

## SiC-SiO<sub>2</sub>나노케블의 빛발광에 미치는 SiC와 SiO<sub>2</sub>의 영향

홍철진, 김룡진

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《정보기술, 나노기술, 생물공학을 발전시켜야 새 재료, 새 에네르기, 우주기술, 핵기술과 같은 첨단과학기술분야와 기계, 금속, 채취공업, 경공업, 농업을 비롯한 응용기술분야를 획기적으로 발전시킬수 있으며 시대의 추세에 맞게 경제를 현대화, 정보화할수 있고 나라의 경제구조도 개변할수 있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제22권 21페이지)

SiC는 우수한 물리, 화학적특성을 가지고있는것으로 하여 그 응용분야가 매우 방대하다.[1, 2] SiC는 전기발광에 리용된 첫 반도체재료이지만 간접이행형띠구조를 가지는것으로 하여 발광효율이 매우 낮다. 나노화, 무정형화 등을 통하여 SiC의 발광효율을 높이기 위한 연구가 심화되고있다.

일반적으로 재료의 크기가 나노척도에 이르면 량자크기효과로 하여 간접이행형띠구조가 직접이행형띠구조로 전환되는데 이것은 빛발광스펙트럼측정을 통하여 실험적으로 확인할수 있다. SiC빛발광(PL: Photoluminescence)에 대한 많은 연구들에서는 그것의 금지띠너비보다 높은 에네르기를 가지는 빛발광봉우리들을 관측하고 그것을 량자크기효과에 귀착시켰다.[3, 4]

본문에서는 에타놀의 열분해를 리용하여 SiC-SiO<sub>2</sub>나노케블을 성장시키고 그것의 빛발광스펙트럼을 측정하여 빛발광원인을 해명하였다.

### 1. 실험 방법

성장실험은 간단한 수평식석영반응로에서 진행하였다. n형Si(111)을 성장기관으로 리용하였다. 먼저 기관을 표준세척공정에 따라 깨끗이 세척하고 진공속에서 건조시켰다. 다음 규소기관우에 0.05mol/L Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/에타놀촉매를 두방울 떨어뜨리고 100℃에서 건조시켰다. 촉매가 피복된 규소기관을 알루미늄도자기기관우에 적재하고 석영반응로의 중심에 설치하였다. 성장전에 석영관을 고순도아르곤기체(순도 99.99%)로 1h동안 치환(흐름속도 1 000mL/min)시킨 다음 아르곤기체흐름속도를 200mL/min으로 낮추고 30℃/min의 속도로 로의 온도를 올리기 시작하였다. 로의 온도가 800℃에 이르렀을 때 다른 주입경로를 통하여 아르곤기체가 메타놀용액이 들어있는 기체발생기를 통하는 반응관에 들어가도록 하여 기체상태의 메타놀이 반응관에 공급되도록 하였다. 로의 온도가 1 050℃에 이른 다음 이 온도에서 3h동안 유지하고 로를 자연랭각시켰다. 로가 램각된 다음 육안관측으로 Si기관결면에 솜모양의 희끄무레한 생성물이 생긴것을 볼수 있다.

## 2. 결 과 분 석

성장후 Si기판결면에 대한 SEM(Scanning Electron Microscopy)사진은 그림 1과 같다. 그림 1에서 보는바와 같이 Si기판결면에 많은 나노선들이 성장되었다.

