



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월05일
(11) 등록번호 10-2484718
(24) 등록일자 2022년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 45/00 (2006.01) C01G 28/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 45/14 (2013.01)
C01G 28/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0139838
(22) 출원일자 2020년10월27일
심사청구일자 2020년10월27일
(65) 공개번호 10-2022-0056261
(43) 공개일자 2022년05월06일
(56) 선행기술조사문헌
JP2007335471 A*
KR1020060006195 A*
KR1020140060209 A*
KR1020190132148 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
한국세라믹기술원
경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물 세라믹소재종합지원센터)
(72) 발명자
심우영
서울특별시 서초구 명달로 4길 30, 501동 104호 전진진
경기도 이천시 애련정로163번길 8, 301호 (중포동, JS빌)
(74) 대리인
특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 16 항

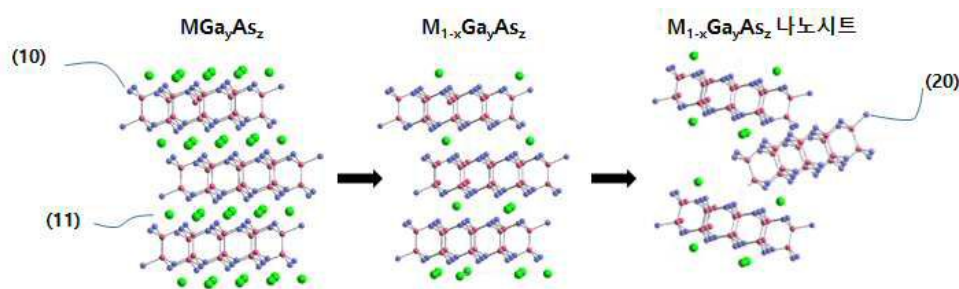
심사관 : 임창연

(54) 발명의 명칭 갈륨과 비소를 포함하는 층상구조 화합물, 나노시트 및 이를 이용한 전기 소자

(57) 요약

본 발명은 갈륨과 비소를 포함하는 층상구조 화합물과 이를 통해 만들어질 수 있는 나노시트 및 상기 물질들을 포함하는 전기 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명에서는 $M_{1-x}Ga_yAs_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x < 1.0$, $0.6 \leq y \leq 2.25$, $1.25 \leq z \leq 2.25$)로 표시되는 층상구조 화합물 또는 나노시트를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에서는 상기와 같은 층상구조 화합물 또는 나노시트를 포함하는 전기소자를 제공할 수 있으며, 상기 전기소자는 메모리스트릴 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 45/12 (2013.01)

C01P 2002/22 (2013.01)

C01P 2002/70 (2013.01)

C01P 2004/24 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711103612
과제번호	2018M3D1A1058793
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	Cation Eutaxy 설계를 통한 다차원 소재 개발 및 분석
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.01.16 ~ 2021.01.15

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되고, 강유전 유사 특성을 가지고, 상기 강유전 유사 특성은 대칭형 결정구조를 가지면서 강유전 특성을 나타내는 것인, 층상구조 화합물.

[화학식 1] $M_{1-x}Ga_yAs_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0.3 \leq x \leq 0.8$, $0.75 \leq y \leq 2.25$, $1.25 \leq z \leq 2.25$)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 M은 Ca인, 층상구조 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 H를 더 포함하는, 층상구조 화합물.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물의 결정구조는 R-3m의 공간군을 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은, CuK α 선을 사용한 XRD 측정에서 (003)면의 피크 강도 대비 (006)면의 피크 강도인 $I_{(006)}/I_{(003)}$ 의 값은 2~10 범위인, 층상구조 화합물.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 저항 스위칭 특성을 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 12

하기 화학식 1로 표시되는 조성물을 포함하고, 물리적 또는 화학적 박리 방법으로 만들어지며, 강유전 유사 특성을 가지고, 상기 강유전 유사 특성은 대칭형 결정구조를 가지면서 강유전 특성을 나타내는 것인, 나노시트.

[화학식 1] $M_{1-x}Ga_yAs_z$

(M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0.3 \leq x \leq 0.8$, $0.75 \leq y \leq 2.25$, $1.25 \leq z \leq 2.25$)

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 M은 Ca인, 나노시트.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 조성물은 H를 더 포함하는, 나노시트.

청구항 17

삭제

청구항 18

제 12 항에 있어서,

상기 조성물의 결정구조는 R-3m의 공간군을 나타내는, 나노시트.

청구항 19

삭제

청구항 20

제 12 항에 있어서,

상기 조성물은, CuK α 선을 사용한 XRD 측정에서 (003)면의 피크 강도 대비 (006)면의 피크 강도인 $I_{(006)}/I_{(003)}$ 의 값은 2~10 범위인, 나노시트.

