creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[UCI]I804:24011-200000266656

2018년 2월
석사학위 논문

수소환원분위기에서 열화학증기증착법으로 제조한 SnO 및 SnO_2 나노와이어의 공존에 대한 연구

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

정 원

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

수소환원분위기에서 열화학증기증착법으로 제조한 SnO 및 SnO_2 나노와이어의 공존에 대한 연구

Coexistence of SnO and SnO_2 nanowires synthesized by thermal CVD with hydrogen reduction

2018년 2월 23일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

정 원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

수소환원분위기에서 열화학증기증착법으로 제조한 SnO 및 SnO_2 나노와이어의 공존에 대한 연구

지도교수 강 현 철

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2017년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

정 원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

정원의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 박 진 성 (인)

위 원 조선대학교 교 수 신 동 찬 (인)

위 원 조선대학교 교 수 강 현 철 (인)

2017년 11월

조선대학교 대학원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

목 차

List of Tables ····· Ⅳ
List of Figures ····· Ⅴ

감사의 글 ····· Ⅶ

ABSTRACT ····· Ⅷ

제1장 서 론 ····· 1

제2장 이론적 배경 ····· 3
제2.1절 SnO_2 결정구조와 특성 ····· 3
제2.2절 SnO 결정구조와 특성 ····· 8
제2.3절 나노와이어의 정의와 특성 ····· 13
제2.4절 열탄소환원법 ····· 14
제2.5절 수소환원법 ····· 15
제2.6절 Growth Mechanism ····· 17
제2.6.1절 Metal-seed VLS Mechanism ····· 17
제2.6.2절 Self-assembly seed VLS Mechanism ····· 20
제2.6.3절 Vapor-Solid Mechanism ····· 22

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제2.7절 Thermal Chemical Vapor Deposition ····· 23

제3장 실험 방법 ····· 24

제3.1절 Substrate Au/Si_3N_4/Si(001) ····· 24

제3.2절 Substrate Sapphire(0001) ····· 29

제4장 결과 및 고찰 ····· 31

제4.1절 Au-seed VLS Mechanism ····· 31

제4.1.1절 500℃ 합성 및 성장 메커니즘 ····· 31

제4.1.1.1절 SEM 분석 ····· 31

제4.1.1.2절 EDX 분석 및 XRD 분석 ····· 33

제4.1.2절 550℃ 합성 및 성장 메커니즘 ····· 35

제4.1.2.1절 SEM 분석 및 EDX 분석 ····· 35

제4.1.2.2절 XRD 분석 ····· 39

제4.1.3절 600℃~800℃ 합성 및 성장 메커니즘 ····· 41

제4.1.3.1절 SEM 분석 ····· 41

제4.1.3.2절 EDX 분석 ····· 43

제4.1.3.3절 XRD 분석 ····· 46

제4.1.3.4절 TEM 분석 ····· 48

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.1.4절 900℃ 합성 및 성장 메커니즘 ····· 50
제4.1.4.1절 SEM 분석 ····· 50
제4.1.4.2절 EDX 분석 ····· 52
제4.1.4.3절 XRD 분석 ····· 55
제4.2절 Self-seed VLS Mechanism ····· 57
제4.2.1절 600℃~700℃ 합성 및 성장 메커니즘 ····· 57
제4.2.1.1절 SEM 분석 및 EDX 분석 ····· 57
제4.2.1.2절 XRD 분석 ····· 61
제4.2.2절 800℃~900℃ 합성 및 성장 메커니즘 ····· 63
제4.2.2.1절 SEM 분석 및 EDX 분석 ····· 63
제4.2.2.2절 XRD 분석 및 TEM 분석 ····· 66

제5장 결 론 ····· 68

참고문헌 ····· 71

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Tables

Table. 1. ····· 5

Table. 2. ····· 10

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Figures

Fig. 1. Unit cell of the crystal structure of SnO_2 ····· 6
Fig. 2. Transmittance spectrum for SnO_2 material ····· 7
Fig. 3. Unit cell of the crystal structure of SnO ····· 11
Fig. 4. Phase diagram of Sn-O ····· 12
Fig. 5. Hydrogen reduction process for SnO_2 ····· 16
Fig. 6. Schematic illustration of Metal-seed VLS growth steps for Nanowire ····· 19
Fig. 7. Schematic illustrations of the growth process for a Self-seed VLS process ····· 21
Fig. 8. Metal seed VLS process system use in this study ····· 26
Fig. 9. Growth sequences SnO_2 Nanowire ····· 27
Fig. 10. Schematic of tube furnace used for the synthesis of SnO_2 Nanowire ····· 28
Fig. 11. Self-seed VLS process system in this study ····· 30
Fig. 12. SEM image of the annealed Nano-crystal sample at 500℃ ····· 32
Fig. 13. EDX spectrum obtained for SnO_2 Nano-crystal synthesized at 500℃ ····· 34
Fig. 14. SEM image of the SnO_2 Nanowires synthesized at 550℃ ····· 37
Fig. 15. EDX spectrum obtained for initial SnO_2 NWs synthesized by Metal-seed VLS Mechanism at 550℃ ····· 38
Fig. 16. XRD pattern of the SnO_2 sample as in Fig.14(a) ····· 40
Fig. 17. SEM image of the SnO and SnO_2 Nanowires synthesized at 600~800℃ ····· 42
Fig. 18. EDX mapping data of the individual Nanowire at 600~800℃ ····· 44
Fig. 19. EDX spectrum data of individual SnO_2 Nanowire synthesized by

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Metal-seed VLS Mechanism at 600~800℃ ····· 45
Fig. 20. The XRD pattern of three kinds of SnO and SnO_2 nanowires ····· 47
Fig. 21. TEM image and SAED pattern of the synthesized SnO and SnO_2 NWs ····· 49
Fig. 22. SEM image of the Sn and AuSn Micro-crystal synthesized at 900℃ ····· 51
Fig. 23. EDX mapping of the Sn and AuSn Micro-crystal synthesized at 900℃ ····· 53
Fig. 24. EDX spectrum of the Sn Micro-crystal synthesized at 900℃ ····· 54
Fig. 25. XRD pattern of the Sn Micro-crystal synthesized at 900℃ ····· 56
Fig. 26. SEM image of in-plane nanowires synthesized at 600~700℃ ····· 59
Fig. 27. EDX spectrum obtained for SnO_2 Nanowire synthesized by Self-seed VLS Mechanism at 600~700℃ ····· 60
Fig. 28. XRD pattern of the SnO_2 Nanowires synthesized at 600~700℃ ··· 62
Fig. 29. SEM data of Micro-crystal synthesized at 800~900℃ ····· 64
Fig. 30. EDX spectrum of the Sn Micro-crystal synthesized at 800~900℃ 65
Fig. 31. (a) XRD pattern of the Sn Micro-crystal (b) SAED (c) FWHM ·· 67
Fig. 32. Sketch of metal seed particle (yellow) on substrate showing possible positions for crystallization ····· 70

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Coexistence of SnO and SnO_2 nanowires synthesized by thermal CVD with hydrogen reduction

Jeong Won
Advisor : Prof. Kang Hyon-Chol, Ph.D.
Department of Advanced Materials Engineering
Graduate School of Chosun University

In this paper, We observed the Nanowires(NWs) synthesized by the metal-seed VLS mechanism and the self-seed VLS mechanism in the hydrogen-reducing atmosphere. The metal-seed VLS mechanism fabricated NWs in the vertical direction by the Au used as the seed. also The self-seed VLS mechanism fabricated NWs by self-seed and lead growth direction for nanowires. The synthesized NWs were changed from a horizontal direction to a vertical direction because of other NWs, Surface energy, impurity on substrate. The thermal-CVD was used in a hydrogen reduction atmosphere

Unlike typical thermal CVD, a mixture of hydrogen (H_2) and Ar gas is used as a carrier gas, and catalyst powder such as graphite is not used. The hydrogen gas maintains the reduction atmosphere and easily vaporizes the SnO_2 powder without a catalyst for supplying vapors such as Sn and O. This induces the Vapor-Liquid-Solid growth of SnO_2 NWs at relatively low reaction temperatures below 600℃. We did experiment at temperature range from 500℃ to 900℃. The Ar-H_2 kept the pressure (3 torr) and flow-rate (500 sccm) on the Au/Si_3N_4/Si substrates. This study demonstrates that thermal CVD in a hydrogen reduction atmosphere produces SnO NWs as well as SnO_2 NWs

And kept the pressure (5 torr) and flow-rate (40 sccm) on the Sapphire substrates. The NWs were fabricated to in-plane nanowires on bare Sapphire substrates without metal seed (catalyst). In addition, in-plane nanowires grow vertically when they meet other nanowires

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

or impurities on the substrate. also surface energy is important.

We observed that the resulting NWs consisted of SnO and SnO_2 determined by performing FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) and EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy). also We observed that the resulting NWs consisted of SnO and SnO_2 determined by performing XRD (X-Ray diffraction) and TEM (Transmission Electron Microscopy) analysis.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

수소환원분위기에서 열화학증기증착법으로 제조한 SnO 및 SnO_2 나노와이어의 공존에 대한 연구

정 원
지도교수 : 강 현 철
조선대학교 첨단소재공학과

본 논문에서는 수소 환원분위기에서 Metal-seed VLS 메커니즘과 Self-seed VLS 메커니즘을 통해 성장한 나노와이어를 관찰하였다. Metal-seed VLS 메커니즘은 Seed 로 사용된 Au 에 의해 Vertical 한 방향으로 성장하였다. Self-seed VLS 메커니즘은 Source 스스로 Seed 역할을 하여 나노와이어의 성장을 리드(lead) 하여 성장하였다. Self-seed 를 통해 성장한 나노와이어는 Horizontal (in-plane) 방향으로 성장을 하다 Vertical (out-of-plane) 한 방향으로 성장하는 것을 관찰할 수 있었다. 수소 환원분위기에서 열화학증기증착법을 이용하였으며 캐리어 가스로 Ar 과 H_2 가 혼합된 고순도 혼합가스를 사용하였다. 수소 환원 분위기에서 수소는 SnO_2 의 Bonding 결합을 깨뜨리고 환원반응을 시켜 Vaporization 을 만드는 역할을 한다. 때문에 나노와이어는 비교적 낮은 온도에서 제조가 가능하다.

본 실험은 500℃ 부터 900℃ 사이에서 실험하였으며 Substrate 는 Amorphous 결정구조를 갖는 $Au/Si_3N_4/Si(001)$ 와 Single crystal 결정구조를 갖는 Sapphire(0001) 를 사용하였다. 아르곤 수소 혼합가스의 분위기하에 압력은 3 torr 유량은 500 sccm 으로 유지하였다. Au-seed 를 사용하는 $Si_3N_4/Si(001)$ Substrate 위에서 성장한 나노와이어는 SnO_2 나노와이어와 SnO 나노와이어가 함께 공존하며 성장하는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 수소의 환원반응과 관련이 있다. Sapphire Substrate 위에 성장시킨 나노와이어는 아르곤 수소 혼합가스 분위기 하에 압력 5torr 유량은 40 sccm 으로 유지하였다. Metal-seed 를 사용하지 않는 Sapphire Substrate 위에서 성장한 나노와이어는 Metal-seed

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

VLS 메커니즘에서 성장한 Out-of-plane 형태의 나노와이어와 다르게 In-plane 형태의 나노와이어로 성장하는 것을 관찰할 수 있었다. 뿐만 아니라 In-plane 형태로 성장하던 나노와이어가 Substrate 위에서 다른 방향으로 진행하던 나노와이어와 Contact 을 하거나 불순물 또는 서피스 에너지(Surface energy) 등 다양한 이유로 In-plane 방향에서 Out-of-plane 형태로 성장하여 Bundle 형태를 갖는 것을 관찰할 수 있었다. 구조적 특성은 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) 과 조성분석은 EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) 분석법을 이용하여 측정하였으며 구조적 특성와 원자구조는 XRD (X-Ray diffraction) 및 TEM (Transmission Electron Microscopy) 을 통해 추가적으로 측정하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제1장. 서론

물질은 크기가 나노 단위로 작아지면 기존에 가지고 있던 물리적, 화학적 특성이 아닌 독특한 특성을 갖게 된다. 나노 물질이 위와 같은 독특한 물성을 갖는 이유는 표면적과 관련이 있다.[1] 입자의 크기가 작아질수록 외부 표면원자가 차지하는 비율이 높아지는데 열역학적인 관점에서 보면 표면을 구성하는 원자들은 내부에 위치한 원자들보다 반응하려는 서피스 에너지(Surface Energy) 가 높기 때문에 나노 물질은 박막 물질보다 높은 에너지를 갖는다.[2] 나노미터 크기는 연속적인 거시적 형태의 박막과 불연속적인 미시적 형태의 원자 사이의 특징을 가지고 있다. 하지만 그 크기가 작아져 원자의 크기에 가까워질수록 불연속적인 값을 갖게 된다. 이로 인해 밴드 갭이 커지는 양자구속 효과를 갖는다.(Quantum confinement effect)[3] 다양한 나노 구조체 중 나노와이어는 지름이 나노미터 크기의 저차원적 와이어 형태를 말한다. 지름이 수 ㎚ 에서 수백 ㎚ 에 이르며, 길이는 수 ㎚ 에서 수백 ㎛ 까지 이른다. 나노와이어는 단결정 형태로 합성할 수 있으며 조성, 직경, 길이 등 주요 특성을 원하는 대로 조절할 수 있다는 장점이 있다.[4] 우수한 전기전도성과 부피 대비 큰 표면적(High aspect ratio) 을 이용하여 주위 환경에 대해 높은 민감도를 요구하는 센서나 전자소자 등에 응용가능성이 있다. 실제로는 불투명하지만 그 두께가 나노미터에 이르기 때문에 투명에 가까워 투명소자 분야에 사용하기 위한 연구도 진행되고 있다.[5] SnO_2 는 3.6eV 정도의 넓은 밴드갭을 갖는 n-type 산화물 반도체로써 우수한 전기전도성, 광학투과도, 기체감도 등 다양한 특성으로 많은 주목을 받고 있다.[6] 뿐만 아니라 SnO 는 p-type 반도체 특성을 갖은 물질로써 넓은 밴드갭(2.5eV~3.0eV) 과 n-type 에 필적하는 전기전도성, 광학투과도 등의 물성으로 주목을 받고 있다. SnO 및 SnO_2 물질을 나노와이어로 제조함으로써 High aspect ratio 를 갖으며, 나노와이어의 외부 표면과 네트워크를 이루고 있는 내부 접촉점에서 나타나는 전기전도도 변화 값을 이용하여 산화물 반도체 트랜지스터, 리튬 이온배터리, 기존의 박막 센서보다 월등히 우수한 가스센서 등 다양한 응용력을 보여줄 것으로 기대된다.[7]

본 논문의 SnO 및 SnO_2 나노와이어는 수소환원(Hydrogen reduction) 분위기에서 열화학증기증착(thermal Chemical Vapor Deposition) 법을 이용하여 제조하였다. 또한 나노와이어의 성장메커니즘은 VLS(Vapor-Liquid-Solid) 메커니즘을 이용하였다. 열화학증기

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

증착법은 공정방법이 단순하고 다양한 Substrate 위에 결정성장이 가능하다는 장점이 있다. 본 논문에서 사용한 Substrate 는 Si_3N_4/Si(001) 와 Sapphire(0001) 다. Si_3N_4/Si(001) 은 비정질 결정구조(Amorphous crystal structure) 를 갖으며 Amorphous 위에 나노와이어를 성장시키는 것은 어렵다. 때문에 나노와이어를 성장시키기 위해서 Seed(Catalyst) 를 사용하였다. Seed 는 Au 를 사용하였으며 Si_3N_4/Si(001) Substrate 위에 10 ㎚ 두께로 증착하였다. 반면에 Sapphire(0001) 은 단결정구조(Single crystal structure) 를 갖는다. Single crystal 는 Seed(Catalyst) 없이도 나노와이어 제조가 가능하다. 이는 Substrate 가 일종의 Seed 역할을 하기 때문이다. Carrier gas 는 아르곤-수소(H_2, 4%) 혼합가스를 사용하였다. 수소는 환원분위기에서 SnO_2 powder source 를 환원반응 시켜 Vaporization 를 만드는 역할을 한다. Vapor source 는 VLS 메커니즘을 통해 나노와이어로 성장한다. Typical 방법으로 Graphite 와 같은 탄소물질을 환원제로 사용하지만 본 연구에서는 수소 기체를 환원제로 사용하였다.

나노와이어를 수소 환원분위기에서 2개의 메커니즘(Metal-seed VLS Mechanism, Self-seed VLS Mechanism) 을 통해 성장시켰다. Metal-seed VLS Mechanism 은 Vertical (out-of-plane) 나노와이어로 성장하였고 성장한 나노와이어는 SnO 나노와이어 및 SnO_2 나노와이어가 함께 공존하였다. Self-seed VLS Mechanism 은 Horizontal (in-plane) 나노와이어로 성장하였고 성장한 나노와이어는 SnO_2 나노와이어로만 존재하였다. SnO 및 SnO_2 나노와이어는 FE-SEM (Field emission Scanning Electron Microscopy) 과 EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) 를 이용하여 샘플의 형상과 조성분석을 관찰하였으며, XRD (X-ray Diffraction), TEM (Transmission Electron Microscopy) 를 통해 샘플의 결정구조와 원자구조를 각각 관찰하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제2장. 이론적 배경

제2.1절 SnO_2 결정구조와 특성

카시테라이트(cassiterite) 란 광물질명으로 불리는 산화주석(SnO_2) 물질은 Tetragonal rutile 결정구조로 이루어져 있다. Fig.1 은 SnO_2 의 결정구조를 보여주며 Table.1 는 SnO_2 가 갖는 고유특성을 보여준다. 단위 셀은 2개의 Sn 원자와 4개의 O 원자로 구성되어 있다. 팔면체의 중심원자와 각 꼭지점에는 Sn(Tin) 원자가 위치하며, 나머지 위치에 존재하는 물질은 O(Oxygen) 원자로 이루어져 있다. 녹는점(Melting point) 은 1,630℃, 격자상수 a = 4.737Å, c = 3.185Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90° 을 갖는다.[8]

SnO_2 는 3.6eV 정도의 넓은 밴드 갭(Band-gap)을 가지는 n-type 산화물 반도체다.[9] Si 반도체는 도핑을 통해 n-type 반도체를 제조하지만 SnO_2 는 결정구조 내부의 O Vacancy 또는 Sn interstitial 에 의해 n-type 산화물 반도체가 된다. (2-1) 과 (2-2) 는 SnO_2 결정구조 내부의 electron defect 에 의해 SnO_2 가 n-type 산화물 반도체가 되는 것을 나타낸 것이다.[10]

$$O_o \Leftrightarrow V_o^x + \frac{1}{2}O_2 \qquad V_o{}^x \rightarrow V_o^{\bullet\bullet} + 2e \qquad (2-1)$$

$$Sn_{Sn} + 2O_o \Leftrightarrow Sn_i^x + O_2 \qquad Sn_i{}^x \rightarrow Sn_i^{+4} + 4e \qquad (2-2)$$

넓은 밴드 갭으로 인해 가시영역(Visible range) 에서 높은 광학투과도(Optical transparency) 를 가지는 SnO_2 는 투명전자소자 및 Solar cell 등에 application 응용이 가능하다.[11] 투명전자소자로 사용되기 위해서는 가시광 영역에서 80% 이상의 투과도를 가지고 있어야 하는데 Fig.2 는 SnO_2 가 가지는 광학투과도를 나타낸다. 또한 우수한 전기전도성(Electrical conductivity) 으로 리튬이온 배터리, 반도체 전자소재 등 다양한 전자소자에 이용가능하다. SnO_2 의 전기전도도는 O Vacancy 및 격자 사이에 존재하는

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Sn interstitial 에 의하여 결정적으로 영향을 받는 것으로 알려져 있다. SnO_2 의 Sensitivity 한 기체감도와 화학적으로 안정한(Stable) 특징을 이용하여 현재 가스나 바이오를 감지하는 물질에 코팅을 한 후 가스나 질병 인자 등에 반응하게 만들어 다양한 분야에 응용이 되고 있다. SnO_2 가스센서는 고온에서 노출되면 공기 중의 산소가 산화물 표면에 흡착되고, 이 흡착산소는 산화물 표면으로부터 전자를 빼앗아 산화물 표면에 전자공핍층을 형성하게 된다.[12] 이로 인해 입계에 생긴 전위장벽으로 인해 센서의 저항이 증가하게 된다. 지속적으로 NO_2 와 같은 산화성가스에 노출이 되면 표면 흡착에 산소량이 늘어나 센서 저항이 증가하게 된다.[13] 산화물표면이 환원성가스(CO, H_2 등)에 노출되면 산화물 표면의 흡착산소와 반응하여 빼앗겼던 전자가 다시 산화물 내부로 주입되면서 저항이 감소하게 된다. 이렇게 산소를 흡/탈착 시키면서 저항이 증감소하는 원리로 이용된다.[14] SnO_2 의 높은 광학투과도, 전기전도도, 감응도로 인해 현재 다양한 분야에 사용되고 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Property	SnO_2
Stability	Stable
Crystal Structure	Tetragonal Rutile
Type	n-type
Band gap [eV]	3.6
Carrier concentration [n/cm^3]	10^{18}~10^{20}
Electron mobility [$cm^3/V \cdot sec$]	17 ~ 32
Lattice parameter [Å]	a=b=4.737, c=3.185
Melting point [℃]	1652

