을 이용한 MoS₂의 크기 변화에 대한 광학 이미
지이다. NaCl을 포함하여 MoS₂를 성장시켰을 때 MoS₂ 도메인이 크기가 커진 것을
보이며 온도에 따라 도메인의 크기가 변하는 것을 보인다. 칼코겐 물질인 NaCl을
이용하면 MoS₂가 성장할 때 수직성장을 억제해 주어 수평 성장이 일어나게 된다.
그로 인해 MoS₂의 Domain의 사이즈가 커지게 된다.[14] 본 연구에서 필요한 30 μ
m 이상의 대면적 MoS₂ 박막을 얻기 위해서는 NaCl 하에서 성장이 필요하였고 이
에 NaCl의 양, 온도에 대한 유량 변화 실험을 진행했다.

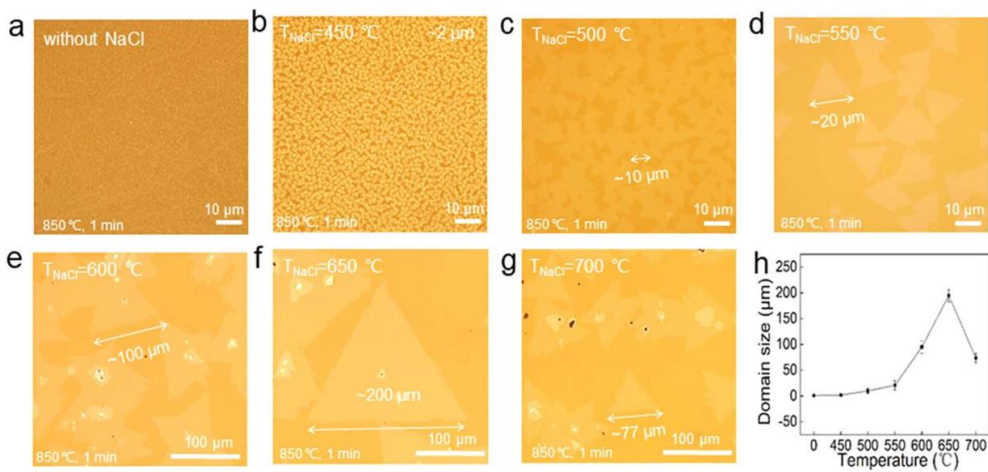


그림 4-1. NaCl을 이용한 MoS₂의 크기 변화[14]

우리의 본 실험에서는 먼저 온도의 변화를 주지 않고 NaCl 양을 조절해 보았다. NaCl 주입 시 박막의 크기가 20-30 μm 로 커지는 것을 확인했다. 다만 NaCl의 양이 너무 많을 때는 그림 4-2와 같이 MoS_2 의 중앙에 파티클들이 생성되는 것을 확인하였고 NaCl의 양이 다시 적어질 때 파티클이 다시 생기는 것을 알 수 있었다. 파티클이 없이 단층으로 성장한 MoS_2 가 우리의 실험에 적합한 형태라고 생각되어 파티클이 성장하지 않은 형태인 NaCl 0.4g일 때의 조건에서 실험을 진행했다.

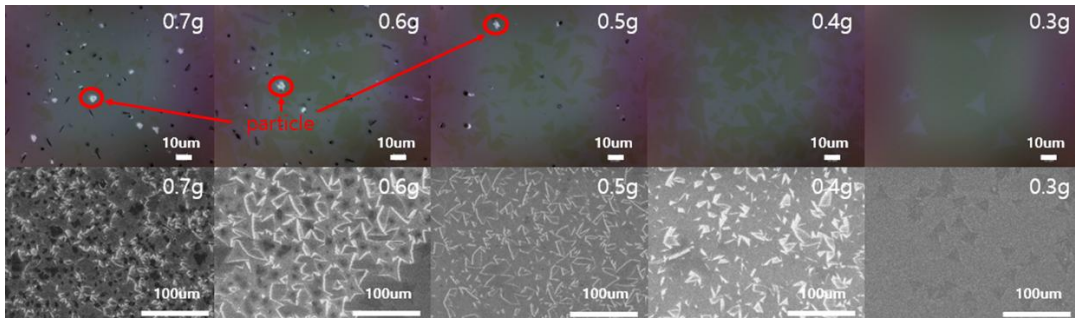


그림 4-2. NaCl양에 따른 MoS_2 의 SEM 이미지

NaCl이 MoS₂ 성장할 때 Na와 Cl의 잔여물이 남는지 확인하기 위해 그림 4-3과 같이 XPS를 통해 분석했다. 이를 위해 Sapphire 기판에 MoS₂를 성장하고 SiO₂ 기판에 MoS₂를 transfer 공정을 통해 MoS₂를 옮겼고, sapphire 기판 즉 NaCl을 이용해 성장한 기판 위에 있을 때는 Na 1s 픽이 존재하였지만, SiO₂ 기판의 MoS₂에는 Na 1s 픽이 없는 것을 보아 transfer 공정 과정 중에 물에 의해 Na가 씻겨 내려가는 것을 확인하며, Cl 2p 픽은 애초에 나오지 않는 것을 나타낸다. 즉 MoS₂ 합성 시 NaCl은 크기에 영향을 주지만 MoS₂의 성분에 영향을 주지 않는 것을 나타내고 있다.

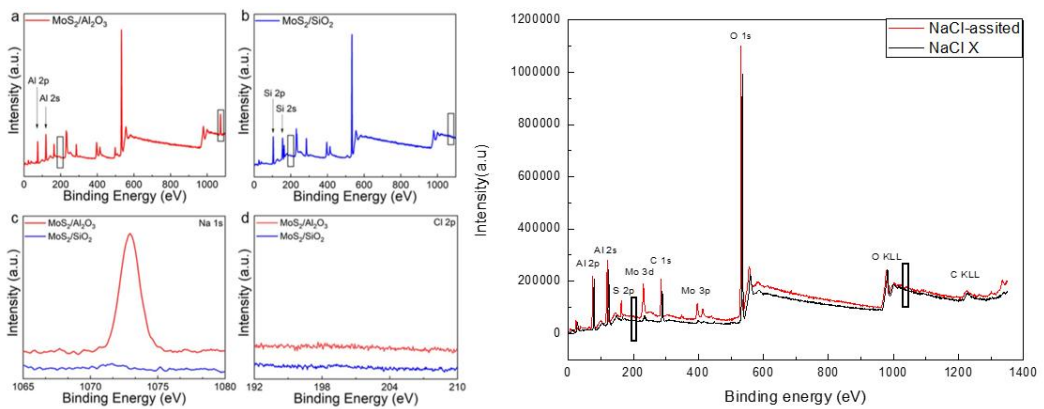


그림 4-3. NaCl을 이용해 성장시킨 MoS₂의 XPS[14]

제2절 성장 온도에 따른 MoS₂ 성장 거동 연구

성장 온도가 높아질수록 원자들이 높은 에너지로 인해 표면 migration이 활발해짐으로 박막 크기가 커질 수 있다. 그림 4-4는 600°C부터 750°C까지 성장 온도를 증가시키면서 실험을 진행한 MoS₂ 박막의 SEM 이미지이다. 600°C부터 700°C에서의 성장 온도가 증가함에 따라 MoS₂ 박막의 크기가 커지는 것을 확인했다. 이것은 온도가 증가함에 따라 반응하기 위한 원자들이 높은 에너지를 가지기 때문에 핵이 생성된 위치에서 활발히 측면 성장이 되기 때문이다. 단, 750°C처럼 너무 높은 온도에서는 원자들이 결합 전에 다시 재 증발 속도가 빨라지기 때문에 더 이상 성장하지 못하고 다시 작아지게 된다. 그러나 700°C에서 성장된 대면적 박막은 모서리 부분이 둥근 edge 면이 울퉁불퉁한 것을 볼 수 있는데 이는 Mo나 S의 결합으로 인한 것으로 판단된다.

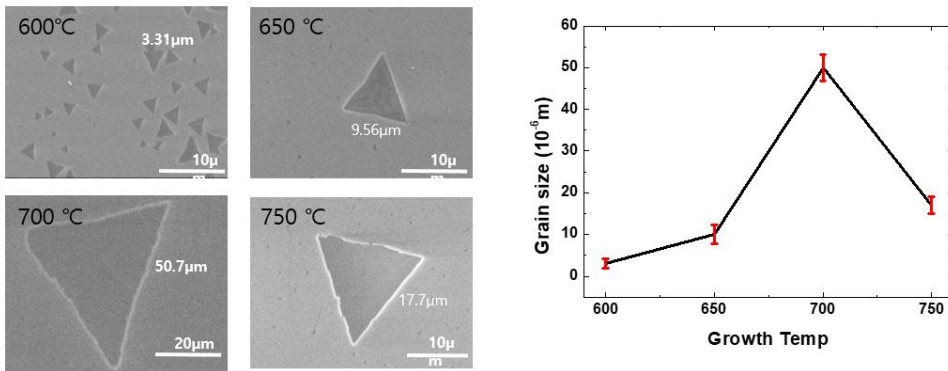


그림 4-4. 온도에 따른 MoS₂ 박막의 성장

제3절 Mo:S 비에 따른 MoS₂ 성장 거동 연구

그림 4-5는 다양한 Mo:S 비율에 따른 MoS₂ 박막의 성장 거동을 보여준다. 보통 박막 성장 시 Mo 또는 S의 부족에 의해 박막의 결정질이 달라지며 성장 거동에 영향을 받는다. Mo:S의 비율을 조절하기 위해 S=0.267g으로 고정하고 MoO₃의 유량을 0.009g에서 0.002g까지 조절했다. 그림 4-5에서 보듯이 MoO₃의 유량이 감소함에 따라 MoS₂ 박막은 파티클-별 모양-삼각형-육각형-삼각형-파티클 구조로 변화됐다.

