



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0001687  
(43) 공개일자 2021년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G16C 60/00 (2019.01)

(52) CPC특허분류  
G16C 60/00 (2019.02)

(21) 출원번호 10-2019-0078141

(22) 출원일자 2019년06월28일

심사청구일자 2019년06월28일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

손알로이시우스

서울특별시 서대문구 성산로 394 JK캠퍼스 604호  
이태훈

서울특별시 마포구 만리재로 105, 1103호

이윤재

경기도 수원시 권선구 세권로 1 LH

수원센트럴타운3단지 306-602

(74) 대리인

특허법인 플러스

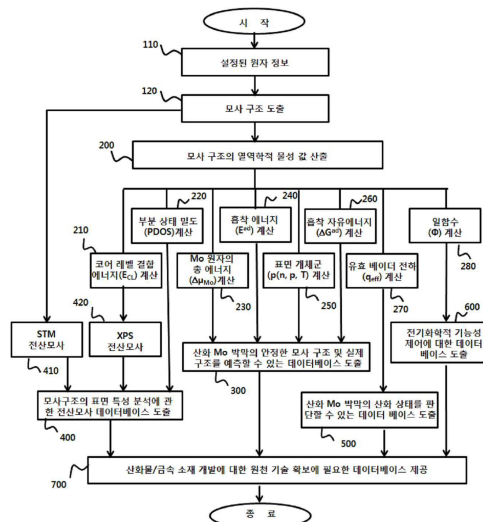
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 금 기관 상에 형성된 산화 몰리브덴 박막의 구조 분석 방법

### (57) 요약

본 발명에 따른 금 기관 상에 형성된 산화 몰리브덴 박막의 구조 분석 방법은 제1원리를 이용한 밀도범함수법을 통해 밀러 지수 기준 ( $h, k, l$ )에서  $h, k$  및  $l$ 이 각각 1 또는 0인 저지수 결정면을 표면으로 갖는 금(Au) 기관 표면에서 금과 합금화된 몰리브덴이 산소와의 결합에 의해 탈합금화되며 생성되는 1 내지 20 Å의 두께의 산화 몰리브덴 박막의 모사 구조가 도출되는 단계, 상기 모사 구조별 열역학적 물성값이 산출되는 단계 및 상기 산출된 열역학적 물성 값을 기준으로 안정 구조가 선별되는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018-11-1949
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	[Ezbaro] (1위탁)나노물질 분석용 분광학 시뮬레이션 플랫폼 개발 (2단계)(1/3)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2019.02.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018-12-0115
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	인공 공감각 무기 일렉트로닉스 소재 디스커버리
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.16 ~ 2020.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018-22-0039
부처명	연세대학교
과제관리(전문)기관명	연세대학교
연구사업명	교비배정연구
연구과제명	[2018-1챌린지]차세대 광학소재 개발을 위한 제일원리 기반 저차원 비대칭 포스포린

설계 및 물성 연구

기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.05.01 ~ 2019.04.30

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

제1원리를 이용한 밀도범함수법을 통해 밀러 지수 기준 ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ )에서  $h$ ,  $k$  및  $l$ 이 각각 1 또는 0인 저지수 결정면을 표면으로 갖는 금(Au) 기판 표면에서 금과 합금화된 몰리브덴이 산소와의 결합에 의해 탈합금화되며 생성되는 1 내지 20 Å의 두께의 산화 몰리브덴 박막의 모사 구조가 도출되는 단계;

상기 모사 구조별 열역학적 물성 값이 산출되는 단계; 및

상기 산출된 열역학적 물성 값을 기준으로 안정 구조가 선별되는 단계;

를 포함하는 금 기판 상에 형성된 산화 몰리브덴 박막의 구조 분석 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어,

상기 모사 구조의 주사터널링현미경(Scanning Tunneling Microscope, 이하 STM) 전산모사 및 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, 이하 XPS) 전산모사 값을 도출하는 단계를 더 포함하는 금 기판 상에 형성된 산화 몰리브덴 박막의 구조 분석 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어,

상기 안정 구조의 일함수를 산출하는 단계를 더 포함하는 금 기판 상에 형성된 산화 몰리브덴 박막의 구조 분석 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어,

상기 산출된 열역학적 물성 값을 이용하여 산화 몰리브덴 박막으로 전달되는 전하량을 도출하는 단계를 더 포함하는 금 기판 상에 형성된 산화 몰리브덴 박막의 구조 분석 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 금 기판 상에 형성된 산화 몰리브덴 박막의 구조 분석 방법에 관한 것으로, 상세하게, 제1원리 및 전산모사를 이용하여 금 기판 상에 형성되는 극초박의 산화 몰리브덴 박막의 구조와 기능성을 분석하는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 결정성이 높은 산화 몰리브덴 박막은 메탄올(methanol), 아크롤레인(acrolein) 등의 유기 화합물을 포름알데히드(formaldehyde) 및 프로펜(propene)으로 화학적 변형 시키는 촉매 또는 유기 발광 다이오드, 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이 패널, 전계 방출 디스플레이, 박막 태양 전지 등의 반도체 분야에서 이용되고 있다. 이러한 결정성이 높은 산화 몰리브덴 박막을 성장시키기 위하여 금속 또는 금속산화물 표면에 산화 몰리브덴 박막을 성장시키는 방법이 보편적으로 이용되어 왔다. 그러나 이러한 방법으로 제조된 산화 몰리브덴 박막은 고결정성을 가지나 합성된 표면 거칠기가 매우 높으며, 결정의 면방향성이 균일하지 못하다는 문제점이 있다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 금 표면에 산화 몰리브덴 박막을 성장시키는 방법이 제안되었다. 일례로, 2004

년부터 2008년까지 미국 하버드 대학교 연구팀에 의해 (111) 방향으로 정렬된 금 결정 위에 고결정성의 산화 몰리브덴 박막을 성장 시킨 사례들이 보고되었다(비특허문헌 0001 및 비특허문헌 0002).

[0005] 그러나 현재, 선행연구들에 의해 금 기판 상에 고결정성 산화 몰리브덴 박막을 합성하는데 성공하였으나, 산화 몰리브덴 박막이 수 원자층으로 극도로 얇은 경우 구조체의 실제 구조와 그에 따른 구조체의 물성에 대한 연구는 아직 미비한 실정이다.

[0006] 따라서 수 원자층의 극히 얇은 두께에서 산화 몰리브덴의 결정 구조 및 결정 구조별 물성들에 대한 연구가 필요한 실정이며, 산화 몰리브덴 박막의 실험적 분석 결과를 기반으로 해당 박막이 갖는 구체 결정 구조를 판별할 수 있는 기준이 필요한 실정이다.

## 선행기술문헌

### 비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Biener, M. M.; Friend, C. M. Heteroepitaxial Growth of Novel MoO<sub>3</sub> Nanostructures on Au(111). Surf. Sci. 2004, 559, L173-L179.

(비특허문헌 0002) X. Deng, S. Y. Quek, M. M. Biener, J. Biener, D. H. Kang, R. Schalek, E. Kaxiras and C. M. Friend, Selective Thermal Reduction of Single-Layer MoO<sub>3</sub> Nanostructures, Surf. Sci., 2008, 602, 1166-1174.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 금 기판 상에 형성되는 극초박의 산화 몰리브덴 박막이 가질 수 있는 결정 구조들(모사 구조)을 도출하고, 상기 결정 구조들 중에서 가장 안정한 구조를 선별하며, 실제 산화 몰리브덴 박막의 측정 결과(STM 및 XPS)와 교차 비교를 통해 제조된 초박막이 어떤 결정 구조를 갖는지 판별하는 기준을 제공하며, 또한 상기 모사 구조가 가지는 물성을 분석할 수 있는 구조 분석 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 제1원리를 이용한 밀도범함수법을 통해 밀러 지수 기준 (h, k, l)에서 h, k 및 l이 각각 1 또는 0인 저지수 결정면을 표면으로 갖는 금(Au) 기판 표면에서 금과 합금화된 몰리브덴이 산소와의 결합에 의해 탈합금화되며 생성되는 20 Å 이하 두께의 산화 몰리브덴 박막의 모사 구조가 도출되는 단계, 상기 모사 구조별 열역학적 물성 값이 산출되는 단계 및 상기 산출된 열역학적 물성 값을 기준으로 안정 구조가 선별되는 단계를 포함한다.

