

SLS(Solid-Liquid-Solid) 성장기구에 의한 탄화규소 나노튜브의 성장

노대호[†] · 김재수* · 변동진 · 양재웅** · 김나리

고려대학교 재료공학과
*한국과학기술연구원 금속공정연구센터
**대진대학교 신소재공학과

Growth of SiC Nanotube by SLS (Solid-Liquid-Solid) Growth Mechanism

Rho Dae-Ho[†], Kim Jae-Soo*, Byun Dong-Jin, Yang Jae-Woong** and Kim Na-Ri

Korea University, Department of Materials Science and Engineering
*Korea Institute of Science and Technology, Metal Processing Research Center
**Daejin University, Department of Advanced Materials Science and Engineering

(2003년 11월 27일 받음, 2004년 1월 2일 최종수정본 받음)

Abstract SiC nanotubes were synthesized by SLS growth mechanism using various metal catalysts. Synthesized nanotubes had mean diameters of 20~50 nm and several μm length. The kind of catalysts affected microstructures of SiC nanotubes by different diffusion routes. These differences are attributed to catalysts' physical properties and relative activities to the graphite substrate. Fe acted as a good catalyst of SLS growth mechanism. But in case of Ni, SiC nanotubes grew slowly. Optical property was measured by photoluminescence measurement. Relatively broad peak was obtained and mean peak positioned at about 430 nm. This result was the same as other nanocrystalline SiC materials, but was different from the results of bulk SiC probably due to quantum confinement effect and defect in the grown SiC nanotube.

Key words SiC nanotube, SiC, nanotube, SLS (solid-Liquid-Solid) growth mechanism

1. 서 론

나노크기를 가진 탄화규소는 높은 강도 및 우수한 전기적, 광학적 특성과 높은 화학적 내구성을 가지고 있어, 고온, 고전압소자로 활용 가능성이 기대되어 왔으며,¹⁾ 최근 청색 발광현상이 관찰됨²⁾에 따라, 광소자 및 나노 전기소자로서의 사용가능성이 증폭되고 있다. 특히 FED (Field Emission Display)의 tip으로 연구되고 있는 탄소 나노튜브의 열적·화학적 내구성의 문제를 해결할 수 있는 차세대 나노소자 물질로서 거론되고 있으며,³⁾ 정열된 탄화규소 나노로드의 전계방출 특성이 탄소나노튜브보다 우수하다는 연구결과도 보고되었다.⁴⁾ 나노크기를 가진 탄화규소 중 가장 활발히 연구가 진행되고 있는 것은 나노와이어 및 나노로드로서, 다른 질화물, 산화물 나노로드의 연구개발과 함께 그 응용연구가⁵⁾ 진행되고 있다.

탄화규소 나노로드 및 나노와이어의 제조방법으로서 여러가지 방법이 개발되었으며, 그중 가장 대표적인 것이 휘스커의 제조방법⁶⁾에서 발전된 열탄화법⁷⁾이며, 대부분의 탄화물, 황화물과 산화물 나노구조체의 제조에 사용된다. 이 방법은 원료물질의 일부 혹은 전부를 휘발시켜 낮은 온도 구역에서 먼저 액상화 되는 금속촉매에 원료물질을

과포화시킨 후, 일정방향으로 석출시켜서 나노구조체를 제조한다. 이때 사용되는 금속촉매로서 주로 Fe, Ni, Cr, Co 등이 사용되며, 제조하려는 물질과 형상에 따라 선택된다. 이외에 탄소나노튜브의 가장 대표적인 제조 방법인 arc-discharge,⁸⁾ laser-ablation방법⁹⁾을 응용하여, 전극물질과 반응 분위기, 조건을 바꿈으로써 탄화규소 나노와이어를 제조하기도 한다. 또한 탄소나노튜브의 반응 물질로 사용하여 탄화규소 나노와이어와 로드를 제작하는 CNT-confined reaction¹⁰⁾도 개발되었다. 최근에는 광학 및 전자 소자에 직접적으로 사용하기 위하여 화학증착법을 사용하여 기판위에 탄화규소 나노로드를 성장시키는 연구가 진행되었다.¹¹⁾ 또 다른 탄화규소 나노구조체를 제조하기 위한 방법으로서 액상상태의 원료물질을 사용하는 SLS (Solution-Liquid-Solid) 방법¹²⁾이 사용되었으며, 이 방법은 대부분 산화물과 질화물 나노구조체의 제조에 사용된다.

앞서 나열된 제조방법 중 CNT-confined reaction은 VS(Vapor-Solid) 성장기구를, SLS(Solution-Liquid-Solid) 방법은 SLS(Solution-Liquid-Solid) 성장기구를 사용하며, 나머지 제조방법은 모두 VLS(Vapor-Liquid-Solid) 성장기구를 사용한다. VLS 성장기구는 낮은 용점을 가진 금속 혹은 비금속 촉매를 사용하여 앞서 설명한 과포화-석출 기구를 사용하여 나노와이어 및 로드를 성장시킨

[†]E-Mail : myfudr2@hanmail.net

다. 대부분의 탄화물 나노구조체의 제조에 이러한 VLS 성장기구가 도입된다. 그러나 산화물 및 질화물 나노로드의 경우 촉매없이 성장되는 VS 성장기구를 통하여 성장되는 경우가 많다.

