

## Hexagonal shape Si crystal grown by mixed-source HVPE method

Gang Seok Lee, Kyoung Hwa Kim, Jung Hyun Park, So Yoon Kim, Ha Young Lee, Hyung Soo Ahn<sup>†</sup>, Jae Hak Lee, Young Tea Chun, Min Yang, Sam Nyung Yi, Injun Jeon<sup>\*</sup>, Chae Ryong Cho<sup>\*</sup> and Suck-Whan Kim<sup>\*\*</sup>

*Department of Electronic Material Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea*

*\*Department of Nanoenergy Engineering and Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 46241, Korea*

*\*\*Andong National University, Andong 36729, Korea*

(Received May 17, 2021)

(Revised June 4, 2021)

(Accepted June 9, 2021)

**Abstract** Hexagonal shape Si crystals were grown by the mixed-source hydride vapor phase epitaxy (HVPE) method of mixing solid materials such as Si, Al and Ga. In the newly designed atmospheric pressure mixed-source HVPE method, nuclei are formed by the interaction between GaCl<sub>n</sub>, AlCl<sub>n</sub> and SiCl<sub>n</sub> gases at a high temperature of 1200°C. In addition, it is designed to generate a precursor gas with a high partial pressure due to the rapid reaction of Si and HCl gas. The properties of hexagonal Si crystals were investigated through scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), high-resolution X-ray diffraction (HR-XRD), and Raman spectrum. From these results, it is expected to be applied as a new material in the Si industry.

**Key words** Hexagonal Si, Cubic Si, Mixed-source HVPE, Si allotrope, Direct bandgap Si

## 혼합소스 HVPE 방법에 의해 성장된 육각형 Si 결정

이강석, 김경화, 박정현, 김소윤, 이하영, 안형수<sup>†</sup>, 이재학, 전영태, 양민, 이삼녕, 전인준<sup>\*</sup>, 조채용<sup>\*</sup>, 김석환<sup>\*\*</sup>

한국해양대학교 전자소재공학과, 부산, 49112

\*부산대학교 나노에너지공학과·나노융합기술과, 부산, 46241

\*\*안동대학교 자연과학대학 물리학과, 안동, 36729

(2021년 5월 17일 접수)

(2021년 6월 4일 심사완료)

(2021년 6월 9일 게재확정)

**요약** 고체 재료인 Si, Al 그리고 Ga를 혼합하는 혼합소스 수소화물기상 방법에 의해 육각형 Si 결정을 성장하였다. 새로 고안된 상압의 혼합소스 수소화물기상 방법에서는 1200°C의 고온에서 GaCl<sub>n</sub>, AlCl<sub>n</sub> 그리고 SiCl<sub>n</sub> 가스 사이의 상호작용에 의해 핵이 형성된다. 또한 Si와 HCl 가스의 급격한 반응에 의해 높은 분압을 가진 전구 기체를 발생시키는 구조로 설계 되었다. 주사 전자 현미경(FE-SEM), 에너지 분산형 X-선 분광법(EDS), 고해상도 X-선 회절(HR-XRD) 그리고 라만 스펙트럼을 통하여 육각형 Si 결정의 특성을 확인하였으며, Si 산업 분야에서 새로운 소재로서 응용성이 기대된다.

### 1. 서론

최근 가장 주목받고 있는 전기 에너지 생산과 저장 그리고 전송 분야는 에너지 사용의 효율 향상이 매우 중요한 요소라 할 수 있으며, 효율을 향상하기 위한 원천 소재의 개발은 가장 기초적이며 근원적인 해결책으로 주목받고 있

다. 특히 Si 소재 분야에서는 페로브스카이트(perovskite)를 비롯하여 그래핀(graphene) 등과 비교하여 보면, 기존의 정육면체 결정 구조(diamond 혹은 cubic, dc) Si 혹은 비정질 Si(amorphous silicon) 이외의 광 흡수체로서 효율 향상과 더불어 2차 전지의 음극 소재(anode)로서 흑연을 대체할 수 있는 흑연과 유사한 새로운 구조의 단결정 Si이 요구되고 있다. Si은 원재료인 SiO<sub>2</sub>가 지구 지각의 60%를 차지하고 있으며, 독성이 없는 매우 친환경적인 소재로 단결정을 얻기 위하여 안정되고 산업화된

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: ahnhs@kmou.ac.kr

초크랄스키법(Czochralski) 또는 결정인상법(crystal pulling method)을 주로 사용하고 있다. 따라서 오늘날 Si와 관련된 대부분의 산업은 cubic Si 혹은 비정질 Si를 이용해 제작되고 있다. 또한 Si는 1.1 eV의 간접 에너지 밴드갭(indirect energy bandgap) 특성이 있어 광과 관련된 비효율적인 소재라고 할 수 있다. Si는 탄소(C) 원소와 같이 다이아몬드 구조(dc)인  $O_h^7$ -Fd3m 공간군(space group)의 상(phase)을 가지며, Si 동소체(allotrope)의 일종인 육각형 Si(diamond hexagonal, dh)은 우르자이트(wurtzite) 구조의  $P6_3/mmc(D46h)$ 의 공간군의 결정학적 대칭성을 갖는 요소로 입방정계의 다이아몬드 구조에 비해 매우 다른 특성이 존재하여 Si 산업 응용에 매우 중요한 소재로 평가받고 있다[1-4]. Si는 단일 고체에서 같은 온도, 같은 압력에서 다른 성질을 갖는 동소체이다. 흑연과 다이아몬드와 같이 탄소로 구성된 소재이지만 서로 다른 성질을 나타내고 있다. 즉, 서로 다른 결정 구조를 지니고 있기 때문이다. 따라서 조건에 따라 다른 성질의 구조를 얻을 수 있으며, 특히 육각형(dh) Si은 이 분야에서 새로운 소재의 발전 가능성을 제시한다. 육방정계로서 공간군  $P6_3mc$  구조는 일반적으로 격자상수  $a$ (횡축)와  $c$ (장축)가 다른 값을 가지는 구조이다. 섬유아연석형 구조 혹은 우르자이트 구조에 대응하며, 다이아몬드 육각형(dh) Si, Si IV 또는 2H Si이라고도 표현한다. 이와 같이 육각형 구조를 갖는 Si 결정은 지난 60년간 많은 주목을 받아오고 있다. 육각형 Si 결정은 여러 연구자들에 의해 이론적, 실험적으로 에너지밴드 값을 계산하여 준 직접 에너지 밴드갭(quasi-direct energy bandgap)을 가짐을 예측하고 있으며, 이로 인해 광학적인 특성을 비롯하여 나노 구조에서 실험적인 성과를 얻고 있다[5-11].