[0011] 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 상기 모사 구조의 주사터널링현미경(Scanning Tunneling Microscope, 이하 STM) 전산모사 및 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, 이하 XPS) 전산모사 값을 도출하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 상기 안정 구조의 일함수를 산출하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 상기 안정 구조의 금속 기판에서 산화 몰리브덴 박막으로 전달되는 전하량을 도출하는 단계를 더 포함할 수 있다.

## 발명의 효과

[0015] 본 발명은 제1원리 DFT 계산 및 전산모사를 활용하여, 금 기판 상에 형성되는 극초박의 산화 몰리브덴 박막이 가질 수 있는 결정 구조들(모사 구조)을 도출하여 상기 결정 구조들 중에서 가장 안정한 구조를 선별할 수 있으며, 실제 산화 몰리브덴 박막의 측정 결과(STM 및 XPS)와 교차 비교를 통해 제조된 막이 어떤 결정 구조를 갖는지 판별하는 기준을 제공할 수 있고, 또한 상기 모사 구조가 가지는 물성을 보다 정확하게 예측할 수 있다는 장

점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0017]

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법의 각 단계를 도시한 일 순서도이며,  
 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 도출된 모사 구조(1L, sh2L, 2L 및 inv2L)의 모식도이며,  
 도 3의 (a)는 다양한 Mo 성장 조건에 따라 형성된 Mo-Au 나노 복합체의 모식도이며, 도 3의 (b)는 Mo-Au 나노 복합체의 Mo의 표면 흡착률( $\Theta_{\text{Mo}}^{\text{Mo/Au}}$ )에 따른 Mo 원자의 총 에너지( $\Delta \mu_{\text{Mo}}$ )를 분석한 결과이며,  
 도 4의 (a)는 0의 표면 흡착률( $\Theta_0$ )에 따른 흡착에너지( $E^{\text{ad}}$ )를 분석한 결과이며, 도 4의 (b)는 0의 총 에너지( $\Delta \mu_0$ )에 따른 Mo 원자의 총 에너지(이하,  $\Delta \mu_{\text{Mo}}$ )를 분석한 결과이며,  
 도 5의 (a)는 0의 총 에너지( $\Delta \mu_0$ )에 따른 흡착 자유 에너지( $\Delta G^{\text{ad}}$ )를 분석한 결과이며, 도 5의 (b)는 온도에 따른 표면 개체군( $p(n, p, T)$ )을 분석한 결과이며,  
 도 6은 +2.5 V의 바이어스 전압(정전류 모드)을 인가하고 무딘(blunt) W(110) STM 탐침을 적용하여 도출한 모사 구조(1L, sh2L, 2L 및 inv2L)별 STM 전산모사 결과이며,  
 도 7은 산소 원자로 기능화된 탐침을 고려하고 다양한 다이아스 전압을 인가하여 도출한 inv2L 구조의 STM 전산모사 결과이며,  
 도 8은 모사구조(1L, sh2L, 2L 및 inv2L)별 XPS 전산모사 결과이며,  
 도 9는 화학양론적  $\alpha\text{-MoO}_3(010)$ 의 표면에 대한 투영 상태 밀도(Projected density-of-states, 이하 PDOS) 분석 결과 및 원자 구조를 보여주는 도면이며,  
 도 10은 상술한 모사 구조의 표면에 대한 PDOS 결과 및 원자 구조를 보여주는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018]

이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다. 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있으며, 본 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0019]

본 발명은 제1원리 밀도범함수이론(Density-functional theory calculations, 이하 DFT) 계산 및 전산모사를 활용하여 저층상 산화 몰리브덴 박막을 다형체(polymorphic) 관점에서 이해하기 위하여 수행된 것으로, 저지수 결정면을 표면으로 갖는 금 기판 표면에 형성된 산화 몰리브덴 박막(이하, Mo-Au 나노 복합체)의 실제 구조와 기능성을 예측하기 위하여, 종래의 이론적 연구에서 고려하지 않은 산화 몰리브덴 박막의 높이(또는 원자 층의 수)를 반영하여 수행하였다. 이에 따라, 본 발명은 극초박의 산화 몰리브덴 박막이 가질 수 있는 결정 구조들(모사 구조)을 도출하여 상기 결정 구조들 중에서 가장 안정한 구조를 선별할 수 있으며, 실제 산화 몰리브덴 박막의 측정 결과(STM 및 XPS)와 교차 비교를 통해 제조된 막이 어떤 결정 구조를 갖는지 판별하는 기준을 제공할 수 있고, 또한 상기 모사 구조가 가지는 물성을 보다 정확하게 분석할 수 있는 구조 분석 방법을 제공할 수 있다.

[0020]

여기에서, 저층상 산화 몰리브덴 박막이라 함은 1 내지 20 Å의 두께의 박막을 의미할 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 15 Å, 보다 바람직하게는 3 내지 9 Å의 두께의 박막을 의미할 수 있다. 이를 산화 몰리브덴의 층(layer)으로 다시 규정하면, 저층상 산화 몰리브덴 박막은 단일층(mono-layer) 내지 5층 이하, 구체적으로 단일층 내지 삼중층, 보다 구체적으로 단일층 내지 이중층(double-layer)의 산화 몰리브덴 박막을 의미할 수 있다.

