



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0045726
(43) 공개일자 2022년04월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) C01G 9/00 (2006.01)
C01G 9/08 (2006.01) H01L 45/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 21/02568 (2013.01)
C01G 9/006 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0128710
- (22) 출원일자 2020년10월06일
심사청구일자 2020년10월06일

- (71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
- (72) 발명자
심우영
서울특별시 서초구 명달로 4길 30, 501동 104호
김보경
경기도 남양주시 진접읍 봉현로36번길 33-1 103호
- (74) 대리인
특허법인아이엠

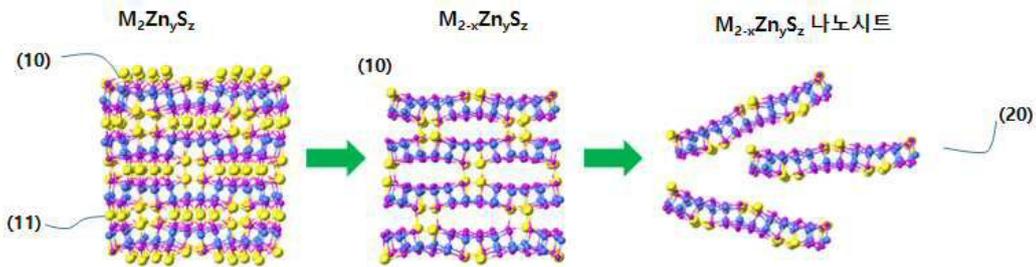
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 아연과 황을 포함하는 층상구조 화합물, 나노시트 및 이를 이용한 전기 소자

(57) 요약

본 발명은 아연과 황을 포함하는 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] $M_{2-x}Zn_yS_z$ (M은 1족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x < 2.0$, $1.5 \leq y \leq 2.25$, $2.75 \leq z \leq 3.25$)로 표현되는 층상구조 화합물을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 9/08 (2013.01)

H01L 45/142 (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] $M_{2-x}Zn_yS_z$

(M은 1족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x < 2.0$, $1.5 \leq y \leq 2.25$, $2.75 \leq z \leq 3.25$)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 x는 $0.1 \leq x \leq 1.2$ 인, 층상구조 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 x는 $0.3 \leq x \leq 1.0$ 인, 층상구조 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 M은 Na인, 층상구조 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 H를 더 포함하는, 층상구조 화합물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 x는 $1.2 < x$ 인, 층상구조 화합물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물의 결정구조는 C2/c의 공간군을 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 우르자이트(Wurzite) 결정구조를 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 강유전 유사(ferroelectric-like) 특성을 나타내는, 층상구조 화합물.

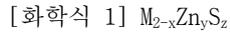
청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 저항 스위칭 특성을 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 11

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



(M은 1족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x < 2.0$, $1.5 \leq y \leq 2.25$, $2.75 \leq z \leq 3.25$)

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 x는 $0.1 \leq x \leq 1.2$ 인, 나노시트.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 x는 $0.3 \leq x \leq 1.0$ 인, 나노시트.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 M은 Na인, 나노시트.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 조성물은 H를 더 포함하는, 나노시트.

청구항 16

제 11 항에 있어서,

상기 x는 $1.2 < x$ 인, 나노시트.

청구항 17

제 11 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물의 결정구조는 C2/c인 공간군을 나타내는, 나노시트.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 조성물은 우르자이트(Wurzite) 결정구조를 나타내는, 나노시트.

청구항 19

제 11 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 강유전 유사 특성을 나타내는, 나노시트.

청구항 20

제 11 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 저항 스위칭 특성을 나타내는, 나노시트.

청구항 21

제 11 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 나노시트의 두께는 500nm 이하인, 나노시트.

청구항 22

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따르는 층상구조 화합물을 포함하는, 전기 소자.

청구항 23

제 11 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따르는 나노시트를 포함하는, 전기 소자.