본 연구에서는 흑연기판을 사용하여 고체상태의 탄소가 기화되지 않고 액상상태의 금속촉매에 확산되는 것을 이용하는 SLS(Solid-Liquid-Solid) 방법을 도입하여, 탄화규소 나노튜브를 제조 하였으며, SLS 성장기구를 설명하였다. 또한 서로 다른 촉매를 사용함으로써 성장에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험 방법

SLS 방식에 의한 탄화규소 나노튜브를 성장시키기 위하여, 흑연기판을 탄소의 공급원료로 사용하였다. SiO 가스의 원료로서 Si와 SiO₂의 혼합물을 사용하였다. Si (325 mesh, 99%, Aldrich. Co)와 SiO₂(325 mesh, 99.5%, Aldrich Co.) 분말을 1:1의 무게 비율로 혼합한 후, ball mill을 사용하여 약 2시간 동안 건식 혼합하였다. 반응의 활성화를 최대하기 위하여 흑연기판에 금속촉매를 코팅시켜 사용하였다. 촉매로 사용될 금속의 원료로서 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (99.999%, Aldrich Co.), Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (99.999% Aldrich Co.), Cr(NO₃)₃ · 9H₂O (99.999%, Aldrich Co.)를 사용하였다. 각각의 금속촉매 원료를 isoprophylalcohol에 0.05mol%의 비율로 첨가하여 현탁액을 만들었다. 제조된 현탁액에 흑연기판을 담근 후 상온에서 약 12시간 동안 유지하였다. 금속촉매가 입혀진 흑연기판을 hot plate를 사용하여 약 120°C로 유지시켜 수분을 제거함으로써, 금속촉매를 흑연기판에 코팅하였다.

Si와 SiO₂의 혼합물 3g과 금속촉매가 코팅된 흑연기판을 Fig. 1과 같이 반응노안에 장입하였다. 반응노안에 잔류되어 있는 산소와 불순물을 제거하기 위하여, Ar (99.999%) 1slm을 약 30분간 흘려주었다. 그 후 분당 5°C의 속도로 반응온도인 900~1200°C까지 가열시킨 후, 실험조건에 따라 30분~20시간 동안 유지시킨 후 냉각하였다. 반응과정 중 분위기 가스로서 Ar을 20 sccm 흘려주었으며, 일정한 유량을 유지하기 위하여 MFC (Mass Flow Controller)를 사용하였다.

생성된 탄화규소 나노튜브의 미세조직은 FE-SEM (Field

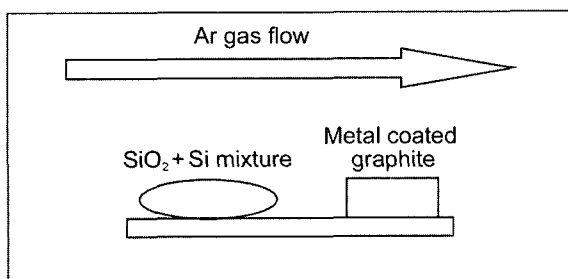


Fig. 1. Schematic diagram of SiC nanotube growth system.

Emission - Scanning Electron Microscope, S-4200, Hitachi Co.)과 STEM (Scanning Transmission Electron Microscope, CM-30, Phillips Co.)을 사용하여 관찰하였다. 또한 성장된 탄화규소 나노와이어의 광학적 특성을 알아보기 위하여 He-Cd laser ($\lambda = 325$ nm)를 사용하여 PL (photoluminescence)를 측정하였다. PL측정은 상온에서 이루어졌으며 사용된 광밀도는 6 W/cm²이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 SLS 성장기구에 의해 성장된 SiC 튜브의 SEM 사진을 나타내었다. 촉매로 사용된 물질의 종류가 달라짐에 따라 서로 다른 성장특성을 보이며, 다른 형상을 가짐을 알 수 있었다.

Cr을 촉매로 사용한 경우, (Fig. 2(a), (b)) 초기에 직선적으로 성장하나, 일정 길이 이상으로 성장된 후, 휘어져 성장함을 보임을 알 수 있었다. 이러한 Cr을 촉매로 사용할 때 낮은 성장속도를 가지기 때문으로 여겨진다. 열탄화법에 의하여 성장된 탄화규소 나노와이어의 경우, Cr을 촉매로 사용하였을 때 낮은 성장속도를 가지는 것을 알 수 있었다. 이에 따라 기본적인 VLS 반응 외에 추가적인 VS 반응이 표면에 발생함으로써 직경이 상대적으로 증가됨을 알 수 있었다. 이러한 나노와이어의 성장기구를 two step growth model¹³⁾로 설명할 수 있으며, Cr을 촉매로 사용하였을 때 SLS 성장에 의한 나노튜브의 성장도 이러한 model로 설명할 수 있다. 나노튜브가 일정 길이 이상이 되었을 때 휘어지는 현상은 탄소나노튜브나 탄화물 나노로드의 성장에서도 관찰된다.¹⁴⁾ 이 현상의 주된 원인으로 여겨지는 것은 성장속도의 불균일성에서 발생하는 내부 결함이다. 촉매를 통한 석출 과정에서 일정한 석출주기로 성장하는 나노와이어 및 로드 내부에는 일정한 주기를 가진 띠들이 발견된다. 이러한 띠는 주로 성장방향과 수직으로 존재하며, 주로 직충 결함에 의하여 발생된다. 이러한 적층결함이 연속적으로 존재함으로써 나노로드와 와이어는 일정한 크기의 내부 응력을 지니게 되고 이를 해소하기 위하여 일정방향으로 꺾이는 현상을 보이게 된다. SiC 나노와이어의 경우 약 60~70°의 꺾임이 보고되었으며,¹⁵⁾ 이는 내부의 응력을 해소하기 위하여 발생한다. 그러나 이러한 각도는 일정한 것이 아니며, 나노와이어 내부의 미세구조에 따라 변하게 된다. 성장속도가 빠른 경우, 발생하는 내부응력이 감소되므로 상대적으로 직선적인 성장이 가능하다. 또한 사용된 촉매의 종류와 증착방법에 따라 나노와이어의 내부에서 성장방향에 대하여 이러한 띠가 약 45°의 빗살 방향으로 존재하는 경우가 있다. 이러한 꺾임 현상을 만들 수 있는 또 다른 원인은 생성된 나노와이어 외부에 존재하는 산화막이나, 수화물막이다.¹⁶⁾ 이러한 외부막은 일반적인 나노와이어와 나노로드의 성장에서 관찰되며, 반응 중 공급되는 원료물질 중 반응되지 않은 원료물질이나, 관내에 잔류되어 있는 산소와 불순물에 의하여 형성

