



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월24일
(11) 등록번호 10-2759050
(24) 등록일자 2025년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/00 (2025.01) H01F 1/047 (2006.01)
H10N 50/85 (2025.01)
(52) CPC특허분류
H01F 1/009 (2013.01)
H01F 1/0009 (2020.05)
(21) 출원번호 10-2024-0022544
(22) 출원일자 2024년02월16일
심사청구일자 2024년02월16일
(56) 선행기술조사문헌
CN115872404 A*
US20210293908 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이근식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
박인기
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인더웨이브

전체 청구항 수 : 총 8 항

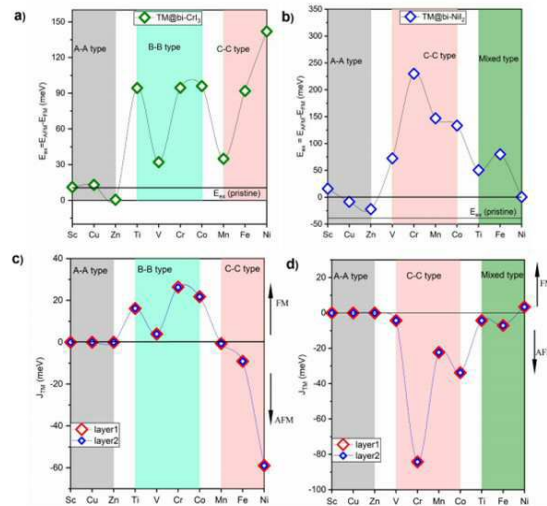
심사관 : 장영주

(54) 발명의 명칭 전이금속이 삽입된 2차원 자성체

(57) 요약

본 발명은 층상형 자성물질의 층간에 전이금속이 삽입된 2차원 자성체에 관한 것이다. 본 발명에 따른 자성체는 층상형 화합물의 층간에 전이원소가 삽입됨에 따라 임계온도가 상승하여, 상온 이상에서 자성을 유지할 수 있으며, 자성체를 제어할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01F 1/047 (2013.01)

H10N 50/85 (2025.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711189654
과제번호	2021R1A2C1006039
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	반데르발스 강자성체 층간 상호작용 및 스핀정렬 향상 연구
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711196980
과제번호	00257666
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	초고성능컴퓨팅활용고도화
연구과제명	100TB 고집적 fJ 초저전력 반도체 슈퍼컴퓨팅 실시간 모사 기술 연구
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2023.04.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

층상형 화합물 및

상기 층상형 화합물의 층간에 삽입된 전이금속을 포함하고,

상기 층상형 화합물은 층상형 강자성 또는 반강자성 화합물이며,

상기 강자성 화합물은 Fe_3GeTe_2 , $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, CrI_3 , CrBr_3 및 VSe_2 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하고,

상기 반강자성 화합물은 FeCl_2 , FeI_2 , CoCl_2 , CrCl_2 , NiCl_2 및 NiI_2 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하며,

상기 강자성 화합물에는 전이금속 Ti, V, Cr, Co, Mn, Fe 및 Ni 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 층간에 삽입되며,

상기 반강자성 화합물에는 전이금속 V, Cr, Mn 및 Co 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 층간에 삽입되는,

전이금속이 삽입된 2차원 자성체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 강자성 화합물은 CrI_3 인,

전이금속이 삽입된 2차원 자성체.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 반강자성 화합물은 NiI_2 인,

전이금속이 삽입된 2차원 자성체.

청구항 7

제1 항에 있어서,
상기 층상형 자성화합물은 NiI_2 이고,
상기 전이금속은 Cr인,
전이금속이 삽입된 2차원 자성체.

청구항 8

제1 항에 있어서,
상기 층상형 자성화합물은 CrI_3 이고,
상기 전이금속은 Ni인,
전이금속이 삽입된 2차원 자성체.

청구항 9

제1 항에 있어서,
상기 2차원 자성체의 임계온도는 500K 내지 600K인,
전이금속이 삽입된 2차원 자성체.

청구항 10

제1 항, 제4 항 및 제6 항 내지 제9 항 중 어느 한 항의 2차원 자성체를 포함하는, 스핀트로닉스 소자.

청구항 11

제1 항에 있어서,
상기 전이금속이 삽입된 2차원 자성체는 1nm 내지 20nm 두께인,
전이금속이 삽입된 2차원 자성체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2차원 자성체에 관한 것으로, 층상형 자성물질의 층간에 전이금속이 삽입된 2차원 자성체에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 실리콘 기반 반도체 소자는 급격한 집적도의 향상으로 더 이상 소형화가 불가능한 한계에 부딪히고 있으며, 새로운 개념의 소자 중에 전자의 두 가지 특성인 전하와 스핀을 함께 이용하는 스핀트로닉스(spintronics) 소자가 차세대 반도체 소자로 크게 각광을 받고 있다.

[0004] 스핀트로닉스는 전자의 자기적인 방향을 뜻하는 스핀과 전자공학을 응용하는 새로운 개념의 정보기술이며, 전자의 전하뿐 아니라 업스핀 다운스핀 같은 형태로 스핀 정보를 이용해 전자를 구분함으로써 전자의 이동을 제어하는 기술이다. 즉 자기장을 이용해 전자와 그 전자의 스핀 방향을 원하는 대로 제어하는 기술로, 이 기술이 현실화되면 현재의 메모리반도체인 DRAM보다 더욱 많은 양의 정보를 저장할 수 있고, 정보처리 및 정보저장을 동시에 할 수 있어 미래 정보혁명을 실현시킬 수 있는 기술로 주목받고 있다.