청구항 24

제 22 항 또는 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 소자는 맵리스트어인, 전기소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아연과 황을 포함하는 층상구조 화합물과 나노시트 및 이를 이용한 전기 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 알칼리금속을 포함하고 다양한 전기적 특성을 가지는 아연과 황을 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 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, 황화아연(Zinc Sulfide)은 화합물 반도체 물질로서, 다양한 기본적 특성과 독특한 광학적 및 화학적 적용성을 갖고 있기 때문에 발광다이오드(lightemitting diodes), 전기장 발광(electroluminescence), 적외선 윈도우(infrared window), 센서, 레이저, 바이오 소재 및 바이오 장치 등에 활용되고 있는데, 현재까지 층상구조를 가지는 삼원계 황화아연에 대해서는 잘 알려진 바가 없다.

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 황과 아연을 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 위해 본 발명에서는 [화학식 1] $M_{2-x}Zn_xS_z$ (M은 1족 원소 중 1종 이상이고,

$0 < x < 2.0$, $1.5 \leq y \leq 2.25$, $2.75 \leq z \leq 3.25$)로 표현되는 층상구조 화합물을 제공할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명에서는 상기 [화학식 1] $M_{2-x}Zn_yS_z$ (M은 1족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x < 2.0$, $1.5 \leq y \leq 2.25$, $2.75 \leq z \leq 3.25$)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 STEM(Scanning Transmission Electron Microscope) 분석 결과를 나타낸다.

도 4는 본 발명에 따른 층상구조 화합물에 대한 SEM(Scanning Electron microscope) 이미지와 나노시트의 TEM(Transmission Electron Microscope) 이미지를 나타낸다

도 5는 본 발명에 따른 나노시트에 대한 AFM(Atomic Force Microscopy) 이미지 및 그에 따른 라인 프로파일(line profile)을 나타낸다.

도 6은 본 발명에 따른 층상구조 화합물에 대한 XRD분석 결과이다.

도 7은 본 발명에 따른 층상구조 화합물에 대한 STEM(Scanning Transmission Electron Microscope) 분석 결과를 나타낸다.

도 8은 본 발명에 따른 층상구조 화합물에 대한 STEM(Scanning Transmission Electron Microscope) 분석 결과와 SEM 이미지를 나타낸다.

도 9는 본 발명에 따른 층상구조 화합물에 대한 XRD분석 결과이다.

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

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 화합물 또는 나노시트는, 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0021] [화학식 1] $M_{2-x}Zn_yS_z$

[0022] (M은 1족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x < 2.0$, $1.5 \leq y \leq 2.25$, $2.75 \leq z \leq 3.25$)

