

Synthesis of oxidized MXene and its functionalization process for electrical device

Ji Hye Park*, Windy Ayu Lestari*, Somnath S. Kundale** and Jun Hong Park*.,**.,†

*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

**Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received October 10, 2024)

(Revised November 14, 2024)

(Accepted November 22, 2024)

Abstract The $Ti_3C_2T_x$ MXene is an emerging material for electrical devices, sensing, energy, environmental, and biomedical applications. Therefore, the effective development of synthesis and functionalization strategy has been triggered from delamination via etching routes to the addition of functional groups. The present report demonstrates the synthesis of $Ti_3C_2T_x$ and modification by titanium dioxide (TiO_2). The incorporation of titanium dioxide (TiO_2) showed different morphology, chemical structures, and chemical composition compared to $Ti_3C_2T_x$. Moreover, the electrical characteristics have been investigated and showed a promising performance as semiconductor devices. The existence of titanium dioxide turned the $Ti_3C_2T_x$ IV characteristics from ohmic behavior toward the Schottky behavior, resulting in enhanced hysteresis of memory devices and responsibility of chemical sensors upon NO_2 gas.

Key words MXene, Oxidation, Titanium oxides, Electrical behavior, Devices

전자 소자 응용을 위한 MXene의 산화 공정 및 물성 분석 연구

박지혜*, Windy Ayu Lestari*, Somnath S. Kundale*, 박준홍*.,**.,†

*경상국립대학교 나노신소재융합공학과, 진주, 52828

**경상국립대학교 그린에너지융합연구소, 진주, 52828

(2024년 10월 10일 접수)

(2024년 11월 14일 심사완료)

(2024년 11월 22일 게재확정)

요약 2차원 소재인 $Ti_3C_2T_x$ MXene은 분자 수준의 극박막 특성과 평면 방향에서의 우수한 기계적 안정성, 우수한 전하 전도성과 광화학적 특성으로 인해 전기 화학 촉매, 화학 센서, 에너지, 환경 및 분자 센서 등 다양한 응용 분야에서 주목받는 소재로 떠오르고 있다. 본 연구는 $Ti_3C_2T_x$ 의 제조와 함께 $Ti_3C_2T_x$ 이 산화됨에 따라 형성되는 이산화타이타늄(TiO_2)에 의한 전기적 특성 변화를 관측하였다. Oxidized $Ti_3C_2T_x$ 은 TiO_2 의 형성으로 인해, $Ti_3C_2T_x$ 과 비교할 때 화학 구조 및 조성의 변화가 전기적 특성을 변조하였다. 특히 $Ti_3C_2T_x$ 에 TiO_2 가 형성됨에 따라 2 단자 소자 구조에서 기존 $Ti_3C_2T_x$ 의 Ohmic 특성에서 Schottky 특성으로 변환되었고, Oxidized $Ti_3C_2T_x$ 의 전하 밀도가 제어됨에 따라, 메모리 소자에서는 이력 현상의 증가가 관측되었다. 또한 전기적 특성 변화의 결과로 NO_2 가스 분자 흡착에 대한 높은 반응성을 보여주어, 센서 및 다기능 소자로의 적용 가능성을 제시하였다.

1. 서론

2000년대 초반부터 그래핀을 시작으로[1], 2차원 소재의 물리 화학적인 특성 규명에서부터 에너지 생산[2], 생물학적 응용[3,4], 전자기기[5,6] 등 다양한 분야에 적용되어 그 가능성이 탐색되어 왔다. 2차원 소재인 MXene은

넓은 표면적[7], 우수한 전하 전도성[8]과 광화학적 특성으로 인해 화학 촉매[9,10], 에너지[8,11], 환경 및 바이오 센서[12,13] 등 다양한 연구 분야에서 큰 관심을 끌고 있다. MXene의 화학식은 $M_{n+1}X_nT_x$ ($n = 1-4$)이며, 여기서 M은 초기 d-블록 전이 금속(Ti, Nb, V 등)을 나타내고, X는 탄소 또는 질소가 될 수 있으며, T_x 는 합성 과정에서 형성된 -OH, -F, -O와 같은 말단기를 나타낸다[14]. MXene은 일반적으로 화학적 또는 용융염 식각 과정을 통해 층상 육각 구조를 가진 MAX 상 세라믹에

†Corresponding author

E-mail: yakte@gnu.ac.kr

서 합성된다. MXene 합성을 위한 식각 방법은 다양한 과정을 통해 접근되었다. 그 중 하나는 용융염을 사용하는 건식 식각 방법이며, 2016년 Gogotsi et al. 연구진에 의해 $Ti_4N_3T_x$ MXene을 활용한 공정이 개발 되었다[14]. 이 방법에서는 Ti_4AlN_3 MAX 전구체가 LiF, NaF, KF의 혼합물로 식각되어 $Ti_4N_3T_x$ MXene이 생산된다. 이러한 불화염 혼합물뿐만 아니라, $ZnCl_2$ 와 같은 단일 용융염을 사용하여 Ti_3AlC_2 MAX를 식각함으로써 Zn 금속이 함유된 다층 $Ti_3C_2T_x$ MXene이 생산되는 공정도 구현되었다. 이 방법은 Ti_3AlC_2 MAX의 Zn^{2+} 양이온과 O가 알루미늄(Al) 간의 치환 반응을 기반으로 한다[15]. 용융염 식각은 $Ti_4N_3T_x$ 및 Ti_2NT_x MXene의 제조에만 적용 가능하기 때문에, 또 다른 합성 방법이 개발되었다. 습식 식각 방법은 MAX 전구체를 식각하는 데 활용되었으며, 이는 MXene에 -OH, -O, -F와 같은 말단기를 생성한다. 습식 공정 중, HF 수용액 기반 공정은 실온에서 Ti_3AlC_2 MAX 전구체를 식각하여 $Ti_3C_2T_x$ 을 생성하는 데 적합하다[16,17]. Ti-C 결합과 Ti-Al 결합의 결합 강도 차이가 크기 때문에 Al 층은 MAX 전구체에서 선택적으로 제거될 수 있다. 기존의 $Ti_3C_2T_x$ 센서는 특정 가스에 대해 낮은 반응성과 선택성을 보이는 한계를 가지고 있어 다양한 환경에서 실제 적용에 어려움을 겪고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 $Ti_3C_2T_x$ 기반 센서의 성능을 향상시키기 위해 다른 물질과의 복합체 형태로 제작하는 것이 효과적이다. ZnO, CuO와 같은 산화물 반도체 물질과의 합성은 복잡한 제조 과정을 요구하여 비용과 공정의 난이도를 증가시키지만, TiO_2 는 $Ti_3C_2T_x$ 의 주성분 중 하나인 Ti으로부터 직접 생성할 수 있는 이점이 있다. $Ti_3C_2T_x$ 내부에 풍부하게 존재하는 Ti를 이용하여 적절한 온도와 시간을 조절함으로써 추가적인 물질 첨가 없이도 TiO_2 를 형성할 수 있어 제조 공정을 단순화하고 비용을 절감할 수 있다[18]. 특히 $Ti_3C_2T_x$ 의 높은 전도도는 센싱 감도와 소자 스위칭 성능이 저하되기 때문에, 전도도가 제어가 필요한데, Oxidized $Ti_3C_2T_x$ 은 높은 저항을 가지고 있어 센서 및 메모리스트 소자로 사용하기에 적합하다[19].

