(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월26일
(11) 등록번호 10-2425894
(24) 등록일자 2022년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) *C01G 30/00* (2006.01)
C30B 29/40 (2006.01) *C30B 29/68* (2006.01)
H01L 45/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/02549 (2013.01)
C01G 30/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0117537
(22) 출원일자 2020년09월14일
심사청구일자 2020년09월14일
(65) 공개번호 10-2022-0035601
(43) 공개일자 2022년03월22일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020190132294 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 방기인

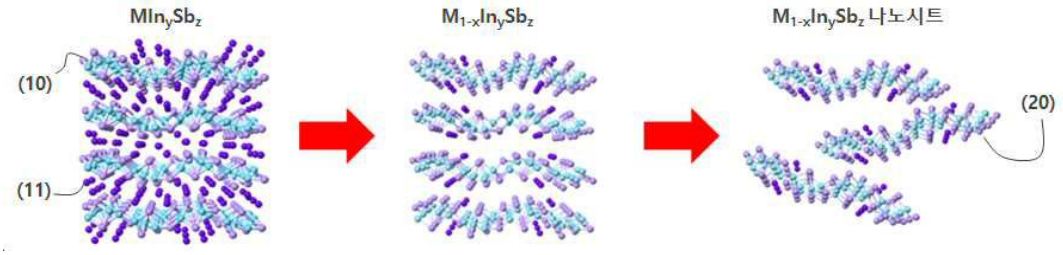
(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
심우영
서울특별시 서초구 명달로 4길 30, 501동 104호
배지홍
경기도 의왕시 내손중앙로 11, 1105동 2403호 (내손동, 의왕내손e편한세상아파트)
(74) 대리인
특허법인아이엠

(54) 발명의 명칭 **인듐과 안티몬을 포함하는 층상구조 화합물, 나노시트 및 이를 이용한 전기 소자**

(57) 요 약

본 발명은 알칼리 금속을 포함하는 안티몬화 인듐 층상구조 화합물과 이를 통해 만들어질 수 있는 나노시트 및 상기 물질들을 포함하는 전기 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명에서는, [화학식 1] $M_{1-x}In_ySb_z$ (M은 1족 원소 중 하나 이상이고, $0<x\leq1.0$, $0.75\leq y\leq1.25$, $1.25\leq z\leq1.75$)로 표현되는 층상구조 화합물을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C30B 29/40 (2013.01)
C30B 29/68 (2013.01)
H01L 45/148 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020190132152 A
KR1020190100275 A
Luca Gavioli et al., "Self-assembling of potassium nanostructureson InAs(1 1 0) surface", Surf. Sci., pp.666-670 (2003.6.10)
Luca Gavioli et al., "Atomic topography and self-assembly of one-dimensional potassium chains on the InAs(110) surface", Phys. Rev. B, Vol.70, pp.125317(2004.9.24.)
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

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

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되고, 강유전 유사 특성을 가지는 층상구조 화합물.

[화학식 1] $M_{1-x}In_ySb_z$ (M은 1족 원소 중 하나 이상이고, $0.3 \leq x \leq 0.8$, $0.75 \leq y \leq 1.25$, $1.25 \leq z \leq 1.75$)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 M은 K인, 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 $P2_1/c$의 공간군을 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은, CuKα선을 사용한 XRD 측정에서 2Θ = 23.8° ± 0.50° , 39.4° ±0.50° , 46.5° ± 0.50° , 56.9° ±0.50° 의 위치에서 피크가 나타나지 않고, 상기 피크는 가장 큰 강도를 가지는 피크 대비 3% 이상의 강도를 가지는 피크를 의미하는, 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 가지는 나노시트.

[화학식 1] $M_{1-x}In_ySb_z$

(M은 1족 원소 중 하나 이상이고, $0.3 \leq x \leq 0.8$, $0.75 \leq y \leq 1.25$, $1.25 \leq z \leq 1.75$)

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 M은 K인, 나노시트.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 조성물은 H를 더 포함하는, 나노시트.

청구항 17

삭제

청구항 18

제 12 항에 있어서,

상기 조성물의 결정구조는 $P2_1/c$의 공간군을 나타내는, 나노시트.

청구항 19

삭제

청구항 20

제 12 항에 있어서,

상기 조성물은, CuKα선을 사용한 XRD 측정에서 2Θ = 23.8° ± 0.50°, 39.4° ±0.50°, 46.5° ±0.50°, 56.9° ±0.50° 의 위치에서 피크가 나타나지 않고, 상기 피크는 가장 큰 강도를 가지는 피크 대비 3% 이상의 강도를 가지는 피크를 의미하는, 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

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[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, 안티몬화 인듐(Indium Antimonide)은 화합물 반도체 물질로서, 고전력 고주파 전기 소자에 광범위하게 사용되고 있지만, 현재까지 층상구조를 가지는 안티몬화 인듐에 대해서는 알려진 바가 없다.