Table.1 Structural, electrical and optical properties of the SnO_2

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

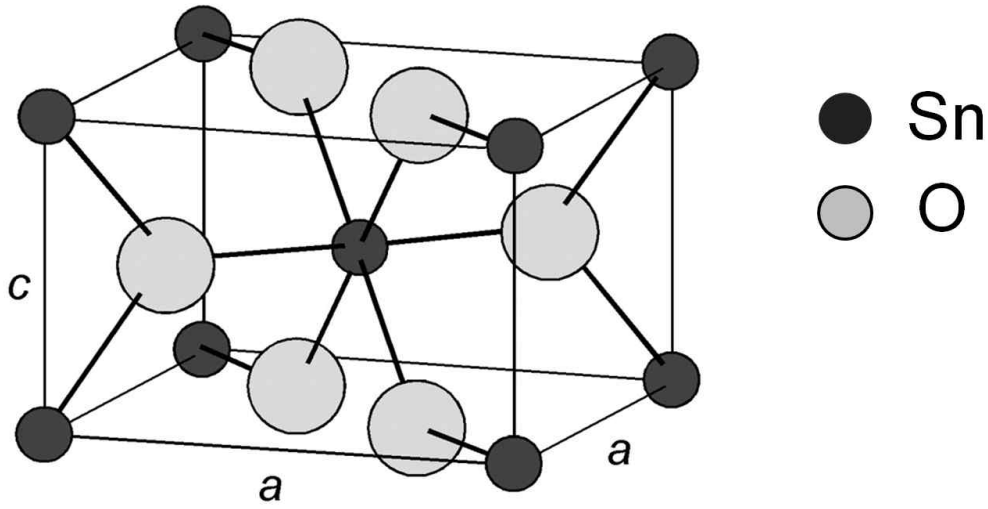

Fig.1 Unit cell of the crystal structure of SnO_2

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

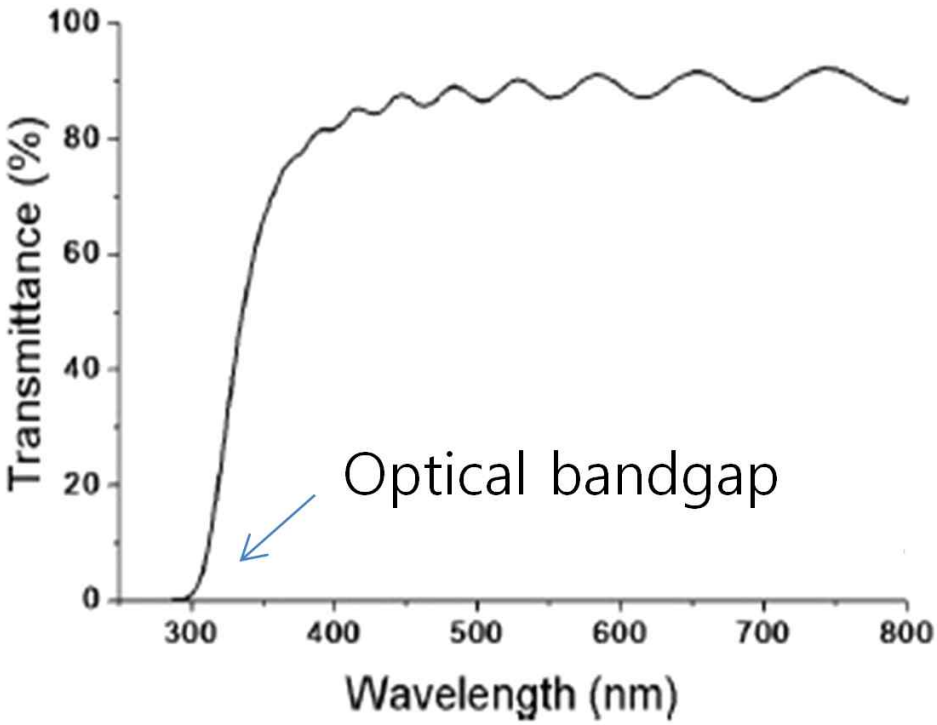

Fig.2 Transmittance spectrum for SnO_2 material [15]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제2.2절 SnO 결정구조와 특성

SnO 의 결정구조는 Tetragonal Structure 다. Fig.3 은 SnO 결정구조를 나타낸 unit cell 이다. 단위 셀은 2개의 Sn 원자와 2개의 O 원자로 구성되어 있다. 팔면체의 각 꼭지점과 윗면과 아랫면에는 O(Oxygen) 원자가 위치하며, 나머지 위치에는 Sn(Tin) 원자가 위치되어 있다. 격자상수 a = 3.802Å, c = 4.836Å, α = 90°, β = 90°, ɣ = 90° 을 갖으며 녹는점(melting point) 은 1,080℃ 다. 상온(300K) 에서 화학적으로 안정한(Stable) SnO_2 물질에 비해 SnO(Tin monoxide 또는 stannous oxide) 는 상온에서 준안정한(Metastable) 상태로 존재를 한다. 뿐만 아니라 SnO 는 제조 가능한 조건이 국부적이라는 특징이 있다. Fig.4 은 온도에 따라 Sn 과 O 의 결합을 통해 나타나는 Phase diagram 이다. 단일상의 SnO 의 결합구조를 얻기 위해서는 270℃ 이하의 온도에서 Sn 과 O 의 결합비율이 비교적 동일할 때 제조가 가능하다. 이렇게 상온에서 준안정한 상태이고 국부적인 조건에서 제조가 가능한 SnO 는 아직까지 연구가 많이 미진한 상태이다. 하지만 SnO 물질이 중요한 이유는 3.0eV 정도의 넓은 밴드 갭(band-Gap) 을 가지며 p-type 산화물 반도체이기 때문이다.[16] SnO 가 p-type 산화물 반도체를 갖는 이유는 SnO 결정구조 내부의 Sn Vacancy 또는 O interstitial 때문이다.[17] Si 반도체는 도핑을 통해 p-type 반도체를 제조하였지만 SnO 는 도핑 없이 p-type 반도체를 갖는다. (2-3) 과 (2-4) 는 SnO 의 내부 defect 에 의해 SnO 가 p-type 산화물 반도체가 되는 것을 나타낸 것이다.

$$\mathrm{Tin} \rightarrow V_{Sn}^{''} + O_O^X + 2h \qquad (2-3)$$

$$\mathrm{Oxygen} \rightarrow Sn_{Sn} + O_i^{''} + 2h \qquad (2-4)$$

Si 반도체를 도핑을 통해 n-type 반도체와 p-type 반도체를 제조하고 이를 이용하여 다양한 분야에서 연구되어 왔던 것처럼 앞으로는 n-type 산화물 반도체뿐만 아니라 p-type 산화물 반도체도 더불어 많은 연구가 필요하다. n-type 을 갖는 SnO_2 와 p-type 을 갖는 SnO 의 연구가 활발히 진행된다면 넓은 밴드 갭을 이용한 투명 CMOS

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

(Complimentary Metal Oxide Semiconductor) 저전력 집적회로, 투명 태양전지, UV-LED, P/N 접합다이오드와 같은 소자에 application 응용가능성이 기대된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Property	SnO
Stability	Metastable
Crystal Structure	Tetragonal
Type	p-type
Lattice parameter [Å]	a=b=3.802, c=4.836
Band gap [eV]	2.5 ~ 3.0
Melting point [℃]	1080

Table.2 The various properties of SnO [18]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

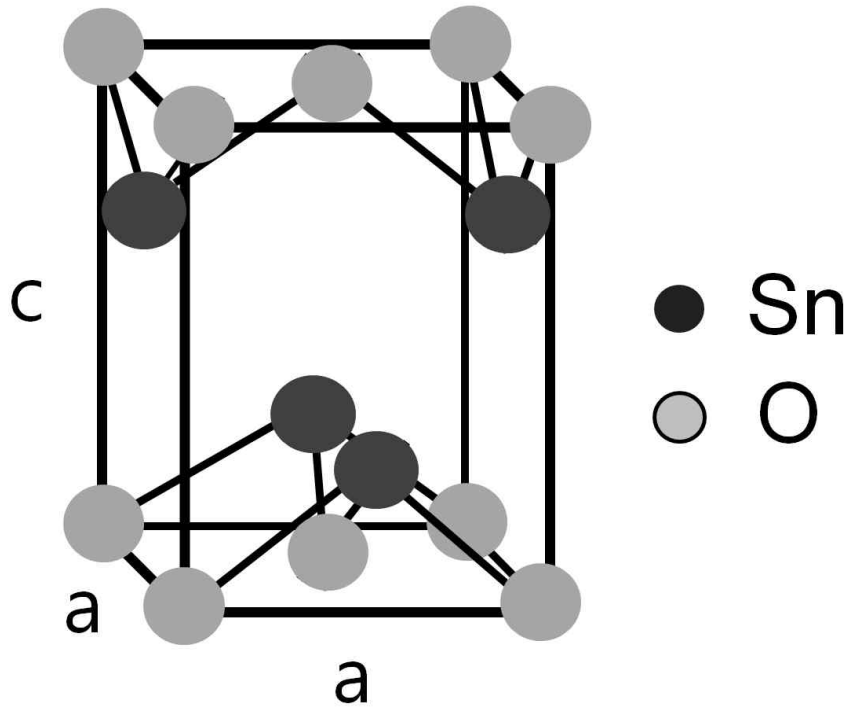

Fig.3 Unit cell of the crystal structure of SnO

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

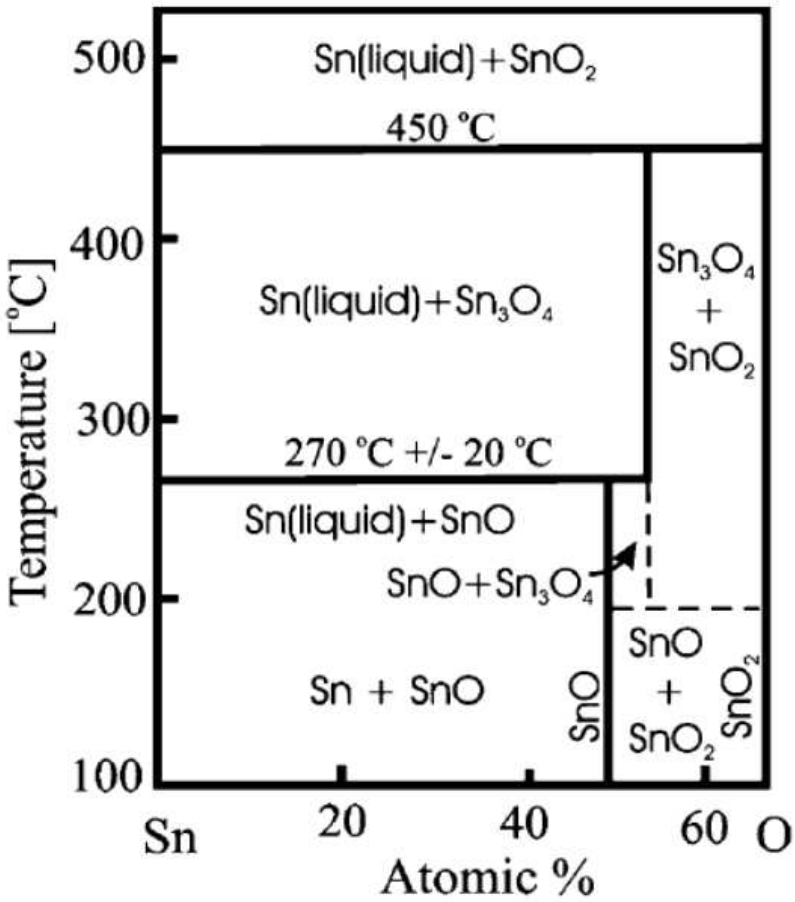

Fig.4 Phase diagram of Sn-O [19]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제2.3절 나노와이어의 정의와 특성

현재 SnO_2 및 SnO 물질은 가스센서, 화학센서, 투명전자소자 등 박막형태로 사용되고 있다. 하지만 박막형태로 사용되고 있는 SnO_2, SnO 를 나노 스케일 크기의 저차원 구조로 제조를 하면 거시적 크기 이상에서 볼 수 있었던 특성과 다른 독특한 특성을 갖게 된다. 나노와이어는 지름의 크기가 나노미터에 이르는 저차원 구조의 와이어를 의미한다. Size effect 에 의한 독특한 특성과 용이한 합성법으로 인하여 다양한 나노구조체 중에서도 가장 큰 관심과 주목을 받고 있다.[20] 높은 Aspect ratio 를 가지고 있어 박막에 비해 높은 반응성과 Sensitivity 를 가지고 있다. 단결정 구조이며 와이어 형태로 인해 캐리어가 한 방향으로 움직여 박막에 비해 높은 Carrier-mobility 와 Conductivity 를 갖는다. 단결정 구조를 비교적 손쉽게 제조할 수 있다는 장점으로 인해 반도체 분야에서 나노와이어는 유망한 나노구조체 중 하나다. 다결정에서 존재하는 Grain boundary 는 Carrier-mobility 를 저하시키기 때문이다. 나노와이어는 기존 CMOS 공정에 비교적 쉽게 접목될 수 있는 장점이 있다.[21] 이러한 나노와이어를 이용하여 소자를 개발하기 위해서는 뛰어난 전기적 특성과 균일한 합성이 필수적인 요건이다.[22] 현재 연구가 진행되고 있는 투명 Flexible display 분야에서도 나노와이어의 응용성은 다양하다. 기계적 유연성 및 광학적 투명성을 가지며 접거나 둥글게 말아서 다닐 수가 있다.[23]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제2.4절 열탄소환원법(Carbothermal reduction process)

나노와이어를 제조하는 방법 중 Typical 한 방법으로 열탄소환원법(Carbothermal reduction process) 이 있다. 사용되는 SnO_2 물질과 탄소물질(black carbon or graphite or CNT) 을 함께 혼합하여 사용하는 방법이다. 저렴한 단가와 대량생산이 가능하며 공정이 간단해 널리 사용되는 방법 중 하나다. 열탄소환원법은 높은 온도에서 Source 가 함께 혼합한 그라파이트와 환원반응하여 Vaporization 이 되고 VLS 메커니즘을 통해 나노와이어로 성장하는 메커니즘이다. (2-5) 및 (2-6) 는 반응과정을 나타낸 것이며 다음과 같이 설명할 수 있다.[24]

$$2SnO_2(s) + C(s) \rightarrow 2SnO\,(v) + CO_2\,(v) \qquad (2-5)$$

$$2SnO \rightarrow SnO_2 + Sn\,(v) \qquad (2-6)$$

탄소물질에 의해 SnO_2 는 Bonding 결합이 깨지게 되고 Vapor source 는 Sn, O, SnO_x, SnO_{2-x} 로 존재하게 된다. 하지만 실험과정 중 Sn, O, SnO_x, SnO_{2-x} Vapor source 뿐만 아니라 CO_x, CO_{2-x} 도 함께 발생하게 된다. VLS 메커니즘을 통해 나노와이어가 성장할 때 CO_x, CO_{2-x} 는 결정구조 내부의 Defect 역할을 할 수 있다. Defect 는 결정구조와 특성에 영향을 주게 된다. (2-7) 및 (2-8) 는 그라파이트가 SnO_2 물질과 반응하여 Crystalline defect 역할을 하는 반응 과정을 나타낸 것이다.[25]

$$SnO_2 + 2CO \rightarrow SnC_2O_4 \qquad (2-7)$$

$$SnO_2 + 2CO_2 \rightarrow Sn(CO_3)_2 \qquad (2-8)$$

이러한 단점으로 본 실험에서는 열탄소환원법이 아닌 수소환원법을 이용하여 실험하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제2.5절 수소 환원법(Hydrogen reduction process)

수소 환원법은 SnO_2 의 환원제로 수소를 이용하는 방법이다. 열탄소환원법 (Carbothermal reduction process) 과 동일하게 수소는 SnO_2 와 환원 반응하여 SnO_2 Bonding 을 깨뜨리고 Vaporization 을 만드는 역할을 한다. 수소에 의해 SnO_2 는 Sn, O, SnO_x, SnO_{2-x} 등의 Vapor source 를 만든다. Fig.5 는 수소의 환원반응을 통해 Vaporization 이 되는 Vapor source 를 나타낸 것이다. 환원반응은 동시다발적으로 일어나며 복잡하고 다양한 반응을 통해 나노와이어가 제조가 된다. 개략적인 반응은 (2-9) 및 (2-10) 로 나타낼 수 있다.

$$SnO_2 + H_2 \leftrightarrow SnO_{2-x}(v) + x\,H_2O \qquad (2-9)$$

$$SnO_2 + H_2 \leftrightarrow SnO_x\ (v) + x\,H_2O$$

$$2SnO \leftrightarrow Sn\ (v) + SnO_2 \qquad (2-10)$$

열탄소환원법을 이용하여 제조한 나노와이어는 Grow temperature 가 800℃ 에서부터 제조가능 하지만 수소환원법은 550℃ 부터 제조가능하다.[26] 뿐만 아니라 수소를 사용하는 환원법은 열탄소환원법에서 발생할 수 있는 Structure defect 에 의한 결정구조 및 특성에 영향을 미치지 않는다는 장점이 있다. 이러한 이유로 본 논문에서는 수소환원법을 이용하여 실험하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

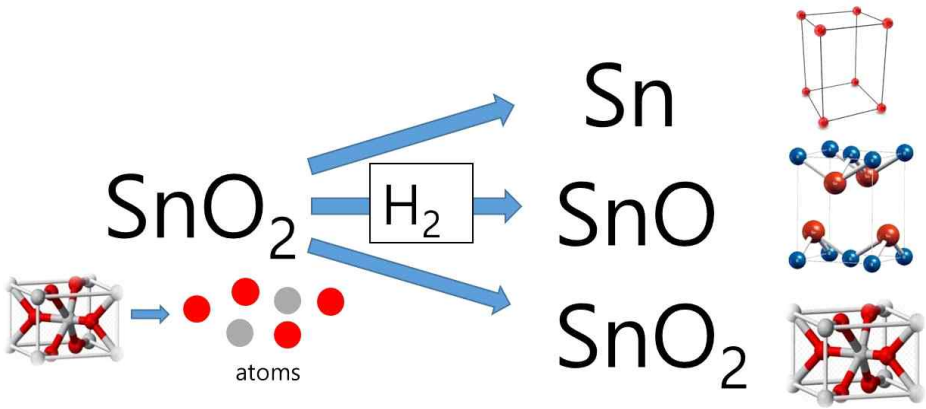

Fig.5 Hydrogen reduction process for SnO_2

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제2.6절 Growth Mechanism

제2.6.1절 Metal-catalyst(Seed) VLS Mechanism

나노와이어를 제조하는 방법으로는 수열합성법, 전기방사법, 졸-겔법 등 다양한 제조방법이 있다. 그 중 단결정을 갖는 나노와이어를 합성하는데 효과적인 방법으로 VLS 메커니즘이 알려져 있다. VLS 메커니즘은 1964년 처음으로 제안이 되었다. 실리콘 기판 위의 Liquid phase Au 에 Si gas 를 흘러 보내주어 Si 나노와이어를 만들었던 것이 시초가 되었다.[27] VLS 메커니즘(Vapor-Liquid-Solid mechanism) 은 사용되는 Source 가 Vapor-Liquid-Solid phase 를 통해 나노와이어로 성장하는 메커니즘을 말한다. VLS 메커니즘을 이용하여 나노와이어를 성장시키기 위해서는 Catalyst 즉 Seed 가 필요하다. Fig.6 는 Metal seed 를 사용하여 제조되는 나노와이어의 Schematic 을 보여주고 있다. Seed 를 사용하는 메커니즘은 Metal seed VLS 메커니즘과 Self-assembly seed VLS 메커니즘이 있다. Metal seed VLS 메커니즘은 Seed 를 미리 Substrate 위에 증착하는 방법인데 Metal seed 를 사용하는 이유는 VLS 메커니즘을 쉽게 이용할 수 있으며 균일한 단결정 형태를 갖고, 대량으로 합성이 가능하다는 장점이 있기 때문이다.[28] Metal seed 로 Au, Pt, Ag, Fe, Ni 등 사용되고 있지만 가장 널리 사용하고 있는 물질은 Au 다. 다른 금속은 산소가 심지어 매우 작은 농도로 존재할 때에도 금속의 산화를 빠르게 진행시킨다는 단점이 있지만 Au 는 이러한 문제점이 없다.[29] 뿐만 아니라 Au 는 나노미터 크기에서 녹는점이 매우 낮으며 Metal seed VLS 메커니즘을 통해 나노와이어가 성장할 때 Stem 부분으로 확산되는 Au 결정이 매우 적다. Metal seed VLS 메커니즘을 이용하는 방법은 다음과 같다. 먼저 Substrate 위에 박막 형태로 Au 를 증착한다.(Fig.6 (a)) 온도를 높이면 어닐링(Annealing) 을 통해 Substrate 위에 증착되어 있던 Au 는 Liquid phase 가 되고 표면에너지(Surface energy) 를 낮추기 위해 Droplet island 형태로 뭉치게 된다. 이것을 디웻팅 프로세스(Dewetting process) 라 한다.(Fig.6 (b)) 이때 Source 는 함께 사용되는 환원제(수소)에 의해 Vaporization 이 되고 지속적인 반응에 의해 Vapor source 는 Quartz tube 내부에서 과포화 상태(Supersaturation) 가 된다. 열역학적으로 불안한 Supersaturation 는 안정한 상태가 되기

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

위해 Vapor 에서 Liquid 로 Phase transition 을 하려 한다. Vapor source 는 스스로 Liquid phase 가 되어야 하지만 이때 Substrate 위의 Liquid phase 로 존재하는 Au 로 인해 Vapor source 는 스스로 Liquid 가 되지 않고 Au 내부로 침투가 일어나게 된다. Au 내부는 AuSn eutectic alloying 으로 존재하게 되며 지속적으로 공급되는 Vapor source 에 의해 AuSn alloying 은 Liquid supersaturation 이 된다. 열역학적으로 불안한 Supersaturation 는 안정한 상태가 되기 위해 Liquid 에서 Solid 로 Phase transition 이 되려한다. 이때 Substrate 와 Seed 의 축 방향 Interface 에서 Crystallization 이 되면서 Solid 로 석출하기 시작한다.(Fig.6 (c)) Vapor source 의 공급과 시간이 지남에 따라 석출되는 solid 는 나노와이어로 성장하게 된다.(Fig.6 (d))

