

## Distance between source and substrate and growth mode control in GaN nanowires synthesis

T.I. Shin<sup>\*,†</sup>, H.J. Lee<sup>\*</sup>, S.M. Kang<sup>\*</sup> and D.H. Yoon<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

<sup>\*\*</sup>SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received November 2, 2007)

(Accepted January 16, 2008)

**Abstract** We synthesized GaN nanowires with high quality using the vapor phase epitaxy technique. The GaN nanowires were obtained at a temperature of 950°C. The Ar and NH<sub>3</sub> flow rates were 1000 sccm and 50 sccm, respectively. The shape of the GaN nanowires was confirmed through FESEM analysis. We were able to conclude that the GaN nanowires synthesized via vapor-solid (VS) mechanism when the source was closed to the substrate. On the other side, the VS mechanism changed to vapor-liquid-solid (VLS) as the source and the substrate became more distant. Therefore, we can suggest that the large amount of Ga source from initial growth interrupt the role of catalyst on the substrate.

**Key words** GaN nanowires, Vapor phase epitaxy method, Atmospheric pressure growth, Synthesis mechanism

## Source와 기판 거리에 따른 GaN nanowires의 합성 mode 변화 제어

신동익<sup>\*,†</sup>, 이호준<sup>\*</sup>, 강삼목<sup>\*</sup>, 윤대호<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

<sup>\*\*</sup>성균관대학교 성균나노과학기술대학원, 수원, 440-746

(2007년 11월 2일 접수)

(2008년 1월 16일 심사완료)

**요 약** GaN nanowires는 수평 VPE법으로 합성 되었다. 본 실험에서는 source와 기판과의 거리가 합성된 GaN nanowires의 형상에 미치는 영향에 대하여 실험하였다. GaN nanowires는 950°C 온도에서 Ar과 NH<sub>3</sub> 가스가 각각 1000, 50 sccm의 유량에서 합성 되었다. 합성된 GaN nanowires의 단면형태는 삼각형의 모양을 가졌으며, GaN nanowires의 길이는 200에서 500 nm 정도 였다. 합성된 GaN nanowires의 모양은 FESEM으로 확인하였고, XRD 분석을 통하여 그 구조가 wurzite 구조인 것을 확인하였다. 또한, HRTEM 사진과 SAED 패턴을 통하여 합성된 GaN nanowires의 표면과 구조를 분석 하였다. 성장된 GaN nanowires의 광학적 특성은 PL분석을 통하여 이루어졌다.

### 1. 서 론

GaN는 고유의 뛰어난 물리, 화학적 특성으로 인해 많은 반도체와 광전자 device에 응용 되고 있다[1-3]. 즉, 기존의 Si 반도체와는 달리 GaN는 직접 천이형의 밴드 갭 구조를 가지면서 In이나 Al의 합금을 통해 1.9~6.2 eV까지 밴드갭 조절이 가능함으로 광소자로서의 이용 가치가 매우 높고, 또한 항복 전압이 높고 고온에서도 안정하기 때문에 기존의 재료들로는 구현하지 못하는 고출력 소자나 고온 전자 소자 등 여러 분야에 응용될 수

있다. 예를 들면 Full color display를 위한 대형 전광판이나, 신호등, 광기록 매체의 광원, 자동차 엔진의 고출력 트랜지스터 등이 있다. 최근, 나노구조의 특별한 전기적, 광학적 특성으로 인해 nano-electronic devices, 높은 양자효과를 가지는 quantum devices에 응용 가능한 nanowires 혹은 nanorods와 같은 GaN를 기초로 하는 nanostructure의 연구가 활발히 진행되고 있다[4]. 따라서 정렬이 우수한 GaN nanostructure가 요구되고 있다. 기존의 연구성과를 보면, nanotubes, micropylamid nanostructures, nanobelts, and nanowires 등의 여러가지 형태의 GaN nanostructure가 보고 되었다[5-8]. 특히 많은 연구가 GaN nanowires나 GaN nanorods에 집중 되고 있으나, 실질적인 GaN nano-electronic device에 적용이 가능한 GaN nanostructure의 구조제어는 아직도 미흡한