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 알칼리 금속을 포함하는 안티몬화 인듐 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 위해 본 발명에서는, [화학식 1] $M_{1-x}In_ySb_z$ (M은 1족 원소 중 하나 이상이고, $0<x\leq1.0$, $0.75\leq y\leq1.25$, $1.25\leq z\leq1.75$)로 표현되는 층상구조 화합물을 제공할 수 있다.

[0012] 또한 본 발명에서는 상기 [화학식 1] $M_{1-x}In_ySb_z$ (M은 1족 원소 중 하나 이상이고, $0<x\leq1.0$, $0.75\leq y\leq1.25$, $1.25\leq z\leq1.75$)로 표현되는 조성물을 포함하고, 물리적 또는 화학적 박리 방법으로 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 따라 만들어지는 층상구조 화합물과 나노시트에 대한 개념도이다.

도 2는 본 발명에 따른 층상구조 화합물에 대한 XRD 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 층상구조 화합물에 대한 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지 및 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석결과를 나타낸다.

도 4는 본 발명에 따른 층상구조 화합물의 구조를 나타내는 모식도와 STEM(Scanning Transmission Electron Microscope) 분석 결과를 나타낸다.

도 5는 본 발명에 따른 층상구조 화합물에 대한 XRD 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 층상구조 화합물과 나노시트에 대한 SEM과 TEM(Transmission Electron Microscope) 이미지이다.

도 7은 본 발명에 따른 층상구조 화합물에 대한 SEM 이미지 및 EDS 분석결과를 나타낸다.

도 8은 본 발명에 따른 층상구조 화합물의 구조를 나타내는 모식도와 STEM 분석 결과를 나타낸다.

도 9는 본 발명에 따른 나노시트에 대한 AFM(Atomic Force Microscopy) 이미지 및 그에 따른 라인 프로파일(line profile)을 나타낸다.

도 10은 본 발명에 따른 나노시트에 대한 PFM(Piezoresponse Force Microscopy)을 통한 강유전 특성 평가 결과이다.

도 11은 본 발명에 따른 층상구조 화합물에 대한 SEM 이미지 및 EDS 분석결과를 나타낸다.

도 12는 본 발명에 따른 층상구조 화합물에 대한 XRD 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 13은 본 발명에 따른 나노시트에 대한 TEM 이미지와 회절 패턴을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 첨부된 도면을 참고로 그 구성 및 작용을 설명하기로 한다. 하기에서 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 화합물 또는 나노시트는, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0021] [화학식 1] $M_{1-x}In_ySb_z$

[0022] (M은 1족 원소 중 1종 이상이고, $0<x\leq1.0$, $0.75\leq y\leq1.25$, $1.25\leq z\leq1.75$)

[0023] 일반적으로 InSb는 징크 블렌드(Zinc Blende) 결정구조로서 층상구조가 나타날 수 없고, 따라서 이를 박리해서 나노시트를 만들기도 불가능하였다.

[0024] 이를 극복하기 위해 발명자들은 In_ySb_z 에 1족 원소(이하 "첨가원소"라 함)를 첨가함으로써 In_ySb_z 층간에 첨가원소를 위치시켜 결과적으로 In_ySb_z 층이 이어지는 층상구조 화합물을 만들 수 있게 되었다. 이러한 In_ySb_{zz} 층 사이에 위치하는 첨가원소는 In_ySb_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 In_ySb_z 층으로 쉽게 물리적 또는 화학적 방

법 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 In_ySb_z 나노시트를 만들 수 있고, 여기서 In_ySb_z 나노시트에는 첨가원소가 일부 잔류할 수도 있다.

[0026] 첨가원소를 지속적으로 제거하면 화합물에서 In_ySb_z 층간 거리가 점차 벌어져 층간의 결합력이 약화되고 결국 층 사이의 결합이 없어지면서 층 사이에 크랙(crack)을 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명에서 설명하는 층상구조 화합물의 층상구조는 반복되는 이차원의 In_ySb_z 층이 첨가원소에 의해 반데르발스 결합으로 층간에 결합이 이루어진 경우 뿐만 아니라 In_ySb_z 층 간의 결합력이 제거되어 층간의 거리가 벌어지면서 크랙을 나타내는 경우도 포함한다.

[0027] 이러한 층상구조 화합물에서 박리되어 만들어지는 나노시트는 In_ySb_z 단일층일 수도 있지만, 복수의 층이 겹쳐져서 만들어질 수도 있기 때문에 수백 nm 두께일 수도 있다. 일반적으로 나노시트는 횡방향 너비 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 ㎛ 이상도 가능하기 때문에, 나노시트의 두께는 500nm 이하인 것이 바람직하다. 여기서 In_ySb_z 나노시트에는 첨가원소가 일부 잔류할 수도 있다.