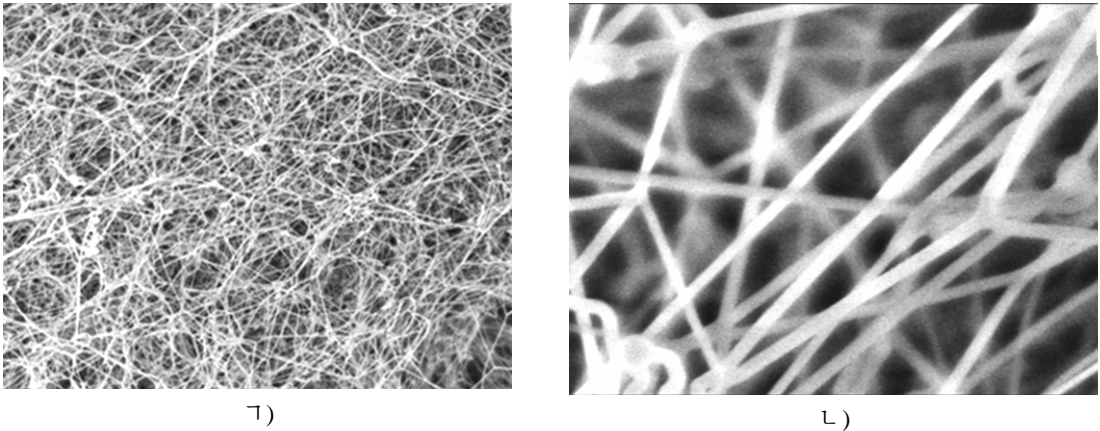


그림 1. 성장후 Si기판결면의 SEM사진  
㉠) 확대배율 10 000, ㉡) 확대배율 100 000

성장된 나노선들은 무질서하게 배열되어있으며 길이는 수십  $\mu\text{m}$  정도이다. 나노선들의 평균직경은 약 40nm정도였다. 그림 1의 ㉡)에서 보는바와 같이 나노선들의 정점에 나노 크기의 구들이 있는데 이것은 우리가 성장시킨 나노선들이 VLS(Vapor-Liquid-Solid)물림새에 따라 성장되었다는것을 보여준다. 대부분의 나노선들은 곧으며 일부 구부러진 나노선들도 있다.

여러가지 조건에서 처리한 성장된 나노선들에 대한 XRD도형은 그림 2와 같다.

나노선의 부식은 5% 불산용액에서 진행하였다. 이때 SiO<sub>2</sub>의 부식속도는 0.25nm/s이다. SiC는 불산을 포함하여 일반적으로 알려진 무기산에 의해서는 부식되지 않으므로 만일 우리가 성장시킨 나노선에 SiC가 있다면 불산부식후 그대로 남아있게 된다. 성장된 나노선들(그림 2의 1)에서는 SiC(111), SiC(200), SiC(220), SiC(311) 회절봉우리들이 있는데 이 봉우리들은 면심립방(fcc) 3C-SiC에 대한 표준자료(JCPDS card No. 73-1665)와 일치한다. 살창상수는  $a = 0.4349\text{nm}$ 이다. 위의 봉우리들은 나노선들을 부식시킨 다음에도 그대로 나타난다.(그림 2의 2) 그러나 부식시킨 나노선들을 다시 산소분위기속에서 2h동안 산화시키면 위의 봉우리들이 모두 없어

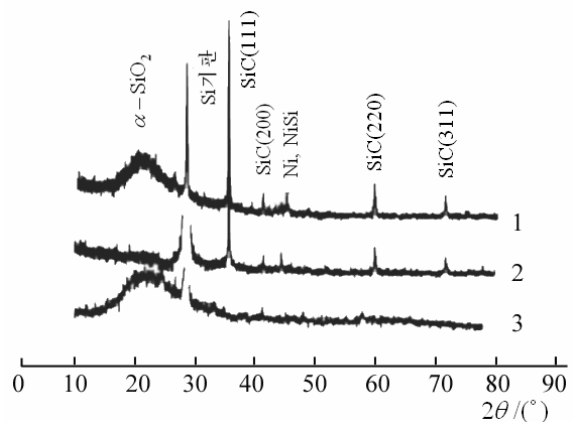


그림 2. 성장된 나노선들에 대한 XRD도형  
1-성장후, 2-나노선들을 부식시킨 다음,  
3-부식시킨 다음 다시 산화시킨 후

진다.(그림 2의 3) 약  $28^\circ$ 에서 나타난 봉우리들은 Si(111)면의 에돌이에 대응하는것들로서 우리가 리용한 기관의 면방위와 일치한다. 따라서 이 봉우리는 Si기관에 의한것으로 보아야 한다. 성장시킨 나노선들과 그것들을 부식시킨 다음 산화시킨 후의 XRD도형들에서 약  $23^\circ$ 에 중심을 둔 넓은 봉우리가 나타났다. 이 봉우리는 부식시킨 나노선에서는 나타나지 않았다. 이것은 성장된 나노선에  $\text{SiO}_2$ 이 포함되어있으며 구체적으로는 SiC나노선의 결면에 존재한다는것을 보여준다.

