

Ga₂O₃ 나노벨트의 성장기구

論 文

51C-9-2

The Growth Mechanism of Ga₂O₃ Nanobelt

李鍾洙* · 朴光秀** · 成萬永*** · 金相植§

(Jong Soo Lee · Kwangsue Park · Man Young Sung · Sangsig Kim)

Abstract - Ga₂O₃ nanobelts were synthesized from mechanically ground GaN powders with a thermal annealing in a nitrogen atmosphere. The nanobelts are with the range of about 10~200nm width and 10~50nm thickness. The nanobelt, growing along the direction perpendicular to the (010) plane and enclosed by (10 $\bar{1}$) and (101) facets, shows no defect and no dislocation.

Key Words : Ga₂O₃, nanobelt, growth mechanism

1. 서 론

탄소나노튜브 발견 이후 나노와이어, 나노튜브, 나노로드 등은 나노전자소자, 나노광전자소자로의 이용가능성 때문에 많은 연구가 진행되었다.[1-5] 이러한 나노물질중에서도 최근 ZnO[6], SnO₂[7, 8] Ga₂O₃와 같은 금속산화물계 나노벨트에 대한 연구가 새롭게 주목을 받고 있다. 나노와이어나 나노튜브 등은 일반적으로 원형 또는 환형의 단면적을 가지는 반면 나노벨트는 사각형의 단면을 가지고 있다. 나노벨트 모양의 산화물은 나노와이어나 나노튜브와는 다른 valance state의 양이온과 다른 결정학적 구조를 가진다고 알려져 있다.[8] 특히 나노벨트는 나노와이어나 나노튜브에 비해 화학적으로 순수하고, 대부분 결함이 없다는 점에서 나노규모의 전자소자와 광전자 소자의 이용에 큰 장점을 가지고 있다. 현재까지 Ga₂O₃ 나노로드, 나노와이어에 관한 연구는 보고되고 있지만[1-5], 아직까지 Ga₂O₃ 나노벨트에 관한 연구는 자세히 보고 되고 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 GaN분말을 불밀 처리하여 비정질화 시킨 후 어닐링하여 합성된 Ga₂O₃나노벨트의 구조적 성질에 대하여 SEM(scanning electron microscope), XRD(X-Ray diffractometer), TEM (transmission electron microscope)으로 조사하고, 이들 나노벨트의 성장에 관하여 논의하였다.

2. 실험 방법

입자의 크기가 약 100 mesh 이고, 순도가 99.9%인 GaN 분말과 불의 질량비를 1:16으로 한 후, 불밀(SPEX 8000M mixer/mill)을 사용하여 20시간 불밀처리를 하였다. 이때 사용한 불은 스테인레스 스틸 볼이며, 크기는 1/4 inch이다. 비정질화된 GaN 분말을 알루미늄 보트에 넣고 전기로의 중간에 위치하도록 한 후 질소분위기 (N₂ : 300sccm)로 930°C에서 15시간동안 열처리 후 노냉하였다. 합성된 물질은 X선 회절분석기(Rigaku, D/MAX-IIA) 및 전계방출전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4300)를 이용하여 합성된 물질의 구조 및 이미지를 관찰하였으며 투과전자현미경(Jeol 1200EX) 및 고분해능 투과현미경(Jeol, JEM 3000F)을 이용하여 나노물질의 미세조직 및 성장방위를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 GaN 분말을 20시간 불밀 처리 후 질소 분위기에 열처리한 시편의 주사전자 현미경 사진(SEM image)이다. 충분히 비정질화된 GaN분말(Fig.2의 삽입그림)을 930°C에서 15시간 열처리하여 상온까지 노냉한 후 알루미늄 보트의 내벽에 다량의 섬유조직이 관찰되었으며 이들 섬유조직은 기존에 발표된[3,4,5] Ga₂O₃ 나노와이어나 나노로드 형태가 아닌 직사각형의 단면을 가지는 판상형태로 존재하였다. 수십 마이크로미터 이상의 크기로 합성된 대부분 Ga₂O₃ 나노벨트의 폭은 10~200nm범위이었고, 두께는 약 10~50nm범위이었다. 또한 알루미늄 보트와 인접한 부분에서는 200nm이상의 Ga₂O₃벨트도 약간 관찰되었다.