2. 실험 방법

2.1. Oxidized $Ti_3C_2T_x$ 합성

MAX 상의 Ti_3AlC_2 (1 g; 순도: ≥ 90 wt.%; Jiangsu Xfnano Materials Tech, China)을 미리 혼합된 HF 용액(20 mL; 49%, v/v; Sigma-Aldrich, USA)에 천천히 첨가하였다. 그 후 60°C에서 18시간 동안 교반 하여 Al 층을 식각 하였다. 제조된 용액을 3,500 rpm에서 5분간

원심 분리하여 상층액을 침전물과 분리하였다. 용액의 pH가 6 이상이 될 때까지 탈이온수와 에탄올로 세척을 반복한 후, 콜로이드 용액을 3,500 rpm에서 30분간 원심 분리했다. 원심분리 후 얻어진 $Ti_3C_2T_x$ 을 오븐에서 60°C로 24시간 건조하여 $Ti_3C_2T_x$ powder를 제조하였다[20]. $Ti_3C_2T_x$ 을 탈이온수 50 mL와 H_2O_2 0.3 mL가 혼합된 용액에 서서히 첨가 후, 실온에서 10분 동안 교반 하였다. 그 후, 180°C에서 12시간 동안 수열 합성을 진행하였다. Oxidized $Ti_3C_2T_x$ 센서를 제조하기 위하여 Oxidized $Ti_3C_2T_x$ powder를 디메틸 설펜사이드(DMSO) ($\geq 99.9\%$, v/v; Sigma Aldrich, USA)를 1 ml에 분산시켰다. 용액을 2시간 동안 초음파 처리하고 실온에서 24시간 동안 교반하였다.

2.2. 전기적 특성 평가

소자는 수직 및 수평 구조의 2 종류의 소자가 제작되었다. 수직 구조를 제작하기 위해, $SiO_2/Si(300\text{ nm}, 1 \times 1\text{ cm})$ 기판에 Ti와 Pt 하부 전극은 각각 10 nm와 60 nm 두께로 전자빔 증착법을 사용하여 증착하였다. 그 후, 10 μ l의 Oxidized Colloid Suspension을 스핀 코팅하여 하부 전극 표면에 도포하였다. 마지막으로, Ag 상부 전극을 80 nm 두께로 전자빔 증착법을 사용하여 증착하였다. 전자빔 증착은 1×10^{-6} torr의 진공 압력에서 진행되었다. NO_2 센서 특성 평가는 $SiO_2/Si(300\text{ nm}, 1 \times 1\text{ cm})$ 기판을 아세톤, 이소프로필알코올, 에탄올, 탈이온수로 10분 동안 초음파 처리하여 순차적으로 세척했다. 100 μ l 마이크로 피펫을 사용하여 세척된 SiO_2/Si 기판에 Oxidized Colloid Suspension 100 μ l를 드롭 캐스팅하여 건조시켰다. 가스 센서를 완성하기 위해 1×10^{-6} torr의 진공 압력에서 Au 100 nm 두께로 전자빔 증착을 통해 전극을 증착하였다[21].

3. 결과 및 고찰

Figure 1(a)는 HF 수용액을 사용하여 MAX 상의 알루미늄 층을 식각하는, 본 연구에 활용된 $Ti_3C_2T_x$ 의 합성 경로를 보여준다. 식각 과정은 60°C에서 18시간 동안 수행되었다. $Ti_3C_2T_x$ 의 박리 생성물은 MAX 상 분말에 비해 미세한 검은색 분말이다. Figure 1(b)는 Oxidized $Ti_3C_2T_x$ 의 합성 경로이다. 이 과정에서는 H_2O 에 희석된 과산화수소(H_2O_2)(0.18%)를 첨가하여, 180°C에서 12시간 동안 수열 합성을 진행하였다.

제조된 $Ti_3C_2T_x$ 와 Oxidized $Ti_3C_2T_x$ 의 표면을 Scanning electron microscope(SEM)를 통해 확인하였으며 표면 원소 분포를 Energy dispersive x-ray spectrometer(EDS)

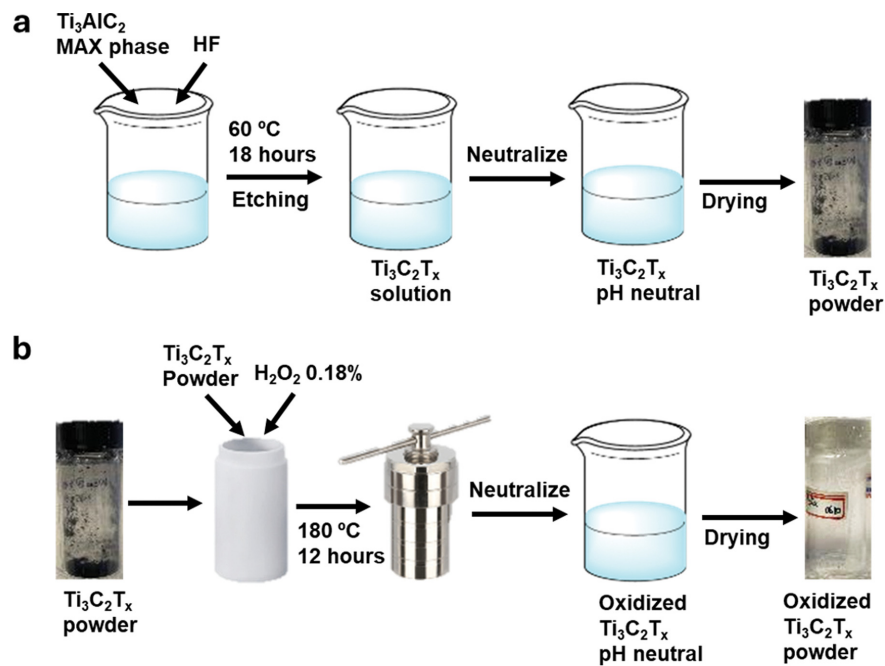


Fig. 1. (a) The schematic of $Ti_3C_2T_x$ synthesis through etching process, and (b) functionalization of $Ti_3C_2T_x$ by hydrothermal process.

