

Ga₂O₃ 와 ZnO 나노물질의 CL특성

이종수*, 강명일*, 박일우**, 성만영, 김상식*
 * : 고려대학교 전기공학과 ** : 기초과학지원연구소, 서울분소

Cathodoluminescence properties of Ga₂O₃ and ZnO nanomaterials

Jong-Soo Lee, Myung-IL Kang, IL-Woo Park, Man-Young Sung, and Sangsig Kim,
 * : Department of Electrical Engineering, Korea University, Seoul 136-701.

** : Seoul Branch, Korea Basic Science Institute, Korea University campus, Seoul 136-701

Abstract - Ga₂O₃ nanobelts were synthesized from mechanically ground GaN powders with a thermal annealing in a nitrogen atmosphere. The nanobelts are in the range of about 10~200nm width and 10~50nm thickness. Three different ZnO nanomaterials (nanobelts, nanorods, and nanowires) were synthesized at three different substrate temperatures from the thermal evaporation of ball-milled ZnO powders at 1380 °C. In cathodoluminescence(CL), the peak energy of near band-edge (NBE) emission was determined for nanobelts, nanorods, and nanowires.

1. 서 론

나노구조의 물질들은 전통적인 벌크물질의 특성과 비교해 볼 때 나노구조가 갖는 양자제한효과(quantum confinement effect)로 인하여 독특한 전기적, 광학적, 자기적 특성[1-4]을 나타내기 때문에 나노소자도 응용하려는 요구와 그에 따른 연구가 집중되고 있다. 특히 Ga₂O₃는 밴드 갭 에너지가 4.9 eV인 와이드 밴드 갭 화합물 반도체로서 전기전도 (electric conduction)와 발광 (luminescence)의 두 가지 특성을 갖고 있는 것으로 오랫동안 잘 알려져 왔으며, 특히 환원조건에서 합성될 때는 결정격자 내에서 산소가 약간 부족하게 되어 n형 반도체의 성질을 나타낸다. 또한 Ga₂O₃는 투명전도산화막 (transparent conducting oxide, TCO)으로서 투명도의 향상과 더 높은 전도도를 요구하고 있는 평판 디스플레이와 태양에너지 전환소자와 같은 여러 소자에 사용되고 있으며, 광전자소자의 응용가능성을 가지고 있기 때문에 최근에는 Ga₂O₃에 대한 관심이 새롭게 증가되고 있다. 따라서 저차원 구조의 Ga₂O₃는 가까운 장래에 고성능 소자를 실현하는데 매우 중요하게 될 것이다. ZnO는 와이드 밴드 갭 (상온에서 3.37 eV) 화합물 반도체로서 직접천이형 밴드 갭 구조를 갖고 있어 단파장 광전자소자의 응용에 매우 적합한 물질이다. 또한 ZnO 반도체 물질은 낮은 여기 에너지로도 엑시톤 (exciton)에 의한 높은 발광 특성을 나타내는 광학적 우수성으로 인하여 청색 및 UV용 발광소자 개발을 위한 많은 연구가 이루어지고 있다.

따라서 본 연구에서는 비교적 간단한 열처리 방법으로 Ga₂O₃ 및 ZnO 나노벨트 및 나노와이어를 합성하여 광학적 특성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 실험

Ga₂O₃ 나노벨트는 비정질화된 GaN 분말을 알루미늄 보트에 넣고 전기로의 중간에 위치하도록 한 후 질소분위기 (N₂ : 300sccm)로 930°C에서 15시간동안 열처리 후 노냉하였다. 또한 ZnO 나노물질은 볼밀처리된 ZnO분말을 이용하여 아르곤분위기(Ar : 500sccm)로 1380°C에서 3시간 열처

리 후 노냉하여 합성하였다. 이들 합성된 물질은 전계방출 전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4300)을 이용하여 합성된 물질의 이미지를 관찰하였으며, FE-SEM에 부착된 CL을 이용하여 광학적 성질을 조사하였다.