* 正會員 : 高麗大學 電氣工學科 契約教授 · 工博

** 正會員 : 高麗大學 電氣工學科 碩士課程

*** 正會員 : 高麗大學 電氣工學科 正教授 · 工博

§ 正會員 : 高麗大學 電氣工學科 府教授 · 理博

接受日字 : 2002年 1月 28日

最終完了 : 2002年 6月 25日

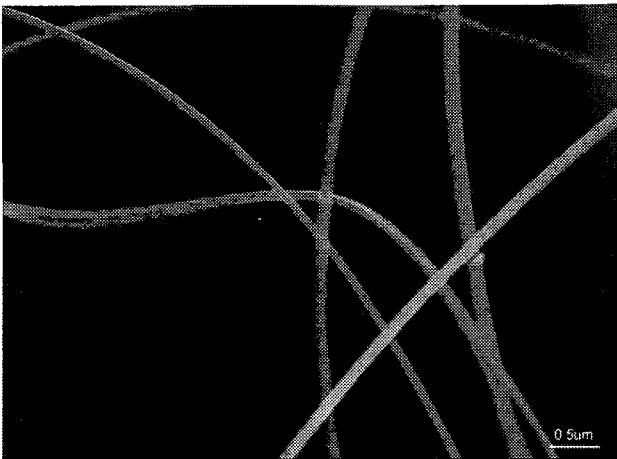


그림 1 20시간 불밀 처리된 GaN 분말을 930°C에서 열처리하여 합성한 Ga₂O₃ 나노벨트의 주사전자현미경 사진.

Fig. 1 The SEM image of the as-synthesised Ga₂O₃ nanobelts obtained from thermal evaporation of 20hr milled GaN powders at 930°C.

그림 2와 표 1은 20시간 불밀처리된 GaN 분말을 각각 질소 및 산소 분위기로 930°C에서 열처리하여 합성된 Ga₂O₃ 나노벨트와 Ga₂O₃ 나노분말의 XRD 분석 결과로서 본 연구에서 합성된 나노벨트와 나노분말의 데이터를 비교하기 위하여 JCPDS 41-1103의 벌크 Ga₂O₃를 그림 2에 첨가하였다. 또한

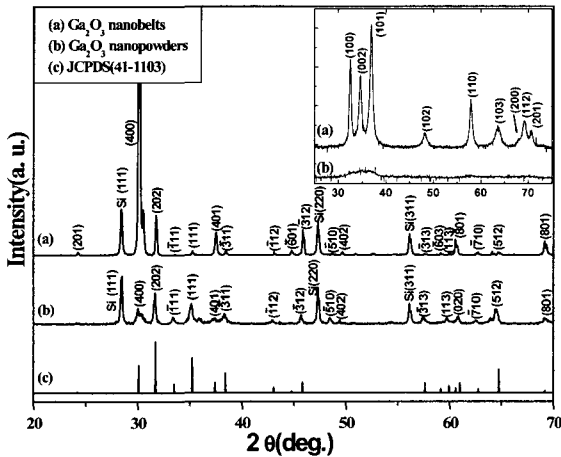


그림 2. Ga₂O₃나노벨트(a), Ga₂O₃ 나노분말(b), JCPDS card(c)의 X선 회절패턴 (삽입된 그림(a)와 (b)는 각각 불밀 처리되지 않은 GaN분말과 20시간 불밀 처리된 GaN 분말의 X선 회절패턴).

Fig. 2 The XRD patterns of Ga₂O₃ nanobelt(a), Ga₂O₃ nanopowder(b), and JCPDS card(c). In insert of Fig. 2(a) and (b) show the XRD patterns of nonmilled and 20h milled GaN powders, respectively.

삽입된 XRD 피크는 육방정계 wurtzite GaN(a=3.18Å, b=5.18Å)분말과 20시간 불밀 처리된 GaN분말의 XRD결과로서 20시간 불밀처리에 의해 충분히 비정질화가 되었음을 확인할 수 있었다. Si분말은 XRD측정시 회절각을 보정하기 위하여 사용하였으며 28.445°, 47.298°, 56.092°에서 보이는 피크는 Si(111), Si(220), Si(311)에 해당하는 피크이다. 모든 피크들의 회절각은 a=12.23Å, b=3.04Å, c=5.18Å, β=103.82°의 격자상수를 가지는 단사정계의 벌크 Ga₂O₃(C2/m)에 해당되는 결과였다(JSPDS 41-1103). 표 1에 나타난 것처럼 CuKα(λ=1.5418)로부터 면간거리 d값을 구해본 결과 나노벨트 구조의 면간거리(d)값이 나노분말의 면간거리값보다 작아짐을 확인할 수 있었다. XRD결과를 주의깊게 관찰한 결과 Ga₂O₃나노벨트의 상대적인 회절강도가 JCPDS 41-1103의 Ga₂O₃벌크와 Ga₂O₃나노분말의 회절강도가 가장 큰면은 (202)인 반면 나노벨트 구조에서는 (400)면의 회절강도가 가장 크게 나타났으며 JCPDS 41-1103의 Ga₂O₃나 나노분말에서 나타나는 (020)면이 나노벨트 구조에서는 관찰되지 않았다.

