



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0017536
(43) 공개일자 2016년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 14/22 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0101230

(22) 출원일자 2014년08월06일

심사청구일자 2014년08월06일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

성윤모

경기도 성남시 분당구 내정로 24 (정자동, 정든마울한진6단지아파트)604동 2501호

조기현

경기도 부천시 원미구 장말로 71 (상동, 한아름아파트)1507동 305호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열

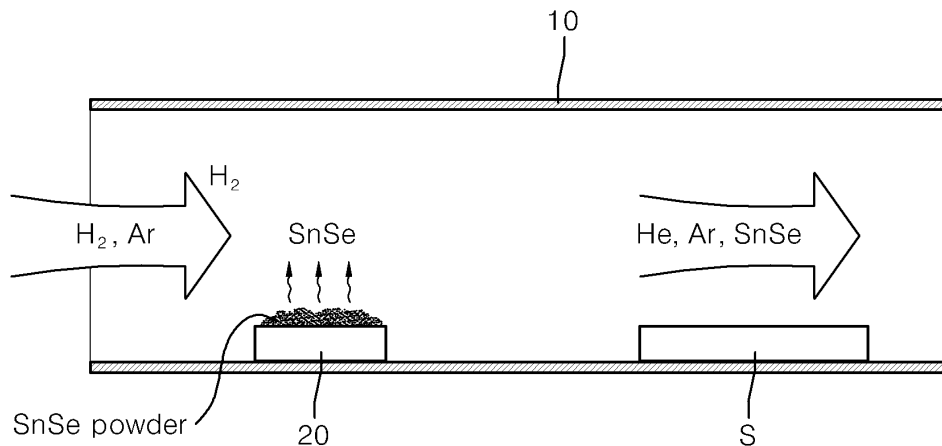
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 물리적 기상증착법을 이용하여 기판 위에 수직성장한 셀레늄 주석 나노시트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기판 위에 셀레늄주석을 효율적으로 증착할 수 있는 셀레늄주석 나노시트의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 셀레늄주석 나노시트의 제조방법은 셀레늄주석 파우더를 가열하여 셀레늄주석을 기화시키는 기화 단계와, 기화된 셀레늄주석을 기판으로 공급함으로써 셀레늄주석을 기판 상에 물리적 기상증착(Physical vapor deposition)시키는 증착단계를 포함하며, 증착단계에서 기판을 270~330℃로 가열하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

MA XINGHUA

대한민국 130-861 서울특별시 동대문구 제기로 4다
길 11

최종연

서울특별시 서초구 나루터로4길 28 (잠원동, 신반
포8차아파트) 311동 201호

특허청구의 범위

청구항 1

셀레늄주석 파우더를 가열하여 셀레늄주석을 기화시키는 기화단계와,
상기 기화된 셀레늄주석을 기관으로 공급함으로써 상기 셀레늄주석을 상기 기관 상에 물리적 기상증착(Physical vapor deposition)시키는 증착단계를 포함하며,
상기 증착단계에서 상기 기관을 270~330℃로 가열하는 것을 특징으로 하는 셀레늄주석 나노시트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 기관은 유리 기관인 것을 특징으로 하는 셀레늄주석 나노시트의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 셀레늄주석 파우더와 상기 기관은 석영관의 내부에 배치되며,
상기 석영관의 내부에 캐리어 가스를 유동시킴으로써 상기 셀레늄주석 파우더에서 기화된 셀레늄주석을 상기 기관으로 공급하며,
상기 캐리어 가스는 100~200sccm의 유량으로 유동되는 것을 특징으로 하는 셀레늄주석 나노시트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 증착단계는 40~80분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 셀레늄주석 나노시트의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기관 상에 셀레늄주석 나노시트를 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나노물질은 그 크기가 줄어들면서 생기는 물질의 새로운 특성과, 넓은 표면적으로 인하여 계속 주목되어져 왔으며 나노 크기를 가지는 다양한 물질 및 모양을 만들기 위한 노력이 계속 되고 있다. 2차원 나노구조는 구조적 성질에 기인하는 고유의 전기적 물리적 특성뿐만 아니라 2차원 구조만이 구현할 수 있는 층상구조 (Layered Structure)로 인하여 지속적인 관심과 개발이 이루어지고 있는 상황이다. 한 예로 리튬-이온 배터리의 경우 나노단위의 층상구조의 구현을 통해 리튬 이온의 확산거리를 줄일 수 있으며, 넓은 표면적으로 인하여 리튬의 산화-환원 반응을 가속화시켜 특성을 향상시키기 위한 연구가 계속되고 있다.

[0003] 다양한 물질의 2차원 나노구조의 구현이 시도되고 있으나, 그 중 최적의 전기적, 광학적 특성을 발현하는 물질로는 황화 게르마늄(GeS), 셀레늄 게르마늄 (GeSe), 황화 주석(SnS), 그리고 셀레늄주석(SnSe) 등이 주목받고 있다. 특히 셀레늄 주석(SnSe)은 ~1 eV 의 다이렉트 밴드갭을 가지는 물질로 적외선 광소자, 메모리 변환소자, 태양전지 등에 다양하게 이용될 수 있어 많은 분야에서 두루 사용되고 있으며, 2차원 나노구조의 구현을 통해 기존 벌크상태의 전기적, 물리적 특성을 증가시키기 위한 연구가 진행 중이다. 특히, 셀레늄 주석은 2차원 구조를 갖는 층상 구조로 다양한 물질과의 인터칼레이션 (Intercalation)을 형성할 수 있어, 2차원 나노물질을 이용한 양자 홀 효과 (Quantum hall effect) 나 전하밀도파 (Charge density wave) 등의 분야에도 그 응용가능성이 예측되고 있다.