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

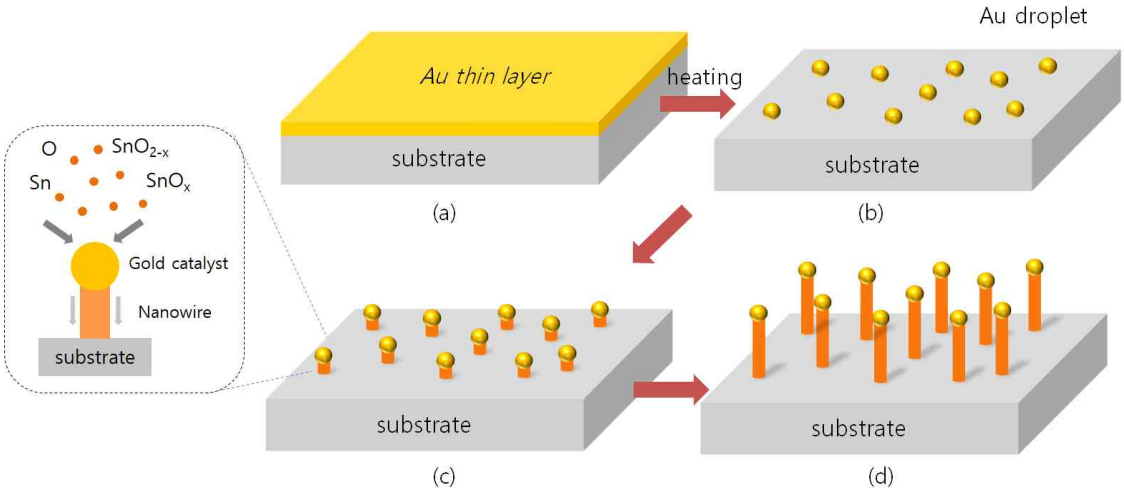

Fig.6 Schematic illustration of Metal-seed VLS growth steps for Nanowire

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제2.6.2절 Self-assembly catalyst(seed) VLS Mechanism

Metal seed VLS 메커니즘은 다른 두 성분을 갖는 헤테로 구조 나노와이어가 제조되기 때문에 Tip 부분이 불순물이나 사용되는 재료로 인하여 오염이 발생한다는 단점이 있다. Self-assembly seed VLS 메커니즘은 Source 물질만 가지고 나노와이어를 제조하는 메커니즘이다. 캘리포니아 버클리 캠퍼스의 P. Yang 교수 그룹은 GaN 박막을 고진공에서 가열하여 GaN 나노와이어가 Self-assembly seed VLS 메커니즘에 의해서 성장하는 것을 소개했다. Self-assembly seed VLS 메커니즘은 Substrate 위에 Seed 를 미리 증착하지 않은 bare-Substrate 을 사용한다.(Fig.7 (a)) 높은 온도에서 Source 는 함께 사용한 환원제(수소)에 의해 Vaporization 이 되고 지속적인 반응에 의해 Vapor source 는 Quartz tube 내부에서 Supersaturation 이 된다. 열역학적으로 안정한 상태가 되기 위해 Source 는 Vapor 에서 Liquid 상태로 Phase transition 이 일어난다. 이를 (2-11) 의 반응식을 통해 나타내었다.

$$SnO_2 + 2H_2 \rightarrow Sn(l) + 2H_2O \qquad (2-11)$$

Metal seed VLS 메커니즘에서는 이때 Liquid phase 로 존재하는 Au 로 침투가 일어났지만 Self-assembly seed VLS 메커니즘에서는 Au 와 같은 Liquid phase 가 없기 때문에 스스로 Liquid phase 로 Condensation 을 한다. 이것을 Self-assembly Seed 라 부른다.(Fig.7 (b)) Vapor Source 는 Substrate 위에서 Condensation 이 된 Liquid phase seed 내부로 침투가 일어나게 된다. 지속적으로 공급되는 Vapor Source 에 의해 Seed 는 Supersaturation 이 된다. 열역학적으로 안정한 상태가 되기 위해 Source 는 Liquid 에서 Solid 로 Crystallization 이 된다.(Fig.7 (c)) 시간이 지남에 VLS 메커니즘을 통해 나노와이어는 성장하게 된다.(Fig.7 (d)) Metal-seed VLS 메커니즘과 다르게 Self-assembly seed VLS 메커니즘은 나노와이어로 성장하는데 있어 Seed 부분에 유입되는 불순물이나 사용되는 재료로 인한 오염이 적다. 하지만 Seed 를 통해 와이어의 길이와 직경을 컨트롤(Control) 할 수 있는 문제와 합성의 재현성 등은 좀 더 확실한 객관적 검증이 요구되고 있는 실정이다.[30] 본 논문에서는 Metal seed 를 사용한 Metal-catalyst(seed) VLS 메커니즘과 Self-seed 를 사용하는 Self-assembly seed 메커니즘 모두 이용하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

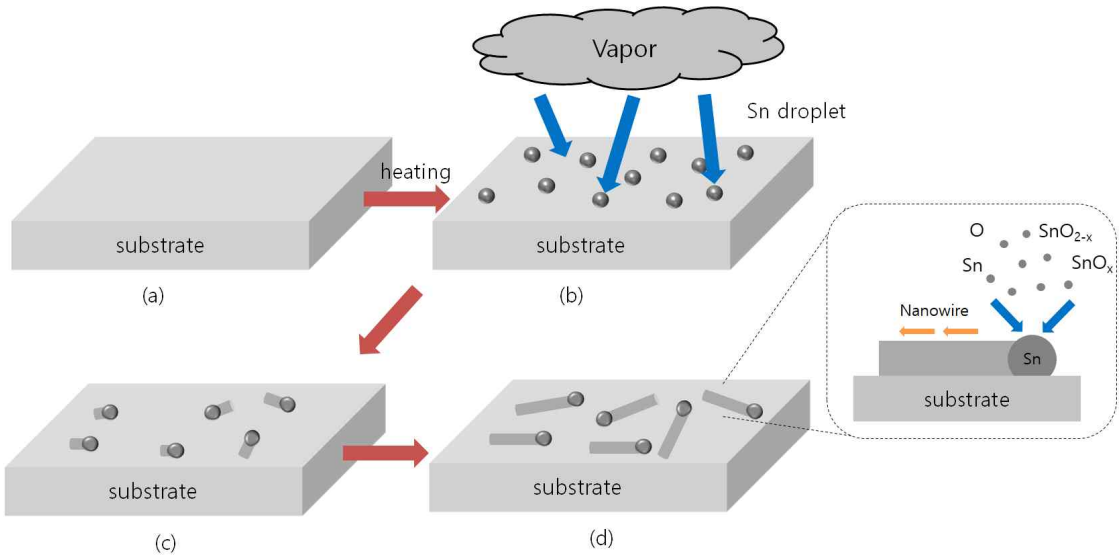

Fig.7 Schematic illustration of the growth process for a Self-seed VLS process

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제2.6.3절 Vapor-Solid Mechanism

Seed 를 사용하는 VLS 메커니즘과 달리 VS 메커니즘(Vapor-Solid Mechanism) 은 Seed 가 존재하지 않아도 금속 산화물 또는 반도체 구조물을 저차원 나노 구조물로 제조할 수 있다. VS 메커니즘은 Vapor 상태에서 바로 Solid 형태로 Phase transition 을 하여 나노와이어를 제조하는 메커니즘이다. VS 메커니즘은 지속적으로 Source 가 Vaporization 가 되면 Tube 내부의 Supersaturation 이 일어나고 열역학적으로 안정한 상태가 되기 위해 Substrate 표면 위로 랜덤한(random) 위치에 Condensation 이 일어난다. Substrate 위에 위치한 물질들이 Surface diffusion 및 Surface migration 을 통해 물질들이 안정한 상태가 되기 위해 서로 뭉쳐 Supersaturation 과 Crystallization 이 되어 축방향으로 나노와이어가 성장하게 된다. VS 메커니즘을 통해 성장을 하게 되면 표면에 위치하고 있는 Defect 에 의해서 나노와이어 끝의 모양이 특별하게 만들어질 수 있다.[31] VS 메커니즘은 나노와이어 Array 가 비교적 쉽고 Vertical 형태의 소자 제작이 용이하다. 하지만 VS 메커니즘의 특징은 VLS 메커니즘과는 다르게 나노와이어 끝에 Tip 이 존재하지 않아 나노와이어의 크기나 위치를 VLS 와 같이 통제를 할 수 없다. 또한 VLS 메커니즘에 비해 밀도 조절이 어렵고 나노와이어 성장 사례가 적다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제2.7절 Thermal Chemical Vapor Deposition

화학기상증기증착법(chemical vapor deposition) 은 가스의 화학적인 반응으로 형성된 입자들을 이용하여 가열된 Substrate 위에 고체 물질을 증착시키는 방법이다. CVD 는 반도체 제조 공정 중에서 중요한 공정 중 하나로 알려져 있다. 높은 온도, 저진공, 가스의 유량, 증착시간 등 다양한 변수가 존재하며 변수에 따라 샘플의 결과 차이가 있기 때문에 이를 모두 고려해야 한다는 단점이 있지만 접착력이 우수하고 복잡한 형태의 Substrate 에 균일하게 증착할 수 있으며 고순도 물질의 증착이 용이하다. 초 고진공을 필요로 하지 않기 때문에 대규모 진공장치가 필요 없으며 증착 속도가 빠르고 대량생산이 가능하다.[32] 또한 반도체 분야에서 얇은 박막 형태로 증착을 하는데 사용되며 내식성 내마모성 코팅 등의 여러 분야에도 다양하게 사용되고 있다.[33] 화학기상증기증착법은 열 화학기상증착법(Thermal-Chemical Vapor Deposition), 저압력 화학기상법(Low precure-CVD), 금속유기물 화학기상증착법(Metal-organic-CVD), 플라즈마 화학기상법(Plasma enhanced-CVD), 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition) 등으로 구분될 수 있다. Thermal-CVD 는 비교적 장치가 간단하고 균일성이 좋은 박막을 증착할 수 있다. LP-CVD 는 저압의 용기 내에 단순한 열에너지에 의한 화학반응을 이용하여 박막을 증착하는 방법이다. PE-CVD 는 강한 저압으로 야기된 플라즈마를 이용하여 반응물질을 활성화시켜 기체상으로 증착하는 방법이다. ALD 는 화학으로 달라붙은 단원자층의 현상을 이용한 나노 박막증착기술로써 Substrate 표면에서 분자의 흡착과 치환을 번갈아 진행함으로 원자층 두께의 초미세층간 증착이 가능하다.[34] 화학기상증기증착법은 일반적으로 증착하고자 하는 물질을 파우더(Powder) 형태와 캐리어 가스(Carrier gas) 또는 반응가스와 화학적인 반응을 고온 진공상태에서 반응시켜 Substrate 위에 증착한다. 주요 가스의 흐름에 따라 챔버(Chamber) 내부로 확산이 일어난다. 가스는 Source Powder 와 고온 분해 또는 고온화학반응을 통해 Vapor 상태가 되며 Substrate 표면 접촉하게 된다. Substrate 표면에서 증착반응이 일어난다. 가스가 Substrate 표면에 접촉을 하면 열분해법, 환원법, 산화법, 질화법, 탄화법, 합성반응법, 등 크게 6가지 종류의 화학반응이 일어난다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제3장. 실험방법

제3.1절 Substrate Au/Si_3N_4/Si

본 실험에서는 Si_3N_4/Si(001) 와 Sapphire(0001) Substrate 위에 각각 나노와이어를 제조하였다. Fig.8 는 Si_3N_4/Si(001) Substrate 위에 열화학증기증착 장비를 이용하여 나노와이어를 제조한 실험과정을 보여준다. Si_3N_4/Si(001) 는 비정질 결정구조(Amorphous crystal structure) 를 갖은 Substrate 다. Amorphous substrate 위에 나노와이어를 제조하는 것은 어렵다. 하지만 본 실험에서는 Metal-seed 를 사용함으로써 나노와이어를 성장 시킬 수 있었다. Fig.8 (a) 는 Si_3N_4/Si(001) Substrate 을 1cm x 2cm 크기로 자른 후 아세톤, 메탄올, 증류수를 이용하여 초음파 세척기에서 각각 5분씩 1회 세척하였다. 세척된 Substrate 은 air-gun 을 이용하여 증류수를 완전히 제거하였다. Si_3N_4/Si(001) Substrate 위에 성장시킨 나노와이어는 Metal-seed VLS 메커니즘(Vapor-Liquid-Solid mechanism) 을 이용하였다. Metal seed 는 Au 를 사용하였으며, Au 는 Si_3N_4/Si(001) Substrate 위에 Thermal-evaporation 장비를 이용하여 10 ㎚ 두께로 증착시켰다. Au 가 증착된 골드 실리콘 나이트라이드(Au/Si_3N_4/Si(001)) 는 Thermal-CVD 장비를 이용하여 실험하였다. Source 는 SnO_2 (Purity 99.9%) 파우더를 사용했다. SnO_2 Source 1g 을 알루미나 보트(Half-open시스템) 안에 넣고, 그 위에 Substrate 을 위치시켰다. 이때 Fig.8 (b) 는 알루미나 보트 위에 위치한 Substrate 의 앞면이 Source 와 Au 가 증착된 부분이 서로 마주볼 수 있도록 Substrate 을 뒤집어(Upside-down) 위치시켰다. Fig.8 (c) 는 SnO_2 Source 를 담은 알루미나 보트와 Au/Si_3N_4/Si(001) 를 Thermal-CVD 장비의 Quartz tube 중앙 부분에 위치시키고 실험하였다. Fig.8 (d) 는 수소 환원 분위기에서 Au/Si_3N_4/Si(001) Substrate 표면 위에 증착된 나노와이어 샘플이다. Fig.9 은 SnO_2 나노와이어의 성장 실험순서를 나타낸 개요도다. X축은 시간을 Y축은 온도를 의미한다. 반응온도는 500℃~900℃ 실험을 하였으며, 반응압력은 3 Torr 로 유지시켰다. Carrier gas 는 아르곤-수소(H_2,4%) 혼합가스를 사용하였으며, Flow-rate 는 MFC(Mass Flow Control) 장비를 이용하여 500 sccm 로 일정하게 유지시켰다. 성장시간은 2시간이며, 반응 후 실온까지 천천히 자연냉각 시켰다. 본 실험에서는 일반적으로 사용하는

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Typical 한 방법과 다른 3가지 차이점을 두었다. 첫 번째는 Half-open 시스템 알루미나 보트를 사용하였다.(Fig.8 (b)) Half-open 알루미나보트란 한쪽 면이 Open 된 알루미나 보트를 의미한다. 양쪽 모두 닫혀있는 알루미나보트(closed-시스템) 보다 수소와 SnO_2 반응을 좀 더 원활하게 유도하기 위해서다. 두 번째는 Substrate 의 위치다. Fig.10 은 본 실험에서 사용된 열화학증기증착(Thermal-CVD) 의 Schematic illustration 다. Typical 한 방법에서는 Source 를 담은 알루미나보트는 Furnace tube 중앙에 위치시키고 Substrate 는 가스가 흐르는 Down-stream 부분에 위치시킨다. 대량생산이 가능하다는 장점은 있지만 Furnace 중앙으로부터 Substrate 가 위치한 거리에 따른 온도차가 발생하여 한 샘플 내에서도 불균일한 샘플이 제조된다는 단점이 있다. 때문에 본 실험에서는 Substrate 을 알루미나보트 위에 위치시켜 실험하였다. 수소에 의해 Vaporization 이 된 SnO_2 가 Direct 하게 Substrate 위에 증착된다는 장점과 Furnace 구조상 가장 온도가 높은 곳에 Substrate 가 위치되어 있기 때문에 Substrate 위에 증착된 Au 를 Liquid phase 로 Melting condition 을 만들 수 있다는 장점이 있다. 세 번째는 SnO_2 를 환원시키기 위해 탄소를 사용한 것이 아니라 수소를 사용한 것이다. 탄소는 환원반응 중 결정구조 내부에 Defect 를 발생 시킬 수 있다. 하지만 수소는 High-purity 샘플을 얻을 수 있다. 제조된 SnO 및 SnO_2 나노와이어 샘플은 주사전자현미경(SEM) 과 에너지 분산형 X-선 분광분석법(EDX) 장비를 통해 샘플의 형상과 조성분석을 하였으며, 포항 가속기 5D 빔라인에서 X-선 회절법(XRD)과 TEM(Transmission Electron Microscopy) 이용하여 결정구조와 원자구조를 관찰하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

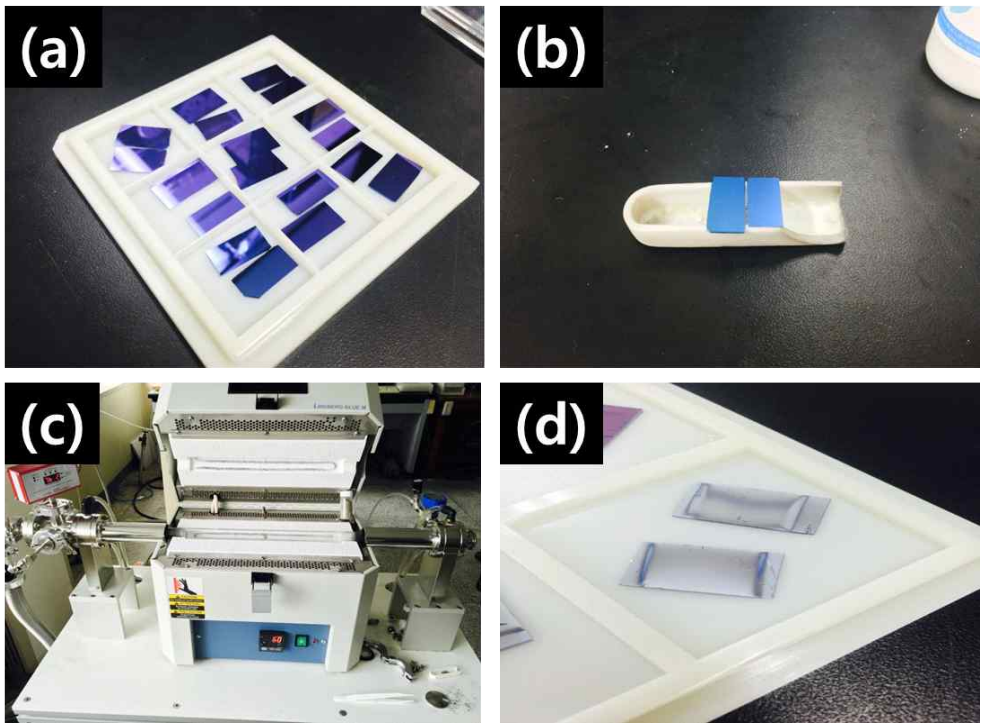

Fig.8 Metal seed VLS process system used in this study

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

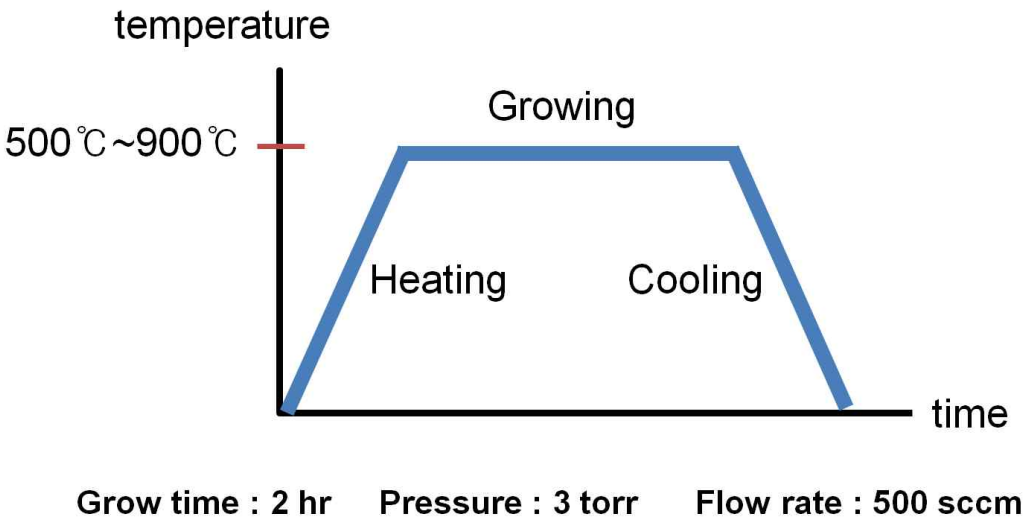

Fig.9 Growth sequences SnO_2 Nanowire

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

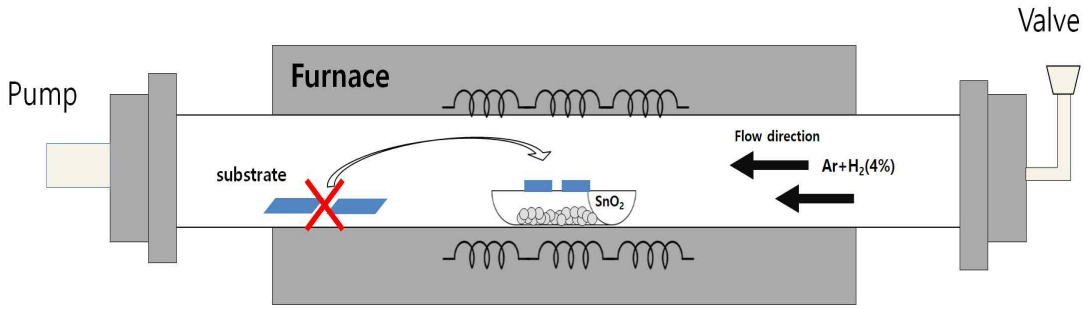

Fig.10 Schematic of tube furnace used for the synthesis of SnO_2 Nanowire

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제3.2절 Substrate Sapphire

Sapphire 는 단결정 구조(Single crystal structure) 를 갖는 Substrate 다. Fig.11 는 Sapphire Substrate 위에 열화학증기증착 장비를 이용하여 나노와이어를 제조한 실험과정을 보여준다. 단결정구조 Substrate 위에 나노와이어 성장은 Seed 없이 가능하다. 이는 Single crystal substrate 가 직접 Seed 역할을 하기 때문이다. Fig.11 (a) 은 Sapphire Substrate 크기를 1cm x 2cm 크기로 자른 후 아세톤, 메탄올, 증류수를 이용하여 초음파 세척기에서 각각 5분씩 1회 세척하였다. 세척된 Substrate 은 air-gun 을 이용하여 증류수를 완전히 제거하였다. Sapphire substrate 위에 성장시킨 나노와이어는 Self-seed VLS 메커니즘(Vapor-Liquid-Solid mechanism) 을 이용하였다. Source 는 SnO_2 (Purity 99.9%) 파우더를 사용하였으며 Thermal-CVD 장비를 이용하였다. Fig.11 (b) 는 알루미나 보트(half-open시스템) 안에 Source SnO_2 1g 을 넣고 Furnace 의 Quartz tube 중앙 부분에 위치시켰다. 이때 Fig.11 (c) 는 Si_3N_4/Si(001) substrate 과 동일하게 알루미나 보트 위에 위치시켰으며 Substrate 의 앞면이 Source 와 서로 마주볼 수 있도록 뒤집어 (Upside-down) 위치시켰다. Fig.11 (d) 는 수소환원 분위기를 이용하여 성장한 나노와이어는 Sapphire substrate 표면 위에 하얀색 샘플 형태로 증착된다. 전체적인 성장순서는 Fig.9 와 비슷하나 반응온도는 600℃~900℃ 실험을 하였으며, 반응압력은 5 Torr 로 유지시켰다. Carrier gas 는 아르곤-수소(H_2,4%) 혼합가스를 사용하였으며, Flow-rate 는 MFC(Mass Flow Control) 장비를 이용하여 40 sccm 로 일정하게 유지시켰다. 성장시간은 2시간이며, 반응 후 실온까지 천천히 자연냉각 시켰다. Sapphire substrate 위에서 제조한 나노와이어 또한 Si_3N_4/Si(001) substrate 과 동일하게 Typical 한 방법과 3가지 차이점을 두었다. 나노와이어 샘플은 주사전자현미경(SEM) 과 에너지 분산형 X-선 분광분석법(EDX) 장비를 통해 샘플의 형상과 조성분석을 하였으며, 포항 가속기 5D 빔라인에서 X-선 회절법(XRD)과 TEM(Transmission Electron Microscopy) 이용하여 결정구조와 원자구조를 관찰하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