- [0005] 최근, 이차원(2D) 자성체는 기존의 반도체 및 자성 재료를 대체하여 스핀트로닉 및 초저전력 소비를 갖는 다양한 정보 기술 관련 장치에 적용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 예를 들면, 자성체의 전자 및 자기 특성, 이를 조절하는 기술로, 대량 Fe₃GeTe₂는 큐리 온도 (T_c)가 220-230 K이나, 단층에서는 120 K로 감소하는 특성, 대량에서는 파라자성인데 반해, 단일층에서는 상이한 자성 특성을 나타내는 연구 결과가 알려져 있다.
- [0006] 2차원 자성체는 헤테로접합에 용이하고 스핀트로닉 구조에 이용이 가능하다. 그러나 Curie 온도(T_c)가 100K 이하로 낮은 수치를 보여 상온 이상에서 자화 특성이 사라지거나, 이를 제어하기가 어려운 문제점이 있다. CdMnTe, ZnMnTe, CdMnSe, ZnMnS은 강자성 특성을 나타내는 임계온도가 낮아 상온 작동 스핀소자를 만드는데 한계를 갖는다. Curie 온도를 높이기 위해 강한 전하 도핑, 전이 금속 화합물 스토이키오메트리 변경, 근접 효과 및 변형과 같은 기술이 활용되고 있다.
- [0007] 따라서 임계온도가 상온 이상인 자성체 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상온제어가 가능한 자성체에 관한 것으로, 이차원 층상형 화합물인 CrI₃ 또는 NiI₂의 층 사이에 전이 금속이 삽입된 자성체를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 실시예는 층상형 화합물 및 상기 층상형 화합물의 층간에 삽입된 전이금속을 포함하고, 상기 층상형 화합물은 층상형 자성 화합물이며, 상기 전이금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 전이금속이 삽입된 2차원 자성체를 개시한다.
- [0010] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 층상형 자성 화합물은 강자성 또는 반강자성 화합물일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 강자성 화합물은 Fe₃GeTe₂, Cr₂Ge₂Te₆, Cr₂Si₂Te₆, CrI₃, CrBr₃ 및 VSe₂ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 강자성 화합물은 CrI₃일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 반강자성 화합물은 FeCl₂, FeI₂, CoCl₂, CrCl₂, NiCl₂ 및 NiI₂ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 반강자성 화합물은 NiI₂일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 층상형 자성화합물은 NiI₂이고, 상기 전이금속은 Cr일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 층상형 자성화합물은 CrI₃이고, 상기 전이금속은 Ni일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 2차원 자성체의 임계온도는 500K 내지 600K일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 일 실시예는, 상기 2차원 자성체를 포함하는, 스핀트로닉스 소자를 개시한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 자성체는 이차원 층상형 화합물인 CrI₃ 또는 NiI₂의 층 사이에 전이원소가 삽입됨에 따라 임계온도가 상승하여, 상온 이상에서 자성을 유지할 수 있으며, 자성체를 제어할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 한 구현예에 따른, 층상형 자성 화합물인 CrI₃ 및 NiI₂의 원자 구조 및 스핀을 분석한 데이터로, a)는 이중층 CrI₃, b)는 이중층 NiI₂ 결정 구조이고, 좌, 우 각각은 위쪽 및 측면의 결정구조를 나타내는 구조도이며, c)는 이중층 CrI₃에 대해 계산된 스핀 편극된 밴드 구조 및 DOS(Density of States) 그래프, d)는 이중층 NiI₂에 대해 계산된 스핀 편극된 밴드 구조 및 DOS그래프이다.

도 2는 본 발명의 한 구현예에 따른, 이중층 CrI_3 및 이중층 NiI_2 의 전이 금속의 삽입에 따른 전자 및 자기 특성을 분석한 데이터로, a)는 전이금속이 삽입된 CrI_3 의 결정구조, b)는 전이금속이 삽입된 NiI_2 의 결정 구조, c)는 삽입된 전이금속에 따른 이중층 CrI_3 의 반데르발스 갭에서의 삽입 에너지 그래프 및 d)는 삽입된 전이금속에 따른 이중층 NiI_2 의 반데르발스 갭에서의 삽입 에너지 그래프이다.

도 3은 본 발명의 한 구현예에 따른, 전이금속 삽입된 CrI_3 및 전이금속 삽입된 NiI_2 의 자기 기본 상태로, a)는 CrI_3 또는 NiI_2 의 호스트 층과 TM 원자 간의 평행 스핀 구성의 가능한 유형, b)는 전이금속 삽입된 CrI_3 에 대한 기본 상태의 스핀 구성 및 c)는 TM@bi-NiI_2 에 대한 계산에서 찾은 기본 상태의 스핀 구성을 도식화 한 것이다.