청구항 21

삭제

청구항 22

제 12 항에 있어서,

상기 조성물은 저항 스위칭 특성을 나타내는, 나노시트.

청구항 23

제 12 항에 있어서,

상기 나노시트의 두께는 500nm 이하인, 나노시트.

청구항 24

제 1 항에 기재된 층상구조 화합물을 포함하는, 전기 소자.

청구항 25

제 12 항에 기재된 나노시트를 포함하는, 전기 소자.

청구항 26

제 24 항 또는 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 소자는 멤리스터인, 전기 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 갈륨과 비소를 포함하는 층상구조 화합물과 나노시트 및 이를 이용한 전기 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 알칼리토금속을 포함하고 다양한 전기적 특성을 가지는 갈륨과 비소를 포함하는 층상구조 화합물과 나노시트 및 이를 이용한 전기 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 층간(interlayer)에 반데르발스 결합을 통해 연결되는 층상구조 화합물은 다양한 특성을 나타낼 수 있고, 이를 물리적 또는 화학적 방법으로 분리함으로써 두께 수 나노미터에서 수백 나노미터 수준의 이차원(2D) 나노시트를 제조할 수 있어 이에 대한 연구가 활발하다.

[0004] 특히, 나노시트와 같은 저차원의 소재는 기존의 벌크 소재가 가지지 못하는 획기적인 신기능이 기대되고 기존소재를 대체할 차세대 미래 소재로서 가능성이 매우 크다.

[0005] 하지만 2차원적 결정구조를 가지는 층상구조 화합물은 지금까지 흑연이나 전이금속 칼코겐화합물 등의 물질로 제한되어 다양한 조성의 재료로의 전개가 되지 않는 문제가 있었다.

[0006] 한편, 갈륨 비소(Gallium Arsenide)는 화합물 반도체 물질로서, 고전력 고주파 전기 소자에 광범위하게 사용되고 있지만, 현재까지 층상구조를 가지는 갈륨 비소에 대해서는 알려진 바가 없다.

[0007] 층상구조로 이루어진 갈륨 비소 화합물은 다른 결정구조를 가지는 기존의 갈륨 비소 화합물에서 보다 적용을 다양화시킬 수 있을 뿐 아니라, 기존에 적용되지 않았던 새로운 영역으로의 적용도 기대할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 갈륨과 비소를 포함하는 층상구조 화합물과 이를 통해 만들어질 수 있는 나노시트 및 상기 물질들을 포함하는 전기 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명에서는 $M_{1-x}Ga_yAs_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x < 1.0$, $0.6 \leq y \leq 2.25$, $1.25 \leq z \leq 2.25$)로 표시되는 층상구조 화합물을 제공할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명에서는 $M_{1-x}Ga_yAs_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x < 1.0$, $0.6 \leq y \leq 2.25$, $1.25 \leq z \leq 2.25$)로 표시되는 조성물을 포함하고, 물리적 또는 화학적 박리방법으로 만들어지는 나노시트를 제공할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명에서는 상기와 같은 층상구조 화합물 또는 나노시트를 포함하는 전기소자를 제공할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 전기소자는 멤리스터일 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명을 통해 제공할 수 있는 층상구조 화합물과 나노시트는 다양한 전기적 특성을 가질 수 있고, 이를 통해 새로운 전기 소자의 개발이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 층상구조 화합물과 이를 통해 만들어지는 나노시트를 나타내는 개념도이다.
 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 샘플에 대한 XRD분석 그래프이다.
 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 STEM(Scanning Transmission Electron Microscope) 이미지 및 SAED(Selected Area Electron Diffraction) 패턴을 나타낸다.
 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 STEM 이미지 및 SAED 패턴을 나타낸다.
 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 샘플들의 STEM 이미지 및 SAED 패턴을 나타낸다.
 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 SAED(Selected Area Electron Diffraction) 패턴을 나타낸다.
 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지 및 TEM(Transmission Electron Microscope) 이미지를 나타낸다.
 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 샘플에 대한 XRD분석 그래프이다.
 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 나노시트의 AFM(Atomic Force Microscope) 이미지와 그에 따른 라인 프로파일(profile)을 나타낸다.
 도 10은 발명의 실시예에 따른 나노시트에 대한 히스테리시스 루프를 나타낸다.
 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 나노시트에 대한 전압-전류 특성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 첨부된 도면을 참고로 그 구성 및 작용을 설명하기로 한다. 하기에 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 '포함'한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0020] 본 발명에 따르는 층상구조 화합물은, 하기 화학식 1로 표시되는 층상구조 화합물로 표현될 수 있다.