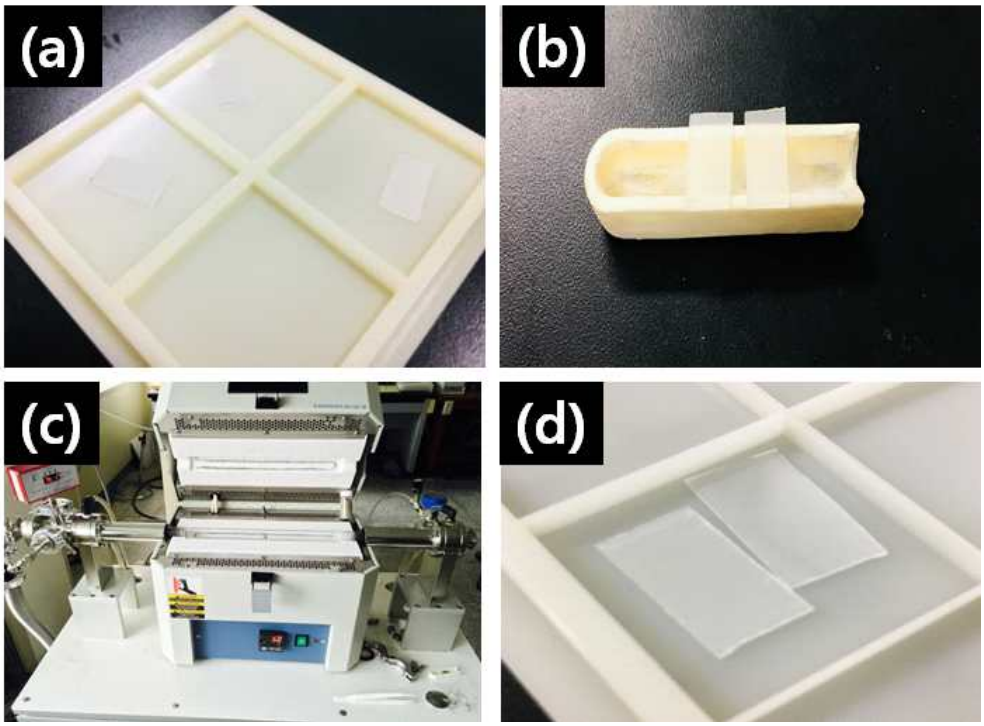

Fig.11 Self seed VLS process system used in this study

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4장. 실험 결과 및 고찰

제4.1절 Au-seed VLS Mechanism

제4.1.1절 500℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.1.1.1절 SEM 분석

SnO_2 는 온도 구간에 따라 다양한 Morphology 를 보여준다. Fig.12 는 500℃ 온도조건에서 나타난 SEM(Scanning electron microscopy) 데이터다. 500℃ 에서는 나노와이어 형태가 아닌 크리스탈(Crystal) 형태로 성장하였다. 크리스탈의 지름은 20 ㎚ ~ 170 ㎚ 정도다. Fig.12 (a), (b), (c) 는 하나의 Substrate 에서 다양한 영역 부분을 찍은 이미지다. 나노크리스탈은 $Au/Si_3N_4/Si(001)$ Substrate 위에 전체적으로 증착되었다. (c) 의 나노크리스탈 이미지와 함께 삽입된 이미지는 나노크리스탈을 확대한 SEM 이미지다. 확대한 이미지에서 나노크리스탈 주위로 외막이 관찰되었다. Thermal-evaporation 장비를 이용하여 Substrate 위에 증착한 Au 박막은 500℃ 조건에서 어닐링(Annealing) 으로 인해 Melting 이 되며 Solid 에서 Liquid 로 Phase transition 을 한다. Liquid phase Au 는 Surface energy 를 낮추기 위해 Substrate 위에서 Droplet island 형태로 뭉치게 된다. Liquid phase Au 에 Vapor source 가 침투가 일어나면 VLS 메커니즘으로 나노와이어가 성장하는 것이 일반적이지만, 500℃ 조건에서는 이러한 VLS 메커니즘을 통해 나노와이어가 성장하는 조건이 충족되지 않았다. SnO_2 가 나노와이어로 성장을 하지 않고 나노크리스탈 형태로 존재하는 이유는 사용된 수소 환원과 관련이 있다. 본 실험에서 사용되는 아르곤-수소 혼합가스 중 수소는 환원 반응을 통해 SnO_2 의 Bonding 을 깨뜨리고 Vaporization 을 만드는데 목적이 있다. 하지만 500℃ 조건에서는 수소가 SnO_2 를 충분히 환원 시키는데 온도적인 요인이 충족이 되지 않는 것으로 보인다. 박막 상태로 존재하던 Au 가 500℃ 조건에서 Island 형태로 존재하였지만 VLS 메커니즘이 충분히 일어날 수 있는 조건으로는 보이지 않는다. 실험 전 측정한 SnO_2 파우더의 양과 실험 후 측정한 SnO_2 파우더의 양을 비교해 보아도 파우더의 양이 크게 차이가 없다는 것을 알 수 있었다. 이는 표면에서만 약간의 반응이 일어난 것으로 보인다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

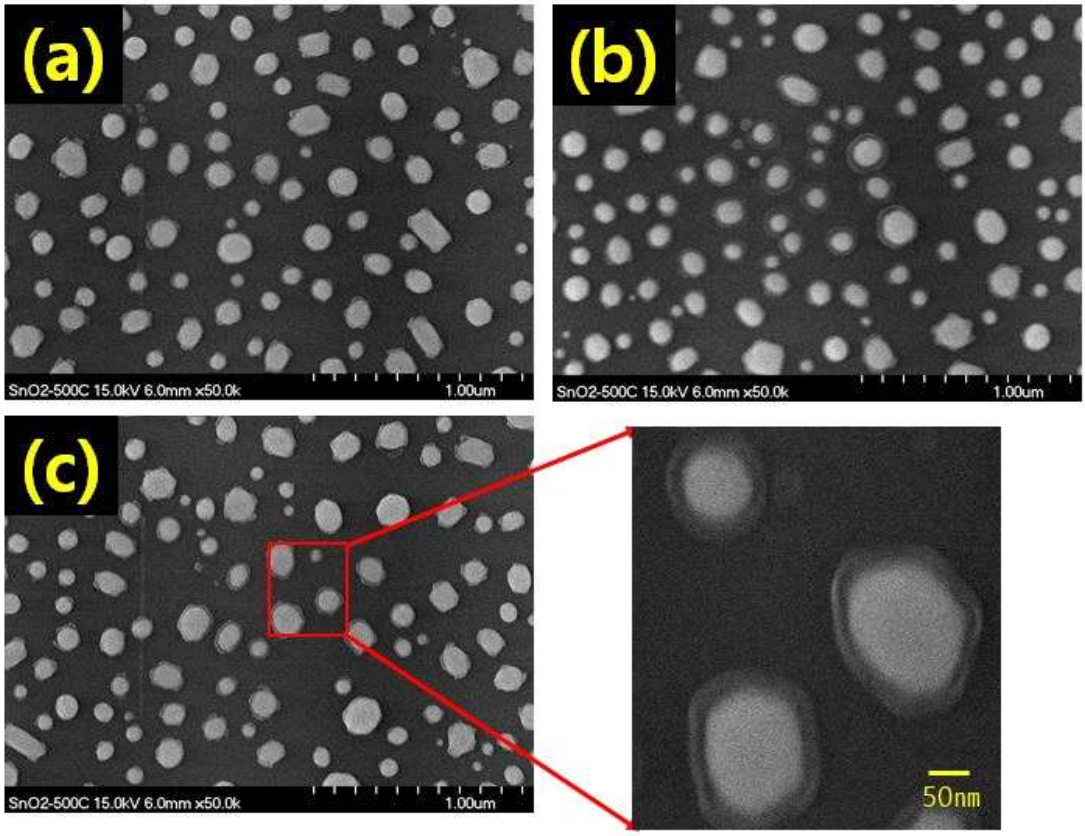

Fig.12 SEM images of the annealed Nano-cyrstal sample at 500℃

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.1.1절 500℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.1.1.2절 EDX 분석 및 XRD 분석

EDX(Energy dispersive x-ray spectroscopy) 란 특성 X-선 스펙트럼을 얻어 분석함으로써 샘플의 구성성분을 알아낼 수 있는 분석 장치다. Fig.13 는 500℃ 나노크리스탈을 측정한 EDX spectrum 데이터와 XRD indexing 데이터다. Fig.13 (a) 는 나노크리스탈의 Center 부분을 (b) 는 Edge 부분을 나눠 측정하였다. SEM 데이터에서 관찰되었던 Island 와 외막(Edge)을 측정한 것이다. Center 부분의 조성은 Au 와 Sn 그리고 O 가 측정되었고 Edge 부분 또한 조성이 Au 와 Sn 그리고 O 가 측정되었다. 이는 Si_3N_4/Si(001) Substrate 위에 증착된 Au 가 500℃ 에서 어닐링(Annealing) 이 된 후 그 위에 소량으로 Vaporization 이 된 Sn 과 O 가 Au 를 덮는 모습으로 존재하는 것으로 관찰된다. 파우더의 표면에서 반응한 Source 가 측정된 것이다. 500℃ 조건에서는 수소가 충분히 SnO_2 와 환원반응을 하지 못한다. 때문에 Au 는 Annealing 으로 인해 Island 상태로 존재하지만 충분한 양의 Vapor source 가 존재하지 않아 VLS Mechanism 을 이용한 나노와이어로 성장하지 못하고 Au 와 Eutectic alloying 나노크리스탈 형태로 존재를 하는 것이다. Fig.13 (c) 는 500℃ 의 나노크리스탈 XRD 데이터다. XRD 데이터에서 Au 와 AuSn 과 함께 SnO_2 피크가 측정되었다. Au 는 Metal-seed 로 사용한 조성이 측정이 된 것이며 AuSn 는 Au 와 Sn 이 Eutectic alloying 로 존재하는 결정구조가 측정된 것이다. 각각 JCPDS (65-2870) 과 JCPDS (65-3435) 와 일치하였다. 뿐만 아니라 XRD 데이터를 통해 Center 와 Edge 부분에 존재하는 Sn, O 조성이 SnO_2 결정구조를 갖는 것을 알 수 있었으며 SnO_2 는 Tetragonal-Rutile 구조임을 JCPDS(41-1445) 카드를 통해 알 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

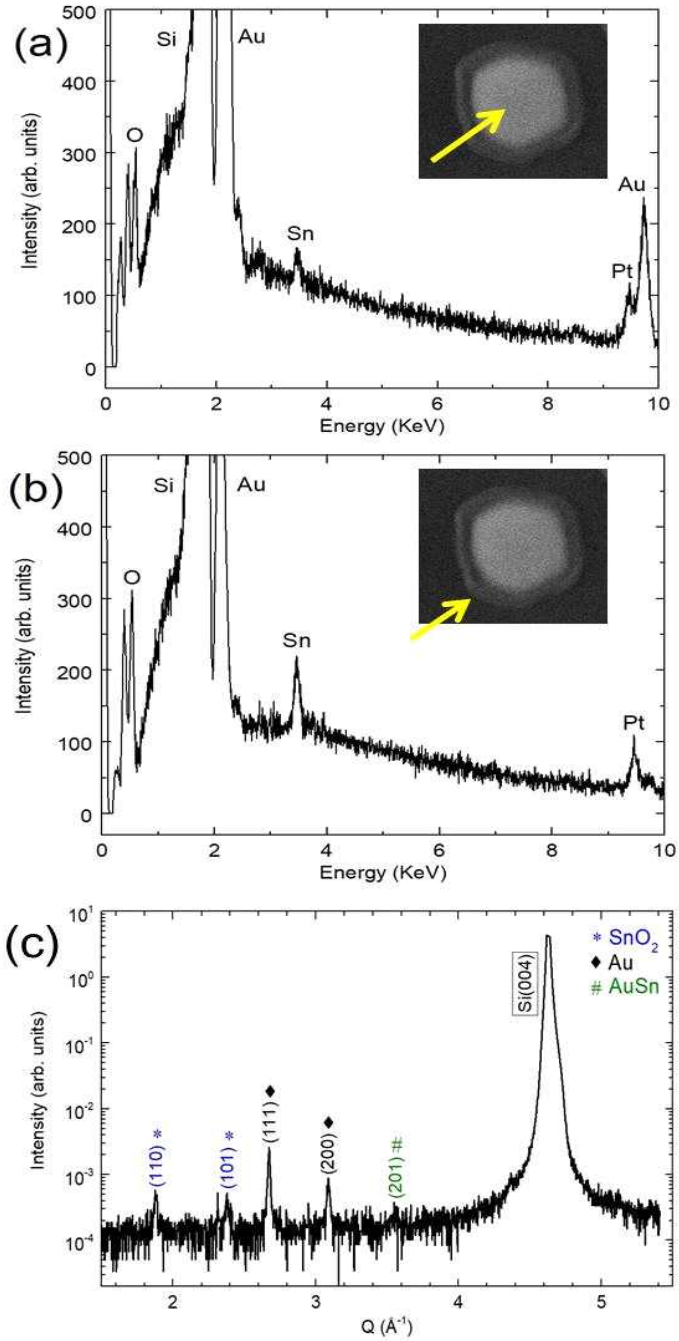

Fig.13 EDX spectrum obtained for SnO_2 Nano-crystal synthesized at 500℃
(a) Center (b) Edge (c) XRD indexing data

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.1.2절 550℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.1.2.1절 SEM 분석 및 EDX 분석

SnO_2 는 온도 구간에 따라 다양한 Morphology 를 보여준다. Fig.14 는 550℃ 온도에서 성장한 SnO_2 나노와이어의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 이미지 데이터다. 500℃ 조건에서 나노크리스탈 형태로 보였던 샘플의 형태가 550℃ 조건에서는 Vertical (out-of-plane) 한 나노와이어로 성장하였다. 나노와이어의 길이는 40 ~ 270 ㎚, 지름은 20 ~ 80 ㎚ 정도다. Fig.14 (a) 는 550℃ 조건에서 성장한 나노와이어의 성장 초기 모습을 보여 주고 있다. 때문에 SnO_2 나노와이어는 550℃ 조건에서부터 성장하는 것을 알 수 있다. 이는 SnO_2 가 수소와 환원반응을 통해 Bonding 결합을 끊고 충분한 Vaporization 이 되었다는 것을 의미한다. Fig.13 (b) 는 $Au/Si_3N_4/Si(001)$ Substrate 의 표면을 나타낸 것이다. (b) 에서 보이는 표면의 나노크리스탈은 500℃ 에서 볼 수 있었던 Morphology 와 흡사하다. 550℃ 에서는 나노크리스탈과 나노와이어가 함께 공존하는 것을 관찰 할 수 있다. 수소 환원분위기에서 반응을 한 Vapor source 는 초기에는 (b) 와 같이 있었을 것이다. 하지만 지속적으로 Vapor source 가 공급된다면 (b) 는 (a) 처럼 나노와이어의 초기 성장 모습을 보여줄 것이다. 반면에 Vapor source 가 충분히 공급되지 않는다면 나노크리스탈은 Substrate 표면에 그대로 존재할 것이며 이미 성장하고 있는 나노와이어 안으로 침투가 일어나 나노와이어의 성장이 촉진될 것이다. 550℃ 에서 나노와이어가 성장했다는 것은 Glass substrate 위에서 나노와이어를 성장시킬 수 있다는 중요한 의미가 있다. Glass 는 550℃ 부근에서 Melting point 를 갖는다. 때문에 비교적 높은 온도에서 제조되는 나노와이어는 Glass substrate 위에 성장시키는 것이 어렵다. 하지만 본 논문에서는 550℃ 에서 나노와이어가 성장하였다. 이는 현재 반도체 분야에서 사용되고 있는 Si Substrate 보다 저렴하고 가시영역에서 투명한 Glass substrate 위에 나노와이어를 성장시킬 수 있음을 의미한다.

현재 550℃ 에서 성장한 SnO_2 나노와이어는 VLS 메커니즘을 통해 초기성장의 모습만 보여주었지만 좀 더 연구가 진행된다면 Glass substrate 위에서 나노와이어를 성장시켜 투명소자 분야에 응용가능성을 기대할 수 있을 것이다. Fig.15 는 550℃ 조건에서 성장한 나노와이어를 가지고 측정한 EDX spectrum 데이터다. 각각 Tip 부분과 Stem 부

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

분을 나눠서 측정하였다. Tip 부분에서는 Au, Sn, O 가 측정되었으며 Stem 부분에서는 Sn, O 가 측정되었다. 이는 나노와이어가 Tip 에 존재하는 Au-seed 를 통해 Sn 과 O 의 Vapor source 들이 침투가 일어난 것이며 VLS Mechanism 을 이용하여 나노와이어가 성장했다는 것을 의미한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

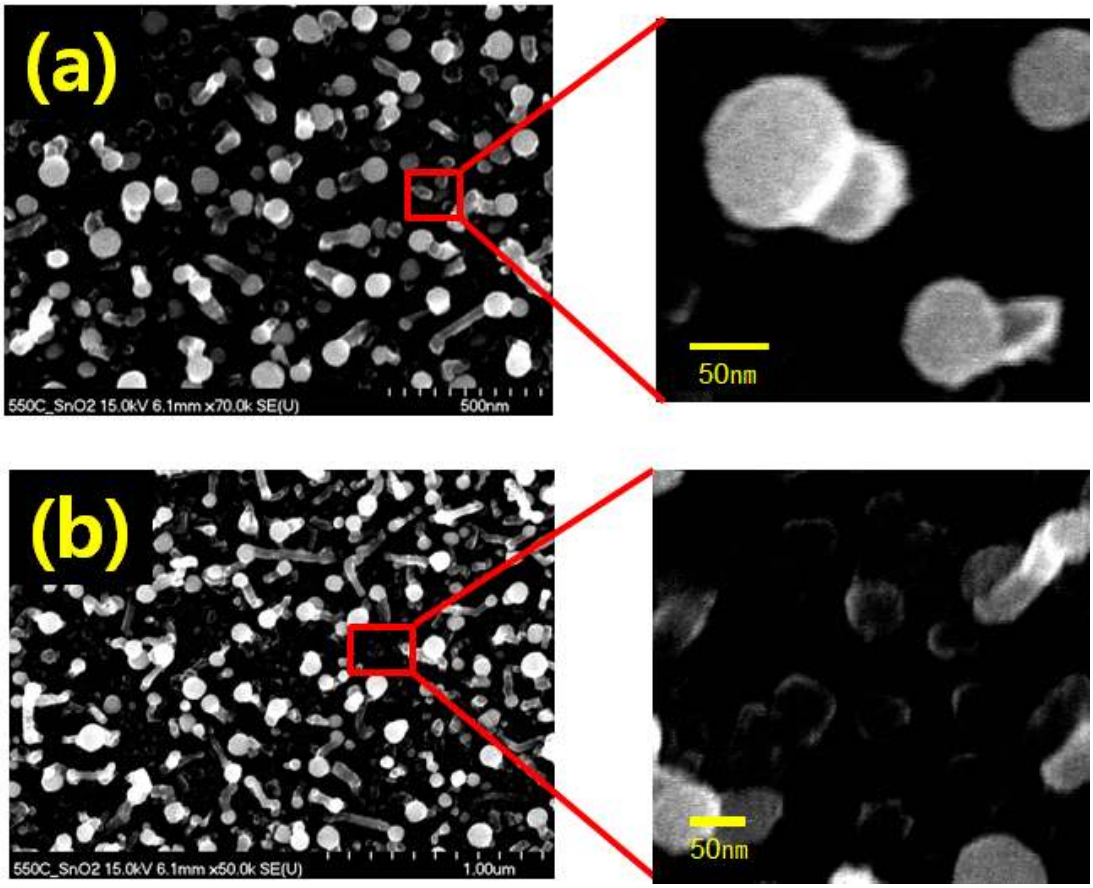

Fig.14 SEM image of the SnO_2 Nanowires synthesized at 550℃
(a) Initial growth nanowires image (b) Nano-crystal image on substrate