도 4는 본 발명의 한 구현예에 따른, 이중층 간 교환 에너지 및 교환 상수를 분석한 데이터로, a) 전이금속 삽입된 CrI_3 의 계산된 이중층 교환 에너지 분석 그래프, b) 전이금속 삽입된 NiI_2 의 계산된 이중층 교환 에너지 분석 그래프, c) 및 d)는 각각 a) 및 b)의 계산된 교환 상수의 최대값을 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 한 구현예에 따른, a)는 Ni 삽입된 CrI_3 의 Cr, I 호스트 및 삽입된 Ni에 대한 밀도 상태 그래프 및 b)는 Cr 삽입된 NiI_2 의 Ni, I 호스트 및 삽입된 Cr에 대한 밀도 상태 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명의 일 실시예가 첨부 도면에 도시되었다. 그러나 본 창의적 사상은 많은 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 본 명세서에 설명된 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 오히려 이들 실시예들은 본 개시가 철저하고 완전하게 이루어질 수 있도록 제공되며, 기술분야에서 통상의 지식을 가진 이들에게 본 창의적 사상의 범위를 충분히 전달할 것이다. 동일한 도면 부호는 동일한 구성 요소를 지칭한다.
- [0023] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정한 실시예만을 설명하기 위한 것이며 본 창의적 사상을 제한하려는 것은 아니다. 본원에서 사용된 단수 형태는 내용이 명확하게 달리 지시하지 않는 한 "적어도 하나"를 포함하는 복수 형태를 포함하고자 한다. "적어도 하나"는 단수로 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "및/또는"의 용어는 목록 항목 중 하나 이상의 임의의 모든 조합을 포함한다. 상세한 설명에서 사용된 "포함한다" 및/또는 "포함하는"의 용어는 명시된 특징, 영역, 정수, 단계, 동작, 구성 요소 및/또는 성분의 존재를 특정하며, 하나 이상의 다른 특징, 영역, 정수, 단계, 동작, 구성 요소, 성분 및/또는 이들의 그룹의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0024] 본 명세서에서 다른 물건의 "위(on)" 또는 "상(on)"으로 지칭되는 것은 다른 물건의 바로 위뿐 아니라 중간에 물건을 개재한 경우를 모두 포함한다.
- [0025] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0026] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학 용어 포함)는 본 개시가 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 이에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 또한, 일반적으로 사용되는 사전에서 정의된 바와 같은 용어는 관련 기술 및 본 개시 내용의 문맥 내의 그 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 이상화되거나 지나치게 형식적인 의미로 해석되지 않아야 함이 또한 이해될 것이다.
- [0027] 특정한 실시예가 기술되었지만, 현재 예상되지 않거나 예상할 수 없는 대안, 수정, 변형, 개선 및 실질적인 균등물이 출원인 또는 당업자에게 발생할 수 있다. 따라서 출원되고 수정될 수 있는 첨부된 청구범위는 그러한 모든 대안, 수정, 변형, 개선 및 실질적 균등물을 포함하는 것으로 의도된다.
- [0028] 이하의 실시예에서, 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용되었다.
- [0029] 이하의 실시예에서, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0030] 도면에서는 설명의 편의를 위하여 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다. 예컨대, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정

되지 않는다.

- [0031] 이하의 실시예에서, x축, y축 및 z축은 직교 좌표계 상의 세 축으로 한정되지 않고, 이를 포함하는 넓은 의미로 해석될 수 있다. 예를 들어, x축, y축 및 z축은 서로 직교할 수도 있지만, 서로 직교하지 않는 서로 다른 방향을 지칭할 수도 있다.
- [0032] 어떤 실시예가 달리 구현 가능한 경우에 특정한 공정 순서는 설명되는 순서와 다르게 수행될 수도 있다. 예를 들어, 연속하여 설명되는 두 공정이 실질적으로 동시에 수행될 수도 있고, 설명되는 순서와 반대의 순서로 진행될 수 있다.
- [0033] 본 발명은 2차원 자성체에 관한 것으로, 층상 화합물 및 상기 층상 화합물의 층간에 삽입된 전이금속을 포함하는 2차원 자성체에 관한 것이다. 본 발명의 2차원 자성체는 임계온도 (T_c)가 상승된 자성체로, 상기 임계온도는 500K 내지 600K 로 상승할 수 있고, 상온에서 제어가 가능한 자성체이다.
- [0034] 본 발명의 일 구현예에서 상기 층상형 화합물은 층상형 자성 화합물이며, 상기 자성 화합물은 강자성 또는 반자성 화합물일 수 있다. 상기 강자성 화합물은 외부자기장의 방향으로 전자의 스핀 방향이 통일되어 강하게 자발자화가 나타나는 물질이며, 상기 반강자성 화합물은 전자의 스핀 방향이 서로 상쇄되는 방향으로 정렬되어 자발자화가 나타나지 않는 물질이다. 상기 층상형 자성화합물은 원자나 분자가 일렬로 배열된 평면구조를 갖는 물질로, 반데르발스 결정체의 약한 층간 상호작용은 층 간에 원하는 물리화학적 특성을 얻기 위한 경로를 제공할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 전이금속이 삽입된 2차원 자성체는 상기 층상형 자성 화합물의 층간에 전이금속을 삽입하고, 삽입된 원자는 개별 자성 층에 전하를 이전할 수 있으며, 층 간의 효과적인 교환 결합을 변경 가능한 효과에 근거한 것이다. 본 발명의 전이금속이 삽입된 2차원 자성체는 임계온도가 상승된 2차원 자성체를 이룰 수 있으며, 전이금속이 삽입됨에 따라 층간에서 향상된 층간교환상호작용 (interlayer exchange coupling)에 의해 임계온도가 상승하는 효과가 있다.
- [0036] 본 발명의 전이금속 삽입된 2차원 자성체는 단일층이 적층된 2차원 구조이며, 두께가 수나노미터의 구조로 10 내지 15층으로 이루어진 구조이다. 층상형의 강자성 또는 반강자성 화합물이 적층되어 형성된 층상구조에서 전이금속이 층간에 삽입되어 결합될 수 있다. 상기 두께는 층상형 자성 화합물 및 전이금속의 종류에 따라 1nm 내지 20nm 범위로 형성될 수 있으며, 5nm 이하의 두께가 바람직하다. 10층 이하의 적층 구조인 경우 자성체의 임계온도가 급격하게 낮아질 수 있다.
- [0037] 본 발명의 한 구현예에서 상기 강자성 화합물은 Fe_3GeTe_2 , $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, CrI_3 , CrBr_3 및 VSe_2 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있고, 상기 반강자성 화합물은 FeCl_2 , FeI_2 , CoCl_2 , CrCl_2 , NiCl_2 및 NiI_2 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으며, 상기 전이금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게, 상기 층상형 강자성 화합물은 CrI_3 이고, 상기 반강자성 화합물은 NiI_2 이고, 전이금속은 Cr 또는 Ni 일 수 있다. 더욱 바람직하게 상기 2차원 자성체는 CrI_3 에 Ni 이 삽입된 2차원 화합물이거나, 또는 NiI_2 에 Cr이 삽입된 2차원 화합물이다.
- [0038] 본 발명의 층상형 자성 화합물 CrI_3 및 NiI_2 화합물은 전반적인 교환 에너지가 주로 Cr 원자 또는 Ni 원자 간의 층 내 결합에서 비롯되며, 층 간 상호작용은 van der Waals (vdW) 겹으로 인해 약한 결합을 나타낼 수 있다. I 원자에 의해 매개된 슈퍼-교환 상호작용(super-exchange interaction)은 자성 정렬에 관여할 수 있고, 층간에 전이금속을 삽입하여 새로운 물리화학적 특성을 부여할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 이해를 돕기 위해 층상형 자성 화합물 CrI_3 및 NiI_2 화합물은 이중층 CrI_3 및 이중층 NiI_2 을 기준으로 하여 후술된다. 이중층 CrI_3 와 이중층 NiI_2 의 Cr-I-Cr 및 Ni-I-Ni 각도는 90도에 가까우며, 이로 인해 이중층 CrI_3 과 이중층 NiI_2 의 층 내에서는 GKA 규칙(Goodenough-Kanamori-Anderson rule)에 따라 페로마그네틱 교환 상호작용이 발생한다. 두 자성체는 외부에 비해 수직 방향이 쉬운 축을 가지고 있으며, 이중층 CrI_3 와 이중층 NiI_2 는 유한한 PMA(Perpendicular Magnetic Anisotropy)를 갖고 있으며, 이로 인해 매그논 갭이 형성되어 이 물질들이 유한 온도 자성을 갖을 수 있다. 그러나 이중층 CrI_3 와 이중층 NiI_2 가 유한한 PMA를 갖고 있더라도, 이 두 물질에서는 층 간 교환 상호작용이 약하여 임계온도가 낮다. 따라서 본 발명에서는 전이금속을 삽입하여 층 간 교환