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-31-290-7388

Fax: +82-31-290-7371

E-mail: tongik@skku.edu

실정이다[9-11]. 추가로, GaN를 기초로 하는 device에서 GaN nanostructures의 직경 및 방향제어는 아직도 중요한 과제로 남아있다. 현재까지 GaN nanostructures의 합성법은 vapor-liquid-solid(VLS) 성장법에 따른 thermal evaporation, metal organic chemical vapor deposition, 그리고 laser-assisted catalytic 성장법 등이 보고되었다 [12-14]. 특히, 수평 Vapor phase epitaxy(VPE) 방법은 대량생산이 용이하며, 생산단가가 저렴한 장점을 가지고 있다.

본 실험에서는 Au 금속 catalyst를 사용하고, 분말 GaN와 Ga 금속을 source로 하여  $\text{NH}_3$  가스와 반응시키는 VPE 방법으로 GaN nanowires를 합성시켰다. 합성된 GaN nanowires는 높은 합성 밀도를 가지고, 우수한 결정성을 띠며, 산소의 결합이 극히 작았다. 또한 Source와 기판과의 거리를 제어하여 GaN nanowires의 성장기구의 변화를 확인하였다. 따라서 본 실험을 통해 다양한 GaN nanowires를 합성시킬수 있었다.

## 2. 실험 방법

우리는 VPE 방법을 이용하여 GaN nanowires를 합성시켰다. 합성원료는 분말 GaN와 금속 Ga를 1:1 비율로 혼합하여 사용하였다. 또한 catalyst로 3 nm 두께의 Au 금속 박막을 사용하였다. 반응가스로는  $\text{NH}_3$  (99.99%) 가스를 이용하였고, carrier 가스로 고순도 Ar (99.999%)를 사용하였다. 실험 조건은 다음 Table 1에 자세히 설명하였다. 또한 본 실험에서 사용된 장비의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험은 Fig. 1에서 보여주는 source와 기판과의 거리를 조절하면서 실험하였다.

GaN nanowires의 합성 후 표면분석으로 field-emission scanning electron microscopy(FESEM)를 이용하였으며, 구조분석을 위해 X-ray diffraction(XRD)를 사용하였다. 또한 합성된 일부 GaN nanowires를 high-resolution transmission electron microscopy(HRTEM) 및 selected area electron diffraction(SAED) 분석을 통하여 미세구조를 확인하였다. 화학적 분석은 energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDX)로 분석하였다. 그리고 성장된 GaN nanowires의 광학적 특성을 관찰하기 위하여 77 K에서 325 nm의 He-Cd laser를 사용하여 외부출력 50 mW로 가지 영역인(300~650 nm)에서 PL(photo-luminescence)

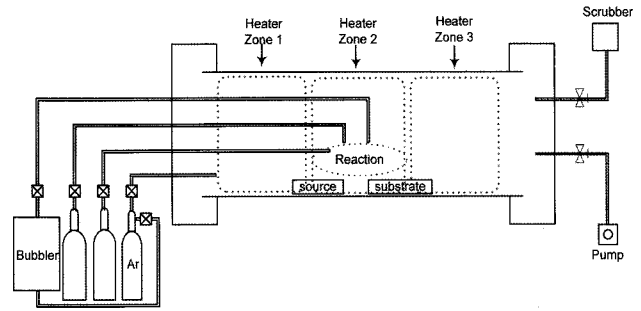


Fig. 1. A schematic diagram of GaN nanowires synthesis equipment.

특성을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 source와 기판과의 거리에 따라 합성된 GaN nanowires의 형상을 관찰하였다. Fig. 2는  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  기판위에 합성된 GaN nanowires의 FESEM 사진이다. Fig. 2(a)와 (b)는 각각 source와 기판과의 거리가 0.5 cm, 2 cm일때 GaN nanowires의 형상이며, 그 nanowire의 폭은 대략 200~500 nm 정도이다. Fig. 2(a)와 (b) 모두 합성된 GaN nanowires의 단면 형상은 삼각형의 형태를 가졌으며, 이는 합성된 GaN nanowires는 결정학적으로 six-fold symmetry axis가 아닌 two-fold symmetry임을 나타낸다[15].