육각형 Si 결정은 Si의 동소체 특성상 이론적으로 GPa의 높은 압력이 요구된다. 따라서 고압의 제조 조건으로 인하여 나노 구조에 의해 연구된다. 최근 육각형 구조인 GaP 나노구조를 이용하여 그 표면에 육각형 Si를 형성하여 그 특성을 조사한 결과 기존의 cubic Si에 비해 광학적, 전기적, 기계적 성질뿐만 아니라 초전도 특성을 가질 것으로 기대되는 결과를 발표하였다[10]. 순수 육각형 Si을 결정 형태로 얻는 것은 매우 어려운 기술적 문제로 높은 압력을 해결해야 한다. 온도-위상 다이어그램이 매우 복잡한 Si의 경우는 0~10 GPa 범위에서 가장 안정된 다이아몬드 상이 대부분 존재하나 일시적인 압력 변화에 의해 cubic Si의 상은 변화되어 2~8 GPa 정도에서 육각형 Si의 형성이 가능한 것으로 발표되고 있으며, 나노와이어 구조에서는 육각형 Si의 국부적인 영역이 대기압에서 관찰되고 있으나 벌크 Si의 육각형 형태는 약 16 GPa의 압력이 필요할 것으로 알려져 있다[12-17]. 따라서 높은 압력의 조건을 피하기 위하여 육각형 Si의 다형체 결정 구조(polytypes)의 소재를 연구하여 비교적 낮은 압력에

서도 관측이 되는 새로운 재료로서 전자 특성과 열전도에 대한 관심이 증대되고 있다[5,18-24]. 육각형 Si은 0.61~1.69 eV 부근에서 준 직접 에너지 밴드갭을 가지는 특성 때문에 광전지(photovoltaic) 소자, 발광 소자(light emitting devices), 고체 전지(solid-state batteries) 그리고 초대형 통합집적회로(Ultra large Scale Integration, ULSI) 분야에서 새로운 응용성이 증가하고 있다[25-33]. 그러나 현재까지 순수한 육각형 Si 결정을 상압에서 독립적으로 성장한 경우가 거의 없다. 따라서 본 논문에서는 육각형 Si 결정을 성장하는 방법과 그 특성을 설명하고자 한다.

본 논문에서는 상압의 혼합소스 수소화물기상법(hydride vapor Phase Epitaxy, HVPE)을 사용하였다. 일반적인 HVPE 방법은 에피층의 종류에 따라 소스 영역을 여러 영역으로 만들어야 하므로 장비가 복잡한 단점이 있다. 혼합소스 HVPE 방법은 성장하고자 하는 재료를 흑연 보트에 모두 혼합하여 사용하므로, 성장하는 물질의 재료 종류와 무관하게 간단한 구조의 장비로 공정이 가능하다[34,35]. 성장 시 1200°C의 고온에서 Si과 HCl 가스의 급격한 반응에 의한 높은 분압을 가진 보트 구조를 설계하였다. 그 결과 육각형 Si 결정을 얻을 수 있었으며, 시료는 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM), 에너지 분산 형 X 선 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS), 고해상도 X-선 회절(high-resolution X-ray diffraction, HR-XRD) 그리고 라만 스펙트럼을 통하여 육각형 Si 결정의 특성을 조사하였다. 따라서 이러한 결과들은 Si 산업 분야에서 새로운 소재로서 응용성이 기대된다.

## 2. 실험 방법

Figure 1은 육각형 Si 결정 성장을 위해 사용한 수평형 혼합소스 HVPE 장비의 모식도이다. 일반적인 HVPE 장비는 성장하고자 하는 금속 원소를 개별로 다른 영역에 분리되어 있으며, 기체 형태의 금속-염화물(metal-chloride)을 만들기 위하여 HCl 기체가 금속 물질 위로 흐른다.

본 논문에서 혼합된 소스는 Si, Al Ga의 일정한 비율(1:1:1)로 혼합되며 HCl을 이용하여 금속-염화물을 형성하고, 5족 원소인 N은  $NH_3$  기체를 흘려 금속-염화물 기체와 반응시켜 육각형 Si 결정을 성장하기 위한 핵형성(nucleation) 소스로 사용되었다. 혼합소스 HVPE 구조는 일반 HVPE와 다르게 소스영역과 성장영역이 Fig. 1(a)와 같이 하나로 구성되어 있다. 성장영역은 3개의 히터 퍼니스로 구성되어 온도를 조절한다. 같은 성장 영역 내의 흑연 보트 내부에서 이동한 금속-염화물 기체는 5족 물질로 사용한 암모니아( $NH_3$ ) 기체와 반응하여 핵을 비롯하여 Si 결정을 성장한다. 암모니아 기체는 별도의 석

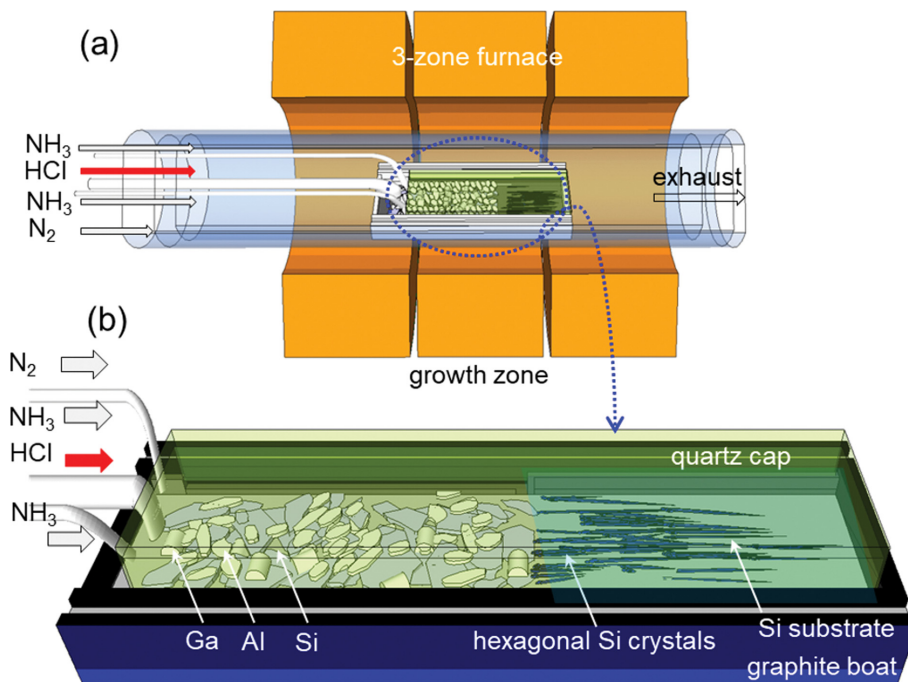


Fig. 1. Schematic diagram of a mixed-source HVPE for the growth of hexagonal shape Si crystals: (a) mixed-source HVPE system, (b) enlarged picture of graphite boat.