[0021] [화학식 1] $M_{1-x}Ga_yAs_z$

[0022] (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x < 1.0$, $0.6 \leq y \leq 2.25$, $1.25 \leq z \leq 2.25$)

[0023] 일반적으로 GaAs는 3차원 구조의 우르자이트(Wurtzite)나 징크 블렌드(Zinc Blende) 결정구조로서 층상구조가 나타날 수 없고, 따라서 이를 박리해서 나노시트를 만들기도 불가능하였다.

[0024] 이를 극복하기 위해 발명자들은 Ga_yAs_z 에 2족 원소(이하 "첨가원소"라 함)를 첨가함으로써 Ga_yAs_z 층간에 첨가원소를 위치시켜 결과적으로 Ga_yAs_z 층이 이어지는 층상구조 화합물을 만들 수 있게 되었다. 이러한 Ga_yAs_z 층 사이에 위치하는 첨가원소는 Ga_yAs_z 층을 반데르발스 결합을 통해 약하게 결합시키고 있어서, 이들 첨가원소가 위치하는 면은 이 면을 따라 쉽게 갈라지게 되는 벽개면을 이루게 된다.

[0025] 이에 따라 본 발명에 따른 층상구조 화합물은 이러한 벽개면을 따라 Ga_yAs_z 층으로 쉽게 물리적 또는 화학적 방법 중 어느 하나 또는 둘 모두를 통해 박리될 수 있게 되는데, 이러한 박리는 첨가원소가 제거될 수록 더 쉽게 이루어진다. 따라서, 이러한 층상구조 화합물로부터 물리적 또는 화학적 박리 방법을 통해 쉽게 Ga_yAs_z 나노시트를 만들 수 있고, 여기서 Ga_yAs_z 나노시트에는 첨가원소가 일부 잔류할 수도 있다.

[0026] 첨가원소를 지속적으로 제거하면 화합물에서 Ga_yAs_z 층간 거리가 점차 벌어져 결국 층 사이의 결합이 없어지면서

층 사이에 크랙(crack)을 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명에서 설명하는 층상구조 화합물의 층상구조는 반복되는 이차원의 Ga_yAs_z 층이 첨가원소에 의해 반테르발스 결합으로 층간에 결합이 이루어진 경우 뿐만 아니라 Ga_yAs_z 층 간의 결합력이 제거되어 층간의 거리가 벌어지면서 크랙을 나타내는 경우도 포함한다.

[0027] 이러한 층상구조 화합물에서 박리되어 만들어지는 나노시트는 Ga_yAs_z 단일층일 수도 있지만, 복수의 층이 겹쳐져서 만들어질 수도 있기 때문에 수백 nm 두께일 수도 있다. 일반적으로 나노시트는 횡방향 너비에 대비해서 두께가 일정 수준 이하이어야 2차원적인 형상에 따른 이방성을 나타낼 수 있는데, 이를 위해 나노시트의 너비(L) 대비 두께(d)의 비(d/L)는 0.1 이하인 것이 바람직하다. 본 발명을 통해 만들어지는 나노시트 너비는 5 μm 이상도 가능하기 때문에, 나노시트의 두께는 500nm 이하인 것이 바람직하다. 여기서 Ga_yAs_z 나노시트에는 첨가원소가 일부 잔류할 수도 있다.

[0028] 이처럼 본 발명에 따르는 나노시트는 층상구조 화합물에서 물리적 또는 화학적 방법으로 박리되는 시트를 의미하며, Ga_yAs_z 층이 단일층인 경우뿐만 아니라 복수의 층으로 이루어지는 경우도 포함하게 된다.

[0029] 이러한 층상구조 화합물과 나노시트의 예에 대한 개념도는 도 1에서 나타내었는데, MGa_yAs_z 의 Ga_yAs_z 층(10) 사이에 첨가원소(11)가 위치하여 Ga_yAs_z 층(10) 간에 결합을 유지하는 것을 나타내고 있고, 여기서 첨가원소(11)가 제거되면서 $M_{1-x}Ga_yAs_z$ 로 되면서 Ga_yAs_z 층(10) 간의 결합이 약해지고, 이를 물리적 또는 화학적으로 박리하면 최종적으로 Ga_yAs_z 나노시트(20)로 만들어지는 것을 보여준다. 이렇게 만들어지는 나노시트에는 여전히 첨가원소(11)가 일부 포함될 수 있게 된다.