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

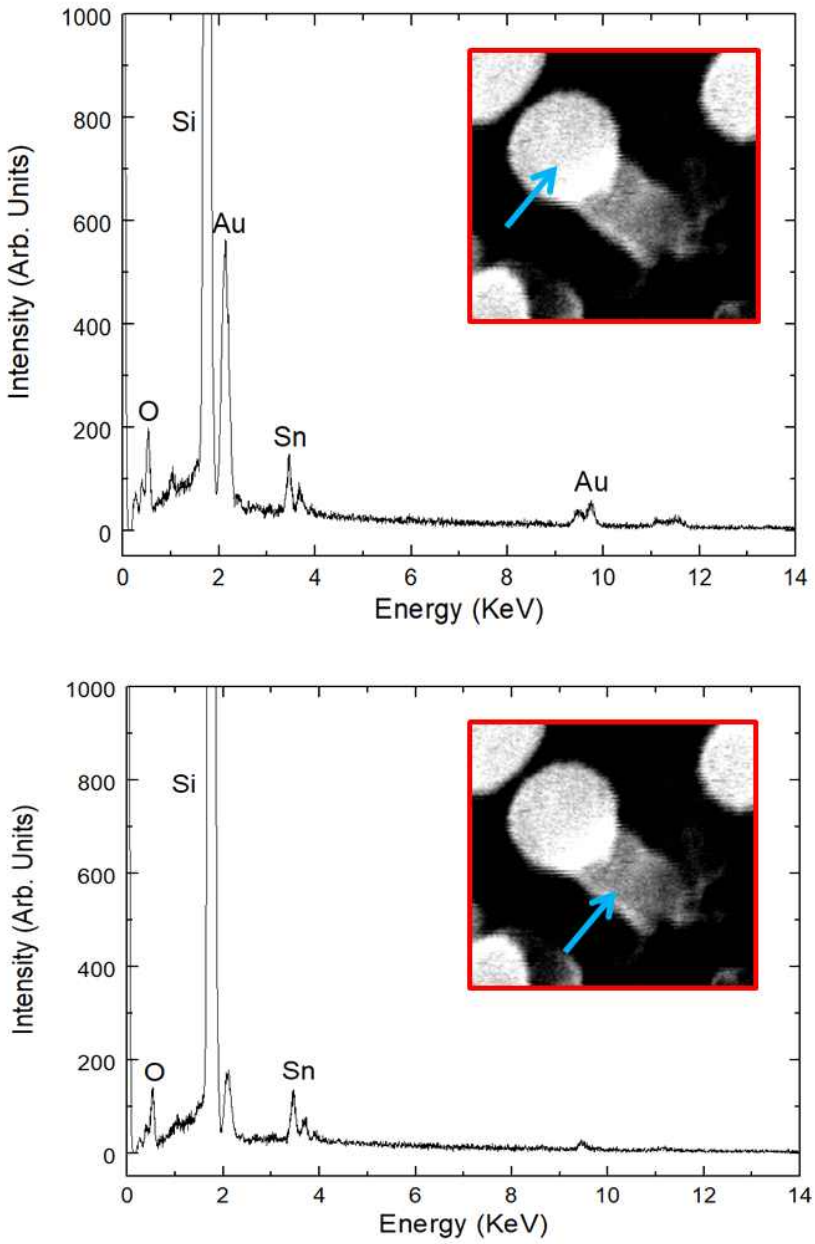

Fig.15 EDX spectrum obtained for initial SnO_2 NWs synthesized by Metal-seed VLS Mechanism at 550℃ (a) Tip (b) Stem

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.1.2절 550℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.1.2.2절 XRD 분석

XRD(X-ray diffraction) 는 X-선을 샘플에 조사하여 굴절되는 각의 측정을 통해 샘플의 결정구조를 판단하는 장비다. 본 실험에서는 XRD 분석 장비를 이용하여 550℃ 에서 성장한 나노와이어의 결정구조를 측정하였다. Fig.16 은 550℃ 에서 성장한 샘플의 결정구조를 측정한 XRD 데이터 값이다. X 축은 $Q_Z=2\pi/d$(d:결정면간거리) 로써 역격자를 이용하였다. Y 축은 Intensity 를 의미한다. XRD 측정을 통해 550℃ 에서 성장한 샘플은 SnO_2, Au, AuSn 로 구성되어 있는 것을 확인 할 수 있다. Fig.14 에서 관찰된 SEM 이미지 데이터의 나노와이어는 피크 $Q(Å^{-1})=1.87$ 과 $Q(Å^{-1})=2.37$ 에서 각각 SnO_2 (110)면과 (101)면의 결정구조를 갖는다는 것을 알 수 있었다. SnO_2 피크는 JCPDS (41-1445) 와 일치하였다. SnO_2 는 a=b=4.7382, c=3.1871 을 가지며 Tetragonal Rutile 구조임을 확인하였다. XRD 측정을 통해 550℃ 샘플에서의 결정구조의 대부분은 SnO_2 와 Au 구조를 갖았다. Au 는 Si_3N_4/Si(001) substrate 위에 Metal-seed 가 측정된 것이며 JCPDS (65-2870) 와 일치하였다. $Q(Å^{-1})=3.5$ 는 AuSn 를 의미한다. Vapor source 가 Au-seed 와 Alloying 로 존재하는 것이 측정된 것이다. AuSn 는 JCPDS (65-3435) 와 일치하였다. 수소 환원분위기에서 550℃ 조건은 수소의 충분한 환원반응을 통해 SnO_2 가 Vaporization 이 되며 VLS 메커니즘을 통해 나노와이어가 성장했음을 보여준다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

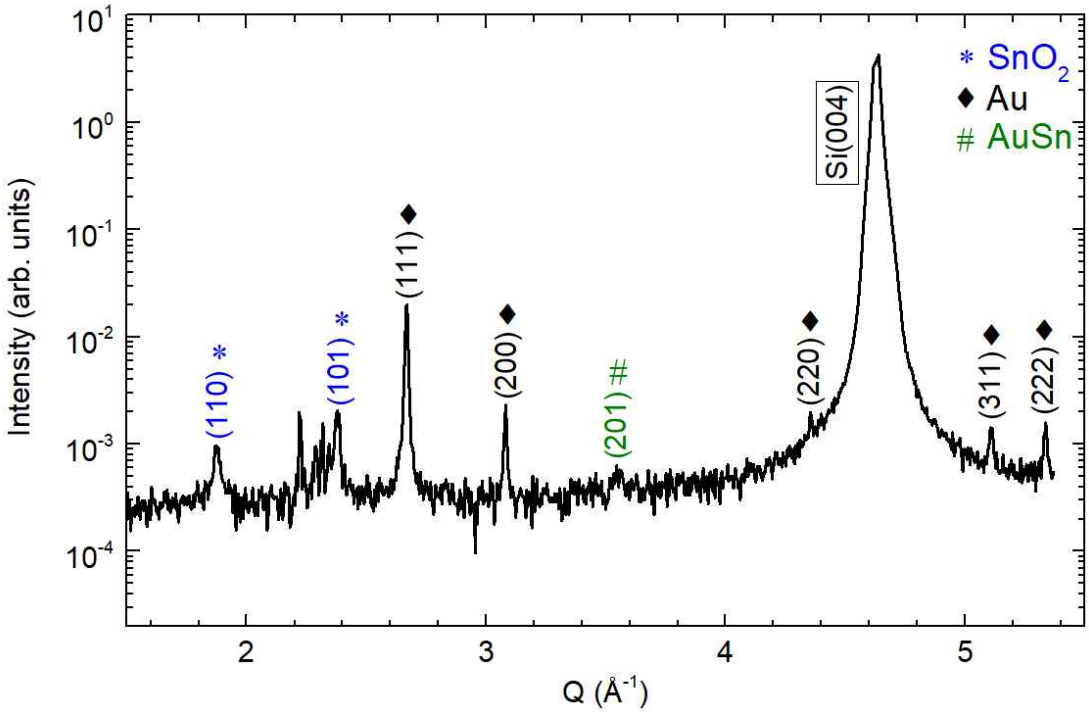

Fig.16 XRD pattern of the SnO_2 sample as in Fig.14(a)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.1.3절 600~800℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.1.3.1절 SEM 분석

본 논문은 VLS 메커니즘을 이용하여 나노와이어를 제조하였다. VLS 메커니즘 방법이 현재 나노와이어 합성법에서 선호되는 이유는 몇 가지가 있다. 첫째, VLS 방법은 Substrate 위에 대규모의 나노와이어 제조가 가능하다. 둘째 나노와이어의 두께는 Seed의 두께로 정해지며, 길이는 반응이 일어나는 시간으로 쉽게 조절이 가능하다. 셋째 나노와이어의 형성 원리가 Phase diagram 의 Eutectic point 에 기반하고 있으므로 이미 연구된 Phase diagram 을 이용하여 새로운 물질의 나노와이어를 제조해 낼 수 있다. Fig.17 는 600℃~800℃ 에서 성장한 나노와이어를 나타낸 SEM 이미지 데이터다. 600℃~800℃ 에서 나노와이어는 Vertical (out-of-plane) 및 Bundle 형태로 성장을 하였다. 600℃ 부터 800℃ 까지 구간을 묶어서 설명하는 이유는 600℃ 부터 800℃ 까지 데이터가 흡사한 결정구조, 조성 등 큰 차이를 보이지 않기 때문이다. Fig.14 SEM 이미지 데이터에서 볼 수 있었던 550℃ 나노와이어는 VLS 메커니즘을 이용해 성장한 초기모습을 보여주었지만 600℃ 에서부터 성장한 나노와이어는 확연히 큰 성장 차이를 보여주고 있다. 이는 600℃ 수소 환원 분위기에서 SnO_2 가 활발히 Bonding 결합을 깨고 Vaporization 이 됨을 의미한다. 더 나아가 이로 인해 VLS 메커니즘이 활발히 일어나 나노와이어가 성장한다는 것을 확인할 수 있다. Fig.17 (a) 는 600℃ 에서 성장한 나노와이어를 보여주는 SEM 데이터다. (b) 는 700℃ (c) 는 800℃ 에서 성장한 나노와이어 SEM 이미지며 (d) 는 Cross-section 이미지다. 나노와이어의 지름은 30~180 ㎚ 이며, 길이는 35 ㎛ 까지 성장한 나노와이어도 관찰되었다. Fig.17 (a) 와 (b) 나노와이어에서 Twin boundary 나노와이어가 관찰이 되는데 이는 나노와이어가 초기 성장 시 Tip 부분에 Defect 가 발생하여 Stem 부분에서 Twin boundary 로 관찰되는 것이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

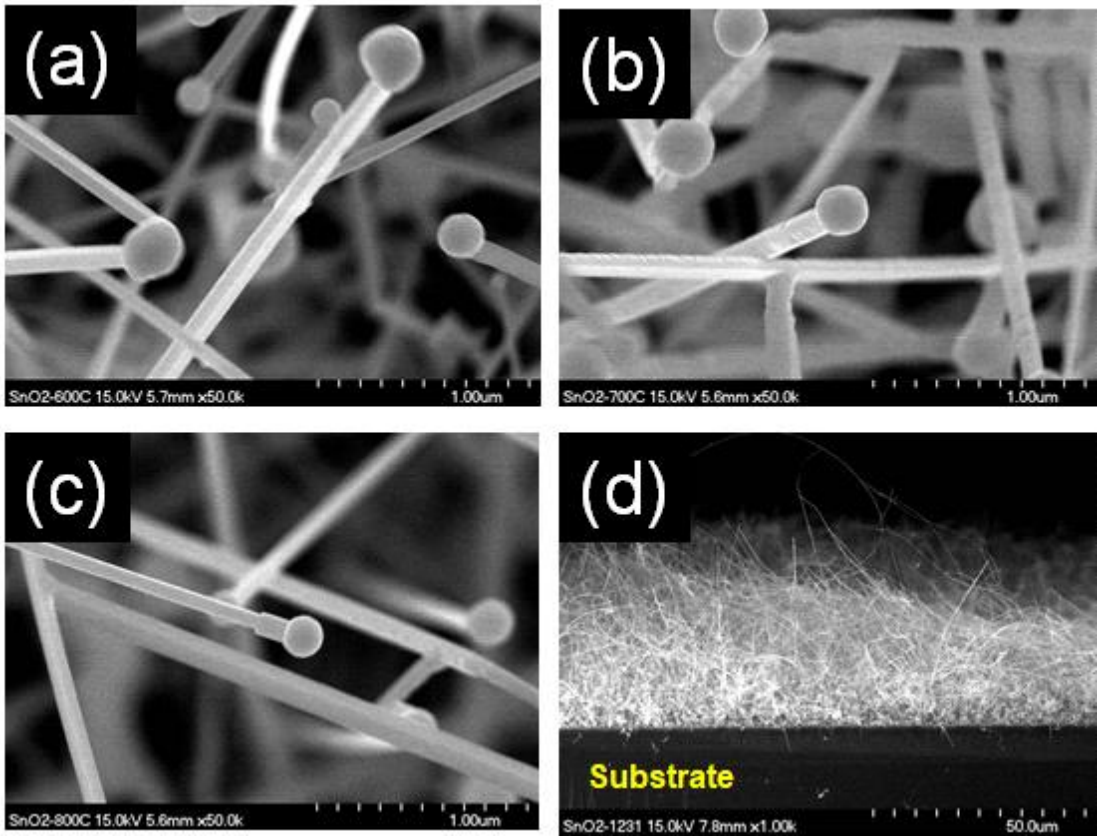

Fig.17 SEM image of the SnO and SnO_2 Nanowires synthesized at 600℃~800℃
(a) 600℃ (b) 700℃ (c) 800℃ (d) Cross-section

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.1.3절 600~800℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.1.3.2절 EDX 분석

VLS 메커니즘을 통해 성장한 나노와이어는 Tip 부분과 Stem 부분에 조성의 차이를 보여준다. Fig.18 은 600℃~800℃ 조건에서 Bundle 및 Wool 형태로 성장한 나노와이어 중 단일 나노와이어를 가지고 측정한 EDX mapping 데이터다. Fig.18 의 EDX mapping 데이터를 통해 각각의 조성을 관찰할 수 있다. Fig.18 STEM 는 단일 나노와이어를 TEM 장비를 이용하여 측정한 EDX 데이터다. Metal-seed 로 사용된 Au 는 나노와이어의 Tip 부분에만 존재한다. 수소 환원 분위기에서 SnO_2 가 환원이 되면 Vaporization 가 된다. Source 가 Vapor phase 에서 Supersaturation 이 되면 열역학적으로 안정한 상태가 되기 위해 Vapor 에서 Liquid 상태로 Phase transition 을 하려 한다. 이때 스스로 Liquid 가 되어야 하지만 Substrate 위에 존재하는 Liquid phase Au 로 인해 스스로 Liquid 가 되는 것이 아닌 Au 내부로 침투가 일어난다. Au 와 Liquid source 가 Alloying 가 되고 지속적으로 공급되는 Vapor source 에 의해 Liquid 안에서도 Supersaturation 이 되면 Solid 로 Crystallization 이 된다. Au-seed 는 Vapor phase 상태의 Source 가 Supersaturation 에 의해 Liquid phase 가 되는데 촉매역할을 한다. Fig.18 의 Sn 과 O 물질은 Tip 부분과 Stem 부분에서 모두 관찰이 된다. 이는 Au-seed 통해 Vapor source 가 VLS 메커니즘으로 성장했다는 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라 Sn 의 EDX mapping 은 Tip 의 Center 보다 Skin 에서 Density 가 높다. 이를 Au mapping data 와 오버랩(Overlap) 한 이미지를 Fig.18 에 함께 나타내었다. Mapping 결과 Tip skin 부분에는 Sn 과 Au 가 Core/Shell 상태로 존재하는 것을 TEM mapping 데이터를 통해 알 수 있었다. Fig.19 는 600℃~800℃ 조건에서 성장한 나노와이어의 Tip 부분과 Stem 부분을 나눠서 측정한 EDX spectrum 데이터다. Fig.19 (a) 는 Tip 부분을 (b) 는 Stem 부분을 측정하여 나타낸 EDX 데이터다. Fig.19 (a) 는 Fig.15 데이터와 동일하게 Tip 부분에는 Au, Sn, O 모두 관찰된다. 하지만 (b) 의 Stem 부분에서는 Sn 과 O 만 관찰되고 Au 는 관찰되지 않는 것을 확인 할 수 있었다. (a) 와 (b) 를 통해 나노와이어가 Tip 에 존재하는 Au-seed 에 의해 VLS 메커니즘으로 성장했음을 확인할 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

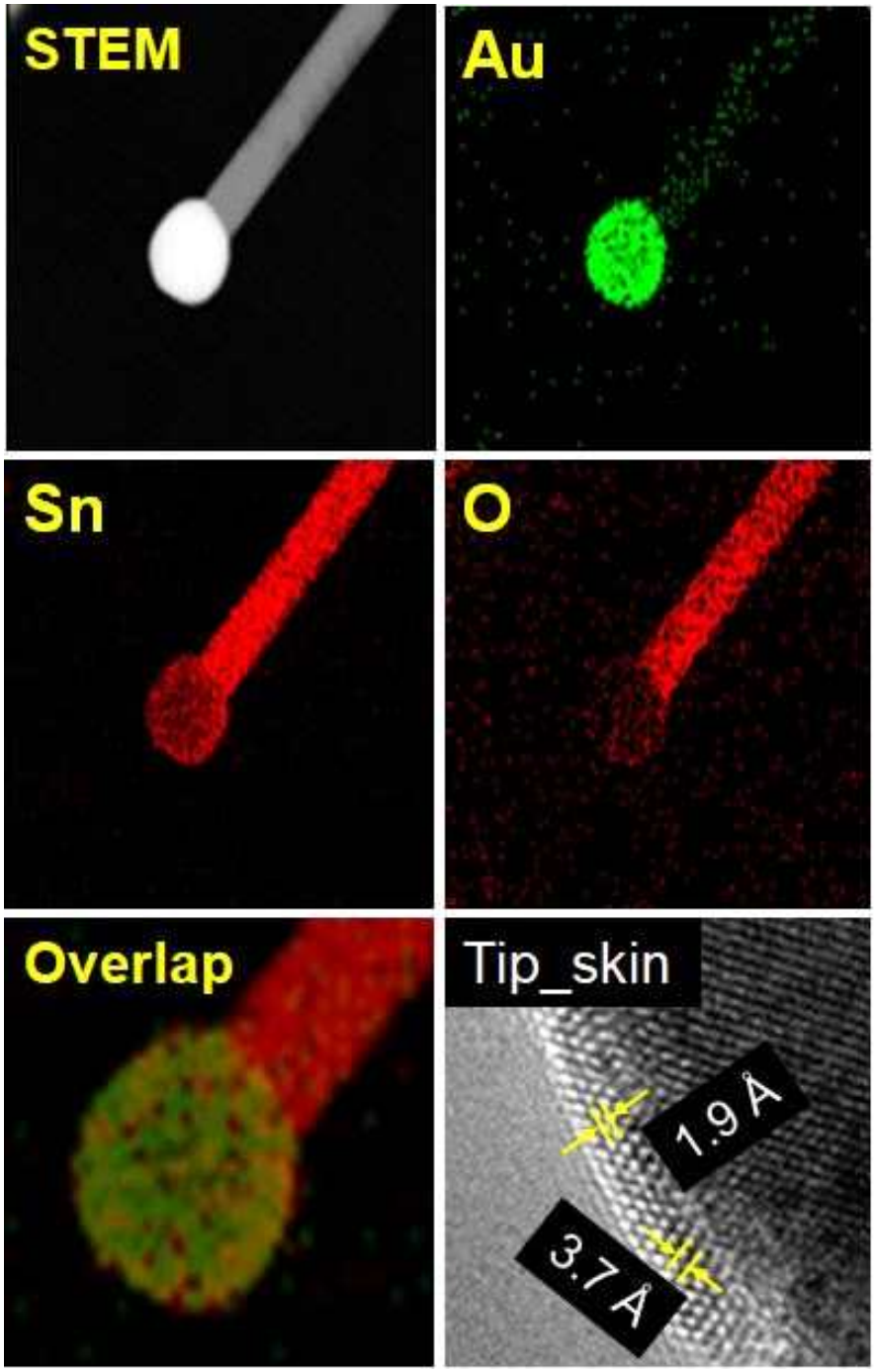

Fig.18 EDX mapping data of the individual Nanowire at 600~800℃

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

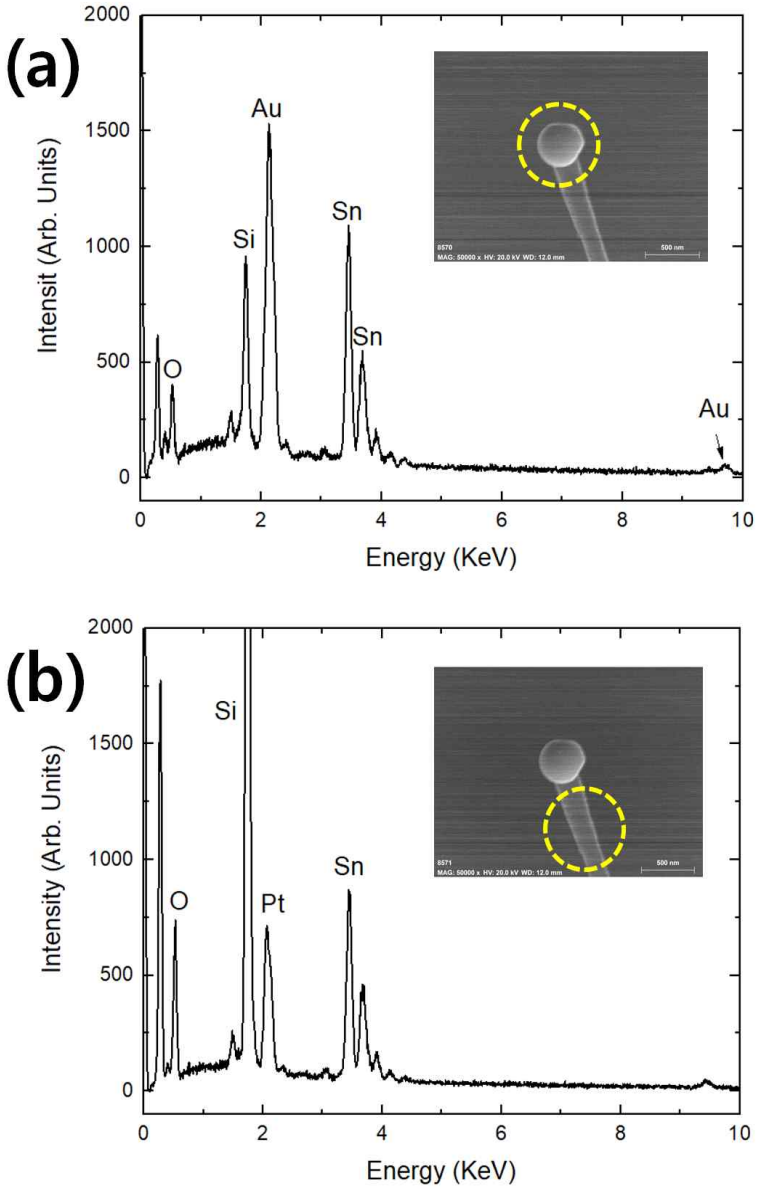

Fig.19 EDX spectrum data of individual SnO_2 Nanowire synthesized by Metal-seed VLS Mechanism at 600~800℃ (a) Tip (b) Stem