[0004] 기상 증착법은 나노구조 합성을 위한 전구체 (Precursor)를 높은 온도에서 기화시켜 기체 상태로 흘린 후 기관

상에 증착시키는 방법으로 기판 위에 직접 증착시킬 수 있기 때문에 단순히 소재로써의 합성뿐만 아니라, 기판의 종류에 따라 추가적인 공정이 필요 없이 소자 (Device) 로의 응용이 가능하다는 장점이 있다. 기체상태의 전구체 물질이 기판 위에 증착되어 박막의 형태를 이루어 기판과 증착된 물질 간 직접 접촉이 가능하기 때문에, 소자 형성을 위한 스핀 코팅과 같은 추가적인 공정이 불필요하고, 기판과 물질간 접촉이 좋아 계면에서의 전자의 이동의 손실이 적다. 뿐만 아니라, 계면활성제를 사용하여 나노구조의 형상 및 분산도를 조절하는 용액 합성법과는 달리 기체상태의 전구체의 증착에 의하여 성장하기 때문에 나노구조 표면이 계면으로 작용할 때 전자의 이동손실이 용액합성법에 비해 매우 낮다는 장점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-1109192

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 기판 위에 셀레늄주석을 효율적으로 증착할 수 있는 셀레늄주석 나노시트의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 셀레늄주석 나노시트의 제조방법은 셀레늄주석 파우더를 가열하여 셀레늄주석을 기화시키는 기화단계와, 상기 기화된 셀레늄주석을 기판으로 공급함으로써 상기 셀레늄주석을 상기 기판 상에 물리적 기상증착(Physical vapor deposition)시키는 증착단계를 포함하며, 상기 증착단계에서 상기 기판을 270~330℃로 가열하는 것을 특징으로 한다.

[0008] 본 발명에 따르면, 상기 기판은 유리 기판인 것이 바람직하다.

[0009] 또한, 본 발명에 따르면 상기 셀레늄주석 파우더와 상기 기판은 석영관의 내부에 배치되며, 상기 석영관의 내부에 캐리어 가스를 유동시킴으로써 상기 셀레늄주석 파우더에서 기화된 셀레늄주석을 상기 기판으로 공급하며, 상기 캐리어 가스는 100~200sccm의 유량으로 유동되는 것이 바람직하다.

[0010] 또한, 본 발명에 따르면 상기 증착단계는 40~80분 동안 수행되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 제조방법에 의하면, 셀레늄주석(SnSe) 파우더를 전구체로 이용하여 염화주석 (SnCl₂), 셀레늄 (Se) 과 같은 유독한 전구체를 사용하지 않고, 화학반응이 없이 셀레늄 주석 파우더가 물리적으로 기판상에 증착되므로 유독물질의 배출이 없으며, 기판에 상관없이 수직으로 성장시킬 수 있어 기존의 박막과 비교하여 표면적이 매우 넓어 광전자 디바이스, 태양전지, 배터리소자 재료 등에 유용하게 사용될 수 있으며 그 특성의 향상을 기대할 수 있다.

[0012] 뿐만 아니라, 본 발명의 셀레늄 주석 (SnSe) 나노시트의 제조방법은 셀레늄 주석(SnSe) 의 결정구조에 기인한 성장 기구를 밝힘으로써, 나노시트 성장을 위한 새로운 방법으로 제시될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 셀레늄 주석 나노시트의 제조방법을 설명하기 위한 구성도이다.

도 2는 이산화규소 기판, FTO 기판 및 실리콘기판에 증착된 셀레늄주석(SnSe) 나노시트의 상을 X-선 회절 분석한 그래프이다.

도 3은 규소(Si) 기판 상에 성장한 셀레늄주석(SnSe) 나노시트의 SEM 이미지이다.

도 4는 이산화규소 및 탄화규소 기판에 성장한 셀레늄주석(SnSe) 나노시트의 SEM 이미지이다.

도 5는 셀레늄주석(SnSe) 나노쉬트의 TEM 이미지, HRTEM 이미지, FFT 패턴, TEM 이미지와 대응되는 결정면의 도식도 및 EDS 측정 결과를 나타내는 도면이다.

도 6은 셀레늄주석(SnSe) 나노쉬트 중 성장이 완료되지 않은 나노쉬트의 TEM 이미지, HRTEM 이미지, FFT 패턴 및 TEM 이미지와 대응되는 결정면의 도식도를 나타내는 도면이다.

도 7은 셀레늄주석(SnSe) 나노쉬트의 결정구조를 면에 따라 도시한 도면이다.

도 8은 셀레늄주석(SnSe) 나노쉬트의 결정구조에서 면에 따른 땀글링 본드 (Dangling bond) 의 개수를 도시한 도면이다.