[0030] 본 발명에 따르는 층상구조 화합물은 종래에 알려진 층상구조 화합물 이외에도 다양한 2족 원소를 이용하여 합성될 수 있는데, ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)를 통해 알려진 2족원소와 갈륨 및 비소를 포함하는 층상구조 화합물은 R-3m의 공간군을 가지는 $Ca(GaAs)_2$, C2/c의 공간군을 가지는 $Sr_3(GaAs_2)_2$, P2/m의 공간군을 가지는 $Sr(GaAs)_2$, P2₁/c의 공간군을 가지는 $Ba(GaAs)_2$ 등이 있고, 이를 통해 다양한 $M_{1-x}Ga_yAs_z$ 화합물 또한 합성이 가능하게 된다. 여기서 ICSD는 1915년 이후 현재까지 보고된 모든 무기결정구조 정보를 수록한 데이터베이스인데, 이렇게 ICSD에 수록된 층상구조의 MGa_yAs_z 화합물을 통해 만들어지는 $M_{1-x}Ga_yAs_z$ 화합물은 모두 본 발명의 범위에 포함된다고 할 수 있다.

[0031] 이러한 층상구조 화합물로부터 첨가원소를 완전히 제거하지 않고 일부 잔류하는 상태로도 층상구조 화합물과 이를 통한 나노시트를 만들 수 있는데, 이러한 잔류하는 첨가원소로 인해 층상구조 화합물과 나노시트는 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있게 된다.

[0032] 첨가원소가 제거됨에 따라 층상구조 화합물은 그 결정구조가 변할 수 있는데, 첨가원소가 제거됨에 따라 $M_{1-x}Ga_yAs_z$ 화합물은 우르자이트(Wurtzite) 구조로 변할 수 있다. 특히 x가 0.9를 넘으면 Ga_yAs_z 층은 우르자이트 구조로 변할 수 있는데, 이 경우에도 일부 첨가원소가 잔류하는 면은 여전히 물리적 박리가 쉽게 일어나는 벽개면이 되거나 Ga_yAs_z 층 간의 결합력이 제거되어 층간의 거리가 벌어지면서 크랙을 나타내고 이에 따라 Ga_yAs_z 층은 이차원 층을 유지하게 되어 화합물은 층상구조를 가지게 된다.

[0033] 잔류하는 첨가원소는 상술한 [화학적 1]을 기준으로, x는 $0.1 \leq x < 0.90$ 인 범위일 수 있다.

[0034] MGa_yAs_z 화합물에서 첨가원소인 M이 일부 제거됨에 따라 Ga_yAs_z 층 간의 결합력이 약화되어 쉽게 Ga_yAs_z 층이 박리될 수 있다. 따라서, 결정구조가 유지되면서 박리가 쉽도록 x는 $0.1 \leq x < 0.9$ 일 수 있다. 여기서 유지되는 결정구조는 공간군이 R-3m일 수 있다.

[0035] 또한, x의 범위는 $0.20 \leq x \leq 0.80$ 범위일 수도 있다. 첨가원소가 일부 제거되고 일정량은 잔류하는 층상구조 화합물은 층 사이에서 잔류하는 첨가원소가 층 간에서 이동 가능하게 되어 이를 통해 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있게 된다. 따라서, $M_{1-x}Ga_yAs_z$ 화합물에서 첨가원소는 일정 분율 이상이 제거되고 일부는 남는 것이 바람직할 수 있다. 이를 위한 x의 범위는 $0.20 \leq x \leq 0.80$ 범위일 수 있다.

[0036] $M_{1-x}Ga_yAs_z$ 층상구조 화합물 또는 나노시트는 특히 M이 Ca인 $Ca_{1-x}Ga_yAs_z$ 일 수 있다. 따라서, 본 발명에서 층상구조 화합물은 R-3m의 공간군을 가지는 $CaGa_2As_2$ 에서 Ca이 일부 제거된 층상구조 화합물이 될 수 있다.