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.1.3절 600~800℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.1.3.3절 XRD 분석

600℃~800℃ 조건에서 SnO_2 물질은 Bundle 및 Wool 형태의 나노와이어로 성장하였다. Fig.20 은 600℃~800℃ 조건에서 성장한 나노와이어의 indexing XRD 데이터다. X 축은 $Q_Z=2\pi/d$(d:결정면간거리) 로써 역격자를 이용하였다. Y 축은 Intensity 를 의미한다. 600℃~800℃ 온도에서 나노와이어는 SnO_2 나노와이어뿐만 아니라 SnO 결정구조를 갖는 나노와이어도 함께 공존하며 성장하였다. Q($Å^{-1}$)=2.11 과 Q($Å^{-1}$)=4.19 는 SnO 결정구조 성장 피크를 의미한다. XRD 데이터를 통해 SnO (101), SnO (202) 가 존재하는 것을 관찰 할 수 있었으며 JCPDS (06-0395) 와 일치하는 것을 확인 할 수 있었다. SnO 나노와이어는 a=b=3.802 c=4.836 을 가지는 Tetragonal 구조이다. SnO 결정구조는 SnO_2 의 수소 환원과 관련이 있다. Hydrogen 에 의해 Oxygen 이 하나를 잃어버려 나타난 구조물이다. 또한, Hydrogen 에 의해 Oxygen 을 모두 뺏겨 Sn 상태의 물질로만 존재하는 데이터 값도 관찰할 수 있었다. Sn 은 JCPDS (65-0296) 를 통해 결정구조가 Tetragonal 구조임을 알 수 있었다. Metal-seed 의 Au 와 Sn 가 합금상태로 존재하는 피크 값도 함께 관찰이 되었다. SnO_2 나노와이어는 JCPDS (41-1445) 와 일치하였으며 a=b=4.737, c=3.186 을 가지는 Tetragonal rutile 구조임을 확인할 수 있었다. 성장한 나노와이어는 SnO_2 (110), (101), (211) 에서 높은 결정질 피크를 보여주었다. Q=2.9 에서의 peak 는 Substrate 의 (004)면이다. SnO_2 뿐만 아니라 함께 공존하는 SnO 는 다음 (4-1) 과 (4-2) 같은 반응으로 개략적으로 나타낼 수 있다.

$$SnO_2 + H_2 \leftrightarrow SnO_{2-x}\,(v) + x\,H_2O \qquad (4-1)$$

$$SnO_2 + H_2 \leftrightarrow SnO_x\,(v) + x\,H_2O$$

$$2SnO \leftrightarrow Sn\,(v) + SnO_2 \qquad (4-2)$$

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

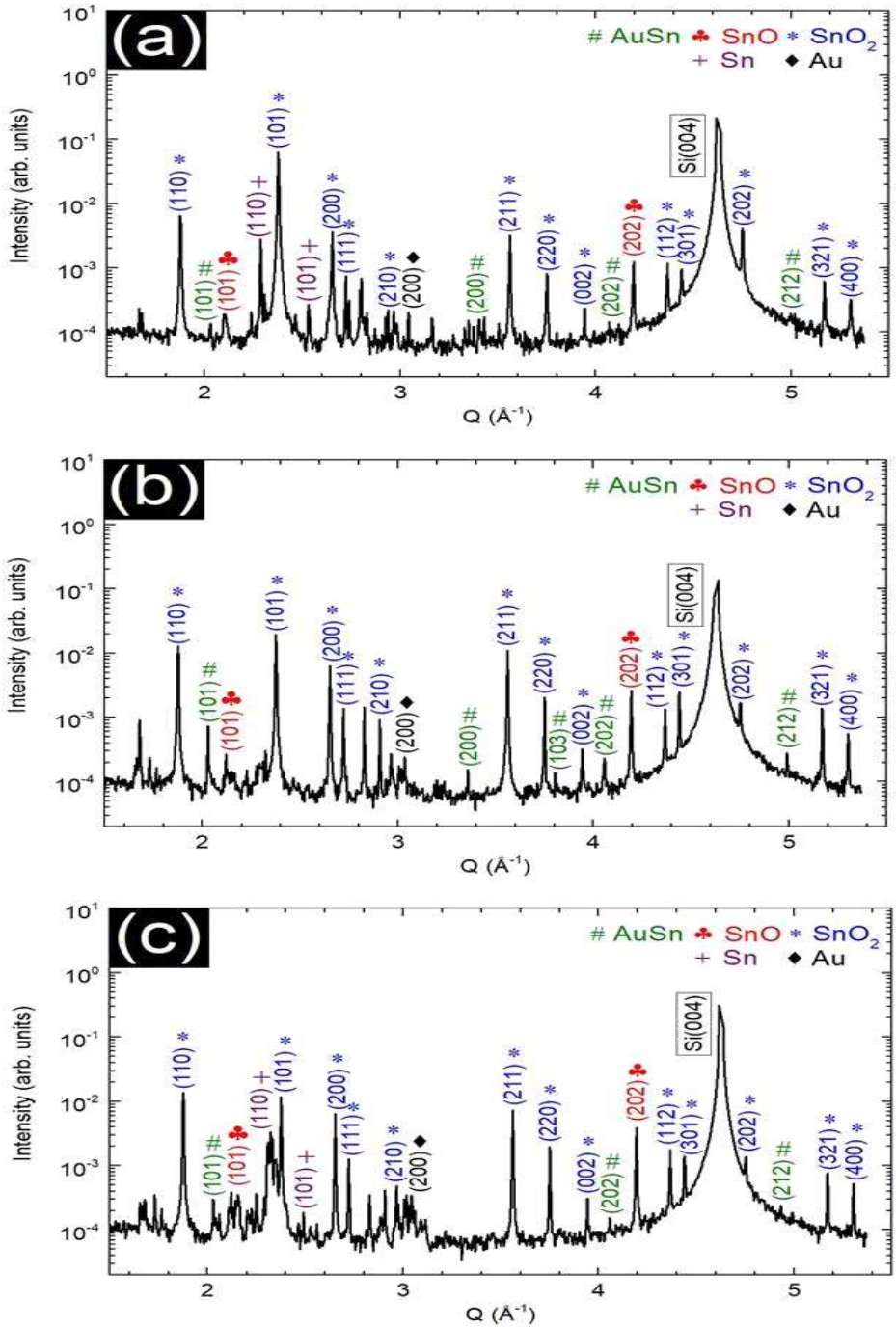

Fig.20 The XRD pattern of three kinds of SnO and SnO_2 nanowires
(a) 600℃, (b) 700℃, (c) 800℃

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.1.3절 600~800℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.1.3.4절 TEM 분석

투과전자현미경 TEM(Transmission Electron Microsopy) 은 관찰하고자 하는 샘플의 파장보다 파장이 훨씬 작은 가속전자를 발생시켜 전자렌즈를 거쳐 샘플에 투과시키면 결정면이나 결함 등에 따라 투과 할 수 있는 전자빔의 강도가 달라진다. 이때 투과된 전자빔의 강도 차에 따라 시편을 형광 스크린 상에 명암으로 얻는 것이다. XRD 장비를 통해서 샘플의 결정구조를 볼 수 있지만 샘플의 전체적인 구조만 알 수 있다. 하지만 TEM 을 이용하면 각각의 나노와이어가 갖는 원자구조를 알 수 가 있다. Fig.21 는 단일 나노와이어를 측정한 TEM 데이터다.

Fig.21 SnO 나노와이어는 TEM indexing 및 SAED pattern 을 통해 각각 (200)면 (202)면, (002)면을 갖는 Tetragonal structure 임을 확인 할 수 있었으며 JCPDS (06-0395) 와 일치하였다. SnO 나노와이어는 Twin boundary 를 갖고 있는데 이것은 성장 시 Au-seed 에서 어떠한 Defect 가 발생하여 Twin boundary 형태로 성장하는 것이다.

Fig.21 SnO_2 나노와이어는 TEM indexing 및 SAED pattern 을 통해 각각 (101)면과 (210)면을 갖는 Tetragonal rutile structure 임을 확인 할 수 있었으며 JCPDS (41-1445) 와 일치하였다. SnO_2 는 Fig.20 XRD 데이터에서 확인 할 수 있었던 높은 결정질 구조가 SAED pattern 에서도 회절과 회절 사이의 간격과 각도의 계산을 통해 정확히 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig.21 SnO 및 SnO_2 결정구조는 데이터를 통해 하나의 단일 나노와이어 구조 안에 두 개 이상의 구조가 함께 존재하는 헤테로 구조의 나노와이어가 아니라 각각 Au-seed 를 통해 초기 성장부터 다른 결정구조로 성장한 단일 나노와이어임을 TEM 데이터를 통해서 알 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

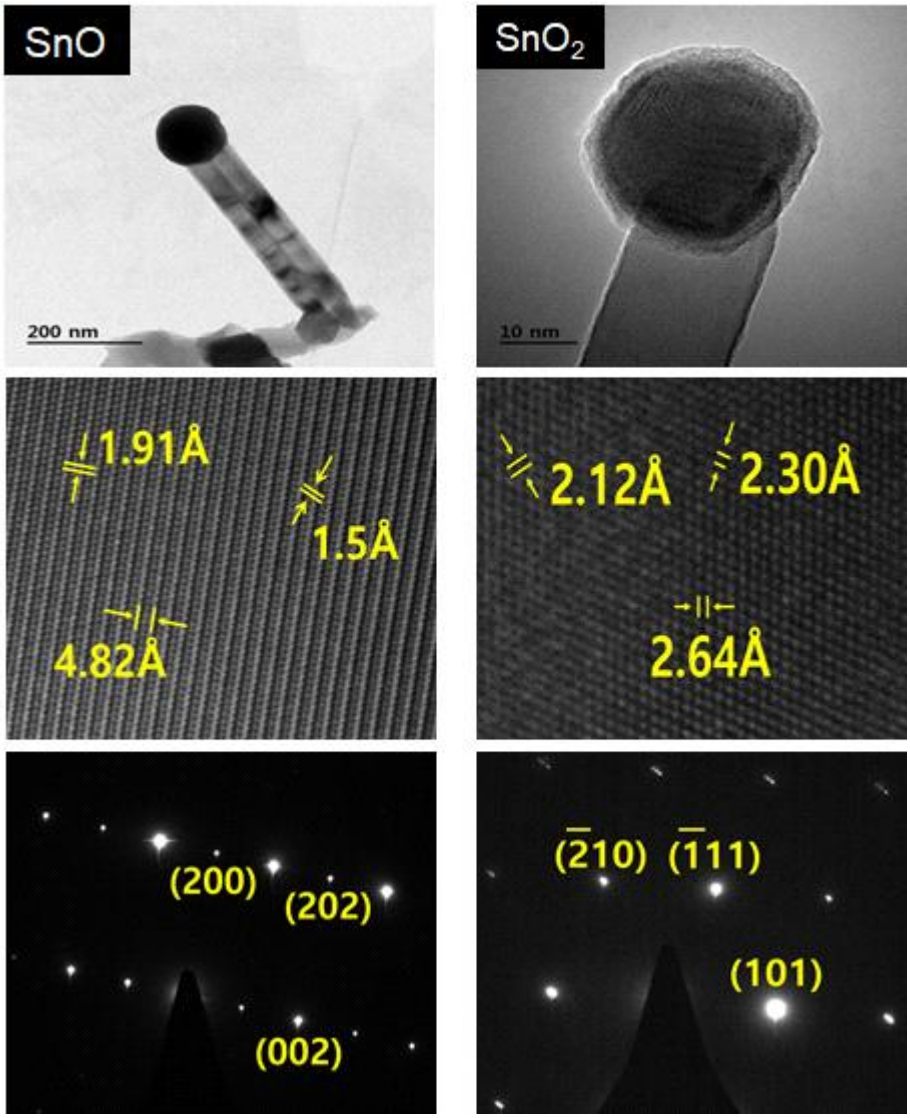

Fig.21 TEM image and SAED pattern of the synthesized SnO and SnO_2 NWs

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.1.4절 900℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.1.4.1절 SEM 분석

SnO_2 는 온도 구간에 따라 다양한 Morphology 를 보여준다. Fig.22 은 900℃ 조건에서 실험한 SnO_2 의 샘플 결과다. SnO_2 는 더 이상 나노와이어 형태로 성장하지 않았다. 900℃ 에서 성장한 마이크로 크기의 크리스탈(Crystal) 은 샘플 전체적으로 관찰이 되었다. Fig.22 (a) 와 (b) 는 마이크로 크리스탈 형태의 샘플을 Top-view 에서 찍은 이미지다. (c) 는 Cross-section 으로 찍은 데이터 이미지다. Substrate 의 표면에 증착되어 있는 크리스탈의 크기는 지름 320 ㎚ 에서 1.7 ㎛ 이르며 높이는 2.3 ㎛ 까지 이르는 마이크로미터 크기의 크리스탈이다. Fig.22 (a) 는 두 개의 마이크로미터 크기의 크리스탈이 각각 성장하다가 Necking 현상을 보여주는 데이터다. Necking 현상은 성장하는 크리스탈 형태들이 높은 표면에너지(Surface energy) 에서 서로간의 표면에너지를 낮추기 위한 움직임이다. Necking 현상이 계속 일어난다면 두 개의 크리스탈은 수십 마이크로미터의 이르는 크리스탈 형태로 성장을 할 것이다. Fig.22 (b) 는 마이크로미터의 크기의 크리스탈을 확대해 찍은 데이터다. Substrate 의 증착되어 있는 나노미터 크기의 크리스탈 또한 마이크로미터 크기의 크리스탈처럼 Necking 현상을 보여주려는 현상이 포착된다. (c) 는 $Au/Si_3N_4/Si(001)$ Substrate 위에 성장한 크리스탈의 Cross-section 이미지다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

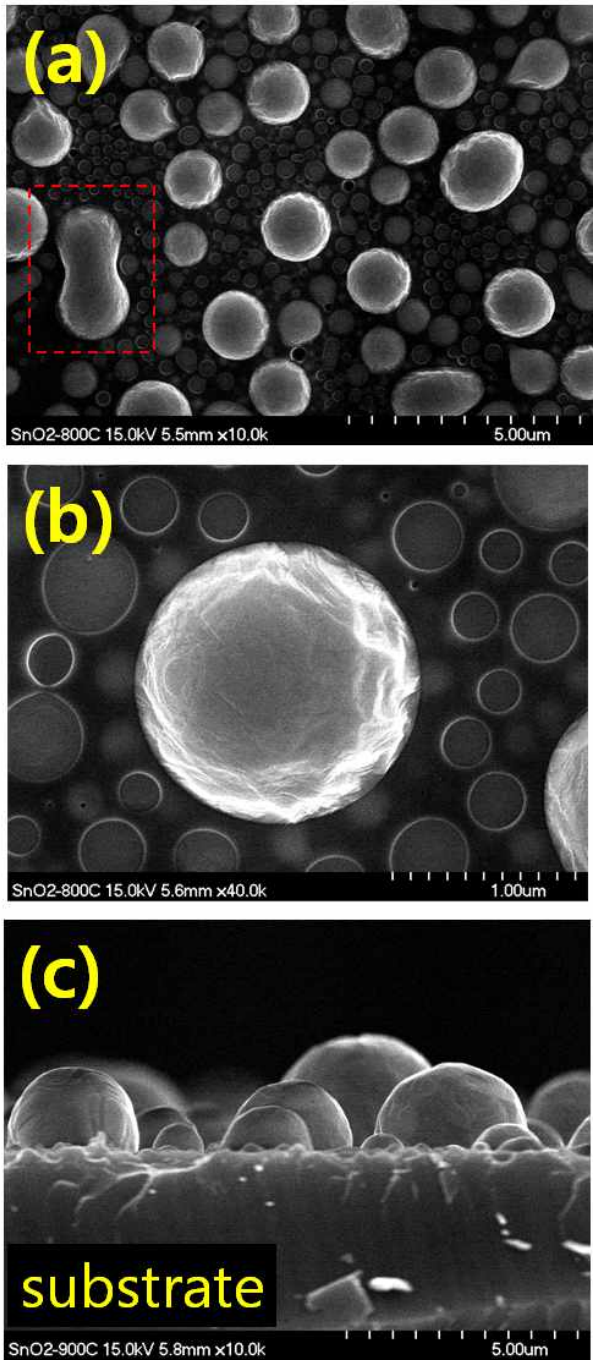

Fig.22 SEM image of the Sn and AuSn Micro-crystal synthesized at 900℃
(a) Top-View (b) high-magnification image (c) Cross-section

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.1.4절 900℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.1.4.2절 EDX 분석

900℃ 조건에서 SnO_2 는 크리스탈(Crystal) 형태로 성장하였다. Fig.23 는 900℃ EDX mapping 데이터다. 각각의 Mapping 을 통해 어떤 조성으로 이루어져있는지 알 수 있다. Fig.23 mapping 데이터를 보면 Au 와 Sn 이 관찰이 된다. 하지만 O 는 미미한 수준이다. (4-3) 을 통해 900℃ 에서 SnO_2 물질은 Hydrogen 에 의해 모든 산소는 환원되어 버리고 Sn 형태로만 남는 것을 확인 할 수 있었다.

$$SnO_2 + 2H_2 \leftrightarrow Sn + 2H_2O \qquad (4-3)$$

이는 수소 환원분위기에서 높은 온도에 의한 영향으로 보인다. Si_3N_4/Si(001) substrate 위에 증착되어 있던 Au-seed 는 높은 온도에서 수소에 의해 환원된 Sn vapor 만 공급되어 나노와이어가 아닌 크리스탈 형태로 급성장을 하는 것으로 보인다. Fig.22 에서 볼 수 있었던 SEM 이미지는 Au 와 Sn 으로 구성되어 있는 Alloying 구조임을 알 수 있다. Fig.24 은 EDX spectrum 데이터다. 데이터의 피크는 각각 Au 와 Sn 으로 구성되어 있다. Fig.22 에서 볼 수 있었던 마이크로미터의 크기의 크리스탈은 Sn 의 조성비율이 높은 것으로 보인다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

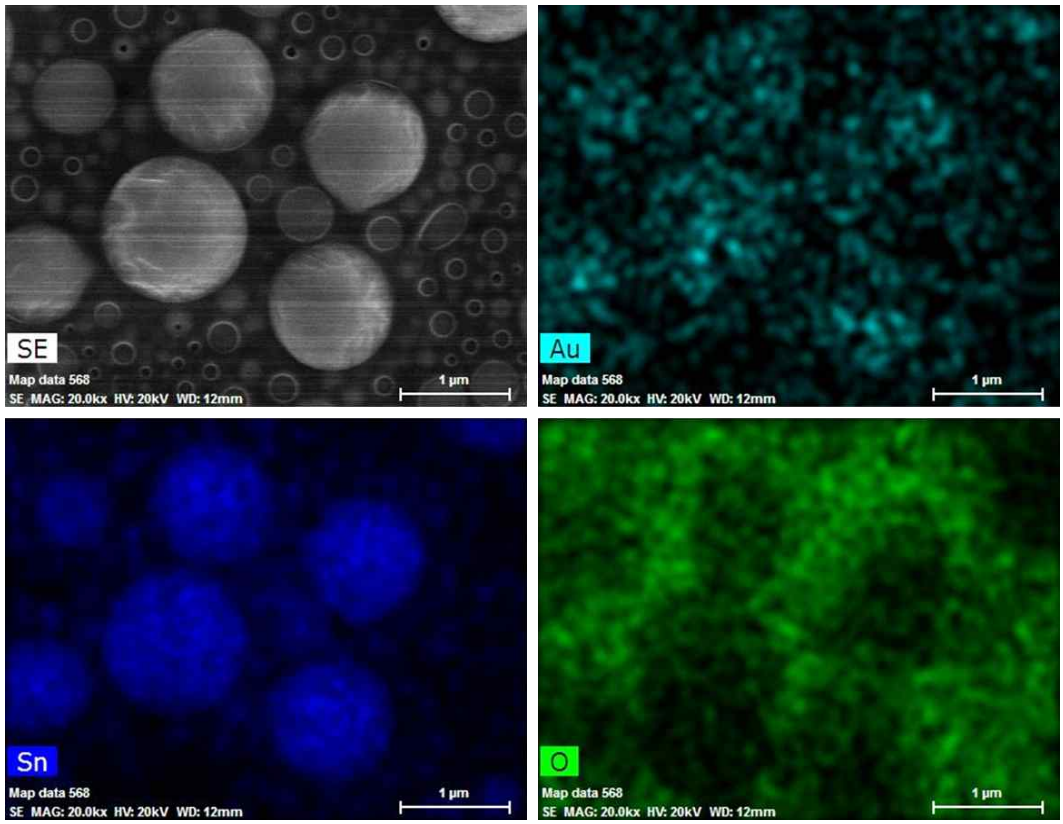

Fig.23 EDX mapping of the Sn and AuSn Micro-crystal synthesized at 900℃

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

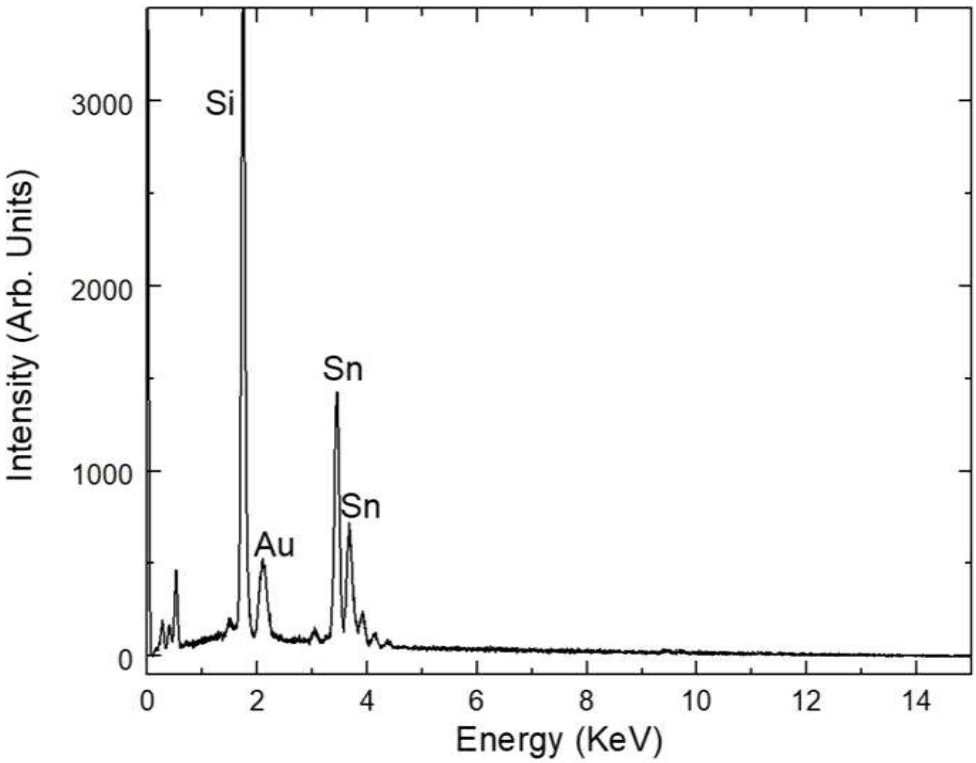

Fig.24. EDX spectrum of the Sn Micro-crystal synthesized at 900℃

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.1.4절 900℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.1.4.3절 XRD 분석

