

기계적으로 연마한 GaN 분말로부터 열처리로 합성된 β -Ga₂O₃ 나노물질

박 광 수, 선 규 태, 임 기 주, 성 만 영, 김 상 식
고려대학교 전기공학과

β -Ga₂O₃ Nanomaterials Synthesized from Mechanically Ground GaN Powders by a Thermal Annealing

Kwangsoo Park, Kyu-Tae Sun, Ki-Joo Im, Man-Young Sung, Sangsig Kim
Department of Electrical Engineering, Korea University, Seoul 136-701.

Abstract - β -Ga₂O₃ nanobelts and nanoparticles were synthesized by a thermal annealing of as-milled GaN powders at 930 °C in nitrogen and oxygen atmosphere, respectively. The width of the nanobelts are 20 nm~1000 nm, the thickness of the nanobelts are 100 nm. A bundle of the nanobelts is several centimeters in length. The lattice structure of these nanobelts and nanoparticles was identified to be a monoclinic β -Ga₂O₃ by X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and selected area electron diffraction (SAED).

1. 서 론

최근 나노구조의 물질들은 탄소나노튜브의 발견이후로 나노로드, 나노와이어, 나노튜브 그리고 나노케이블과 같은 1차원 나노물질의 합성에 관한 많은 결과들이 보고되고 있다[1-6]. 1차원 나노물질 중에서도 ZnO, SnO, In₂O₃, CdO 그리고 Ga₂O₃와 같은 금속산화물로 만든 나노벨트에 관한 연구가 새롭게 주목을 받고 있다. 현재 광범위하게 연구되고 있는 나노와이어와 탄소나노튜브에 비해 나노벨트는 화학적으로 순수하고, 구조적으로 균일하며, 대부분 결함이 없다는 점에서 나노규모의 전자소자와 광전자소자의 대량생산에 실제로 응용될 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다.

산화갈륨, β -Ga₂O₃는 밴드 갭 에너지가 4.9 eV인 와이드 밴드 갭 화합물 반도체로서[7] 전기전도와 발광(luminescence)의 두 가지 특성을 갖고 있는 것으로 랫동안 잘 알려져 왔으며, 특히 환원조건에서 합성될 때는 결정격자 내에서 산소가 약간 부족하게 되어 n형 반도체의 성질을 나타낸다. 또한 β -Ga₂O₃는 투명전도산화막으로서 투명도의 향상과 더 높은 전도도를 요구하고 있는 평판 디스플레이와 태양에너지 전환소자와 같은 여러 소자에 사용되고 있으며, 광전자소자의 응용가능성을 가지고 있기 때문에 최근에는 β -Ga₂O₃에 대한 관심이 새롭게 증가되고 있다[8].

본 연구에서는 기계적으로 연마된 GaN 분말로부터 간단한 열처리 방법에 의해 합성된 β -Ga₂O₃ 나노벨트와 나노입자의 결정구조, 조성 및 형태 등을 분석하며, β -Ga₂O₃ 나노벨트의 성장기구를 고찰하고자 한다.

2. 본 론

2.1 실험

GaN 분말 입자의 크기가 100 mesh 이하이고, 순도가 99.9%인 분말과 스테인레스 볼의 비를 1:16으로 한 후 ball mill (SPEX 8000M)을 사용하여 10, 20 그리고 40 시간동안 각각의 시간별 기계적 연마를 수행하였다. 연마된 GaN 분말이 담긴 알루미늄 보트를 전기로의 중간에 위치하도록 한 후 930 °C에서 15 시간동안 열처

리를 하였다. 냉각 후 흰색의 섬유조직 형태를 가진 물질들이 알루미늄 보트의 내벽에서 발견되었다. 또한 질소분위기에서 실험했던 방법 및 조건과 동일하게 산소분위기에서도 열처리를 실시하였다. 합성된 물질들의 크기 및 형태(morphology)를 조사하기 위하여 전계방출전자현미경(FESEM, Hitachi, S-4300)과 투과현미경(Jeol 1200EX)을 이용하였으며, 고분해능 투과현미경(Jeol, JEM 3000F)을 사용하여 합성된 물질들의 격자구조를 분석하였고, X선 회절분석기(Rigaku, D/MAX-IIA)로 조성을 분석하였다.

2.2 결과 및 고찰

연마시간에 따른 GaN 분말의 입자상태를 조사하기 위하여 X선 회절기로 분석한 결과는 그림 1과 같다. 그림 1에서 (a)는 연마하기 전 GaN 분말의 X선 회절 분석결과로서, 모든 피크들이 a = 3.18 Å, c = 5.18 Å의 격자상수를 갖는 wurtzite 구조의 육방정계 GaN 단결정에서 나타나는 피크들과 일치함을 알 수 있다. GaN 분말을 연마하기 전 2θ = 30~40°에서 가장 큰 피크들을 보였던 (100), (002), (101) 피크들이 10시간 연마 후 피크들의 크기가 급격히 감소했으며, 40시간 연마 후는 피크들이 구분할 수 없을 정도로 나타났다. 따라서 연마시간이 증가함에 따라서 GaN 분말들이 충분히 비정질화가 이루어지고 있음을 알 수 있다.