- [0037] 첨가원소의 제거는 질산이나 염산과 같은 강산을 이용할 수 있는데, 이러한 강산을 통해 첨가원소가 제거되면서 강산에 포함되는 수소 이온이 화합물에 결합되면서 수소가 포함되는 층상구조 화합물과 이를 통한 나노시트를 제공할 수 있게 된다.
- [0038] 이렇게 수소이온이 포함되는 층상구조 화합물과 나노시트는 하기 [화학식 2]로 표현될 수 있다.
- [0039] [화학식 2] $M_{1-x}H_yGa_zAs_z$
- [0040] (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x < 1.0$, $0.6 \leq y \leq 2.25$, $1.25 \leq z \leq 2.25$)
- [0041] 여기서 수소이온은 첨가원소를 대체함으로써 제거되는 첨가원소의 양 이하로 추가된다.
- [0042] 상술한 층상구조 화합물 또는 나노시트는 분석 결과 다양한 특성을 나타내는데, 이러한 특성을 아래에서 설명한다. 여기서 설명하는 층상구조 화합물 또는 나노시트는 첨가원소가 있는 경우와 없는 경우를 모두 포함한다.
- [0043] 층상구조 화합물에서 첨가원소가 제거됨에 따라 XRD 측정 피크에서 미세한 변화가 있을 수 있는데, 이러한 변화에 따라 $CuK\alpha$ 선을 사용한 XRD 측정에서 층상구조 화합물의 (003)면에 대한 피크강도 대비 (006)면의 피크강도인 $I_{(006)}/I_{(003)}$ 의 값이 2~10 범위일 수 있다. 이는 층상구조 화합물에서 첨가원소가 제거됨에 따라 층간 거리가 점차 벌어지고 피크 강도가 변하면서 나타나게 되는 현상이다. 층상구조 화합물이 R-3m의 공간군인 $CaGa_2As_2$ 인 경우 첨가원소인 Ca의 제거 전에는 $I_{(006)}/I_{(003)}$ 의 값이 1.32이고 Ca이 완전히 제거된 경우에는 $I_{(006)}/I_{(003)}$ 의 값이 11.48인 것을 계산을 통해 알 수 있는데, 따라서 Ca이 일부 제거된 층상구조 화합물은 $I_{(006)}/I_{(003)}$ 의 값이 2~10 범위이고, 더 바람직하게는 3~8일 수 있다. 이는 나노시트에 대해서도 동일하다.
- [0044] 상술한 바와 같은 층상구조 화합물 또는 나노시트는 고유의 층상구조와 잔류하는 첨가원소로 인해 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있게 된다.
- [0045] 우선, 본 발명에 따르는 층상구조 화합물 또는 나노시트는 강유전 유사(ferroelectric-like) 특성을 나타낸다.
- [0046] 강유전 특성은 일반적으로 페로브스카이트 구조의 $BaTiO_3$ 와 같은 비대칭 구조의 산화물에서 나타나는 특성으로 중심에 위치하는 Ba의 위치의 변화에 따라 강유전특성이 나타나게 된다.
- [0047] 하지만, 본 발명에 따른 층상구조 화합물 또는 나노시트는 이러한 비대칭구조를 가지지 않는데, 그럼에도 불구하고 강유전 유사 특성을 나타내게 된다. 비대칭구조가 아님에도 강유전 유사 특성을 나타내는 이유는 잔류하는 첨가원소의 위치가 외부 전계에 따라 이동함에 따른 것으로 생각된다.
- [0048] 이러한 본 발명에 따른 층상구조 화합물 또는 나노시트의 강유전 유사 특성을 통해 다양한 전기 소자에 적용이 가능하게 된다.
- [0049] 또한, 본 발명에 따르는 층상구조 화합물 또는 나노시트는 저항 스위칭 특성을 나타낸다.
- [0050] 어떠한 물질이 저항 스위칭 특성을 가지면 그 물질에 인가하는 전압에 따라 선형적으로 전류가 증가하는 것이 아니라 초기 전압을 인가할 때는 물질이 고저항 상태를 유지하여 전류의 증가가 미미하다가 일정한 임계점에 도달하면 저저항 상태로 변하면서 급격하게 전류가 증가하게 된다.
- [0051] 이러한 저항 스위칭 특성은 일반적으로 산화물에서 나타나는 특징으로 최근에는 이러한 특성을 이용하여 플래시 메모리와 같이 정보의 저장이 가능한 멤리스터(memristor)와 같은 메모리소자의 개발이 활발하고, 본 발명의 층상구조 화합물 또는 나노시트는 저항 스위칭 특성을 활용하여 이러한 멤리스터와 같은 메모리소자의 개발에 적극 활용될 수 있다.
- [0053] [실시예]
- [0054] 1) 층상 $CaGa_2As_2$ 합성
- [0055] Ca과 Ga, As를 몰비에 따라 칭량하여 혼합 후 알루미늄 도가니에 투입하였다. 이 후 퀴즈 튜브에 넣어 이중 밀봉하여 외부 공기를 차단하였다. 이 과정은 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 진행하였다. 이후 박스로에서 상기 투입한 물질이 모두 액상이 될 수 있는 1000℃로 승온하고 20시간 유지한 후 300시간 동안 서서히 냉각하여 $CaGa_2As_2$ 샘플을 얻을 수 있었다. 얻은 샘플은 부산물을 제거하기 위해 이소프로필 아민과 염산이 혼합된 에탄올 용액에서 처리하였다.