- [0021] 제1원리 밀도범함수이론(Density-functional theory calculations, 이하 DFT) 계산(simulation)은 원자 크기의 재료 모델링에 사용되는 통상의 컴퓨터 프로그램을 사용하여 수행될 수 있으며, 일례로, 상용 프로그램인 Vienna ab initio simulation package(이하, VASP)등을 이용하여 수행될 수 있으나, 본 발명이 제1원리 밀도범함수이론에 기반한 구체 프로그램에 의해 한정될 수 없음은 물론이다. 여기에서, DFT는 물질이나 분자 내부에 원자(또는 전자)가 들어있는 모양과 그 에너지를 양자 역학으로 계산하기 위한 이론의 하나로써, 컴퓨터 시뮬레이션 프로그램에 코드화되어 내장되어 있다.
- [0022] DFT를 이용하여 Mo-Au 나노 복합체의 전자적 구조와 열역학적 물성 값이 도출될 수 있으며, 전자와 이온의 상호작용은 projector-augmented wave(이하, PAW) 프레임 워크를 이용하여 묘사될 수 있다. 또한, DFT 계산은 generalized gradient approximation(이하, GGA)를 사용하여 self-consistent van der Waals(vdW) correction(optB88)을 포함하는 전자 교환-상관성(exchange-correlation, 이하 xc) 범함수로 수행될 수 있다.
- [0023] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법의 각 단계를 도시한 일 순서도이다.
- [0024] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 원자 종류(Au, Mn 및 O), 원자 위치(산화 몰리브덴 박막의 두께) 등의 원자 정보가 설정되는 단계, 제1원리를 이용한 밀도범함수법을 통해 밀러 지수 기준 (h, k, l)에서 h, k 및 l이 각각 1 또는 0인 저지수 결정면을 표면으로 갖는 금(Au) 기판 표면에서 금과 합금화된 몰리브덴이 산소와의 결합에 의해 탈합금화되며 생성되는 1 내지 20 Å, 바람직하게는 1 내지 15 Å, 보다 바람직하게는 3 내지 9 Å의 두께의 산화 몰리브덴 박막(이하 Mo-Au 나노 복합체)의 모사 구조가 도출되는 단계, 상기 모사 구조별 열역학적 물성값이 산출되는 단계 및 상기 산출된 열역학적 물성 값을 이용하여 안정 구조가 선별되는 단계를 포함하여 구성될 수 있다. 이때, 열역학적 물성 값을 산출하기 위한 원자 포텐셜은 컴퓨터 시뮬레이션 프로그램에 내장된 DFT 코드에 포함되어 있다.
- [0025] 여기에서, 밀러 지수 기준 (h, k, l)에서 h, k 및 l이 각각 1 또는 0인 저지수 결정면을 표면으로 갖는 금(Au) 기판이라 함은 (001)면, (110)면 또는 (111)면과 같은 저지수 결정면이 표면을 이루는 것을 의미할 수 있다. 실질적인 일 예로 (h, k, l)은 (111)일 수 있다.
- [0026] 상술한 Mo-Au 탈합금화에 의해 형성된 산화 박막은  $\text{MoO}_{3-x}$  (x는 0 내지 2 사이의 실수)일 수 있다.
- [0027] 일 예로, 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법은 상술한 Mo-Au 나노 복합체(O/Mo/Au)의 구성 원자가 상이한 결합을 가지는 다수의 모사 구조를 도출함에 있어서, 15Å의 진공 영역에서 총 7 내지 10 개의 원자 층으로 구성된 초격자 슬래브 접근법(supercell slab approach)을 적용할 수 있다. 이때, Au 기판의 Au 원자층은 4개이며, Mo 산화 박막은 Au 기판의 일측에 구성될 수 있다. 또한, 원자의 기하학적 구조 완화(atomic geometry relaxation)를 위하여, Au 기판 하부의 2개 층은 기판의 벌크 포지션(bulk positions)으로 유지되도록 설정하고 쌍극자 보정(dipole correction)을 적용할 수 있다. 이에 더하여, 브릴루앙 영역 적분(Brillouin zone integrations)은  $p(1 \times 1)$  Au 기판 및 보다 더 큰 표면 초격자인 경우에 대해 각각  $\Gamma$ -centered  $12 \times 12 \times 1$  격자 및 등가 k-point 격자를 이용할 수 있다. Mo, Au 및 O PAW 전위에 대한 원자가 구성(valence configuration)은 각각  $4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$ ,  $5d^{10} 6s^1$  및  $2s^2 2p^4$ 일 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 구조 분석 방법에 의해 총 12개의 모사 구조가 도출될 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법은 Mo-Au 나노 복합체의 적층되는 원자의 층수(산화 몰리브덴 박막의 높이) 및  $\text{MoO}_3(010)$ 면의 최외각층 산소 공공(이하  $V_0$ )의 형성 여부에 의해 총 12 개의 모사 구조가 도출될 수 있으며, 도출된 모사 구조의 Mo 원자의 표면 흡착률(surface coverage, 이하  $\Theta_{\text{Mo}}$ )은 표 1에 도시되었다. 표 1은 설정된 원자 정보(산화 몰리브덴 박막 두께)와 도출된 모사 구조의 흡착률이다.

**표 1**

[0029]

Structure	From support to top oxide layer(Å)	From bottom oxide layer to top oxide layer(Å)	$\Theta_{\text{Mo}}$ (ML)	$\Theta_{\text{O}}$ (ML)	$N_{\text{O}}/N_{\text{Mo}}$
1L	4.68	2.23	0.5	1.5	3
1L+ $V_0$	4.76	2.23	0.5	1.25	2.5
1L+2 $V_0$	2.75	0.27	0.5	1	2
sh1.5L	6.29	3.98	0.75	1.75	2.33



sh1.5L+V <sub>0</sub>	4.76	2.4	1.5	1.5	2
sh2L	7.05	4.44	1	2.5	2.5
sh2L+V <sub>0</sub>	5.48	2.93	1	2.25	2.25
sh2L+2V <sub>0</sub>	7.04	4.63	1	2	2
2L	8.75	6.34	1	3	3
2L+V <sub>0</sub>	6.74	4.17	1	2.75	2.75
2L+2V <sub>0</sub>	8.54	6.16	1	2.5	2.5
inv2L	7.68	5.21	1	3	3

[0030] 표 1의 structure는 모사 구조의 명칭이되, L은 적층된 원자의 층수를 의미할 수 있고, V<sub>0</sub>는 1개의 최외각층 산소 공공(with one vacancy of outmost oxygen atoms)으로, 상세하게, 도 2의 모사구조에서 네모칸 안에 들어 있는 산소 원자 중 하나의 공공이 생성되는 것을 의미할 수 있으며, sh는 산소 원자를 공유(sharing)하는 형태를, inv는 2L의 제2층의 원자가 반대 방향(inverse direction)으로 위치한 형태를 의미할 수 있다. 또한, 표 1에서  $\Theta_{Mo}$ 는 Mo 원자의 표면 흡착률이며,  $\Theta_o$ 는 O 원자의 표면 흡착률이고,  $N_o/N_{Mo}$ 는 Au 원자 수에 대한 Mo 원자와 O 원자 수의 비율이다. 이때,  $\Theta_{Mo}$ 는 슬래브 모델에서 Au 원자의 수에 대한 산화층에서의 Mo 원자의 수로서 정의할 수 있다.

[0031] 일례로, 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법에서 도출된 모사 구조 중 기본 4개 구조(1L, sh2L, 2L 및 inv2L)의 모식도를 도시한 도 2를 참조하면, 도 2의 (a)는 금(111) 기판 위에 MoO<sub>3</sub>가 단일층으로 형성되도록 구성된 모사 구조(이하 1L)로서, 1L의 원자 배열은  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>(010)의 표면 구조와 유사하며, 1L의 표면 구조는 Mo 원자 1개 당 1개의 O<sub>a</sub> 원자(축 방향 산소 원자) 및 2개의 O<sub>c</sub>(적도 평면 방향 산소 원자)를 가짐을 알 수 있다. 이때, Mo 원자와 O<sub>a</sub> 원자 사이의 결합 길이는 1.67Å이며, Mo 원자와 O<sub>c</sub> 원자 사이의 결합 길이 2.00 내지 2.03 Å이다. 1L(단일층)의  $\Theta_{Mo}$ 는 0.50에서 1.00 ML 구조 모델을 기본 성장 템플릿으로 사용하여 다형체의 산화 박막을 더 모사하여 도 2로 도시하였다. 도 2의 (b)는 MoO<sub>3</sub> 산화물층이 2개의 층으로 이루어져 있으며, 특히, 제1층의 Mo 원자(Au 기판에 가장 근접한 Mo 원자)와 제2층의 Mo 원자가 서로 산소 원자(구체적으로, O<sub>c</sub>)를 공유(sharing)하도록 구성된 모사 구조(이하, sh2L)로서,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>(010)의 이중층 구조와 유사함을 알 수 있다. 도 2의 (c)는 제1층의 O<sub>a</sub> 원자 상에 피라미드형 MoO<sub>5</sub>가 적층되도록 구성된 모사 구조(이하, 2L)로서,  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>1/n의 공간군(space group)을 갖는 MoO<sub>3</sub>의 다형성 상 중 하나)의 Mo-O 결합 특성과 유사함을 알 수 있다. 도 2의 (d)는 2L와 반대 방향(inverted direction)으로 적층되도록 구성된 모사 구조(이하, inv2L)로서, 제2층의 MoO<sub>5</sub>는 실제로  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>(010) 벌크 상의 이중층 사이에서 발견되는 것과 결합 특성이 유사한 반데르발스 힘(van der Waals force, 이하 vdW힘)을 통해 제1층과 상호 작용할 수 있는 구조임을 알 수 있다.