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

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

[0030] 첨가원소가 제거되기 전의 층상구조 화합물은 종래에 알려진 $P2_1/c$의 공간군을 가지는 $Na_2In_2Sb_3$, $K_2In_2Sb_3$, $Rb_2In_2Sb_3$, $Cs_2In_2Sb_3$ 이 될 수 있고, 이를 통해 만들어질 수 있는 $M_{1-x}In_ySb_z$ 화학식의 층상구조 화합물은 본 발명의 범위에 포함된다고 할 수 있다.

[0031] 또한, 이외에도 계산을 통해 예측한 결과 Li, Na, K 등의 다양한 1족 원소를 이용하여 MIn_ySb_z 화학식에 따르는 층상구조 화합물이 가능함을 알 수 있는데, 이를 통해 만들어질 수 있는 $M_{1-x}In_ySb_z$ 화학식의 층상구조 화합물 또는 나노시트도 본 발명의 범위에 속한다고 할 수 있다.

[0032] 이러한 층상구조 화합물로부터 첨가원소를 완전히 제거한 경우뿐만 아니라 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.

[0033] 한편, 첨가원소는 x가 0.9를 초과하여 과도하게 제거되면 MIn_ySb_z 이 가지던 결정구조가 변하면서 비정질상을 나타낼 수도 있다. 이러한 경우에도 일부 첨가원소가 잔류하거나 제거된 면은 여전히 물리적 박리가 쉽게 일어나는 벽개면이 되거나 In_ySb_z 층 간의 결합력이 제거되어 층간의 거리가 벌어지면서 크랙을 나타내고 이에 따라 In_ySb_z 층은 이차원 층을 유지하게 되어 화합물은 층상구조를 가지게 되고, 이로부터 박리된 나노시트를 제조할 수 있다.

[0034] 따라서, 본 발명에 따르는 층상구조 화합물과 나노시트는 박리가 쉽고 첨가원소 제거 전의 결정구조를 유지하면서 동시에 첨가원소에 의한 다양한 전기적 특성이 유지되도록 상술한 [화학식1]에서 x는 $0.1 \leq x \leq 0.9$일 수 있고, 더욱 바람직하게는 $0.3 \leq x \leq 0.8$ 인 범위일 수 있다.

[0035] 여기서 층상구조 화합물 또는 나노시트의 결정구조는 첨가원소를 제거하기 전의 결정구조인 $P2_1/c$의 공간군을 그대로 유지할 수 있다.

[0036] 첨가원소의 제거는 질산이나 염산과 같은 강산을 이용할 수 있는데, 이러한 강산을 통해 첨가원소가 제거되면

서 강산에 포함되는 수소 이온이 첨가원소가 제거된 자리로 치환되어 결합되면서 수소가 포함되는 층상구조 화합물과 이를 통한 나노시트를 제공할 수도 있게 된다.

[0037] 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.

[0038] CuKα선을 사용한 XRD 측정에서 상술한 층상구조 화합물 또는 나노시트는 $P2_1/c$인 공간군을 가질 수 있다.

[0039] 또한, 첨가원소의 잔류량에 따라 층상구조 화합물은 비정질상을 포함할 수도 있다.

[0040] 한편, 상술한 층상구조 화합물 또는 나노시트는, CuKα선을 사용한 XRD 측정에서 2Θ = 23.8° ± 0.50°, 39.4° ±0.50°, 46.5° ±0.50°, 56.9° ±0.50° 의 위치에서 피크가 나타나지 않는 층상구조 화합물 또는 나노시트일 수 있다. 상기 피크는 가장 큰 강도를 가지는 피크 대비 3% 이상의 강도를 가지는 피크를 의미할 수 있다.

[0041] 일반적으로 자연적으로 존재하는 InSb 화합물은 3차원의 징크 블렌드 구조로서 23.8°, 39.4°, 46.5°, 56.9° 에서 회절 패턴이 나타나지만, 본 발명에 따르는 층상구조 화합물 또는 나노시트는 징크 블렌드 구조가 아니기 때문에 이러한 각도에서 회절 패턴이 나타나지 않게 된다.

[0042] 상술한 바와 같은 층상구조 화합물 또는 나노시트는 고유의 층상구조와 잔류하는 첨가원소로 인해 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있게 된다.

[0043] 우선, 본 발명에 따르는 층상구조 화합물 또는 나노시트는 강유전 유사(ferroelectric-like) 특성을 나타낸다.

[0044] 강유전 특성은 일반적으로 페로브스카이트 구조의 $BaTiO_3$와 같은 비대칭 구조의 산화물에서 나타나는 특성으로 중심에 위치하는 Ba의 위치의 변화에 따라 강유전특성이 나타나게 된다.

[0045] 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.

[0046] 이러한 본 발명에 따른 층상구조 화합물 또는 나노시트의 강유전 유사 특성을 통해 다양한 전기 소자에 적용이 가능하게 된다.

[0047] 또한, 본 발명에 따르는 층상구조 화합물 또는 나노시트는 저항 스위칭 특성을 나타낸다.

[0048] 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.