그림 3은 20시간 불밀처리 후 합성된 나노벨트의 투과전자현미경 사진이다. 그림3(a)의 Ga₂O₃나노벨트의 성장방향과 회절패턴(그림 3(d))이 수직으로 일치하고 있었으며 이에 해당하는 정대축은 [101]이었다. 이들 나노벨트는 대부분이 직선 형태를 보이나 일부는 그림 3(b)와 벨트 모양으로 꼬여있는 형태로 존재하는 것도 있었다. 그림 3(a)의 회절패턴으로부터 사각형의 단면을 가지는 Ga₂O₃나노벨트의 모양을 도식적으로 그려보면 그림 3(c)와 같이 축방향의 넓은면은 (101)면이고, 나노벨트의 측면은 (10 $\bar{1}$)면에 해당한다. 또한 나노벨트의 성장방향에 수직한 면은 (010)면이다. 이로 보아 XRD측정시 Ga₂O₃ 나노파우더의 경우 나타나는 (020)면의 피크가 Ga₂O₃ 나노벨트구조에서 나타나지 않는 것은 그림 3(c)와 같이 나노벨트의 성장방향

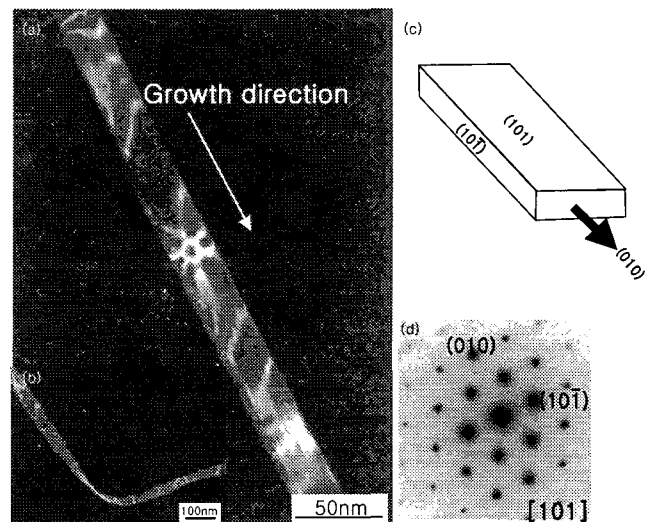


그림 3 Ga₂O₃ 나노벨트의 투과 전자 현미경 사진(a, b) 및 격자면(c)과 회절패턴(d).

Fig. 3 The TEM image(a), twisted Ga₂O₃ nanobelt(b), determined lattice planes(c) and SAED pattern(d) of a selected Ga₂O₃ nanobelt.

표 1 JCPDS 카드와 Ga₂O₃ 나노분말 및 나노벨트의 X선 회절피크 분석.

Table 1 The data for JCPDS card, and the Ga₂O₃ nanoparticles and nanobelts obtained from the XRD patterns analysis.