[0032] 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법은 각각의 Mo-Au 나노 복합체의 성장 조건에서 Mo-Au 나노 복합체의 Mo의 표면 흡착률(이하,  $\Theta_{Mo}^{Mo/Au}$ )에 따른 Mo 원자의 총 에너지( $\Delta \mu_{Mo}$ )를 계산함으로써, Mo의 성장 조건이 변화함에 따라 Mo-Au 나노 복합체의 열역학적 특성이 변화하는 것을 증명할 수 있다.

[0033] 일례로, 도 3을 참조하면,  $\Delta \mu_{Mo}$ 는  $\Theta_{Mo}^{Mo/Au}$ 가 증가할수록 지수적으로 감소되는 것을 알 수 있으며, 특히,  $\Theta_{Mo}^{Mo/Au}$ 가 -1.12 eV이상일 때 Mo-Au 나노 복합체의 Mo은 벌크상으로 성장하는 것을 알 수 있다. 이를 통해, Mo의 성장 조건이 변화함에 따라 Mo-Au 나노 복합체의 열역학적 특성이 변화하는 것을 알 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법은 상술한 모사 구조의 열역학 물성 값(모사 구조별 Mo 원자의 총 에너지( $\Delta \mu_{Mo}$ ), 흡착 에너지( $E^{ad}$ ), 산화 박막 내 O 원자의 흡착 자유에너지( $\Delta G^{ad}$ ) 및 표면 개체군(p(n, p, T))을 도출하여 안정한 모사 구조를 선별하고 실제 구조를 예측할 수 있다.

[0035] 일례로, 표 1, 도 4 및 도 5를 참조 하면, 성장 조건 하에서 반응속도가 느린(kinetically-hindered) 구조는 1L 구조이며, 안정 모사 구조는 2L 또는 inv2L이며, 준안정 모사 구조는 2L+V<sub>0</sub>, 2L+2V<sub>0</sub> 또는 sh2L임을 알 수 있

다. 상세하게, 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법은 2.85 내지 3.50 범위, 바람직하게는 2.85 내지 3.25, 보다 바람직하게는 2.90 내지 3.10 범위의  $\Theta_0$ 을 만족하는 모사 구조를 안전 모사 구조로 선별할 수 있으며, 또한 2.30 내지 2.80 범위, 바람직하게는 2.40 내지 2.80, 보다 바람직하게는 2.50 내지 2.80 범위의  $\Theta_0$ 을 만족하는 모사 구조를 준안전 모사 구조로 선별할 수 있다. 또한, 표면 개체군 분석 결과를 통해, 실제 실험 구조를 예측할 수 있다. 일례로, 도 5의 (b)를 통해, 모사 구조의 표면 개체군 분석 결과와 실제 실험 값(도면에서의 Mo-Au 나노 복합체 성장 조건 예: 673 K, 50mbar의  $pO_2$ )을 비교하여 실제 실험된 구조는 통계적으로 2L 또는 *inv*2L 구조임을 예측할 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 상술한 모사 구조의 주사 터널링 현미경(Scanning Tunneling Microscope, 이하 STM) 전산모사 및 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, 이하 XPS) 전산모사 값을 도출하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0037] 본 발명에 따른 구조 분석 방법에 있어서, STM 전산모사는 STM 탐침 오비탈(tip orbitals)의 영향을 반영하기 위하여, BSKAN 코드에서 구현된 터소프-하만(Tersoff-Hamann) 근사식을 개정한 첸의 파생 규칙(Chen's derivative rule)을 적용할 수 있다.

[0038] 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법에 있어서, STM 전산 모사는 STM 탐침 오비탈의 영향을 고려한 STM 전산 모사 데이터베이스를 도출하여 제공할 수 있음에 따라 Mo-Au 나노 복합체의 표면 특성을 보다 정확하게 분석이 가능할 수 있다.

[0039] 일례로, 도 6 및 7을 참조하면, +2.5 V의 바이어스 전압(정전류)에서 높은 분해능을 보이는 다른 모사 구조와 달리 *inv*2L 모사 구조는 낮은 분해능을 보여 정확한 구조를 분석할 수 없으나, STM 탐침을 산소로 기능화 경우 높은 분해능을 보여 정확한 구조를 분석할 수 있다.

[0040] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법은 STM 탐침의 영향을 고려하여 STM 탐침의 기능화를 적용한 STM 전산모사 결과를 제공함에 따라 보다 정확한 Mo-Au 나노 복합체의 구조를 분석할 수 있어 좋다.

[0041] 본 발명에 따른 구조 분석 방법에 있어서, XPS 전산모사는 코어 레벨 결합 에너지( $E_{CL}$ )를 계산하고 가우시안 함수를 적용하여 도면을 그림으로써 도출될 수 있다. 상세하게, 모사 구조에서 상이한 화학적 결합 특성을 갖는 고유 산소 원자( $O_i$ )를 선택하고, 각각의  $O_i$  코어 레벨 결합 에너지(이하  $E_{CL}$ )를 계산한 뒤, 각각의  $E_{CL}$ 를 가우시안 함수를 적용하여 1.00 eV의 반치폭(FWHM)을 가지도록  $E_{CL}$  곡선을 그리면, 각각의  $O_i$ 에 대한 XPS 스펙트럼을 모사할 수 있다. 이때, XPS 스펙트럼의 상대 강도(relative intensity)는 각각의  $O_i$ 의 상대 표면 산소 밀도(relative surface oxygen density)에 비례하여 설정할 수 있다. 마지막으로, 각각의  $O_i$ 에 대한 XPS 스펙트럼 곡선을 중첩하여 그리면, 모사 구조 별 최종 XPS 전산모사 결과를 도출할 수 있다(도 8 참조).

[0042] 실제 XPS 스펙트럼 분석 결과는 국부적인 원자 결함(defects)이나 뒤틀림(distortions) 및 하부 기판과의 계면 구조와 같은 즉각적인 화학적 환경에 매우 민감하게 반응하기 때문에 Mo-Au 나노 복합체의 정확한 구조를 분석하기에 어려움이 있으나, 상술한 본 발명에 따른 구조 분석 방법에서 도출된 XPS 전산모사 결과를 실제 XPS를 통해 측정된 실험값과 교차 비교하여 실제 제조된 Mo-Au 나노 복합체의 구조를 정확하게 분석할 수 있다. 또한, 본 발명의 구조 분석 방법에 포함되는 XPS 전산모사는 Mo-Au 나노 복합체의 구조 특성을 이해할 수 있는 데이터베이스를 제공할 수 있다.

[0043] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법은 STM 전산모사 및 XPS 전산모사를 수행하는 단계를 더 포함함으로써, 실제 SMT 및 XPS으로 측정된 실험값과 교차 비교할 수 있어 좋다.

[0044] 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 투영 상태 밀도(Projected density-of-states, 이하 PDOS)를 분석하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 다른 Mo-O 시스템의 전자적 구조(electronic structures)와 비교하여 상술한 모사 구조의 전자적 특성을 해석할 수 있다. 상세하게, Mo-O 시스템에서 각각의 원자들이 가지는 서로 다른 전자적 결합 특성을 해석할 수 있다.

