



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0033228

(43) 공개일자 2022년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 25/08 (2006.01) *H01L 45/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 25/087 (2013.01)*C01B 25/088* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0115373

(22) 출원일자 2020년09월09일

심사청구일자 2020년09월09일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

심우영

서울특별시 서초구 명달로 4길 30, 501동 104호

최홍

경기도 성남시 분당구 무지개로 144, 502동 1203호

(74) 대리인

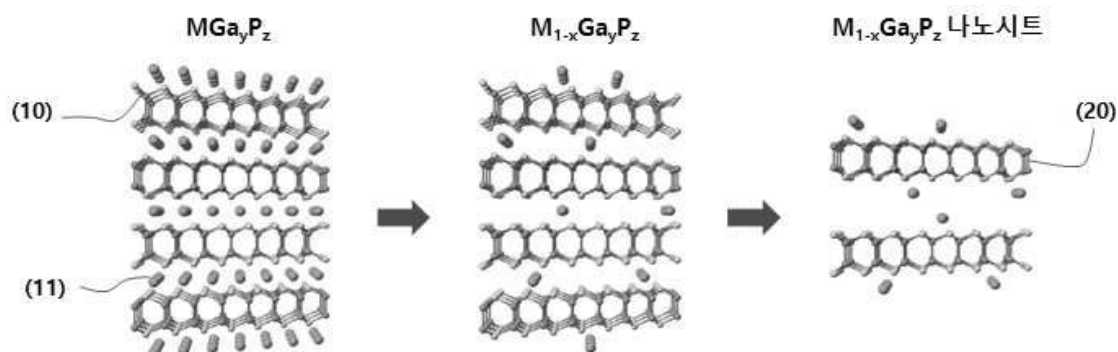
특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 층상구조 GaP, GaP 나노시트 및 이를 이용한 전기 소자

(57) 요약

본 발명은 층상구조인 GaP 화합물과 이를 통해 만들어질 수 있는 GaP 나노시트를 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명에서는 $M_{1-x}Ga_yP_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0.60 \leq y \leq 1.50$, $0.60 \leq z \leq 2.25$)로 표시되는 층상구조 화합물을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

H01L 45/122 (2013.01)

H01L 45/14 (2013.01)

H01L 45/148 (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 표시되는 층상구조 화합물.

[화학식 1]

$M_{1-x}Ga_yP_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0.60 \leq y \leq 2.25$, $1.2 \leq z \leq 2.25$)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 M은 Ca인, 층상구조 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 x는 $0 < x \leq 0.30$ 인, 층상구조 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 x는 $0.30 < x \leq 1.0$ 인, 층상구조 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 H를 더 포함하는, 층상구조 화합물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는, 층상구조 화합물.

[화학식 2] $M_{1-x}H_aGa_yP_z$

(M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0 < a \leq x$, $0.60 \leq y \leq 2.25$, $1.2 \leq z \leq 2.25$)

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 M은 Ca인, 층상구조 화합물.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 x는 $0 < x \leq 0.30$ 인, 층상구조 화합물.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 x는 $0.30 < x \leq 1.0$ 인, 층상구조 화합물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

CuK α 선을 사용한 XRD 측정에서 결정구조는 P63/mmc인 공간군과 F-43m인 공간군 중 어느 하나 또는 둘 모두를 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 11

제 4 항 또는 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

라만분광법(raman spectroscopy)에 따라 분석되는 상기 층상구조 화합물의 결정구조는 징크 블렌드(zinc blende) 결정구조를 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 12

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 FT-IR분석을 통해 $1,150\sim 950\text{cm}^{-1}$ 범위에서 P-H 결합에 따르는 피크를 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 강유전 유사 특성을 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 14

하기 화학식 1로 표시되는 조성물을 포함하고, 물리적 또는 화학적 박리 방법으로 만들어지는, 나노시트.

[화학식 1]

$M_{1-x}Ga_yP_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0.60 \leq y \leq 2.25$, $1.2 \leq z \leq 2.25$)

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 x는 $0 < x \leq 0.30$ 인, 나노시트.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 x는 $0.30 < x \leq 1.0$ 인, 나노시트.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 M은 Ca인, 나노시트.

청구항 18

제 14 항에 있어서,

상기 조성물은 H를 더 포함하는, 나노시트.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 조성물은 하기 화학식 2로 표시되는, 나노시트.

[화학식 2] $M_{1-x}H_aGa_yP_z$

(M은 1족 또는 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0 < a \leq x$, $0.60 \leq y \leq 2.25$, $1.2 \leq z \leq 2.25$)

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 x는 $0 < x \leq 0.30$ 인, 나노시트.

청구항 21

제 19 항에 있어서,

상기 x는 $0.30 < x \leq 1.0$ 인, 나노시트.

청구항 22

제 19 항에 있어서,

상기 M은 Ca인, 나노시트.

청구항 23

제 14 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물에 대한 CuK α 선을 사용한 XRD 측정에서 결정구조는 P63/mmc인 공간군과 F-43m인 공간군 중 어느 하나 또는 둘 모두를 나타내는, 나노시트.

청구항 24

제 16 항 또는 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

라만분광법(raman spectroscopy)에 따라 분석되는 상기 조성물의 결정구조는 징크 블렌드 결정구조를 나타내는, 나노시트.