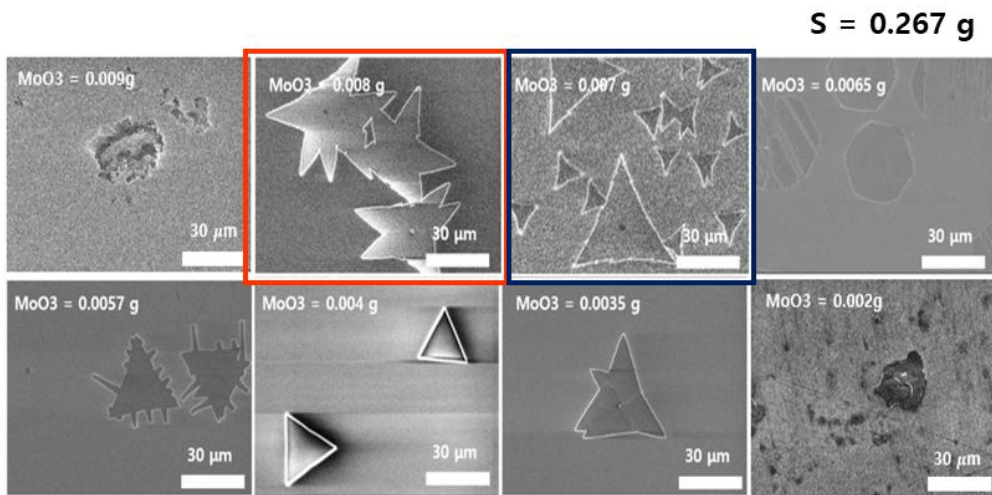


그림 4-5. MoO₃ 양 조절에 따른 MoS₂ 성장

이러한 이유를 분석하기 위해 그림 4-6과 같이 Mo:S의 조성비에 따른 구조 변화를 조사했다.[15] 육각형 형태는 Mo:S 비가 1:2로 가장 안정적인 형태의 MoS₂ 박막의 형태이며, Mo가 많아지거나 S가 많아질 때 삼각형 형태로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 우리의 실험 결과에서 MoO₃의 유량 변화에 따라 삼각형-육각형-삼각형으로 변화한 이유가 각각 Mo-rich, S-rich 분위기에서 Mo-zigzag 또는 S-zigzag로 성장되어 적절한 유량 비에서 Mo와 S 육각형으로 성장할 수 있음을 보여준다. 우리의 성장 형태도 그러했고 육각형 형태의 MoS₂를 계속 성장시켜 실험을 진행하려고 했으나 육각형 형태의 MoS₂는 상당히 정확한 Mo:S 비에서 성장되기 때문에 재현성이 많이 떨어져 우리는 다른 형태의 MoS₂를 이용하여 실험을 진행해야 했다. 주로 성장하는 형태는 별 모양과 삼각형 형태였다.

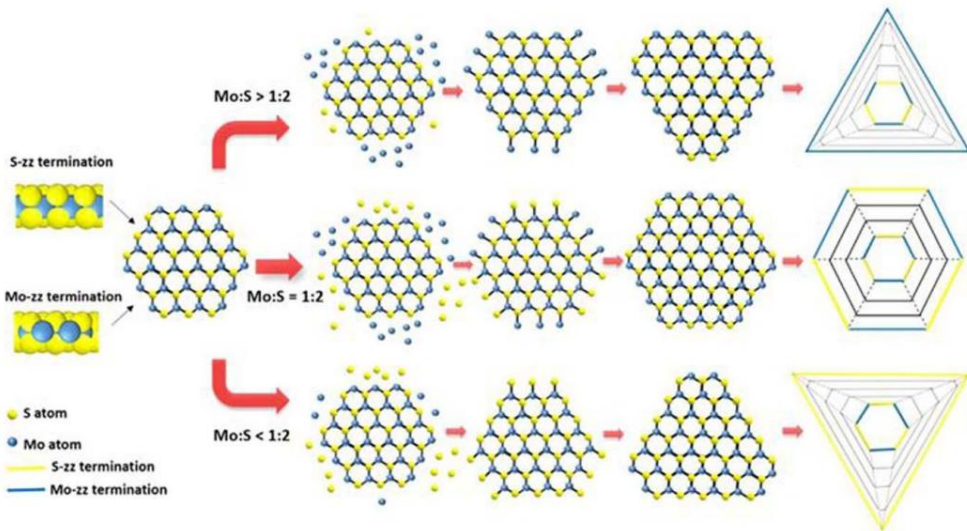


그림 4-6. Mo:S 비에 따른 MoS₂ 박막 성장이론[15]

별 모양 형태는 핵 부근에 twin boundary로 인한 결함이 생긴다고 보고 되어있다.[16] 이에 우리는 결함이 없는 상태의 고품질 MoS₂ 박막에서 실험을 진행하고자 삼각형 형태의 MoS₂를 성장시키기 위해 MoO₃=0.007g과 S=0.267g으로 MoS₂를 성장시켰다.

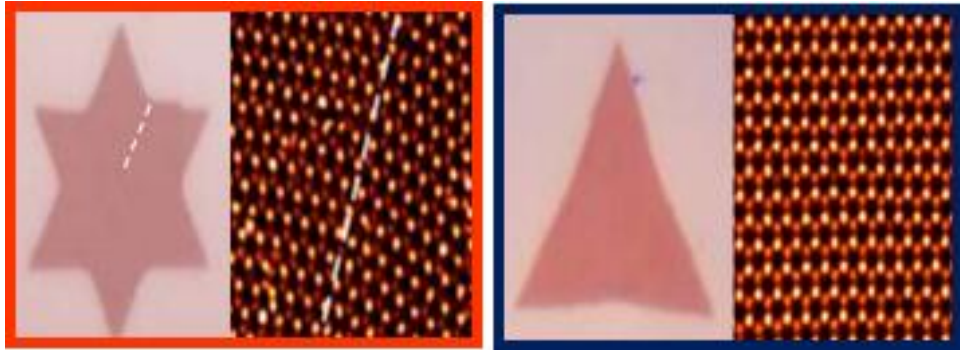


그림 4-7. 별모양과 삼각형 형태 MoS₂의 SEM 이미지[16]

성장된 MoS₂의 광학, SEM 이미지이다. 성장된 MoS₂ 박막은 삼각형 Flake이며 크기는 47μm 이상으로 앞서 보여준 압전 센서를 구현하기에 충분하다고 판단된다.

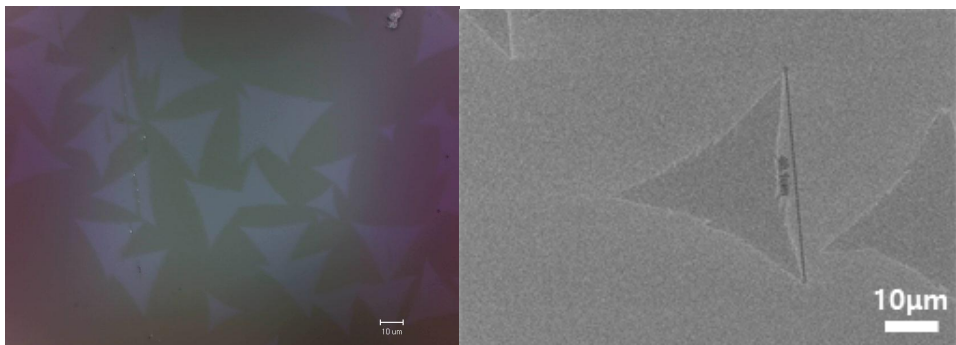


그림 4-8. 성장된 MoS₂ 광학 및 SEM 이미지

그림 4-9의 Raman 스펙트럼을 보면 E_{2g}^1 peak 385.3 cm^{-1} 와 A_{1g} peak 404.5 cm^{-1} 로 피크 사이의 간격이 19.2 cm^{-1} 로 확인됐다. 이는 단결정의 MoS_2 성장했음을 간접적으로 보여준다. 또한, 박막의 두께가 단층임을 나타낸다. PL 스펙트럼은 성장한 박막이 679.7 nm 의 중심 피크를 갖는 것을 보여준다. 이 역시 단결정, 단층의 MoS_2 박막이 성장하였음을 보여주는 결과이다.