영관을 통해 일정하게 성장 영역으로 공급해 주며, 운반 기체와 분위기 기체는 질소를 사용하였다. Figure 1(b)는 흑연 보트를 확대한 것으로 소스 영역과 성장 영역이 같은 보트 영역 내에서 거의 구분 없이 배치되도록 하였다. 따라서 1200°C의 고온에서 반응 가스의 급격한 형성에 의해 최대한 높은 분압을 가지도록 보트 구조를 설계하였다. 혼합 소스 HVPE 장비에서 금속-염화물의 형성은 금속 물질의 반응에 대한 온도와 평형 상수 값으로 추정할 수 있다. 1200°C를 성장온도로 이용하기 때문에 금속 Al에 의한 금속-염화물 형성 분압(partial pressure)이 가장 높은 AlCl<sub>3</sub>을 형성하여 성장을 위한 전구체로 사용된다. 본 논문에서는 AlCl<sub>3</sub>인 금속-염화물은 석영(quartz)과 높은 반응도를 가지고 있기 때문에, 흑연 보트의 두께를 석영관으로 제작하여 최소한의 핵에 필요한 AlCl<sub>3</sub>을 사용하여 육각형 Si 결정을 성장하는데 방해가 되지 않도록 하였다. Ga는 원재료인 Si를 녹여 HCl과 잘 반응하게 하는 역할과 소스의 산화를 방지하여 HCl 가스와의 접촉을 쉽게 하고 Al과 같이 기판 위의 핵 성장을 위한 촉매 작용을 한다. 5족 원소인 N은 NH<sub>3</sub> 가스를 흘려 금속-염화물 기체와 반응시켜 AlCl<sub>3</sub>과 함께 AlN 핵을 형성하게 된다. HCl, NH<sub>3</sub> 가스 그리고 질소 가스는 각각 200 sccm, 1000 sccm, 5000 sccm으로 일정하게 공급하였다. 소스의 양은 Si 10 g, Al 10 g 그리고 Ga 10 g을 사용하였다. 추가적으로 성장 매커니즘을 분석하기 위해 Al의 양을 20 g으로 증가한 실험과, Al 10 g 조건에서 NH<sub>3</sub> 가스로 전처리를 하지 않은 실험과 비교하

였다. Si 결정이 성장되는 윗 부분에 Si 기판을 거꾸로 배치하여 육각형 Si 결정 성장을 위한 핵성장의 기판으로 사용하였다.

### 3. 결과 및 토론

Figure 2는 육각형 Si 결정을 성장하기 위한 조건들을 실험 결과로부터 나타내었다. Figure 2(a)는 성장 시간에 대한 성장된 바늘의 무게(weight of needles)를 측정된 결과이며, Fig. 2(b)는 성장 시간과 육각형 Si 결정의 최대 길이의 관계, 그리고 Fig. 1(c)는 성장 시간과 육각형 Si 결정의 형성 유효 효율로서 형성된 육각형 Si 결정의 양과 혼합소스의 실제 소모량의 관계로부터 얻어졌다. 성장 후 보트 내에서 육안으로 확인되는 육각형 Si 결정들을 수집하여 정밀도 0.1 mg의 전자분석저울을 통해 측정된 육각형 Si 결정들의 무게를 기준으로 계산되었다. 또한 육각형 Si 결정의 길이는 광학현미경과 FE-SEM을 이용하여 측정하였다. Al 양이 10 g일 경우 성장 시간이 증가됨에 따라 성장된 육각형 Si 결정의 무게도 증가함을 알 수 있다. 그러나 Al 20 g의 경우 70분 성장에서 10 g 조건과 비교하여, 생성된 육각형 Si 결정의 양이 약 2배 증가되었으나, 이후 100분 성장에서는 약 1.5배 정도 증가함을 보여주었고, 180분 성장에는 혼합소스의 Al 배합에 따른 육각형 Si 결정의 무게 증가는 크게 나타나지 않았다. 이는 혼합소스 방법에서 소스의 제한에

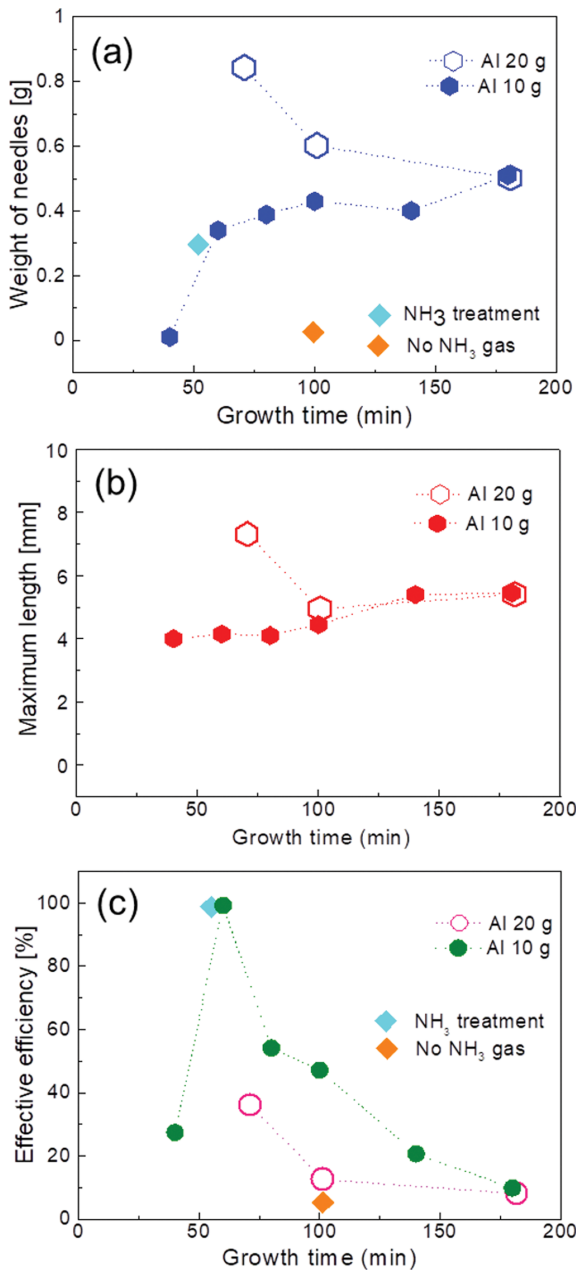


Fig. 2. Growth time vs. hexagonal Si Growth amount, maximum length, and growth efficiency: (a) growth time vs. weight of needles grown; (b) growth time vs. maximum length; (c) growth time vs. growth efficiency.

따른 것으로 보이며, 다른 소스가 고갈됨에 따라 Al 양이 최종 성장결과에 미치는 영향이 크지 않은 것으로 판단된다.

Figure 2(a)에서 Al 양이 10 g 일 경우 NH<sub>3</sub>를 성장 시작 직전까지 흘려준 후 공급을 중단한 상태에서 육각형 Si 결정은 NH<sub>3</sub>를 성장이 끝날 때까지 계속해서 공급해 준 경우의 결과보다 조금 낮은 양이 형성되었다. 그러나 전혀 NH<sub>3</sub>를 흘려주지 않은 상태에서는 매우 적은 양의 육각형 Si 결정이 형성되었다. 따라서 NH<sub>3</sub>는 Si-Al 화