[0045] 일례로, 도 9를 참조하면,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>(010)의 경우 Mo-O 시스템은 MoO<sub>6</sub> 팔면체 형태이며, 4 종류의 산소 원자( $O_{outmost}$ ,  $O_{vdw}$ ,  $O_{corne}$ , 및  $O_{edge}$ )를 가지고 있는데, 이러한 각각의 산소 원자들은 서로 다른 전자적 결합 특성을 가지는 것을 알 수 있다. 이러한 분석 결과를 모사 구조별 PDOS 분석 결과와 비교하여 각각의 모사 구조의 전자적 특성을 용이하게 해석할 수 있다. 도 10을 참조하면, 1L 구조의 주요 피크는 -4 내지 -6 eV 범위사이에 위치한



$O_{L1a}$  2P임에 따라  $\alpha$ - $MoO_3(010)$ 의 경우와 상이한 전자적 구조 특성을 보이는데, 이는 1L 구조가  $\alpha$ - $MoO_3(010)$  보다 산화물 표면보다 산화물 층에서 산소의 강한 결합이 이루어지는 것으로 해석할 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법은 상기 산출된 열역학적 연산 값을 이용하여 산화 몰리브덴 박막으로 전달되는 전하량을 도출하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상세하게, 본 발명의 구조 분석 방법은 베이더 전하 분석법(Bader charge analysis)을 더 이용하여 원자 전하량을 계산할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법은 산화 박막 및 벌크  $\alpha$ - $MoO_3$ 의 Mo 원자의 유효 베이더 전하(effective Bader charges, 이하  $q_{eff}$ )를 계산하여 금 기관으로 부터의 전하 이동을 통해 야기되는 Mo의 산화 상태 변화를 정확하게 분석할 수 있다.

[0047] 일례로, 표 2를 참조하면, Mo 원자로부터 전이된 전자의 기원이 Au 기관임을 알 수 있으며, 전하이동은 주로 Mo와 Au 기관 사이에서 일어나는 것을 알 수 있다. 특히, sh2L의 경우  $O_{L2e1}$ 의 배위가 다른 구조와 달라 화학적 화학양론 값( $N_O/N_{Mo}$ )이 달라짐에 따라  $MoO_{2.5}$ 가 되는 것을 알 수 있다.

표 2

[0048]

Structure	$N_O/N_{Mo}$	$Mo_{L1}$ (e)	$Mo_{L2}$ (e)	O (e)	Au (e)
1L	3	+2.55		-0.88	+0.02
sh2L	2.5	+2.26	+2.55	-0.94	-0.06
2L	3	+2.55	+2.64	-0.88	+0.02
inv2L	3	+2.56	+2.61	-0.88	+0.02
Bulk $\alpha$ - $MoO_3$	3	+2.68		-0.89	
Au(111)					-0.02

[0049] 이에 더하여, 본 발명의 실시예에 따른 구조 분석 방법은 상기 모사 구조의 일함수( $\Phi$ )를 산출하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 산출된 일함수를 통해 Mo-Au 나노 복합체의 전기 화학적 기능성을 더 판단할 수 있다.

[0050] 일례로, 표 3을 참조하면, 상술한 열역학적 연산 값을 통하여 도출된 안정 구조인 2L 및 inv2L 구조의 일함수는 각각 8.38 및 5.51 eV, 표면 쌍극자 모멘트( $\mu^{SD}$ )는 각각 0.23 및 0.01 Debye으로, 서로 다른 일함수 및 표면 쌍극자 모멘트 값을 가지는 것을 알 수 있다.

[0051] 따라서, 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 Mo-Au 나노 복합체의 성장 조건을 조절함으로써 Mo-Au 나노 복합체의 구조를 제어하여 일함수를 조절할 수 있다는 가능성을 보여준다. 이에, 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 모사 구조별 일함수 계산을 통하여, Mo-Au 나노 복합체의 전기화학적 기능성 제어에 대한 데이터베이스를 제공할 수 있다.

표 3

[0052]

Structure	$\Phi$ (eV)	$\Delta \Phi$ (eV)	$\mu^{SD}$ (Debye)
$\alpha$ - $MoO_3(010)$	8.83		
Au(111)	5.43		
1L	6.85	1.42	0.19
sh2L	6.61	1.18	0.08
2L	8.38	2.95	0.23
inv2L	5.51	0.08	0.01

[0054] 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 Mo-Au 나노 복합체의 모사 구조를 도출하여 모사 구조의 열역학적 물성값을 산출함에 따라 안정한 모사 구조 및 실제 구조를 예측할 수 있는 데이터베이스를 제공할 수 있으며, 모사 구조의 전자 특성과 전산모사 이론값(STM 및 XPS)을 도출함에 따라 표면 특성 분석에 관한 전산모사 데이터베이스를 제공할 수 있고, 유효 베이더 전하 값을 산출함에 따라 Mo-Au 나노 복합체의 산화 상태를 판단할 수 있는 데이터베이스를 제공할 수 있다. 또한, 일함수를 산출하여 표면 구조에 따라 재료의 기능성이 달라지는 것을 증

명할 수 있어, 박막 산화물 층의 성장 조건에 따라 표면 형상을 제어하여 재료의 기능성을 조절할 수는 데이터 베이스를 제공할 수 있다.

[0055] 따라서, 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 상술한 데이터베이스들을 종합하여 제공함으로써, 산화물/금속 소재 개발에 대한 원천 기술 확보에 필요한 데이터베이스를 제공할 수 있다. 이에 따라 본 발명에 따른 구조 분석 방법은 Mo-Au 나노 복합체의 구조와 일함수를 조절할 수 있어, 특정 분야에 용이하게 적용 가능하다는 장점이 있다.

[0057] 여기에서, 본 발명에 따른 구조 분석 방법에 대한 실시예로서, VASP를 이용하여 모사구조의 열역학적 연산 값을 산출할 때 사용된 계산식을 설명하면, 다음과 같다.

[0058] (실시예 1) 산소 원자의 평균 흡착 에너지( $E^{ad}$ ) 계산

[0059] 금(111) 기관상에서 산소 원자의 평균 흡착 에너지( $E^{ad}$ )는 다음의 식으로 정의하였다.

$$E^{ad} = \frac{1}{N_O} (E_{O/Mo/Au} - E_{Au(111)} - N_{Mo} E_{Mo} - \frac{N_O}{2} E_{O_2}) \quad (1)$$

[0061] 여기에서,  $E_{O/Mo/Au}$  및  $E_{Au(111)}$ 은 각각 DFT 계산을 통해 산출된 O/Mo/Au 및 프리스틴(pristine) Au(111)의 총 에너지이며,  $N_{Mo}$  및  $N_O$ 는 O/Mo/Au에서의 Mo 및 O의 원자 수이고,  $E_{Mo}$  및  $E_{O_2}$ 는 각각 벌크 DFT 계산을 통해 산출된 Mo 및  $O_2$  분자에서 Mo의 총 에너지이다. 이때,  $E_{O_2}$ 는  $O_2$  결합 에너지의 GGA계산에서 보고된 것처럼 큰 오차를 가지고 있어, 이를 극복하기 위해  $O_2$  분자의 실험적인 결합 에너지를 사용하여 보정하였다.