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

- [0024] 이를 극복하기 위해 발명자들은 Zn_yS_z 에 1족 원소(이하 "첨가원소"라 함)를 첨가함으로써 Zn_yS_z 층간에 첨가원소를 위치시켜 결과적으로 Zn_yS_z 층이 이어지는 층상구조 화합물을 만들 수 있게 되었다. 이러한 Zn_yS_z 층 사이에 위치하는 첨가원소는 Zn_yS_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 Zn_yS_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 Zn_yS_z 나노시트를 만들 수 있고, 여기서 Zn_yS_z 나노시트에는 첨가원소가 일부 잔류할 수도 있다.
- [0026] 첨가원소를 지속적으로 제거하면 화합물에서 Zn_yS_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 Zn_yS_z 층이 첨가원소에 의해 반데르발스 결합으로 층간에 결합이 이루어진 경우 뿐만 아니라 Zn_yS_z 층 간의 결합력이 제거되어 층간의 거리가 벌어지면서 크랙을 나타내는 경우도 포함한다. 이처럼 첨가원소가 제거되어 층 사이의 결합이 약해짐에 따라 나노시트의 박리도 더 쉽게 이루어질 수 있게 된다.
- [0027] 이러한 층상구조 화합물에서 박리되어 만들어지는 나노시트는 Zn_yS_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 Zn_yS_z 나노시트에는 첨가원소가 일부 잔류할 수도 있다.
- [0028] 이처럼 본 발명에 따르는 나노시트는 층상구조 화합물에서 물리적 또는 화학적 방법으로 박리되는 시트를 의미하며, Zn_yS_z 층이 단일층인 경우뿐만 아니라 복수의 층으로 이루어지는 경우도 포함하게 된다.
- [0029] 이러한 층상구조 화합물과 나노시트의 예에 대한 개념도는 도 1에서 나타내었는데, $M_2Zn_yS_z$ 의 Zn_yS_z 층(10) 사이에 첨가원소(11)가 위치하여 Zn_yS_z 층(10) 간에 결합을 유지하는 것을 나타내고 있고, 여기서 첨가원소(11)가 제거되면서 $M_{2-x}Zn_yS_z$ 로 되면서 Zn_yS_z 층(10) 간의 결합이 약해지고, 이를 물리적 또는 화학적으로 박리하면 최종적으로 Zn_yS_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 1족 원소를 이용하여 합성될 수 있는 층상구조 화합물을 통해 만들어질 수 있는데, 이론적으로는 Na, K, Cs와 같은 1족 원소를 이용하여 $M_2Zn_yS_z$ 의 화학식을 나타내는 층상구조 화합물이 가능하다. 따라서 이를 통해 만들어질 수 있는 $M_{2-x}Zn_yS_z$ 의 층상구조 화합물도 본 발명의 범위에 속한다고 할 수 있다.
- [0031] 실제 발명자들은 계산을 통해 새로운 조성과 결정구조를 가지는 층상구조의 물질을 도출하였고 그 결과 새로운 층상구조의 $Na_2Zn_2S_3$ 를 합성할 수 있었다.
- [0032] 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.
- [0033] 첨가원소인 M이 제거되는 경우에도 일부 첨가원소가 잔류하는 면은 여전히 물리적 박리가 쉽게 일어나는 벽개면이 되거나 Zn_yS_z 층 간의 결합력이 제거되어 층간의 거리가 벌어지면서 크랙을 나타내고 이에 따라 Zn_yS_z 층은 이차원 층을 유지하게 되어 화합물은 층상구조를 가지게 된다.
- [0034] 한편, $M_2Zn_yS_z$ 층상구조 화합물에서 첨가원소인 M이 일부 제거됨에 따라 Zn_yS_z 층 간의 결합력이 약화되어 쉽게 Zn_yS_z 층이 박리될 수 있다. 따라서, 박리가 쉬우면서 동시에 첨가원소의 과도한 제거에 의한 층상구조 붕괴 또

는 결정구조의 변화가 없도록 x 는 $0.1 \leq x \leq 1.2$ 일 수 있다. 여기서 층상구조 화합물의 결정구조는 공간군이 C2/c일 수 있다. 이러한 x 의 범위를 가지는 층상구조 화합물로부터 박리되는 나노시트 또한 동일하게 x 는 $0.1 \leq x \leq 1.2$ 이고, 결정구조는 공간군이 C2/c일 수 있다.