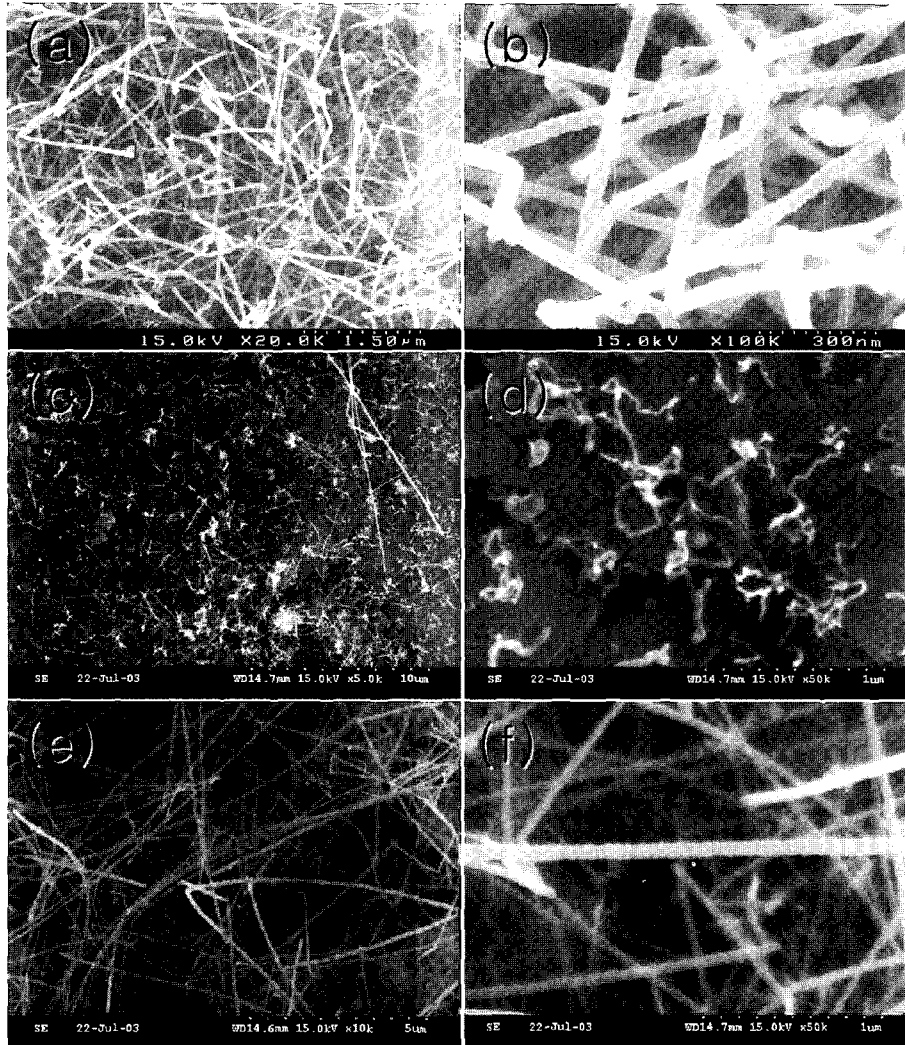


Fig. 2. SEM images of SiC nanotubes grown by catalysts. (a) low magnification image of Cr used at 1200°C during 20 hrs, (b) high magnification image of Cr used at 1200°C during 20 hrs, (c) low magnification image of Ni used at 1200°C during 20 hrs, (d) high magnification image of Ni used at 1200°C during 20 hrs, (e) low magnification image of Fe used at 1200°C during 20 hrs, (f) high magnification image of Fe used at 1200°C during 20 hrs.

된다. 최근에는 이러한 구조를 역으로 이용하여 coaxial structure를 가진 나노와이어를 제작하기도 한다.¹⁷⁾ 이러한 외부막과 내부의 열팽창계수의 차이에 의하여 냉각과정이나, 성장과정 중 일정방향으로 휘어짐이 가능하며, 이때 표면에 형성된 결함이 새로운 핵생성 위치로 작용하여 branching 현상¹⁸⁾이 발생하기도 한다.