결국 우리가 성장시킨 나노선은 SiC가 중심에 존재하고 그우에  $\text{SiO}_2$ 이 피복되어있는 케블구조로 되어있다.

### 3. SiC와 $\text{SiO}_2$ 의 빛발광특성

여러가지 조건에서 처리한 나노선들의 빛발광스펙트르는 그림 3과 같다.

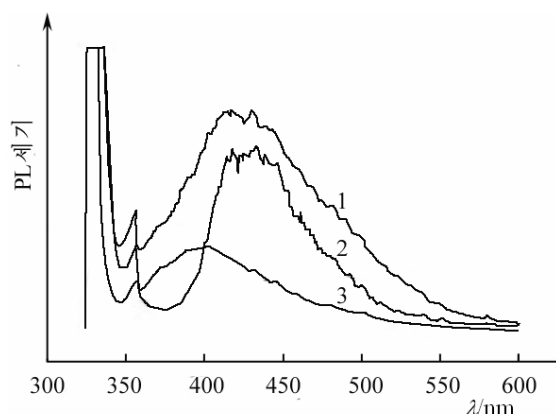


그림 3. 성장된 나노선들의 PL스펙트르  
1-3은 그림 2와 같음

측정에서는 러기원천으로 He-Cd레이자의 325nm선을 리용하였다.

성장된 나노케블인 경우 약 3.01eV에 중심을 둔 넓은 PL봉우리가 나타났다.(그림 3의 1) 부식된 나노선에서는 PL봉우리의 중심위치가 약 2.85eV에 있는데 이것은 성장된 나노케블에 비하여 어느 정도 적색편위된것으로 된다. 그러나 산화시킨 나노선인 경우에는 봉우리의 중심위치가 약 3.09eV로서 성장된 나노케블에 비하여 청색편위된것으로 나타난다.

세가지 경우의 PL스펙트르들을 비교하여 보면 성장된 나노케블의 발광스펙트르는 부식된 나노선과 산화된 나노선의 발광스펙트르의 중첩으로 된다는것을 알수 있다. 그러므로 약 2.85eV로부터 3.5eV사이의 발광은 SiC가 나노화되는것으로 하여 나타나는 량자크기효과에 의한것이 아니라  $\text{SiO}_2$ 에 의한것이라는 것을 알수 있다.

그러면 부식된 SiC나노선으로부터 나타나는 약 2.48eV로부터 3.1eV사이의 발광봉우리의 원인은 무엇인가 하는 문제가 제기된다. XRD분석결과에 의하면 우리가 성장시킨 나노케블에서의 SiC는 립방구조 즉 3C-SiC이다. 3C-SiC의 금지띠너비는 약 2.4eV로서 만일 나노구조로 될 때 그것의 락구조가 직접이행형띠구조로 전환되었다면 량자크기효과에 의하여 금지띠너비가 약 0.69eV만큼 청색편위된것으로 된다.

이러한 청색변위가 실지 량자크기효과에 의한것인가를 확인하기 위하여 우리는 SiC-SiO<sub>2</sub>나노케블구조에서 SiC나노선의 직경에 따르는 러기자의 바닥상태에너지를 계산하였다.

러기자의 바닥상태에너지는  $E_{\text{리}} = E_c + E_{\text{금}} - E_b$  로 주어지는데 여기서  $E_{\text{금}}$  은 SiC의 금지띠너비이다.  $E_c$  는 전자의 에너지,  $E_b$  는 전자-구멍호상작용결합에너지로서 이러

한 값들은 방정식의 고유값들로 구해진다.

