



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0041351
(43) 공개일자 2023년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10N 70/00 (2023.01) H10B 63/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10N 70/011 (2023.02)
H10B 63/24 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2021-0124852
(22) 출원일자 2021년09월17일
심사청구일자 2021년09월17일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
손알로이시우스
서울특별시 서대문구 모래내로 151, 101동 1010호(남가좌동, 디엠씨엘가)
이윤재
경기도 수원시 권선구 세류로 39, 306동 602호(세류동, LH수원센트럴타운)
오승현
서울특별시 서대문구 이화여대1안길 25, 1004호(대현동, 맨션90)
(74) 대리인
특허법인(유한)아이스

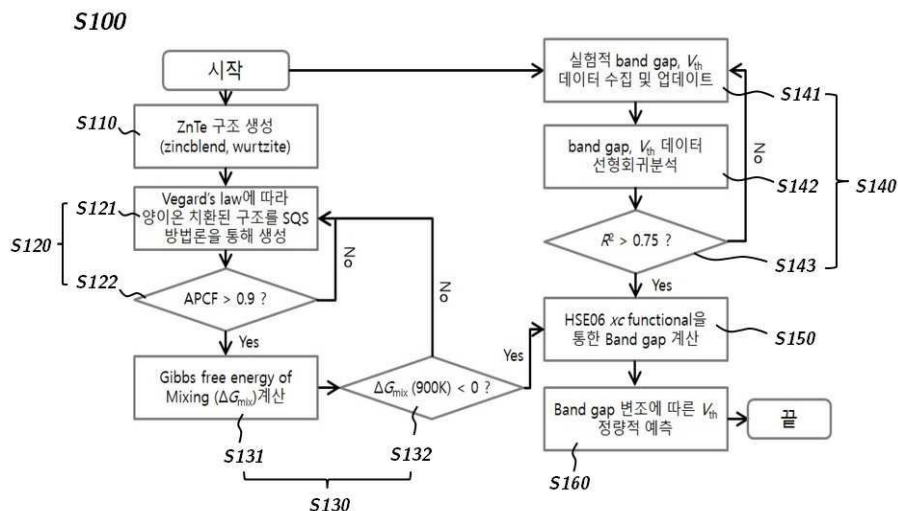
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 칼코겐화물의 양이온 치환을 통한 임계 전압의 조절 방법

(57) 요약

본 발명은 칼코겐화물의 양이온 치환을 통해 소자의 임계 전압을 조절하는 방법으로서, (a) 양이온 치환된 칼코겐화물의 원자 구조를 SQS (Special Quasi-random Structure) 방법으로 모델링하는 단계; (b) APCF (Atomic Pair Correlation Function)를 계산하여 상기 모델링한 원자 구조에서 양이온 치환이 균질하게 이루어지는지 확인하는 단계; (c) 혼합 깁스 프리에너지 (Gibbs free energy of mixing)을 계산하여 양이온 치환이 열역학적으로 용이한지를 확인하는 단계; (d) 칼코겐화물의 양이온 치환 조성에 따른 밴드 갭(band gap)을 계산하는 단계; 및 (e) 밴드 갭에 따른 임계 전압(V_{th})을 도출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 열역학적으로 안정한 선택 소자용 칼코겐화물 소재의 설계법을 제공함과 동시에 소재의 전자 구조를 정량적으로 변조함으로써 선택 소자에서의 임계 전압을 체계적으로 변조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10N 70/8828 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173316
과제번호	20010569
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술혁신사업
연구과제명	뉴로몰픽 시냅스 어레이 적용을 위한 크로스포인트 선택소자 임계전압 조절기술 개
발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

칼코겐화물의 양이온 치환을 통해 소자의 임계 전압을 조절하는 방법으로서,

- (a) 양이온 치환된 칼코겐화물의 원자 구조를 SQS (Special Quasi-random Structure) 방법으로 모델링하는 단계;
- (b) APCF (Atomic Pair Correlation Function)를 계산하여 상기 모델링한 원자 구조에서 양이온 치환이 균질하게 이루어지는지 확인하는 단계;
- (c) 혼합 깁스 프리에너지 (Gibbs free energy of mixing)을 계산하여 양이온 치환이 열역학적으로 용이한지를 확인하는 단계;
- (d) 칼코겐화물의 양이온 치환 구성에 따른 밴드 갭(band gap)을 계산하는 단계; 및
- (e) 밴드 갭에 따른 임계 전압(V_{th})을 도출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

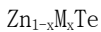
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계는, 양이온 치환 구성에 따라 격자 상수가 Vegard's law 를 기반으로 선형적으로 변조되도록 설정한 후 원자 구조를 SQS 방법으로 모델링하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 칼코겐화물 모재는 zinc blende 결정 구조 또는 wurtzite 결정 구조를 가지는 ZnTe 이고, 양이온 치환에 의해 다음의 화학식 1을 갖는 것을 특징으로 하는 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 1$ 이고, M 은 Be, Mg, Ca, 또는 이들의 혼합물이다.

청구항 4

제1항에 있어서, (b) 단계에서 APCF 가 0.9 초과인 경우 및 (c) 단계에서 혼합 깁스 프리에너지가 0 미만인 경우에 각각 (c) 단계 및 (d) 단계를 후속적으로 수행하며, APCF가 0.9 이하이거나 혼합 깁스 프리에너지가 0 이상인 경우에는 후속 단계를 수행하지 않고 (a) 단계를 반복하여 원자 구조를 다시 모델링하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 칼코겐화물의 밴드 갭과 임계 전압 사이의 상관관계를 선형 회귀 분석에 의해 도출하는 단계를 추가로 더 포함하며, 상기 (e) 단계는 상기 선형 회귀 분석에 의해 도출된 상관관계에 기초하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 칼코겐화물의 양이온 치환을 통한 임계 전압의 조절 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 인공 지능과 머신 러닝의 발전에 따라 사람의 뇌구조를 모사한 차세대 반도체 소자인 뉴로모픽 소자가 큰

관심을 받고 있다. 이러한 뉴로몰픽 소자에서 가장 중요한 것은 On/Off current를 효과적으로 제어하는 것이다. On/Off current를 제어하고 누설 전류(sneak current)를 최소화하기 위하여 메모리 소자와 함께 선택 소자를 사용할 수 있다. 이러한 선택 소자로는 문턱(threshold) 스위칭 선택 소자가 낮은 전압 영역에서 매우 낮은 양의 전류 흐름을 보이고 특정 전압 이상에서 급격한 전류 상승을 보여, 가장 이상적인 선택소자의 특성을 가지는 것으로 보고되고 있다.