합물을 Si 기판에 안착할 수 있도록 활성화하는 역할을 하는 것으로 판단된다. 즉, NH<sub>3</sub>는 직접적인 육각형 Si 결정 성장에는 참여를 하지 않지만 Si 표면에 대하여 NH<sub>3</sub> 처리는 육각형 Si 결정 성장에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다. Figure 2(a), (c)에서 Si 기판 표면에 대하여 NH<sub>3</sub> 처리와 관련된 결과를 나타내었으며, HCl 을 흘려 주기 직전까지의 NH<sub>3</sub> 처리에 의해 육각형 Si 결정 성장의 유효 효율이 100%에 접근하였으나 전혀 NH<sub>3</sub> 처리를 하지 않은 경우는 유효 효율이 5% 미만의 결과가 나타났다. 따라서 육각형 Si 결정 성장에 있어서 NH<sub>3</sub>는 Si 기판의 산화를 방지하는 질화(nitritization) 역할과 Si-Al 화합물인 핵을 Si 기판에 안착할 수 있도록 활성화하는 역할을 하는 것으로 판단된다. Figure 2(b)에서는 성장 시간이 증가하면 육각형 Si 결정의 길이는 증가하지만 소스인 Al이 20 g 일 경우는 초기 짧은 시간에 길이가 긴 육각형 Si 결정이 형성되었다. 따라서 Fig. 2(c)와 같이 초기 짧은 시간에 유효 효율이 최대로 증가하고 시간이 증가할 수록 유효 효율이 감소하는 결과가 얻어졌다. NH<sub>3</sub>를 공급한 경우와 공급하지 않는 경우도 같은 결과를 보여 준다. 이러한 성장의 특징은 혼합소스 HVPE 방법이 일반적인 HVPE 방법과 같이 소스의 연속적인 공급 방식이 아니라 소스가 고갈되는 방법이므로 초기 반응모드가 매우 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

Figure 3은 육각형 Si 결정의 FE-SEM 결과이다. Figure 3(a)는 2.6 mm의 전형적인 육각형 Si 결정의 FE-SEM 사진이다. 직진성이 있는 바늘 모양의 Si 결정이 성장된 것을 알 수 있다. Figure 3(b)는 폭이 170 μm 정도의 육각형 Si 결정의 단면 사진으로 6개의 내부 각은 평균 120°로 형성되어 있어 전형적인 육각형 모양이다. Figure 3(c)는 폭 20 μm 정도의 육각형 Si 결정 측면 사진으로 결정질의 표면을 확인할 수 있다. Figure 3(d)는 Fig. 1의 Si 기판 부분으로 GaCl<sub>3</sub>에 의해 meltback 에칭된 모습을 표시하였다. Si 기판은 초기 NH<sub>3</sub>의 공급에 의해 안정된 표면 상태를 유지하게 되며 GaCl<sub>3</sub>에 의해 Si 기판을 에칭하게 된다. Ga는 성장 기판인 Si (111) 표면을 에칭하여 마이크로 웅덩이를 형성하는 역할을 하며, 또한 육각형 Si 결정을 성장하기 위하여 필요한 핵 형성이 잘 될 수 있는 촉매로도 작용한다. 또한 Ga는 원재료인 Si와 Al 표면을 미리 녹여 산화막 등을 제거함으로써 HCl과 반응을 원활하게 하는 역할을 한다. 거꾸로 배치되어 있는 Si(111) 기판 표면으로 GaCl<sub>3</sub>를 흘려주면 1200°C 이상의 고온에서 Ga와 Si 간의 화학 반응에 의해 Si 기판이 에칭이 되는 현상이 나타난다[36-38]. 마이크로 웅덩이 형성과 동시에 Fig. 3(e)와 같이 핵 성장이 나타난다. 이때 직경이 평균 20 μm 정도의 마이크로 웅덩이가 형성되고 Ga를 비롯하여 Si, C, N, O, Al 등

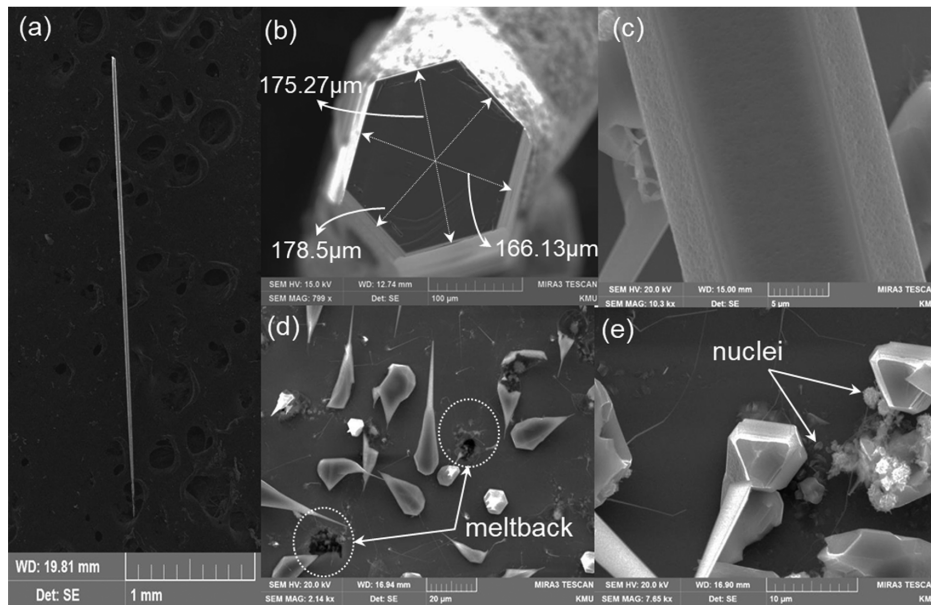


Fig. 3. FE-SEM images of a hexagonal Si crystals: (a) image of 2.6 mm length hexagonal Si crystal, (b) cross-sectional FE-SEM image of hexagonal Si crystal, (c) plane-view image of a hexagonal Si crystal body, (d) meltback etching of the Si (111) substrate, (e) initial growth of the hexagonal Si crystals, (e) formation of nuclei on the Si (111) growth substrate.

의 원소들로 구성된 핵들이 형성된다. 2시간 성장 후 형성된 기판에서는 단위 면적당 87% 이상의 마이크로 웅덩이와 그 내부에 수  $\mu\text{m}$  크기의 핵이 관찰되었다[39].

Figure 4는 육각형 Si 결정 성장 과정 부분에 대한 EDS 스펙트럼 결과를 나타내었다. Figure 4(a)는 육각형 Si 결정의 몸체(body)부분의 EDS 결과이다. 표면에서 99%의 Si 원소가 측정된 것은 육각형 Si 결정이 순수한 Si 임을 의미한다. Figure 4(b)는 작은 초기결정 부분에 대한 EDS 결과로 Si 원소가 많이 있으나 앞에서 설명한 것과 같이 N, O, Al 원소들이 혼합되어 있음을 확인할 수 있다.

Figure 4(c)는 완전히 형성된 초기 결정 부분에 대한 EDS 결과이다. Al 원소가 존재하다 대부분 Si 원소 구성되어 있다. 따라서 육각형 Si 결정 성장은 질화 과정과 기판의 에칭 그리고 핵 형성에 이어 육각형 구조로의 Si 결정 성장이 이루어진다고 판단된다.

Figure 5는 Fig. 3의 성장 과정을 증명하기 위하여 기판 부분의 성장 초기 결정 부분을 세부적으로 측정하였다. Figure 5(a)와 (b)에서 meltback 에칭된 부분에 다양한 형태의 핵들이 나타나고 이러한 핵들로부터 초기 결정이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. Figure 5(c)는 Fig. 4(b)에서 보여주었던 초기 결정 부분보다 완전한 핵 부분(Fig. 5(b) 십자가 부분)에 대한 EDS 결과를 나타내었다. Si 이 대부분이지만 Al, Ga, C 원소들이 측정되었다.