환 결합을 강화하고 임계온도를 증가시킬 수 있다.

[0040] 본 발명의 2차원 자성체는 스핀트로닉스 소자에 적용될 수 있다. 상기 스핀트로닉스 소자는 자기 터널링 소자, 스핀 트랜지스터, 스핀 발생기, 스핀 터널링소자, 스핀 업/다운 분리기, 스핀 필터 등을 포함하며, 상기 소자들에서 본 발명의 2차원 자성체의 자기기록, 전자 스핀 제어, 터널링 현상, 전자 분리 등의 특성을 활용할 수 있는 소자이면, 어느 것으로 한정하지 않는다.

[0042] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통해 상세히 설명한다.

[0043] 단, 후술하는 실시예 및 실험예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0045] **실 시 예**

[0046] **<실험예 1> 전이금속이 삽입된 2차원 자성체 평가방법**

[0047] Vienna ab-initio simulation package (VASP) 코드를 사용하여 DFT 계산을 수행하였다. 교환-상관 포텐셜(exchange-correlation potential)에 대해서는 CrI_3 의 경우 층간 교환 상호작용에 대한 연구를 참조하여 PBEsol (Perdew, J. P. et al. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. Phys. Rev. Lett., 100, 136406 (2008).)를 사용하였으며, NiI_2 에 대해서는 Grimme의 D3를 사용한 반데르발스 보정(Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. J. Chem. Phys. 132, 154104 (2010).)을 추가하였다. CrI_3 와 NiI_2 에 대해 eV의 평면파 에너지 컷오프로는 사용된 모든 전이금속 종류에 충분히 높은 값으로 각각 450 eV와 500 eV를 사용하였다. Dudarev 방법(Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C.J. & Sutton, A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. Phys. Rev. B 57, 1505 (1998).)을 사용하여 전이금속 전자의 on-site 쿨롬 상호작용을 나타내는 Hubbard 매개변수 U를 적용하였다. 여기서 host Cr 및 Ni 원자에 대해 각각 3.0 및 5.0 eV의 U_{eff} 가 사용되었다. 삽입된 전이금속에 대해서는 단일 원자의 U_{eff} 값들을 사용하였다. CrI_3 및 NiI_2 의 전이금속 삽입된 상태에 대해 각각 1×1 및 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 단위 셀로 선택하였으며, 주기적인 이미지 간의 가짜 상호작용을 피하기 위해 최소 15 Å의 진공 공간을 적용하였다. $12 \times 12 \times 1$ k-그리드를 사용하여 모든 격자 상수 및 원자 위치가 0.01 eV/Å 이하의 힘으로 수렴될 때까지 최적화하였다. 더 조밀한 $21 \times 21 \times 1$ k-그리드를 사용하여 밀도 함수를 계산하였고, wannier90과 TB2J 소프트웨어를 사용하여 등방성 교환 상수(isotropic exchange constant)를 계산하였다. Ni 삽입된 CrI_3 및 Cr 삽입된 NiI_2 시스템의 MAE 값은 $12 \times 12 \times 1$ k-그리드와 10^{-7} 의 에너지 수렴 기준(energy convergence criterion)을 사용하여 계산하였다.