Fig. 2(a)에서 보여주듯이 합성된 GaN nanowires의 끝에는 catalyst가 관찰되지 않았으며, Fig. 2(b)의 경우에는 합성된 GaN nanowires의 끝에 catalyst가 관찰되었다. Fig. 2(b)의 오른쪽 위에 삽입된 Back scattered electron(BSE) mode 사진에서 보면 합성된 GaN nanowires 끝부분에 금속 catalyst가 명확히 확인되었다. 이와 같은 사실은 source와 기판과의 거리가 가까울 때 GaN nanowires는 주로 vapor-solid(VS) 성장기구를 따라 합성되며, source와 기판 사이가 멀어 질수록 성장모드가 vapor-liquid-solid(VLS) 성장기구로 바뀐다는 것을 알 수 있다. 즉, source와 기판과의 거리가 가까게 된다면 성장초기 많은 양의 Ga source가 기판 위의 catalyst를 덮어 그 역할을 방해한다는 것을 유추할 수 있었다. Fig. 2(c)는 합성된 GaN nanowires의 EDX spectrum으로 Ga과 N의 원자비율은 대략 1:1였다. 이 결과를 통

Table 1  
Synthetic conditions of GaN nanowires

Source	Growth temperature (°C)	Ar flow (sccm)	$\text{NH}_3$ flow (sccm)	Distance from source to substrate (cm)
A GaN powder + Ga metal	950	1000	50	0.5
B GaN powder + Ga metal	950	1000	50	2

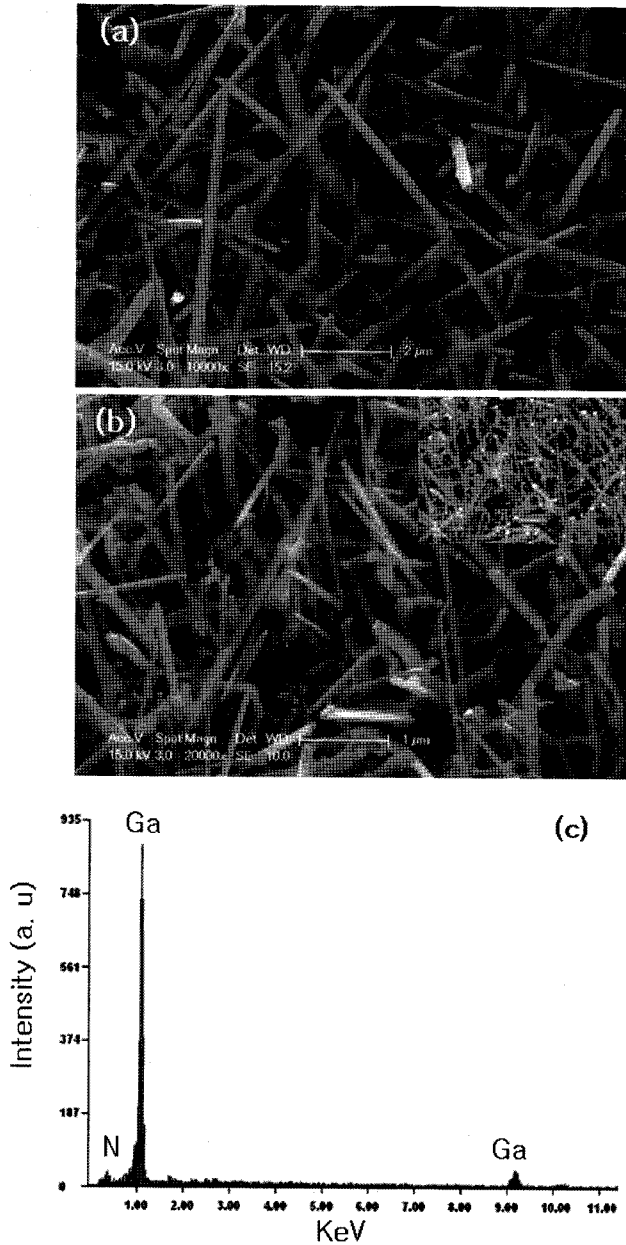


Fig. 2. FESEM images of GaN nanowires synthesized through the VPE method. (a) Distance from source to Substrate at 0.5 cm, (b) Distance from source to Substrate at 2 cm, (c) Its chemical composition by EDX analysis.