청구항 25

제 18 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 FT-IR분석을 통해 $1,150 \sim 950 \text{cm}^{-1}$ 범위에서 P-H 결합에 따르는 피크를 나타내는, 나노시트.

청구항 26

제 14 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 강유전 유사 특성을 나타내는, 나노시트.

청구항 27

제 14 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노시트의 두께는 500nm 이하인, 나노시트.

청구항 28

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 층상형 화합물을 포함하는, 전기 소자.

청구항 29

제 14 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 기재된 나노시트를 포함하는, 전기 소자.

청구항 30

제 28 항 또는 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 소자는 맵리스터인, 전기 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 층상구조 GaP, GaP 나노시트 및 이를 이용한 전기 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 알칼리금속 또는 알칼리토금속을 일부 포함하고 다양한 전기적 특성을 가지는 층상구조 GaP 및 GaP 나노시트와 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 이차원(2D) 나노시트를 제조할 수 있어 이에 대한 연구가 활발하다.
- [0004] 특히, 나노시트와 같은 저차원의 소재는 기존의 벌크 소재가 가지지 못하는 획기적인 신기능이 기대되고 기존 소재를 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, 인화갈륨(Gallium Phosphide)은 에너지 밴드갭이 2.24 eV인 반도체 화합물 소재로서 다양한 전자소자에 사용되고 있으나, 현재까지 층상구조를 가지는 인화갈륨에 대해서는 알려진 바가 없다.
- [0007] 층상구조로 이루어진 인화갈륨 화합물은 다른 결정구조를 가지는 기존의 인화갈륨 화합물에서 보다 적용을 다양화시킬 수 있을 뿐 아니라, 기존에 적용되지 않았던 새로운 영역으로의 적용도 기대할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 층상구조인 GaP 화합물과 이를 통해 만들어질 수 있는 GaP 나노시트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명에서는 $M_{1-x}Ga_yP_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0.60 \leq y \leq 2.25$, $1.2 \leq z \leq 2.25$)로 표시되는 층상구조 화합물을 제공할 수 있다.
- [0012] 또한, 본 발명에서는 $M_{1-x}H_aGa_yP_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0 < a \leq x$, $0.60 \leq y \leq 2.25$, $1.2 \leq z \leq 2.25$)로 표시되는 층상구조 화합물을 제공할 수 있다.
- [0013] 또한, 본 발명에서는 $M_{1-x}Ga_yP_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0.60 \leq y \leq 2.25$, $1.2 \leq z \leq 2.25$)로 표시되는 조성물을 포함하고, 물리적 또는 화학적 박리방법으로 만들어지는 나노시트를 제공할 수 있다.
- [0014] 또한, 본 발명에서는 $M_{1-x}H_aGa_yP_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0 < a \leq x$, $0.60 \leq y \leq 2.25$, $1.2 \leq z \leq 2.25$)로 표시되는 조성물을 포함하고, 물리적 또는 화학적 박리방법으로 만들어지는 나노시트를 제공할 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명에서는 상기와 같은 층상구조 화합물 또는 나노시트를 포함하는 전기소자를 제공할 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 전기소자는 맵리스터일 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명을 통해 제공할 수 있는 층상구조 GaP 화합물과 GaP 나노시트는 다양한 전기적 특성을 가질 수 있고, 이를 통해 새로운 전기 소자의 개발이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 따른 층상구조 화합물과 이를 통해 만들어지는 나노시트를 나타내는 개념도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 XRD 분석 결과 그래프와 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석 결과를 나타내는 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 XRD 분석 결과 그래프와 TEM(Transmission Electron microscope) 분석 결과를 나타내는 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 XRD 분석 결과 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 SEM(Scanning Electron Microscope)과 EDS 분석결과를 나타내는 이미지이다

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 FT-IR(Fourier-transform infrared spectroscopy) 분석결과를 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 나노시트의 AFM(Atomic Force Microscope) 이미지와 그에 따른 라인 프로파일(profile)을 나타낸다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 자기이력곡선 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 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.

[0022] 본 발명에 따르는 층상구조 화합물 또는 나노시트는, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0023] [화학식 1] $M_{1-x}Ga_yP_z$ (M 은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0.60 \leq y \leq 2.25$, $1.2 \leq z \leq 2.25$)

[0024] 일반적으로 GaP는 징크 블렌드(Zinc Blende) 결정구조로서 층상구조가 나타날 수 없고, 따라서 이를 박리해서 나노시트를 만들기도 불가능하였다.

[0025] 이를 극복하기 위해 발명자들은 Ga_yP_z 에 1족 또는 2족 원소(이하 "첨가원소"라 함)를 첨가함으로써 이차원의 Ga_yP_z 층간에 첨가원소를 위치시켜 결과적으로 Ga_yP_z 층이 첨가원소에 의해 결합되어 이어지는 층상구조 화합물을 만들 수 있게 되었다. 이러한 Ga_yP_z 층 사이에 위치하는 첨가원소는 Ga_yP_z 층을 반데르발스 결합을 통해 약하게 연결시키고 있어서, 이들 첨가원소가 위치하는 면은 이 면을 따라 쉽게 갈라지게 되는 벽개면을 이루게 된다.