[0049] 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 화합물과 나노시트는 저항 스위칭 특성을 활용하여 이러한 멤리스터와 같은 메모리소자의 개발에 적극 활용될 수 있다.

[0051] [실시예]

[0052] 1) 층상 $K_2In_2Sb_3$ 합성

[0053] K와 In, Sb 금속 조각을 몰비에 맞게 칭량하여 혼합 후 알루미나 도가니에 투입하였다. 이 후 쿼츠 튜브에 넣이 이중 밀봉하여 외부 공기를 차단하였다. 이 과정은 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 진행하였다. 이후 박스로에서 750℃로 3시간 동안 승온하고 15시간 유지하였다. 이후 재결정화 및 결정 성장을 위해 5 ℃/h의 감온속도로 500℃ 까지 냉각 후 500℃ 의 온도에서 100시간 유지하고 상온으로 냉각하여 공간군이 $P2_1/c$인 단사정계 결정구조를 갖는 $K_2In_2Sb_3$ 샘플을 얻을 수 있었다.

[0055] 2) K의 제거

[0056] $InCl_3$을 과량으로 녹인 HCl 33% 용매에서 시간별로 반응시켜 층상 $K_2In_2Sb_3$ 에서 K를 제거하였다. 그 결과는 아래표에서 나타내었다. 표 1에서 잔류 K는 EDS분석을 통해 얻은 결과를 나타낸다.

표 1

[0057]

샘플명	첨가원소제거	반응시간	잔류 K(at%)
샘플 A	-	-	25.0
샘플 B	염산	0.5시간	21.0
샘플 C	염산	2시간	10.1
샘플 D	염산	12시간	0.19

[0058] 3) 나노시트화 공정

[0059] 상기 표 2와 같이 제조된 샘플들에 대해서 에탄올에서 초음파를 조사한 후 테이프를 이용하여 박리된 나노시트를 제조하였다.

[0061] 도 2는 XRD 회절 피크를 나타내는 그래프로 일반적인 징크 블렌드 구조의 비층상형 InSb의 회절 피크(3D InSb), $K_2In_2Sb_3$ 단결정의 레퍼런스 회절 피크($K_2In_2Sb_3$ Ref), $K_2In_2Sb_3$ 다결정상의 레퍼런스 회절 피크($K_2In_2Sb_3$ Poly) 그리고 상술한 방법으로 만들어진 $K_2In_2Sb_3$ (샘플 A)에 대한 회절 피크를 나타낸다.

[0062] 샘플 A와 징크 블렌드 구조의 InSb 회절 피크(3D InSb)를 비교하면, 샘플 A에서는 징크 블렌드 구조에서 나타나는 23.8° , 39.4° , 46.5° , 56.9° 에서 회절 패턴이 나타나지 않는 것을 볼 수 있었다.

[0063] 한편, $K_2In_2Sb_3$ 단결정의 레퍼런스 회절 피크($K_2In_2Sb_3$ Ref)와 $K_2In_2Sb_3$ 다결정상의 레퍼런스 회절 피크($K_2In_2Sb_3$ Poly)를 비교하면 주요 피크에서 강도는 조금 차이가 있지만 주 피크가 나타나는 각도는 일치하는 것을 볼 수 있었다. 따라서, 상술한 합성 과정을 통해 합성된 샘플 A는 층상구조를 가지는 $K_2In_2Sb_3$ 임을 알 수 있었다.

[0064] 또한, XRD 분석을 통해 합성된 샘플 A는 공간군인 $P2_1/c$인 단사정계 결정구조를 가지는 것을 확인하였다.

[0065] 도 3은 합성된 샘플 A에 대한 SEM(Scanning Electron microscope) 이미지와 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 결과를 나타낸다. 샘플 A는 SEM 이미지 상으로 층상구조가 확인되었고, EDS분석결과 K:In:Sb의 몰비는 이론 조성비인 2:2:3 에 근접하는 결과를 얻을 수 있었다.

[0066] 도 4는 $K_2In_2Sb_3$ 의 구조를 나타내는 모식도와 샘플 A에 대한 STEM(Scanning Transmission Electron Microscope) 분석 결과 그리고 SAED(Selected Area Diffraction) 패턴을 나타낸다. SAED 패턴을 분석한 결과 측정된 (200)면 패턴의 면간 거리는 7.71Å, 측정된 (002)면의 패턴의 면간거리는 8.43Å이었다. 이론적인 (200)면과 (002)면의 면간거리는 각각 7.6437Å, 8.3946Å이므로 상기 측정값은 이론값에 근접하였다. 그런데, 이러한 측정값은 비층상형 징크 블렌드 구조의 InSb에서는 나올 수 없는 값이고, 측정된 패턴은 $P2_1/c$ 공간군에서만 나타는 패턴이다. SAED 패턴에서 존-엑시스(Zone-axis)는 패턴으로 측정된 면으로부터 외적을 통해서 구할 수 있으며, (002)와 (200)면의 외적을 통해서 구해지는 벡터는 [010]이다. 그러므로 존-엑시스(Zone-axis)는 [010]임을 확인할 수 있었고, [1-10]존으로부터 보이는 실제 측정된 STEM 이미지에서의 격자의 구조와 이론상으로 구해진 원자구조 모델의 형태를 비교해보니 정확히 일치하였다. 이를 통해 합성된 샘플은 $P2_1/c$ 공간군을 가지는 $K_2In_2Sb_3$임을 확인하였다.

