

Synthesis and characterization of GaN nanoparticles by pulsed laser deposition

Cheong Hyun Roh, Seung Hwan Shim, Jong-Won Yoon*, Naoto Koshizaki*, Young Ju Park** and Kwang Bo Shim†

Department of Ceramic Engineering, CPRC, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

†Nanoarchitectonics Research Center, AIST, Ibaraki 305-8565, Japan

**Semiconductor Materials Laboratory, KIST, Seoul 130-650, Korea

Received February 10, 2003)

Accepted February 28, 2003)

Abstract GaN nanoparticles were synthesized by the pulsed laser deposition (PLD) process on SiO₂ substrate after irradiating the surface of the GaN sintered pellet by the ArF (193 nm) excimer laser. At this moment Ar gas pressure of 100 Pa, 50 Pa, 10 Pa and 1 Pa were applied during the ablation process and laser power of 100 mJ and 200 mJ were also applied. The synthesized GaN nanoparticles were characterized by XRD, SEM, TEM, XPS and optical absorption spectra. The synthesized GaN nanoparticles had the crystallite sizes of 20~30 nm, and besides, GaN nanoparticles synthesized under low Ar gas pressure compared to the others corresponded with stoichiometry, and the optical band edge of the GaN nanoparticles was blueshifted.

Key words GaN nanoparticles, Pulsed laser deposition, ArF excimer laser, XRD, SEM, TEM, XPS, Spectrofluorometer

펄스레이저증착법에 의한 GaN 나노입자의 합성 및 특성분석

노정현, 심승환, 윤종원*, Koshizaki Naoto*, 박용주**, 심광보†

한양대학교, 세라믹공정연구센터, 세라믹공학과, 서울, 133-791

†Nanoarchitectonics Research Center, AIST, Ibaraki 305-8565, Japan

**한국과학기술연구원, 반도체재료연구실, 서울, 130-650

2003년 2월 10일 접수)

2003년 2월 28일 심사완료)

요약 ArF(193 nm) 엑시머 레이저를 이용한 펄스레이저증착법(PLD)에 의해 GaN 소결체를 타겟 재료로 하여 SiO₂ 기판 위에 GaN nanoparticles를 합성하였다. PLD 공정 중에는 100 Pa, 50 Pa, 10 Pa 및 1 Pa의 Ar gas 압력과 100 mJ 및 200 mJ의 레이저 에너지를 가하였다. 합성된 GaN nanoparticles는 XRD, SEM, TEM, XPS 및 optical absorption spectra 등에 의해 분석되었다. 합성된 GaN nanoparticles는 대체적으로 20~30 nm의 입경을 갖는 균일한 분포를 하고 있었다. 또한, Ar 기체 압력이 낮아짐에 따라 합성된 GaN nanoparticles의 stoichiometry가 향상되고 optical band edge가 blueshift 경향을 나타내었다.

1. 서론

GaN는 직접 천이형 금지대 폭을 가지고 있고, 청록색에서 자외선 파장 영역에 걸쳐 bandgap engineering이 용이하며 GaAs와 관련된 III-V족 화합물 반도체 재료에 비하여 고온에서 구조적으로 안정성이 매우 우수하여 LED나 LD와 같은 광전자 소자뿐만 아니라 고온/고출력 전자 소자의 응용으로 널리 주목을 받아오고 있다[1,

2]. 이러한 우수한 GaN 광전자 소자 개발을 위하여 현재까지 MOCVD나 MBE 기법을 이용한 박막 공정 혹은 sublimation법이나 HVPE 기법을 이용한 후막 공정을 이용한 소자 응용이 주를 이루고 있다[3-6]. 최근 나노기술에 대한 급속한 관심 고조와 발달로 인해 nanocrystalline GaN 소재가 응용 과학 및 공학 분야에서 큰 주목을 받고 있는데, 이는 nanoscale로 제어된 물질의 미세구조에서 새로운 혹은 우수한 물질 특성을 나타낼 수 있는 quantum jump 효과를 기대해 볼만하고, 나아가 다양한 21세기형 고부가가치 산업 분야에 응용할 수 있기 때문이다[7]. 현재까지는 nanocrystalline GaN 소자 응용에 대한 연구는 초기 단계에 있고, nanoscale로 제