[0026] 이에 따라 본 발명에 따른 층상구조 화합물은 이러한 벽개면을 따라 쉽게 물리적 또는 화학적 방법 중 어느 하나 또는 둘 모두를 통해 Ga_yP_z 층으로 박리될 수 있게 되는데, 이러한 박리는 첨가원소가 제거될 수록 층간의 결합력이 약화되어 더 쉽게 이루어진다. 따라서, 이러한 층상구조 화합물로부터 쉽게 Ga_yP_z 나노시트를 만들 수 있고, 여기서 Ga_yP_z 나노시트에는 첨가원소가 일부 잔류할 수도 있다.

[0027] 첨가원소를 지속적으로 제거하면 화합물에서 Ga_yP_z 층간 거리가 점차 벌어져 층간의 결합력이 약해지고 결국 층 사이의 결합이 없어지면서 층 사이에 크랙(crack)을 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명에서 설명하는 층상구조 화합물의 층상구조는 반복되는 이차원의 Ga_yP_z 층이 첨가원소에 의한 반데르발스 결합으로 층간의 결합이 이루어

진 경우뿐만 아니라 Ga_yP_z 층 간의 결합력이 제거되어 층간에 거리가 벌어지면서 크랙을 나타내는 경우도 포함한다.

[0028] 이렇게 만들어지는 나노시트는 Ga_yP_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 μm 이상도 가능하기 때문에, 나노시트의 두께는 500nm 이하인 것이 바람직하다. 여기서 Ga_yP_z 나노시트에는 첨가원소가 일부 잔류할 수도 있다.

[0029] 이처럼 본 발명에 따르는 나노시트는 층상구조 화합물에서 물리적 또는 화학적 방법으로 박리되는 시트를 의미하며, Ga_yP_z 층이 단일층인 경우뿐만 아니라 복수의 층으로 이루어지는 경우도 포함하게 된다.

[0030] 이러한 층상구조 화합물과 나노시트에 대한 예의 개념도를 도 1에서 나타내었다. 도 1에서는 MGa_yP_z 의 $Ga_yP_z(10)$ 층 사이에 첨가원소(11)가 위치하여 $Ga_yP_z(10)$ 층 간에 결합을 유지하는 것을 나타내고 있고, 여기서 첨가원소(11)가 제거되면서 Ga_yP_z 층간의 결합이 약해지고, 이를 물리적 또는 화학적 방법으로 박리함으로써 최종적으로 Ga_yP_z 나노시트(20)로 만들어지는 것을 보여준다. 여기서 Ga_yP_z 나노시트에는 첨가원소가 일부 잔류할 수도 있다.

[0031] 첨가원소는 2족 원소인 Ca일 수 있는데, Ca이 첨가됨으로써 만들어질 수 있는 층상구조 화합물은 $Ca_3(GaP_2)_2$ 또는 $Ca(GaP)_2$ 이 될 수 있다. $Ca_3(GaP_2)_2$ 는 C2/c의 공간군을 그리고 $Ca(GaP)_2$ 는 P63/mmc의 공간군을 가질 수 있다. 또한, Sr과 Ba를 첨가하여 층상구조 화합물을 만들 수도 있는데, C2/c의 공간군을 가지는 $Sr_3(GaP_2)_2$ 와 P21/c의 공간군을 가지는 $Ba(GaP)_2$ 가 될 수 있다. 이외에도 이론상 Be, Ca, Mg, Sr, Ba를 이용하여 다양한 MGa_yP_z 화학식의 층상구조 화합물과 이를 통해 다양한 층상구조의 $M_{1-x}Ga_yP_z$ 화합물 또는 나노시트가 합성이 가능하게 된다. 이러한 층상구조 화합물 또는 나노시트도 모두 본 발명의 범위에 포함된다.

[0032] 이러한 층상구조 화합물로부터 첨가원소를 완전히 제거하지 않고 일부 잔류하는 상태로도 층상구조 화합물과 이를 통한 나노시트를 만들 수도 있는데, 이러한 잔류하는 첨가원소로 인해 층상구조 화합물 또는 나노시트는 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있게 된다.

[0033] 본 발명에 따르는 층상구조 화합물 또는 나노시트에서 잔류하는 첨가원소는 상술한 [화학식 1]을 기준으로, x가 $0 < x \leq 0.30$ 범위일 수 있다.

[0034] 첨가원소인 M이 제거됨에 따라 층상구조 화합물은 그 결정구조가 변할 수 있는데, 예를 들면, $CaGa_2P_2$ 는 Ca의 제거에 따라 $CaGa_2P_2$ 의 공간군인 63/mmc에서 점차 GaP가 가지는 F-43m의 징크 블렌드 결정구조를 나타내게 된다. 따라서, x의 증가에 따라 XRD분석에서 63/mmc 공간군에서 점차 F-43m의 공간군을 가지는 결정구조를 나타내게 된다. x가 0.3 이하에서는 이러한 결정구조가 변하지 않고 초기의 MGa_yP_z 의 결정구조를 그대로 유지할 수 있다.

[0035] 한편, MGa_yP_z 화합물에서 첨가원소인 M이 일부 제거됨에 따라 Ga_yP_z 층 간의 결합력이 약화되어 쉽게 Ga_yP_z 층이 박리될 수 있다. 따라서, 결정구조가 유지되면서 박리가 쉽도록 x는 $0.1 \leq x \leq 0.30$ 일 수 있다.