2.2 실험결과 및 고찰

그림 1은 GaN 분말을 20시간 볼밀 처리 후 질소 분위기에서 열처리한 시편의 주사전자 현미경 사진(SEM image)이다. 충분히 비정질화된 GaN분말을 930°C에서 15시간 열처리하여 상온까지 노냉한 후 알루미늄 보트의 내벽에 하얀색을 띠는 다량의 섬유조직이 관찰되었으며 이들 섬유조직은 주사전자 현미경을 통하여 관찰한 결과 직사각형의 단면을 가지는 판상형태이었다. 수십 마이크로미터 이상의 크기로 합성된 대부분 Ga₂O₃ 나노벨트의 폭은 10~200nm범위이었고, 두께는 약 10~50nm범위이었다. 또한 알루미늄 보트와 인접한 부분에서는 200nm이상의 Ga₂O₃벨트도 약간 관찰되었다.

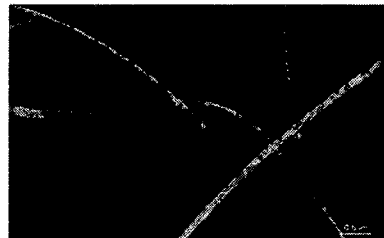


Fig. 1. The SEM image of the as-synthesized Ga₂O₃ nanobelts obtained from thermal evaporation of 20hr milled GaN powders at 930°C

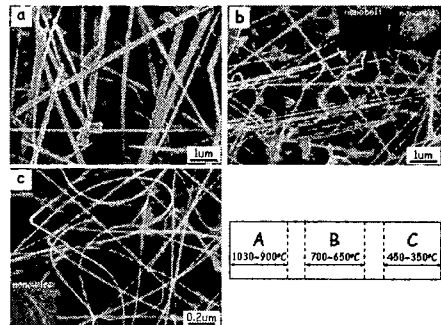


Fig. 2. SEM images of the ZnO nanomaterials grown in (a) A zone (1030~900°C), (b) B zone (700~650°C), and (c) C zone (450~350°C).

그림 2는 기판온도에 따라서 합성된 나노물질의 모양이 다름을 보여주고 있다. A(1030~900°C)영역에서 합성된 물질은 수백 나노에서 수마이크로 사이즈의 사각형의 단면을 가지는 나노벨트 및 육각형의 단면을 가지는 나노로드가 합성되었다. 또한 B(700~650°C)영역에서 합성된 물질은 A영역에서 합성된 ZnO 나노벨트 및 나노로드와 같은 모양이지만 약 70~300nm두께로 A영역에서 합성된 ZnO 나노벨트 및 나노로드에 비해서 매우 미세화 되었음을 확인할 수 있었다. 그림에서 볼수 있는 바와 같이 나노벨트와 나노로드는 성장온도의 영역의 구분없이 같은 온도 영역에서 합성되는 것을 알 수 있다. 그러나 상당히 저온 부에 속하는 C영역(450~350°C)에서 합성된 물질은 A와 B 영역에서 합성된 물질과는 달리 평균 사이즈가 20~40nm로 아주 미세한 직경을 가지는 나노와이어 형태를 가지고 있었으며 길이는 수십~수백nm로 아주 균일하였다.

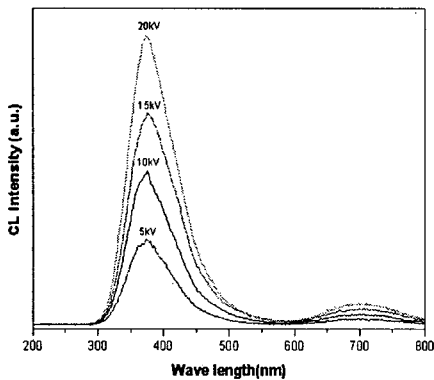


Fig. 3 The room temperature(300K) CL spectra with a range of acceleration voltage of the electron beam for the Ga_2O_3 nanobelt.