- [0035] 또한, $M_{2-x}Zn_yS_z$ 층상구조 화합물 또는 나노시트에서 잔류하는 첨가원소는 상술한 [화학식 1]을 기준으로, x 는 $0.3 \leq x \leq 1.0$ 인 범위일 수 있다.
- [0036] 첨가원소인 M이 일부 제거되고 일정량은 잔류하는 층상구조 화합물은 층 사이에서 잔류하는 첨가원소인 M이 이동 가능하게 되어 이를 통해 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있게 된다. 따라서, $M_{2-x}Zn_yS_z$ 화합물에서 첨가원소는 일정 분율 이상이 제거되고 일부는 남는 것이 바람직할 수 있다. 이를 위한 x 의 범위는 $0.3 \leq x \leq 1.0$ 범위일 수 있다.
- [0037] 또한, $M_{2-x}Zn_yS_z$ 층상구조 화합물 또는 나노시트에서 잔류하는 첨가원소는 상술한 [화학식 1]을 기준으로, x 는 $1.2 < x$ 인 범위일 수 있다.
- [0038] 상술한 바와 같이 첨가원소가 제거됨에 따라 층상구조 화합물은 그 결정구조가 변할 수 있는데, 첨가원소가 제거되어 x 가 1.2를 초과하면 Zn_yS_z 층은 종래의 ZnS이 나타내는 우르자이트 구조로 변할 수 있다. 이 경우에도 일부 첨가원소가 잔류하는 면은 여전히 물리적 박리가 쉽게 일어나는 벽면이 되거나 Zn_yS_z 층 간의 결합력이 제거되어 층간의 거리가 벌어지면서 크랙을 나타내고 이에 따라 Zn_yS_z 층은 여전히 이차원 층을 유지하게 되어 화합물은 층상구조를 가지게 된다.
- [0039] $M_{2-x}Zn_yS_z$ 층상구조 화합물 또는 나노시트는 특히 M이 Na인 $M_{2-x}Zn_yS_z$ 일 수 있는데, Na이 일부 제거되기 전의 출발 화합물은 $Na_2Zn_2S_3$ 일 수 있다.
- [0040] 상술한 바와 같이 발명자들은 층상구조의 Zn_yS_z 화합물을 만들기 위해 계산을 통해 안정한 구조의 화합물을 예측하였고 그 결과 새로운 조성과 결정구조를 가지는 물질인 층상구조의 $Na_2Zn_2S_3$ 를 합성할 수 있었다.
- [0041] 첨가원소의 제거는 질산이나 염산과 같은 강산을 이용할 수 있는데, 이러한 강산을 통해 첨가원소가 제거되면서 강산에 포함되는 수소 이온이 화합물 내로 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 수도 있다.
- [0043] [화학식 2] $M_{2-x}H_zZn_yS_z$
- [0044] (M은 1족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x < 2.0$, $1.5 \leq y \leq 2.25$, $2.75 \leq z \leq 3.25$)
- [0045] 여기서 수소이온은 첨가원소를 대체함으로써 제거되는 첨가원소의 양 이하로 추가된다.
- [0046] 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.
- [0047] 또한, CuK α 선을 사용한 XRD 측정에서 층상구조 화합물과 나노시트는 C2/c인 공간군을 가질 수 있다.
- [0048] 상술한 바와 같은 층상구조 화합물 또는 나노시트는 고유의 층상구조와 잔류하는 첨가원소로 인해 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있게 된다.
- [0049] 우선, 본 발명에 따르는 층상구조 화합물 또는 나노시트는 강유전 유사(ferroelectric-like) 특성을 나타낸다.
- [0050] 강유전 특성은 일반적으로 페로브스카이트 구조의 $BaTiO_3$ 와 같은 비대칭 구조의 산화물에서 나타나는 특성으로 중심에 위치하는 Ba의 위치의 변화에 따라 강유전특성이 나타나게 된다.
- [0051] 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.
- [0052] 이러한 본 발명에 따른 층상구조 화합물 또는 나노시트의 강유전 유사 특성을 통해 다양한 전기 소자에 적용이 가능하게 된다.

[0053] 또한, 본 발명에 따르는 층상구조 화합물 또는 나노시트는 저항 스위칭 특성을 나타낸다.

[0054] 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.

[0055] 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.

[0057] [실시예]

[0058] 1) 층상 $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{S}_3$ 합성

[0059] Na, Zn, S를 몰비로 2:2:3 비율로 칭량하여 혼합 후 알루미늄 도가니에 투입하였다. 이후 퀴즈 튜브에 넣어 이중 밀봉하여 외부 공기를 차단하였다. 이 과정은 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 진행하였다. 이후 박스로에서 Na, Zn, S가 모두 액체로 존재할 수 있는 온도인 450°C 로 승온하고 72시간 유지한 뒤 다시 950°C 로 승온하고 50시간 유지한 후 10시간 동안 600°C 까지 냉각하고 다시 120시간을 유지하여 $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{S}_3$ 샘플을 얻을 수 있었다.