[0036] 또한, x의 범위는 $0.30 < x \leq 1.0$ 범위일 수 있는데, 이렇게 x가 커지면, 즉 첨가원소 제거량이 x값을 기준으로 0.3을 초과하여 많아지면 층간 결합력이 약해지면서 이와 함께 $M_{1-x}Ga_yP_z$ 화합물은 첨가원소가 제거되기 전의 화합물인 MGa_yP_z 의 결정구조에서 변화가 나타날 수 있다. 예를 들면, $CaGa_2P_2$ 는 Ca의 제거에 따라 x가 0.3을 초과하는 범위에서 라만분광법(raman spectroscopy)에 따른 분석을 통해 징크 블렌드 결정구조를 나타낼 수 있다. 하지만, 이렇게 징크 블렌드 구조를 나타내는 경우에도 일부 첨가원소가 잔류하는 면은 여전히 박리가 쉽게 일어나는 벽개면을 형성하게 되고 Ga_yP_z 층은 이차원 층을 유지하게 되어 화합물은 층상구조를 가지게 된다. 또한, 첨가원소의 제거에 따라 Ga_yP_z 층 간의 결합력이 제거되어 층간의 거리가 벌어지면서 크랙을 나타내는 경우도 있게 된다.

[0037] 또한, 첨가원소는 일부 남아 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있기 때문에 특성에 따라 잔류하는 것이 바람직할 수 있는데, 이에 따라 x는 $0.30 < x \leq 0.90$ 인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 $0.40 \leq x \leq 0.80$ 범위일 수 있다.

- [0038] 또한, x 는 $0.99 \leq x \leq 1.0$ 범위로 매우 작은 양만 남아 있을 수도 있는데, 이에 따라 층간의 결합력은 매우 약해질 수 있고, 첨가원소의 영향이 최소화된 Ga_yP_z 층의 특성을 나타낼 수도 있게 된다.
- [0039] 이렇게 첨가원소가 일정 수준 이상 제거되어 징크 블렌드 구조를 가지는 층상구조 화합물로부터 박리된 $\text{M}_{1-x}\text{Ga}_y\text{P}_z$ 나노시트도 징크 블렌드 결정구조를 가질 수 있게 된다.
- [0040] $\text{M}_{1-x}\text{Ga}_y\text{P}_z$ 층상구조 화합물 또는 나노시트는 특히 M 이 Ca 일 수 있어서, 첨가원소가 제거되기 전의 화합물은 예를 들면 $\text{Ca}_3(\text{GaP}_2)_2$ 또는 $\text{Ca}(\text{GaP})_2$ 이 될 수 있다.
- [0041] 첨가원소의 제거는 질산이나 불산과 같은 산을 이용할 수 있는데, 이러한 산을 통해 첨가원소가 제거되면서 산에 포함되는 수소 이온이 첨가원소가 제거된 자리로 치환되어 결합되면서 수소가 포함되는 층상구조 화합물과 이를 통한 나노시트를 제공할 수 있게 된다.
- [0042] 이렇게 수소이온이 포함되는 층상구조 화합물 또는 나노시트는 하기 [화학식 2]로 표현될 수 있다.
- [0043] [화학식 2] $\text{M}_{1-x}\text{H}_a\text{Ga}_y\text{P}_z$
- [0044] (M 은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0 < a \leq x$, $0.60 \leq y \leq 2.25$, $1.2 \leq z \leq 2.25$)
- [0045] 여기서 수소이온은 첨가원소를 대체함으로써 제거되는 첨가원소의 양 이하로 추가된다.
- [0046] 첨가원소가 제거되는 양인 x 는 $0 < x \leq 0.3$ 범위일 수 있는데, 이를 통해 첨가원소가 제거되어 층간의 결합력이 약해져 박리가 쉽게 될 수 있으면서 상술한 바와 같이 첨가원소가 제거되기 전의 결정구조를 그대로 유지할 수 있게 된다. 또한, 층간의 결합력을 더 약화시키기 위해 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 범위일 수도 있다.
- [0047] 또한, H 가 없는 경우와 마찬가지로 상술한 바와 같이 첨가원소의 양에 따라 결정구조가 상이할 수 있어서 x 는 결정구조의 변화가 나타나는 $0.3 < x \leq 1.0$ 범위일 수 있고, x 는 $0.99 \leq x$ 로 첨가원소가 매우 적게 남아 이에 따라 층간의 결합력은 매우 약해질 수 있고, 첨가원소의 영향이 최소화된 Ga_yP_z 층의 특성을 나타낼 수도 있게 된다.
- [0048] 마찬가지로, 첨가원소가 일부 남아있는 것이 다양한 전기적 특성을 위해 유리하기 때문에 x 는 $0.30 < x \leq 0.9$ 인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 $0.40 \leq x \leq 0.8$ 범위일 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 a 는 x 와 같은 값일 수 있는데, 제거되는 첨가원소만큼 수소 이온이 대체해서 층상구조 화합물에 포함될 수 있다.
- [0050] 또한, $\text{M}_{1-x}\text{H}_a\text{Ga}_y\text{P}_z$ 층상구조 화합물 또는 나노시트는 특히 M 이 Ca 일 수 있어서, 첨가원소가 제거되기 전의 화합물은 예를 들면 $\text{Ca}_3(\text{GaP}_2)_2$ 또는 $\text{Ca}(\text{GaP})_2$ 이 될 수 있다.
- [0051] 상술한 층상구조 화합물과 나노시트는 분석 결과 다양한 특성을 나타내는데, 이러한 특성을 아래에서 설명한다. 여기서 설명하는 층상구조 화합물과 나노시트는 첨가원소가 있는 경우와 없는 경우를 모두 포함한다.
- [0052] 우선 본 발명에 따르는 층상구조 화합물과 나노시트는 XRD 측정에서 P63/mmc인 공간군과 F-43m인 공간군 중 어느 하나 또는 둘 모두가 나타나는 결정구조일 수 있다.
- [0053] 상술한 바와 같이 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_2\text{P}_2$ 에서 x 가 증가하면, 즉 첨가원소의 양이 감소하게 되면 기존의 CaGa_2P_2 의 P63/mmc 공간군에서 일반적인 GaP화합물의 F-43m 공간군으로 변하게 된다.
- [0054] P63/mmc 구조의 CaGa_2P_2 화합물은 GaP의 이차원 층이 첨가원소인 Ca 에 의해 결합되는 구조를 나타낸다. 이후 첨가원소가 일정 수준 이상 제거되면 징크 블렌드 구조인 공간군 F-43m으로 변하게 되는데, 이렇게 징크 블렌드 구조로 변화해도 종래의 P63/mmc 구조에서 형성된 GaP 이차원 층은 그대로 유지되고 첨가원소가 있던 벽개면을 따라 쉽게 박리될 수 있게 된다. 첨가원소의 제거가 지속되면 빠져나간 첨가원소의 부분은 크랙을 나타내어 층간의 결합이 이루어지지 않고 벌어지는 구조가 된다. 이에 따라 GaP 층은 징크 블렌드 결정구조이면서 벽개면 또는 크랙을 포함하는 층상구조의 화합물이 만들어질 수 있고, 이를 박리하여 최종적으로 징크 블렌드 구조의 GaP 나노시트가 만들어질 수 있다.
- [0055] 첨가원소가 제거되면서 동시에 수소이온이 포함되는 경우에는, 인과 수소 간의 결합이 이루어지게 되고 이에 따라 FT-IR(Fourier-transform infrared spectroscopy)분석에서 이러한 결합에 따른 피크를 나타내게 된다. 따라