[0049] **<실시예 1> CrI_3 및 NiI_2 구조 분석**

[0050] 도 1은 본 발명의 한 구현예에서 층상형 자성 화합물인 CrI_3 및 NiI_2 의 원자 구조 및 스핀을 분석한 데이터이다. a)는 이중층 CrI_3 , b)는 이중층 NiI_2 결정 구조이고, 좌, 우 각각은 위쪽 및 측면의 결정구조를 나타내는 구조도이다. c) 및 d)는 각각 이중층 CrI_3 에 대해 계산된 스핀 편극된 밴드 구조 및 DOS(Density of States) 및 이중층 NiI_2 에 대해 계산된 스핀 편극된 밴드 구조 및 DOS를 분석한 결과이다. 스핀 구성은 이중층 CrI_3 의 경우 강자성(ferromagnetic)이고 이중층 NiI_2 의 경우 반강자성(antiferromagnetic)인 것을 확인하였다. 이중층 NiI_2 의 개별 층의 모든 스핀은 강자성으로 정렬되어 있으므로, 단위 셀 내의 한 Ni (Ni1)의 스핀 up 또는 down 밀도 상태(DOS)는 다른 Ni (Ni2)의 반대 스핀 DOS와 동일한 것을 확인하였다. Cr 및 Ni의 d 오비탈은 팔면체 환경으로 인해 t_{2g} 및 e_g 상태로 분리되어 있으며, Cr 및 Ni의 d 오비탈은 반쪽 이상이 차 있는 것과 그렇지 않은 것으로 나뉘는 것을 확인하였다. 이중층 CrI_3 와 이중층 NiI_2 모두 약 1.0 eV의 유사한 에너지 갭을 나타내는 것을 확인하였고, 이중층 간 교환 에너지는 식(1)을 사용하여 계산하였다

[0051] $E_{\text{ex}} = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ 식(1)

[0052] 여기서 E_{ex} 의 음수 또는 양수 값은 각각 AFM 또는 FM 상태를 나타내며, 이 공식에서 은 이중층 및 층 내 스핀 정렬이 평행인 경우의 총 에너지를 나타내고, 은 층 내에서는 FM으로 스핀 정렬되지만 층 간에서는 AFM인 경우의

에너지를 나타낸다. 상기 이중층 CrI₃와 이중층 NiI₂의 계산된 E_{ex} 값은 각각 10.6 meV와 -9.7 meV인 것을 확인하였다.

[0054] <실시예 2> 전이금속이 삽입된 CrI₃ 및 NiI₂ 구조 분석

[0055] 도 2는 이중층 CrI₃ 및 이중층 NiI₂의 전자 및 자기 특성에 3d 전이 금속(TM)의 삽입에 따른 구조 변화를 분석한 결과이다. a)는 전이금속이 삽입된 CrI₃의 결정구조, b)는 전이금속이 삽입된 NiI₂의 결정 구조 c)는 삽입된 전이금속에 따른 이중층 CrI₃의 반데르발스 겹에서의 삽입 에너지 그래프 및 d)는 삽입된 전이금속에 따른 이중층 NiI₂의 반데르발스 겹에서의 삽입 에너지 그래프이다. 전이금속이 삽입되는 위치는 에너지가 가장 낮은 위치이고, 전이금속 삽입 전 후의 CrI₃ 및 NiI₂는 6.88 Å 및 6.75 Å의 격자 상수를 사용하여 최적화하였다. 상기 삽입 에너지(E_i)는 하기 식(2)와 같이 정의된다. 삽입은 일반적으로 용매화된 원자 종류에서 달성되므로 E_{TM}을 고려하여 삽입 에너지를 계산하였다.

[0056]
$$E_{int} = E_{TM@BL} - E_{BL} - E_{TM} \quad \text{식 (2)}$$

[0057] 여기서 E_{TM@BL}은 삽입된 시스템의 총 에너지이고, E_{BL}은 원래의 이중층에 대한 단위 셀의 총 에너지이며, E_{TM}은 전이금속의 원소 상태에 대한 총 에너지이다. E_{int}는 전이금속 삽입된 CrI₃ 및 전이금속 삽입된 NiI₂ 모델 구조에 대해 강자성 층 내 및 층 간 결합을 가정하여 계산되었다. 도 2를 참조하면, CrI₃가 NiI₂보다 삽입이 더 유리한 것으로 파악되었으며, 전이금속 삽입된 이중층 CrI₃의 경우, Cr 삽입은 Cr-I-Cr을 통한 대칭적 상호 작용으로 인해 다른 전이금속을 삽입하는 경우보다 안정적으로 나타나는 것을 확인하였다.

[0058] 삽입된 시스템의 자기 모멘트 및 그들의 스핀 정렬에 따라, 네 가지 상호 작용 유형이 삽입된 시스템의 자기 에너지에 영향을 줄 수 있다. 전이금속 삽입된 CrI₃ 및 전이금속 삽입된 NiI₂의 자기 기본 상태를 도 3에 나타냈다. 전이금속 원자가 자기 모멘트를 가지지 않는 경우 (A-A 유형)인 Sc, Cu, Zn이 삽입된 상태에서 자화는 대부분 강자성 상태이며, 유한한 자기 모멘트를 가진 전이금속 Ti, V, Cr 또는 Co가 삽입된 CrI₃는 B-B 유형 결합을 통해 층 간 강자성 기본 상태를 유발하는 것으로 확인되었다. 전이금속 Mn, Fe, Ni가 삽입된 CrI₃ 및 전이금속이 V, Cr, Mn, Co가 삽입된 NiI₂에서 C-C 유형 결합이 우세하며, 이는 층 간 결합의 기본 상태로 강자성을 나타내는 결과로 판단된다. NiI₂의 삼각형 격자로 인해 전이금속 삽입된 NiI₂의 기본 상태는 Ti, Fe 및 Ni 원소 삽입에 대한 D 유형 결합을 포함하며, 각각 C-D, B-D 및 C-D 결합의 혼합 형태를 선호하는 것으로 확인하였다.