(hkl)	bulk Ga ₂ O ₃			Ga ₂ O ₃ Powder			Ga ₂ O ₃ nanobelt		
	Intensity	회절각 (2θ)	면간거리 (d)	Intensity	회절각 (2θ)	d-spacing calculated	Intensity	회절각 (2θ)	d-spacing calculated
(201)	2	24.238	3.6720	-	-	-	3.45	24.264	3.6681
(400)	54	30.120	2.9670	52.75	30.039	2.9748	100	30.217	2.9576
($\bar{2}$ 02)	100	31.719	2.8210	100	31.661	2.8260	27.4	31.772	2.8163
($\bar{1}$ 11)	17	33.487	2.6760	29.5	33.394	2.6832	3.66	33.549	2.6711
(111)	68	35.208	2.5490	68.25	35.171	2.5516	9.95	35.237	2.5469
(401)	19	37.425	2.4030	12.93	37.370	2.4063	19.63	37.547	2.3954
($\bar{3}$ 11)	38	38.420	2.3430	36.36	38.280	2.3512	9.18	38.458	2.3407
($\bar{1}$ 12)	10	43.074	2.1000	3.45	42.967	2.1049	2.15	43.078	2.0998
($\bar{6}$ 01)	4	44.778	2.0240	-	-	-	8.75	44.811	2.0225
($\bar{3}$ 12)	20	45.838	1.9800	22.83	45.677	1.9862	21.32	45.855	1.9789
($\bar{5}$ 10)	16	48.660	1.8710	15.82	48.498	1.8770	5.14	48.676	1.8706
(402)	6	49.598	1.8380	2.45	49.364	1.8461	5.19	49.653	1.8360
($\bar{3}$ 13)	18	57.629	1.5990	19.32	57.405	1.6052	3.59	57.620	1.5997
($\bar{6}$ 03)	7	59.144	1.5621	-	-	-	3.96	59.110	1.5629
(113)	13	59.929	1.5440	17.5	59.693	1.5490	3.59	59.870	1.5448
($\bar{8}$ 01)	9	60.574	1.5290	-	-	-	18.67	60.515	1.5299
(020)	18	60.971	1.5200	20.08	60.084	1.5398	-	-	-
($\bar{7}$ 10)	7	62.728	1.48120	8.45	62.536	1.4852	5.52	62.758	1.4805
(512)	46	64.727	1.4402	47.3	64.446	1.4458	5.01	64.780	1.4391
(801)	4	69.178	1.3580	4.02	69.111	1.3591	17.85	69.178	1.3580

에 수직한 면에 해당하기 때문에 XRD 측정결과에서 관찰되지 않은 것으로 사료된다. 또한 축방향의 넓은면에 해당하는 (101)면의 피크가 XRD의 피크에서 관찰되지는 않았지만 나노벨트 구조가 벌크나 나노분말에 비해 회절강도가 상대적으로 감소하는데 비해 나노분말에 관찰되지 않는 (201)면의 피크가 관찰되었고, (401), (801)면이 다른면의 회절강도의 증가 폭보다 현저히 증가되는 것으로 보아 이들 면들은 그림 3(c)에서 관찰한 것처럼 나노벨트 성장방향의 넓은면 (101)과 상관관계가 있을 것으로 사료된다. 따라서 회절패턴을 통해 그려진 그림 3(c)와 일치되는 경향을 보이고 있다. 또한 측면에 해당하는 (10 $\bar{1}$)면의 피크는 (101)면에 비해 폭이 좁기 때문에 회절강도가 상대적으로 작을 것으로 사료된다. 이상의 결과로부터 Ga₂O₃ 나노벨트의 성장방향은 (010)면에 수직한 방향이고 (10 $\bar{1}$)과 (101)면을 포함하고 있음을 알 수 있다.

그림 4는 20시간 불밀처리 후 열처리한 나노벨트의 HRTEM 관찰결과(그림 오른쪽 박스 부분)이다. 원자면간 거리는 2.33Å 이었고 이면은 monoclinic Ga₂O₃의 (202)면에 해당한다. Pan 등은 산화물계 나노벨트의 경우 구조적으로 균일하고, 대부분 결합이나 전위들이 관찰되지 않는다고 보고하였는데[8], 본 연구에서도 합성된 Ga₂O₃ 나노벨트에서도 쌍정(twin)이나, 전위와 같은 결함은 발견되지 않았으며, 균일한 원자배열 구조를 가지고 있었다. 이상의 결과들로부터 Ga₂O₃의 성장기구를 요약하여 보면 다음과 같다. Ga₂O₃ 나노물질은 성장 조건이나 방법에 따라 모양과 구조적 성질이 달라질 수 있는데 본 연구에서는 기존의 Ga₂O₃ 나노 물질의 합성방법과는 다르게 GaN분말을 불밀처리

하여 비정질화 시킨 후 질소분위기에서 열처리함으로써 Ga₂O₃ 나노벨트를 합성하였다. 현재까지 나노와이어나 나노로드 Ga₂O₃ 나노재료에 대한 성장기구에 대해서는 보고된바 있으나 불밀처리로 비정질화된 GaN분말로부터 합성된 Ga₂O₃ 나노벨트의 성장기구에 대해서는 논의된바가 없다.