서, 수소이온을 포함하는 층상구조 화합물과 나노시트는 FT-IR분석을 통해 1150~950 cm^{-1} 범위에서 P-H 결합에 따르는 피크를 나타내게 된다.

- [0056] 상술한 바와 같은 층상구조 화합물과 나노시트는 고유의 층상구조와 잔류하는 첨가원소로 인해 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있게 된다.
- [0057] 우선, 본 발명에 따르는 층상구조 화합물과 나노시트는 강유전 유사(ferroelectric-like) 특성을 나타낸다.
- [0058] 강유전 특성은 일반적으로 페로브스카이트 구조의 BaTiO_3 와 같은 비대칭 구조의 산화물에서 나타나는 특성으로 중심에 위치하는 Ba의 위치의 변화에 따라 강유전특성이 나타나게 된다.
- [0059] 하지만, 본 발명에 따른 층상구조 화합물과 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.
- [0060] 이러한 본 발명에 따른 층상구조 화합물과 나노시트의 강유전 특성을 통해 다양한 전기 소자에 적용이 가능하게 된다. 특히 최근 뉴메모리 소자로서 활발한 개발이 진행되는 멤리스터(memristor) 소자로서의 적용도 가능하게 된다.

[0062] [실시예]

[0063] 1) 층상 CaGa_2P_2 합성

[0064] Ga, Ga, P 를 몰비로 1:2:2 로 칭량하여 알루미늄 도가니에 넣고 여기에 추가로 4배의 갈륨을 추가하여 총 몰비 1:10:2로 맞추었다. 이후 이를 퀴즈 튜브에 넣어서 이중으로 밀봉하여 외부 공기의 유입을 차단하였다. 이후 투입된 원료가 모두 액화되도록 1000℃까지 가열하고 이 온도에서 40시간 유지하였다.

[0065] 유지 후 상온까지 시간당 10℃의 속도로 냉각을 진행하였고 회수한 샘플은 염산 용액과 탈이온수로 세척을 진행하여 잔류 P와 Ga를 제거하여 CaGa_2P_2 를 합성하였다.

[0066] 2) Ca의 제거

[0067] 질산을 통해 층상 CaGa_2P_2 에서 Ca 이온을 제거하였다.

[0068] 질산의 농도와 시간을 달리하여 Ca 제거량을 조절하였고, 그 결과는 아래표에서 나타내었다.