또한, 반복 실험과정에서 금속 Al을 전혀 사용하지 않고 육각형 Si 결정이 성장되지 않는 것을 확인하였다. 따라서 Al의 또 다른 역할은  $\text{GaCl}_3$ 에 의해 Si 기판의 에

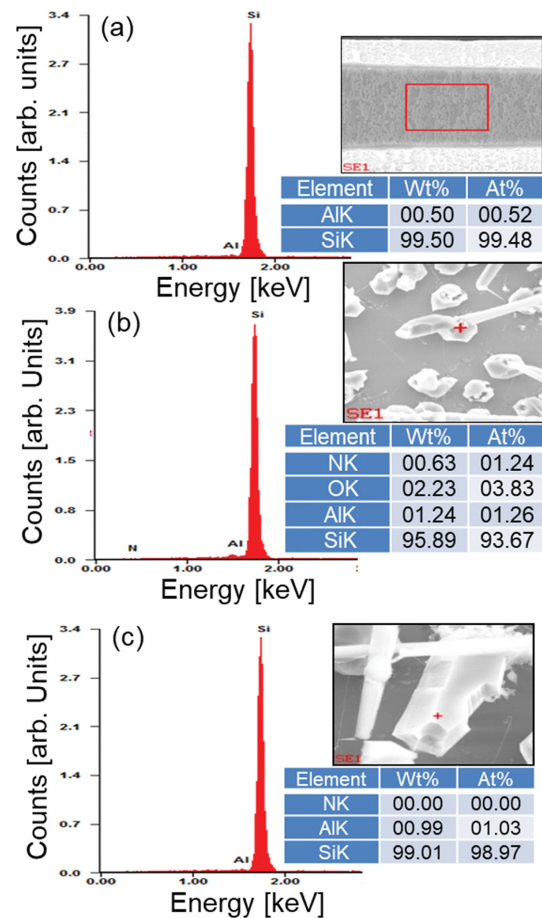


Fig. 4. EDS spectra of the hexagonal Si crystals grown by mixed-source HVPE: (a) body part of hexagonal Si crystal, (b) nuclei parts of Si at Si substrate, (c) hexagonal Si crystal at Si substrate.

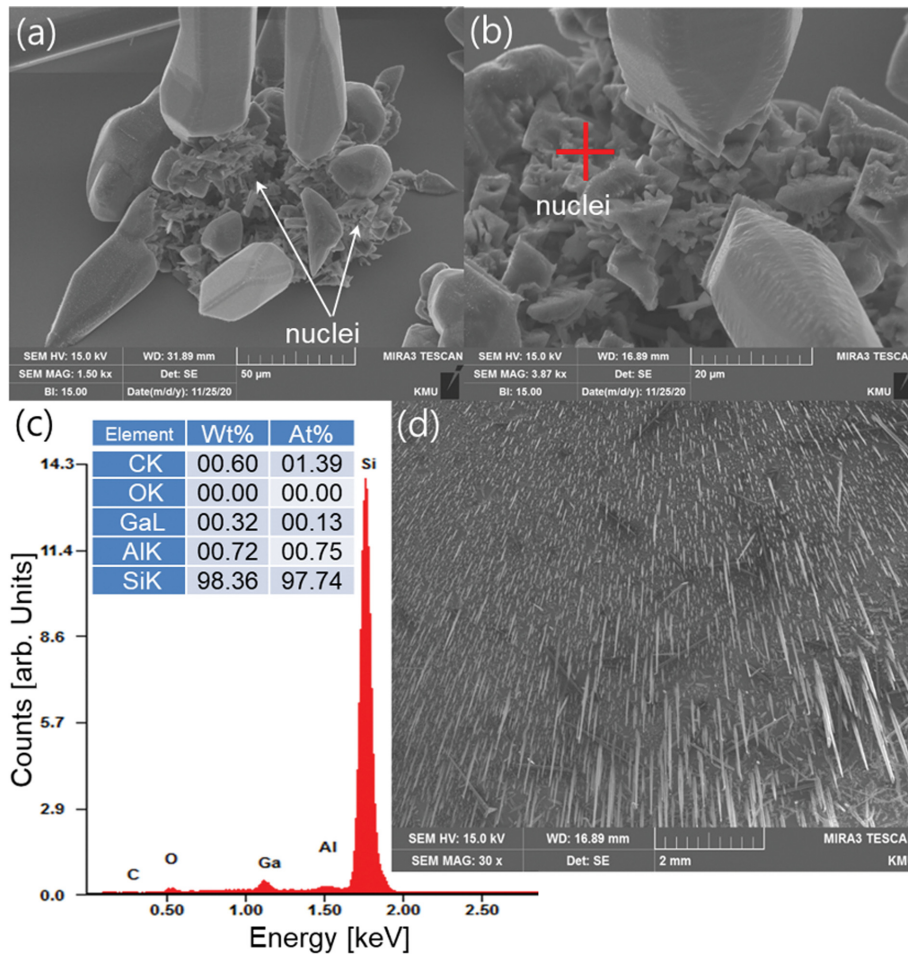


Fig. 5. FE-SEM images of the nuclei at Si substrate: (a) image of nuclei, (b) enlarged FE-SEM image of the nuclei, (c) EDS spectra of the nuclei, (d) early growth image of hexagonal Si crystals.

칭에 함께 기여하며, 육각형 Si 결정이 다량으로 성장할 수 있도록 역할을 한다. 에칭된 Si은 무질서화된(locally disordered) 상태에서 핵을 기생으로 하여 Si, C, N, O, Al 등의 원소들은 Si 성분이 많은 물질로 재결정화(recrystallization)가 이루어져 20 μm 이상의 Si 초기결정이 형성된 것으로 판단된다[42]. 혼합소스 HVPE 특성상 성장 초기 결정이 형성되는 시점에서 AlCl<sub>3</sub>과 GaCl<sub>3</sub>는 거의 고갈되므로, 성장기체 성분은 SiCl<sub>4</sub>이 지배적인 농도를 가지게 된다. 이때 증류를 향한 방향으로 결정화가 발생하면서 가장 강한 결합력을 가진 육각형 형태의 구조로 변화되어 육각형 형태의 Si 결정이 형성된 것으로 보인다[19,40,41]. 육각형 Si 결정의 무게를 대략 3.0 × 10<sup>-7</sup> N 정도 이상에서 분리가 시작되는 것으로 계산되었으며, 분리가 최초로 시작되는 육각형 Si 결정의 무게는 길이로 환산하면 대략 2 mm 정도이다. 육각형 Si 결정 성장 메커니즘은 (1) Si 기판의 NH<sub>3</sub>에 의한 질화과정, (2) Ga melt-back + Al melt-back에 의한 Si 표면의 비정질화 상태 (3) Si-Al 혼성의 핵형성, (4) 핵을 기생으로 한 재결정화에 의한 Si-Al 초기결정의 형성, (5) 육각

형 구조로의 Si 결정의 성장, (6) 육각형 Si 결정의 분리로 설명할 수 있으며, 6 단계는 매우 짧은 시간에 동시에 발생하는 성장 메커니즘으로서 육각형 Si 결정의 형성을 설명할 수 있다.