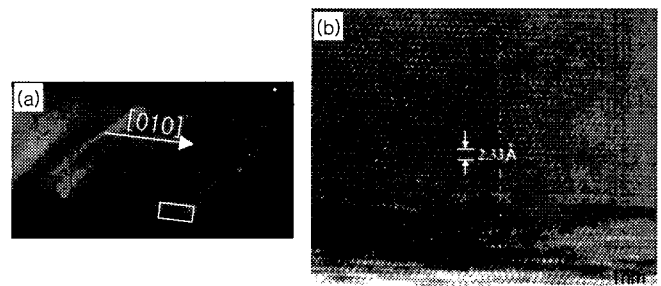
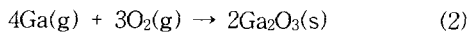
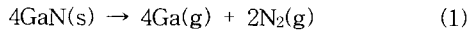


그림 4. (a)TEM이미지, (b)TEM이미지(a)의 사각형 부분의 HRTEM 이미지

Fig. 4. (a)The TEM image, (b)The HRTEM image that was taken from the rectangular part marked in the TEM image(a).

GaAs[9]와 Si 나노와이어[10]의 경우 VLS 방법에 의해 성장한다고 고찰되었는데, 이 반응은 성장과정에서 기상-액상-고상 반응에 통해 성장하고, 액상형성을 위한 촉매가 있어야

한다. 이 반응은 크게 핵생성과 공정합금 방울(droplet)의 성장 그리고 이들 공정합금 방울을 통한 나노와이어의 성장으로 구분된다. 또한 이들 나노재료의 성장과정에서는 쌍정이나 전위와 같은 결함이 성장에 중요한 역할을 한다고 보고되고 있지만 본 연구에서는 나노벨트의 끝부분 어디에서도 공정합금 방울이 관찰되지 않았으며 HRTEM결과에서도 쌍정이나 전위와 같은 결함이 관찰되지 않은 균일한 결정구조를 가지고 있었다. 따라서 본 연구에서 합성된 나노벨트의 경우에는 기상-액상-고상반응보다는 오히려 기상-고상 반응 [3,4]에 의해 나노벨트가 성장하는 것으로 사료된다. 구체적인 합성과정에 대해서는 현재 고찰중에 있으며 간략하게 Ga₂O₃ 나노벨트 성장과정을 고찰하여 보면 다음과 같다.



Ga계 나노물질의 제조를 위해서는 먼저 Ga의 승화(sublimation)가 쉽게 발생되도록 준안정상태의 형성을 위한 불밀처리 과정이 필수적이며, 연마시간을 충분히 하여 비정질화 시키는 과정이 중요하다. 이처럼 불밀처리로 충분히 비정질화된 GaN분말은 930°C에서 열처리함으로써 반응(1)에 의해 Ga과 N로 증발되고 이때 발생한 기체상태의 Ga은 알루미늄이나 보트 표면의 임계부분에 증착된다. 임계에 증착된 Ga원자들은 반응 (1)에 의해 연속적으로 공급되는 Ga으로 인해 반응(2)에 의해 O원자와 반응하여 임계핵을 형성하고, 원자들의 상호작용에 의해 임계핵을 따라 그림 3과 같이 (010)면에 수직한 방향으로 우선적으로 성장하는 것으로 사료된다. 산소공급원에 대한 확실한 증거는 아직 고찰단계에 있지만 Zhang등[4]에 의하면 보트에서 공급되었을 가능성과 분위기 가스중에 미량 존재하는 산소로부터 공급되었을 가능성에 대하여 고찰하였다. 그러나 본 연구에서 사용된 알루미늄 보트는 930°C에서 열처리시 산소를 제공하기에는 너무 안정할 것으로 사료된다. 따라서 알루미늄 보트는 산소공급원이 아닐것이라 사료되며 오히려 질소 가스중에 미량 존재하는 산소가 본 연구에서 합성된 Ga₂O₃ 나노벨트의 산소공급원이라 사료되며 이에 대한 고찰은 좀더 신중히 진행되고 있다. 이상과 같이 합성된 Ga₂O₃ 나노벨트는 내부에 결함이 없고 균일한 격자구조를 가지고 있어 소자재료로의 응용이 기대된다.