도 9는 셀레늄주석(SnSe) 나노쉬트의 성장 메커니즘을 설명한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 셀레늄 주석 나노시트의 제조방법에 관하여 설명한다.

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 셀레늄 주석 나노시트의 제조방법을 설명하기 위한 구성도이다.

[0016] 도 1을 참조하여 설명하면, 본 발명은 물리적 기상증착(physical vapor deposition) 방법으로 기판에 셀레늄주석(SnSe) 나노쉬트를 형성하기 위한 것이다.

[0017] 본 실시예에 따른 셀레늄 주석 나노시트의 제조방법에서는, 먼저 셀레늄주석을 증착할 기판의 표면을 세척한다. 이때, 기판의 세척은 기판을 세척액에 담그고 초음파를 조사함으로써 수행될 수 있다. 이때, 세척액으로는 아세톤 (Acetone), 메탄올 (Methanol), 에탄올 (Ethanol), 증류수 (DI water) 등이 이용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 2가지 종류 이상의 세척액으로 순차적으로 세척을 하는 것이 바람직하다.

[0018] 또한, 기판으로는 규소 (Si), 사파이어 (Sapphire), 탄화규소 (SiC), 이산화 규소(SiO₂) 등이 사용될 수 있는데, 본 발명은 물리적 기상증착 방식이므로 화학적 기상증착 방식 보다 저온에서의 증착이 가능하며, 따라서 특히 유리 기판(이산화규소 기판)도 사용가능하다는 점이 중요한 장점이다.

[0019] 그런 다음, 셀레늄주석 파우더가 담긴 보트(20)와 기판(s)을 석영관(10) 내부에 배치한다. 이때, 보트(20)는 텅스텐, 흑연 등으로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 도 1에 도시된 바와 같이, 보트(20)와 기판(s)은 석영관(10)의 길이방향을 따라 일정한 거리만큼 서로 이격되게 배치된다.

[0020] 그런 다음, 셀레늄주석 파우더를 가열하여 셀레늄주석 파우더를 기화시킨다. 이때, 셀레늄주석 파우더의 가열은 석영관(10)에 설치된 전기로를 이용하여 수행할 수 있다(기화 단계에 해당함).

[0021] 이후, 셀레늄주석 증기(즉, 기화된 셀레늄주석)를 기판으로 유동시켜 공급하는데, 본 발명의 경우 캐리어 가스를 이용하여 셀레늄주석 증기를 유동시킨다. 구체적으로 설명하면, 도 1에 도시된 바와 같이 석영관(10)의 좌측 단부를 통해 캐리어 가스를 공급하면, 이 캐리어 가스가 석영관(10)을 따라 유동하는데, 이때 캐리어 가스에 의해 셀레늄주석 증기도 함께 유동하게 되고, 이에 따라 셀레늄주석 증기가 기판으로 공급된다. 그리고, 이와 같이 기판으로 셀레늄주석 증기가 공급되면, 물리적 기상증착에 의해 셀레늄주석이 기판 위에 증착된다(증착 단계에 해당함).

[0022] 한편, 상기 증착단계에서 기판은 셀레늄주석 증기가 기판에 증착되어 성장될 수 있도록 가열되는데, 이때 기판은 270~330℃ 사이로 가열된다. 이는, 기판의 온도가 270℃ 미만에서는 셀레늄주석의 성장이 이루어지기 위한 성장에너지가 충분하지 않아서, 셀레늄주석이 기판에 증착되더라도 나노쉬트 구조를 가지지 못하고, 나아가 기판 상에서 셀레늄주석 원자들의 확산이 충분히 이루어지지 않아서 기판 위에 응집되기 때문이다. 그리고, 기판의 온도가 330℃ 이상인 경우에는 셀레늄주석이 기판에 증착되지 않는다.

[0023] 그리고, 캐리어 가스로는 셀레늄주석과 반응하지 않는 불활성 가스, 예를 들어 수소(H₂), 아르곤(Ar), 질소(N₂) 등이 이용될 수 있다. 또한, 상기 석영관을 따라 유동하는 캐리어 가스의 유량(유속)은 100~200sccm인 것이 바람직하다. 이는, 캐리어 가스의 유량(유속)이 100sccm 이하인 경우에는, 셀레늄주석 증기가 기판까지 이동되지 않고, 석영관 내부에 미량으로 존재하는 불순물과 반응할 수 있다는 문제점이 있고, 캐리어 가스의 유량이 200sccm 이상인 경우에는 석영관 내부의 압력이 높아져 셀레늄주석이 기화되기 위한 증기압 이상이 되고, 그 결과 셀레늄주석 파우더의 기화가 원활하게 일어나지 못한다는 문제점이 있기 때문이다.