[0067] 이처럼 XRD, SEM, EDS, STEM 결과를 통해 샘플 A는 층상구조의 $P2_1/c$ 공간군을 가지는 $K_2In_2Sb_3$ 임을 확인하였다.

[0068] 도 5는 $K_2In_2Sb_3$ 단결정의 기준 피크($K_2In_2Sb_3$ Ref)와 샘플 A 그리고 샘플 A에서 K를 일부 제거한 샘플 C에 대한 XRD 결과를 나타내는 그래프이다. 샘플 C의 XRD 회절 패턴은 K 제거에 따라 샘플 A에 비해 결정성이 다소 낮아졌지만 동일한 각도 범위에서 주요 피크를 나타내고 있어 샘플 A의 $P2_1/c$인 단사정계 결정구조를 여전히 유지하고 있는 것으로 판단되었다.

[0069] 도 6은 샘플 A에서 K를 제거하여 샘플 C가 되고 이로부터 테이프를 이용하여 박리되어 만들어진 나노시트를 나타낸다. 샘플 A는 층간의 벽개면이 관찰되지만 샘플 C에서는 Na가 제거됨에 따라 벽개면뿐만 아니라 층간격이 벌어져 크랙이 형성된 것을 볼 수 있었다.

[0070] 도 7은 이렇게 만들어진 샘플 C에 대한 SEM(Scanning Electron microscope) 이미지와 EDS(Energy Dispersive

Spectroscopy) 결과를 나타낸다. 샘플 C는 SEM 이미지 상으로 벽개면 또는 크랙을 가지는 층상구조가 확인되었고, EDS분석결과 K의 함량은 9.4 at%, 10.7 at%로 나타났다.

[0071] 도 8은 K를 선택적으로 제거한 후의 층상형 $K_{2-x}In_2Sb_3$ 원자 구조 모식도와 샘플 C에 대해서 [010] 방향에서의 STEM 이미지 그리고 SAED 패턴 이미지이다. SAED 분석결과 (002)면 회절패턴의 면간거리는 8.3Å, (200)면의 회절패턴의 면간거리는 7.64Å이었다. 이론적인 (200)면과 (002)면의 면간거리는 각각 7.6437Å, 8.3946Å인 것과 비교할 때 상기 측정값은 이론값과 같다고 볼 수 있었다. 이러한 측정값은 비층상형 징크 블렌드 구조의 InSb에서는 나올 수 없는 값이다. 또한 모상구조 $K_2In_2Sb_3$의 K 비율은 28.5%이지만 측정된 $K_{2-x}In_2Sb_3$의 K 비율은 10.1 at%이므로 일부의 K가 제거된 것을 확인할 수 있었다. 또한 측정된 패턴은 $P2_1/c$ 공간군에서만 나타는 패턴이다. SAED 패턴에서 존-엑시스(Zone-axis)는 패턴으로 측정된 면으로부터 외적을 통해서 구할 수 있으며, (002)와 (200)면의 외적을 통해서 구해지는 벡터는 [010]이다. 그러므로 존-엑시스(Zone-axis)는 [010]임을 확인할 수 있었고, [010]존으로부터 보이는 실제 측정된 STEM 이미지에서의 격자의 구조와 이론상으로 구해진 원자구조 모델의 형태를 비교해보니 정확히 일치하였다. 이를 통해 K를 제거한 물질도 모상물질 $K_2In_2Sb_3$의의 $P2_1/c$ 공간군을 그대로 유지하는 것을 확인하였다.

[0072] 도 9는 샘플 C에서 박리된 나노시트에 대한 AFM(Atomic Force Microscopy) 이미지 및 그에 따른 라인 프로파일을 나타낸다. 20nm 이하의 두께를 가지는 나노시트로 박리되었음을 확인할 수 있었다.

[0073] 또한, K를 제거하기 전인 샘플 A와 제거한 후인 샘플 C에 대해서 나노시트를 만든 후 이에 대해 PFM(Piezoresponse Force Microscopy)을 통해 강유전 특성을 측정하였고 그에 따른 히스테리시스 루프를 도 10에서 나타내었다.