Ni를 촉매로 사용한 경우, (Fig. 2(c), (d)) 아주 낮은 성장 속도와 낮은 성장 밀도를 가짐을 알 수 있었다. 그 이유는 기판표면에서 발생하는 Ni 촉매의 탄소의 상대적인 반응의 영향으로 생각된다. Ni가 액상으로 존재할 때 내부로 확산되는 탄소의 양이 매우 적어, 액상내에 원료물질이 과포화되어 석출되어 성장할 때까지 소요되는 잠복기가 길고, 이에 따라 성장속도가 매우 느려지게 된다. 열탄화반응이나,⁷⁾ 화학증착방법¹⁵⁾에 의하여 성장시킨 탄소나노튜브의 경우, Ni은 전형적인 VLS 반응의 촉매로서 작용하였으며, Cr을 사용한 경우보다. 빠른 성장속도를 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 SLS 반응에

서 1차반응인 탄소와의 반응성이 적음으로서 다른 특성을 보임을 알 수 있었다.

Fe를 촉매로 사용한 경우, (Fig. 2(e), (f)) 거의 직선적인 성장이 이루어졌으며 그 형상도 매우 매끄러움을 알 수 있다. Fe는 일반적인 나노와이어 및 나노로드의 대표적인 촉매금속으로 사용되며, 일정반응온도 이상에서는 매우 빠른 성장속도를 보이는 것으로 알려져 있다. 일반적인 VLS 반응에 의하여 성장되는 탄소나노튜브에서도 안정된 성장속도를 나타내는 것으로 보고되었다. 액체 상태로 존재하는 Fe 촉매 내부로 탄소의 확산속도가 빠르고, 과포화 되었을 때, 석출하는 주기가 일정하고 매우 빠르기 때문에 안정적인 성장이 이루어 질수 있다. Cr과 Ni를 촉매로 사용한 경우와 이러한 차이를 보이는 이유는 액상 촉매 내에 형성되는 중간화합물의 안정성과 큰 관련이 있으며, 이에 따라 나노와이어의 성장특성이 큰 차이를 보이는 것으로 보인다. 또한 Si 기판을 사용하여 탄소나노튜브 외벽에 탄소규소를 형성하는 경우와도 다

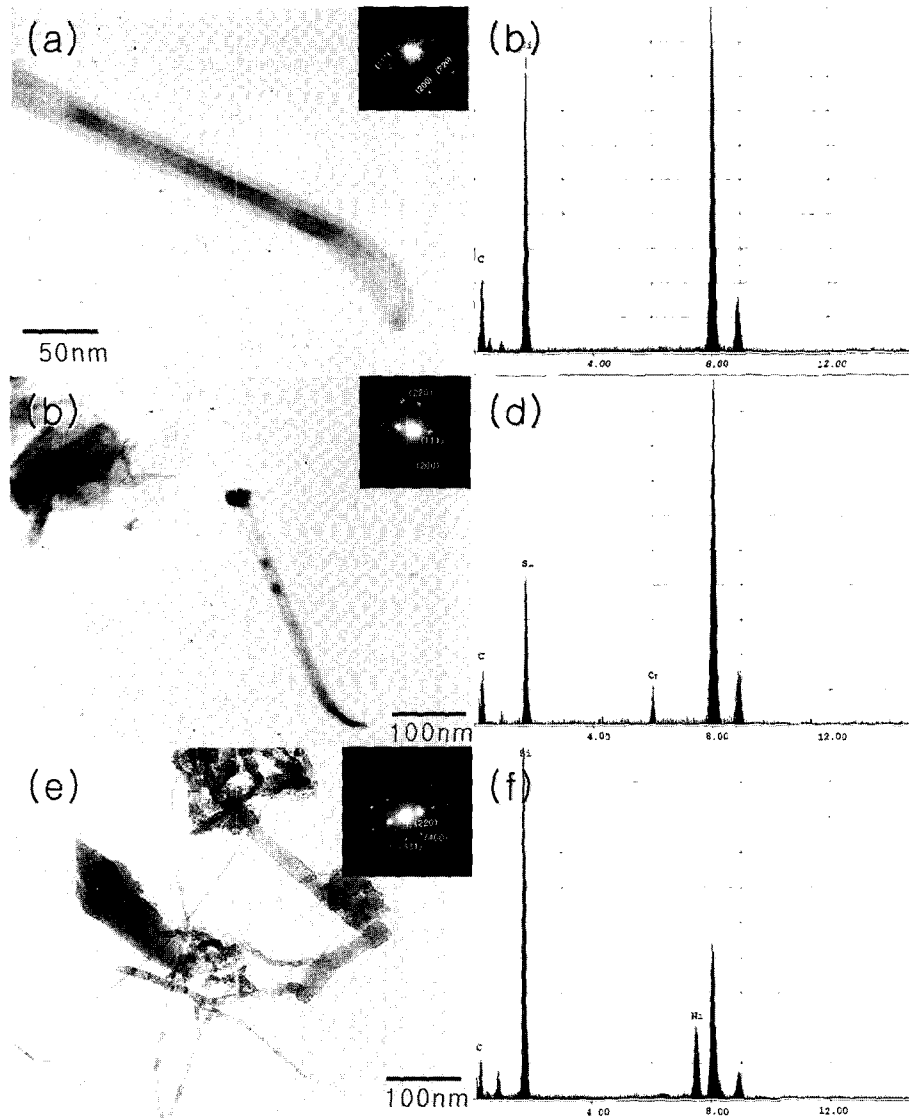


Fig. 3. TEM images and EDS spectrums of SiC nanotubes grown by SLS growth mechanism. (a) TEM image and SAED pattern of the Fe used, (b) EDS spectrum of the Fe used, (c) TEM image and SAED pattern of the Cr used, (d) EDS spectrum of the Cr used, (e) TEM image and SAED pattern of the Ni used. (f) EDS spectrum of the Ni used.