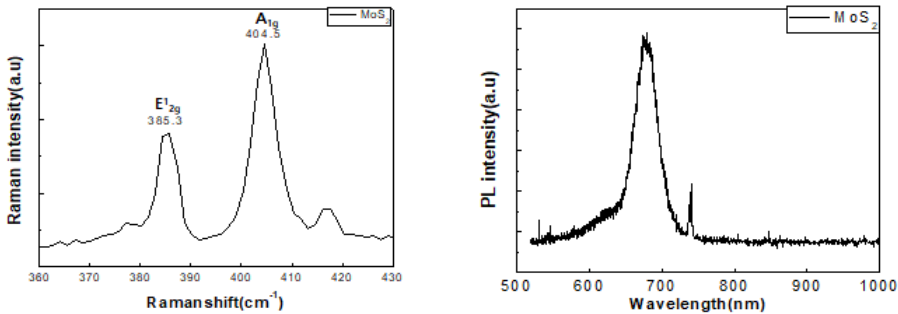


그림 4-9. 성장된 MoS_2 의 Raman 및 PL 그래프

그림 4-10은 성장한 MoS_2 의 TEM 이미지 및 회절 패턴을 보여준다. 그림 4-10 (a)는 성장된 MoS_2 의 회절 패턴을 보면 육각형 형태의 회절 패턴은 볼 수 있는데 이는 MoS_2 박막이 단결정임을 보여준다. 또한, 그림 4-10 (b)에서 (100) 면의 격자 간격이 2.7 \AA 과 (110) 면의 격자 간격이 1.6 \AA 이고 결함이 없는 것으로 보아 단결정의 MoS_2 박막이 성장 되었음을 알 수 있다.

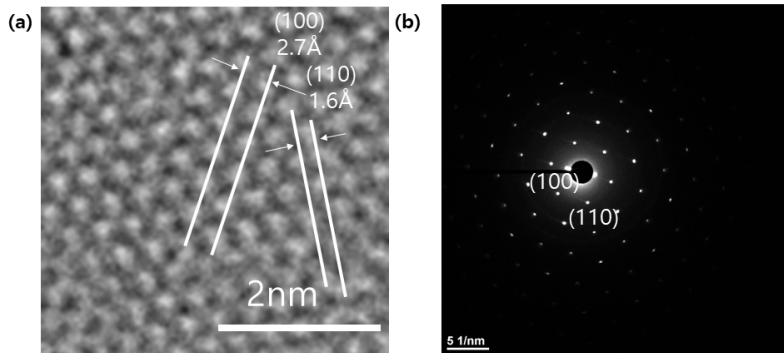


그림 4-10. 성장된 MoS_2 의 TEM (a) 이미지 및 (b) 회절 패턴

성장된 박막의 전기적 특성을 알기 위해서 성장된 MoS₂ 박막을 SiO₂/Si 기판에 전사 후 TFT를 제작했다. back-gate 방법을 이용하여 전압을 인가하고 V_{DS}-I_D 곡선을 측정했다. 그림 4-11은 성장된 MoS₂ 박막의 TFT 특성이다. 그림에서 보듯이 V_{GS}가 감소함에 따라 Drain 전류가 감소하는 것을 보였다. 따라서 성장된 MoS₂는 p형임을 나타내고 있다. 보통 CVD에서 성장된 박막은 박막 내에 S 결함 등이 P형 dopant로 역할 하는 것으로 보고되고 있어 박막 내에 다소 S 결함이 존재할 수 있음을 간접적으로 알 수 있다.

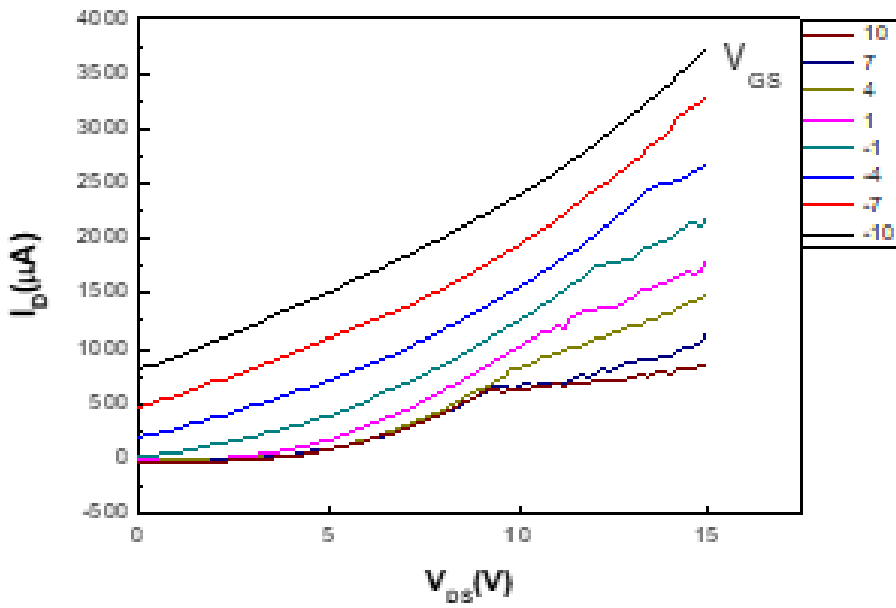


그림 4-11. 성장된 MoS₂의 TFT 특성

이를 토대로 MoS₂ 박막을 유연 기판인 PET에 전사 후 그림 3-4와 같은 압전센서를 제작했다. 그림 4-12는 제작된 압전센서의 Open circuit voltage와 Open circuit current를 보여준다. 그림에서 보듯이 전압을 가하지 않고 10kPa의 압력을 인가하였을 때 Open circuit voltage와 Open circuit current가 발생하는 것을 볼 수 있다. 이는 성장된 MoS₂ 박막이 압전 특성을 가지고 있다고 판단된다. 생성된 전압은 대략 0.2 V이며 전류는 6nA 수준이다.

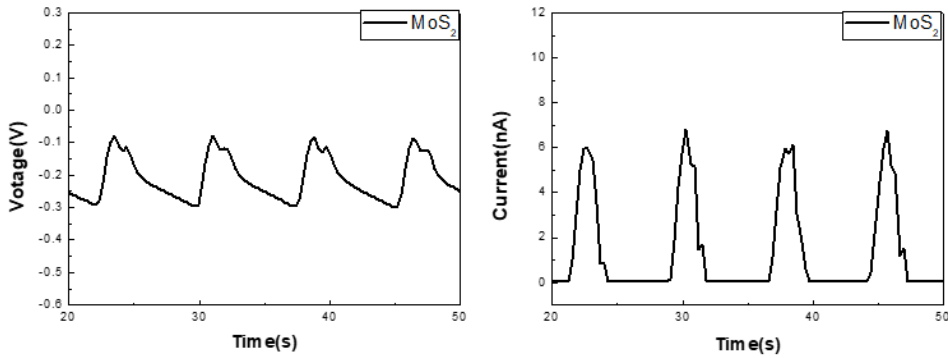


그림 4-12. 성장된 MoS₂의 Open circuit voltage 및 Open circuit current

제작된 센서의 다양한 압력에 대한 반응을 보기 위해 그림 4-13과 같이 신발의 앞/뒷면에 센서를 제작하였고 걷기, 뛰기, 스쿼트 등 압력의 증가 또는 자극 속도 차이를 줄 수 있는 조건을 설정했다. 그림 4-13과 4-14는 각각 비교적 강도가 센스쿼트에서는 강하게 비교적 강도가 약한 걷기에선 약한 Open circuit voltage와 Open circuit current가 나왔고 비교적 빠른 뛰기에선 더 빠르게 반응하는 것을 보였다. 이러한 결과들은 제작된 압전센서가 압력변화와 자극 속도에 대한 반응성을 분석하기에 충분한 것으로 판단된다.