[0059] 도 4는 이중층 간 교환 에너지 및 교환 상수를 분석한 것으로, a) 전이금속 삽입된 CrI₃ 및 b) 전이금속 삽입된 NiI₂의 계산된 이중층 교환 에너지를 분석한 그래프이고, 계산된 교환 상수의 최대값은 도 4c) 및 4d)에 나타냈다. 그래프 내의 E_{ex} (pristine)로 표시된 수평선은 전이금속이 삽입되지 않은 이중층 CrI₃ 및 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 이중층 NiI₂의 교환 에너지를 나타낸다. 전이금속 삽입이 이중층 간 교환 에너지(E_{ex})에 미치는 영향은 삽입된 시스템의 강자성 및 반강자성 자기 상태를 고려하여 전이금속 삽입된 CrI₃ 및 전이금속 삽입된 NiI₂에 대해 조사하였다. 개별 호스트 층에서 스핀이 페로마그네틱으로 정렬되어 있는 시스템은 전이금속과 각 호스트 층 간에 세 가지 가능한 상호 작용 유형을 가질 수 있다: (i) TM에 자기 모멘트가 유도되지 않는 경우, 유형 A로 표시, (ii) FM 정렬은 유형 B 및 (iii) AFM 정렬은 유형 C로 표시하였다.

[0060] Sc, Cu 및 Zn과 같은 A-A 유형 시스템의 경우, 각각 11.1 meV, 13.06 meV 및 0.5 meV의 를 얻었고, 또한, 전이금속 삽입된 NiI₂의 경우 각각 15.8 meV, -8.4 meV 및 -22.3 meV의 값을 얻었다. 따라서 A-A 유형 시스템의 교환 에너지는 전이금속 삽입전 상태와 비교했을 때 향상되지 않은 것으로 확인되었다. 반면, B-B 유형 결합을 갖는 Ti, V, Cr 또는 Co가 삽입된 CrI₃ 시스템의 교환 에너지는 각각 약 94 meV로, 전이금속 삽입전 이중층 CrI₃의 교환 에너지보다 약 10 배 높은 것으로 확인되었다. 또한, C-C 유형 결합인 Mn, Fe 및 Ni의 경우 각각 35 meV, 91 meV 및 135 meV의 값을 얻었으며, 이는 전이금속 삽입전 이중층 CrI₃의 교환 에너지와 비교하여 각각 3, 9 및 14 배 향상된 것을 확인하였다. Cr, V, Mn 및 Co가 삽입된 NiI₂의 경우의 값은 각각 230 meV, 72 meV, 147 meV 및 133 meV로, 전이금속 삽입전 이중층 NiI₂의 교환 에너지에 비해 각각 6, 2, 4 및 4 배 향상되었다.

Ti, Fe 및 Ni 삽입된 NiI_2 의 혼합 유형 결합의 경우 교환 에너지는 각각 50.04 meV, 80 meV 및 0.4 meV로, 전이 금속 삽입 전 이중층 NiI_2 의 교환 에너지와 비교하여 적거나, 또는 향상되지 않은 것으로 확인하였다. 결론적으로, 전이금속 삽입된 CrI_3 및 NiI_2 에서 B-B 및 C-C 유형 결합은 이중층 간 교환 에너지에서 상당한 향상을 보였으며, 이는 임계온도 향상에 우수한 효과를 나타낼 수 있는 것으로 판단된다. 특히 Ni 삽입된 CrI_3 및 Cr 삽입된 NiI_2 가 가장 우수한 효과를 나타내는 것으로 확인되었다.

[0061] 전이금속 삽입된 CrI_3 및 NiI_2 의 교환 에너지 변화에 대한 원인을 분석하기 위해 전이금속 삽입된 시스템에서 전이금속 원자와 호스트 이중층의 금속 원자 간의 교환 상수 (J_{TM})를 계산하였다. J_{TM} 은 삽입된 전이금속과 층 내 Cr 또는 Ni 원자 간의 최대 교환 상호 작용이며 각 층에 대해 삽입된 전이금속과 동일한 거리에 있는 모든 주변 원소의 영향을 포함한다. 계산된 교환 상수의 최대값은 도 4 c) 및 d)에 나타났다. B-B 유형 결합 및 C-C 유형 결합의 강한 교환 에너지가 주로 전이금속 원자와 호스트 층의 자기 원자 간의 교환 상호 작용에서 비롯된다는 것을 확인하였다. 전이금속 삽입된 CrI_3 의 C-C 유형의 경우 Mn, Fe 및 Ni에 대해 각각 -0.5 meV, -9.1 meV 및 -59.1 meV로 측정되었고, 전이금속 삽입된 NiI_2 의 경우 교환 상수는 각각 V, Cr, Mn 및 Co에 대해 -1.78 meV, -84.21 meV, -22.27 meV 및 -33.79 meV로 측정되었다. 교환 에너지 및 교환 상수 결과는 Ni 삽입된 CrI_3 및 Cr 삽입된 NiI_2 에서 교환 상호 작용이 현저하게 향상되는 것을 확인하였다.