Corresponding author
Tel: +82-2-2290-0501
Fax: +82-2-2291-7395
E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

어떤 소재로부터 기인되는 물성 변화에 대한 기초적인 연구만이 진행되고 있다[8, 9]. 본 연구에서는 금속, 화합물 반도체, 산화물계 및 polymer와 같은 다양한 재료에 응용될 뿐만 아니라 레이저 에너지, 가스의 선택 및 가스 압력과 같은 공정 변수의 제어가 용이한 장점을 갖는 펄스레이저증착법(PLD, pulsed laser deposition)[10]을 이용하여 GaN 소재를 nanoscale로 제어하여 이에 따른 물성 변화를 XRD, SEM, TEM, XPS 및 spectrofluorometer 등을 통하여 측정하여 평가함으로써 물질 특성의 향상을 기대하였다.

2. 실험 방법

PLD 공정을 위한 타겟 물질로서 GaN 소결체를 사용하였다. 타겟은 GaN 미세결정[11]을 진공 분위기에서 0.3 ton/cm^2 의 압력 하에서 성형한 후, N_2 기체 분위기에서 950°C , 3시간 동안 소결하여 제작되었다. PLD 공정 중에는 Lambda Physik ArF excimer laser(LPX110i, $\lambda = 193 \text{ nm}$)를 사용하였고, laser의 반복 주기는 10 Hz로 고정하였다. PLD 공정 중에 GaN 타겟은 40 rpm으로 회전시켰고, laser에 의해 sputtered된 GaN nanoparticles는 SiO_2 기판에 상온에서 증착을 하였다. 또한, 기판과 타겟의 방향을 수직으로 배열되도록 구성함으로써 양질의 nanoparticles를 얻고자 하였다. Background gas로서 Ar 기체를 사용하였고, 이 때 레이저 에너지는 100 mJ/pulse와 200 mJ/pulse를 채택하여 100 Pa, 50 Pa, 10 Pa 및 1 Pa의 Ar 기체 압력 변화하에서 총 20,000 pulses로 고정하였다. 기판 위에 합성된 GaN nanoparticles는 $\text{CuK}\alpha$ radiation을 이용한 X-선 회절 분석(Rigaku, RAD-C)에 의해 상분석을 실시하였고, SEM을 이용하여 morphology를 확인하였으며, TEM(JEOL 2010, 200 kV)에 의해 미세구조를 분석하였다. TEM 관찰을 위해 시편은 carbon이 코팅된 mica 위에 100 mJ/pulse 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 100 pulses를 조사시켜 GaN nanoparticles를 합성한 후 GaN nanoparticles이 합성된 carbon 코팅된 mica 부분을 물에 담가 Cu-mesh로 떠올려 건조시켜 준비하였다. 또한, XPS(PHI, 5600ci)에 의해 합성된 GaN nanoparticles의 Ga와 N의 결합 특성을 평가하였고, spectrofluorometer(Shimadzu, UV2100-PC)를 이용하여 optical absorption을 분석하였다.

3. 결과 및 논의

Fig. 1(a)와 (b)는 각각 200 mJ/pulse와 100 mJ/pulse에서 Ar 기체 압력 변화에 따라 합성된 GaN nanoparti-