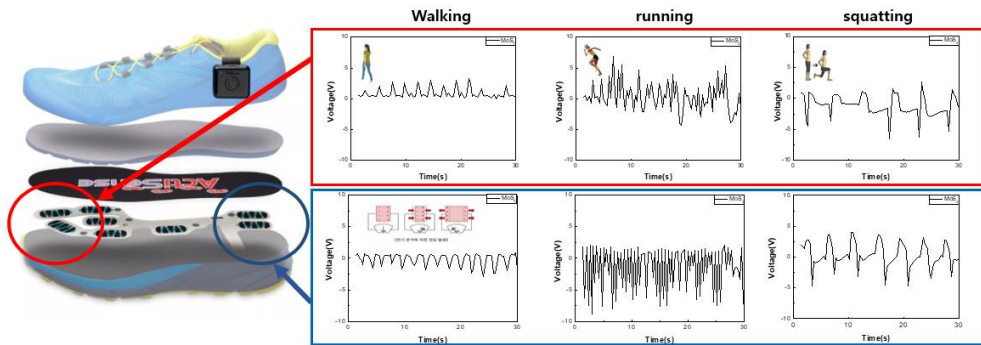


그림 4-13. 성장된 MoS₂ 압전센서의 다양한 운동 환경에 대한 전압반응

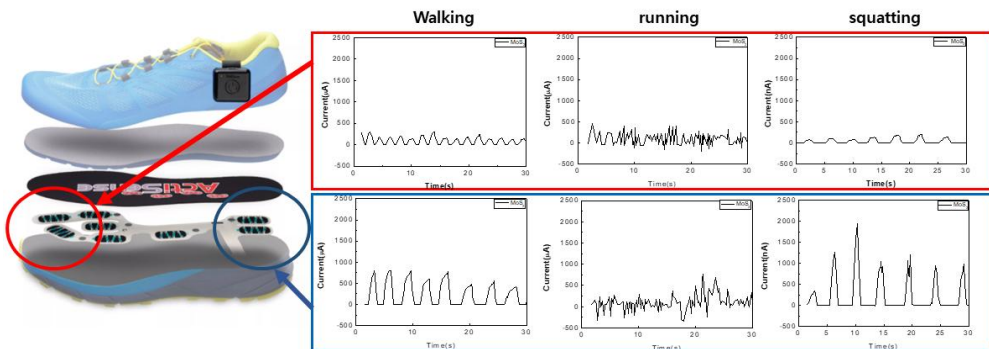


그림 4-14. 성장된 MoS₂ 압전센서의 다양한 운동 환경에 대한 전류반응

제4절 O₂ 분위기에서 MoS₂ 열처리

앞서 설명했던 것과 MoS₂ 박막 내에 결함의 유/무는 압전 효과 상승 또는 감소의 원인으로 동작할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 현상의 원인을 분석하고 어떠한 경향성이 더 맞는지를 증명하기 위해 O₂ 또는 N₂ 분위기에서 열처리를 수행하여 인위적으로 결정질 향상 또는 결함 증가를 유도했다. 그림 4-15는 열처리 전, 후 MoS₂의 SEM 이미지이다. O₂ 분위기에서 700°C에서 열처리를 진행했다. SEM을 통해 열처리 전과 후의 이미지를 비교했다. SEM 이미지로 봤을 때 열처리 전과 후의 구조적인 변화는 없었다. 이는 박막 내 전자들이 열처리 중 재증발되지 않았다는 것을 보여준다.

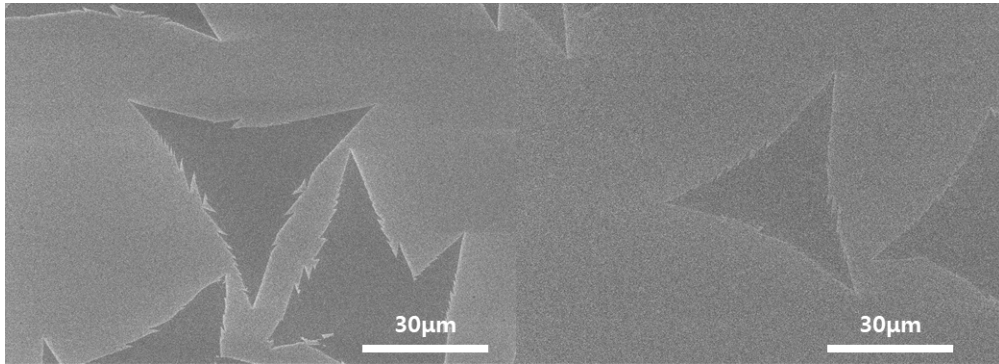


그림 4-15. 열처리 전, 후 MoS₂의 SEM 이미지

그림 4-16은 O₂ 분위기에서 열처리한 MoS₂의 Raman 및 PL 그래프이다. 열처리 전/후 Raman 피크는 E_{12g} 와 A_{1g} 의 피크가 잘 나타나 있으며 그 차이가 20cm⁻¹로 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 이는 구조적인 변화가 없었음을 보여준다. 다만 PL 스펙트럼을 보면 중심 파장이 온도가 증가함에 따라 청색 편이가 된 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 결함이 감소하고 박막 내의 결정질이 향상되었음을 나타낸다. 따라서 S 결함이 감소 되었을 것으로 예상할 수 있다.

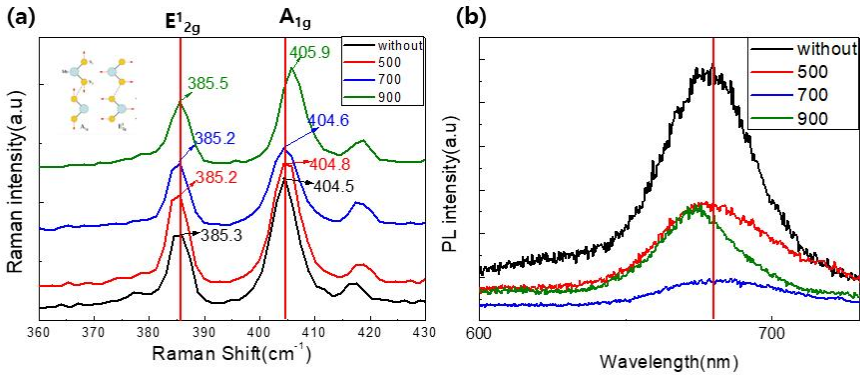


그림 4-16. O₂ 분위기에서 열처리한 MoS₂의 (a) Raman 및 (b) PL 그래프

그림 4-17은 O₂ 분위기에서 열처리한 MoS₂의 TFT 특성 변화를 보여준다. 열처리 전/후를 비교해 보면 Gate 전압이 증가함에 따라 Drain 전류가 감소하는 p type이다. 따라서 도핑 형태의 변화는 없었다. 다만 같은 Gate 전압에서 Drain 전류가 50% 이상 감소했음을 알 수 있다. 이러한 특성을 도핑농도 감소 즉 S 결함이 감소 했음을 유추할 수 있다.

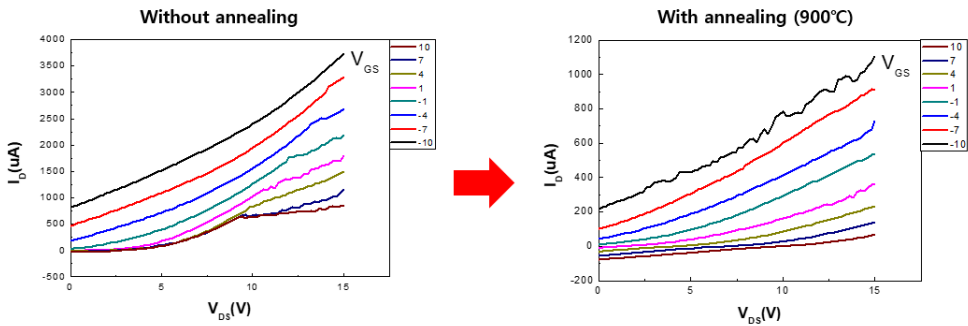


그림 4-17. O₂ 분위기에서 열처리한 MoS₂의 TFT 특성변화

S의 추가 공급 없이 S 결함이 감소하였기 때문에 이의 원인을 찾아보기 위해 그림 4-18과 같이 산소 원자의 거동을 살펴봤다. 그림 4-18과 같이 산소 원자가 S 공급 자리로 대체가 되면서 S 결함을 억제하는 것으로 보인다.[17]

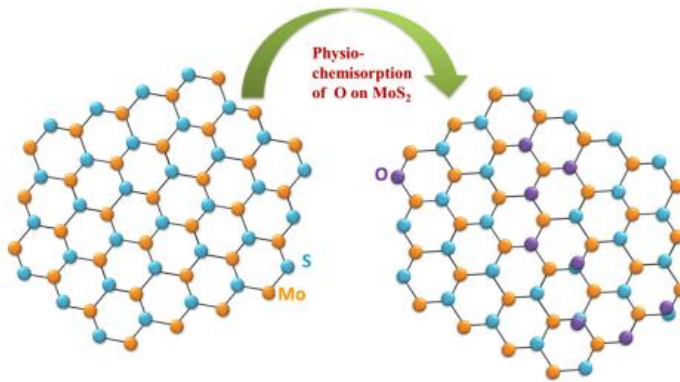


그림 4-18. MoS₂의 Oxygen 결함[17]

따라서 MoS₂를 O₂ 분위기에서 열처리를 통해 결함 부분에 Oxygen이 결합하여 결함을 제거함으로써 결정질이 향상됐다고 볼 수 있으며 결함이 매우 많은 상태에서 Oxygen의 결합이 계속해서 이루어지면 그림 4-19와 같은 현상이 발생하게 된다고 보고되고 있다.[18] 수많은 결함이 Oxygen으로 대체되어 MoS₂가 MoS_xO_y로 변질되거나 이러한 현상이 지속이 되었을 경우 MoO₃로 완전히 변질될 수 있다.