그림 2의 (a)와 (b)는 20시간 동안 연마한 GaN 분말을 각각 질소와 산소분위기에서 열처리한 후 XRD 분석을 한 결과이다. 산소와 산소분위기에서 열처리한 후의 XRD 결과들은 그림 1에 나타난 열처리전의 XRD 결과와 완전히 다른 결과를 보이고 있다. 질소에서 열처리한 그림 2의 (a)는 2θ > 30°인 영역에서 나타난 대부분의 XRD 피크들이 a = 12.23 Å, b = 3.04 Å, c = 5.80 Å, b = 103.7°의 격자상수를 갖는 단사정계의 β -Ga₂O₃에서 나타나는 XRD 피크들과 매우 잘 일치함을 알 수 있다. 여기서 2θ = 21.65°와 26.78°에서 나타나는 피크들은 Ga₂O₃H와 같은 질소가 결합된 Ga과 관련된 피크들로 해석할 수 있다. 그림 2의 (b)와 같이 산소분위기에서 열처리한 경우는 2θ의 모든 범위에서 β -Ga₂O₃의 XRD 피크들과 매우 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 질소분위기에서 GaN 분말을 열처리하면 미량의 Ga₂O₃H 결정들이 혼합된 β -Ga₂O₃ 결정들을 합성할 수 있으며, 산소분위기에서는 순수한 β -Ga₂O₃ 결정들을 합성할 수 있음을 XRD 결과로부터 알 수 있다.

기계적으로 20 시간동안 연마한 GaN 분말과 전혀 연마하지 않은 분말을 930 °C에서 15 시간동안 질소분위기에서 열처리 한 후 얻은 SEM 사진을 그림 3에서 비교하였다. 그림 3의 (a)에서 보는 것과 같이 연마를 하지않고 열처리를 한 것은 분말로 존재함을 알 수 있다. 그러나 그림 3의 (b)에서는 20 시간동안 연마한 후 열처리하여 얻은 사진으로서 분말상태로부터 나노벨트가 합성된 모습을 보여주고 있는데 나노벨트는 대부분 직사각형의 막대기와 같은 모양을 갖고 있으며, 일부는 리본과 같은 형태를 나타내는 것도 있다. 합성된 나노벨트의 크기는 대부

분 폭이 10~1000 nm, 두께는 10~100 nm 사이에 분포하였다. 또한 대부분의 나노벨트는 길이가 너무 길어서 SEM으로 확인하는 것이 불가능하였지만, 광학현미경의 표준자를 이용하여 다발형태를 갖는 나노벨트의 길이를 측정할 수 있었는데 평균길이는 4 cm임을 확인하였다. 그러나 각각의 나노벨트에 대한 길이는 측정할 수 없었다.

GaN 분말을 20시간 연마한 후 930 °C에서 15시간 동안 질소와 산소분위기에서 열처리하여 얻은 SEM 사진을 그림 4의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 그림 4의 (a)에서 보는 것과 같이 질소분위기에서 열처리한 경우는 직사각형막대의 형태를 갖는 β -Ga₂O₃ 나노벨트가 합성되었음을 확인할 수 있으며, 그림 4의 (b)와 같이 산소분위기에서 열처리한 경우는 β -Ga₂O₃ 나노입자로 존재함을 알 수 있다.

그림 5는 질소분위기에서 열처리한 후 합성된 β -Ga₂O₃ 나노벨트의 격자구조를 조사한 고분해능 투과현미경 사진 및 회절 패턴이다. 고분해능 투과현미경 사진에서 변조파장 (modulation wavelength)은 약 4.60 Å이며, 이 파장은 β -Ga₂O₃ (201) 격자면의 면간거리 (interplanar distance)에 해당하는 파장이다. 그림 5에 삽입되어있는 회절패턴은 선택된 부분의 격자면이 정확히 (201)임을 입증하고 있다. 그림 5를 자세히 보면 기존의 다른 연구자들이 [9] 산화물 나노벨트에서 관찰했던 어떠한 변위나 트윈구조도 보이지 않음을 확인할 수 있다. 따라서 고분해능 투과현미경 사진으로부터 관찰된 격자면과 회절패턴으로부터 나타나는 완전한 주기성은 합성된 나노벨트가 β -Ga₂O₃ 나노 단결정임을 의미한다.