[0062] 또한 Ni 삽입된 CrI_3 및 Cr 삽입된 NiI_2 에서 Ni 및 Cr의 두 번째 최근접 이웃 교환 상호 작용이 우세하며 반대로 자성을 가지고 있는 것을 확인하였으며, 반강자성 상호 작용을 나타내는 것으로 확인하였다.

[0063] 교환에너지 및 교환 상수가 현저히 향상된 Ni 삽입된 CrI_3 및 Cr 삽입된 NiI_2 경우의 MAE(magnetic anisotropy energy)를 계산하였다. MAE의 계산은 하기 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

[0064] $\text{MAE} = E(100) - E(001)$ 식 (3)

[0065] 여기서 $E(001)$ 또는 $E(100)$ 은 각각 모든 스핀이 [001] 또는 [100] 방향으로 정렬된 삽입된 시스템의 총 에너지이며, MAE의 음(양) 값은 평면 내(평면 외) 자기 이방성을 나타낸다. Ni 삽입된 CrI_3 및 Cr 삽입된 NiI_2 에 대해 각각 2.5 meV/u.c. 및 2.8 meV/u.c.의 MAE 값을 얻었으며, 이는 강한 PMA를 나타내는 것으로, PMA는 2D 물질에서 자기 질서를 안정화시킬 수 있기 때문에 높은 PMA 에너지와 강한 층간 교환 결합은 높은 임계온도를 달성할 수 있다. 임계온도는 mean-field 이론 $T_c \sim 2J_{\text{max}}/3k_B$, J_{max} 을 사용하여 계산되었으며, 여기서 J_{max} 는 특정 방정식의 최대 고유값($J_{\text{XI}}=0$)이고, $J = \sum_R J_R^{mn}$ 는 J_R^{mn} 이 컷오프 거리 R 내의 m 및 n 사이트에서 한 쌍의 스핀에 대한 교환 상수를 나타내고 I는 항등 행렬이다. 이에 따라 임계온도 값은 각각 Ni 삽입된 CrI_3 및 Cr 삽입된 NiI_2 에 대해 705 K 및 512 K로 계산되었으며, 이는 충분히 높은 임계온도로 판단된다.

[0066] 도 5는 밀도 상태를 나타내는 것으로 a)는 Ni 삽입된 CrI_3 의 Cr, I 호스트 및 삽입된 Ni에 대한 밀도 상태 그래프, b)는 Cr 삽입된 NiI_2 의 Ni, I 호스트 및 삽입된 Cr에 대한 밀도 상태 그래프이다. 두 경우 모두 페르미 에너지에서 하나의 종류의 스핀 채널만 볼 수 있으며, 이는 반 금속 특성을 나타내는 것이다. 도 5 a)에서 도 1 c)와 비교하면 삽입된 Ni 원자는 페르미 에너지를 이중층 CrI_3 의 스핀 업 전도대(spin up conduction band)로 상승시킨 것을 확인하였다. 도 5 b)의 Cr 삽입된 NiI_2 의 경우, 페르미 에너지는 전이금속 삽입 전 이중층 NiI_2 보다 낮으며, 이는 Cr이 Ni보다 적은 수의 d 전자를 가지고 있기 때문으로 판단된다.

[0068] <제조예 1> 전이금속이 삽입된 2차원 자성체 제조방법

[0069] 본 발명의 전이금속이 삽입된 2차원 자성체를 제조하기 위해 CVD 합성방법으로 CrI_3 및 NiI_2 를 각각 단층으로 성장시키고 전이금속 Ni을 CrI_3 단층 표면에, 전이금속 Cr을 NiI_2 단층 표면에 흡착시켰다. 이후 CrI_3 및 NiI_2 단층 CVD 성장 및 전이금속 흡착 과정을 반복하였으며, CrI_3 및 NiI_2 단층이 10층이 될 때까지 반복하여 수행하였다.

[0071] 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 이해

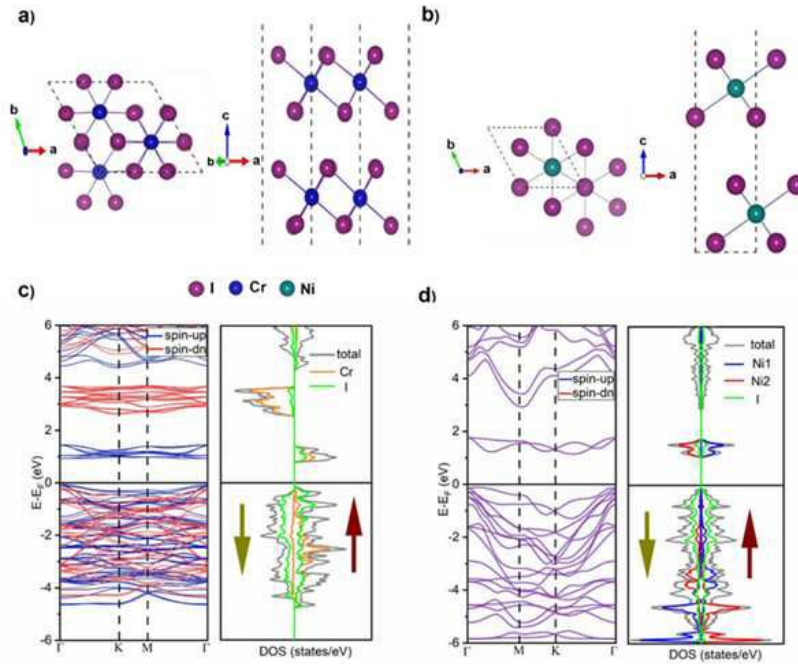
할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0072]