해 합성된 GaN nanowires에 다른 불순물이 없음을 알 수 있었다.

성장된 GaN nanowires의 구조적 특징은 XRD 분석을 이용하였다. Fig. 3는 sample A에서 합성된 GaN nanowires의 XRD pattern을 나타내었으며, hexagonal 형태의 wurzite 구조를 보여주었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 모든 XRD peak는 hexagonal peak과 일치하였고, cubic 구조의 peak는 전혀 관찰되지 않았다. 분석된 GaN nanowires의 XRD peak는 반가폭이 작았으며, 따라서 합성된 GaN nanowires는 결정질이 우수함을 알 수 있

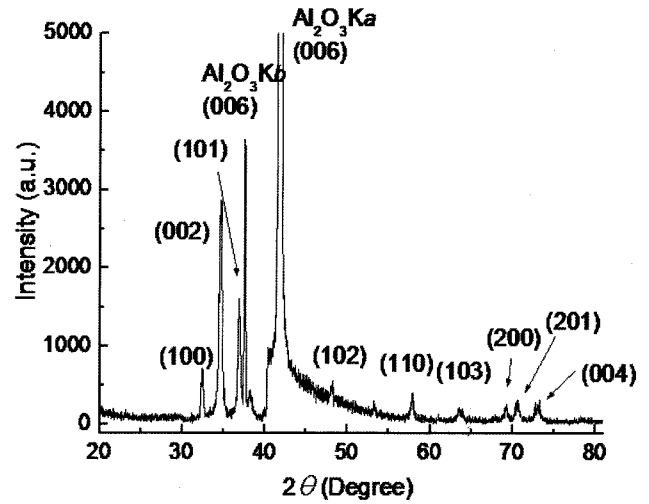


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of GaN nanowires synthesized.

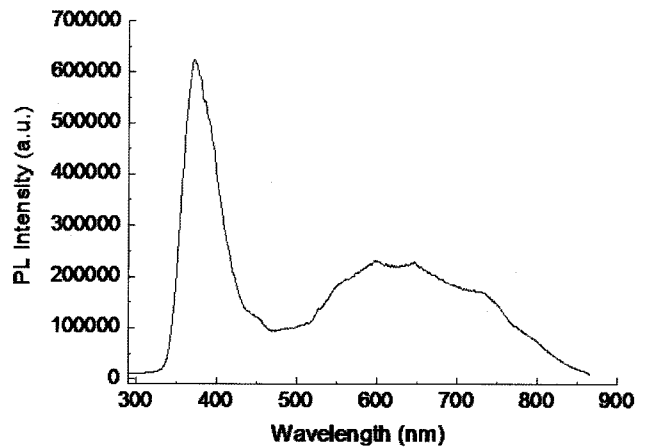


Fig. 4. Photoluminescence spectrum of GaN nanowires measured at room temperature.

었다.

합성된 GaN nanowires의 광학적 특성을 분석하기 위해 Photoluminescence spectrum 특성을 관찰하였다. Fig. 4은 상온에서의 GaN nanowires의 PL 발광특성을 나타낸다. 가장 강한 발광 PL spectrum의 위치는 약 3.33 eV에서 나타내었다. 합성된 GaN nanowires의 발광특성은 bulk GaN(3.4 eV)와 비교하였을 때 거의 흡사하게 나타났으며, 이는 합성된 GaN nanowires 내부에 어떠한 압축이나 인장응력 없이 우수한 결정질을 갖는 것을 입증하였다. 또한, 500~800 nm 영역에서 넓은 발광 peak이 관찰되었으며, 이는 GaN nanowires의 Structure defect-related PL peak으로써 주로 산소불순물, 질소 공공 등에 의해 야기되는 현상이다. 이러한 이유는 VPE 방법이 주로 MOCVD과 같은 저온성장방법에 비해 높은 고온영역에서 GaN nanowires가 합성되기 때문에 발생하는 현상이다[16].