Figure 4(b)에서는 N, O, Al 원소들이 혼합되어 있는 반면에 Fig. 5(c)에서는 C, Ga, Al 원소들이 핵의 형성에 기여함을 알 수 있다. 성장 메커니즘에서 GaCl<sub>3</sub>과 AlCl<sub>3</sub>에 의해 Si 기판의 에칭이 이루어지며 이때 Ga 원소와 Al 그리고 흑연 보트 성분인 C에 의해 주도적으로 핵이 형성된다. 그 후 성장 초기 결정의 경우 NH<sub>3</sub>에 의해 Si-Al 화합물인 핵을 Si 기판에 안착하도록 N 원소를 공급하여 육각형 Si 결정이 성장되는 것으로 해석된다. 이때 산소(O) 원소 경우는 분위기 가스 및 반응관 내부의 영향으로 원소가 포함된 것으로 판단된다. Figure 5(d)는 이러한 과정을 거친 육각형 Si 결정 성장의 초기 단계의 기판으로 무수히 많은 초기 결정과 육각형 Si 결정들이 기판에 거꾸로 매달려 형성되고 있음을 확인한다.

Figure 6은 성장된 단결정 육각형 Si 결정 수 십개에 대한 XRD 결과이다. Rigaku사의 Smartlab HR-XRD를

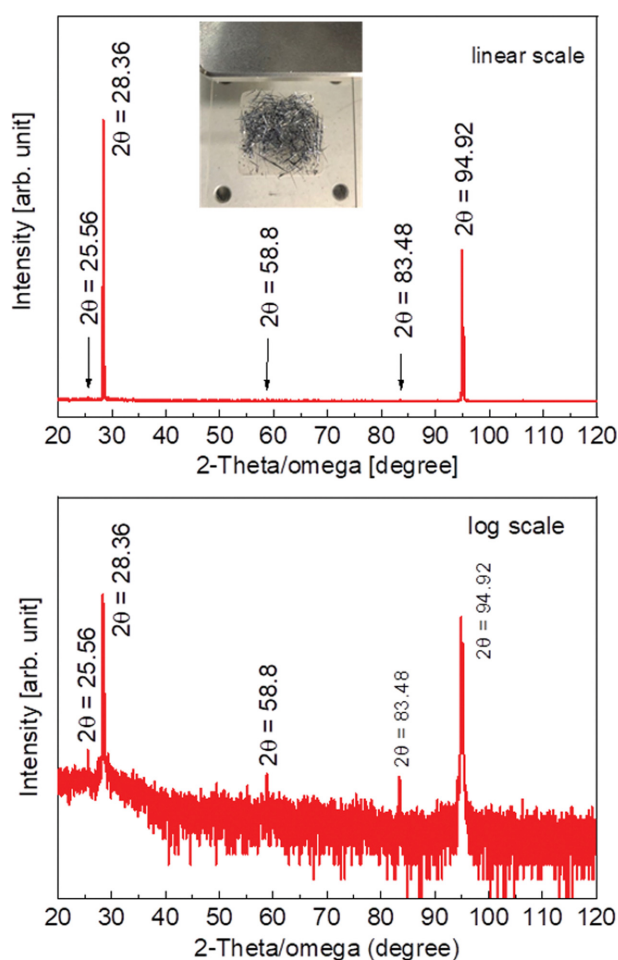


Fig. 6. XRD results measured for a large amount of hexagonal Si crystals: (a) linear scale (b) log scale.

사용하여 분석하였다.  $2\theta$  값이  $20^\circ$ 에서  $120^\circ$  범위에서 측정된 XRD  $2\theta/\omega$  결과이다.  $25.56^\circ$ ,  $28.36^\circ$ ,  $58.8^\circ$ ,  $83.48^\circ$  그리고  $94.92^\circ$ 에서 피크가 관측되었다.

Si (111)면의 성장 기판을 사용하였기 때문에  $O_h^7$ -Fd3m 공간 그룹의 data base(The International Centre for Diffraction Data, ICDD; 03-065-1060)를 이용한 cubic Si에서 기인한 것으로 해석하면,  $28.36^\circ$ 은 Si (111)면,  $58.8^\circ$ 은 Si (222)면,  $94.92^\circ$ 은 Si (511)면에 해당된다.  $25.56^\circ$  그리고  $83.48^\circ$ 의 2개 피크는  $O_h^7$ -Fd3m 공간 그룹의 cubic Si에서 찾을 수 없는 피크로 확인된다. 또한  $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$  공간 그룹의 data base(ICDD; 01-080-0005)를 이용하여 해석하면,  $25.56^\circ$ 은 육각형 Si (100)면,  $28.36^\circ$ 은 육각형 Si (002)면,  $58.8^\circ$ 은 육각형 Si (004)면,  $83.48^\circ$ 은 육각형 Si (212)면,  $94.92^\circ$ 은 육각형 Si (006)면으로 해석할 수 있다. 본 논문에서 측정된 2개의 값인  $25.56^\circ$ 과  $83.56^\circ$ 의 값은 cubic Si에서는 나타나지 않는 값으로 육각형 Si 구조인  $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$ 의 결정학적 대칭성을 갖는 우르자이트 구조의 한 요소이긴 하지만 두 공간 그룹의 유사성에 의해  $O_h^7$ -Fd3m 공간

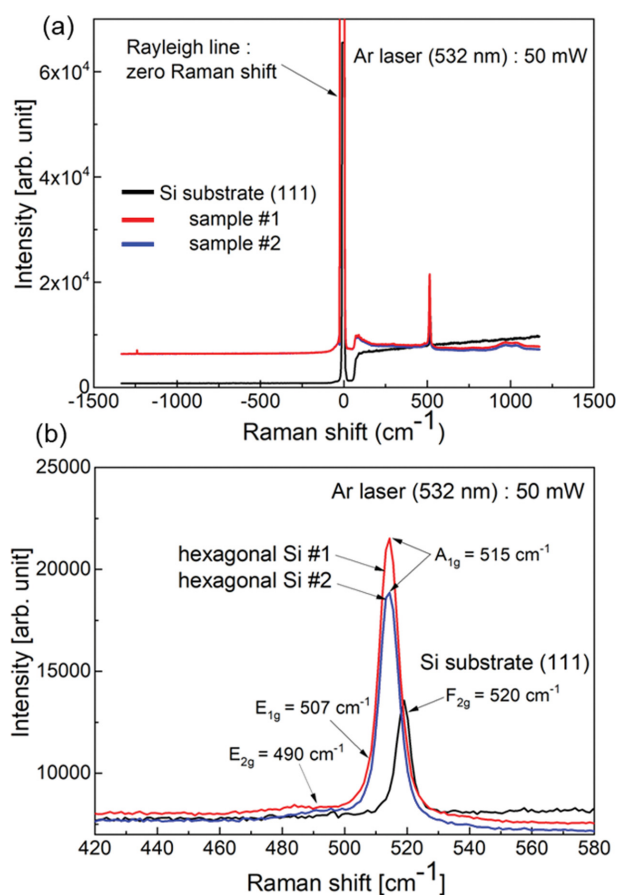


Fig. 7. Raman spectra of the cross-sectional of the  $\hat{c}$  axis of two samples: (a) whole area, (b) from  $420\text{ cm}^{-1}$  to  $520\text{ cm}^{-1}$ .

roup인 Si (111)에서 원인이 될 수도 있다. 그러므로 다양한 측정 방법을 이용하여 정확한 격자 상수의 측정과 계산이 요구된다. 그러나 성장된 육각형 Si 결정은 그 성장과정과 결정 질에서 순수한 Si 단결정임이 분명하고 따라서 혼합소스 HVPE에 의해 대량으로 육각형 Si 결정을 성장할 수 있음을 보여준다.