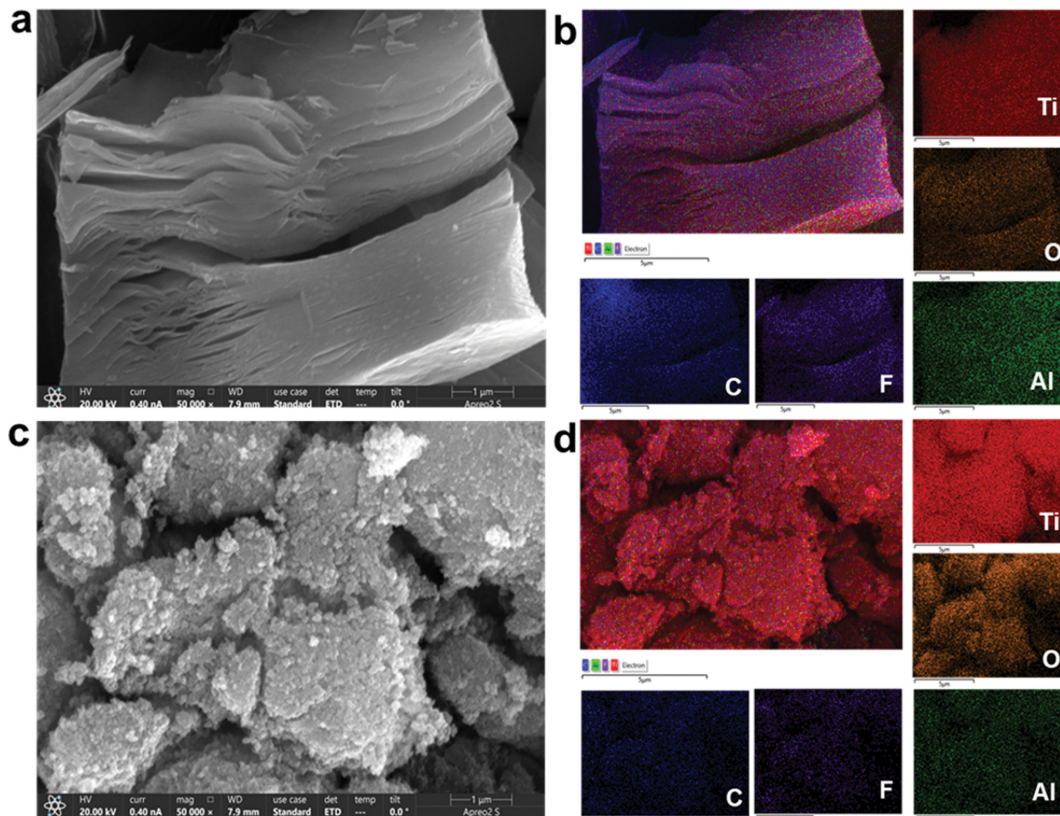


Fig. 2. (a) Scanning electron microscopy (SEM) images, and (b) Energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) elemental mapping of $Ti_3C_2T_x$. (c) SEM and, (d) EDS results of Oxidized $Ti_3C_2T_x$.

를 이용해 분석하였다. Figure 2(a)는 Max를 HF로 식각하여 제조된 $Ti_3C_2T_x$ 의 SEM 이미지로, 다층 구조를 형성하는 것을 확인했다. Figure 2(b)는 제조된 $Ti_3C_2T_x$ 의

EDS mapping 이미지이며 F, O, Ti, C의 존재를 확인할 수 있다[21]. Figure 2(c)는 Oxidized $Ti_3C_2T_x$ 의 표면을 나타내며, $Ti_3C_2T_x$ 표면의 -OH, -O, -F와 같은 작용기들

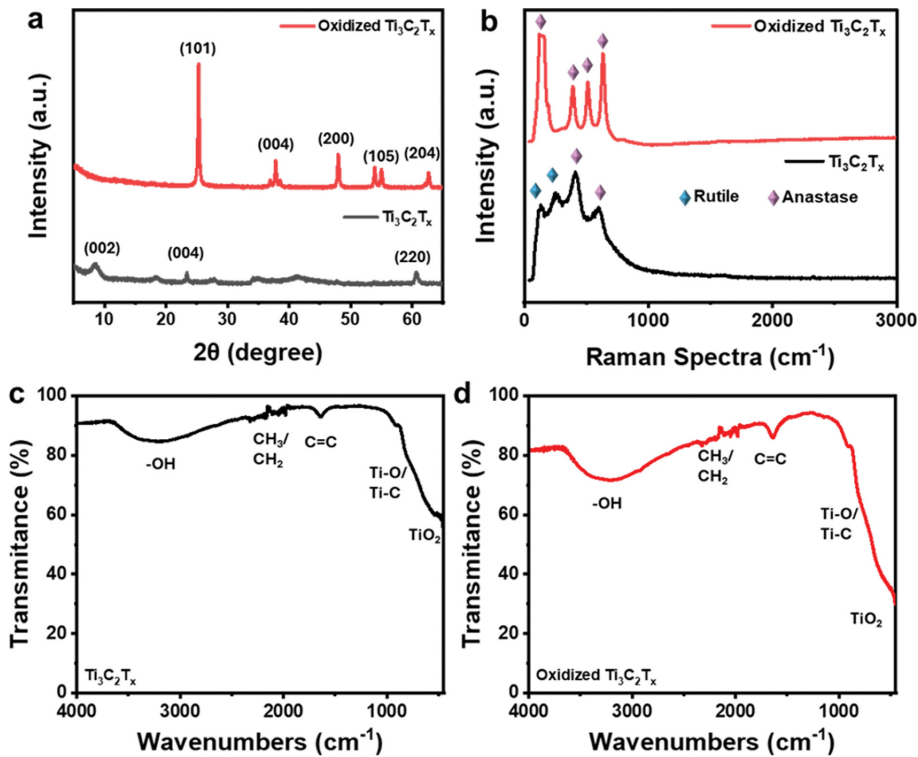


Fig. 3. (a) X-ray diffraction (XRD) pattern of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. (b) Raman spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and (d) Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

이 열처리 과정 중 공기중의 산소 및 수분과 반응하여 표면에 산화물(TiO_2)이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 이는 TiO_2 입자가 형성된 것으로 분석된다. Figure 2(d)의 EDS를 통해 산소 함량이 상대적으로 증가하여, TiO_2 가 균질하게 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 표면에 형성된 것을 확인할 수 있다.