표 1

샘플명	첨가원소제거	반응시간	잔류 Ca(at%)
샘플 A	30% 질산	12분	15.5
샘플 B	10% 불산	30분	11.4
샘플 C	30% 질산	18분	6.85
샘플 D	30% 질산	30분	4.1
샘플 E	30% 질산	60분	2.6
샘플 F	30% 질산	24시간	1.9
샘플 G	-	-	20.3

[0070] 3) 나노시트화 공정

[0071] 상기 표 2와 같이 제조된 샘플들에 대해서 에탄올에서 초음파를 조사한 후 테이프를 이용하여 박리된 나노시트를 제조하였다.

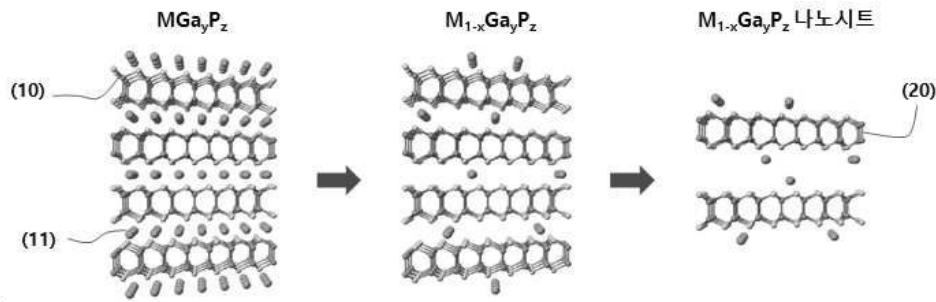
[0072] 상술한 실시예를 통해 얻어지는 층상구조 화합물과 나노시트에 대한 분석 결과를 아래에서 상세하게 설명한다.

[0073] 우선 합성된 층상구조 CaGa_2P_2 (샘플 G)에 대한 XRD측정 결과는 도 2에서 나타내었다. 도 2(a)는 CaGa_2P_2 의 기준 데이터값에 따른 피크와 실시예에 따른 층상구조 CaGa_2P_2 인 샘플 G에 대한 측정 피크, 도 2(b)는 실시예에 따른 층상구조 CaGa_2P_2 에 대한 SEM-EDS 결과를 나타낸다.

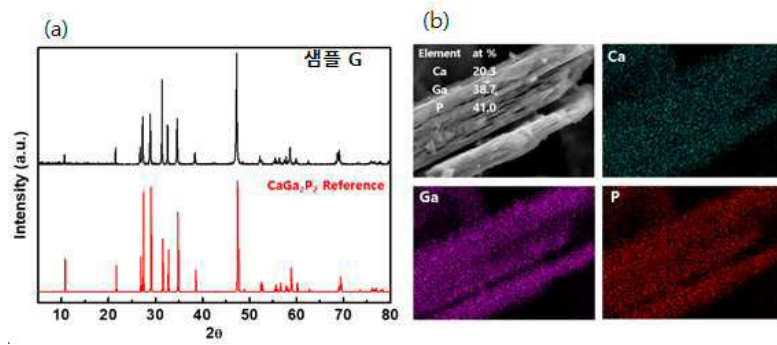
- [0074] 도 2(a)에서는 Ca이 제거되기 전의 CaGa_2P_2 인 샘플 G의 XRD 결과를 나타내는데 종래의 CaGa_2P_2 의 기준 데이터값과 잘 일치하는 피크를 나타내었고, 도 2(b)에서는 샘플 G에 대한 SEM-EDS 결과 Ca의 양이 20.3 at%로 분석되어 화학양론비에 잘 맞는 것을 알 수 있었다.
- [0075] 이렇게 만들어진 CaGa_2P_2 을 산에서 처리하여 단계적으로 Ca을 제거한 샘플에서의 라만분광법(Raman Spectroscopy)과 XRD 분석 결과를 도 3과 도 4에서 각각 나타내었다.
- [0076] 도 3은 단계적으로 Ca이 제거된 샘플에 대한 라만분광법에 의한 분석 결과를 나타내는데, Ca의 양이 15 at% 이상인 샘플 A에서는 Ca이 제거되지 않은 샘플 G와 동일한 파장 범위에서 피크를 나타내지만, Ca이 양이 그보다 작은 샘플 B, C, F에서는 징크 블렌드 구조의 GaP에 해당하는 피크를 나타내었다. 이는 TEM(Transmission Electron Microscopy)을 이용한 ED(Electron Diffraction) 패턴을 통해서도 알 수 있었다. 15 at% 이상이 되기 위해서는 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_2\text{P}_2$ 에서 x값이 0.3 이하가 된다.