[0061] 2) Na의 제거

[0062] 메탄올에 CuCl_2 를 녹인 혼합 용액에서 시간에 따라 반응시켜 층상 $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{S}_3$ 샘플에서 Na를 제거하였다. Na의 제거와 함께 Zn의 원소비도 변하였고 그 결과는 아래표에서 나타내었다.

표 1

샘플명	반응시간	원소비
샘플 A	-	$\text{Na}:\text{Zn}:\text{S} = 2:2:3$
샘플 B	10분	$\text{Na}:\text{Zn}:\text{S} = 1.2:1.9:3.0$
샘플 C	20분	$\text{Na}:\text{Zn}:\text{S} = 0.6:1.7:3.0$

[0064] 3) 나노시트화 공정

[0065] 상기 표 1과 같이 제조된 샘플들에 대해서 메탄올로 세척 및 건조 후 테이프를 이용하여 박리된 나노시트를 제조하였다.

[0067] 상술한 실시예를 통해 얻어지는 층상구조 화합물과 나노시트에 대한 분석 결과를 아래에서 상세하게 설명한다.

[0068] 도 2는 XRD 분석에 따른 패턴을 나타내는 그래프로, 계산을 통해 예상되는 C2/c 공간군을 가지는 $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{S}_3$ 의 XRD 패턴($\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{S}_3\text{-ref}$)과 상술한 실시예를 통해 합성된 샘플 A의 XRD 패턴을 나타낸다.

[0069] 실제 합성된 샘플 A는 계산된 $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{S}_3$ 의 XRD 패턴과 일치하고 있어서 만들어진 샘플 A는 단사정계인 C2/c 공간군을 가지는 $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{S}_3$ 임을 알 수 있었다. 도 2에서 9.56° 와 13.52° 에서 발생하는 피크는 각각 $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{S}_3$ 의 (110), (200)면에 해당하는 피크이다.

[0070] 도 3은 샘플 A의 [010] 존(zone)에 대한 STEM(Scanning Transmission Electron Microscope) 이미지와 회절패턴이다. 이를 통해 C2/c 공간군의 구조를 원자 단위로 확인할 수 있었다.

[0071] 도 4는 샘플 A의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지와 샘플 B의 SEM이미지, 그리고 샘플 B로부터 박리된 나노시트의 TEM(Transmission Electron Microscope) 이미지를 나타낸다.

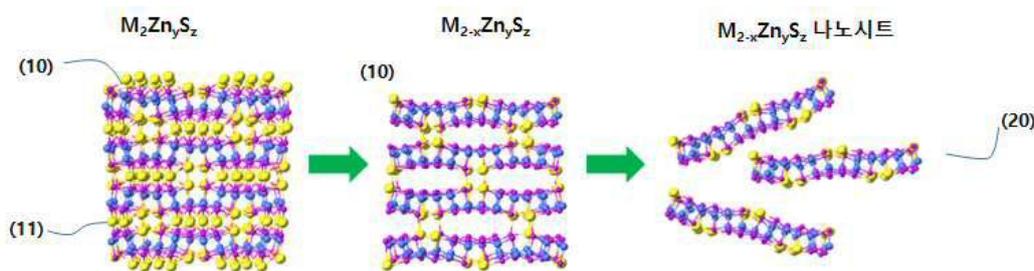
[0072] 샘플 B는 샘플 A로부터 Na이 일부 제거된 층상구조 화합물로 $\text{Na}_{1.2}\text{Zn}_{1.9}\text{S}_3$ 로 표현될 수 있고 이렇게 Na이 일부 제

거되어도 층상구조는 유지됨을 SEM 이미지를 통해 알 수 있었다. 또한, 나노시트도 이러한 층상구조인 샘플 B로부터 쉽게 박리되어 만들어질 수 있음을 알 수 있었다.