[0003] 문턱 스위칭 선택소자에는 산화물의 금속-절연체 전이 현상(MIT)을 이용한 NbOx, VOx 등의 산화물 기반의 문턱 스위칭 선택소자와 칼코겐화물 물질의 오보닉(Ovonic) 문턱 스위칭 특성(OTS) 이용한 칼코겐화물 물질 기반의 문턱 스위칭 선택소자가 연구되고 있다. 이 중 OTS 소자는, Ioff가 더 낮은 장점을 가지는 등의 다양한 장점을 때문에 주목을 받아왔다.

[0004] OTS 소자를 구성하는데 있어서, 소자 구성에 사용되는 소재, 즉, 칼코겐화물 소재를 적절히 활용하는 것이 On/Off current를 구분짓는 임계전압 (threshold voltage, Vth)의 조절에 핵심적인 요소이다. 그러나, 종래 기술에서는 선택 소자에 사용되는 칼코겐화물 소재의 종류가 제한적이었고, 이러한 소재 중에서 우수한 선택 소자 성능을 나타내는 소재를 설계하기는 수많은 시행 착오가 필요한 어려움이 있었다. 또한, 소재의 band gap이 임계전압과 어떤 상관관계를 이루고 있음은 여러 보고를 통해 알려졌지만, 정량적으로 어떤 관계가 있는지에 대한 연구도 많이 부족한 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 칼코겐화물을 소재로 하는 OTS 소자와 같은 선택 소자의 문턱 전압을 정량적으로 제어하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 양태에 따르면, 칼코겐화물의 양이온 치환을 통해 소자의 임계 전압을 조절하는 방법으로서, (a) 양이온 치환된 칼코겐화물의 원자 구조를 SQS (special quasi-random struture) 방법으로 모델링하는 단계; (b) APCF (atomic pair correlation function)를 계산하여 상기 모델링한 원자 구조에서 양이온 치환이 균질하게 이루어지는지 확인하는 단계; (c) 혼합 깁스 프리에너지 (Gibbs free energy of mixing)을 계산하여 양이온 치환이 열역학적으로 용이한지를 확인하는 단계; (d) 칼코겐화물의 양이온 치환 구성에 따른 밴드 갭(band gap)을 계산하는 단계; 및 (e) 밴드 갭에 따른 임계 전압(Vth)을 도출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다.

[0007] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는, 양이온 치환 구성에 따른 격자 상수가 Vegard's law 에 따라 선형이 되도록 조절한 후 원자 구조를 SQS 방법으로 모델링하는 것일 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 칼코겐화물 모제는 zinc blende 결정 구조 또는 wurtzite 결정 구조를 가지는 ZnTe 이고, 양이온 치환에 의해 다음의 화학식 1을 갖는 것일 수 있다:

[0009] [화학식 1]

[0010] $Zn_{1-x}M_xTe$

[0011] 상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 1$ 이고, M 은 Be, Mg, Ca, 또는 이들의 혼합물이다.

[0012] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계에서 APCF 가 0.9 초과인 경우 및 (c) 단계에서 혼합 깁스 프리에너지가 0 미만인 경우에 각각 (c) 단계 및 (d) 단계를 후속적으로 수행하며, APCF가 0.9 이하이거나 혼합 깁스 프리에너지가 0 이상인 경우에는 후속 단계를 수행하지 않고 (a) 단계를 반복하여 원자 구조를 다시 모델링할 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 방법은 칼코겐화물의 밴드 갭과 임계 전압 사이의 상관관계를 선형 회귀 분석에 의해 도출하는 단계를 추가로 더 포함하며, 상기 (e) 단계는 상기 선형 회귀 분석에 의해 도출된 상관관계에 기초하여 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에서는, 아연텔루라이드에서 아연을 알칼리 토금속, 예를 들어 Be, Mg, Ca과 치환함으로써 열역학적으로 안정한 소재 설계법을 제공함과 동시에 소재의 전자 구조를 정량적으로 변조함으로써 임계전압을 체계적으로 변조하는 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 임계 전압 조절 방법의 각 단계를 도시한 일 순서도이다.

도 2는 ZnTe의 원자 결정 구조를 나타낸다. 도 2의 (a)가 zinc blende(ZB) 구조이고 (b)가 wurtzite (WZ) 구조이며, (c)는 ZB 상의 칼코겐화물 합금을 다양하게 조성화하는데 사용되는 원자 슈퍼셀(atomic supercell) 모델을 나타낸다. 도 2에서 파란색 구, 노란색 구, 오렌지색 구는 각각 Zn, 2족 원소 (Be, Mg, 및 Ca), 및 Te 원자를 나타낸다.

도 3은 Zincblende 결정 구조 및 Wurtzite 결정 구조에서 Vegard's law에 따라 조절된 격자 상수를 나타낸다.

도 4는 SQS 방법으로 모델링한 원자 구조에서 양이온 치환 조성에 따른 APCF 값을 나타내는 그래프이다. 도 4에서 ZB는 zincblende 결정 구조, WZ는 wurtzite 결정 구조, ideal은 이상 값을 나타낸다.

도 5는 혼합 깁스 프리에너지 ΔG_{mix} 를 계산하여 나타낸 그래프로써, (a)는 $Zn_{1-x}Be_xTe$, (b)는 $Zn_{1-x}Mg_xTe$, (c)는 $Zn_{1-x}Ca_xTe$ 이다. 실선은 ZB 결정 구조, 점선은 WZ 결정 구조의 에너지이며, 파란색 선은 0K, 하늘색은 300K, 노란색은 600K, 빨간색은 900K에서의 에너지를 나타낸다.