른 경향을 보임을 알 수 있다.¹⁹⁾

Fig. 3에 Fe, Cr과 Ni를 촉매로 사용하여 성장시킨 탄화규소 나노튜브를 scratching 기법으로 채취하여 TEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 일반적인 탄화규소의 나노와이어와 로드와 미세구조와는 달리 튜브형태로 성장되었음을 알 수 있으며, 사용된 촉매의 종류에 따라 다른 형상을 가짐을 알 수 있었다. Fe를 촉매로 사용한 경우, (Fig. 3(a)) 첨단부분이 비어있는 나노튜브 형태로 성장되었음을 알 수 있었으며, 이와는 달리 Cr을 사용한 경우 첨단부분이 촉매로 채워져 있는 나노튜브형태로 성장되어 있음을 알 수 있었다. Ni를 촉매로 사용한 경우, 상대적으로 짧은 길이를 가지고 있으나, Cr과 Fe를 촉매로 사용한 경우와 마찬가지로 튜브 형태로 성장되었음을 알 수 있었다. 다른 촉매를 사용한 경우에 비하여 휘어진 형상을 가지고 있으며, 상대적으로 낮은 성장속도에 의한 것으로 생각된다. 이러한 형상의 차이는

액상 상태의 금속촉매 내부로 확산되는 탄소의 상대적인 반응기구에 따라 결정된다. Fig. 4는 이러한 반응 경로를 모식도로 나타낸 것이다. 본 연구에서 탄화규소 나노튜브의 성장은 탄소 나노튜브의 기본적인 성장기구인 tip growth mechanism²⁰⁾과 base growth mechanism²¹⁾에 의하여 성장되는 것으로 보인다. 탄소나노튜브, 다른 나노로드와 나노와이어의 VLS 성장기구는 성장방향과 촉매의 상대적인 위치에 따라 tip growth model과 base growth model로 나누어진다. 촉매의 아래 부분으로 석출이 발생하면서 성장하게 되면 촉매는 항상 나노와이어나 나노튜브의 첨단부분에 위치하게 된다. 이러한 성장을 tip growth model이라고 하며, 이와 반대로 촉매물질의 윗부분으로 성장하는 경우를 base growth model이라고 한다. 이 경우 대부분 대나무 같은 마디를 가지고 성장하며, 이를 bamboo type이라고 부른다.

Cr과 Ni를 촉매로 사용한 경우, 첨단부분에 촉매금속

이 존재하게 되며, 고온에서 촉매와 계면 사이에서 부분적으로 용융된 탄소성분이 Fig. 4에서 ①로 표시된 확산 경로를 통하여 촉매내부로 탄소가 확산되고, 일정한 농도의 준안정상을 형성한 후, Fig. 4의 ④를 통하여 성장하게 된다. Fe를 촉매로 사용한 경우, 첨단부분에 촉매가 존재하지 않는 Fig. 3(a)는 탄소의 확산경로가 Fig. 4의 ②를 통하여 확산되어 촉매의 상단으로 모이게 되고 ③의 방향으로 성장하게 된다. 이러한 성장기구의 차이는 촉매로 사용된 금속의 종류에 따라 좌우된다. 즉 Cr을 촉매로 사용한 경우 탄소와 촉매와의 초기반응이 tip growth model로, Fe의 경우 base growth model로 성장됨을 알 수 있다. 이러한 성장기구의 차이를 주는 원인은 촉매와 촉매에 용해되는 원료물질인 탄소와의 용해도 및 반응성이다. 그러나 이러한 성장기구의 차이를 형성하는 세부인자와 세부 반응단계는 아직 밝혀지지 않고 있다. Fig. 3(b), (d), (f)에 나타낸 EDS spectrum에서 알 수 있듯이 각각의 나노튜브는 촉매금속과 Si, C로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 촉매금속의 존재는 Ni과 Cr을 사용한 경우, SLS 성장기구에서 탄소의 초기반응이 tip growth model과 base growth model임을 증명해 준다. Fe의 경우 촉매금속이 tip 부분에 존재하지 않음으로 확인이 불가능하였으나, Cr과 Ni를 촉매로 사용한 경우 촉매 금속의 존재가 확인되었다.

Fig. 3 내에 첨가된 SAED(Selective Area Electron Diffraction) pattern을 통하여 각각의 방향성을 확인할 수 있었다. Fe와 Cr을 촉매로 사용한 경우, (100) 방향을 가진 단결정으로 성장됨을 알 수 있었으며, Ni를 촉매로 사용한 경우 (111) 방향으로 성장된 단결정임을 알 수 있었다. SAED pattern 내에 약간의 원형고리가 잔존함을 확인할 수 있었으며, 이는 상대적으로 낮은 결정성을 가짐을 나타내고 있다. 이러한 성장방향은 열탄화법이나 화학증착에 의하여 성장된 탄화규소와는 다름을 알 수 있다. 유사한 촉매를 사용한 열탄화법의 경우 다결정으로 성장되었으며,⁷⁾ Fe 촉매를 사용하여 화학증착방법에 의하여 성장된 탄화규소 나노로드는 (111) 방향으로 성장되었다.²²⁾ 또한 arc-discharge에 의하여 얻어진 다결정 탄화규소 나노와이어⁸⁾와 CNT-confined reaction에 의하여 변환된 (111) 방향의 탄화규소 나노로드¹⁹⁾와는 다름을 알