- [0077] 도 4는 XRD분석에서 CaGa_2P_2 의 기준 데이터값에 따른 피크와 징크 블렌드 구조의 GaP(F-43m 공간군)의 기준 데이터값에 따른 피크 그리고 샘플 G, B, F에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸다. Ca의 양이 감소함에 따라 샘플 G에는 없던 징크 블렌드 GaP에 해당하는 피크가 강해지는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 에칭의 진행에 따라 물질 내 Ca 분율이 내려가고 이 과정에서 CaGa_2P_2 가 가지는 P63/mmc 공간군에서 점차 F-43m 공간군을 가지는 징크 블렌드 구조의 GaP로 변한다는 것을 알 수 있었다.
- [0078] 하지만 이렇게 징크 블렌드 구조로 변환되어도 층상구조는 그대로 유지되는데, 이는 GaP 층 사이에 위치하는 Ca이 빠져나가도 Ca가 있던 면은 여전히 벽개면이나 크랙을 형성하기 때문이다.
- [0079] 이러한 변화는 도 5에서 나타내었는데, 샘플 C, D, E, F는 모두 징크 블렌드 구조를 가지지만, Ca이 제거되기 전과 같이 층상 구조를 여전히 가지고 있음을 알 수 있다. 특히 가장 많은 Ca이 제거된 샘플 F는 층간의 간격이 벌어져 층간에 크랙이 나타내고 이를 박리 분산하여 나노시트를 만들 수 있게 된다. 크랙 사이의 층은 복수의 GaP 층을 포함할 수 도 있다.
- [0080] 도 6에서는 FT-IR 분석 결과를 나타내었는데, 질산으로 Ca이 제거된 샘플 D에 대해서는 $1,150\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 범위인 $1,080\text{ cm}^{-1}$ 위치에서 P-H 결합에 따르는 피크를 보여주고 있지만, 첨가원소가 제거되기 전의 층상구조 화합물인 샘플 G의 그래프는 상기 파장 범위에서 아무런 피크를 나타내지 않았다.
- [0081] 도 7에서는 샘플 B 및 C로부터 박리된 나노시트에 대한 AFM(Atomic Force Microscopy) 이미지 및 그에 따른 라인 프로파일을 나타낸다.
- [0082] 도 7(a)는 샘플 B로부터 박리된 나노시트로서 $3\sim 4\mu\text{m}$ 의 횡방향 너비와 50nm의 두께를 나타내었고, 또한 나노시트의 내부 층에 의해 $2\sim 17\text{nm}$ 정도의 단차를 나타내었다.
- [0083] 도 7(b)는 샘플 C로부터 박리된 나노시트로서 $0.5\sim 0.7\mu\text{m}$ 의 횡방향 너비와 4nm의 두께를 나타내었다.
- [0084] 도 8에서는 샘플 C에서 $10\sim 12\text{nm}$ 로 박리된 나노시트에 대한 AFM 이미지와 이 나노시트에서 PFM을 통해 강유전 특성을 측정하였고 그에 따른 자기이력곡선을 나타내었다. 전압 방향별로 $\pm 2\text{V}$ 의 항전기장(coercive voltage)을 가져 실제 전기 소자에 적용 가능할 만한 강유전 유사 특성을 가지고 있었다.
- [0085] 또한, 이러한 강유전특성을 이용하면 최근 뉴로모픽 메모리 소자로 개발이 활발하게 이루어지고 있는 멤리스터(memristor) 소자로 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