도 6은 (a)는 ZB 및 WZ 결정 구조의 $Zn_{1-x}M_xTe$ ($M = Be, Mg, \text{ 및 } Ca$)에 대해 밴드 갭 에너지 ε_{gap} (eV 단위)을 조성 x 의 함수로서 나타낸 것이다. (b)는 왼쪽에서 오른쪽까지, 2족 텔루라이드 ZnTe, BeTe, MgTe, 및 CaTe의 원소- 및 오비탈-해결(resolved) 부분 상태밀도(partial density-of-states, pDOS)이다. (c)는 $Zn_{1-x}Mg_xTe$ 합금의 선택된 조성 (즉, $x = 7/17, 14/27, 20/27$)에 대한 pDOS 이다. (c)에서 작은 삽도는 원자가 밴드(valance band)의 최상부를 확대한 것이다. 모든 에너지는 진공 수준 (0 eV)에 대해 정렬한 것이다. 검은색의 수평 점선은 원자가 밴드 최대 (valence band maximum, VBM) 및 전도 밴드 최소 (conduction band minimum, CBM)을 나타낸다.

도 7은 밴드 갭 ε_{gap} 의 함수로서 임계 전압 V_{th} 을 나타낸 선형 모델이다. 붉은색 원, 파란색 원, 하늘색 원 및 검은색 다이아몬드는 실험 보고서에서 얻은 실험 값을 나타내고, Ge_xSe_{1-x} , Ga_2Te_3 , 및 Zn_xTe_{1-x} 에 대해 선형 회귀 분석으로 얻은 것은 보라색, 하늘색, 및 회색 점선으로 각각 나타내었으며, 이들은 대응하는 R^2 값이 0.77, 0.98, 및 0.70 이었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0017] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.

[0018] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 달리 정의되지 않는 한, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0021] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 임계 전압 조절 방법의 각 단계를 도시한 일 순서도이다.

[0022] 본 발명은 양이온이 칼코겐화물 모재(base material)에 가장 이상적으로 균질하게 섞이도록 원자 구조를 모델링하는 것으로 시작한다 (도 1에서 단계 S110 내지 단계 S120). 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 칼코겐화물 모재는 아연텔루라이드(ZnTe)일 수 있다. 상기 아연텔루라이드 (ZnTe)는 선택 소자용 소재로서 매우 큰 가능성을 가지고 있는 물질 중 하나이다. 일반적으로 OTS 선택 소자용 소재는 비정질상으로 많이 쓰이는 데, 아연텔루

라이드의 경우 결정상으로도 소자 성능이 잘 유지된다고 보고되어 있다. 그러나, 아연텔루라이드 물질을 기반으로 아연을 알칼리 토금속과 같은 양이온 치환을 통해 물성 변조하는 것에 대한 체계적인 이해, 특히 치환했을 때의 열역학적 안정성 및 전자 구조에 대한 이론적 이해가 부족하다.

[0023] 본 발명의 일 구현예에 따르면 아연텔루라이드 모재는 양이온 치환에 의해 다음의 화학식 1을 가질 수 있다:

[0024] [화학식 1]

[0025] $Zn_{1-x}M_xTe$

[0026] 상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 1$ 이고, M 은 Be, Mg, Ca, 또는 이들의 혼합물이다.

[0028] 먼저, 원자 구조 모델링에 있어서 칼코겐화물에서 양이온 치환의 영향을 알아보기 위해, 순수한 ZnTe 의 원자 구조를 분석하였다(도 1의 단계 S110).

[0029] ZnTe 는 도 2의 (a) 및 (b)에서 보는 바와 같은 2가지 결정다형을 갖는다. 즉, 아연텔루라이드(ZnTe)의 결정 구조는 기본적으로 정육면체 zinc blende(ZB) 구조 (도 2의 (a))와 육방정계 wurtzite (WZ) 구조 (도 2의 (b))를 가질 수 있다. 도 2에서 파란색 구, 노란색 구, 오렌지색 구가 각각 Zn, 2족 원소 (Be, Mg, 및 Ca), 및 Te 원자를 나타낸다. ZB ZnTe에 대해 계산된 격자 파라미터 a 및 WZ ZnTe에 대해 계산된 격자 파라미터 a , c 는 각각 6.19, 4.36, 및 7.18 Å 이었으며, 이는 종래 실험실에서 측정된 값과도 2% 이내의 차이에서 잘 부합하였다. 유사한 방식으로 ZB와 WZ 결정 구조 모두에 대해 순수 BeTe, MgTe, 및 CaTe 의 격자 파라미터를 계산하였으며 이 값도 공지 측정값과 1.7% 차이 이내로 잘 부합하였다. 상기 2종 텔루라이드에 대해 계산한 격자 상수에서 상대적인 값 변동은 Zn^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , 및 Ca^{2+} 각각의 원자 반경 1.42, 1.12, 1.45, 및 1.94 Å 의 상대적 크기로부터 비롯된 것으로 이해된다. 각 결정 구조에 대해 계산한 격자 상수는 다음의 표 1 및 표 2에 나타난다.