- [0024] 나아가, 증착단계에서의 반응시간(증착시간)은 40~80분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 이는 반응시간이 40분 미만인 경우에는 기판 상에 셀레늄주석이 충분히 성장하지 못해서, 완벽한 나노쉬트의 형상을 얻을 수 없고 나노쉬트의 크기가 균일하지 못하기 때문이다. 그리고, 반응시간이 80분을 초과하는 경우, 나노쉬트가 이미 충분히 성장하였기 때문에, 더 이상 반응을 지속할 필요성이 없다.
- [0025] 본 실시예에 따르면 물리적 기상증착을 통해 셀레늄주석 나노쉬트를 기판에 형성할 수 있는데, 이때 후술하는 실시예에서 확인할 수 있듯이 기판의 종류에 관계없이 동일한 품질의 셀레늄주석 나노쉬트를 형성할 수 있다. 또한, 본 실시예에서는 촉매 등을 활용하지 않으며, 화학적 기상증착에 비하여 훨씬 낮은 온도범위에서 증착이 이루어진다. 따라서, 기판을 고온으로 가열하지 않아도 되므로 기판에 결함(고온 가열에 의한 결함)이 발생하지 않는다. 특히, 유리 기판의 경우 유리전이온도가 약 500 ℃이므로, 화학적 기상증착방법으로 셀레늄주석을 기판에 증착하기 어려운데, 본 실시예에서는 기판을 270~300℃ 정도로 가열하면 되므로 셀레늄주석을 유리 기판에 증착할 수 있다.
- [0026] 이하에서, 실시예 및 시험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0027] 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0028] <실시예 1> 셀레늄주석(SnSe) 나노쉬트의 제조
- [0029] 단계 1: 증착용 기판의 세척
- [0030] 규소 (Si) 기판을 아세톤 (Acetone), 메탄올 (Methanol), 증류수 (DI water) 에 순차적으로 담구어 초음파를 조사하여 세척하였다.
- [0031] 단계 2: 실험의 셋팅
- [0032] 99.995%의 순도를 가지는 셀레늄주석 (SnSe) 파우더를 흑연 보트에 담고, 직경 2.5 cm, 길이 80 cm 의 석영관 내부에 단계 1의 세척된 기판과 (b) 단계의 셀레늄주석 (SnSe) 파우더가 담긴 흑연 보트를 위치시켰다. 석영관에 마련된 전기로의 가운데 부분에 셀레늄주석 (SnSe) 파우더가 담긴 흑연보트를 위치시키고, 중심으로부터 16.5 cm 떨어진 부분에 (a) 단계의 세척된 기판을 위치 시킨 후 석영관 내부에 10 sccm 의 속도로 수소 (H₂) 가스와 140 sccm 의 속도로 아르곤 (Ar) 가스를 흘려 주었다.
- [0033] 단계 3: 셀레늄주석 나노쉬트의 제조
- [0034] 단계 2에서 준비된 전기로의 온도를 660℃로 가열한 후 공정을 1시간 동안 유지시킨 다음 상온으로 빠르게 냉각시켰다. 참고로, 전기로의 온도를 660℃로 가열한 경우, 기판은 270~330℃ 범위로 가열된다.
- [0035] <비교예 1> 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트의 기판에 따른 합성
- [0036] 상기 실시예1의 단계 1에서 이산화규소 (SiO₂), FTO (Fluor doped Tin Oxide) 기판을 세척하고 규소 (Si) 기판을 대신한 것을 제외하고는 동일한 방법을 수행하여 셀레늄주석 나노쉬트를 얻었다.
- [0037] <실험예 1> 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트 및 비교예1의 기판의 종류에 따른 황화주석 나노물질의 상 분석
- [0038] 본 발명에 따른 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트 및 기판의 종류에 따른 셀레늄주석 (SnSe) 나노물질의 상의 차이를 X-선 회절 분석 그래프를 통해 측정하였다. 여기서, X-선 회절 분석을 통한 상의 종류와 조성은 X-선 회절분석기기(Rigaku D/MAX-2500/PC, Tokyo, Japan)를 통해서 이루어졌다. 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0039] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예1의 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트는 이차상(secondary phase)이 없는 순수한 셀레늄주석 (SnSe)으로 확인되었다. (* 와 ▽ 으로 표시된 부분은 X-선 회절분석기용 홀더와 규소 (Si)기판의 회절 패턴이다.) 비교예1의 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트의 기판에 따른 합성결과, 기판의 종류에 관계없이 이차상(secondary phase)이 없는 순수한 셀레늄주석(SnSe)이 증착된 것을 확인하였다.
- [0040] <실험예 2> 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트의 SEM 분석