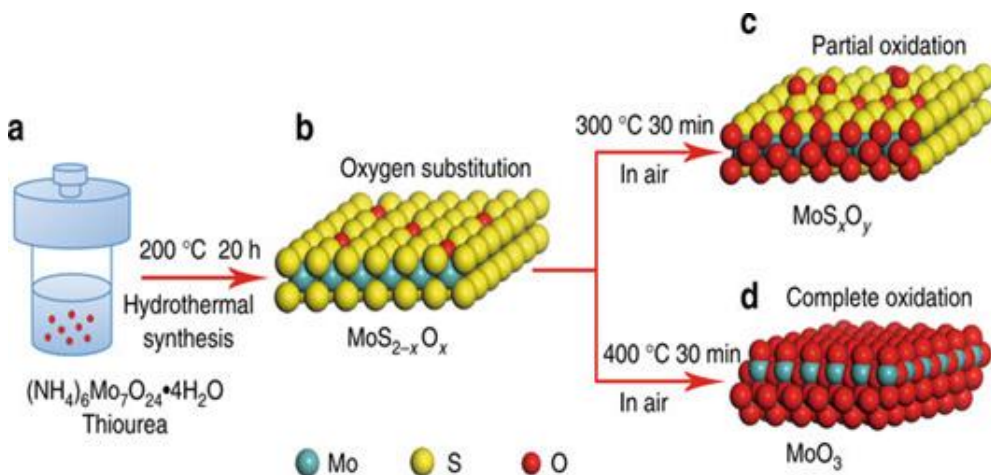


그림 4-19. MoS₂의 Oxygen 결함을 통한 물질변화[18]

그림 4-20은 O_2 분위기에서 10 kPa의 압력으로 측정된 압전센서의 반응을 보여준다. 열처리 온도가 증가함에 따라 압력 인가에 대한 전류, 전압 응답이 감소했음을 알 수 있다. 이러한 이유는 앞서 제시했던 것과 같이 S 결함이 감소하게 되어 도핑 농도가 감소함으로 압전에 기여할 수 있는 전하량이 감소 되었기 때문이다.

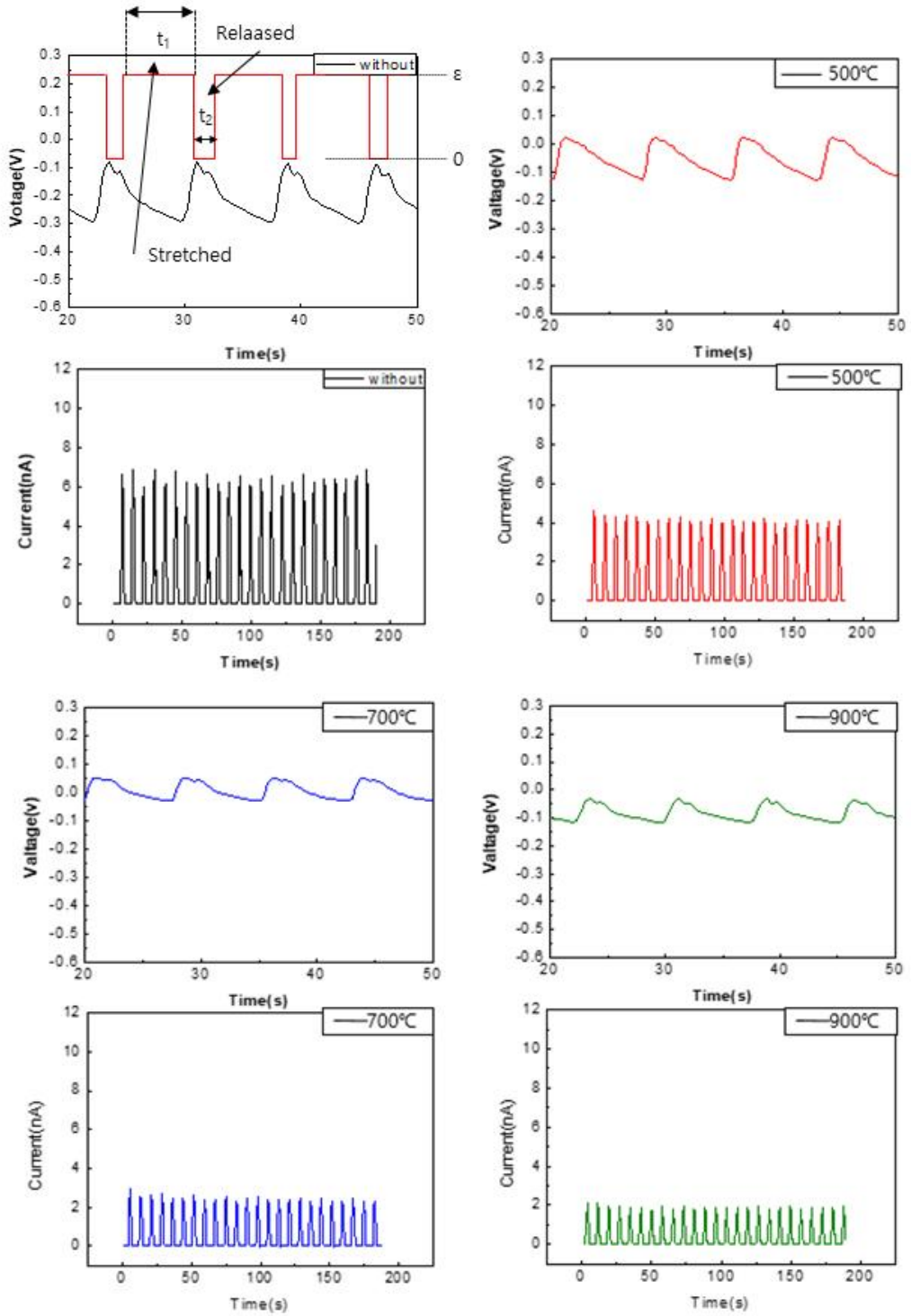


그림 4-20. O₂ 분위기에서 열처리한 MoS₂의 10kPa의 압전 반응

제5절 N₂ 분위기에서 MoS₂ 열처리

열처리에 의한 S 공극 증가를 유도하였지만, O₂ 분위기에서는 오히려 결함이 감소하고 압력인가에 의한 전류/전압이 감소하는 현상이 관찰됐다. 이에 MoS₂ 박막과 반응성이 없는 N₂의 불활성 Gas 분위기에서 열처리를 진행했다. 그림 4-21은 N₂ 분위기에서 열처리한 MoS₂ Raman 및 PL 그래프이다. 그림 4-21 (a) Raman data 에서는 열처리 조건에 따라 A_{1g} 피크는 큰 변화가 일어나지 않았지만 E_{2g}¹는 청색 편이가 발생했다. 이는 S 결함에 의한 결과로 보고 됐다.[20]

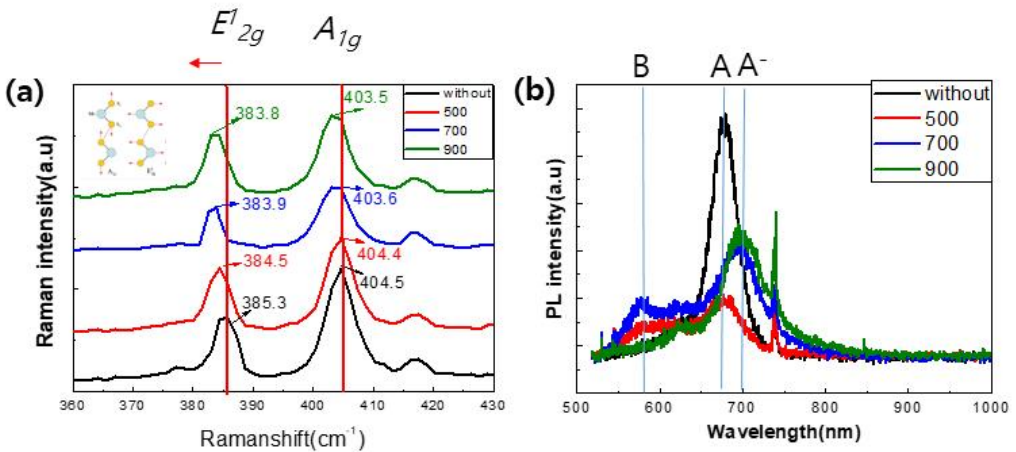


그림 4-21. N₂ 분위기에서 열처리한 MoS₂ (a) Raman 및 (b) PL 그래프

PL 그래프에서는 열처리 온도가 증가함에 따라 피크가 적색편이 되는 것을 확인했다. 이는 앞선 O₂ 분위기에서 열처리 결과와 다르게 결정성이 나빠졌음을 나타낸다. 이는 S 결함이 증가했음을 보여주는 간접적인 결과이다. PL의 red-shift에 의한 결함 증가로 그림 4-22를 통해 확인할 수 있다. 그리고 PL의 적색편이는 A exciton 픽이 S vacancy에 의한 전자의 결합으로 1개의 양성자와 2개의 음성자를 이루는 A⁻의 trion으로 변하면서 exciton 픽은 줄어들고 700nm 위치의 trion 픽이 상승하는 현상이다. 따라서 N₂ 분위기에서 PL 중심 피크 적색편이는 S vacancy의 수가 늘어난 것을 뜻한다.