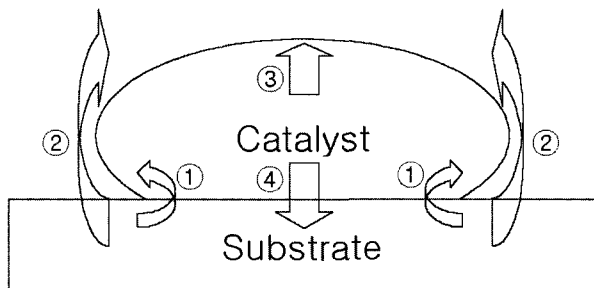


Fig. 4. Schematic diagram of reaction with catalyst and carbon in the SLS growth mechanism.

수 있었다. 이러한 성장방향은 사용된 촉매의 종류와 반응원료와의 정합성에 의하여 결정되며, 반응기구에 따라서 달라질 수 있다.

앞서 관찰한 Fig. 2~4를 통하여 관찰된 SLS 성장기구를 Fig. 5에 모식화하여 나타내었다. 흑연기판에 금속 촉매를 코팅시킨 후, 열처리과정을 거치면 초기에 코팅된 금속촉매가 일정한 크기로 응집된다. 고온에서 액체 상태로 응집된 금속촉매와 흑연기판의 계면에서 부분적으로 용해된 탄소가 금속촉매 내·외부로 확산되고, 확산된 탄소성분이 tip growth mechanism이나, base growth mechanism에 의하여 튜브형태로 성장하게 된다. 동시에 1000°C 이상의 고온에서 식 (1)의 반응³⁾을 통하여 발생

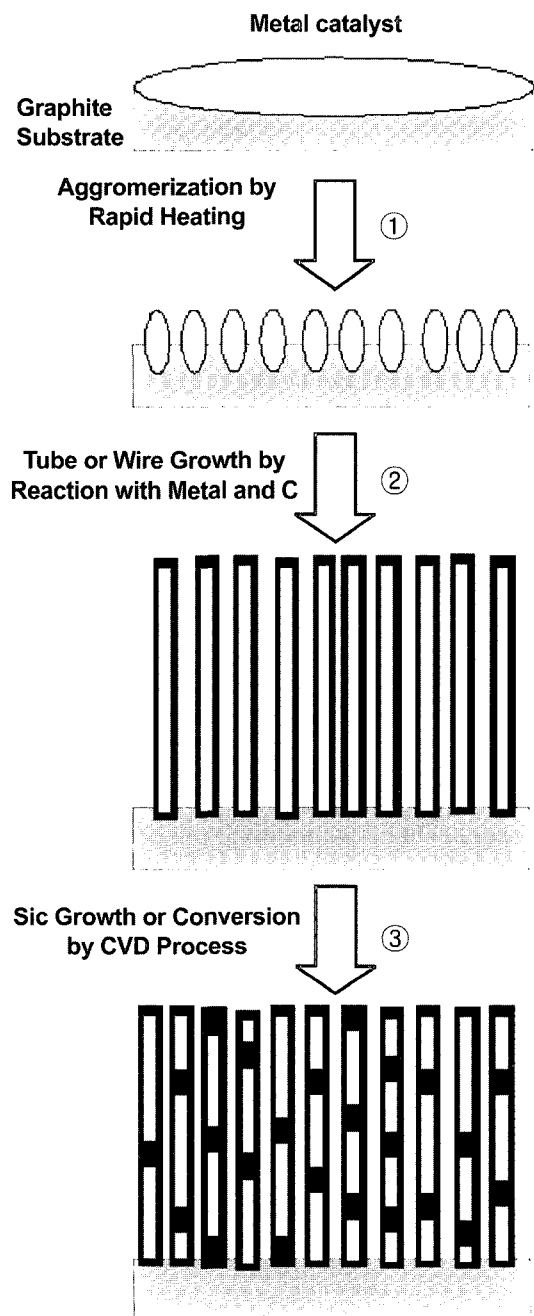
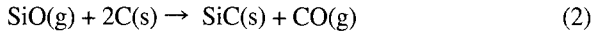
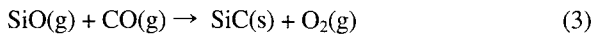


Fig. 5. Schematic diagram of SLS growth mechanism.

된 SiO 가스가 성장된 나노튜브 상태의 표면에 도달하게 되고, 이때 식 (2)의 반응²³⁾을 통하여 탄화규소 나노튜브 형태로 성장하게 된다. 여기서 (s)는 고체상태를, (g)는 기체상태를 의미한다.



이러한 성장반응은 CNT-confined reaction과는 조금 다르다. CNT-confined reaction의 경우, 안정화된 탄소나노튜브의 내벽과 외부에서 공급되는 SiO 가스와 탄소가 반응하는 식 (2)의 과정과 반응과정에서 휘발된 CO가스와 SiO가스의 반응인 식 (3)을 통하여 탄화규소 나노튜브나 로드로 변환하게 된다.