[0062] (실시예 2) 산화 박막 내 산소 원자의 흡착 깁스 자유 에너지( $\Delta G_{ad}$ ) 계산

[0063] 반응성 산소 가스 환경에서 Au(111)에 대한 Mo 산화층의 열역학적 안정성을 평가하기 위해, 약하게 도핑된 금속 표면(mildly-doped metal surface)에 대한 수정된 ab initio atomistic thermodynamic approach을 적용하였다. 이에, 산화 박막(Mo-Au 나노 복합체) 내 산소 원자의 흡착 깁스 자유 에너지( $\Delta G_{ad}$ )는 다음의 식으로 정의하였다.

$$\Delta G^{ad}(T, p) = \frac{1}{A} (G_{O/Mo/Au} - G_{Au(111)} - \Delta N_{Au} \mu_{Au} - N_{Mo} \mu_{Mo} - N_O \mu_O) \quad (2)$$

[0065] 여기에서,  $G_{O/Mo/Au}$  및  $G_{Au(111)}$ 는 각각 O/Mo/Au 및 프리스틴(pristine) Au(111)의 깁스 자유 에너지(Gibbs free energy)이며,  $\mu_{Au}$ ,  $\mu_O$  및  $\mu_{Mo}$ 는 각각 Au, O 및 Mo에 상응하는 총 에너지이다. 이때,  $\mu_{Au}$ 는 벌크 Au의 전체 에너지( $E_{Au}^{bulk}$ )로 취해지는데, 이는, 전산모사된 시스템에서 Au 원자의 수는 벌크 Au와의 평형 상태에서 무한하다고 가정되기 때문이다.  $\mu_O$ 는  $O_2$  분자의 전체 에너지의 절반을 기준으로 계산되었으며,  $\Delta N_{Au}$ 는 산화물층을 형성하기 위한 Au 원자 종의 수의 변화이고,  $N_O$  및  $N_{Mo}$ 는 각각 산화층 내의 O 및 Mo 원자의 수이다.

[0066] (실시예 3) Mo 원자의 총 에너지( $\Delta \mu_{Mo}$ ) 계산

[0067] 다양한 Mo-Au 나노 복합체의 표면 구조는 Mo 원자의 총 에너지를 기준으로  $\Delta \mu_{Mo}$ 를 계산하는 것으로 고려되었으며,  $\Delta \mu_{Mo}$ 는 다음의 식으로 정의하였다.

$$\Delta \mu_{Mo} = \frac{1}{N} (G_{Mo_xAu_y} - N_y \mu_{Au} - N_x E_{Mo}^{atom}) \quad (3)$$

[0069] 여기에서,  $N_x$  및  $N_y$ 는  $Mo_xAu_y$  나노 복합체 시스템에서 Mo와 Au의 원자 수이며, Au의 양(amount)은 벌크 상 평형에 도달하기까지 무한하기 때문에 벌크 Au의 총 에너지( $E_{Au}^{bulk}$ )로 취한  $\mu_{Au}$ 의 가정은 적합하다.

[0070] (실시예 4) 표면 개체군( $p(n, p, T)$ ) 계산

[0071] 성장 조건 하에서 실제 구조를 예측하기 위하여, 상술한 O/Mo/Au(111) 표면의  $P(n, p, T)$ 는 Boltzmann 분포식 거동(Boltzmann distribution-type behaviour)에 따라 다음의 식으로 계산하였다.

$$P(n, p, T) = \frac{\exp \left( \frac{-G_n(T, p)}{k_B T} \right)}{\sum_{n=1}^N \exp \left( \frac{-G_n(T, p)}{k_B T} \right)} \quad (4)$$

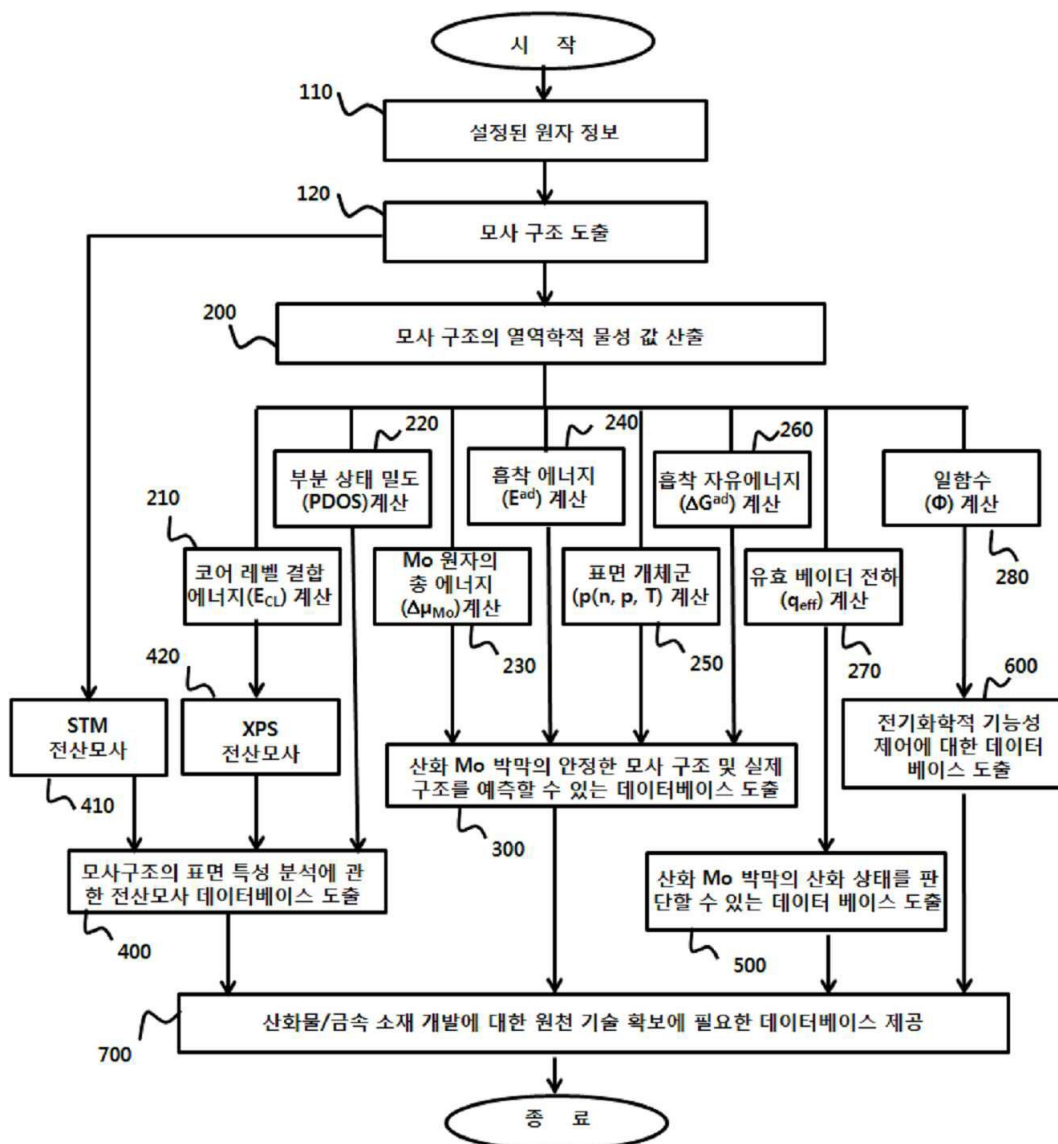
여기에서,  $G_n(p, T)$ 는 각각의 모사 구조,  $n$ 에 대한 흡착 Gibbs 자유 에너지이며, 이는  $O_2$  분자의 분압( $P$ )과 온도( $T$ )의 함수로 해석할 수 있다.  $k_B$ 는 볼츠만 상수이다.