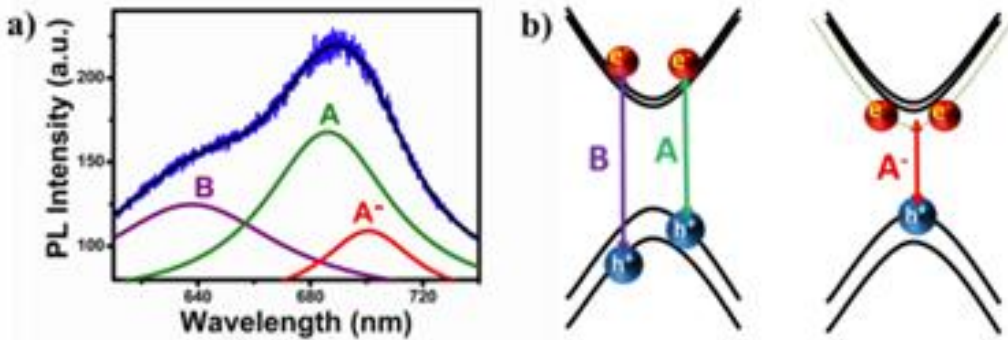
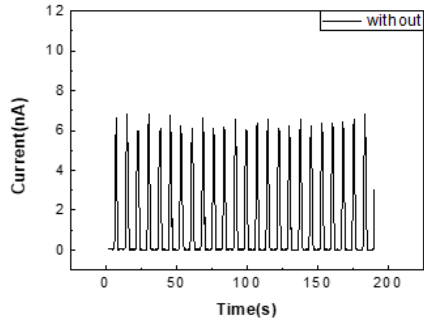
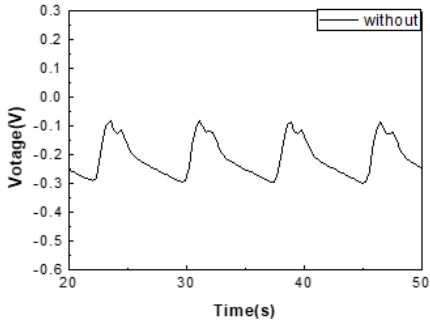
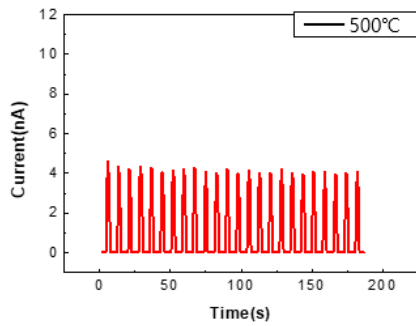
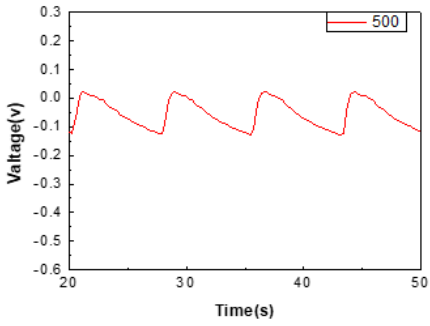


그림 4-22. MoS₂의 PL 스펙트럼 및 밴드구조[19]

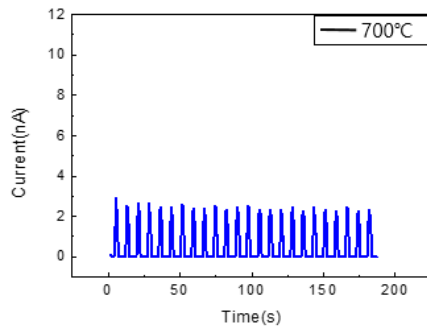
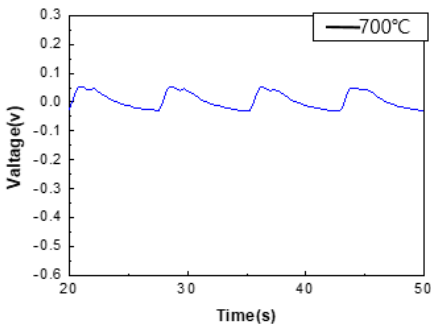
그림 4-23은 10 kPa에서의 N₂ 분위기에서 열처리한 MoS₂의 압전 반응을 보여준다. 그림에서 보듯이 불활성 가스인 N₂ 분위기에서 열처리했을 때, 열처리 온도 증가에 따라 Open circuit voltage와 Open circuit current가 상승하는 것을 볼 수 있다. 이는 압력에 대한 반응성이 커진 것을 의미한다. 앞선 결과에서 결함 증가를 예상하였고 이는 박막 내 전하량 증가를 의미한다. 따라서 열처리 시 압전 특성의 증가는 박막 내 결함 증가 및 이로 인한 전하량 증가로 판단된다.



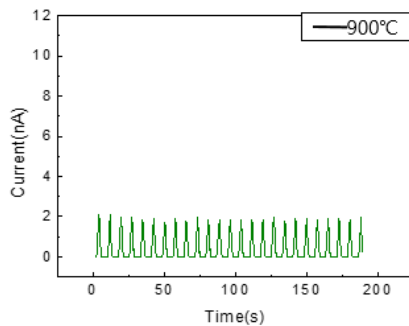
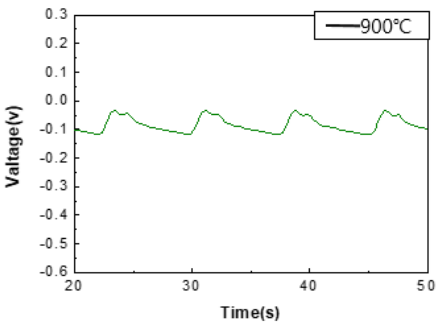
Without



500°C



700°C



900°C

그림 4-23. N₂ 분위기에서 열처리한 MoS₂의 10 kPa의 전압 및 전류 반응

그림 4-24~4-27은 N₂ 분위기에서 열처리 전, 후 압전센서의 전압/전류 반응에 대한 측정 그래프이다. N₂ 분위기에서의 열처리를 통해 다양한 압력변화/자극 속도에 대한 반응의 변화를 관찰하기 위해 그림 4-24~4-27을 통해 그림 4-13~4-14의 열처리 전과 N₂ 분위기에서의 열처리를 같이 비교했다. 그림 4-24~4-27에서 전체적으로 N₂ 분위기에서 700°C로 열처리한 샘플의 출력전압/전류가 더 높게 나오는 것을 확인했다. 이는 N₂ 분위기에서 열처리 시 압력에 의한 전류 증가가 발생하며, 이러한 특성은 박막의 S 결함 증가 시 압전 효과가 커질 수 있음을 간접적으로 나타낸다.