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 와 Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 결정구조를 X-ray diffraction (XRD) 및 Raman을 통해 분석하였다. Figure 3(a)에서 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ XRD 패턴은 이전 연구와 유사하게 약한 intensity의 피크를 가진 패턴을 확인하였다[21,22]. 반면 산화 공정 이후, Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 XRD 패턴에서 TiO_2 상의 주 피크인 (101) 피크가 25° 부근에서 나타났다. 또한 2θ 각 25.3° , 37.8° , 47.9° , 54.5° , 62.7° 에서 관찰되는 피크들은 TiO_2 의 (101), (004), (200), (105), (204) 면에 대응된다[22-24]. 따라서 XRD 결과에서는 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 내 TiO_2 가 형성됨에 따라 TiO_2 시그널이 주요 패턴으로 확인된다. Figure 3(b)에서는 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 와 Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 결정 구조 확인 후, 결정 상태에 따른 진동 특성의 Raman 특성을 분석하였다. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 Raman 스펙트럼에서는 T-C 피크가 410 , 605 cm^{-1} 에서 나타나며, 미세한 Rutile TiO_2 가 132 , 254 cm^{-1} 에서 나타난다[21,25-29]. 이는 상온 일반 대기상에서 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 합성과 Al 식각이 됨에 따라, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 Ti가 대기상의 산소 원소에 의해 공정 중에 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 표면이 산화가 된 것으로 분석된다. Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 라만 스펙트럼에서는 120 ,

390 , 512 , 632 cm^{-1} 에서 4개의 Anatase TiO_2 피크가 세기가 더 크게 나타났다[30]. 상기 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 이 합성된 후 산화 공정이 추가로 적용됨에 따라 이러한 산화 상인 TiO_2 가 추가적으로 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 표면 및 결정 구조 내에 형성되었다. 산화 공정 이후 HF 식각과 TiO_2 형성에 따른 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 화학 구조 변화를 관측하기 위해, Fig. 3(c)와 같이 FTIR 스펙트럼을 측정하였다. 먼저, C=C 이중 결합 진동은 $1,675 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났으며, CH_3 및 CH_2 결합은 약 $2,100\text{--}2,300 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타났다. 또한, 710 cm^{-1} 및 485 cm^{-1} 에서의 피크는 TiO_2 의 존재를 나타내는 Ti-O 및 O-Ti-O Lattice stretching에 해당한다. Figure 3(d)는 Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 FTIR 스펙트럼으로 Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 피크는 거의 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 와 유사함을 알 수 있다. 그러나 Ti-O 및 O-Ti-O 결합의 스펙트럼은 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 보다 더 넓게 나타나, Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 에서 TiO_2 의 양이 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 보다 더 많음을 확인할 수 있다. 이 결과는 EDS 결과(Fig. 2b 및 2d)로도 뒷받침될 수 있다.

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 와 Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 화학적 결합상태를 추가로 분석하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 활용하여, Fig. 4와 같이 분석하였다. Figure 4(a)에서는 Survey spectra와 C, Ti, O, F의 피크를 Gaussian fitting을 통해 분석한 결과, C 1s, Ti 2p, O 1s, F 1s 피크가 각각 286 , 457 , 532 , 686 eV 에서 관찰되었다. Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 Ti-O 피크는 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 보다 더 뚜렷하고

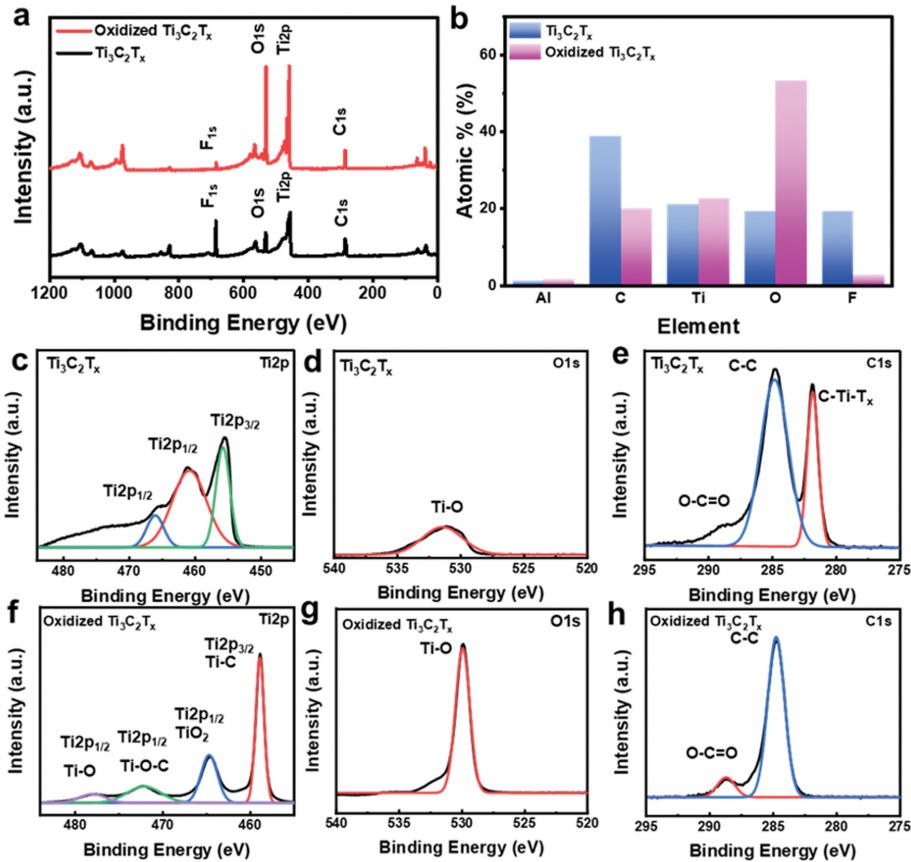


Fig. 4. X-ray photoelectron spectroscopy analysis for (a) Survey analysis of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. (b) Element atomic percentage of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. (c) Ti 2p, (d) O 1s, and (e) C 1s spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. (f) Ti 2p, (g) O 1s, and (h) C 1s spectra of oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