도면

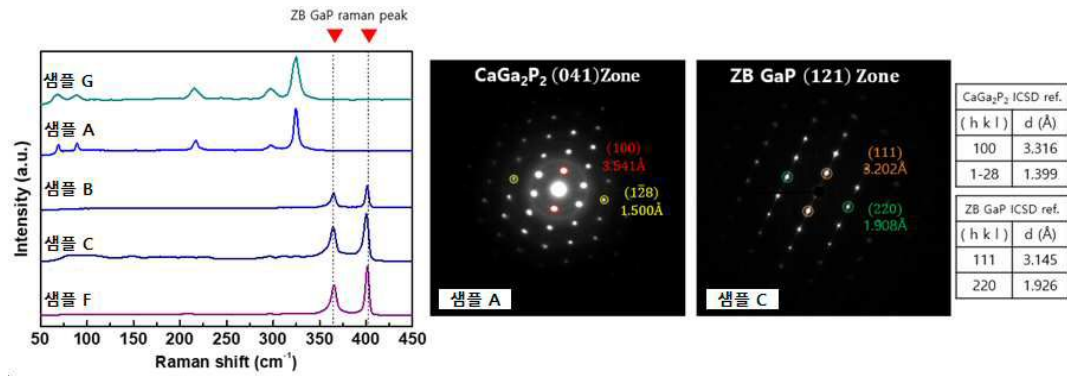
도면1



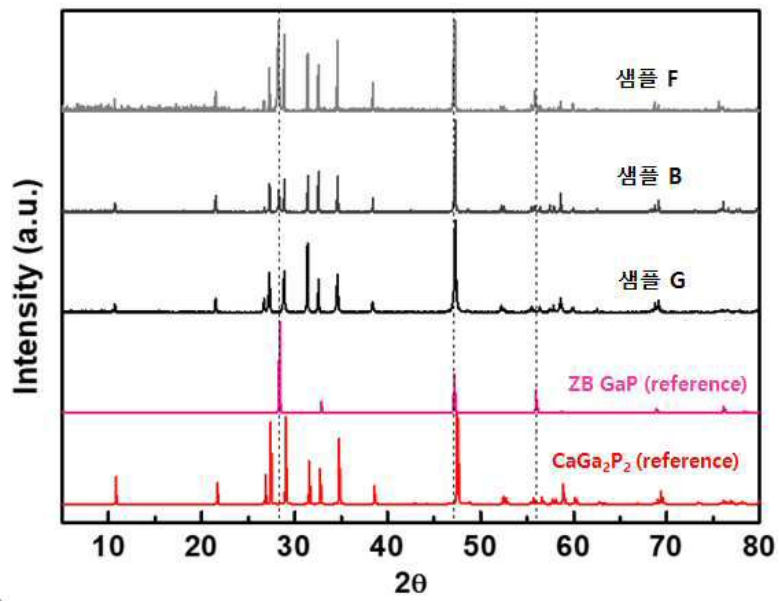
도면2



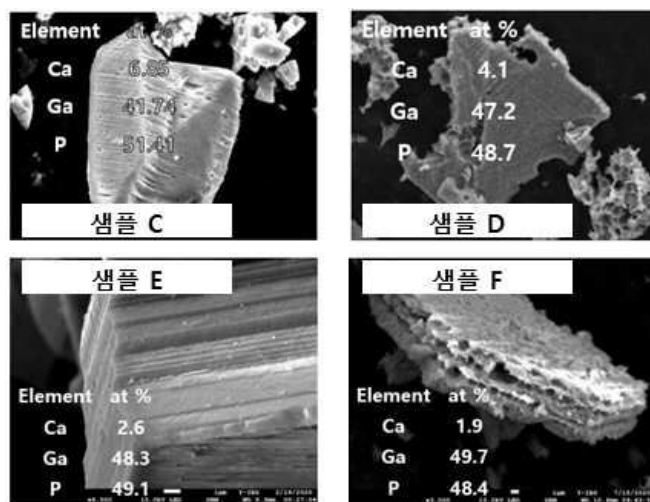
도면3



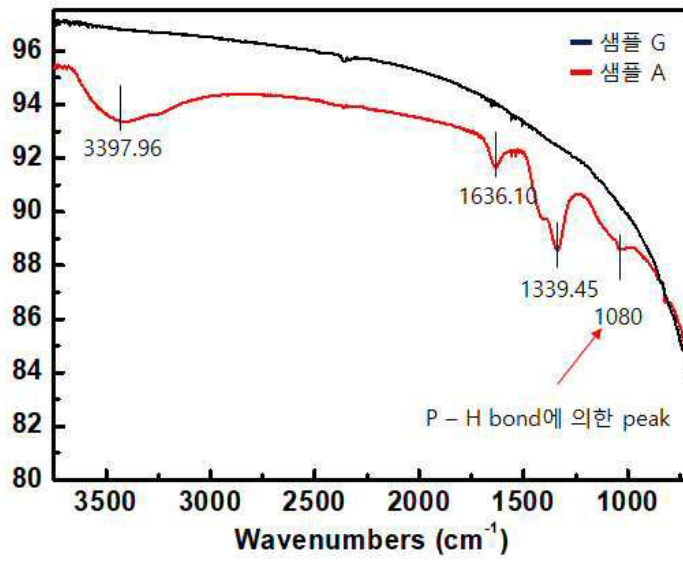
도면4



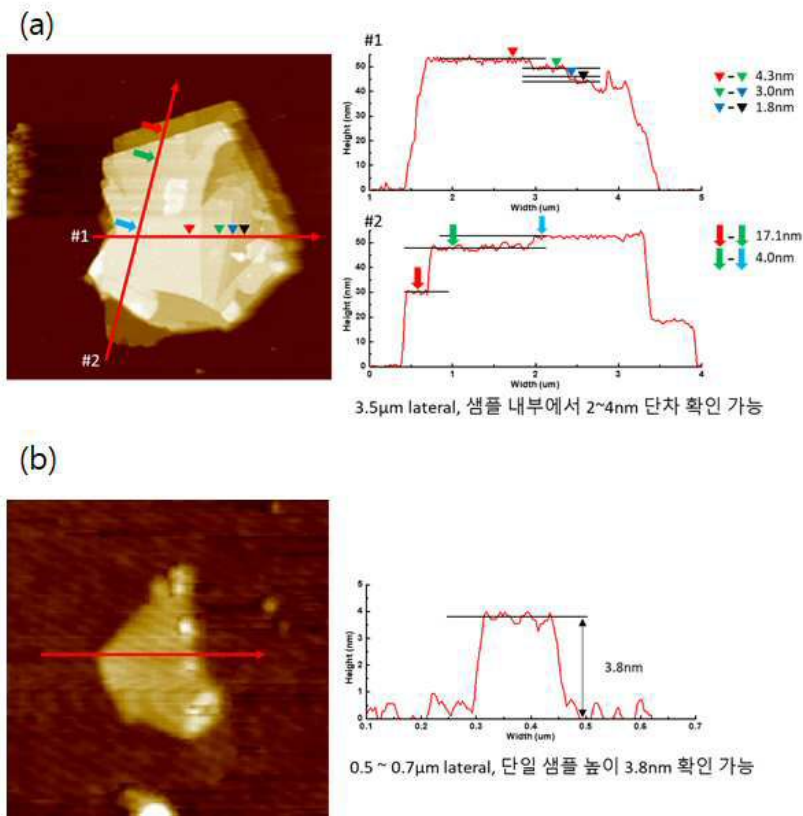
도면5



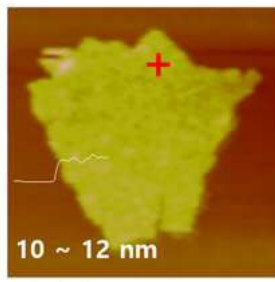
도면6



도면7



도면8



Tip bias : 1.8V