합성된 β -Ga₂O₃ 나노벨트의 에너지 분산 X-선 (EDX) 분석결과를 그림으로 보이지는 않았으나 분석한 자료에 따르면 β -Ga₂O₃ 나노벨트의 성분은 Ga과 O만으로 합성되어 있다고 할 수 있다. 그러나 EDX 분석결과에는 탄소보다 더 가벼운 이온들에 대한 결정적인 정보를 제공하지 못하기 때문에 β -Ga₂O₃ 나노벨트에 대한 XRD 분석결과에서 GaO₂H pahse가 검출되었더라도 EDX에서는 수소이온을 검출할 수 없다. 하지만 간과할 수 없는 사실은 GaN 분말을 기계적으로 연마하는 동안 스테인레스 스틸 볼로부터 발생하는 금속입자들 (Fe나 Cr)에 의해 GaN 분말이 매우 심하게 오염이 되었지만 EDX와 AES 분석결과로부터 합성된 β -Ga₂O₃ 나노벨트에서는 어떠한 금속과 관련된 피크들이 나타나지 않았다. 따라서 EDX와 XRD 결과들은 합성된 나노벨트가 Fe와 Cr과 같은 금속이온들이 전혀없는 β -Ga₂O₃ 나노물질을 입증하고 있다.

β -Ga₂O₃ 나노벨트의 합성을 위해서는 먼저 승화 (sublimation)가 쉽게 되도록 하는 연마가 필수적인 공정이며 연마시간을 충분히 하여 분말의 입자크기를 나노크기로 최소화하는 것이 중요함을 알 수 있다. 연마된 GaN 분말을 질소 분위기에서 열처리한 결과 알루미늄 보트의 내벽에 나노벨트들이 형성되었으며, 나노벨트가 형성된 부분의 알루미늄 보트의 색깔은 노란색에서 흰색으로 변하였다. 그러나 산소 분위기에서 열처리한 경우는 나노벨트가 형성되지 않았으며, 알루미늄 보트의 색깔도 노란색에서 흰색으로 변하지 않았다. 이것은 산소원이 알루미늄의 산소원소로부터 발생되었다는 사실을 입증하는 것이다. 따라서 GaN 분말로부터 β -Ga₂O₃ 나노벨트가 합성되는 성장기구를 다음과 같이 설명할 수 있는데 연마된 GaN 분말은 930 °C, 질소 분위기에서 열처리함으로써 Ga과 N으로 분해되고 [10] 이때 발생한 기체상태의 Ga은 알루미늄 보트위에 증착된다. 알루미늄과 같은 산화물을 열처리한 대부분의 세리믹 물질들은 온도증가에 따라 입계의 산소농도가 증가하므로 극히 제한된 면적에 Ga이 증착될 수 있다. 이러한 제한된 면적에서의 산소공급과 연속적인 Ga 기체의 증착으로 일차원적인 단결정의 성장이

계속되어 나노벨트가 형성되어진다고 생각할 수 있다. 증착된 Ga vapor와 알루미늄의 산소가 반응하여 β -Ga₂O₃ 단결정이 형성된다. 산소 분위기에서는 기화된 갈륨이 분위기 가스로 사용되는 산소분자와 먼저 결합함으로써 알루미늄의 입계에 존재하는 산소와 반응을 해야 할 갈륨원소가 없어지게 되고, 넓은 범위에서 형성되는 Ga 기체와 산소와의 반응은 표면적을 크게하여 안정화하려는 구형대로 존재하게 되어 나노입자들이 합성되는 것으로 생각할 수 있다.

4. 결 론

연마된 GaN 분말을 930 °C에서 15 시간 질소분위기와 산소분위기에서 각각 열처리하여 β -Ga₂O₃ 나노벨트와 나노입자를 대량으로 합성하는데 성공하였다. 나노벨트는 사각기둥의 모양을 나타내었으며, 폭은 20 nm~1000 nm이었으며, 두께는 100 nm이었다. 그리고 다발형태의 나노벨트는 적어도 수 cm의 길이를 갖고 있었다. X선 회절분석기와 고분해능 투과현미경으로 분석한 결과 합성된 β -Ga₂O₃ 나노벨트와 나노입자의 격자구조는 단사정계의 단결정 구조를 갖는 것으로 입증되었다. 연마시간을 충분히 하여 GaN 분말의 입자크기를 나노크기로 최소화 한 후 가스분위기에 따라 β -Ga₂O₃ 나노벨트와 나노입자들의 β -Ga₂O₃ 나노물질을 합성할 수 있음을 알 수 있다.