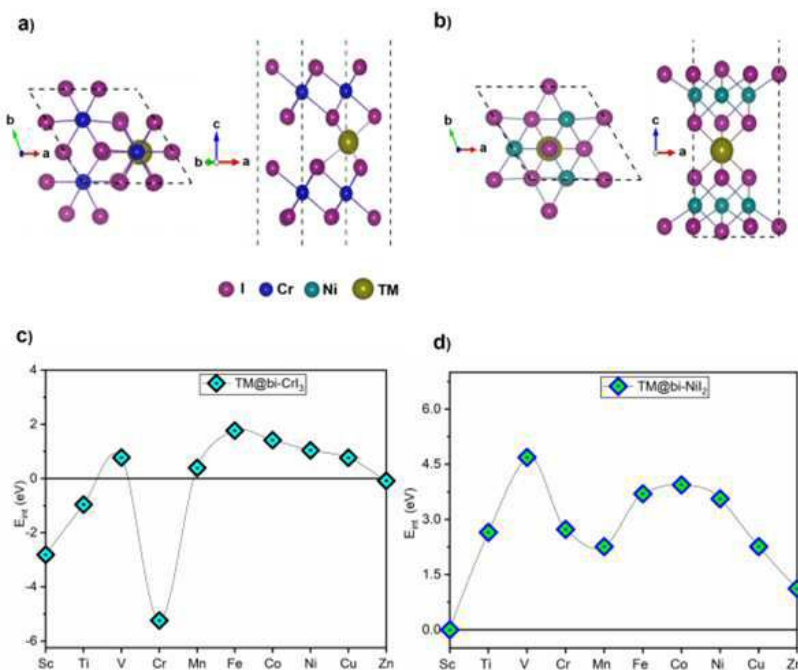
본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

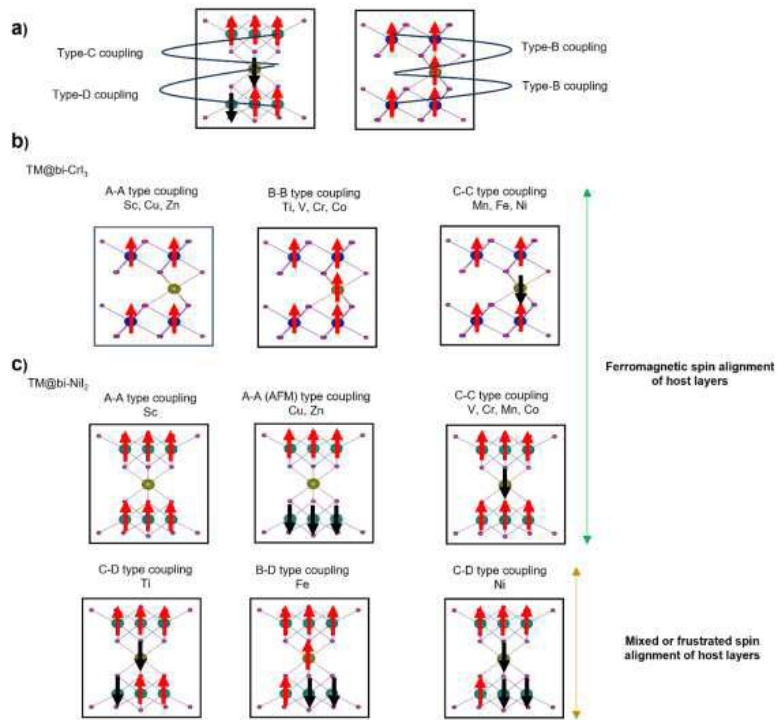
도면1



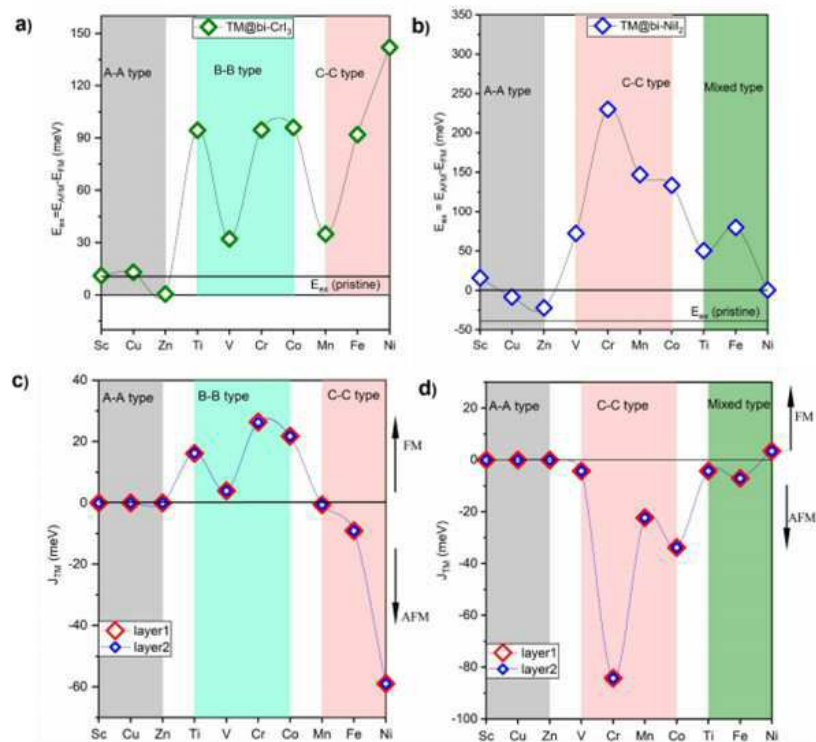
도면2



도면3



도면4



도면5