높게 나타났으며, Ti-O 결합은 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 산화에서 야기된 TiO_2 의 주된 결합임을 알 수 있다. 또한 Fig. 4(b)의 Element atomic percentage를 통해 Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 산소 양이 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 에 비해 거의 3배 증가했음을 확인했다. 이는 Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 표면에 TiO_2 가 존재함을 보여주는 SEM 및 EDS 결과를 뒷받침한다. Figure 4(c)에서 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 Ti 2p 스펙트럼은 Ti 2p_{3/2}(456 eV)와 2개의 Ti sp_{1/2}(462 및 466 eV) 피크로 분해되었다. Ti 2p_{1/2} 피크는 Ti-C 또는 Ti-O-C 결합으로 나눌 수 있으며 Ti 2p_{3/2} 피크는 주로 Ti-C에 해당하는 결합을 나타낸다. O 1s 스펙트럼은 532 eV에서 단일 피크를 나타내며, 이는 Ti-OH 결합에 해당하여 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ 상의 존재를 나타낸다. C 1s 스펙트럼은 C-Ti-T_x, C-C, O-C=O 결합으로 각각 281, 285, 289 eV에서 3개의 피크를 나타낸다. Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 와 비교할 때, Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 Ti 2p 스펙트럼은 TiO_x, Ti-O-C, Ti-O 결합으로 각각 465, 473, 478 eV에서 다른 Ti 2p_{1/2} 피크를 나타냈다. 그러나 Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 O 1s 스펙트럼은 530 eV에서 나타나며, 이는 Ti-O 결합으로 확인되었다. 또한, Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 는 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 에 비해 더 뚜렷하고 높은 O 1s 피크를 가진다. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 C 1s 스펙트럼과 달리, Oxidized

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 는 각각 284, 288 eV에서 C-C 와 O-C=O 결합에 해당하는 2개의 피크를 나타냈다.

합성 및 산화 공정 후 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 특성을 확인한 다음, 전기적 특성 변화를 관측하기 위해 Fig. 5와 같은 수직 구조의 2 단자 소자를 제작하였다. 시계 방향으로 -5 V에서 0 V, 5 V, 0 V, -5 V의 순서로 장치에 전압을 인가하며 전기적 특성을 측정하였다. Figure 5(a)는 Ti/Pt 하부 전극, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 층, Ag 상부 전극으로 구성된 소자의 수직 구조를 보여준다. Figure 5(b)는 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 수직 소자의 2 단자 전류-전압(I-V) 곡선을 나타내며, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 전도성으로 인해 전류 출력 특성이 금속과 유사하게 관측된다. 향후 메모리 소자로서 가능성을 분석하기 위해, 합성된 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 를 CMC 바인더를 1:5 비율로 혼합하여 소자를 제작하였다. Figure 5(c)의 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /CMC 복합소재 I-V 곡선에서 히스테리시스 영역은 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 I-V 특성보다 더 커졌음을 확인할 수 있다. 이는 CMC의 추가가 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 전도도 특성을 변화시켜 히스테리시스 곡선에 영향을 준 것으로 추측된다. 전압이 0 V에서 3 V로 스위칭될 때, 전류는 1×10^{-8} A에서 1×10^{-3} A로 증가하였다. Turn-on 전압에서 전류는 1×10^{-2} A로 증가하고 5 V가 적용될 때까지 100 mA로 점진적으로

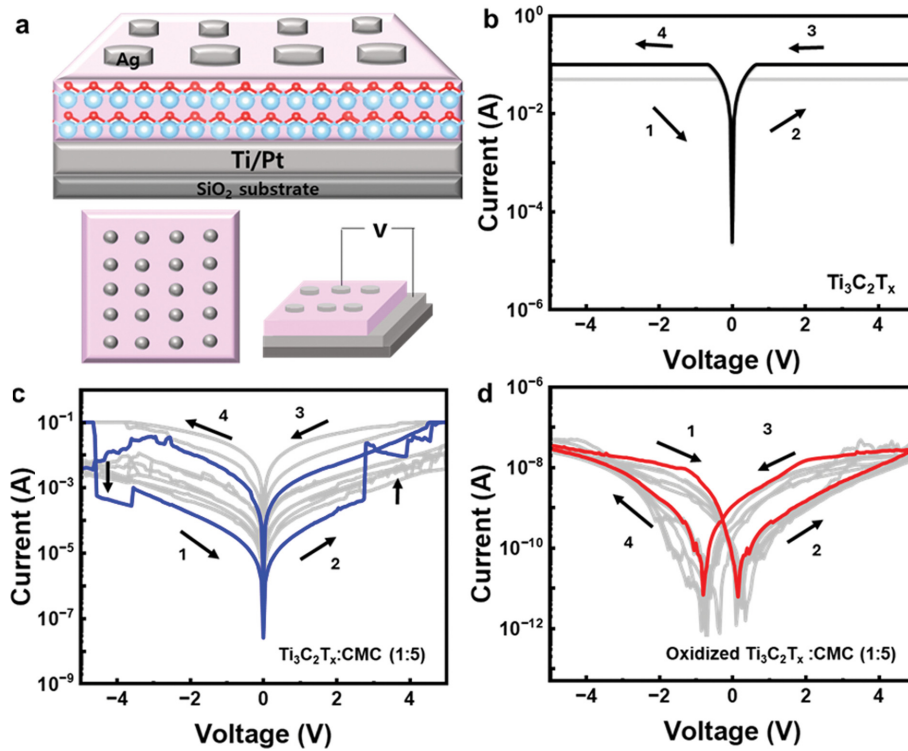


Fig. 5. (a) Schematic diagram of vertical device structure. I-V characteristics of the vertical device for (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x:\text{CMC}$ with ratio 1:5, and (d) Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x:\text{CMC}$ with ratio (1:5).