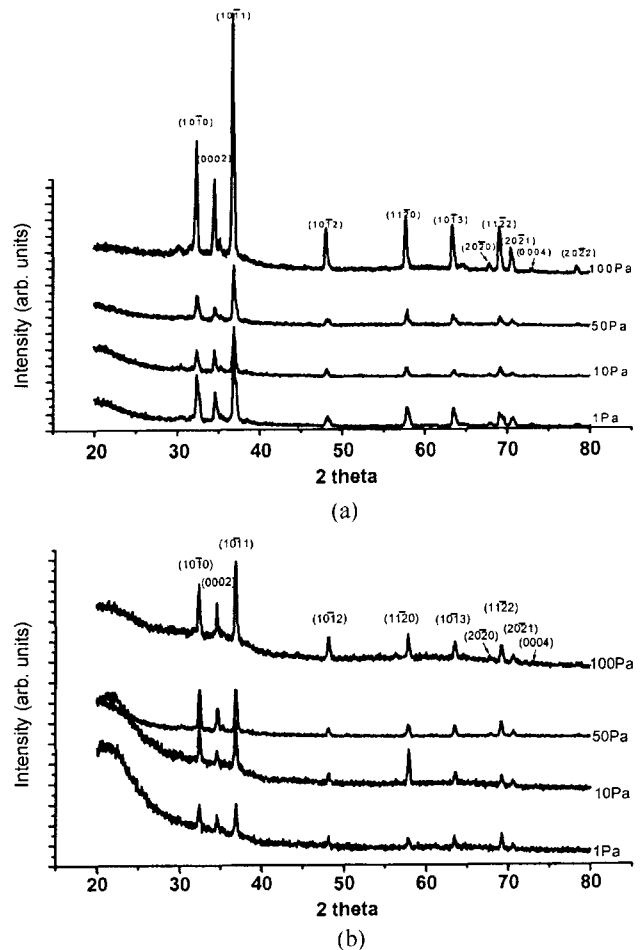


Fig. 1. X-ray diffraction of GaN nanoparticles synthesized with different Ar gas pressures; (a) 200 mJ/pulse and (b) 100 mJ/pulse.

cles에 대한 X-선 회절 피크를 보여주고 있는데, 모든 공정 조건에서 전형적인 hexagonal GaN 단일상이 합성되었음을 알 수 있었다. Fig. 1(b)의 10 Pa와 1 Pa의 조건에서 나타난 넓은 영역의 background는 비정질 SiO_2 기판에 의한 것으로 사료된다[12]. 대체적으로 laser 에너지와 Ar 기체 압력 조건 변화에 따른 합성된 GaN nanoparticles의 상대적인 intensity는 큰 변화가 없으므로 확인되었다. 그러나, Fig. 1(a)의 200 mJ/pulse에서 100 Pa의 Ar 기체 압력하에서 합성된 GaN nanoparticles의 경우, X-선 피크 intensity가 다른 조건의 경우에 비해 상대적으로 높아졌음을 알 수 있는데, Fig. 2에서 보여준 바와 같이 고에너지 및 고압 조건에서 합성될 수 있는 μm 크기의 구형상의 GaN droplet이나 GaN debris 등이 peak intensity에 기여를 한 것으로 사료되어진다. 이러한 GaN droplet들은 Ar 기체 압력이 감소함에 따라 사라져감을 SEM 분석으로 알 수 있었고 이에 따른 XRD peak intensity는 낮아짐을 확인할 수 있었다.

Laser 에너지를 100 mJ/pulse로 낮추어 고정하였을 경

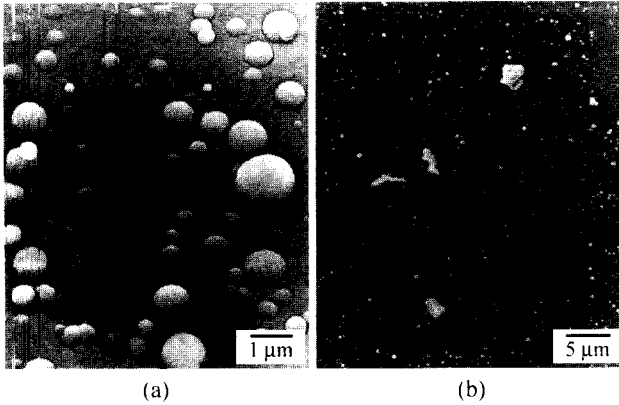


Fig. 2. SEM images of (a) GaN droplets and (b) GaN debris synthesized at 100 Pa, 200 mJ/pulse.