900℃ 조건에서 SnO_2 는 마이크로미터 크기의 크리스탈(Crystal) 로 성장을 하였다. 크리스탈 형태는 Sn 과 Au 물질로 구성되어 있다. Fig.25 는 900℃ 조건에서 X-Ray 를 측정한 XRD 데이터다. X 축은 $Q_Z=2\pi/d$(d:결정면간거리) 로써 역격자를 이용하였다. Y 축은 Intensity 를 의미한다. Fig.25 데이터를 통해 마이크로미터 크기의 Sn 은 Tetragonal 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있다. Sn 결정구조는 Tetragonal 와 Cubic 결정구조가 있지만 900℃ 실험에서 성장된 Sn 결정구조는 Tetragonal 구조이다. 이는 900℃ 높은 온도에서 Cubic 상태의 결정구조보다는 Tetragonal 형태의 결정구조가 열적 안정성을 가지고 있기 때문이다. Sn 의 결정구조는 JCPDS (65-0296) 와 일치하였으며 Sn 는 a=b=5.8332 c=3.182 를 갖는다. Sn 뿐만 아니라 900℃ 조건에서는 Au-seed 와 Sn 두 물질이 alloying 로 존재하는 합금과 Metal-seed 로만 존재하는 Au 등이 함께 Indexing 되었다. AuSn 결정구조는 JCPDS (65-3435) 와 일치 하였으며 Au 는 JCPDS (65-2870) 과 일치하였다. SnO_2 물질은 Hydrogen 에 의해 모든 산소는 환원되어 버리고 Sn 형태로만 남는 것을 확인 할 수 있었다. XRD 데이터를 통해 Fig.22 SEM 이미지는 Sn tetragonal 구조로 되어 있음을 확인할 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

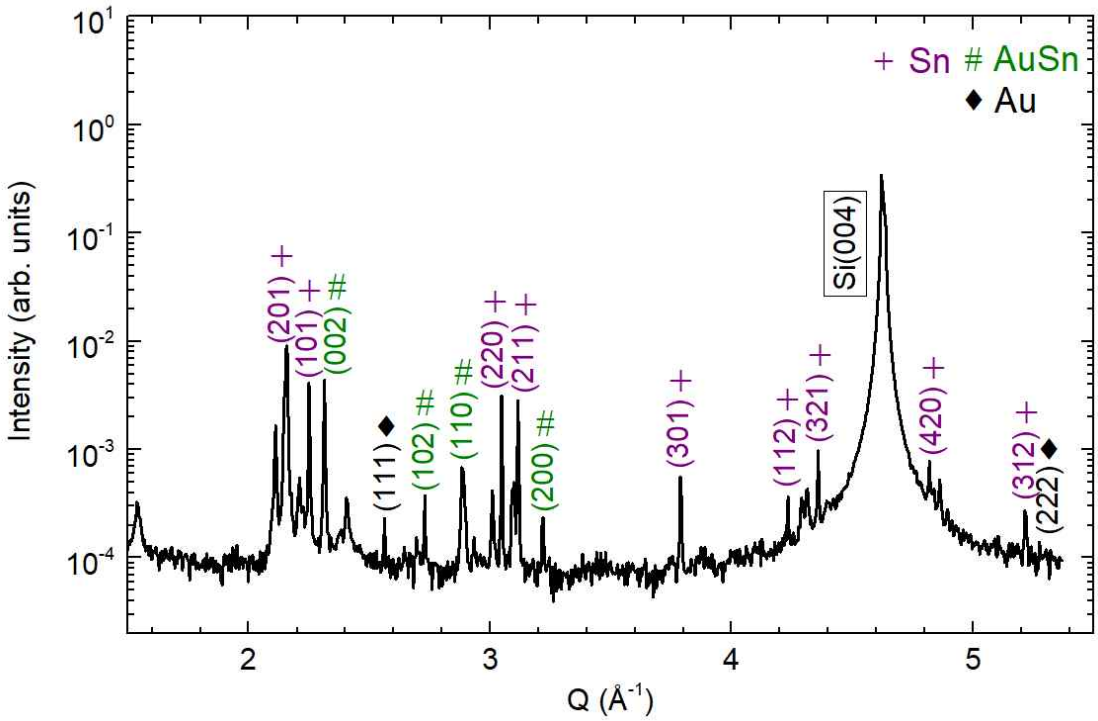

Fig.25. XRD pattern of the Sn Micro-crystal synthesized at 900℃

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4장. 실험 결과 및 고찰

제4.2절 Self-seed VLS Mechanism

제4.2.1절 600~700℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.2.1.1절 SEM 분석 및 EDX 분석

본 논문에서는 수소 환원분위기에서 2개의 메커니즘을 통해 성장한 SnO_2 나노와이어의 성장 메커니즘을 보여준다. 제4.1절에서는 Au 를 Seed 로 사용했을 때 성장한 나노와이어의 메커니즘을 다뤘다면 본 4.2절에서는 Self-seed 로 성장한 나노와이어의 메커니즘을 다룬다. VLS Mechanism 을 통해 나노와이어를 성장시키기 위해서는 Seed 가 필요하다. Fig.26 은 나노와이어 성장 시 Self-Seed 를 통해 성장한 나노와이어다. 제4.1절에서 다뤘던 Au-seed 나노와이어는 600~700℃ 조건에서 Vertical 한 나노와이어로 성장하였다. 하지만 Self-seed 를 통해 성장한 나노와이어는 Horizontal (in-plane) 성장방향을 갖는 나노와이어로 성장하였다. Sapphire substrate 를 따라 성장하는 In-plane 나노와이어는 Substrate 위에서 다양한 성장방향을 보여주었다. Fig.26 (a) 는 Straight 성장방향을 가진 나노와이어다. 하지만 Substrate 위의 Surface Energy 또는 어떠한 이유로 나노와어가 Straight 하게 성장하지 못한다면 (b) 와 같이 나노와이어는 Snake 하게 방향을 전환하며 성장을 한다. 뿐만 아니라 In-plane 하게 성장하던 나노와이어가 다른 방향으로 진행하던 나노와이어와 Contack 을 하거나 Surface energy, 불순물 등 다양한 이유로 더 이상 In-plane 한 방향으로 성장하지 못한다면 나노와이어는 Horizontal 에서 Vertical 하게 성장방향을 전환한다. Fig.26 (c) 는 나노와이어가 초기에 Horizontal 성장방향을 가지다가 Vertical 하게 성장방향을 바꿔 성장한 나노와이어들이 Bundle 형태로 관찰된 SEM 이미지다.

In-plane 나노와이어는 Sapphire substrate 위에서 Self-seed VLS Mechanism 으로 성장하였다. Fig.27 은 600~700℃ 조건에서 성장한 나노와이어를 측정한 EDX spectrum 데이터다. 나노와이어를 각각 Tip 과 Stem 부분을 나눠 측정하였다. Fig.27 (a) 는 나노와이어의 Tip 을 의미하며 조성은 Sn, O 이다. Fig.27 (b) 는 나노와이어의 Stem 을 의미

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

하며 조성은 Sn, O 다. 이는 성장한 나노와이어가 Au-seed 없이 나노와이어로 성장했음을 나타낸다. 수소에 의해 Vaporization 된 Vapor source 가 스스로 Seed 를 만들고 Self-seed 를 통해 나노와이어가 성장하였다. Fig.27 (a) 의 Sn 의 조성은 (b) 의 Sn 조성보다 Intensity 가 높다. 이는 나노와이어가 성장할 때 Seed 의 역할을 Sn 했음을 알 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

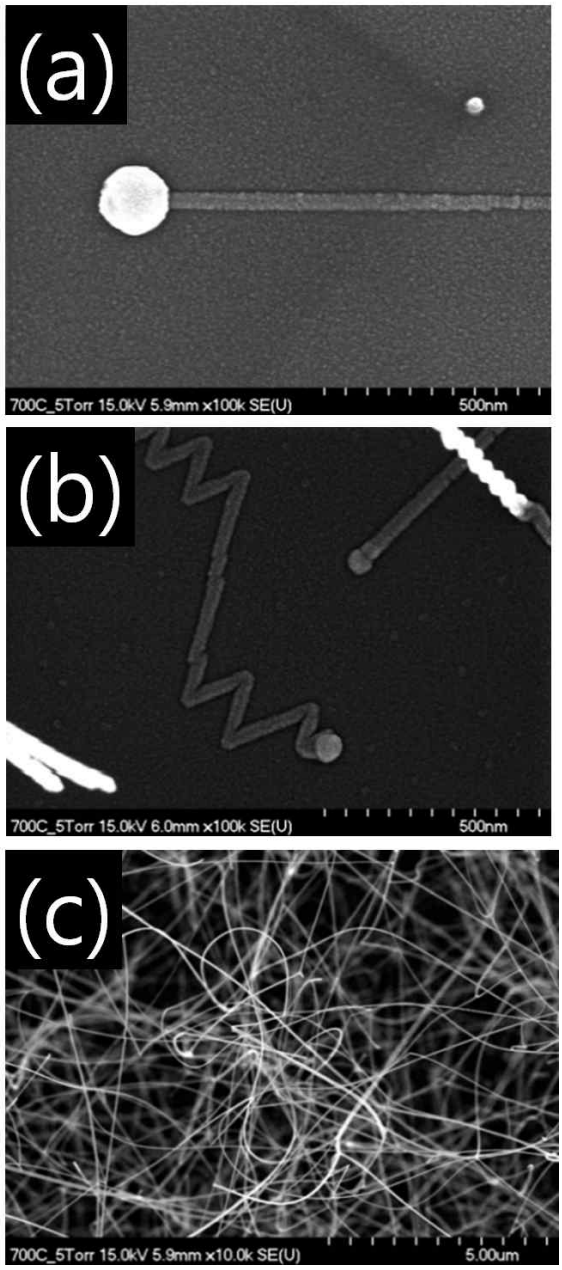

Fig.26 SEM image of in-plane nanowires synthesized at 600~700℃
(a) Straight nanowire (b) Snake nanowire (c) Bundle nanowires

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

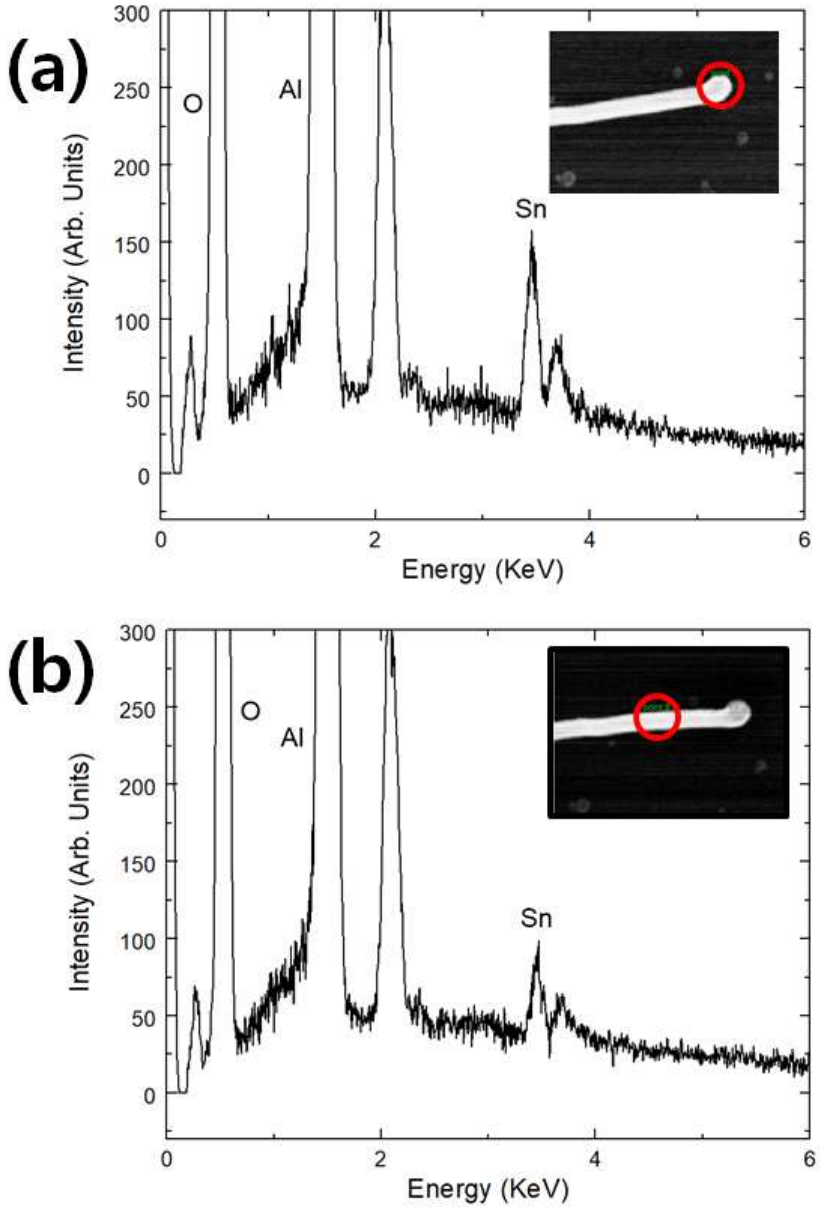

Fig.27 EDX spectrum obtained for SnO_2 Nanowire synthesized by Self-seed VLS Mechanism at 600~700℃ (a) Tip (b) Stem

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.2.1절 600~700℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.2.1.2절 XRD 분석

XRD 분석을 통해 Horizontal (in-plane) 나노와이어의 구조분석을 하였다. X 축은 $Q_Z=2\pi/d$(d:결정면간거리) 로써 역격자를 이용하였다. Y 축은 Intensity 를 의미한다. Fig.28 은 In-plane 나노와이어를 측정한 XRD indexing 데이터다. Horizontal 나노와이어의 결정구조는 Tetragonal Rutile 구조를 갖으며 이는 JCPDS (41-1445) 와 일치하였다. 제4.1절은 600~700℃ 조건에서 SnO 나노와이어와 SnO_2 나노와이어가 함께 공존 성장하는 것을 관찰할 수 있었지만 제4.2절에서는 SnO_2 나노와이어만 관찰이 되었다. 이것은 나노와이어가 성장 시 이용된 VLS Mechansim 과 관련이 있다.

제4.1절의 Au-seed 를 사용한 나노와이어에서는 Vapor source 가 Sn 과 O 모두 존재하지만 수소의 환원에 의해 O 보다 Sn 의 비율이 더 높다. 때문에 상대적으로 비율이 적은 O 에 의해 SnO 결정구조가 제조가능하다.

제4.2절의 Self-seed 를 사용한 나노와이어에서는 Vapor source 가 Sn 과 O 모두 존재하지만 Sn 이 나노와이어의 Seed 역할을 하게 되면서 Vapor source 는 Sn 보다 O 의 비율이 더 높다. 때문에 SnO 가 아닌 SnO_2 결정구조를 갖는 나노와이어가 제조된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

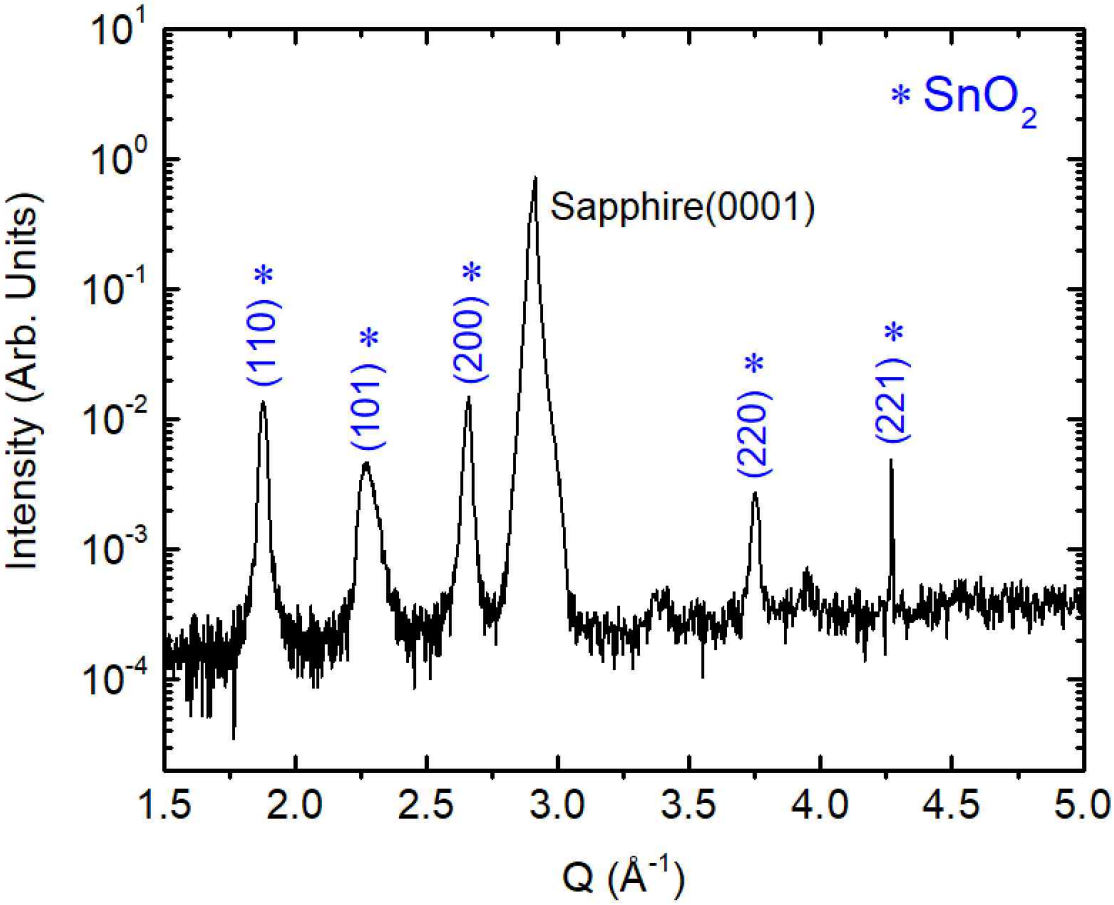

Fig.28 XRD pattern of the SnO_2 Nanowires synthesized at 600~700℃

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.2.2절 800~900℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.2.2.1절 SEM 분석 및 EDX 분석

800℃~900℃ 조건에서 성장한 SnO_2 는 나노와이어가 아닌 크리스탈(Crystal) 형태로 성장하였다. Fig.29 (a) 는 800℃ 에서 성장한 크리스탈과 이를 확대한 이미지다. 지름은 약 550 ㎚ ~ 1.2 ㎛ 다. Substrate 전체적으로 증착된 것을 관찰하였다. (b) 는 900℃ 조건에서 성장한 크리스탈과 이를 확대한 이미지다. 지름 7 ㎛ ~ 21 ㎛ 정도를 갖는 마이크로미터 크기의 크리스탈이다. (b) 또한 Sapphire substrate 에 전체적으로 증착되었다. 800℃에서 성장한 크리스탈보다 900℃에서 성장한 크리스탈 크기가 커짐을 관찰할 수 있었다. 뿐만 아니라 제4.1절에서 다뤘던 900℃ 조건과 흡사하게 크리스탈 형태로 증착된 것을 관찰할 수 있었다. Fig.30 는 900℃ 마이크로미터 크리스탈을 측정한 EDX spectrum 데이터다. Fig.29 에서 관찰한 조성은 Sn 으로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 800℃~900℃ 에서 SnO_2 물질이 나노와이어가 아닌 크리스탈로 증착되는 이유는 Hydrogen 에 의해 모든 산소가 환원되어 버리고 Sn 결정구조만 남았기 때문이다. Sn-seed 는 높은 온도에서 수소에 의해 환원된 Sn vapor 만 공급되어 나노와이어가 아닌 크리스탈 형태로 성장을 하는 것으로 보인다. (4-4) 는 SnO_2 가 수소에 의해 모두 환원되고 Sn 크리스탈로 존재하는 반응식을 나타낸 것이다.

$$SnO_2 + 2H_2 \leftrightarrow Sn + 2H_2O \qquad (4-4)$$

제4.1절에서 다뤘던 900℃ 조건과 흡사하게 수소 환원 분위기에서 SnO_2 는 900℃ 에서 모든 산소가 환원되어 버리고 Sn 결정구조로 존재하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