증가하였다. 이는 장치가 Set 영역에 있음을 확인할 수 있다. 비슷한 거동이 음의 전압이 인가될 때도 발생하여, 전압이 -3 V 에 도달할 때 전류는 $5 \times 10^{-2}\text{ A}$ 에서 $5 \times 10^{-3}\text{ A}$ 로 점진적으로 감소하였다. 이는 장치가 Reset 상태에 있음을 알 수 있다. 산화 공정 이후, Fig. 5(d)의 Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 소자는 다른 형태의 I-V 곡선을 나타냈다. 먼저 ON 상태의 최대 전류 값이 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 과 비교 시 10^7 A 이상 감소하였다. 전압이 0 V 에서 5 V 로 스위칭될 때, 전류는 $1 \times 10^{-9}\text{ A}$ 에서 $5 \times 10^{-8}\text{ A}$ 로 증가하였으며 전압이 0.3 V 로 스위칭될 때 $1 \times 10^{-11}\text{ A}$ 로 점진적으로 감소하였다. 바이어스가 0.3 V 에서 0 V 로 감소할 때, 전류는 $1 \times 10^{-9}\text{ A}$ 로 증가하여 음의 저항 효과를 나타내었다. 놀랍게도, 유사한 음의 저항 효과는 -0.45 V 에서 0 V 전압 영역에서도 발견되었다. 이 음의 저항 효과는 분극 현상에 의해 발생할 수 있다. I-V에서 관찰된 히스테리시스 곡선은 두 극성, 즉 순방향 바이어스와 역방향 바이어스에 대해 대칭이다. 이는 동일한 전압이 인가될 때, 장치는 전압 스캔 방향에 따라 두 가지 전기 전도 상태를 나타낸다는 것을 의미한다. 이 메커니즘에서 전도성 필라멘트의 형성과 후퇴가 일어나며, 이는 저항 스위칭 효과에 의해 발생한 것으로 추측할 수 있다 [31].

전기적 특성 분석 이후, 수평 방향으로의 소자를 제작하여, 센서 소자로서 적용 가능성을 탐색하였다. Figure

6은 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 센서와 Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 센서의 I-V 곡선을 보여주고 있다. Figure 6(b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 센서는 $-10\sim+10\text{ V}$ 의 인가 전압 범위에서 선형적인 형태를 보인다 [21]. 이는 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 과 Au 전극 사이의 Ohmic contact과 낮은 저항($1.36 \times 10^3\ \Omega$)을 나타내는 것을 알 수 있다. 이와 대조적으로, Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 센서는 Schottky barrier 특성을 보였으며 Fig. 6(c)와 같이 비선형적인 형태로 변조되었다. 일반적으로 산화물이 형성되면 전기 전도도가 낮아지기 때문에 상온에서 높은 저항($213 \times 10^3\ \Omega$)을 나타낸다[32]. 이러한 전기적 특성 변조 결과, Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 센서가 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 센서보다 더 높은 저항을 보였다. Figure 6(d)와 (e)는 상온에서 15 ppm의 $\text{CO}_2(\text{g})$ 및 $\text{NO}_2(\text{g})$ 대한 Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 센서의 전류 응답 반복성을 측정된 결과를 보여준다. 이 측정은 진공 챔버(기본 압력: $5 \times 10^{-6}\text{ torr}$)에서 수행되었으며, 측정은 무전압 상태에서 진행되었다. 센서의 전류 응답은 방정식(1)을 사용하였다[33].

$$\text{Response (\%)} = \frac{I_g - I_0}{I_0} \times 100\% = \frac{\Delta I}{I_0} \times 100\%, \quad (1)$$

여기서 I_g 는 센서가 $\text{CO}_2(\text{g})$ 또는 $\text{NO}_2(\text{g})$ 에 노출되었을 때 측정된 전류이며, I_0 는 가스가 존재하지 않는 N_2 분위기에서의 전류 값이다. 가스를 30초 동안 도입하여 I-V 특성을 측정하였다. Oxidized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 센서는 $\text{CO}_2(\text{g})$ 와

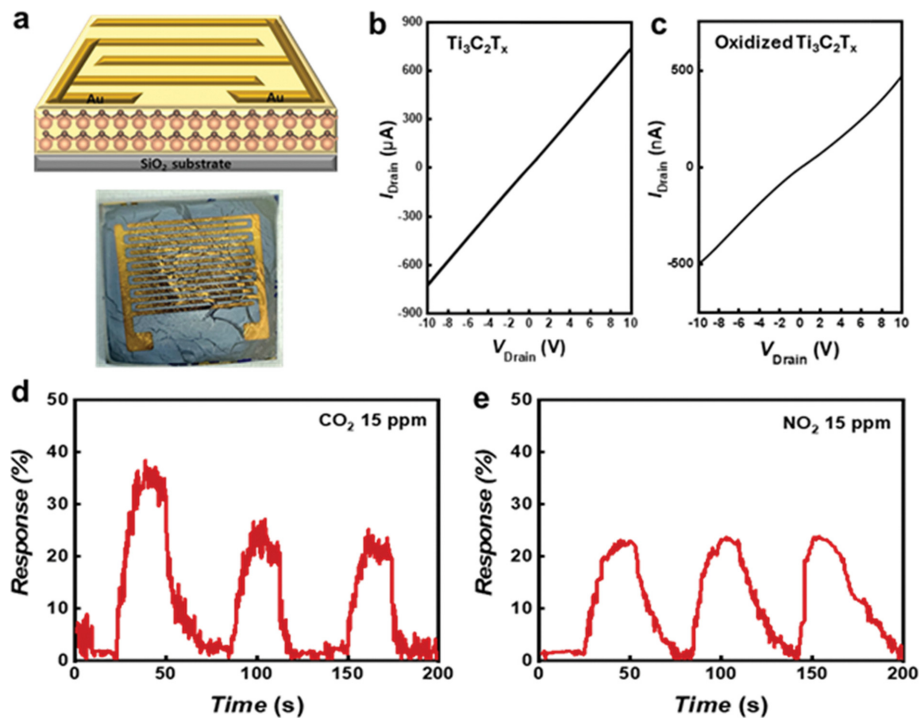


Fig. 6. (a) Schematic diagram of lateral device structure and Optical image of the device. Current-Voltage (I-V) curves of (b) Ti₃C₂T_x and (c) Oxidized Ti₃C₂T_x. Gas sensor response curve of Oxidized Ti₃C₂T_x device for (d) CO₂ gas, and (e) NO₂ gas at 15 ppm.