[0031] [표 1] $Zn_{1-x}M_xTe$ (M = Be, Mg, 및 Ca) 합금에서 조성 x 의 함수로서 나타낸 격자 상수 a 계산치 (Å 단위), GGA-PBE 교환-상관성(exchange-correlation) 함수를 사용함.

x	Be	Mg	Ca
0.00	4.378	4.378	4.378
0.04	4.364	4.386	4.402
0.07	4.351	4.395	4.426
0.11	4.337	4.403	4.450
0.15	4.323	4.411	4.474
0.19	4.309	4.420	4.498
0.22	4.296	4.428	4.522
0.26	4.282	4.436	4.547
0.30	4.268	4.445	4.571
0.33	4.255	4.453	4.595
0.37	4.241	4.462	4.619
0.41	4.227	4.470	4.643
0.44	4.214	4.478	4.667
0.48	4.200	4.487	4.691
0.52	4.186	4.495	4.715
0.56	4.173	4.503	4.739
0.59	4.159	4.512	4.763
0.63	4.145	4.520	4.787
0.67	4.132	4.529	4.811
0.70	4.118	4.537	4.836
0.74	4.104	4.545	4.860
0.78	4.091	4.554	4.884
0.81	4.077	4.562	4.908
0.85	4.063	4.570	4.932
0.89	4.050	4.579	4.956
0.93	4.036	4.587	4.980
0.96	4.022	4.596	5.004
1.00	4.008	4.604	5.028

[0032]

[0034] **[표 2]** $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{Te}$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{ 및 } \text{Ca}$) 합금에서 조성 x 의 함수로서 나타낸 격자 상수 a 및 c 계산치 (\AA 단위), GGA-PBE 교환-상관성 함수를 사용함.

x	Be		Mg		Ca	
	a	c	a	c	a	c
0.00	4.364	7.180	4.364	7.180	4.364	7.180
0.06	4.341	7.143	4.379	7.201	4.405	7.244
0.13	4.318	7.107	4.394	7.222	4.447	7.308
0.19	4.295	7.070	4.409	7.242	4.488	7.372
0.25	4.272	7.033	4.424	7.263	4.529	7.436
0.31	4.248	6.996	4.439	7.284	4.570	7.499
0.38	4.225	6.960	4.454	7.305	4.611	7.563
0.44	4.202	6.923	4.469	7.326	4.652	7.627
0.50	4.179	6.886	4.484	7.346	4.694	7.691
0.56	4.156	6.849	4.500	7.367	4.735	7.755
0.63	4.132	6.813	4.515	7.388	4.776	7.819
0.69	4.109	6.776	4.530	7.409	4.817	7.883
0.75	4.086	6.739	4.545	7.430	4.858	7.947
0.81	4.063	6.703	4.560	7.451	4.899	8.011
0.88	4.040	6.666	4.575	7.471	4.940	8.074
0.94	4.016	6.629	4.590	7.492	4.982	8.138
1.00	3.993	6.592	4.605	7.513	5.023	8.202

[0035]

[0037] 다음으로, ZB와 WZ 구조에서 양이온 Zn 자리를 2족 알칼리 토금속 원소가 차지하게 함으로써 $Zn_{1-x}M_xTe$ (여기서 $M = Be, Mg, \text{ 및 } Ca$)의 3원 합금을 모델링하였다(도 1의 S120 단계).

[0038] 이를 위해, 먼저, ZnTe 모재에 양이온이 고용되어 $Zn_{1-x}M_xTe$ 합금으로 될 때 원자 모델의 격자 상수가 Vegard's law를 기반으로 일정하게, 예를 들어 선형적으로, 변조되도록 조절하였다(도 1의 S121 단계). ZB 구조와 WZ 구조에서의 조절된 격자 상수는 도 3에 나타내었다.

[0039] 이와 같이 양이온 치환 구성에 따른 격자 상수가 Vegard's law 를 기반으로 선형적으로 변조되도록 설정한 후, $Zn_{1-x}M_xTe$ 3원 합금의 구조 모델을 설계하였다 (도 1의 S121 단계). 이러한 합금 모델을 얻기 위해 특수 의사 난구조 (이하, SQS (special quasi-random structure)) 방법을 이용하였다. 이 때, ICET (integrated cluster expansion toolkit) 코드를 사용하였다. SQS 방법을 사용함으로써 모재에 양이온이 균질하게 치환되어 섞인 가장 가능성있는 배열을 얻을 수 있으며, 도 2에서 (c)는 ZB 결정 구조의 칼코겐화물을 양이온 치환하였을 때의 고용체(solid solution) 모델을 SQS 방법에 의해 얻은 결과를 슈퍼셀(supercell) 방법에 의해 예시적으로 보여 준다.

[0040] 이와 같이 SQS 방법에 따라 소정 결정 구조에 대한 가능성 있는 배열이 제공되면, SQS 방법에 의해 얻은 원자 구조 모델에서 양이온 치환이 균질하게 이루어졌는지를 확인한다 (도 1의 S122 단계). 이를 위해 원자 쌍 상관 관계 함수 (Atomic Pair Correlation Function, APCF)를 사용함으로써 아연텔루라이드 고용체가 얼마나 이상적으로 균질하게 섞였는가를 정량적으로 평가할 수 있다. APCF 는 다음의 [수학식 1]에 의해 계산할 수 있다:

[0041] [수학식 1]

$$\bar{\Pi}_{2,m} = \frac{1}{ND_m} \sum_{i,j \in r_{i,j}=R_m} S_i S_j$$

[0042]

[0043] 수학식 1에서 N 및 D_m 은 각각, m 번째 셸(mth shell)에서 원자 i 와 j 사이의 양이온 격자 자리와 쌍의 수를 나타낸다. $r_{i,j}$ 및 R_m 은 각각, 원자 i 와 j 사이의 거리 및 m 번째 셸의 반지름이다.

[0044] 10번째 셸(10^{th} shell) 까지를 고려하여 본 발명에 따라 모델링한 합금 구조에 대해 계산한 APCF 값을 도 4에 나타내었다. 도 4로부터 zincblende (ZB) 및 wurtzite (WZ)의 알칼리 토금속 고용체의 각 고용 농도별 APCF값이

이상(ideal) 값과 근사함을 알 수 있으며, 이는 설계한 원자 모델의 모든 조성에서 양이온 치환이 이상적으로 균질하게 이루어졌음을 의미한다.

[0045] 본 발명의 일 구현예에 따르면 만약 S122 단계에서 APCF 값이 0.9 초과이면 후속적으로 S123 단계를 수행하고, 이에 반해 APCF 값이 0.9 이하인 경우에는 S123 단계를 수행하지 않고 S121 단계로 돌아가서 S121 단계를 반복 하여 SQS 방법에 의해 원자 구조를 다시 모델링할 수 있다.