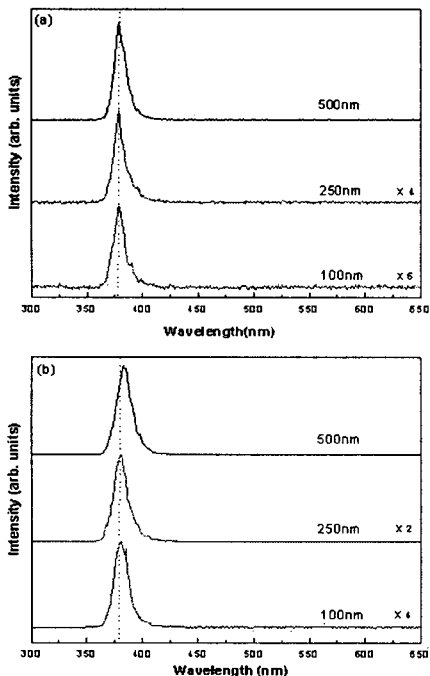


Fig. 4 The room temperature(300K) CL spectra of the ZnO nanobelts(a) and nanorods(b) selected from the nanomaterials synthesized in the B zone.

Peng은 Si 나노와이어의 합성에 있어서 성장면의 온도에 따라서 나노물질의 모양이 달라짐을 보여주었으며, 성장면의 온도가 감소할수록 미세한 나노물질을 합성할 수 있음을 보여주었다. 아직까지는 각각의 나노물질의 모양의 차이를 구체적으로 알 수는 없지만, SEM분석을 통해서 보면 로내 온도기울기의 차이가 나노물질의 초기성장 거동에 중요한 요소로 작용한다는 것을 고려해볼 수 있다. 그림 3은 Ga_2O_3 나노벨트를 이용하여 가속전압을 각각 5, 10, 15, 20kV로 변화시켰을때 나타나는 CL특성이다. 가속전압을 변화시켜도 주피크는 3.296eV로 거의 일정하였다.

그림 4는 B영역에서 합성된 ZnO 나노벨트와 나노로드의 CL 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 4(a)와 같이 나노벨트의 NBE(near band edge) 피크의 에너지 위치는 나노벨트의 사이즈가 100, 250, 500nm로 변화하여도 3.280eV로 동일하였다. 그러나 그림 4(b)와 같이 ZnO 나노로드의 경우에는 100nm와 250nm의 NBE 피크는 3.262eV인 반면, 500nm의 NBE피크는 3.237eV이었다. 일반적으로 NBE 피크의 에너지 위치는 밴드갭을 따르므로, 나노벨트의 밴드갭은 나노벨트의 사이즈에 영향을 받지 않으나 나노로드의 밴드갭은 사이즈에 영향을 받는 것으로 사료된다.

반면에 100nm이하의 크기를 가지는 ZnO 나노물질은 사이즈가 너무 작아서 CL 피크를 정확하게 탐지되지 않아서 평균크기가 30~50nm범위인 나노와이어에 대한 CL피크는 탐지할 수 없었다.

3. 결 론

1. 합성된 Ga_2O_3 나노벨트의 폭은 10~200nm범위이었고, 두께는 약 10~50nm범위이었다. 또한 ZnO 나노물질은 기판온도에 따라 합성되는 나노물질의 모양과 사이즈가 각각 다르다
2. Ga_2O_3 나노벨트의 경우 가속전압을 변화시켜도 주피크는 3.296eV로 거의 일정하였다. 반면에 나노벨트의 NBE(near band edge) 피크의 에너지 위치는 나노벨트의 사이즈가 100, 250, 500nm로 변화하여도 3.280eV로 동일하였으나 ZnO 나노로드의 경우에는 100nm와 250nm의 NBE 피크는 3.262eV인 반면, 500nm의 NBE피크는 3.237eV이었다.

(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] M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. Mceuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, R.E. Smally, "Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes", Science, Vol. 275, pp. 1922-1925, 1997.
- [3] K. Bubke, H. Gnewuch, M. Hempstead, J. Hammer, M.L.H. Green, "Optical anisotropy of dispersed carbon nanotubes induced by an electric field", Appl. Phys. Lett., Vol. 71, pp. 1906-1908, 1997.
- [4] A. Heilmann, P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibitz, R. Neuendorf, T. Sawitowski, G. Schmid, "Photoluminescent siloxenes in nanoporous aluminum oxide", Adv. Mater., Vol. 10, pp. 398-401, 1998.