NO₂(g)에 대해 각각 평균 응답 값이 28.1%와 23.8%를 나타내고, 민감도는 각각 160.57%와 169.2%를 보인다. 이는 Ti₃C₂T_x 기반 센서의 기존 연구보다 우수한 반응성을 보여준다[34,35]. Alkalized Ti₃C₂T_x 센서는 100 ppm에서 NO₂(g)에 대해 10%의 민감도를 보이며[36], Ti₃C₂T_x/CuO 센서는 50 ppm에서 56.9%의 민감도를 보여준다[37]. 이 결과는 Oxidized Ti₃C₂T_x 센서가 다른 센서들보다 뛰어난 성능을 가진다는 것을 입증한다. 이러한 Oxidized Ti₃C₂T_x 센서의 성능은 Oxidized Ti₃C₂T_x 표면의 분자 흡착 및 탈착의 역학으로 인해 전하 캐리어가 가스 분자에서 Oxidized Ti₃C₂T_x 표면으로 이동함을 알 수 있다[38]. 또한 건조한 조건과 습한 조건에서 Oxidized Ti₃C₂T_x 센서의 가스 감지 성능을 비교한 결과, CO₂(g)에 대한 평균 응답 값이 각각 28.1%와 26.8%, NO₂(g)에 대한 평균 응답 값이 각각 23.8%와 22.7%로 나타났다. 이러한 결과는 두 조건에서 센서의 성능이 유사하게 유지됨을 보여주며, 이는 센서의 환경적 안정성이 확보되었음을 나타낸다. Oxidized Ti₃C₂T_x 센서는 다양한 환경 조건에서도 신뢰할 수 있는 가스 감지 성능을 제공할 수 있음을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 Ti₃C₂T_x의 합성과 산화 과정을 통해 전

기적 특성의 변화를 분석하였다. Ti₃C₂T_x은 다양한 응용 분야에서 주목받고 있으며, 특히 산화 과정을 통해 전도 특성이 Ohmic에서 Schottky로 전환되며, NO₂ 가스 분자에 대한 높은 반응성을 보였다. 이는 센서 및 다기능 소자로의 활용 가능성을 높이는 결과를 나타낸다. Ti₃C₂T_x의 산화는 TiO₂ 형성을 통해 화학적 및 구조적 변화를 초래하였으며, 이러한 변화는 전기적 특성 및 감지 성능에 긍정적인 영향을 미쳤다. 또한 다양한 전기적 특성 평가를 통해 Ti₃C₂T_x 복합체가 제조 공정에 따라 서로 다른 전기적 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 Ti₃C₂T_x의 기능적 응용을 확장하는 데 기여할 수 있으며, 추가적인 연구를 통해 더 많은 응용 가능성을 탐색할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(2021R1C1C1012209 and RS-2023-00275300). 본 결과물은 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력 기반 지역혁신 사업(2021RIS-003)의 결과입니다. 마지막으로 본 성과에서 소자 제작 과정 중에 경상국립대가 보유한 원자층박막증착기(ISAC iOV dX1)를 활용되었습니다.

References

- [1] Y. Lei, T. Zhang, Y.C. Lin, T. Granzier-Nakajima, G. Bepete, D.A. Kowalczyk, Z. Lin, D. Zhou, T.F. Schranghamer, A. Dodda, A. Sebastian, Y. Chen, Y. Liu, G. Pourtois, T.J. Kempa, B. Schuler, M.T. Edmonds, S.Y. Quek, U. Wurstbauer, S.M. Wu, N.R. Glavin, S. Das, S.P. Dash, J.M. Redwing, J.A. Robinson and M. Terrones, "Graphene and beyond: recent advances in two-dimensional materials synthesis, properties, and devices", *ACS Nanoscience Au* 2 (2022) 450.
- [2] J.K. Abifarin, J.F. Torres and Y. Lu, "2D materials for enabling hydrogen as an energy vector", *Nano Energy* 129 (2024) 109997.
- [3] K. Li, Q. Ji, H. Liang, Z. Hua, X. Hang, L. Zeng and H. Han, "Biomedical application of 2D nanomaterials in neuroscience", *J. Nanobiotechnology* 21 (2023) 1-18.
- [4] A.V. Pradeep, S.V. Satya Prasad, L.V. Suryam, P.Prasanna Kumari, "A review on 2D materials for bio-applications", *Mater. Today Proc.* 19 (2019) 380.
- [5] Y. Li, H. Shao, Z. Lin, J. Lu, L. Liu, B. Duployer, P.O.Å. Persson, P. Eklund, L. Hultman, M. Li, K. Chen, X.H. Zha, S. Du, P. Rozier, Z. Chai, E. Raymundo-Piñero, P.L. Taberna, P. Simon and Q. Huang, "A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte", *Nat. Mater.* 19 (2020) 894.
- [6] A. Liu, X. Zhang, Z. Liu, Y. Li, X. Peng, X. Li, Y. Qin, C. Hu, Y. Qiu, H. Jiang, Y. Wang, Y. Li, J. Tang, J. Liu, H. Guo, T. Deng, S. Peng, H. Tian and T.L. Ren, "The roadmap of 2D materials and devices toward chips", Springer Nature Singapore (2024).
- [7] W.Y. Chen, S.N. Lai, C.C. Yen, X. Jiang, D. Peroulis and L.A. Stanciu, "Surface functionalization of $Ti_3C_2T_x$ MXene with highly reliable superhydrophobic protection for volatile organic compounds sensing", *ACS Nano.* 14 (2020) 11490.
- [8] W. Zhu, Z. Zhang, D. Chen, W. Chai, D. Chen, J. Zhang, C. Zhang and Y. Hao, "Interfacial voids trigger carbon-based, all-inorganic $CsPbIBr_2$ perovskite solar cells with photovoltage exceeding 1.33 V", *Nano-Micro Lett.* 12 (2020) 1.
- [9] L. Qi and J. Guan, "Electronic structure modulation of high entropy materials for advanced electrocatalysis", *Green Energy Environ.* (2024).
- [10] T.Y. Shuai, Q.N. Zhan, H.M. Xu, Z.J. Zhang and G.R. Li, "Recent developments of MXene-based catalysts for hydrogen production by water splitting", *Green Chem.* 25 (2023) 1749.
- [11] Q. Zhu, J. Li, P. Simon and B. Xu, "Two-dimensional MXenes for electrochemical capacitor applications: Progress, challenges and perspectives", *Energy Storage Mater.* 35 (2021) 630.
- [12] N.H. Solangi, S.A. Mazari, N.M. Mubarak, R.R. Karri, N. Rajamohan and D.V.N. Vo, "Recent trends in MXene-based material for biomedical applications", *Environ. Res.* 222 (2023) 115337.
- [13] A.M. Amani, L. Tayebi, E. Vafa, A. Jahanbin, M. Abbasi, A. Vaez, H. Kamyab and S. Chelliapan, "Innovation applications of MXenes in biomedicine", *Mater. Today Commun.* 40 (2024) 109929.
- [14] Y. Gogotsi and Q. Huang, "MXenes: Two-dimensional building blocks for future materials and devices", *ACS Nano.* 15 (2021) 5775.
- [15] M. Li, J. Lu, K. Luo, Y. Li, K. Chang, K. Chen, J. Zhou, J. Rosen, L. Hultman, P. Eklund, P.O.Å. Persson, S. Du, Z. Chai, Z. Huang and Q. Huang, "Element replacement approach by reaction with lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes", *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 4730.
- [16] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi and M.W. Barsoum, "Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 ", *Adv. Mater.* 23 (2011) 4248.
- [17] K.R.G. Lim, M. Shekhirev, B.C. Wyatt, B. Anasori, Y. Gogotsi and Z.W. Seh, "Fundamentals of MXene synthesis", *Nat. Synth.* 1 (2022) 601.
- [18] M. Ghidui, M.R. Lukatskaya, M.Q. Zhao, Y. Gogotsi and M.W. Barsoum, "Conductive two-dimensional titanium carbide "clay" with high volumetric capacitance", *Nature.* 516 (2015) 78.
- [19] P. Huang and W.Q. Han, "Recent advances and perspectives of lewis acidic etching route: An emerging preparation strategy for MXenes", Springer Nature Singapore (2023).
- [20] M. Alhabeab, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin and Y. Gogotsi, "Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$ MXene)", *Chem. Mater.* 29 (2017) 7633.
- [21] I.K.G. Devara, M.J. Kwon, S.Y. Cho, D.J. Kwon and J.H. Park, "Enhanced sensitivity of zero-bias-operated MXene chemiresistive sensor via lignin hybridization", *EcoMat.* 6 (2024) 1.
- [22] H. Pazniak, I.A. Plugin, M.J. Loes, T.M. Inerbaev, I.N. Burmistrov, M. Gorshenkov, J. Polcak, A.S. Varezchnikov, M. Sommer, D.V. Kuznetsov, M. Bruns, F.S. Fedorov, N.S. Vorobeva, A. Sinitskii and V. V. Sysoev, "Partially oxidized $Ti_3C_2T_x$ MXenes for fast and selective detection of organic vapors at part-per-million concentrations", *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 3195.
- [23] T.G.V. Prabu, J. Chandrasekaran, D. Thangaraju, P. Pivek and S. Gopi, "Fabrication and performance analysis of set standard natural dye-sensitized solar cell (N-DSSC) using extracted Terminalia kattapa (Red), Azadirachia indica (Green), and Clitoria ternatea (Blue) dyes with virgin Degussa p225 photo-anode", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 33 (2022) 17331.
- [24] M.M. Ahmad, S. Musthaq, H.S. Al-Qahtani, A. Sedky and M.W. Alam, "Investigation of TiO_2 nanoparticles synthesized by sol-gel method for effectual photodegradation, oxidation and reduction reaction", *Crystals.* 11 (2021) 17331.
- [25] O. Kaipoldayev, Y. Mukhametkarimov, R. Nemkaeva, G. Baigarinova, M. Aitzhanov, A. Muradov and N. Guseinov, "Studying of 2D titanium carbide structure by Raman spectroscopy after heat treatment in argon and hydrogen atmospheres", *Eurasian Chem. J.* 19 (2017) 197.
- [26] Y. Li, Y. Hu, H. Wei, W. Cao, Y. Qi, S. Zhou, P. Zhang, H. Li, G.L. Li and R. Chai, "Two-dimensional $Ti_3C_2T_x$ MXene promotes electrophysiological maturation of neural circuits", *J. Nanobiotechnology* 20 (2022) 1.