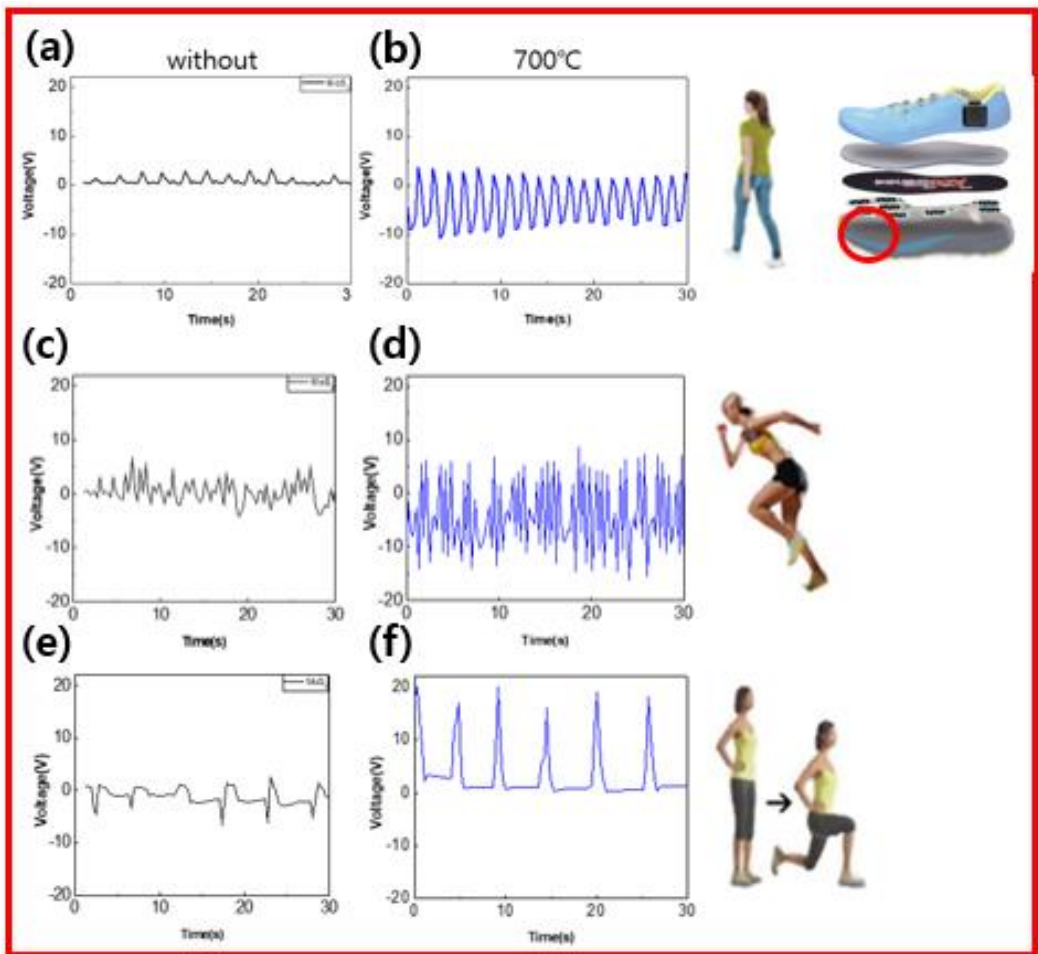


그림 4-24. N₂ 분위기에서 열처리 전, 후 압전센서의 전압 반응(앞)
 (a) 열처리 전 걷기에 대한 전압 반응, (b) 열처리 후 걷기에 대한 전압 반응, (c)
 열처리 전 달리기에 대한 전압 반응 (d) 열처리 후 달리기에 대한 전압 반응 (e)
 열처리 전 스쿼트에 대한 전압 반응, (f) 열처리 후 스쿼트에 대한 전압 반응

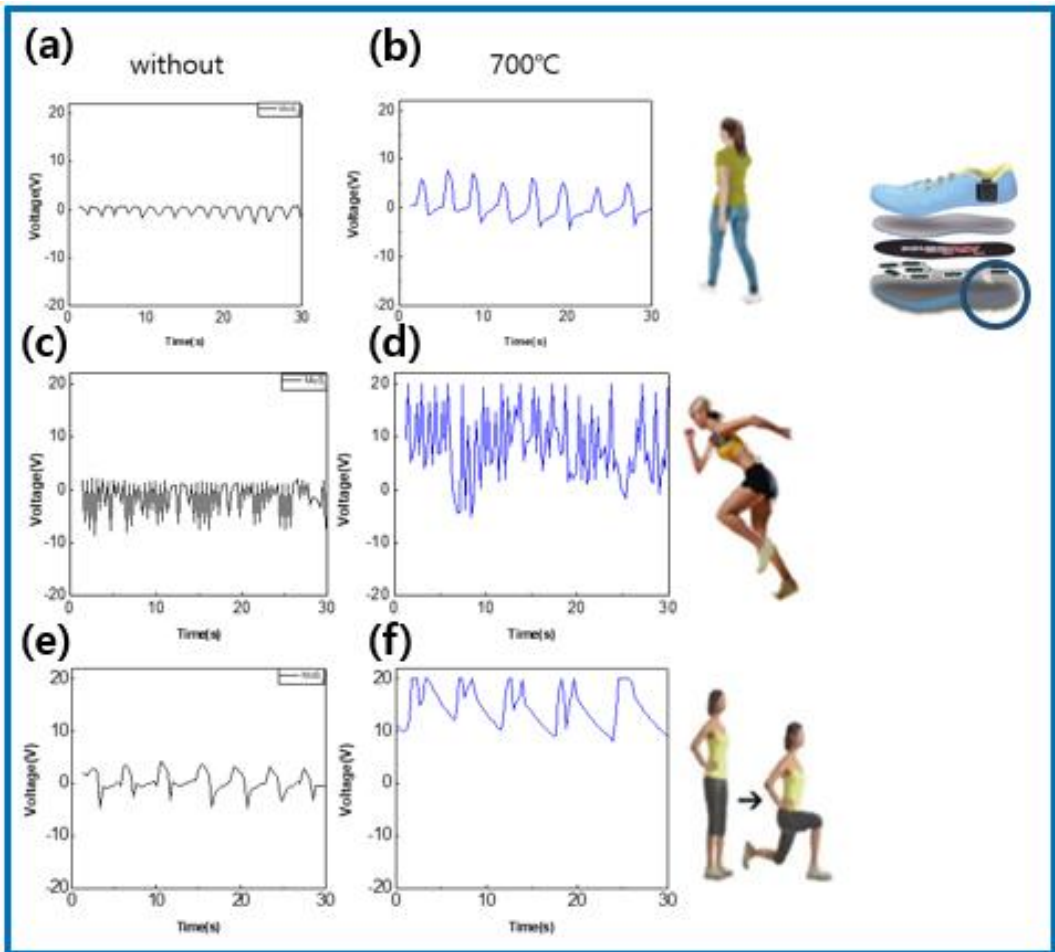


그림 4-25. N_2 분위기에서 열처리 전, 후 압전센서의 전압 반응(뒤)
 (a) 열처리 전 걷기에 대한 전압 반응, (b) 열처리 후 걷기에 대한 전압 반응, (c)
 열처리 전 달리기에 대한 전압 반응 (d) 열처리 후 달리기에 대한 전압 반응 (e)
 열처리 전 스쿼트에 대한 전압 반응, (f) 열처리 후 스쿼트에 대한 전압 반응

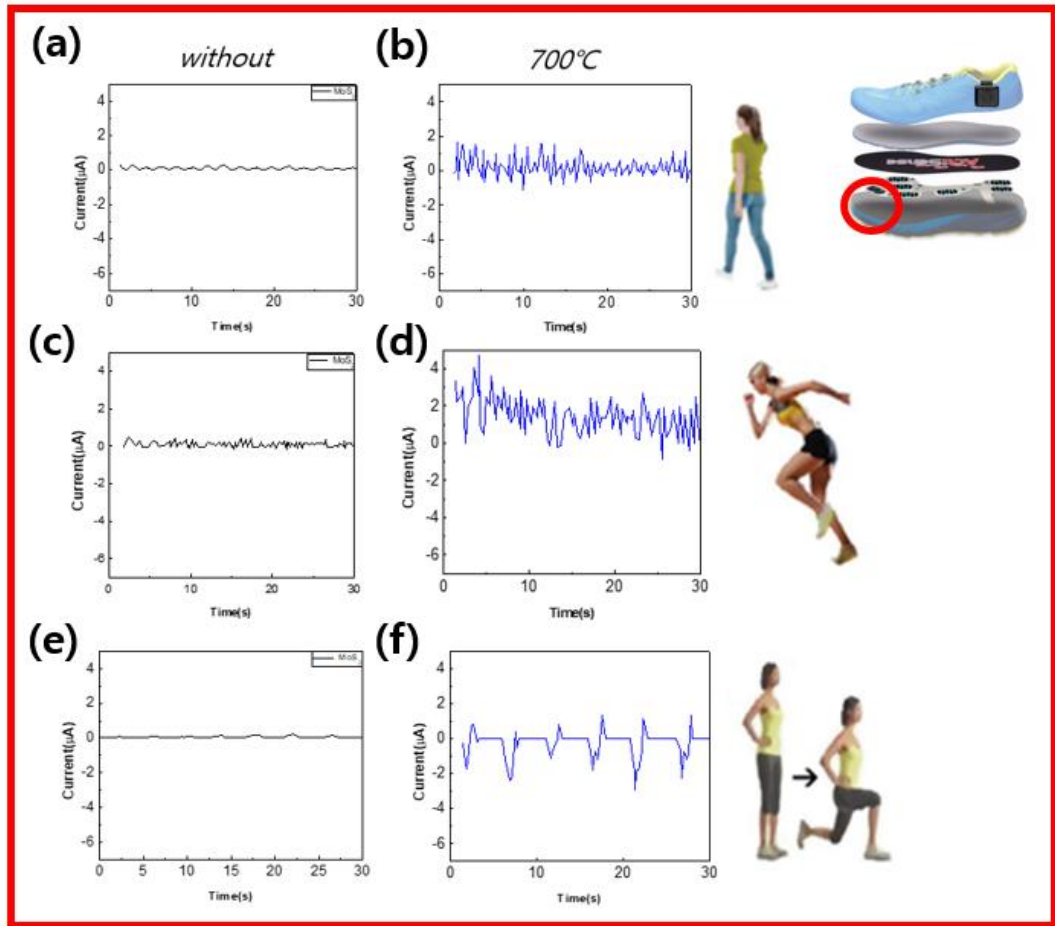


그림 4-26. N_2 분위기에서 열처리 전, 후 압전센서의 전류 반응(앞)

- (a) 열처리 전 걷기에 대한 전류 반응, (b) 열처리 후 걷기에 대한 전류 반응, (c) 열처리 전 달리기에 대한 전류 반응 (d) 열처리 후 달리기에 대한 전류 반응 (e) 열처리 전 스쿼트에 대한 전류 반응, (f) 열처리 후 스쿼트에 대한 전류 반응