- [0041] 본 발명에 따른 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트 및 기관의 종류에 따른 셀레늄주석 나노물질의 SEM (FESEM; S-4300, Hitachi, Japan) 이미지를 측정하였다. 그 결과를 도3 및 도4에 나타내었다.
- [0042] 도 3a 및 3b에 나타난 바와 같이, 규소(Si) 기관상에 성장한 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트는 전체적으로 고밀도로 기관에 수직하게 성장하였으며, 서로 엉켜있는 모양을 확인하였다. 또한 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트는 그 두께가 20-30 nm 이고, 약 2 μm 의 넓이를 가지고 있음을 확인하였다.
- [0043] 도 3c에 나타난 바와 같이, 단일 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트는 그 모서리 사이의 각도가 서로 약 86°를 이루고 있음을 확인 하였다.
- [0044] 도 3d에 나타난 바와 같이, 비교예1의 FTO 기관상에 성장한 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트는 FTO (Fluor doped Tin Oxide) 상에 수직하게 성장한 것을 확인 하였다.
- [0045] 도 4a 및 4b에 나타난 바와 같이, FTO 기관 및 탄화규소 (SiC) 기관에 성장한 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트의 형상은 규소 (Si) 기관에서 성장한 그것과 거의 일치하는 것으로 확인되었다.
- [0046] 즉, 본 실시예에 따른 셀레늄주석 나노쉬트는 표면적이 매우 넓고 고밀도로 성장하는 것이 확인되므로, 광전지 디바이스, 태양전지, 배터리소자 재료 등에 유용하게 사용될 수 있으며 그 특성의 향상을 기대할 수 있다.
- [0047] <실험예 3> 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트의 TEM 및 EDS 분석
- [0048] 본 발명에 따른 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트 및 기관의 종류에 따른 셀레늄주석 나노쉬트의 HRTEM (FEI Tecnai G2 F30, 300 kV) 이미지 및 EDS를 측정하였다. 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.
- [0049] 도 5a 및 5b에 나타난 바와 같이, 면간 거리가 약 0.3 nm 인 (011)면과 $(0\bar{1}1)$ 면이 셀레늄주석 나노쉬트의 모서리면임을 알 수 있으며, 도 5c를 참조하여 결정구조를 분석해 보면 (011)면과 $(0\bar{1}1)$ 면 사이의 각도와 셀레늄주석 나노쉬트의 두 모서리 사이의 각도인 약 86°와 일치하는 것을 확인 하였다.
- [0050] 도 5d에 나타난 바와 같이, 셀레늄주석 나노쉬트의 EDS 측정 결과 TEM 분석용 홀더인 구리 그리드의 픽을 제외하고는 주석과 셀레늄만 검출되었으며 그 비율이 50.05:49.94로 불순물이 존재하지 않는 셀레늄주석(SnSe) 이 합성되었음을 확인하였다.
- [0051] 도 6은 실시예1의 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트 중 성장이 완료되지 않은 나노쉬트를 택하여 분석한 HRTEM 이미지이다.
- [0052] 도 6a에 나타난 바와 같이, 성장이 완료되지 않은 셀레늄주석 나노쉬트의 모서리가 서로 약 137°, 133°를 이루고 있는 것을 알 수 있으며, 도 6b 의 HRTEM 이미지 및 FFT 패턴 분석을 통해 셀레늄주석 나노쉬트의 모서리가, 면간 거리가 약 0.45nm 인 (001) 면과, 면간 거리가 약 0.41 nm 인 (010) 면, 그리고 면간 거리가 약 0.3 nm 인 $(0\bar{1}1)$ 면으로 이루어져 있음을 확인하였다. 도 6c를 참조하여 셀레늄주석의 결정구조를 분석해 보면 (010), $(0\bar{1}1)$, (001) 면간의 각도가 약 43°, 47°로 도 6a에서 나타난 각도의 180°에 대한 여각과 일치하는 것을 확인하였다.
- [0053] <실험예 4> 셀레늄주석(SnSe) 나노쉬트의 성장 메커니즘
- [0054] 본 발명에 따른 셀레늄주석 (SnSe) 나노쉬트의 성장 메커니즘을 측정하기 위해 하기 실험을 수행하였다. 그 결과를 도 7 및 도 8을 참조하여 도 9에 나타내었다.
- [0055] 도 7에 나타난 바와 같이, 셀레늄주석의 결정구조는 사방정계 (Orthorhombic) 구조로 하나의 단위격자 (Unit cell) 내에 두 개의 (100) 면이 반데르발스 (Vander Waals) 힘으로 연결되어 있으며, (100) 면 내의 원자들은 서로 공유결합(Covalent bonding)을 하고 있는 것을 알 수 있다. 반데르발스 (Vander Waals) 결합은 공유결합과 비교할 때 그 힘이 매우 약하다. 따라서 셀레늄주석 나노쉬트의 성장은 반데르발스 결합을 가지고 있는 <100> 방향으로의 성장이 다른 방향으로의 성장보다 매우 억제되기 때문에, (100) 면을 기저면으로 하는 나노쉬트의 형상이 나타나기 쉬운 것을 확인하였다.

[0056] 나아가, 도 8에 나타난 바와 같이, 셀레늄화주석(SnSe)의 결정구조를 이용해 도 4 및 도 5에서 나노쉬트의 모서리로 노출된 면들인 (010), $(0\bar{1}1)$, (001) 면에 존재하는 땀글링 본드(Dangling bond)의 개수를 이용하여 각 면의 표면에너지가 확인하였다. 면의 표면에너지는 하기 수학적 식 1에 나타난 바와 같이 표시된다.