이상의 SLS 반응을 요약하여 보면 반응 초기에 액상 상태로 존재하는 촉매를 통하여 탄소가 석출되어 튜브 형태로 성장하면서, 공급되는 SiO가스와 반응을 통하여 탄화규소 나노튜브로 성장하게 된다. 이러한 성장은 VLS 성장기구²⁴⁾와 VS 성장기구²⁵⁾와는 약간 다른 성장기구이며, VLS 성장기구와 표면에서의 VS 성장기구가 조합되어 있는 two step growth model과 다르다. Two step growth model은 VLS 성장에 추가적인 VS 반응이 도입되어 직경의 증가와 형상의 변화에 관한 것이나, SLS 성장기구는 반응원료의 일부분 혹은 전부가 기상상태로 초기에 공급되지 않고, 고체상태에서 용융되어 액체상태로 공급되는 것이다. 따라서 two step growth model이나, VLS 성장기구와는 다름을 알 수 있다. 이러한 반응기구를 도입하면 적절한 반응조건에서 탄소나노튜브 및 다른 탄화물 나노튜브 및 나노로드를 손쉽게 성장시킬 수 있을 것으로 보인다.

성장된 탄화규소 나노튜브의 광학적 특성을 확인하기 위하여 He-Cd laser ($\lambda = 325 \text{ nm}$)를 사용하여 상온에서 측정된 PL 그래프를 Fig. 6에 나타내었다. 약 430nm를 중심으로 하는 PL peak가 관찰되었으며 이는 1400°C에서 열탄화법으로 제조된 탄화규소 나노와이어²⁶⁾와 유사한 값을 보임을 알 수 있었다. 사용된 촉매의 종류에 따른 PL Peak의 이동은 관찰되지 않았으며, 거의 유사한 경향을 가짐을 알 수 있었다. 그러나 후연기관위에 성장된 나노튜브의 밀도에 따라 PL peak의 강도가 변함을 알 수 있었다. 성장속도가 느리고 밀도가 낮은 Ni의 경우 가장 낮은 강도를 보임을 알 수 있었으며, 성장밀도가 높은 Fe, Cr의 경우 상대적으로 높은 강도를 가짐을 알 수 있었다. 이러한 PL peak의 위치는 탄화규소 hollow nanosphere,¹²⁾ SiO₂막안에 존재하는 탄화규소 nanoparticle²⁷⁾에서도 관찰된다. 430 nm (2.7~2.9 eV) 대역의 PL에 의한 청색발광현상은 Bulk 탄화규소 결정에서 얻

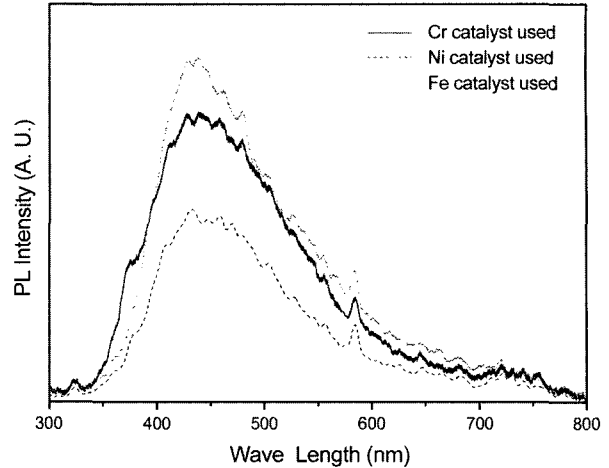


Fig. 6. Photo luminescence spectrum of SiC nanotube grown by SLS growth mechanism.

어지는 2.3 eV의 값과는 다름을 알 수 있다.²⁸⁾ 이러한 peak 위치의 이동과 청색발광현상의 원인은 quantum confinement effect²⁹⁾와 surface state model³⁰⁾로 설명될 수 있으나, 대부분 quantum confinement effect로 설명된다. 그러나 Fig. 3안에 삽입된 SAED pattern에서 확인할 수 있듯이, 낮은 결정성에 의한 내부 strain에 의하여 이러한 현상이 발생되었을 가능성도 존재한다. 내부 응력에 의하여 PL peak가 이동하는 이러한 현상은 GaN nanocolumn layer나³¹⁾ GaN 나노와이어에서도³²⁾ 관찰된다. SiO₂막 내부에 형성된 탄화규소 nanocrystal의 청색발광현상은 neutral oxygen vacancy에 의한 oxygen-deficient defects³⁰⁾로 설명되기도 한다.

4. 결 론

SLS 성장기구에 의하여 탄화규소 나노튜브를 성장시켰다. 기존의 VLS 성장기구와는 달리 초기에 탄소나노튜브의 성장과 이에 따른 탄화규소 나노튜브의 성장과 변환으로 성장이 이루어짐을 알 수 있었으며, 촉매의 종류에 따라 다른 성장속도와 형태를 가지고 성장됨을 알 수 있었다. Fe를 촉매로 사용한 경우, 가장 안정적인 성장속도를 유지한 반면, Ni를 촉매로 사용한 경우 매우 낮은 성장속도를 가지고 있음을 알 수 있었다. Cr을 촉매로 사용한 경우, 추가적인 표면 반응에 의하여 휘어진 각도로 성장함을 확인할 수 있었다. 이러한 성장현상의 차이는 1차반응인 액상의 촉매에 확산되는 탄소의 상대적인 반응성 차이이며, 이에 따라 성장된 나노튜브의 미세구조가 크게 달라짐을 알 수 있었다. PL 측정결과 약 430 nm에서 청색발광 현상이 관찰되었으며, 사용된 촉매의 종류와는 무관함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 사업 중 나노