Figure 7은 구조적 특성의 변화를 알아보기 위하여 Thermo Fisher Scientific사의 532 nm laser DXR 2 Smart Raman Spectrometer 장치를 이용하여 상온(300 K)에서 측정된 라만 스펙트럼 결과이다. 라만 측정은 성장된 Si의 구조적인 특성을 분석하는데 매우 유용한 방법이다. Cubic Si은  $O_h^7$ -Fd3m 공간그룹에 속하며, 이에 따라 이론적으로  $521\text{ cm}^{-1}$ 에서  $F_{2g}$  삼중 축퇴된 광 포논 모드를 나타내며, 육각형  $D_{6h}^4$  공간 그룹 구조를 갖는 육각형 Si은  $A_{1g}$  대칭의 종 방향 광학(LO) 모드 및  $E_{1g}$  및  $E_{2g}$  대칭의 횡 광학(TO) 모드로 구성된 3개의 라만 활성 모드를 갖는 것으로 알려져 있다. 이들 피크는 이론적으로 각각  $515\text{ cm}^{-1}$ ,  $508\text{ cm}^{-1}$ , 그리고  $498\text{ cm}^{-1}$ 에서 포논 모드를 관측할 수 있다[10]. 그러나  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  및  $E_{2g}$  모드를 동시에 관측하기는 거의 불가능하고 대부분 2개 정도의 모드를 기준으로 확인 할 수 있다. Raman shift는

Rayleigh line을 zero Raman shift로 기준으로  $-1322\text{ cm}^{-1}$ 에서  $+1184\text{ cm}^{-1}$  범위까지 측정되었으며, Fig. 7에 서는  $532\text{ nm}$ 의  $50\text{ mW}$  입사광을 사용하였다.

표준 시료인 Si(111) 기판에서는  $520\text{ cm}^{-1}$ 에서 라만 피크를 얻었다. 앞서 언급한 것과 같이 Si(111)기판은  $O_h^7$ -Fd3m 공간그룹의 입방결정 구조로서  $521\text{ cm}^{-1}$ 에서  $F_{2g}$  삼중 축퇴된 광 포논 모드를 나타내고 있다. 반면 2개의 서로 다른 성장된 Si 결정에서는  $515\text{ cm}^{-1}$ 가 각각 측정되었다. 이는  $A_{1g}$  모드를 의미하며 시료#1에서는  $507\text{ cm}^{-1}$ 에서 약간의 피크가 발견된다. 이는  $E_{1g}$ 로 추정되며  $E_{2g}$ 로  $490\text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크도 나타난다. 따라서 성장된 Si 결정은 앞의 XRD 결과에서와 같이 cubic Si과는 다른 구조의 Si이 성장되었다고 판단된다.

#### 4. 결 론

혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 cubic Si 구조가 아닌 다른 구조의 육각형 Si 결정을 성장하였다. 혼합소스로 고체 재료인 Si, Al 그리고 Ga를 사용하였으며, 새로 고안된 상업의 혼합소스 수소화물기상 방법은  $1200^\circ\text{C}$ 의 고온에서 육각형 Si 결정을 성장하였다.  $\text{GaCl}_n$ ,  $\text{AlCl}_n$  그리고  $\text{SiCl}_n$  가스 사이의 상호작용에 의해 기판을 meltback하고 동시에 핵을 형성한다. 또한 Si-Al 혼성의 핵 형성을 통해 주된 소스인  $\text{SiCl}_n$  가스는 고갈되어 가는  $\text{GaCl}_n$ ,  $\text{AlCl}_n$ 를 대신해 핵에 기생하여 HVPE 혼합소스의 부족에 따른 Si 재결정화를 이루어 Si-Al 결정이 형성되는 것으로 추측된다. 그 결과 HVPE 성장환경에서 뒤집힌 기판으로부터 성장됨에 따라 무게에 의해 자동적으로 분리되어 육각형 Si 결정을 성장하는 메커니즘을 제안하고자 한다. FE-SEM의 결과로 육안으로 완전한 육각형 모양을 확인하였으며, EDS 결과에서는 초기 핵의 구성 원소와 초기결정의 구성 원소와의 차이에서 성장 메커니즘을 설명할 수 있다. 결정의 구조는 HR-XRD에서는  $83.56^\circ$ 의 값은 cubic Si에서는 나타나지 않는 값으로 육각형 Si 구조인  $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$ 의 결정학적 대칭성을 갖는 우르자이트 구조의 한 요소로 여겨지며, 라만 스펙트럼을 통하여  $A_{1g}$  대칭의 LO 모드 및  $E_{1g}$  및  $E_{2g}$  대칭의 TO 모드로 구성된 적어도 2개의 라만 활성 모드를 관측하였다. 따라서 혼합소스 HVPE 방법으로 성장된 Si 결정은 입방결정 구조와는 다른 새로운 육각형 Si 결정구조의 가능성과 Si 산업 분야에서 새로운 소재로서 응용성이 기대된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(No. NRF-2020R111A3A04036567).