[0057] 2) Ca의 제거

[0058] HNO_3 10% 용액에서 CaGa_2As_2 샘플을 약 5°C 의 저온에서 반응시켜 부분적으로 Ca를 제거하였다. 그 결과는 아래표에서 나타내었다. 표 2에서 잔류 Ca는 EDS분석을 통해 얻은 결과를 나타낸다.

표 1

[0059]

샘플명	반응시간	잔류 Ca(at%)
샘플 A	-	21
샘플 B	2시간	11
샘플 C	3시간	2
샘플 D	4.5시간	0.3

[0061] 3) 나노시트화 공정

[0062] 상기 표 2와 같이 제조된 샘플들에 대해서 에탄올에서 초음파를 조사한 후 테이프를 이용하여 박리된 나노시트를 제조하였다.

[0064] 도 2는 일반적인 CaGa_2As_2 의 XRD 레퍼런스 데이터($\text{CaGa}_2\text{As}_2_{\text{ref}}$)와 상술한 샘플 A의 세정 전($\text{CaGa}_2\text{As}_2_{\text{syn}}$)과 후($\text{CaGa}_2\text{As}_2_{\text{syn.ipa.HCl}}$)의 XRD 데이터를 나타낸다. 세정을 통해 부산물 제거를 한 후에는 XRD 레퍼런스 데이터($\text{CaGa}_2\text{As}_2_{\text{ref}}$)와 일치하는 피크를 나타내고 있었다.

[0065] 도 3은 샘플 A에 대한 STEM(Sanning Transmission Microscopy) 이미지 및 SAED(Selected Area Electron Diffraction) 패턴을 나타낸다.

[0066] 도 2 및 3의 분석을 통해서 샘플 A는 R-3m의 공간군을 가지는 층상형 CaGa_2As_2 가 합성되었음을 알 수 있었다.

[0067] 도 4는 Ca이 일부 제거된 샘플 B에 대한 STEM 이미지 및 SAED 패턴을 나타낸다. Ca이 일부 제거되었어도 제거되기 전인 샘플 A와 동일한 R-3m의 공간군의 결정구조가 유지됨을 알 수 있었다.

[0068] 도 5는 Ca이 제거됨에 따른 STEM 이미지 및 SAED 패턴을 나타낸다. 여기서 샘플 A와 B는 동일한 구조를 나타내지만, Ca이 2 at%를 포함하는 샘플 C와 0.3 at%만 남은 샘플 D에서는 새로운 패턴이 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

[0069] 도 6에서 (a)는 우르자이트 구조의 GaAs의 SAED 패턴이고, (b)는 샘플 D의 SAED 패턴을 나타낸다. 이들 패턴은 서로 일치하였고 이를 통해 샘플 D는 우르자이트 구조를 가지는 것을 알 수 있었다.

[0070] 도 7은 샘플 A를 질산에서 처리하여 샘플 B를 만들고 이로부터 나노시트를 만드는 것을 나타내고 있다.

[0071] 도 8은 샘플 B에 대한 XRD 피크 데이터(샘플 B)와 GaAs 시뮬레이션 데이터(3R-GaAs), $\text{CaGa}_2\text{As}_2(\text{CaGa}_2\text{As}_2_{\text{ref}})$ 의 레퍼런스 데이터를 나타낸다. GaAs 시뮬레이션 데이터(3R-GaAs)는 층상형 R-3m 구조를 유지하면서 Ca이 완전히 제거된 경우에 대한 'VESTA' 프로그램을 이용해 시뮬레이션된 데이터를 의미한다.

[0072] Ca이 제거됨에 따라 면간 거리가 증가하여 피크는 점차 저각으로 $0.1-0.3^\circ$ 이동하게 되고, 강도의 변화도 있게 되는데, 3R-GaAs와 $\text{CaGa}_2\text{As}_2_{\text{ref}}$ 에서 $I_{(006)}/I_{(003)}$ 의 결과는 각각 1.3188과 11.4773으로 나타났다. 실제 샘플 B에서의 $I_{(006)}/I_{(003)}$ 의 결과는 4.24로 계산을 통한 결과 값의 중간을 나타내었다.

[0073] 도 9는 샘플 B로부터 박리된 나노시트의 AFM(Atomic Force Microscopy) 이미지 및 그에 따른 라인 프로파일을 나타낸다. 10nm 정도의 두께를 가지는 나노시트로 박리되었음을 확인할 수 있었다.

[0074] 도 10은 샘플 B로부터 박리된 나노시트에 대한 PFM(Piezoresponse Force Microscopy) 측정결과로 나노시트에서 히스테리시스 루프가 관찰되어 강유전 유사 특성이 있음을 확인하였다.