이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기관으로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

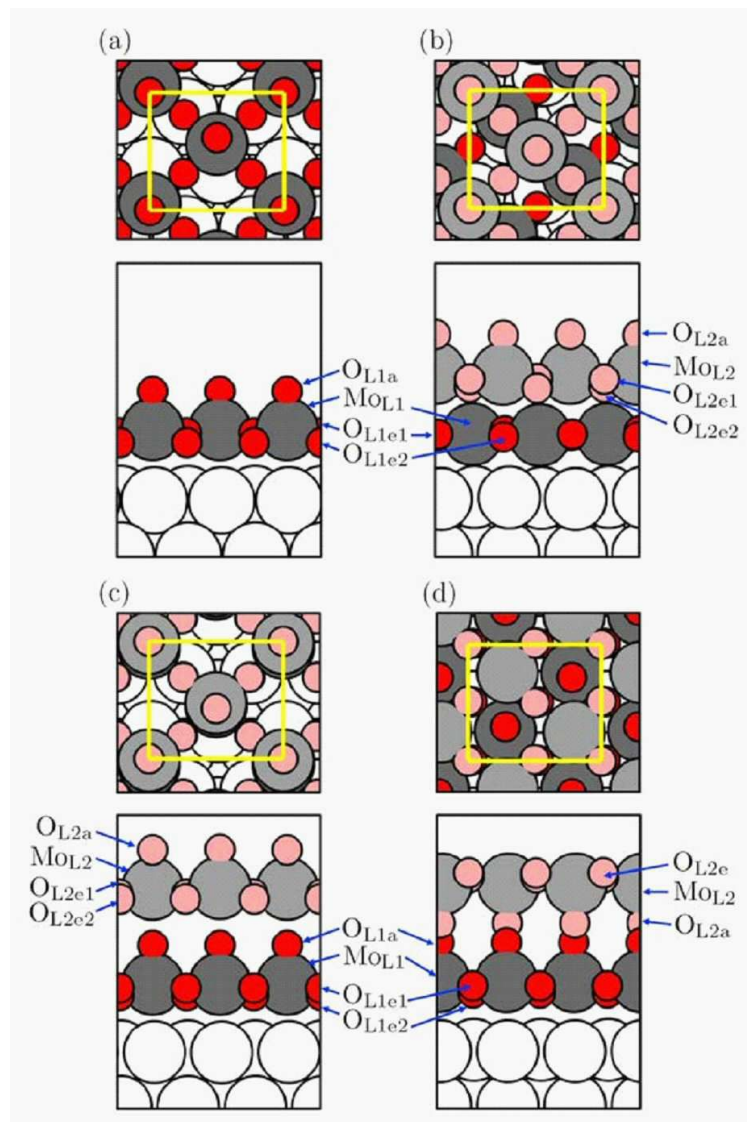
따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