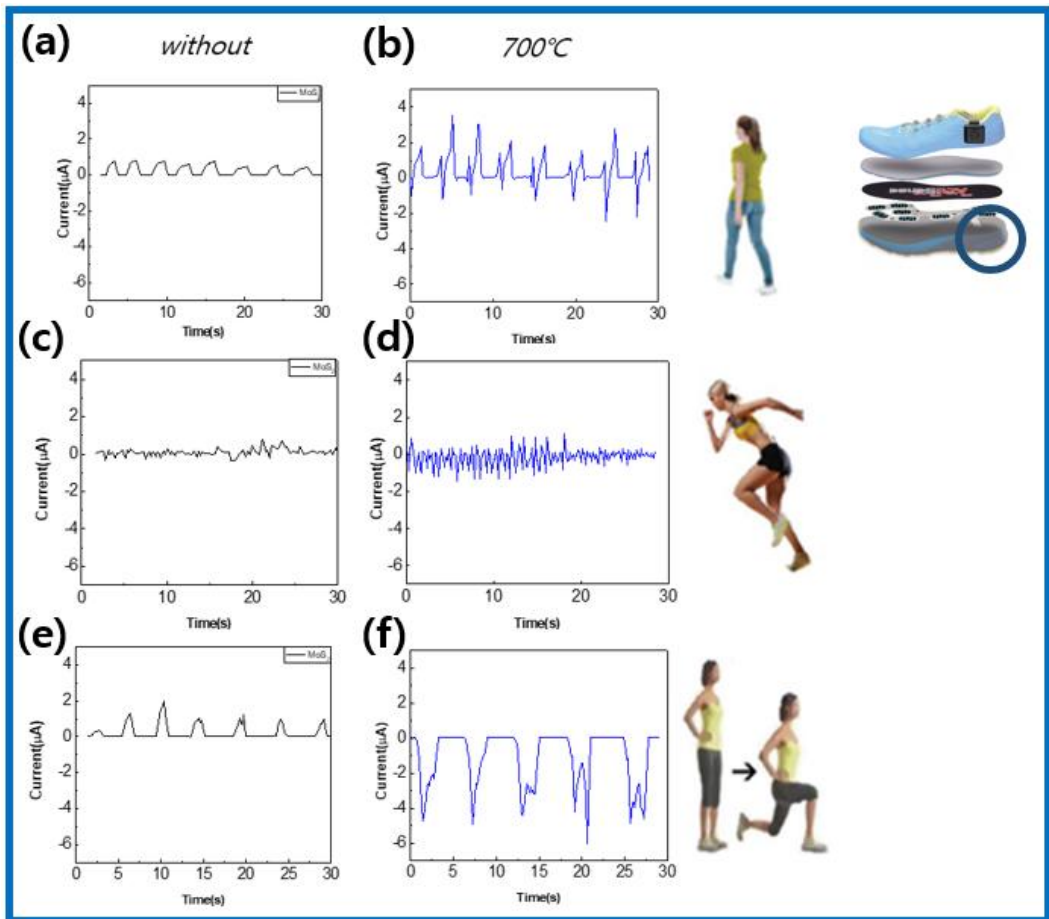


그림 4-27. N_2 분위기에서 열처리 전, 후 압전센서의 전류 반응(뒤)

- (a) 열처리 전 걷기에 대한 전류 반응, (b) 열처리 후 걷기에 대한 전류 반응, (c) 열처리 전 달리기에 대한 전류 반응 (d) 열처리 후 달리기에 대한 전류 반응 (e) 열처리 전 스쿼트에 대한 전류 반응, (f) 열처리 후 스쿼트에 대한 전류 반응

제5장 결 론

우리는 이황화 몰리브덴을 이용한 웨어러블 압전센서에 관해 연구했다. 먼저 압전 소재로 MoS_2 를 이용하기 위해서 NaCl , 성장온도, Mo:S 비에 대한 성장 거동에 연구를 진행하였고 $30\ \mu\text{m}$ 이상의 대면적 MoS_2 박막을 합성하였고 이의 압전 특성을 분석했다. 다음 CVD에서 성장한 이황화 몰리브덴의 N_2 , O_2 분위기에서 열처리를 통해 N_2 분위기에서는 S vacancy를 O_2 분위기에서는 재결정화를 통한 결정질 향상을 Raman, PL을 통해 분석하여 확인했다. N_2 , O_2 분위기에서 온도별로 열처리된 이황화 몰리브덴의 센서의 동일 압력에 따른 압전 반응을 통해 N_2 분위기에서의 열처리는 S vacancy로 인한 자유전자 증가로 압력에 의한 전기적 반응이 좋아졌고, O_2 분위기에서는 재결정화를 통해 결정성은 좋아졌지만, 자유전자의 감소로 압력에 의한 전기적 반응이 떨어졌음을 확인했다. 이를 통해 MoS_2 의 S 결함은 압전 효과의 향상을 일으킬 수 있다는 것을 간접적으로 알 수 있다. 그리고 압력변화 및 자극 속도에 대한 반응을 관찰하기 위해 걷기, 뛰기, 스쿼트 등 다양한 신체 활동에 대한 압전 반응을 분석했다. 이를 통해 제작된 센서가 다른 결과가 얻어지는 것을 보여 다양한 활동에 대해 분석이 가능함을 확인했다. 또한, 박막 내 전하량의 증가가 압전효과를 향상하게 시킬 수 있음을 확인했다. 추후 연구에서는 결함으로 인해 전하량을 늘리는 것보다 도핑과 같은 고품질의 박막에서 저하를 높이는 방법을 가지고 압전 특성을 높이는 방법을 연구할 것이다.

[참고문헌]

- [1] Guk, K, et al., "Evolution of wearable devices with real-time disease monitoring for personalized healthcare." *Nanomaterials* 9 (2019): 813.
- [2] Dagdeviren, C, et al., "Recent progress in flexible and stretchable piezoelectric devices for mechanical energy harvesting, sensing and actuation." *Extreme Mechanics Letters* 9 (2016): 269–281.
- [3] Gao, W, et al., "Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis." *Nature* 529 (2016): 509–514.
- [4] Liu, H, et al., "Recent development of respiratory rate measurement technologies." *Physiological Measurement* 40 (2019): 07TR01.
- [5] Hegde, N, et al., Matthew Bries, and Edward Sazonov. "A comparative review of footwear-based wearable systems." *Electronics* 5 (2016): 48.
- [6] Wang, X, et al., "Subatomic deformation driven by vertical piezoelectricity from CdS ultrathin films." *Science Advances* 2 (2016): e1600209.
- [7] Fei, R, et al., "Giant piezoelectricity of monolayer group IV monochalcogenides: SnSe, SnS, GeSe, and GeS." *Applied Physics Letters* 107 (2015): 173104.
- [8] Duerloo, K, A, N, et al., "Intrinsic piezoelectricity in two-dimensional materials." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (2012): 2871–2876.
- [9] Zhu, H, et al., "Observation of piezoelectricity in monolayer molybdenum disulfide." *arXiv preprint arXiv:1408* (2014).

- [10] Gnanasekar, P, et al., "Promoter-free synthesis of monolayer MoS₂ by chemical vapour deposition." *CrystEngComm* 20 (2018): 4249-4257.
- [11] Duerloo, K, A, et al.,. Reed. "Intrinsic piezoelectricity in two-dimensional materials." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (2012): 2871-2876.
- [12] Zhu, H, et al., "Observation of piezoelectricity in free-standing monolayer MoS₂." *Nature Nanotechnology* 10 (2015): 151-155.
- [13] Lee, J, Y, et al., "Two-dimensional semiconductor optoelectronics based on van der Waals heterostructures." *Nanomaterials* 6 (2016): 193.
- [14] Shi, Y, et al., "Na-assisted fast growth of large single-crystal MoS₂ on sapphire." *Nanotechnology* 30 (2018): 034002.
- [15] Jung, Y, et al., "Recent progresses in the growth of two-dimensional transition metal dichalcogenides." *Journal of the Korean Ceramic Society* 56 (2019): 24-36.
- [16] Liu, Z, et al., "Strain and structure heterogeneity in MoS₂ atomic layers grown by chemical vapour deposition." *Nature communications* 5 (2014): 1-9.
- [17] Shakya, J, et al., "Role of oxygen adsorption in modification of optical and surface electronic properties of MoS₂." *Journal of Applied Physics* 123 (2018): 165103.
- [18] Zheng, Z, et al., "Semiconductor SERS enhancement enabled by oxygen incorporation." *Nature Communications* 8 (2017): 1-10.

[19] Goswami, T, et al., "Ultrafast carrier dynamics of the exciton and trion in MoS₂ monolayers followed by dissociation dynamics in Au@ MoS₂ 2D heterointerfaces." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10 (2019): 3057-3063.

[20] Kou, Z, et al., "Simulating Raman spectra by combining first-principles and empirical potential approaches with application to defective MoS₂." *npj Computational Materials* 6 (2020): 1-7.