[0057] 수학식 1

$$\gamma = \frac{\Delta H_N}{2AN_A}$$

[0059] (γ : 표면에너지, ΔE : 원자간 결합에너지, N: 덩글링 본드의 개수, N_A : 아보가드로 수, A : 각 면의 면적)

[0060] 상기 수학적 식 1에서 주석(Sn)과 셀레늄(Se)의 원자간 결합에너지 ΔE 는 401.3 KJmol^{-1} 이고 아보가드로 수 N_A 는 $6.023 \times 10^{23} \text{ atoms mol}^{-1}$ 의 값을 갖는다. 상기 수학적 식 1의 상수에 해당하는 값을 제외하면 결국 표면에너지는 단위면적당 땁글링 본드의 개수에 비례하게 된다. 따라서 (010), (0 $\bar{1}$ 1), (001) 면에 대하여 결정학적 구조 모델을 통해 확인한 결과 땁글링 본드의 개수는 (010) 및 (001) 면에 4개, (0 $\bar{1}$ 1) 면에 3개가 존재하는 것을 알 수 있으며, 단위격자 (Unit cell)의 크기를 통해 각 면의 면적을 계산한 결과, 각 면이 가지는 표면에너지는 $\gamma_{(001)} = 2.80 \text{ Jm}^{-2}$, $\gamma_{(010)} = 2.61 \text{ Jm}^{-2}$, $\gamma_{(0\bar{1}1)} = 1.43 \text{ Jm}^{-2}$ 로,

[0061] $\gamma_{(001)} > \gamma_{(010)} > \gamma_{(011)}$ 임을 확인 하였다.

[0062] 도 9에 나타난 바와 같이, 상기의 해석을 바탕으로 하여 셀레늄주석 나노쉬트의 성장 메커니즘을 확인하였다.

[0063] 도 9 (I) 에 나타난 바와 같이, 기상 (Vapor) 상태의 셀레늄화주석 (SnSe) 원자들이 기판상에 증착되어 핵생성 (Nucleation) 이 발생하여 단위격자 (unit cell)를 형성한다.

[0064] 도 9 (II) 에 나타낸 바와 같이, 상기 도 8을 참조하여 계산된 표면에너지에 의해 (001) 면과 (010) 면들의 성장속도가 가장 빠르고 (011)면의 성장이 두 번째 속도로 성장을 하게 된다. 상기 도 7에서 보인바와 같이 반데르발스 결합에 의하여 결합된 (100) 면으로 인하여 <100> 방향으로의 성장은 가장 느리게 진행되어 나노쉬트의 기저면으로 남아있게 된다. 이로 인해 반응의 중간에 도 5와 같이 (001) 면과 (010) 면 및 (011) 면이 모두 존재하는 나노쉬트를 확인할 수 있었다.

[0065] 도 9 (III) 에 나타난 바와 같이, 성장이 계속 이루어지게 되면 가장 성장속도가 빠른 (001) 면과 두 번째로 성장속도가 빠른 (010) 면은 면에서 선으로 수렴하게 되어 나노쉬트의 뾰족한 부분으로 사라지게 되고, 그 다음으로 성장속도가 빠른 (011) 면들이 노출되면서 나노쉬트의 가장자리 면을 구성하며 도 4a의 형상을 나타내게 되는 것을 확인하였다.

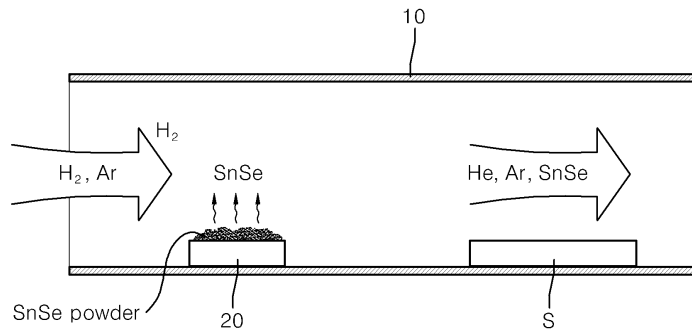
[0066] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특정의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