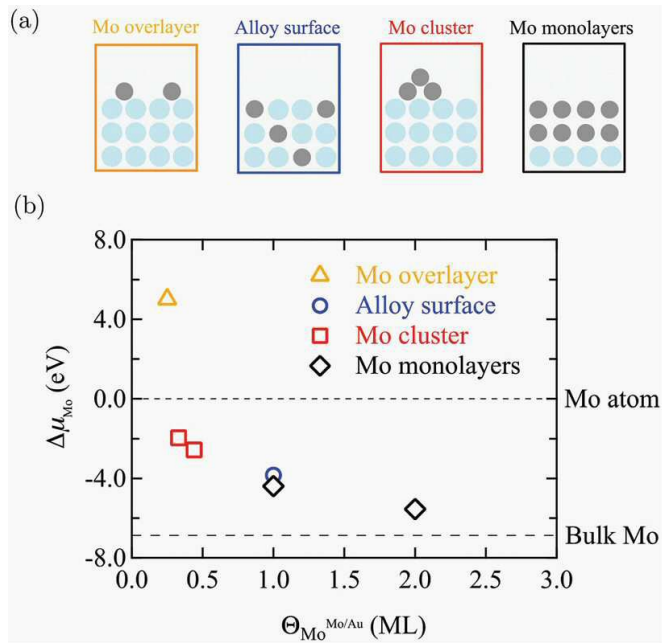
### 도면1



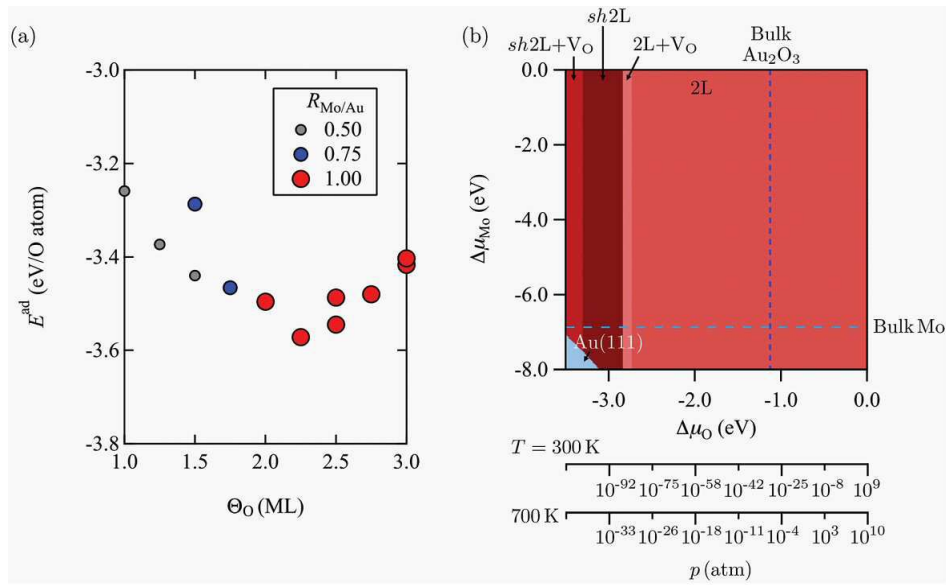
도면2



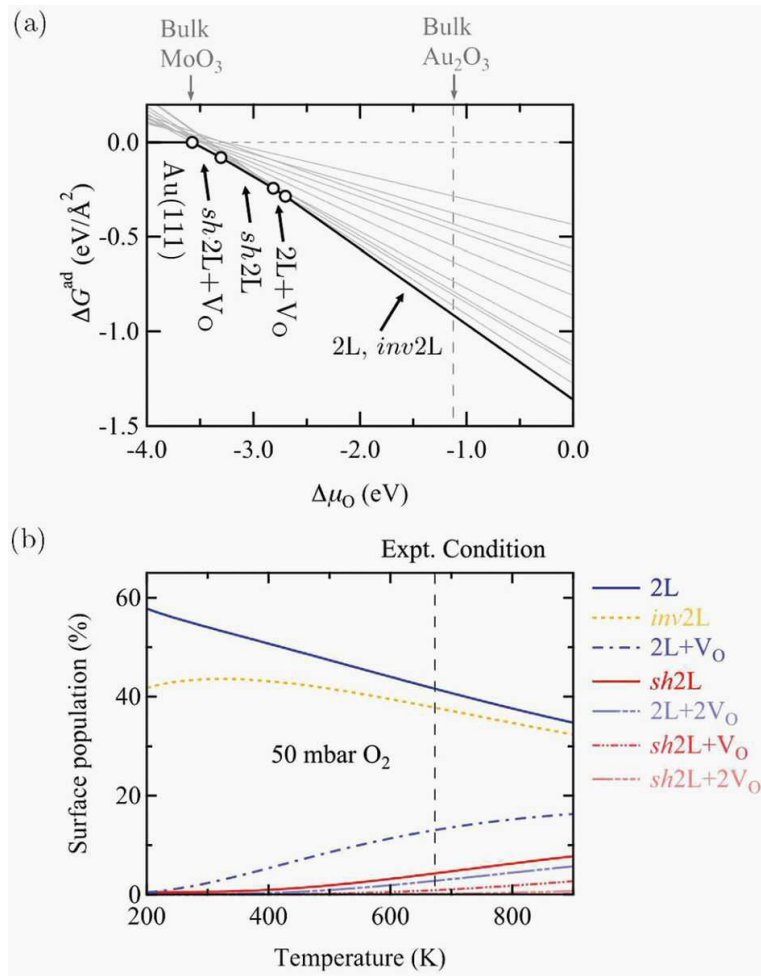
도면3



도면4

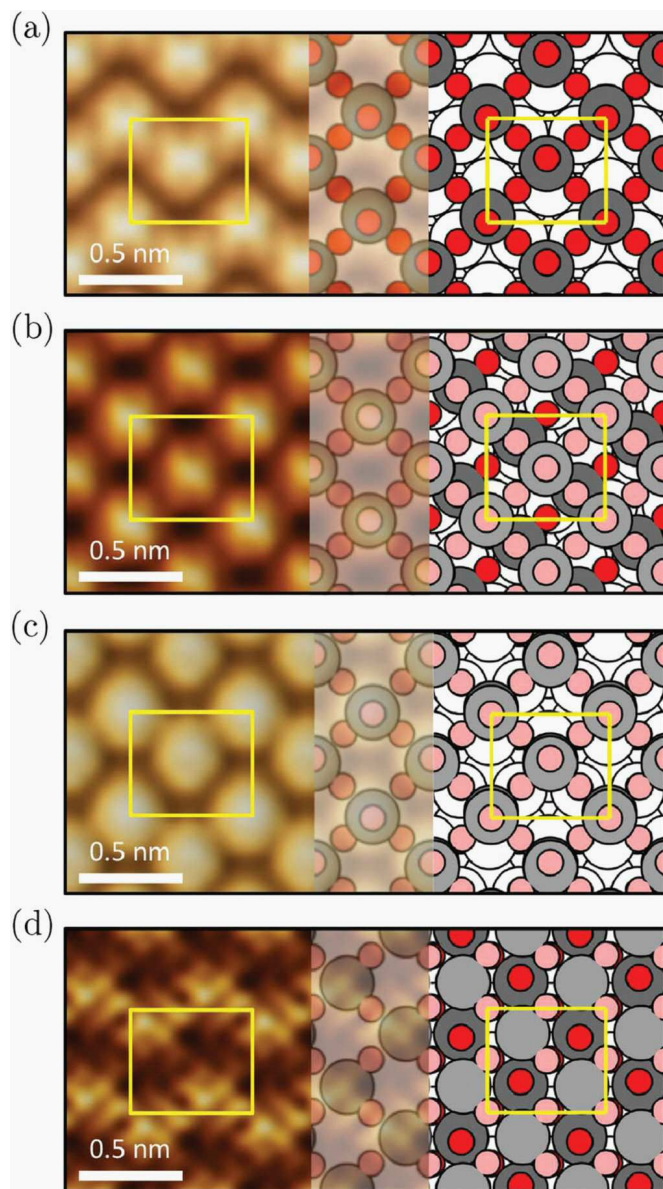


도면5

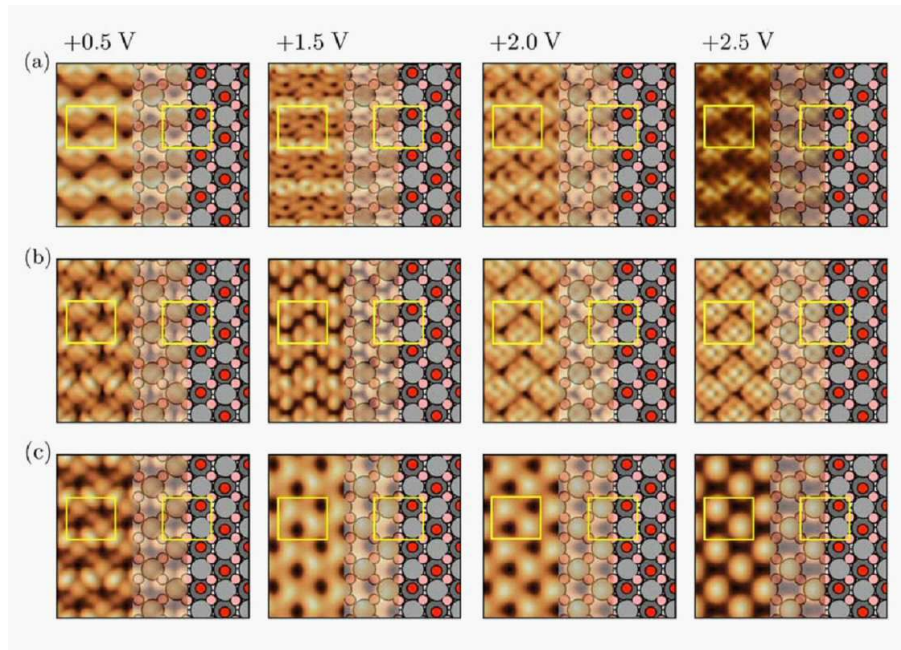




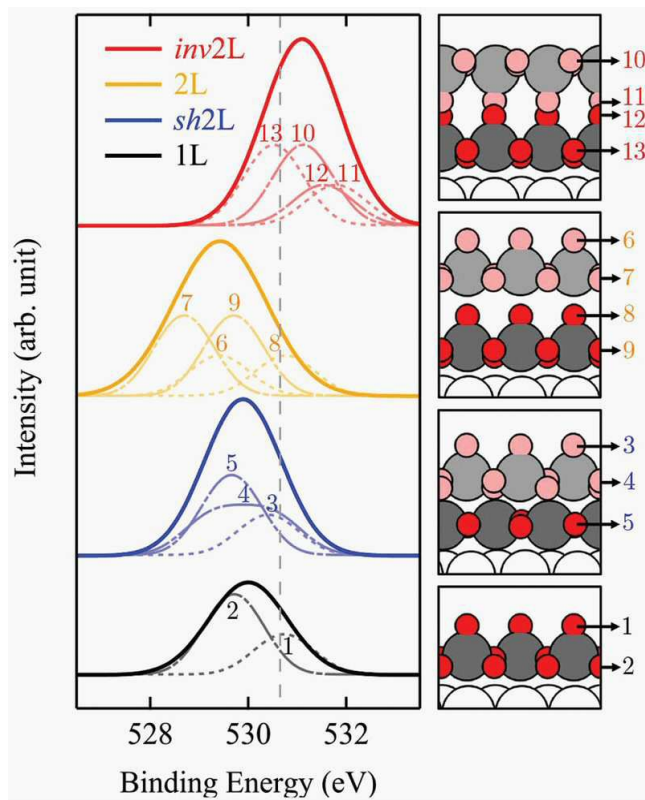
도면6



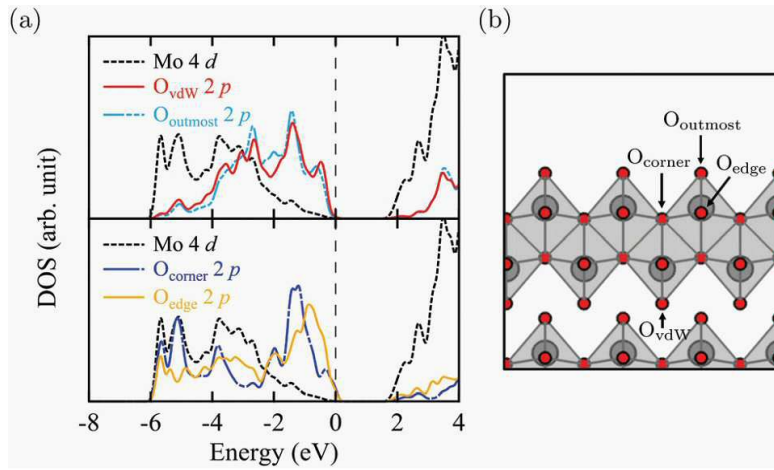
도면7



도면8



도면9



도면10