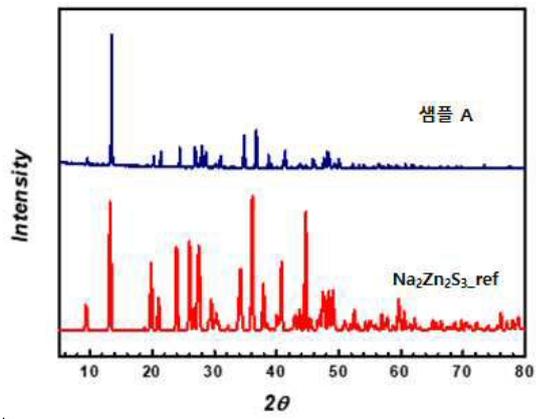
- [0073] 도 5는 샘플 B로부터 박리된 나노시트의 AFM(Atomic Force Microscopy) 이미지 및 그에 따른 라인 프로파일 (line-profile)을 나타낸다. 5~15nm 두께의 나노시트를 테이프 박리를 통해 쉽게 얻을 수 있었다.
- [0074] 도 6은 XRD 패턴을 나타내는 그래프로 우르자이트 결정구조의 ZnS 레퍼런스 데이터(ZnS)와 샘플 A의 XRD 패턴 그리고 샘플 B의 XRD 패턴을 나타낸다.
- [0075] 샘플 A와 샘플 B의 XRD 패턴에서는 우르자이트 구조의 ZnS에서 나타나는 주요한 5개의 피크인 26.9° , 28.5° , 30.5° , 47.6° , 51.8° 에서의 피크가 나타나지 않는 것을 알 수 있었다.
- [0076] 도 7은 샘플 B의 [010] 층에 해당하는 STEM 이미지와 FFT(Fast-Fourier Transformation) ED(Electron Diffraction) 패턴을 나타낸다. 층 사이의 Na 위치에 부분적으로 Na가 제거된 것으로 확인 되었다.
- [0077] 도 8은 샘플 C에 대한 STEM 이미지, SAED(Selected Area Electron Diffraction) 패턴과 SEM 이미지를 나타낸다.
- [0078] STEM을 통해 원자 단위에서 우르자이트 ZnS와 배열이 동일한 것을 확인하여 샘플 C는 우르자이트 결정구조를 가지는 것을 알 수 있었다. 결정구조는 변화하였지만, SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 여전히 층상구조를 나타내고 있었다.
- [0079] 도 9는 XRD 패턴을 나타내는 그래프로 우르자이트 결정구조의 ZnS 레퍼런스 데이터(ZnS)와 샘플 A의 XRD 패턴 그리고 샘플 C의 XRD 패턴을 나타낸다.
- [0080] 샘플 A에서는 우르자이트 구조의 ZnS에서 나타나는 주요한 5개의 피크인 26.9° , 28.5° , 30.5° , 47.6° , 51.8° ° 에서의 피크가 나타나지 않았지만, 샘플 C에서는 이러한 각도에서 피크가 나타나는 것을 알 수 있었다.
- [0081] 도 10은 샘플 B로부터 박리된 나노시트에 대한 PFM(Piezoresponse Force Microscopy) 측정결과이다. 그래프에서 -2V와 2V 부근에서 항전기장(coercive voltage)이 형성되어, 샘플 B는 강유전 유사 특성을 가지는 것을 알 수 있었다.