[0074] K를 제거하기 전에는 강유전 특성이 나타나지 않았지만, K가 제거된 샘플 C에서는 강유전 유사 특성이 나타나고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

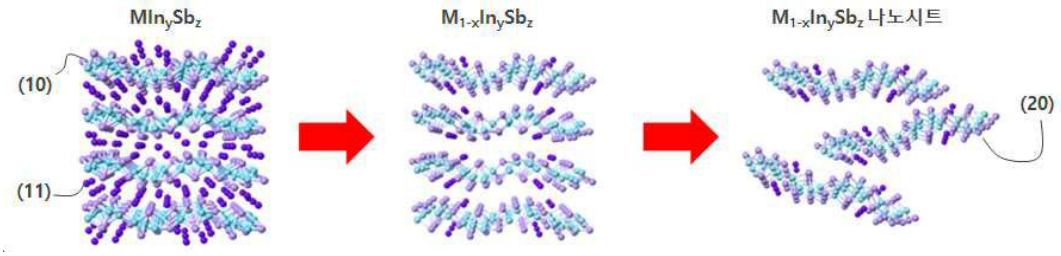
[0075] 이러한 강유전 유사 특성을 이용하면 다양한 전기 소자로의 적용이 가능하고 최근 뉴로모픽 메모리 소자로 개발이 활발하게 이루어지고 있는 멤리스터 소자로 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

[0076] 한편, K를 과도하게 제거한 샘플 D에 대해서 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 11 내지 도 13에서 나타내었다.

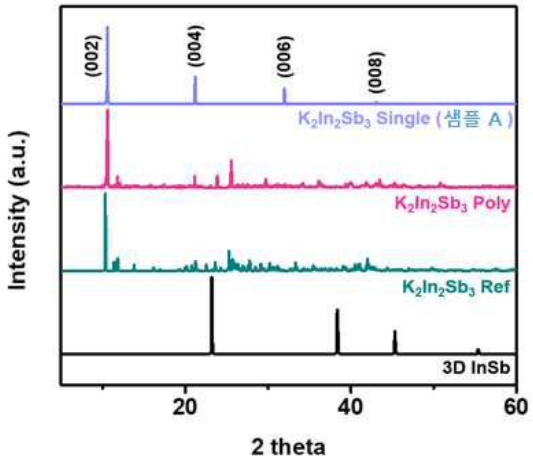
[0077] 도 11은 샘플 D에 대한 SEM 이미지 및 EDS 분석결과이다. EDS결과를 보았을 때 K는 0.19 at%만이 남아 있는 것을 볼 수 있었는데 이 경우에도 SEM 이미지상으로 여전히 층상구조를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 하지만 도 12에서의 XRD 결과를 보았을 때 결정에 따른 피크를 보이지 않아 비정질상임을 나타내고 있었고, 도 13에서의 TEM 분석결과에서도 비정질상임을 알 수 있었다.

도면

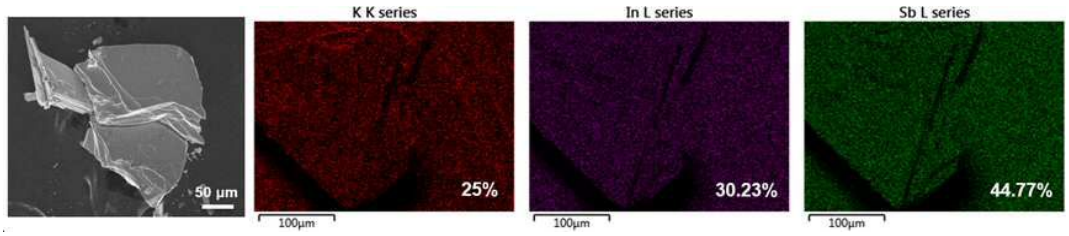
도면1



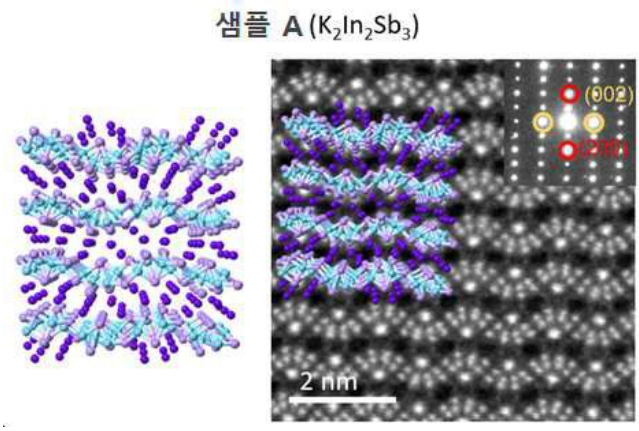
도면2


(002)
(004)
(006)
(008)
$K_2In_2Sb_3$ Single (샘플 A)
$K_2In_2Sb_3$ Poly
$K_2In_2Sb_3$ Ref
3D InSb
Intensity (a.u.)
20
40
60
2 theta