4. 결 론

불밀처리로 비정질화된 GaN 분말을 930°C에서 15시간동안 질소분위기 열처리하여 Ga₂O₃ 나노벨트를 합성하였다. Ga₂O₃ 나노벨트의 성장방향은 (010)면에 수직한 방향이고 (10 $\bar{1}$)과 (101)면을 포함하고 있다. 직사각형의 단면을 가지는 Ga₂O₃ 나노벨트는 내부에 쌍정이나 격자결함이 없는 균일한 원자배열을 가지고 있으며 폭은 10~200 nm, 두께는 약 10~50 nm이었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 시행한 원자력기초사업 및 원자력연구개발사업(하나로 공동이용 활성화사업) 그리고 특정기초(Korea Science and Engineering Foundation, 1999-2-302-017-5)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] W. Q. Han, P. Kohler-Reslich, F. Ernst, M. Röhle, "Growth and microstructure of Ga₂O₃ nanorods", Solid State Communication, Vol. 115, pp. 527-529, 2000
- [2] J. Y. Li, Z. Y. Qiao, X. L. Chen, L. Chen, Y. G. Cao, M. He, H. Li, Z. M. Cao, Z. Zhang, "Synthesis of β -Ga₂O₃ nanorods", J. Alloys and Compound, Vol. 306 pp. 300-302, 2000
- [3] X. C. Wu, W. H. Song, W. D. Huang, M. H. Pu, B. Zhao, Y. P. Sun, J. J. Du, "Crystalline gallium oxide nanowires: intensive blue light emitters", j. Chem. Phys. Lett. Vol. 328, pp. 5-9, 2000
- [4] H. Z. Zhang, Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, J. J. Wang, D. P. Yu, Y. Ding, Q. L. Hang, S. Q. Feng, " Ga₂O₃ nanowires prepared by physical evaporation", Solid State Communication, Vol. 109, pp. 677-682, 1999
- [5] Gyeong-Su Park, Won-Bong Choi, Jong-Min Kim, Young Chul Choi, Young Hee Lee, Chang-Bin Lim, " Structural investigation of gallium oxide(β -Ga₂O₃) nanowires grown by arc-discharge", J. Cryst. growth, Vol. 220, pp. 494-500, 2000
- [6] J. Y. Li, X. L. Chen, H. Li, M. He, Z. Y. Qiao, "Fabrication of Zinc Oxide nanorods", j. Crystal growth, Vol. 233, pp. 5-7, 2001
- [7] Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, "Ultra-long single crystalline nanoribbons of tin oxide", Solid State Communication, Vol. 118, pp. 351-354, 2001
- [8] Zheng Wei Pan, Zu Rong Dai, Zhong Lin Wang, "Nanobelts of Semicconducting Oxides", Science, Vol. 291, pp. 1947-1949, 2001
- [9] K. Hiruma, H. Murakoshi, M. Yazawa, T. Katsuyama, " Self-organized growth of GaAs/InAs heterostructure nanocylinders by organometallic vapor phase epitaxy", J. Cryst. Growth, Vol. 163, pp. 226-231, 1996
- [10] H. F. Yan, Y. J. Xing, Q. L. Hang, D. P. Yu, Y. P. Wang, J. Xu, Z. H. Xi, S. Q. Feng, " Growth of amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid mechanism", Chem. Phys. Letters, Vol. 323, pp. 224-228, 2000

저 자 소 개

이 종 수(李 鍾 洙)

1992.3-2001.8 전북대학교 금속공학과 공학박사
2001.8-현재 고려대학교 전기공학과 BK21계약교수
Tel: 02)3290-4785
E-Mail: jsya0302@korea.ac.kr

박 광 수(朴 光 秀)

1992.3-2000.8 고려대학교 물리학과 이학사
2000.8-현재 고려대학교 전기공학과 석사과정
Tel: 02)3290-3909
E-Mail: piriboys@dreamx.net

성 만 영(成 萬 永)

1974년 고려대 공대 전기공학과 졸업. 1976년 동 대학원
전기공학과 졸업(석사). 1980년 동 대학원 전기공학과
졸업(공학). 1986년-1988년 일리노이 주립대 전기공학과
Associate Professor. 현 고려대 전기공학과 교수. 연구 분야는
반도체 소자 모델링, Power MOS 소자, GaAs on Si,
GaN소자 및 강유전체
Tel: 051)3290-3221
E-Mail: semicad@korea.ac.kr

김 상 식(金 相 植)

전기학회지 제51c권 제8호 참조
Tel: 02)3290-3245
E-Mail: sangsig@korea.ac.kr