부호의 설명

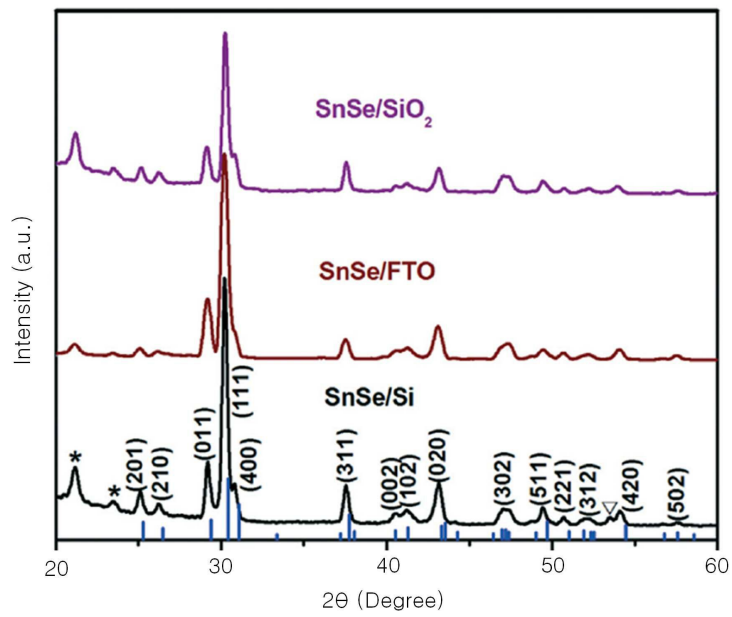
[0067] 10...석영관 20...보트

도면

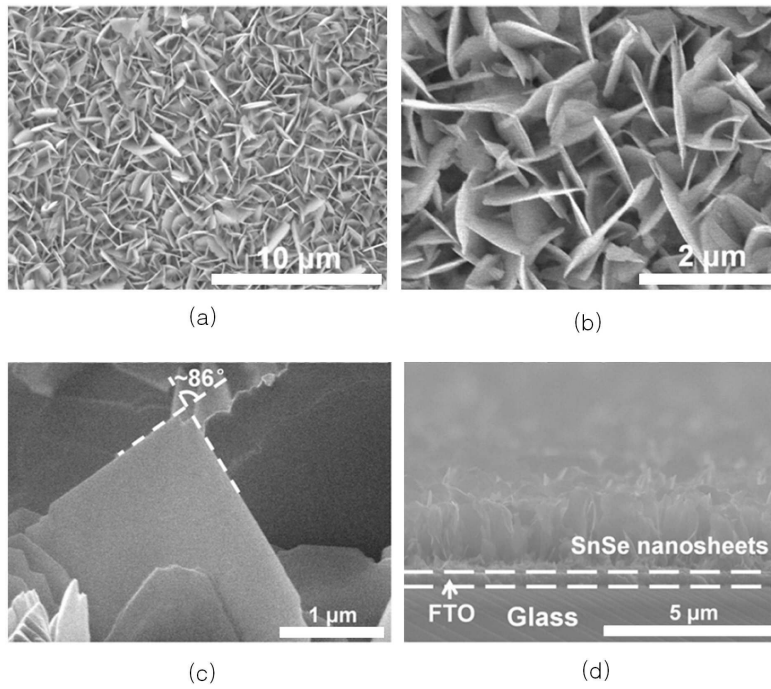
도면1



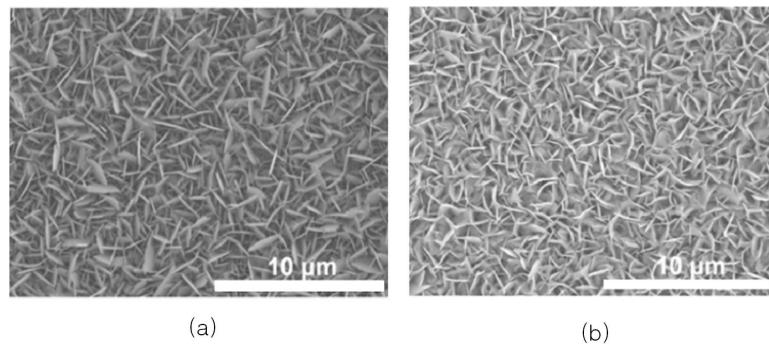
도면2