[참 고 문 헌]

- [1] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors: graphitic microtubules", Phys. Rev. Lett., Vol. 68, pp. 1579-1581, 1992.
- [2] N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Souie, A. Zettl, "Boron nitride nanotubes", Science, Vol. 269, pp. 966-967, 1995.
- [3] Z. Sieh, K. Weng, N.G. Cherrey, X. Chopra, Y. Blasé, A. Miyamoto, M.L. Rubio, S.G. Cohen, A. Louie, R. Zettl, "Synthesis of BxCyNz nanotubes", Phys. Rev. B, Vol. 51, pp. 11229-11232, 1995.
- [4] P.D. Yang, C.M. Lieber, "Nanorod-superconductor composites: a pathway to materials with high critical current densities", Science, Vol. 273, pp. 1836-1840, 1996.
- [5] X.L. Xu, D.P. Yu, S.Q. Feng, X.F. Zhang, Z. Zhang, "TEM characterization of calcium-oxygen nanorods", Nanostructured Mater., Vol. 8, pp. 373-375, 1997.
- [6] W.Q. Han, S.S. Fan, Q.Q. Li, Y.D. Hu, "Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction", Science, Vol. 277, pp. 1287-1289, 1997.
- [7] H.H. Tippins "Optical absorption and photoconductivity in the band edge of beta-Ga₂O₃", Phys. Rev., Vol. 140, pp. A316-319, 1965.
- [8] D.D. Edwards, T.O. Mason, F. Goutenoire, K.R. Poepplmeier, "A new transparent conducting oxide in the Ga₂O₃, In₂O₃, SnO₂ system", Appl. Phys. Lett., Vol. 70, pp. 1706-1708, 1997.
- [9] 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 Commun. Vol. 109, pp. 677-682, 1999.
- [10] S.D. Wolter, S.E. Mohny, H. Venugopalan, "Kinetic study of the oxidation of gallium nitride in dry air", J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 2, pp. 629-632, 1998.

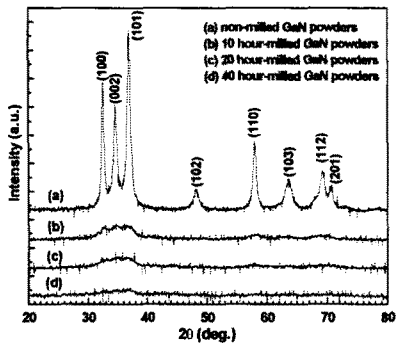


Fig. 1. XRD results of GaN powders with milling time.

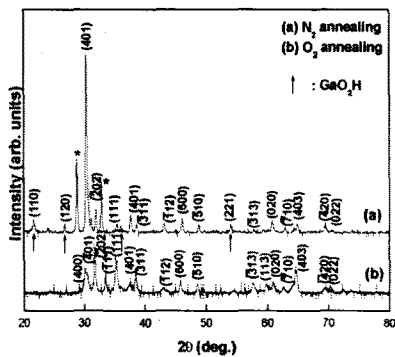


Fig. 2. XRD results of 20 h-milled GaN powders after thermal anneal in (a) N₂ and (b) O₂ atmosphere.

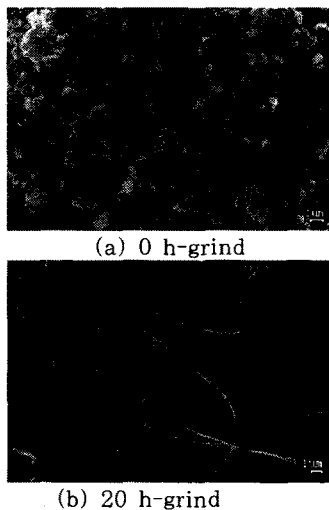


Fig. 3. The effect of 930°C, 15 h, thermal anneal in N₂ atmosphere with milling time of GaN powders.

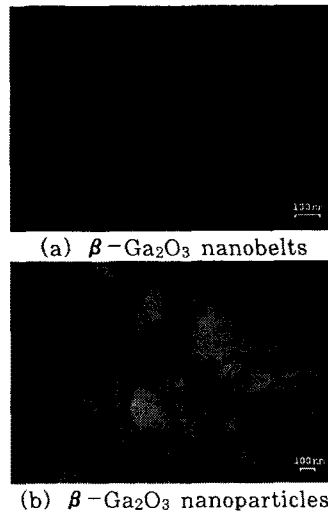


Fig. 4. SEM image of (a) β-Ga₂O₃ nanobelts, (b) β-Ga₂O₃ nanoparticles

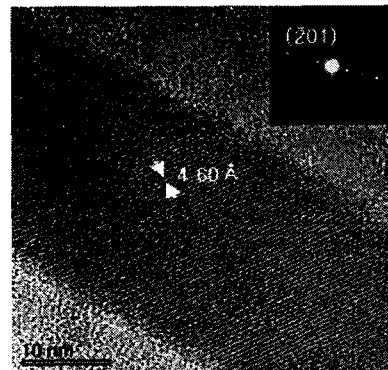


Fig. 5. HRTEM image of β-Ga₂O₃ nanobelt and its SAED pattern.