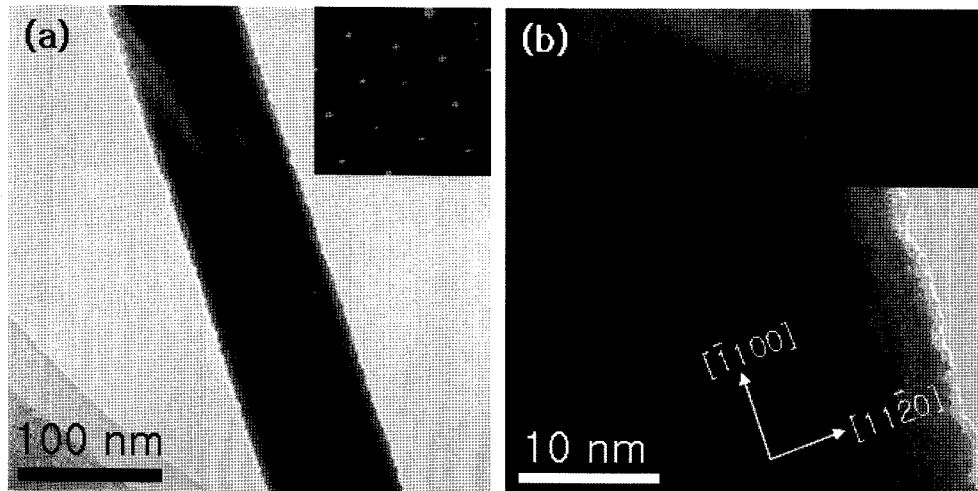


Fig. 5. TEM images of high quality GaN nanowires. (a) Low magnification TEM image of GaN nanowires. The inset is the SAED pattern of the TEM image, (b) High magnification of GaN nanowires. The inset is the zoom image of the GaN nanowires.

Fig. 5(a)와 (b)는 GaN nanowires의 HRTEM 사진과 SAED 패턴 사진이다. Fig. 5(a)는 저배율의 TEM 사진이며 첨가된 부분은 TEM 사진부분의 SAED 패턴이다. 사진에서 보여주듯이 합성된 GaN nanowires는 단결정 nanowires였으며, GaN nanowires의 표면이 매끄럽고 다른 분술물이 없이 깨끗한 것을 알 수 있었다. 또한 TEM 사진에서 조도의 차이는 삼각형 형태의 GaN nanowires 두께에 의한 것이다. Fig. 5(a)의 오른쪽 위에 첨가된 SAED 패턴을 확인해보면, spot의 형태가 원형이고, 그 위치가 정확하여 합성된 GaN nanowires는 아주 좋은 결정질을 가진 것으로 볼 수 있으며, hexagonal의 패턴을 가진 것을 알 수 있었다. Fig. 5(b)는 합성된 GaN nanowires의 HRTEM 사진이다. 사진에서 보여주듯이 합성된 GaN nanowires의 성장방향은  $[1100]$  방향이며, 오른쪽 위에 첨가된 사진을 통해 합성된 GaN nanowires의 격자 구조가 완벽함을 알 수 있고, 결정구조학적으로 hexagonal 구조임을 알 수 있다. 따라서 TEM 분석의 결과로부터 합성된 GaN nanowires는 좋은 결정성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 실험에서 높은 밀도와 우수한 결정질을 가진 GaN nanowires를 수평 VPE법으로 합성 하였다. 합성된 GaN nanowires의 모양은 FESEM으로 확인하였고, XRD 분석을 통하여 그 구조가 wurtzite 구조인 것을 확인하였다. 합성된 GaN nanowires의 단면형태는 삼각형의 모양을 가졌으며, GaN nanowires의 길이는 200에서 500 nm 정도였다. 본 실험을 통하여 source와 기판과의 거리가 가까울 때 기판에 전해지는 Ga source의 양이 증가하여,

기판에서 작용하는 catalyst가 그 역할을 제대로 하지 못하여 GaN nanowire가 VS mode로 성장하는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 실험은 catalyst가 없이 GaN nanowires의 성장가능성을 보여주었고 이는 opto-device 응용 시 불순물로 작용할 수 있는 catalyst를 효과적으로 제거할 수 있는 방법이 될 수 있다. 또한 향후 GaN nanowires의 성장모드 제어를 통해 합성된 GaN nanowires가 결정학적으로 six-fold symmetry axis가 아닌 two-fold symmetry인 원인을 규명하고, 그 특성(광학적 및 전기적 특성)의 차이에 관하여 연구하고자 한다.