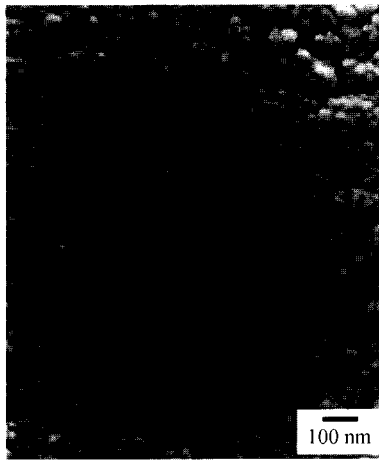


Fig. 3. SEM image of GaN nanoparticles.

우리는 Ar 기체압력에 무관하게 droplet이나 debris 등이 형성되지 않았으며, Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 GaN nanoparticles이 대략 20~30 nm의 균일한 크기 분포를 이루며 형성됨을 알 수 있다. X선 데이터로부터 계산된 합성된 GaN nanoparticles의 격자상수는 $a = 3.188 \text{ \AA}$ 및 $c = 5.134 \text{ \AA}$ 로 이는 hexagonal GaN 결정의 격자상수의 이론값($a = 3.186 \text{ \AA}$ 및 $c = 5.178 \text{ \AA}$)[13]과 거의 일치함을 확인할 수 있다. 또한 X선 데이터로부터 Scherrer formula[14]에 의하여 GaN nanoparticles의 평균 입경은 약 $25 \text{ nm} (\pm 5 \text{ nm})$ 로 계산되었고, 이는 Fig. 3의 SEM 영상에서 보여지는 것처럼 합성된 GaN nanoparticles의 입경이 약 20~30 nm의 범위 분포를 갖는 것과 매우 유사함을 보였다.

합성된 GaN nanoparticles에 대한 Fig. 4의 carbon 코팅된 mica 위에 합성된 GaN nanoparticles의 TEM 사진에서 볼 수 있는 것처럼 GaN nanoparticles는 대략 10~40 nm의 크기 분포를 가지고 있으며 평균 크기는 대략 23.5 nm로 나타났다. 이는 XRD를 이용한 Scherrer

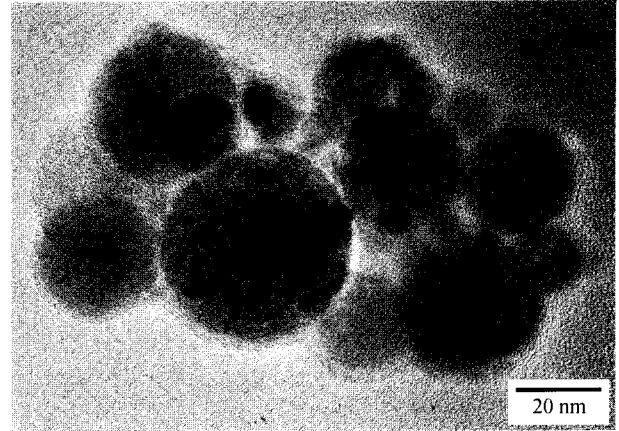


Fig. 4. HRTEM image of GaN nanoparticles synthesized on the carbon coated mica.

formula나 SEM에서 관찰할 수 있었던 평균 입경인 25 nm와 거의 일치함을 보여주었다. 또한, 합성된 GaN nanoparticles는 거의 완전한 구상을 이루고 있으며 nanoparticles간에 agglomeration을 일으키지 않고 독립적으로 형성되어 있음을 확인할 수가 있었다.