[0047] 모델링한 원자 구조에서 양이온 치환이 균질하게 이루어진다는 것을 확인 한 후, 그러한 구조의 칼코겐화물이 용이하게 합성될 수 있는지 여부를 열역학적 안정성의 확인에 의해 판단할 수 있다 (도 1의 S130 단계). $Zn_{1-x}M_xTe$ 합금의 열역학적 안정성의 확인은 혼합 깁스 프리에너지 (Gibbs free energy of mixing)을 계산하여 수행 될 수 있다 (도 1의 S131 단계).

[0048] 상기 혼합 깁스 프리 에너지 (mixing Gibbs free energy, ΔG_{mix}^{α})는 다음의 [수학식 2]에 따라 계산할 수 있다:

[0049] [수학식 2]

[0050]
$$\Delta G_{mix}^{\alpha} = \Delta H_{mix}^{\alpha} - TS_{conf}$$

[0051] 수학식 2에서, α , ΔH_{mix}^{α} , T, 및 S_{conf} 는 각각, 모재 (base material)(예를 들어 ZB 및 WZ)의 결정 구조, 혼합 엔탈피 (enthalpy of mixing), 온도, 및 구성 엔트로피(configurational entropy)이고, 혼합 엔탈피 (enthalpy of mixing) ΔH_{mix}^{α} 는 하기 [수학식 3]에 따라 정의되는 값이다:

[0052] [수학식 3]

[0053]
$$\Delta H_{mix}^{\alpha} = E_{Zn_xM_{1-x}Te}^{\alpha} - (1 - x)E_{ZnTe}^{\alpha} - xE_{MTe}^{\alpha}$$

[0054] 수학식 3에서, $E_{Zn_{1-x}M_xTe}^{\alpha}$, E_{ZnTe}^{α} , 및 E_{MTe}^{α} 은 각각, $Zn_{1-x}M_xTe$ 합금, ZnTe, 및 MTe (M = Be, Mg, 및 Ca)의 제1원리 밀도범함수이론(Density-functional theory calculations, 이하 DFT) 총 에너지이다. 구성 엔트로피(S_{conf})는 이상적인 혼합 엔트로피로 추정된다. 통계 역학에서 볼츠만(Boltzmann) 방정식에 기초하면, 이상적인 혼합 엔트로피(S_{ideal})는 다음의 [수학식 4]에 따라 정의되는 값이다:

[0055] [수학식 4]

[0056]
$$S_{ideal} = k_B \ln K = k_B \ln \frac{N_{site}!}{(N_{site}x)!(N_{site}(1-x))!}$$

[0057] 수학식 4에서, k_B , K, 및 N_{site} 는 각각, 볼츠만 상수, 조성 x의 2진 치환 케이스에서의 조합 수, 및 치환 자리의 수이다. N_{site} 가 충분히 큰 정수라는 가정 하에 스테링(Stirling) 근사치를 적용하면, S_{ideal} 은 다음의 [수학식 5]로 표현될 수도 있다:

[0058] [수학식 5]

[0059]
$$S_{ideal} = -k_B \ln[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]$$

[0060] 수학식 5에서 k_B 는 상기 수학식 4에서 정의한 바와 같다.