[0075] 또한, 샘플 B에서 박리된 나노시트에 대해서 전압에 따른 전류 변화를 측정하였고 그 결과를 도 11에 나타내었다.

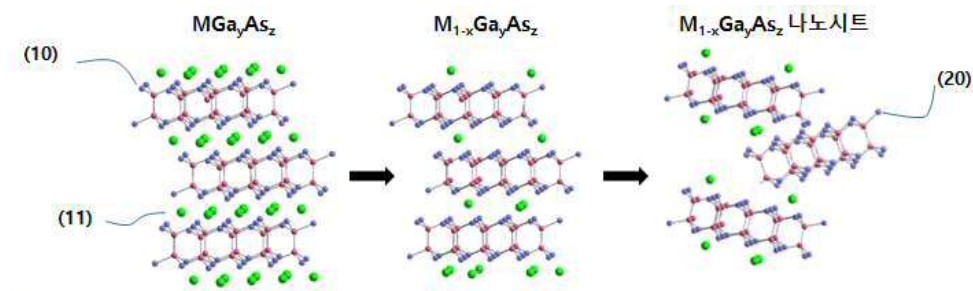
[0076] 초기 전압에서는 고저항 상태(1)를 유지하여 낮은 전류의 흐름을 나타내지만, 일정 전압 이상이 되면 저저항 상태(2)로 되면서 급격하게 전류가 증가하는 것을 나타내고, 반대 전극 방향에서도 동일한 특성이 나타나는 것을

볼 수 있어서, 저항스위칭 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

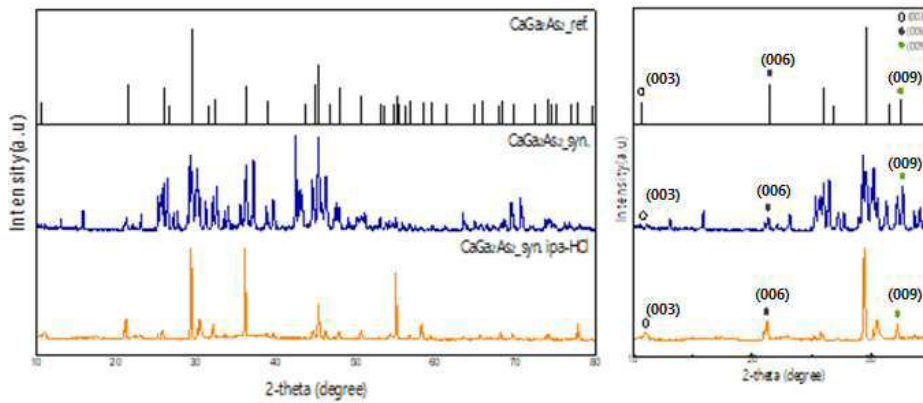
[0077] 이러한 저항 스위칭 특성을 이용하면 최근 뉴로모픽 메모리 소자로 개발이 활발하게 이루어지고 있는 멤리스터 소자로 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