200 mJ/pulse 조건하에서 Ar 기체 압력 변화에 따른 GaN nanoparticles의 XPS(X-ray photoemission spectroscopy) 분석 결과, Ar 기체의 압력을 낮추면 합성된 GaN nanoparticles 내에 과잉의 Ga 결합에너지의 상대적인 intensity가 줄어들고 Ga와 N의 결합 축진에 의해 화학양론적 GaN의 결합에너지의 상대적인 intensity가 증가함을 보였다. 고압의 Ar 기체의 조건하에서는 전술한 바와 같이 GaN droplet이나 debris 등이 형성되는 경향이 있는데, 압력이 높은 경우에는 plume(laser ablation 직후의 plasma 상태)에서 Ga^+ , N^- , $\text{Ga}(0)$, $\text{N}(0)$ 및 GaN cluster 등이 충돌해 가면서 nanoparticles를 형성할 때 충돌빈도도 높고 운동에너지도 높기 때문에 droplet이나 debris 등이 형성되기 쉽고, 이에 따른 결합 발생으로 인하여 Ga와 N의 화학양론적 결합 저하로 인해 과잉의 Ga가 nanoparticles 내에 포함되는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 GaN nanoparticles의 laser 에너지 및 Ar 기체 압력 변화에 따른 광특성 변화를 Xe-lamp를 이용한 optical absorption spectra를 통해 나타내고 있다. Ivantsov 그룹[15]에서 보고한 bulk GaN 및 Leppert 그룹[16]에서 보고한 약 5 nm의 nanoparticles의 optical band edges를 사선으로 나타내었다. 200 mJ의 에너지 조건의 경우에는 실선으로 100 mJ의 경우에는 점선으로 optical absorption spectra를 나타내었는데, 두 경우 모두 압력이 낮아짐에 따라 band edge가 단파장 쪽으로 blueshift하는 경향을 보였다. 특히, 100 mJ/pulse로 저압에서 합성된 nanoparticles는 20~30 nm의 크기에도 불구하고 Leppert 그룹에서 보고한 평균 입경 5 nm의 nanocrystalline GaN

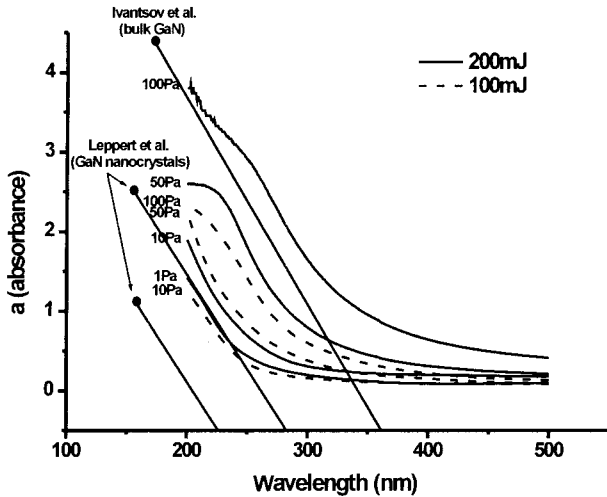


Fig. 5. Optical absorption spectra of GaN nanoparticles as a function of Ar gas pressures.

의 band edge의 blueshift의 결과에 상응함을 알 수 있다. 즉, 저압의 조건에서 합성되어진 GaN nanoparticles의 경우에 GaN droplet이나 debris 등의 요인이 줄어든 균일한 GaN nanoparticles이 형성됨을 보였고, 이와 같은 nanoscale로 제어된 GaN nanoparticles의 size effect를 통해 광특성 변화를 초래한 것으로 사료된다.

4. 결 론

PLD법에 의해 평균 입경 약 20~30 nm의 hexagonal GaN nanoparticles를 성공적으로 합성하였다. 합성된 GaN nanoparticles의 균일도는 laser 에너지의 크기와 chamber 내의 Ar 기체 압력에 매우 영향을 받음을 확인할 수 있었다. Laser 에너지가 200 mJ인 경우는 Ar 기체 압력이 높아짐에 따라 μm 크기의 GaN droplet이나 debris 등과 같은 불규칙한 GaN defect를 형성하였고, 100 mJ로 에너지를 낮추어 1 Pa 또는 10 Pa의 Ar 기체 압력을 가했을 때는 이러한 요인을 줄일 수 있는 것으로 확인되었다. 즉, 낮은 laser 에너지 조건과 Ar 기체 압력이 낮을수록 GaN droplet이나 debris 등의 형성이 제한되어 균일한 nanoparticles를 합성할 수 있었다. 또한, 저압 조건에서는 Ga과 N 원소의 결합이 촉진되어 과잉의 Ga이 제어되어 화학양론적 GaN nanoparticles를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 optical band edge가 blueshift할 수 있는 여건을 제공하여 우수한 물성 향상 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama,

“High-brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures”, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L797.