- [0062] 본 발명의 일 구현예에 따르면 만약 S131 단계에서 혼합 깃스 프리에너지, 예를 들어 특정 반응 조건(반응 온도 등)에서 혼합 깃스 프리에너지가 0 미만인 경우에는 후속적으로 S132 단계를 수행하고, 이에 반해 APCF 값이 0.9 이하인 경우에는 S132 단계를 수행하지 않고 S121 단계로 돌아가서 S121 단계를 반복하여 SQS 방법에 의해 원자 구조를 다시 모델링할 수 있다.
- [0064] 한편, 위와 같이 수학적식에 따라 합금의 혼합 깃스 프리 에너지를 계산한 후, 각 결정 구조(즉, ZB 및 WZ)에서의 화학식 조성에 따른 함수로서 도 5에서 보는 바와 같이 그래프를 그렸다. 도 5에서 (a)는 $Zn_{1-x}Be_xTe$, (b)는 $Zn_{1-x}Mg_xTe$, (c)는 $Zn_{1-x}Ca_xTe$ 이다. 실선은 ZB 결정 구조, 점선은 WZ 결정 구조의 에너지이며, 파란색 선은 0K, 하늘색은 300K, 노란색은 600K, 빨간색은 900K에서의 에너지를 나타낸다.
- [0065] 도 5의 그래프로부터 ZB 결정 구조와 WZ 결정 구조 모두, 모든 $Zn_{1-x}M_xTe$ 합금에 대해 매우 유사한 정량적 경향을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이에, 두 결정 구조 모두에 대해 동일한 논의가 적용될 수 있을 것이다.
- [0066] $Zn_{1-x}Be_xTe$ 합금의 경우, 300K 에서는 ZnTe 와 BeTe 혼합이 흡열 반응인데 600K가 되면 대략 $x = 0$ 정도에서 발열 반응 (즉, 음의 혼합 깃스 프리 에너지)이 이루어지고 900 K까지 온도가 더 증가하면 모든 조성에서의 혼합이 발열 반응이 된다. 발열 반응이 된다는 것은 $Zn_{1-x}Be_xTe$ 합금이 모든 조성에서 안정적일 수 있다는 것을 의미한다.
- [0067] 동일한 방식으로 $Zn_{1-x}Mg_xTe$ 는 600K와 900K 에서만 각 구성성분이 혼합가능하다. $Zn_{1-x}Be_xTe$ 와 비교하면 $Zn_{1-x}Mg_xTe$ 는 더 낮은 온도에서 더 안정하다. 이는 Mg^{2+} 의 원자 반지름이 Be^{2+} 에 비해 Zn^{2+} 원자 반지름과 더 유사하여 격자 뒤틀림이 더 작기 때문인 것으로 보인다.
- [0068] $Zn_{1-x}Ca_xTe$ 합금의 경우, 900K 까지의 모든 온도에서 혼합 깃스 프리 에너지가 양의 값을 나타내었으며, 이는 합성이 용이하지 않음을 의미한다.
- [0069] 이에 따라 Be & Mg은 양이온 치환이 상대적으로 용이한 반면, Ca은 열역학적으로 용이하지 않음을 알 수 있다.
- [0071] 전술한 S110 단계 내지 S130 단계를 통해 양이온 치환된 칼코겐화물의 소재 설계가 이루어질 수 있다. 이와 같이 설계가 완료된 칼코겐화물은 선택 소자와 같은 소자의 재료로 사용될 수 있다. 따라서, 이하에서는 상기 양이온 치환된 칼코겐화물에 있어서 양이온 치환에 따른 임계 전압을 조절하는 방안을 설명한다.
- [0073] 상기 임계 전압의 조절은 칼코겐화물의 양이온 치환 조성에 따른 밴드 갭(band gap)을 계산하는 단계 (도 1의 S150 단계) 및 밴드 갭에 따른 임계 전압(V_{th})을 도출하는 단계 (도 1의 S160 단계)를 통해 수행될 수 있다.
- [0075] S150 단계에서 칼코겐화물의 양이온 치환에 따른 밴드갭은 HSE06 xc 함수를 이용하여 계산할 수 있다. $Zn_{1-x}M_xTe$ 합금의 밴드 갭(ϵ_{gap}) 값을 계산하여 양이온 치환에 따른 조성의 함수로서 도 6에 나타내었다. 밴드 갭(ϵ_{gap}) 값은 가장 높은 점유 상태(highest occupied state)와 가장 낮은 비점유 상태(lowest unoccupied state) 사이의 에너지 차이로 계산한 것이다.
- [0076] 도 6의 (a)와 같이 알칼리 토금속으로 치환되었을 때의 밴드 갭이 조성에 따라 정량적으로 어떻게 변화하는지 분석이 가능하다. 도 6의 (a)에서 $Zn_{1-x}Mg_xTe$ (하늘색 선)과 $Zn_{1-x}Ca_xTe$ (파란색 선)의 경우, ZB와 WZ 구조에서 알칼리 토금속(2족 원소)의 비율이 증가할수록 단조적으로 증가하는 것으로 볼 수 있다. ZB $Zn_{1-x}Be_xTe$ 합금의 경우, 밴드 갭 ϵ_{gap} 은 Be가 상대적으로 더 적은 비율이었을 때 (즉, $x > 0.48$) 1.90 내지 2.78 eV 로 빠르게 증가한 반면, $x \geq 0.48$ 일 때 밴드갭은 2.68 eV 까지 천천히 감소하였다. 이는 직접 ϵ_{gap} 에서 간접 ϵ_{gap} 까지의 전이에 의한 것으로 보인다.
- [0077] 도 6에서 (b)는 모든 ZB 프리스틴 칼코겐화물의 DOS (density-of-states, 상태 밀도)를 그래프로 나타낸

것이다. 모든 에너지 레벨을 진공 레벨 (즉, $\epsilon_{vac} = 0$ eV) 에 대한 것으로 정렬시켰다. ZnTe 벌크 구조에서의 전자적 구조와 결합 특성에 기초하여 다른 2원 2족 칼코겐화물 (즉, BeTe, MgTe, 및 CaTe)에 대한 나머지 DOS 도 분석하였다. Mg 에 대한 양이온 교환의 영향은 도 6의 (c)에 나타내었다. 이와 같이 도 6의 (b)와 (c)에서 진공 수준(vacuum level)을 0 eV로 기준 하였을 때 원자가 밴드(valence band) 및 전도 밴드(conduction band)의 상대적 위치 변화 및 오비탈 기여도(orbital contribution)의 변화를 관찰할 수 있다. 또한, 상기 전자적 구조 분석으로부터 (i) ZnTe의 ϵ_{gap} 에너지는 등가 2족 원소로 치환함으로써 조정될 수 있다는 점, (ii) 전자-양성(electron-positive) 원소 (즉, Mg 및 Ca)를 더 많이 첨가하면 ZnTe 에 비하여 이온 결합 특성이 더 커지고 ϵ_{VBM} 은 더 낮아진다는 점을 알 수 있다.

[0079] 뉴로몰픽 시스템에서 OTS 선택 소자로서 칼코겐화물 소재를 성공적으로 이용하기 위해서는, 작동 장치의 목적에 부합하도록 V_{th} 를 조정할 수 있어야 한다. 본 발명에 따르면, S150 단계에서 밴드갭을 구한 후, S160 단계에서 밴드 갭에 따른 임계 전압(V_{th})을 도출할 수 있다.