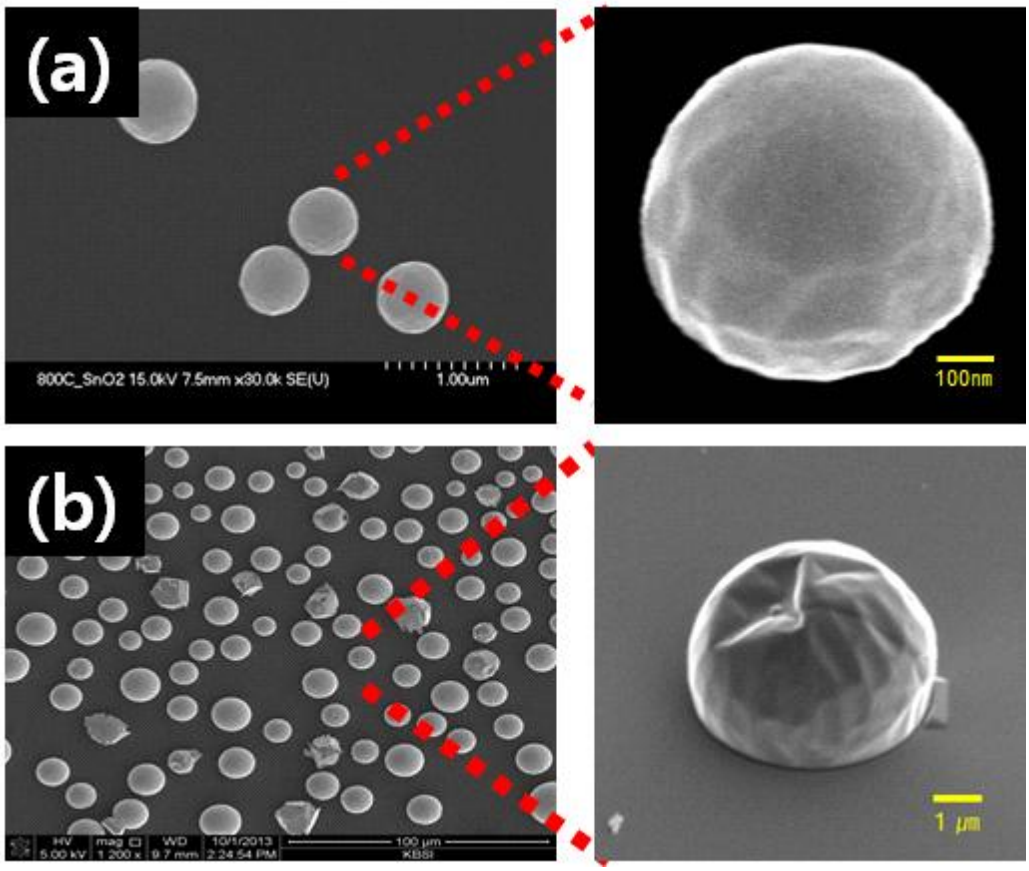

Fig.29 SEM data of Micro-crystal synthesized at 800~900℃

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

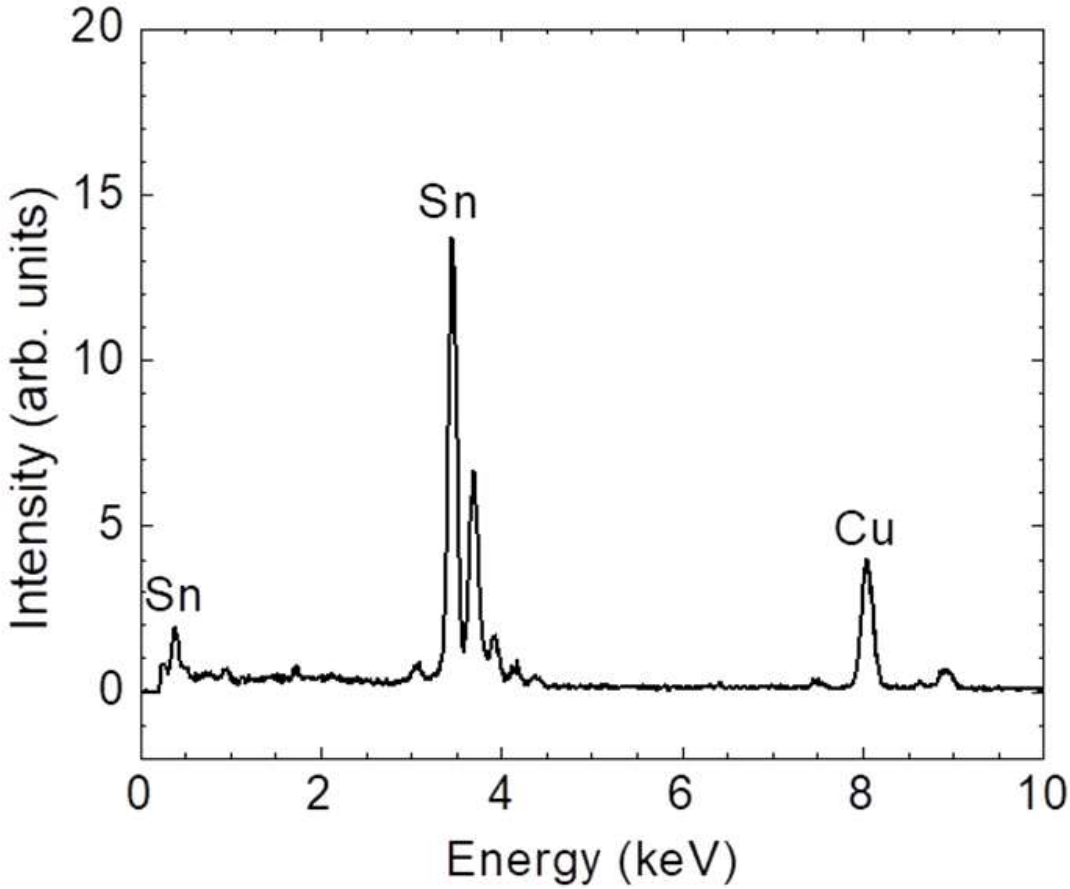

Fig.30 EDX spectrum of the Sn Micro-crystal synthesized at 800~900℃

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4.2.2절 800~900℃ 합성 및 성장 메커니즘

제4.2.2.2절 XRD 분석 및 TEM 분석

SEM 데이터와 EDX 데이터를 통해 800~900℃ 에서 성장한 크리스탈(Crystal) 은 Sn 조성을 가지고 있음을 알았다. Fig.31 (a) 는 900℃ 샘플을 측정한 XRD 데이터다. XRD 데이터를 통해 Sn 크리스탈이 (110) 면을 갖는 Tetragonal structure 임을 관찰 할 수 있었으며 JCPDS (65-0296) 와 일치하는 것을 확인 할 수 있었다. (b) 는 900℃ 조건에서 실험한 마이크로 크리스탈을 가지고 측정한 TEM indexing 및 SAED pattern 데이터다. (b) 의 Atomic structure 를 통해 마이크로 크리스탈이 2.915Å 및 (200) 면과 (020) 면을 갖는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 Sn 이 Tetragonal structure 을 가지고 있음을 추가적으로 확인 할 수 있었다. (c) 는 마이크로 크리스탈 Sn (110) 면의 FWHM(Full Width a Half Maximum) 나타낸 것이다. Sn profile 과 함께 Sapphire profile 함께 측정하였다. Sapphire 데이터와 비교해 보았을 때 Sapphire 는 0.0037° 를 갖으며 Sn 은 0.0098° 를 갖는다. 이는 단결정 구조를 갖는 Sapphire substrate 와 크게 차이가 나지 않는 값이다. 때문에 FWHM 를 통해 Sn 의 Profile 이 꽤나 Sharp 한 것을 확인할 수 있다. 이는 900℃ 에서 성장한 마이크로미터 크기의 크리스탈 구조가 좋은 결정성을 가지고 있는 것을 의미한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

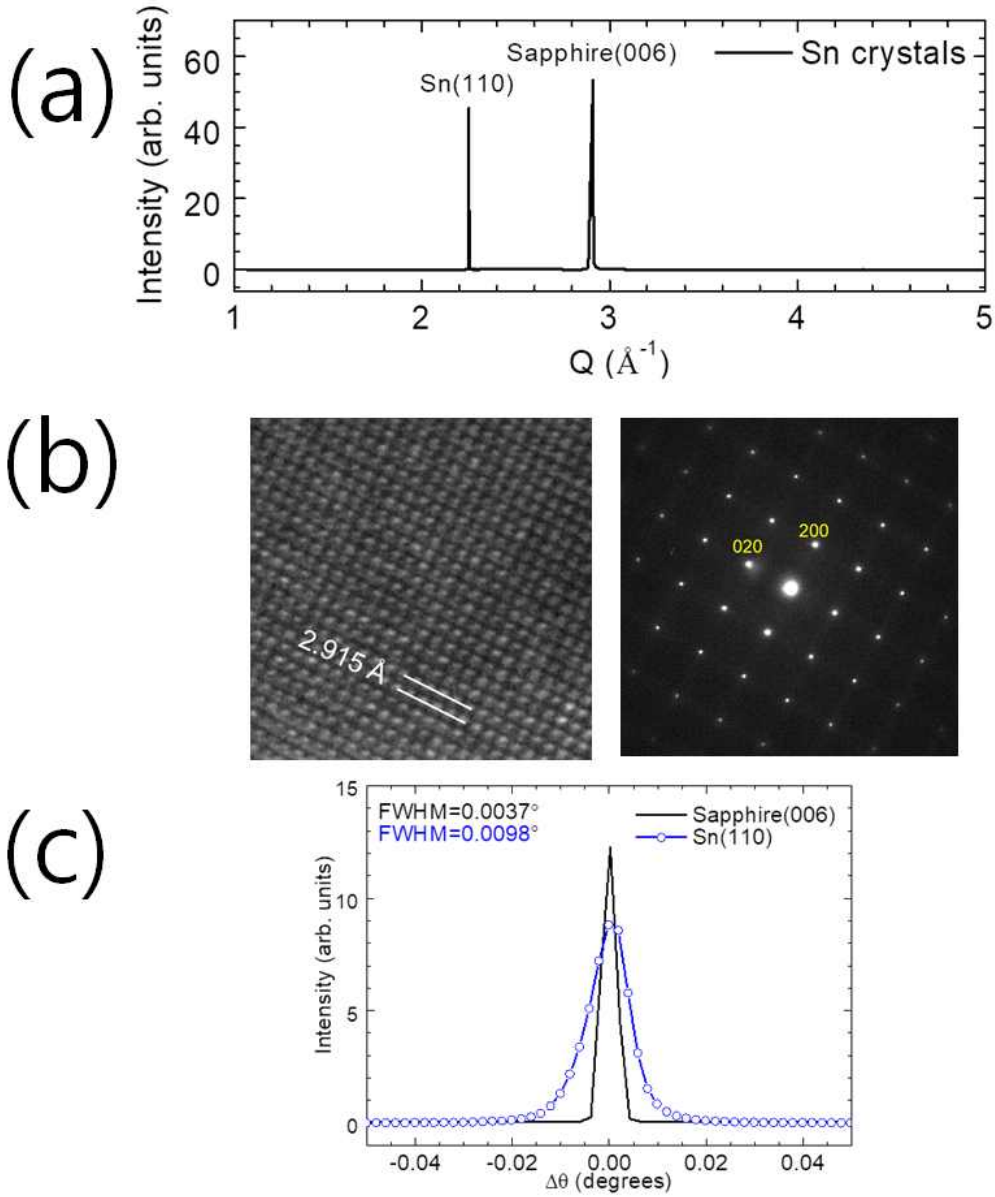

Fig.31 (a) XRD pattern of the Sn Micro-crystal (b) SAED pattern (c) FWHM

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제5장. 결 론

본 논문에서는 수소 환원분위기에서 2개의 메커니즘을 통해 성장한 나노와이어를 관찰하였다. 나노와이어를 제조하기 위해 Typical 하게 사용되는 방법 중 Carbothermal reduction process 는 800℃ 부근에서 나노와이어를 제조하지만 수소환원법은 상대적으로 보다 낮은 온도에서 나노와이어를 제조할 수 있었다. Au-seed VLS Mechanism 을 통해 성장한 나노와이어는 550℃ 조건에서부터 Vertical (out-of-plane) 방향을 갖으며 제조되는 것을 관찰할 수 있었다. 나노와이어는 Tip 존재하는 Au-seed 를 통해 VLS 메커니즘으로 성장했음을 EDX 측정을 통해 관찰 할 수 있었다. 성장한 나노와이어는 SnO_2 및 SnO 결정구조가 단일 나노와이어 내부에 함께 공존하는 헤테로 나노와이어가 아닌 나노와이어가 성장 초기 시 다른 결정구조를 갖으며 공존 성장하는 것을 XRD 및 TEM 측정을 통해 관찰 할 수 있었다. SnO 가 함께 공존하는 이유는 Vapor Source 중 O vapor 가 수소에 의해 환원이 되면서 Sn vapor 에 비해 상대적으로 조성 비율이 적어지게 되고 이로 인해 SnO 결정구조를 갖는 나노와이어가 성장하는 것으로 보인다.

Self-seed VLS Mechanism 을 통해 성장한 나노와이어는 600~700℃ 조건에서 가장 성공적으로 제조되는 것을 관찰할 수 있었다. 나노와이어는 Au-seed VLS 메커니즘을 통해 성장한 나노와이어와 다르게 Horizontal (in-plane) 나노와이어로 성장하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 In-plane 방향으로 성장하던 나노와이어가 더 이상 In-plane 하게 성장하지 못한다면 Vertical (out-of-plane) 하게 성장하는 것을 추가적으로 관찰할 수 있었다. Self-seed VLS 메커니즘을 통해 성장한 나노와이어는 Tip 과 Stem 부분에서 동일한 조성을 가졌으며 Tip 의 높은 Sn 의 조성비율로 인해 Sn-Seed 를 통해 나노와이어가 성장했음을 EDX 측정을 통해 관찰할 수 있었다. 나노와이어의 결정구조는 SnO_2 이다. Au-seed VLS 메커니즘을 통해 성장한 나노와이어는 SnO_2 뿐만 아니라 SnO 나노와이어도 함께 공존 성장하였지만 Self-seed VLS 메커니즘에서는 Sn 의 Seed 역할로 인해 Vapor Source 중 Sn vapor 보다 O vapor 상대적으로 조성비율이 많아지게 되면서 SnO_2 결정구조를 갖는 나노와이어만 성장하는 것으로 보인다.

Au-seed VLS Mechanism 그리고 Self-VLS Mechanism 을 통해 성장한 나노와이어는 결정구조의 차이를 보여주었으며 성장방향의 차이도 보여주었다. 나노와이어가 성장 시 Seed 와 Substrate 사이의 Interface Energy 에 따라 성장방향이 결정이 되는 것을 알

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

수 있었다. Fig.32 는 나노와이어 성장방향이 Surface energy 와 관련이 있음을 보여주는 Schematic 이미지다. (a) 는 Nucleation 을 보여주는 이미지며 (b) 는 나노와이어가 Vertical 하게 성장하는 메커니즘을 보여주는 이미지다. 본 실험에서는 Au-seed VLS Mechanism를 통해 성장한 나노와이어가 Vertical 하게 성장하였다. Vertical 하게 성장하는 나노와이어는 γ_{LS} 부분의 Surface energy 가 높거나 γ_{SA}, γ_{LA} 부분의 Surface energy 가 낮을 때 A layer 가 먼저 완성이 되면서 나노와이어는 Vertical 하게 성장을 하는 것을 알 수 있다. 반면에 γ_{LS} 의 Surface energy 가 낮거나 γ_{SA} 부분의 Surface energy 가 높으면 충분한 B layer 를 통해 나노와이어가 Horizontal (in-plane) 하게 성장하는 것을 확인 할 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

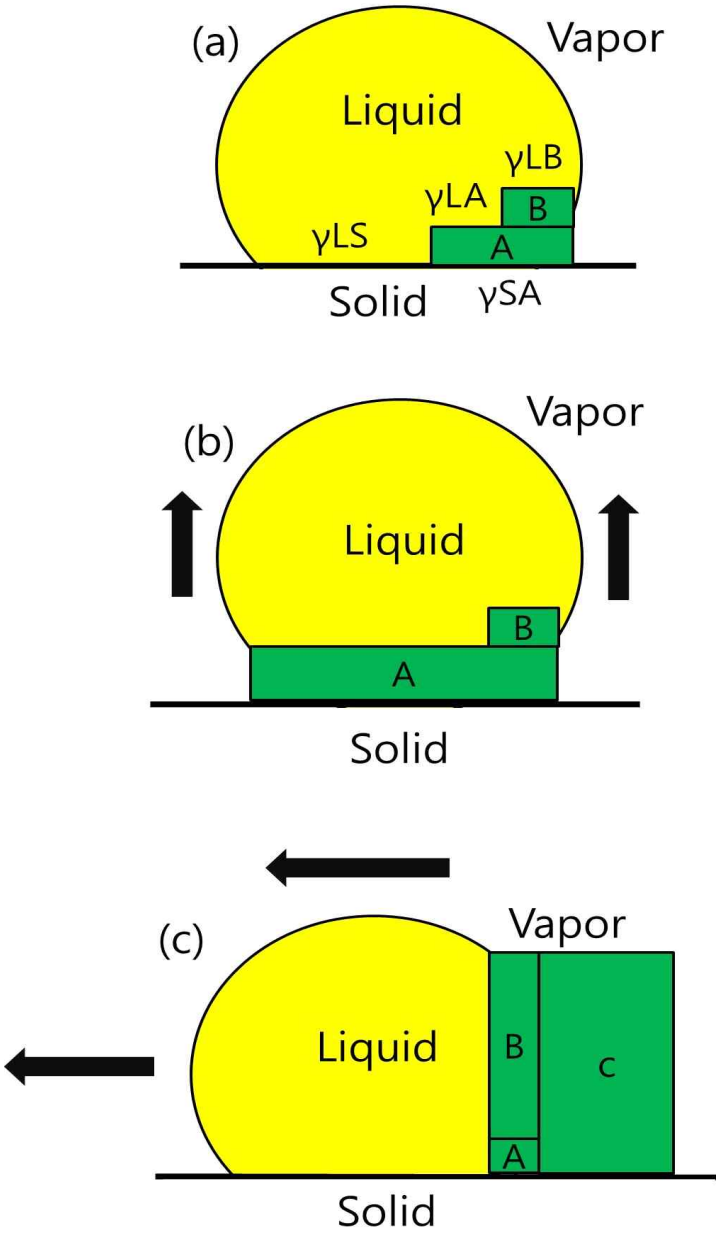

Fig.32 Sketch of metal seed particle (yellow) on substrate, showing possible positions for crystallization [35]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

참고문헌

[1] Happyvirus, Nano-/Encapsulation Technology, http://blog.naver.com/hapyvirus/140008908567, (2017. 10. 10)

[2] Songjoohun, Quantum size effect, http://blog.naver.com/fenixssanai2/80005104895, (2017. 10. 10)

[3] Ckbc6101, Quantum dot, https://blog.naver.com/ckbc6101/220487269443

[4] 심승현, "Synthesis and mechanism analysis of new material nanowire", (2007), Incheon University

[5] Mercarts, Nanowire, https://blog.naver.com/mercarts/140131906226

[6] Won-Sik Kim et al, CrystEngComm, (2-14), 16, 9340

[7] Y. Han, Ma.Y. Wu Xiang, L. Gong, F. Qu, H. Fan, CrystEngComm 10 (2011) 3506–3510.

[8] J. Q. Hu, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 3823-3826

[9] Jun Pan et al, Journal of Nanotechnology, (2012), 917320

[10] Venkataramana Bonu et al, Phys. Chem. Chem. Phys., 2015,17, 9794-9801

[11] 김근우, "Conductivity Control of SnO_2 Transparent Electrode Thin Films", (2012), Changwon University

[12] N. Barsan and U. Weimar, J. Electroceram., 7, (2001), 143-67

[13] M.E. Franke, T.J. Koplin, and U. Simon, Small, 2, (2006), 36-50

[14] Chengxiang Wang et al., Sensors., 10, (2010), 2088-2106

[15] Camacho-Lopez M. A. et al, superf. Vacio, Vol.26, (2013) no.3

[16] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, K. Tatsumi Phys. Rev. B, 74 (2006), p. 195128

[17] Elvira Fortunato, APPLIED PHYSICS LETTERS 97, 052105 (2010)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[18] 송병준, "Study of fabrication methods and characteristics of thin film transistors using p-type oxide semiconductors", (2012), Soonchunhyang University,

[19] L. Luxman and R. Dobner, Metall. Berlin, 34 (1980), p. 821.

[20] Deuk-Hee Lee et al, J journal of the korea Crystal Growth and crystal Technology, Vol 17, (2007)

[21] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. Wang, and C. M. Lieber, Nano Lett. 3, (2003), 149

[22] 안재현, "Selective growth and characterization of nanowires", (2010), Korea University

[23] 김환수, “산화물 나노와이어 성장 및 전기적 특성 개선에 관한 연구”, (2013), Kyonggi University

[24] S H Sun et al, J. Phys. D: Appl. Phys. 37, (2004), 409-412

[25] Svitlana V. Nagirnyak et al, Nanoscale Research Letters (2016)

[26] S H Sun et al, J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 409-412

[27] Wagner, R. S.; Ellis, W. C., Appl. Phys. Lett. 4 (5): 89, (1964)

[28] Shi W, Zheng Y, Wang N, et al., Adv Mater 13, (2001), 591-594

[29] I Zardo et al, Nanotechnology, 20, (2009), 155602 9pp

[30] 심승현, "Synthesis and mechanism analysis of new material nanowire", (2007), Incheon University

[31] Wu, Y,; Xiang, J,' Yang, C,; Lu, W.; Liber, C. M. Nature (2004), 430, 61

[32] kdh615754, CVD, http://kdh615754.blog.me/20208662442 (2017. 10.15)

[33] dadarios, Thin-film, http://blog.naver.com/dadarios/50041943919

[34] TCC, CVD, http://tcctech.tistory.com/1100

[35] Jesper Wallentim, Nano Lett, (2014), 14, 1707-1713

Collection @ chosun