- [2] Q. Chen, M.A. Khan, J.W. Wang, C.J. Sun, M.S. Shur and H. Park, “High transconductance heterostructure field-effect transistors based on AlGaIn/GaN”, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 794.
- [3] T. Tokuda, A. Wakahara, S. Noda and A. Sasaki, “Plasma-excited organometallic vapor phase epitaxy of GaN on (0 0 0 1) sapphire”, J. Crystal Growth 173 (1997) 237.
- [4] R.L. Moon, “MOVPE: Is there any other technology for optoelectronics”, J. Crystal Growth 170 (1997) 1.
- [5] P.G. Baranov, E.N. Mokhov, A.O. Ostroumov, M.G. Ramm, M.S. Ramm, V.V. Ratnikov, A.D. Roenkov, Yu. A. Vodakov, A.A. Wolfson, G.V. Saparin, S. Yu. Karpov, D.V. Zimina, Yu. N. Makarov and Holger Juer-gensen, “Current status of GaN crystal growth by sublimation sandwich technique”, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 3 (1998) 50.
- [6] K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki, “Growth of single crystal GaN substrate using hydride vapor phase epitaxy”, J. Crystal Growth 99 (1990) 381.
- [7] Yu. A. Vlasov, N. Yao and D.J. Norris, “Synthesis of photonic crystals for optical wavelengths from semiconductor quantum dots”, Adv. Mater. 11 (1999) 165.
- [8] T.J. Goodwin, V.J. Leppert, S.H. Risbud, I.M. Kennedy and H.W.H. Lee, “Synthesis of gallium nitride quantum dots through reactive laser ablation”, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 3122.
- [9] J.Q. Hu, B. Deng, W.X. Zhang, K.B. Tang and Y.T. Qian, “Gallium nitride synthesis from sodium azide using iodine as a heat sink and diluent”, Chem. Phys. Lett. 351 (2002) 229.
- [10] L. Zbroniec, T. Sasaki and N. Koshizaki, “Ambient gas effects on iron oxide particle aggregated films prepared by laser ablation”, Scripta mater. 44 (2001) 1869.
- [11] C.H. Roh, Y.J. Park, E.K. Kim and K.B. Shim, “The effect of metallic catalysts on the synthesis of GaN micro-crystals”, J. Crystal Growth 237 (2002) 926.
- [12] T.J. Goodwin, V.J. Leppert, C.A. Smith, S.H. Risbud, M. Niemeyer, P.P. Power, H.W.H. Lee and L.W. Hrubesh, “Synthesis of nanocrystalline gallium nitride in silica aerogels”, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3230.
- [13] JCPDS card No. 02-1078.
- [14] H. Kawano, K. Morii and Y. Nakayama, “Effects of crystallization on structural and dielectric properties of thin amorphous films of $(1-x)\text{BaTiO}_{3-x}\text{SrTiO}_3$ ($x=0-0.5, 1.0$)”, J. Appl. Phys. 73 (1993) 5141.
- [15] V.A. Ivantsov, V.A. Sukhoveev, V.I. Nikolaev, I.P. Nikitin and V.A. Dmitriev, “Investigation of physical properties of bulk gallium nitride single crystals”, Phys. Solid State 39 (1997) 763.
- [16] V.J. Leppert, C.J. Zhang, H.W.H. Lee, I.M. Kennedy and S.H. Risbud, “Observation of quantum confined excited states of GaN nanocrystals”, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3035.