#### 참 고 문 헌

- [1] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1687.
- [2] S.J. Pearton, F. Ren, A.P. Zhang and K.P. Lee, "Fabrication and performance of GaN electronic devices", *Mater. Sci. Eng. Rep.* R30 (2000) 55.
- [3] T. Miyajima, T. Tojyo, T. Asano, K. Yanashima, S. Kijima, T. Hino, M. Takeya, S. Uchida, S. Tomiya, K. Funato, T. Asatsuma, T. Kobayashi and M. Ikeda, "GaN-based blue laser diodes", *J. Phys. Cond. Matter* 13 (2001) 7099.
- [4] A.M. Morales and C.M. Lieber, "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires", *Science* 279 (1998) 208.
- [5] L.-W. Yin, Y. Bando, Y.-C. Zhu, D. Goldberg, L.-W. Yin and M.-S. Li, "Indium-assisted synthesis on GaN nanotubes", *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3912.
- [6] X. Xiang, C. Cao, Y. Xu and H. Zhu, "Catalytic synthesis of single-crystalline gallium nitride nanobelts", *Solid State Comm.* 126 (2003) 6.
- [7] S.Y. Bae, H.W. Seo, J. Park, H. Yang and S.A. Song,

- "Synthesis and structure of gallium nitride nanobelts", *Chem. Phys. Lett.* 365 (2002) 525.
- [ 8 ] Z.J. Li, X.L. Chen, H.J. Li, Q.Y. Tu, Z. Yang, Y.P. Xu and B.Q. Hu, "Synthesis and Raman scattering of GaN nanorings, nanoribbons and nanowires", *Appl. Phys. A* 72 (2001) 629.
- [ 9 ] J.C. Wang, S.Q. Feng and D.P. Yu, "High-quality GaN nanowires synthesized using a CVD approach", *Appl. Phys. A* 75 (2002) 691.
- [10] L.X. Zhao, G.W. Meng, X.S. Peng, X.Y. Zhang and L.D. Zhang, "Large-scale synthesis of GaN nanorods and their photoluminescence", *Appl. Phys. A* 74 (2002) 587.
- [11] J. Zhang, L. Zhang, F.H. Jiang and Z.H. Dai, "Intensive blue-light emission from semiconductor GaN nanowires sheathed with BN layers", *Chem. Phys. Lett.* 383 (2004) 423.
- [12] T. Kuykendall, P. Pauzauskie, S. Lee, Y. Zhang, J. Goldberger and P. Yang, "Metalorganic chemical vapor deposition route to GaN nanowires with triangular cross sections", *Nano Lett.* 3 (2003) 1063.
- [13] Z. Dong, C. Xue, H. Zhuang, S. Wang, H. Gao, D. Tian, Y. Wu, J. He and Y. Liu, "Synthesis of three kinds of GaN nanowires through Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films' reaction with ammonia", *Physica, E, Low-Dimens. Syst. Nanostruct.* 27 (2005) 32.
- [14] X. Duan and C.M. Lieber, "Laser-assisted catalytic growth of single crystal GaN nanowires", *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 188.
- [15] T. Kuykendall, P.J. Pauzauskie, Y. Zhang, J. Goldberger, D. Sirbuly, J. Denlinger and P. Yang, "Crystallographic alignment of high-density gallium nitride nanowire arrays", *Nature materials Lett.* 3 (2004) 524
- [16] A. Gassmann, T. Suski, N. Newman, C. Kisielowski, E. Jones, E.R. Weber, Z. Liliental-Weber, M.D. Rubin, H.I. Helava, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun and S. Porowski, "Homoepitaxial growth of GaN using molecular beam epitaxy", *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 2195.