#### References

- [1] Jr. R. H. Wentorf and J. S. Kasper, "Two new forms of silicon", *Science* 139 (1963) 338.
- [2] B.R. Wu, "First-principles study on the high-pressure behavior of the zone-center modes of lonsdaleite silicon", *Phys. Rev. B* 61 (2000) 5.
- [3] S.Q. Wang and H.Q. Ye, "First-principles study on the lonsdaleite phases of C, Si and Ge", *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) L197.
- [4] A. Fissel, E. Bugiel, C.R. Wang and H.J. Osten, "Formation of twinning-superlattice regions by artificial stacking of Si layers", *J. Cryst. Growth* 290 (2006) 392.
- [5] A. De and C.E. Pryor, "Electronic structure and optical properties of Si, Ge and diamond in the lonsdaleite phase", *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 045801.
- [6] H.J. Xiang, B. Huang, E.J. Kan, S.-H. Wei and X.G. Gong, "Towards direct-gap silicon phases by the inverse band structure design approach", *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 118702.
- [7] S. Botti, J.A. Flores-Livas, M. Amsler, S. Goedecker and M.A.L. Marques, "Low-energy silicon allotropes with strong absorption in the visible for photovoltaic applications", *Phys. Rev. B* 86 (2012) 121204.
- [8] Q.Q. Wang, B. Xu, J. Sun, H. Liu, Z. Zhao, D. Yu, C. Fan and J. He, "Direct band gap silicon allotropes", *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 9826.
- [9] Q. Fan, C. Chai, Q. Wei, H. Yan, Y. Zhao, Y. Yang, X. Yu, Y. Liu, M. Xing, J. Zhang and R. Yao, "Novel silicon allotropes: Stability, mechanical, and electronic properties", *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 185704.
- [10] H.I.T. Hauge, M.A. Verheijen, S.C. Boj, T. Etzelstorfer, M. Watzinger, D. Kriegner, I. Zardo, C. Fasolato, F. Capitan, P. Postorino, S. Kölling, A. Li, S. Assali, J. Stangl and E.P.A.M. Bakkers, "Hexagonal silicon realized", *Nano Lett.* 15 (2015) 5855.
- [11] Z. He, J.L. Maurice, Q. Lia and D. Pribatb, "Direct evidence of 2H hexagonal Si in Si nanowires", *Nanoscale* 11 (2019) 4846.
- [12] C.C. Yang, J.C. Li and Q. Jiang, "Temperature-pressure phase diagram of silicon determined by Clapeyron equation", *Solid State Comm.* 129 (2004) 437.
- [13] M. Raya-Moreno, H. Aramberri, J.A. Seijas-Bellido, X. Cartoixa and R. Rurali, "Thermal conductivity of hexagonal Si and hexagonal Si nanowires from first-principles", *Appl. Phys. Lett.* 111 (2017) 032107.
- [14] H. Olijnyk, S. Sikka and W. Holzappel, "Structural phase transitions in Si and Ge under pressures up to 50 GPa", *Phys. Lett. A* 103 (1984) 137.
- [15] F.J. Lopez, U. Givan, J.G. Connell and L.J. Lauhon, "Silicon nanowire polytypes: Identification by Raman spectroscopy, generation mechanism, and misfit strain in homostructures", *ACS Nano* 5 (2011) 8958.
- [16] N. Shin, M. Chi, J.Y. Howe and M.A. Filler, "Rational defect introduction in silicon nanowires", *Nano Lett.* 13 (2013) 1928.

- [17] N. Shin, M. Chi and M.A. Filler, "Sidewall morphology-dependent formation of multiple twins in Si nanowires", *ACS Nano* 7 (2013) 8206.
- [19] J.D. Joannopoulos and M.L. Cohen, "Electronic properties of complex crystalline and amorphous phases of Ge and Si. I. Density of states and band structures", *Phys. Rev. B* 7 (1973) 2644.
- [20] K.J. Chang, M.M. Dacorogna, M.L. Cohen, J.M. Mignot, G. Chouteau and G. Martinez, "Superconductivity in high-pressure metallic phases of Si", *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 2375.
- [21] R.O. Piltz, J.R. Maclean, S.J. Clark, G.J. Ackland, P.D. Hatton and J. Crain, "Structure and properties of silicon XII: A complex tetrahedrally bonded phase", *Phys. Rev. B* 52 (1995) 4072.
- [23] A. Blanco, E. Chomski, S. Grachtchak, M. Ibsate, S. John, S.W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Míguez, J. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader and H.M. Driel, "Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres", *Nature* 405 (2000) 437.
- [24] C. Raffy, J. Furthmüller and F. Bechstedt, "Properties of hexagonal polytypes of group-IV elements from first-principles calculations", *Phys. Rev. B* 66 (2002) 075201.
- [25] F. Fabbri, E. Rotunno, L. Lazzarini, N. Fukata and G. Salviati, "Visible and infra-red light emission in Boron-doped wurtzite silicon nanowires", *Sci. Rep.* 49 (2014) 3603.
- [26] M. Amato, T. Kaewmaraya, A. Zobelli, M. Palumbo and R. Rurali, "Crystal phase effects in Si nanowire polytypes and their homojunctions", *Nano Lett.* 16 (2016) 5694.
- [27] Q. Chena, N.D. Marco, Y. Yang, T.-B. Song, C.-C. Chena, H. Zhao, Z. Hong, H. Zhou and Y. Yang, "Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications", *Nano Today* 448 (2015) 1.
- [28] T.-H. Cheng, Y. Chu-Su, C.-S. Liu and C.-W. Lin, "Phonon-assisted transient electroluminescence in Si", *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 261102.
- [29] K.P. Homewood and M.A. Lourenço, "Light from Si via dislocation loops", *Materials Today* 8 (2005) 34.
- [30] S.J. Yeom, C. Lee, S. Kang, T.-U. Wi, C. Lee, S. Chae, J. Cho, D.O. Shin, J. Ryu and H.-W. Lee, "Native void space for maximum volumetric capacity in silicon-based anodes", *Nano Lett.* 19 (2019) 8793.
- [31] A. Yaya, B. Agyei-Tuffour, D. Dodoo-Arhin, E. Nyankson, E. Annan, D.S. Konadu, E. Sinayobye, E.A. Baryeh and C.P. Ewels, "Layered nanomaterials - A review", *G. J. E. D. T.* 1 (2012) 32.
- [32] S. Hansena, S. Shreea, G. Neubüserb, J. Carstensena, L. Kienleb and R. Adelung, "Corset-like solid electrolyte interface for fast charging of silicon wire anodes", *J. Power Sources* 381 (2018) 8.
- [33] J. Wang and Y. Long, "On-chip silicon photonic signaling and processing: a review", *Science Bulletin* 63 (2018) 1267.
- [34] C. Lee, H. Jeon, C. Lee, I. Jeon, M. Yang, S.N. Yi, H.S. Ahn, S.-W. Kim, Y.M. Yu and N. Sawaki, "Characterizations of graded AlGaIn epilayer grown by HVPE", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 25 (2015) 45.
- [35] J.H. Park, K.H. Kim, I. Jeon, H.S. Ahn, M. Yang, S.N. Yi, C.R. Cho and S.-W. Kim, "Properties of AlN epilayer grown on 6H-SiC substrate by mixed-source HVPE method", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 30 (2020) 96.
- [36] M.K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian and E. C. Dickey, "Bulk synthesis of silicon nanowires using a low-temperature vapor-liquid-solid method", *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1546.
- [37] A. Krost and A. Dadgar, "GaIn-based optoelectronics on Si substrates", *Mater. Sci. Eng.* B93 (2002) 77.
- [38] N. Kurose and Y. Aoyagi, "Formation of conductive AlN buffer layer using spontaneous via-holes and realization of vertical AlGaIn Schottky diode on a Si substrate", *J. Appl. Phys.* 125 (2019) 205110.
- [39] K.H. Kim, J.H. Park, H.S. Ahn, M. Yang, S.N. Yi, I. Jeon, C.R. Cho, H. Jeon and S.-W. Kim, "Growth mechanism and characterization of AlN microspheres by HVPE method", *New Physics: Sae Mulli* 70 (2020) 738.
- [40] X. Liu and D. Wang, "Kinetically-induced hexagonality in chemically grown silicon nanowires", *Nano Res* 2 (2009) 575.
- [41] M.L. Rudee and A. Howie, "The structure of amorphous Si and Ge", *Philos Mag.* 25 (1972) 1001.
- [42] D.J. Larkin, P.G. Neudeck, J.A. Powell and L.G. Matus, "Site-competition epitaxy for superior silicon carbide electronics", *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1659.