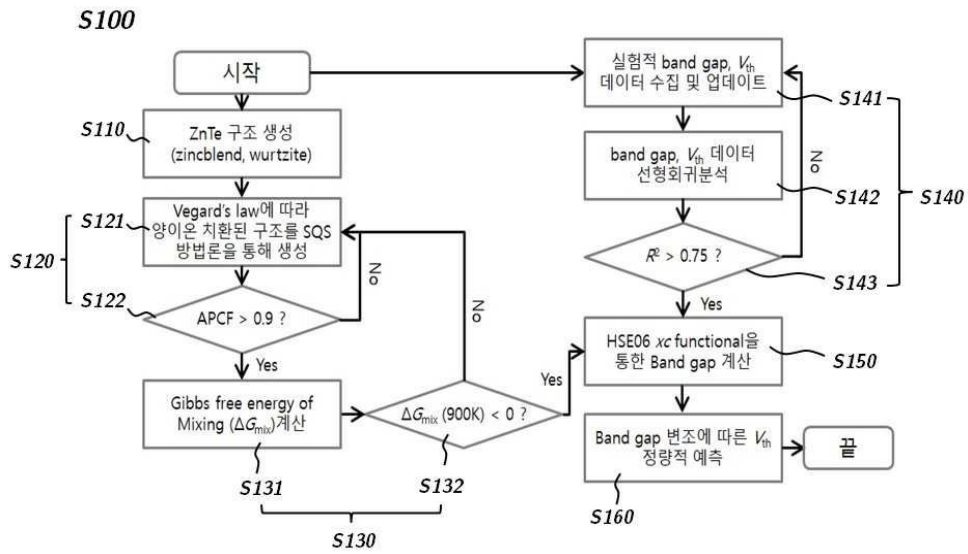
[0080] 이를 위해, 먼저, 미리 측정된 ϵ_{gap} 과 V_{th} 사이의 선형 관계를 얻고, 선형 보간법(linear interpolation)을 이용하여 이들 사이의 상관관계를 파악할 수 있다. 특히, 도 7에서 보는 바와 같이 본 발명의 모양이 되는 아연 텔루라이드 (ZnTe) 물질로부터 밴드갭과 임계전압의 상관관계를 얻은 다음, 이에 따라 양이온이 치환되었을 경우 변조되는 밴드갭에 따라 임계전압의 변화를 예측할 수 있다. 이에, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 칼코겐화물의 밴드갭과 임계 전압 사이의 상관관계를 선형 회귀 분석에 의해 도출하는 단계(도 1의 S140 단계)를 추가로 더 포함하며, S160 단계는 상기 S140 단계에서 선형 회귀 분석에 의해 도출된 상관관계에 기초하여 수행될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 S140 단계는 밴드갭과 임계전압에 대한 실험적인 값들을 수집하고 (도 1의 S141 단계), 상기 실험적 밴드갭과 임계 전압 데이터로부터 선형 회귀 분석에 의해 상관 관계를 도출하고 (도 1의 S142 단계), 상기 얻어진 상관관계가 $R^2 > 0.75$ 인지 여부를 확인하여 0.75 이하이면 S141 단계를 반복하도록 함으로써(도 1의 S143 단계) 수행될 수 있다. 도 7은 본 발명의 모양이 되는 아연텔루라이드 (ZnTe) 물질에서의 band gap과 임계전압의 상관관계 뿐만 아니라 기타 OTS 소재의 상관 관계를 나타낸 것이다.

[0081] OTS 소재에서 ϵ_{gap} 과 V_{th} 사이의 선형 관계를 고려했을 때, 칼코겐화물 합금에서 등가 양이온 치환에 의한 ϵ_{gap} 의 변화를 통해 V_{th} 를 임의 범위 내로 설계할 수 있다. 예를 들어, $Zn_{1-x}Be_xTe$ 합금은, ϵ_{gap} 이 1.90 eV 내지 2.76 eV 범위이므로, 10 nm 두께에서 1.11 V 내지 1.42 V 의 V_{th} 범위를 나타낼 것으로 보인다. 또한, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ 합금은 동일한 두께에서 1.11 V 내지 1.50 V 의 더 넓은 범위를 나타낼 것이다. ZnTe 및 CaTe 구조 사이의 불안정한 혼합을 고려하였을 때, OTS 선택 소자로서 $Zn_{1-x}Ca_xTe$ 합금은 이점이 없을 것으로 보인다.

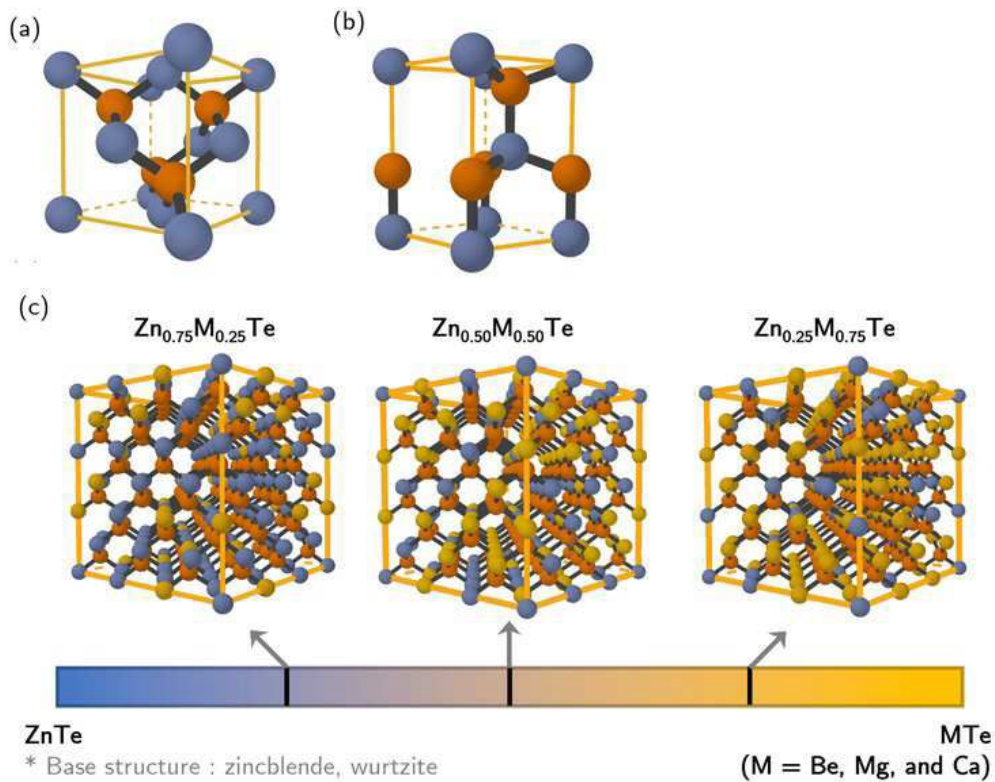
[0083] 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