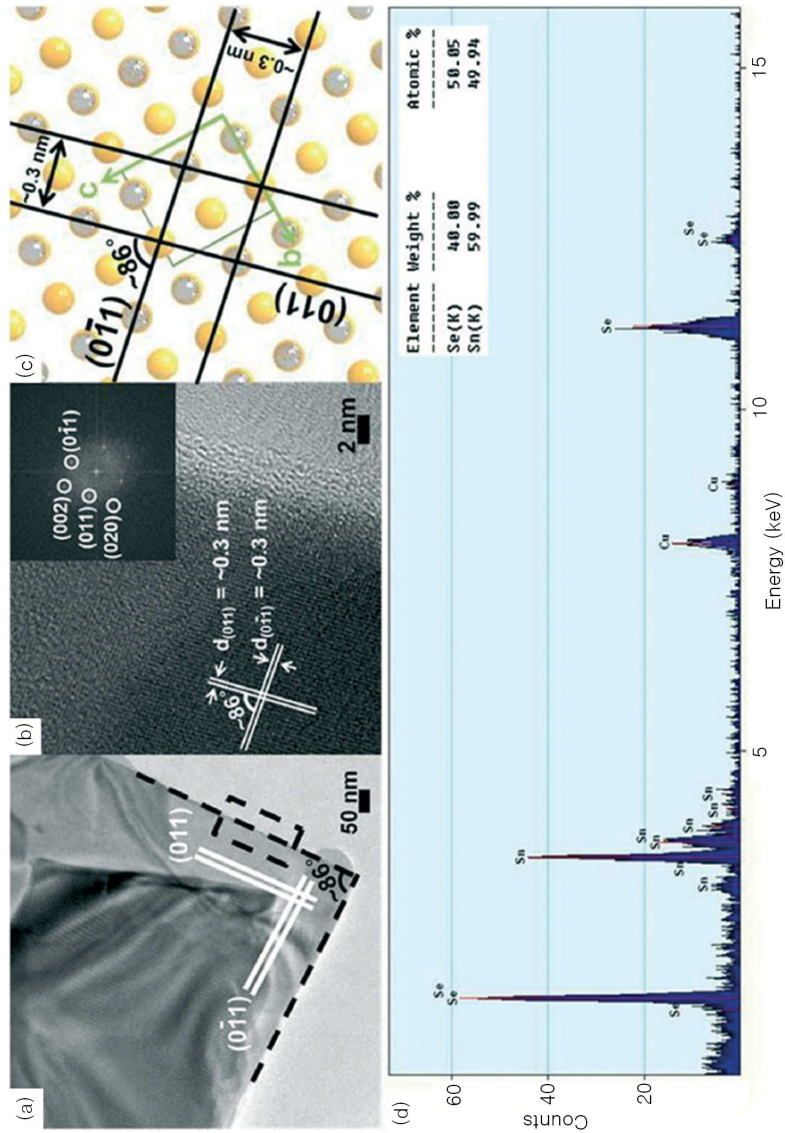
도면3



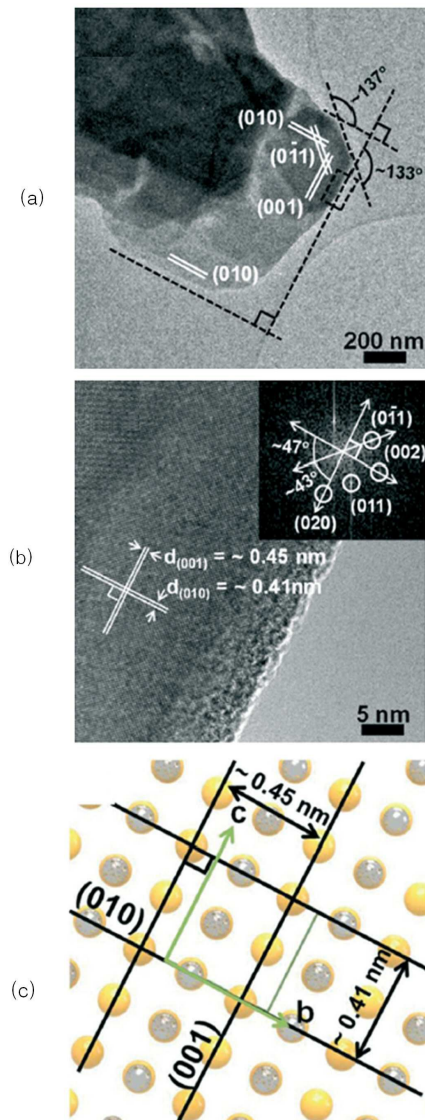
도면4



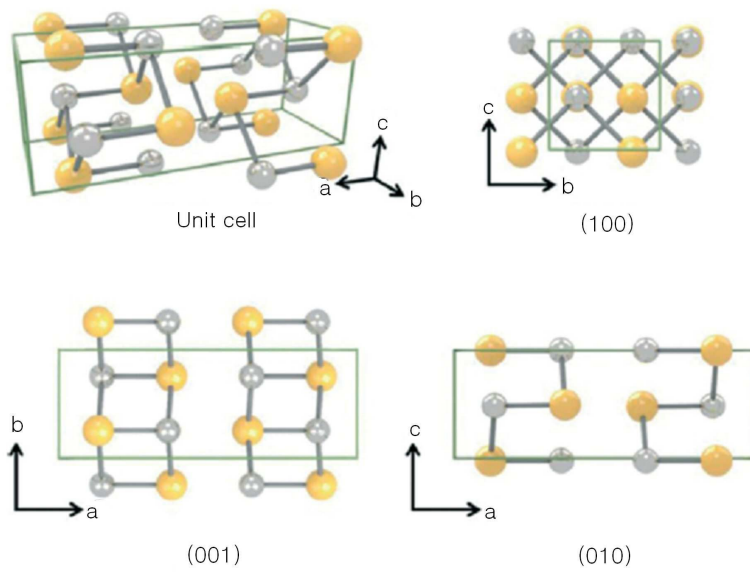
도면5



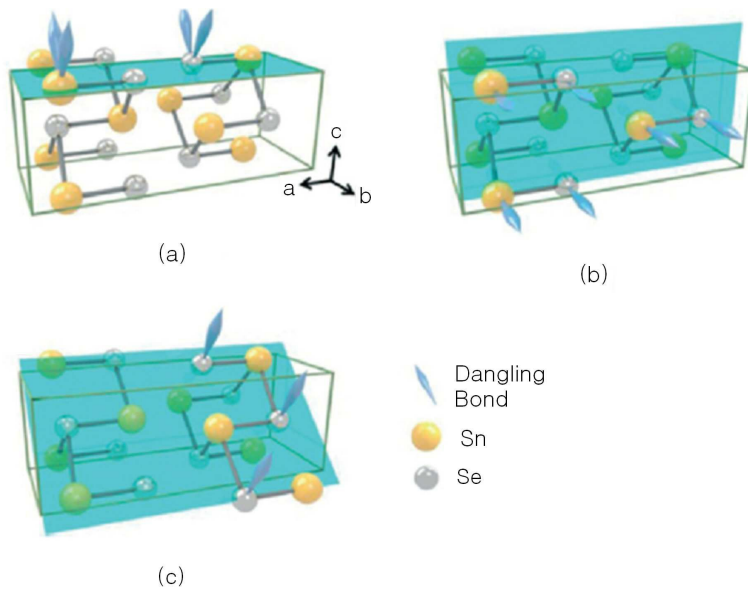
도면6



도면7



도면8



도면9