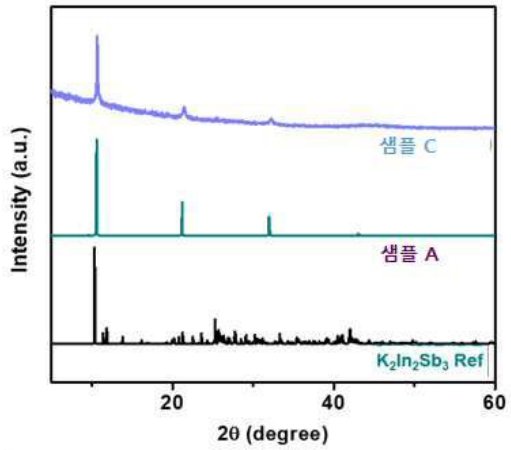
도면3


50 μm
K K series
25%
100μm
In L series
30.23%
100μm
Sb L series
44.77%
100μm

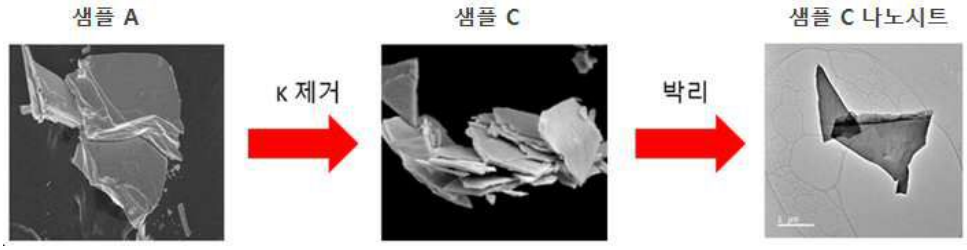
도면4


샘플 A ($K_2In_2Sb_3$)
(002)
2 nm

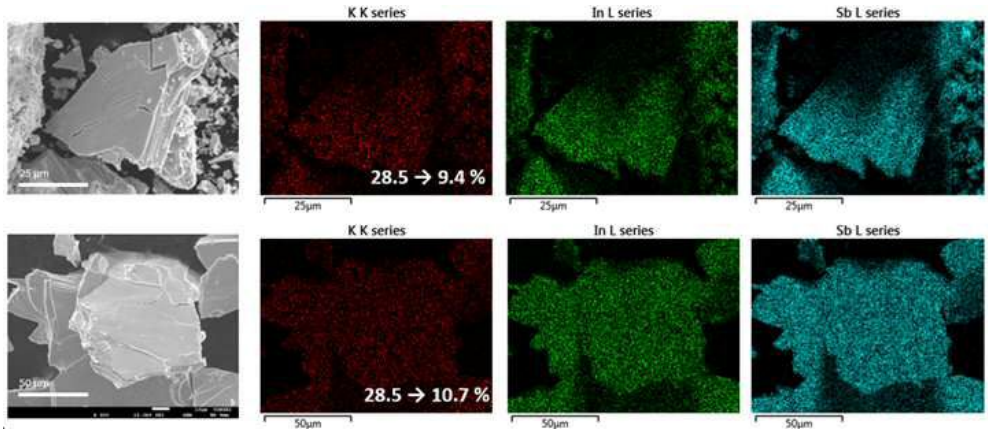
도면5


Intensity (a.u.)
샘플 C
샘플 A
$K_2In_2Sb_3$ Ref
20
40
60
2θ (degree)