도면

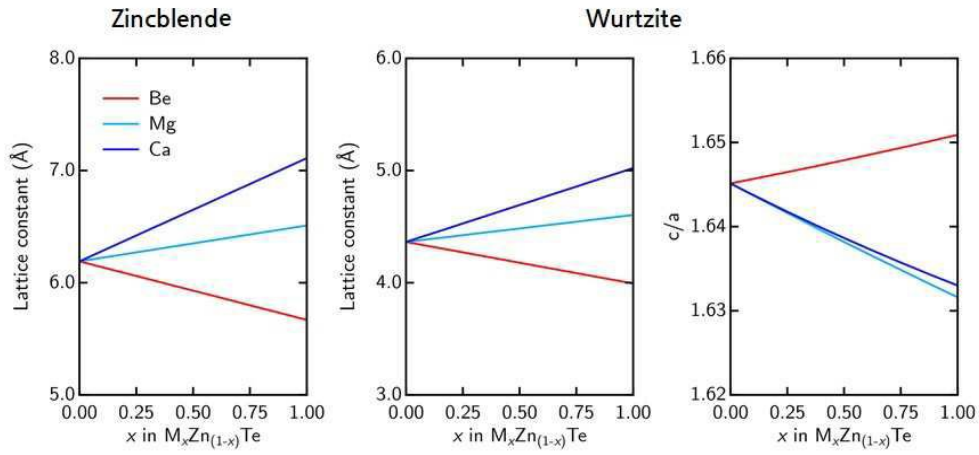
도면1



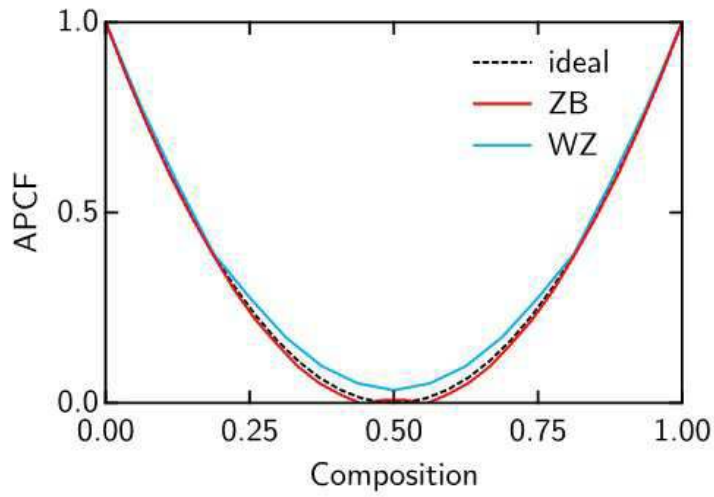
도면2



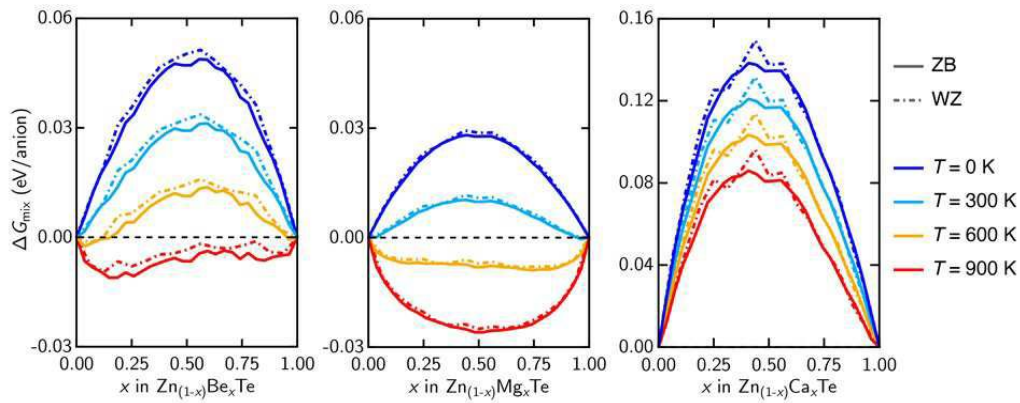
도면3



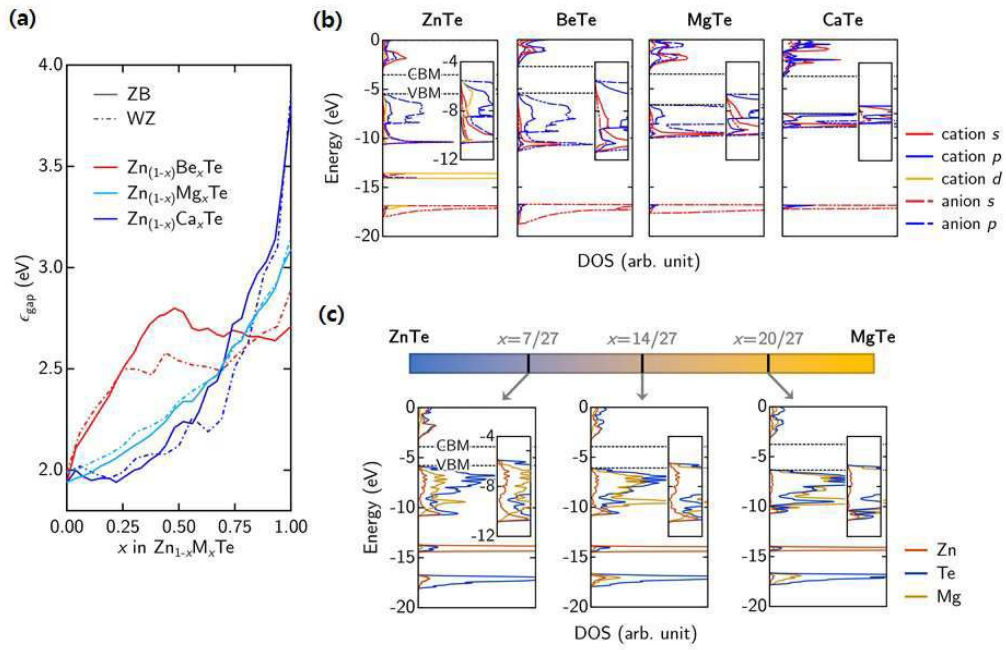
도면4



도면5



도면6



도면7