도면

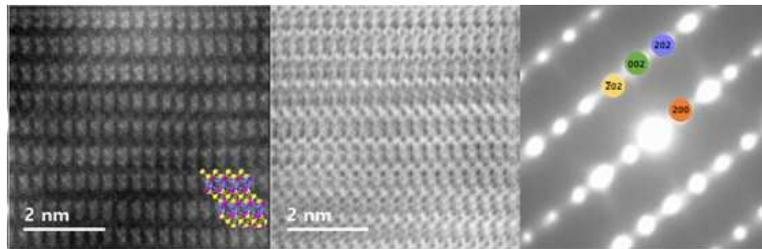
도면1



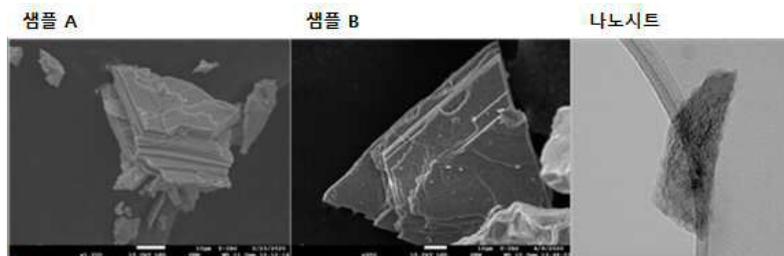
도면2



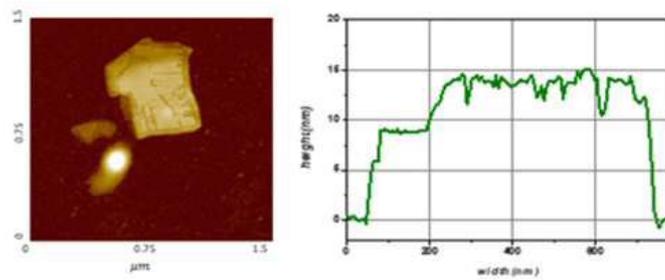
도면3



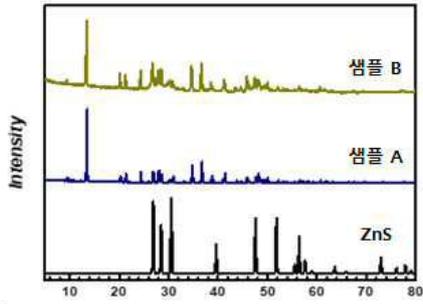
도면4



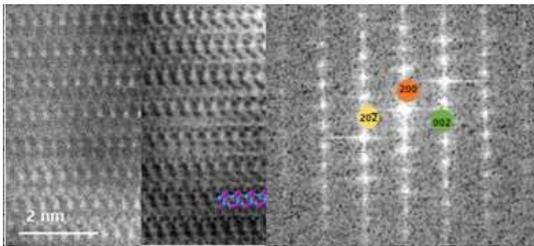
도면5



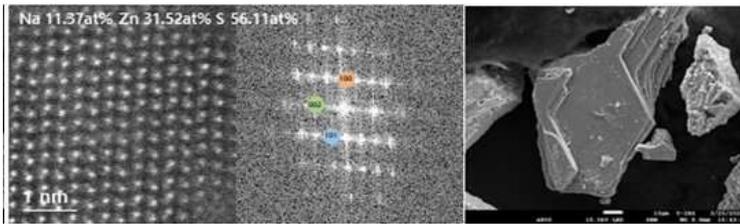
도면6



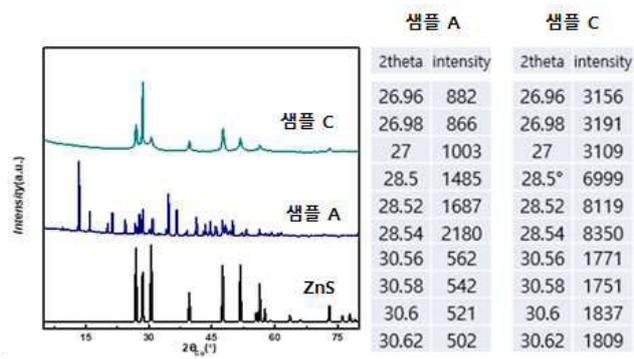
도면7



도면8



도면9



도면10