- [27] G.P. Lim, C.F. Soon, M. Morsin, M.K. Ahmad, N. Nayan and K.S. Tee, "Synthesis, characterization and antifungal property of $Ti_3C_2T_x$ MXene nanosheets", *Ceram. Int.* 46 (2020) 20306.
- [28] Y. Gao, H. Chen, A. Zhou, Z. Li, F. Liu, Q. Hu and L. Wang, "Novel hierarchical TiO_2/C nanocomposite with enhanced photocatalytic performance", *Nano.* 10 (2015) 1.
- [29] S.S. El-Deen, A.M. Hashem, A.E. Abdel Ghany, S. Indris, H. Ehrenberg, A. Mauger and C.M. Julien, "Anatase TiO_2 nanoparticles for lithium-ion batteries", *Ionics.* 24 (2018) 2925.
- [30] S. Challagulla, K. Tarafder, R. Ganesan and S. Roy, "Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO_2 ", *Sci. Rep.* 7 (2017) 8783.
- [31] G. Wang, C. Li, Y. Chen, Y. Xia, D. Wu and Q. Xu, "Reversible voltage dependent transition of abnormal and normal bipolar resistive switching", *Sci. Rep.* 6 (2016) 1.
- [32] A. Iqbal, J. Hong, T.Y. Ko and C.M. Koo, "Improving oxidation stability of 2D MXenes: synthesis, storage media, and conditions", *Nano Converg* 8 (2021).
- [33] Q. Xu, B. Zong, Q. Li, X. Fang, S. Mao and K. (Ken) Ostrikov, " H_2S sensing under various humidity conditions with Ag nanoparticle functionalized $Ti_3C_2T_x$ MXene field-effect transistors", *J Hazard Mater* 424 (2022).
- [34] J. Choi, Y.J. Kim, S.Y. Cho, K. Park, H. Kang, S.J. Kim and H.T. Jung, "In situ formation of multiple schottky barriers in a Ti_3C_2 MXene film and its application in highly sensitive gas sensors", *Adv Funct Mater* 30 (2020).
- [35] Y. Jian, D. Qu, L. Guo, Y. Zhu, C. Su, H. Feng, G. Zhang, J. Zhang, W. Wu and M.S. Yao, "The prior rules of designing $Ti_3C_2T_x$ MXene-based gas sensors", *Front. Chem. Sci. Eng.* 15 (2021) 505.
- [36] Z. Yang, A. Liu, C. Wang, F. Liu, J. He, S. Li, J. Wang, R. You, X. Yan, P. Sun, Y. Duan and G. Lu, "Improvement of gas and humidity sensing properties of organ-like MXene by alkaline treatment", *ACS Sens.* 4 (2019) 1261.
- [37] F. Guo, C. Feng, Z. Zhang, L. Zhang, C. Xu, C. Zhang, S. Lin, H. Wu, B. Zhang, A. Tabusi and Y. Huang, "A room-temperature NO_2 sensor based on $Ti_3C_2T_x$ MXene modified with sphere-like CuO ", *Sensors and Actuators B: Chemical.* 375 (2023) 132885.
- [38] H. Riazi, G. Taghizadeh and M. Soroush, "MXene-based nanocomposite sensors", *ACS Omega* 6 (2021).