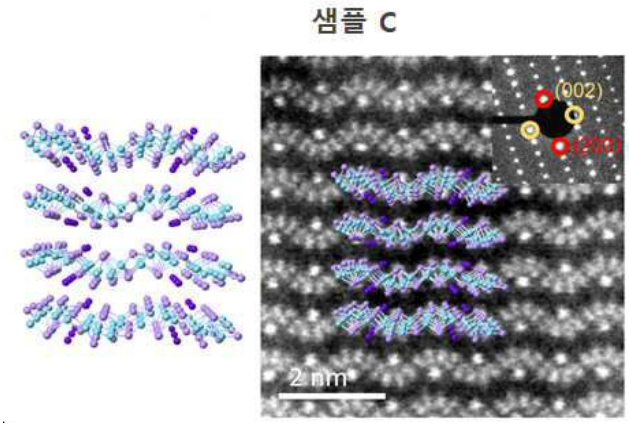
도면6


샘플 A
K 제거
샘플 C
박리
샘플 C 나노시트

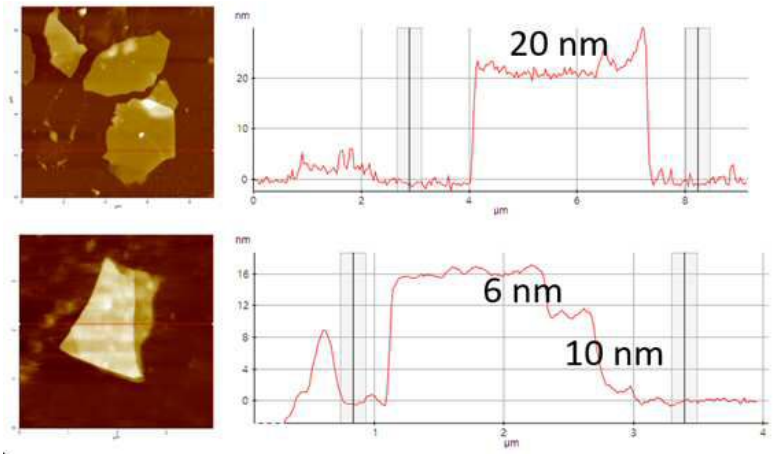
도면7


K K series
In L series
Sb L series
28.5 → 9.4 %
25μm
28.5 → 10.7 %
50μm

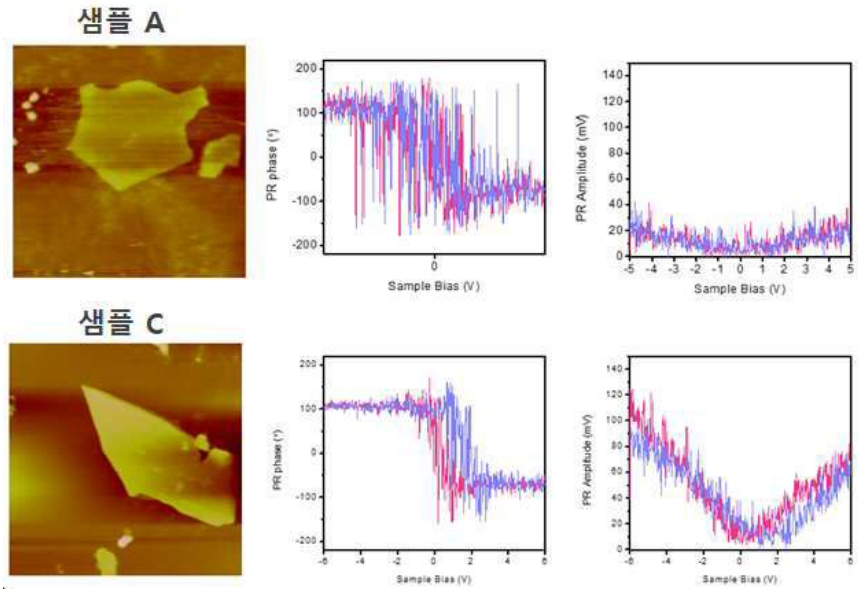
도면8


샘플 C
(002)
(200)
2 nm

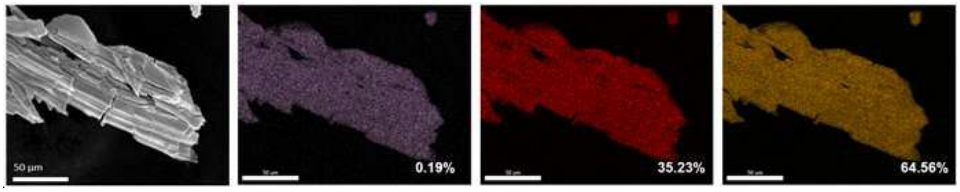
도면9


20 nm
6 nm
10 nm

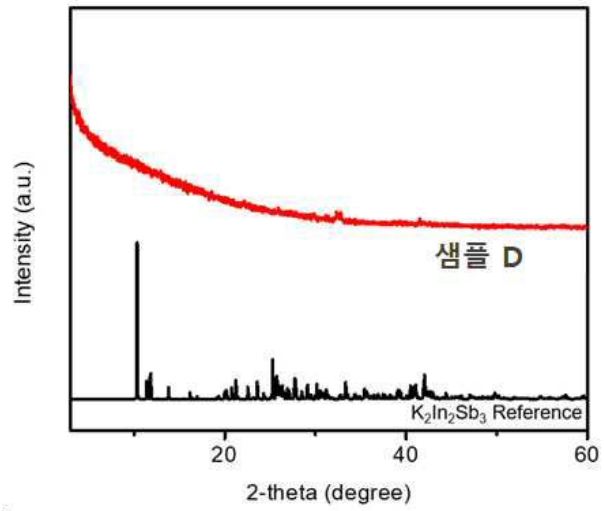
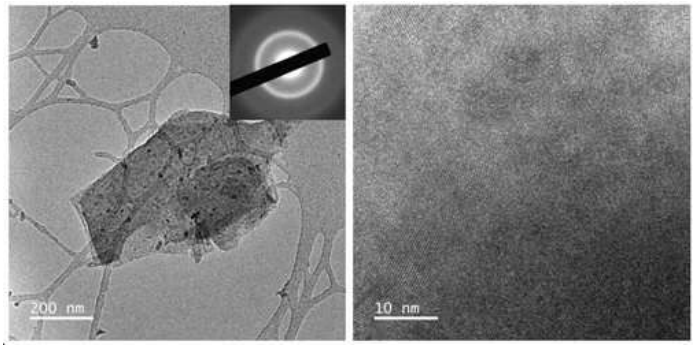
도면10


샘플 A
샘플 C
PR phase (°)
PR Amplitude (mV)
Sample Bias (V)

도면11



도면12



도면13