도면

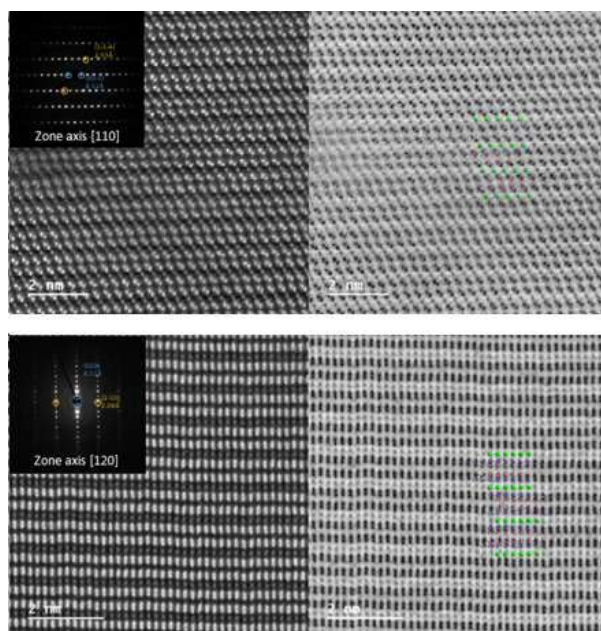
도면1



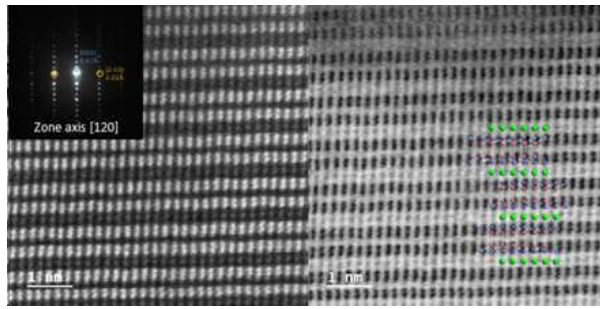
도면2



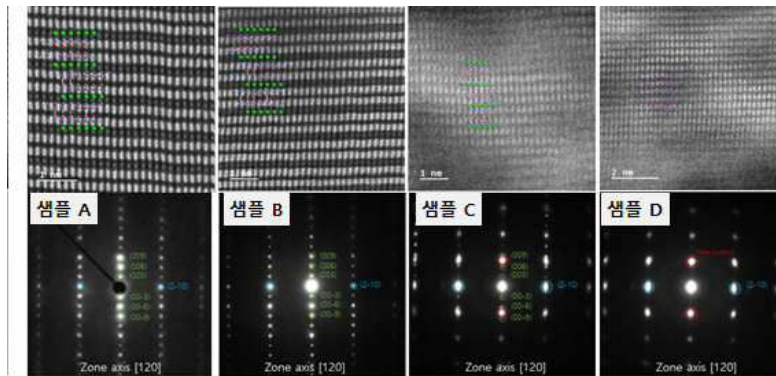
도면3



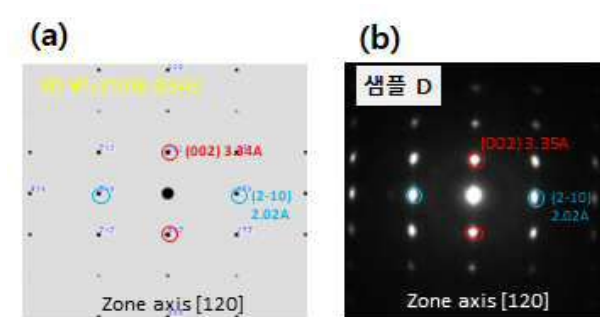
도면4



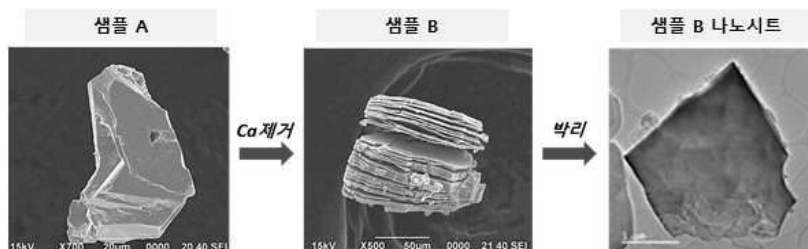
도면5



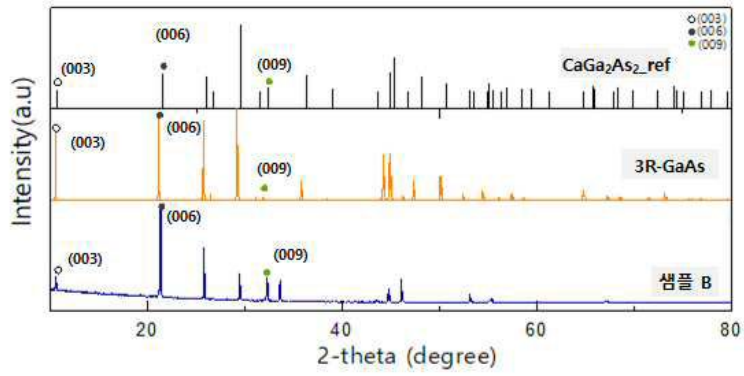
도면6



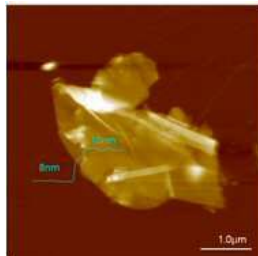
도면7



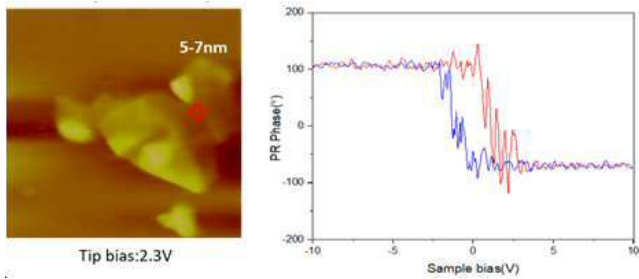
도면8



도면9



도면10



도면11