계산결과에 의하면 0.69eV만 한 청색변위가 일어나려면 3C-SiC나노선의 직경이 약 1~2nm정도여야 한다. 이것은 부식된 나노선에서 나타나는 3.09eV에 중심을 둔 봉우리가 3C-SiC나노선에서의 양자크기효과로 인하여 청색변위된 결과에 의한것이 아니라는것을 말해준다.

3.09eV 봉우리가 생기는 원인은 3C-SiC나노선의 구체적인 구조를 연구하여 논의할수 있다. 일반적으로 SiC는 3C-, 2H-, 4H-, 6H-, 15R-SiC 등 많은 다형구조를 가진다. 이러한 다형구조들중 3C-SiC나노선에서 적층결함으로 많이 나타나는것은 6H-SiC와 4H-SiC이다. 6H-SiC와 4H-SiC의 금지띠너비는 각각 3.0, 3.3eV[5]로서 SiC나노선으로부터의 발광봉우리의 파장대역과 일치한다.

따라서 우리는 3C-SiC나노선으로부터의 발광이 거기에 존재하는 여러가지 다형구조들에 의한것이라고 결론한다.

SiO<sub>2</sub>로부터의 발광은 1.9eV로부터 4.3eV범위에서 봉우리를 가지는데 대표적으로 산소 중성빈자리(=Si-Si=)와 규소2중배위단일쌍중심(O-Si-O)에 의한 발광봉우리가 가장 강하게 나타나는것으로 알려져있다.[5]

따라서 PL측정결과로부터 나타나는 봉우리는 양자크기효과에 의한것이 아니라 SiO<sub>2</sub>과 3C-SiC나노선에 존재하는 여러가지 다형구조에 의한것으로 보아야 한다.

## 맺 는 말

1) 메타놀의 열분해를 리용하여 성장시킨 SiC-SiO<sub>2</sub>나노케블의 평균직경은 약 40nm이며 길이는 수십  $\mu$ m이다.

2) SiC-SiO<sub>2</sub>나노케블은 가운데부분이 결정성SiC이고 그우에 무정형SiO<sub>2</sub>이 피복된 구조로 되어있다.

3) SiC-SiO<sub>2</sub>나노케블로부터의 발광은 SiC에 의한 발광과 SiO<sub>2</sub>에 의한 발광의 중첩으로 되어있으며 SiC에 의한 발광은 3C-SiC나노선에 존재하는 적층결함들에 의한것이고 SiO<sub>2</sub>에 의한 발광은 주로 산소중성빈자리와 규소2중배위단일쌍중심에 의한것이다.

## 참 고 문 헌

- [1] Yupeng Xie et al.; Int. J. Appl. Ceram. Technol., 12, 3, 535, 2015.
- [2] Renbing Wu et al.; J. Phys. Chem., C 111, 6233, 2007.
- [3] Ke-Zhi Li et al.; Materials Science and Engineering, A 460-461, 233, 2007.
- [4] H. P. Iwata et al.; Physica, B 340-342, 165, 2003.
- [5] H. Nishikawa et al.; Phys. Rev., B 45, 586, 1992.

주제105(2016)년 3월 5일 원고접수

## Effects of SiC and SiO<sub>2</sub> on the Photoluminescence of SiC-SiO<sub>2</sub> Nanocable

*Hong Chol Jin, Kim Ryong Jin*

SiC-SiO<sub>2</sub> nanocables on a silicon substrate using the methanol pyrolysis were grown and their photoluminescence were characterized.

SiC-SiO<sub>2</sub> nanocables had about 40nm of mean diameter and these were several tens of micrometers long. The central cores of SiC-SiO<sub>2</sub> nanocables were crystalline SiC and the outer shells were amorphous SiO<sub>2</sub>.

The photoluminescence from SiC-SiO<sub>2</sub> nanocables consists of superposition of that from SiC and SiO<sub>2</sub>. The photoluminescence by SiC was mainly from stacking faults in 3C-SiC nanowires and that by SiO<sub>2</sub> was mainly come from the neutral oxygen vacancies and the two-fold-coordinated silicon lone-pair centers.

Key words: SiC-SiO<sub>2</sub> nanocable, photoluminescence