소재기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. K. C. Kim, K. S. Nahm, Y. B. Hahn, Y. S. Lee and H. S. Byun, *J. vac. Sci. Technol. A*, **18**(3), 891 (2000).
2. E. Xie, Z. Zhang, Z. Ma, H. Lin and D. He, *Optical Materials*, **23**, 157 (2003).
3. X. T. Zhou, H. L. Lai, H. Y. Peng, F. C. K. Au, L. S. Liao, N. wang, I. Bello, C. S. Lee and S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **318**(1), 58 (2000).
4. Z. Pan, H. L. Lai, F. C. K. Au, X. Duan, W. Zhou, W. Shi, N. wang, C. S. Lee, N. B. Wong, S. T. Lee and S. Xie, *Adv. Mater.*, **12**(16), 1186 (2000).
5. G. W. Meng, L. D. Zhang, C. M. Mo, F. Phillipp, Y. Qin, H. J. Li, S. P. Feng and S. Y. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, **34**(5), 783 (1999).
6. J. V. Milewski, F. D. Gac, J. J. Petrovic and S. R. Skaggs, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1160 (1985).
7. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. W. Yang and N. R. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**(10), 677 (2003).
8. Y. B. Li, S. S. Xie, X. P. Zou, D. S. Tang, Z. Q. Jiu, W. Y. Zhou and G. Wang, *J. Crystal Growth*, **223**(2), 125 (2000).
9. W. Shi, Y. Zheng, H. Peng, N. Wang, C. S. Lee and S. T. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(12), 3228 (2000).
10. C. C. Tang, S. S. Fan, H. Y. Dang, J. H. Zhao, C. Zhang, P. Li and Q. Gu, *J. Crystal. Growth*, **210**(4), 595 (2000).
11. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. W. Yang and N. R. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**(6), 404 (2003).
12. G. Shen, D. Chen, K. Tang, Y. Qian and S. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 177 (2003).
13. K. M. Knowels and M. V. Ravichandran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(5), 1165 (1997).
14. H. J. Li, Z. J. Li, A. L. Meng, K. Z. Li, X. N. Zhang and Y. P. Xu, *J. Alloys and Compounds*, **352**(2), 279 (2003).
15. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. W. Yang and N. R. Kim, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **41**(9), 600 (2003).
16. G. W. Meng, L.D. Zhang, Y. Qin, C. M. Mo and Y. Phillipp, *Nanostructures Materials*, **12**, 1003 (1999).
17. K. S. Wenger, D. Cornua, F. Chassagneux, G. Ferroa, T. Epicierb and P. Mielea, *Solid State Comm.*, **124**, 157 (2002).
18. B. C. Satishkumar, P. J. Tomas, A. Govindaraj and C. N. R. Rao, *Appl. Phys. Lett.*, **77**(16), 2530 (2000).
19. E. Muñoz, A. B. Dalton, S. Collins, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, W. L. Zhou, J. He, C. J. O'Connor, B. Mccarthy and W. J. Blau, *Chem. Phys. Lett.*, **359**, 397 (2002).
20. Z. W. Pan, S. S. Xie, L. F. Sun and G. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **299**(1), 97 (1999).
21. C. J. Lee, J. H. Park and J. Park, *Chem. Phys. Lett.*, **326**(6), 560 (2000).
22. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. W. Yang and N. R. Kim, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **36**(3), 234 (2003).
23. Y. Zhang, N. Wang, S. Gao, R. He, S. Miaigno, I. Zhu and X. Zhang, *Chem. Mater.*, **14**(8), 3564 (2002).
24. E. I. Givargizov, *J. Crystal Growth*, **31**(1), 20 (1975).
25. Z. W. Pan, S. S. Xie, L. F. Sun and G. wang, *Chem. Phys. Lett.*, **299**(1), 97 (1999).
26. W. Han, S. Fan, Q. Li, W. Liang, B. Gu and D. Yu, *Chem. Phys. Lett.*, **265**, 374 (1997).
27. Y. H. Mo, M. Shajahan, K. S. Lee, K. C. Lee, K. C. Kim, O. H. Cha, E. K. Suh and K. S. Nahm, *Diamond and Realted Materials*, **11**, 1703 (2002).
28. R. M. Bayazitov, I. B. Khaibullin, R. I. batalov, R. M. Nurntdinov, L. K. Antonova, V. P. Aksenov and G. N. Mikhailova, *Nuclear inst. and Meth. Phys. Res. B.*, **206**, 984 (2003).
29. Y. P. Guo, J. C. Zheng, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan, K. Li, J. S. Pan, Z. C. Feng and S. J. Chua, *Chem. Phys Lett.*, **339**, 319 (2001).
30. C. Tan, X. L. Wu, S. S. deng, G. S. Huang, X. N. Liu and X. M. Bao, *Physics Letters A*, **310**, 236 (2003).
31. M. Tiginyanu, V. V. Urasaki, V. V. Zalama, S. Langa, S. Hubbarde, D. Pavlids and H. Foll, *Appl. Phys. Lett.*, **83**(8), 1551 (2003).
32. H. W. Seo, S. Y. Bae, J. H. Park, H. I. Yang, K. S. Park and S. S. Kim, *J. Chem. Phys.*, **116**(21), 9492 (2002).