

갈륨비소-탄소나노튜브 복합체 제작과 전계방출특성

임현철 · 찬드라세카 · 장동미 · 안세용 · 정혁 · 김도진[†]

충남대학교 공과대학 재료공학과

GaAs-Carbon Nanotubes Nanocomposite: Synthesis and Field-Emission Property

Hyunchul Lim, P. V. Chandrasekar, Dongmi Chang, Seyong Ahn, Hyuk Jung and Dojin Kim[†]

Department of Material Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764 Korea

(2010년 3월 16일 접수 : 2010년 4월 5일 최종수정 : 2010년 4월 5일 채택)

Abstract Hybridization of semiconductor materials with carbon nanotubes (CNTs) is a recent field of interest in which new nanodevice fabrication and applications are expected. In this work, nanowire type GaAs structures are synthesized on porous single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) as templates using the molecular beam epitaxy (MBE) technique. The field emission properties of the as-synthesized products were investigated to suggest their potential applications as cold electron sources, as well. The SWCNT template was synthesized by the arc-discharge method. SWCNT samples were heat-treated at 400°C under an N₂/O₂ atmosphere to remove amorphous carbon. After heat treatment, GaAs was grown on the SWCNT template. The growth conditions of the GaAs in the MBE system were set by changing the growth temperatures from 400°C to 600°C. The morphology of the GaAs synthesized on the SWCNTs strongly depends on the substrate temperature. Namely, nano-crystalline beads of GaAs are formed on the CNTs under 500°C, while nanowire structures begin to form on the beads above 600°C. The crystal qualities of GaAs and SWCNT were examined by X-ray diffraction and Raman spectra. The field emission properties of the synthesized GaAs nanowires were also investigated and a low turn-on field of 2.0 V/μm was achieved. But, the turn-on field was increased in the second and third measurements. It is thought that arsenic atoms were evaporated during the measurement of the field emission.

Key words GaAs, carbon nanotube, field-emission, nanowire.

1. 서 론

최근에 특별한 전기적, 광학적 성질 때문에 반도체 물질의 양자점과 나노선 구조에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 그 중에 일차원 나노구조(나노튜브, 나노선 등)는 크기효과 뿐만 아니라 단결정성, 일차원성으로 인해 새로운 물리적, 화학적 성질과 높은 표면적-부피비 등으로 인하여 많은 관심의 대상이 되고 있다.^{1,2)} 일차원 나노구조 중에 특히 GaAs 나노선의 경우, 미래의 전자 소자 혹은 광자 소자로서의 잠재력 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다. 이미 여러 연구 그룹에서 MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition),³⁾ CBE (Chemical Beam Epitaxy),⁴⁾ MBE (Molecular Beam Epitaxy)⁵⁾ 등의 방법으로 vapor-liquid-solid (VLS) 성장 메커니즘을 이용한 GaAs 나노선 성장에 관한 논문들이 발표되었다. VLS

성장 메커니즘을 이용한 방법 이외에도 다공질의 탄소나노튜브에 반도체 물질을 증착하면 높은 표면적-부피비를 갖는 나노 구조체를 합성할 수 있다.⁶⁾ 최근에는 반도체 나노선을 성장시켜 전자 소스(electron source)로 응용하기 위해 전계방출특성을 연구한 논문들이 발표되고 있다.^{7,8)}

본 연구에서는 MBE로 다공질의 단층벽 탄소나노튜브 위에 성장시킨 GaAs의 기초물성을 연구하고 전자 소스로서의 응용가능성을 알아보기 위해 전계 방출 특성 또한 측정하였다. 이러한 다공질 탄소나노튜브 위에 GaAs 나노구조를 성장시키는 시도는 최초의 시도이다.

2. 실험 방법

다공질의 탄소나노튜브의 형성을 위해 SiO₂층이 있는 Si(100) 웨이퍼에 아크 방전법을 이용하여 탄소나노튜브를 합성하였는데 기판을 아크 방전 챔버 내의 음극부에 위치시켜서 탄소나노튜브가 직접 증착되도록 하였다. 탄소나노튜브는 아크 방전 전류가 40A, 가스 압력이 500torr

[†]Corresponding author
E-Mail : dojin@cnu.ac.kr (D. Kim)

인 수소 분위기에서 합성되었다. 철(Fe)과 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo)을 촉매금속으로 넣은 흑연봉을 양극 전극으로 하였다. 단중벽 탄소나노튜브 합성에 대한 실험과정은 본 연구진에서 자세히 발표하였다.⁹⁾탄소나노튜브 합성 후 시료 내부에 비정질 탄소와 촉매 금속 등이 존재하게 되므로 열처리를 통해 비정질 탄소들을 제거하게 된다. N₂/O₂ 혼합 가스 분위기에서 400°C의 온도로 3시간 동안 열처리를 했다.

탄소나노튜브 형성 후 MBE를 이용하여 GaAs를 탄소나노튜브 위에 성장시켰다. 샘플을 챔버 내에 장착한 후 기판온도를 올리면서 샘플에 존재하는 수분을 제거하는 과정을 거쳤다. MBE의 Base pressure는 5×10^{-10} torr, 성장속도를 0.9 $\mu\text{m}/\text{h}$, 0.06 $\mu\text{m}/\text{h}$, 성장온도를 400°C~650°C 사이로 변화시켰으며 As₄ 압력은 1.5×10^{-6} torr로 고정하여 탄소나노튜브 위에 GaAs를 성장시켰다. 시료의 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용해 관찰하였으며 결정성은 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)과 라만 분석(Raman spectra)을 통해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 다공질 구조의 탄소나노튜브와 그 위에 성장

시킨 GaAs와 탄소나노튜브의 복합체의 표면형상을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. Fig. 1(a)는 아크방전법으로 탄소나노튜브를 합성한 후 열처리 후의 사진이며 (b)는 GaAs의 성장온도(T_S)가 400°C일 때이며 (c)는 500°C, (d)는 600°C일 때의 사진이다. 성장속도는 0.9 $\mu\text{m}/\text{h}$ 였으며 한 시간 동안 성장시켰다.

이 주사전자현미경 관찰을 통해 GaAs의 성장온도에 따라 표면형상이 달라짐을 알 수 있다. T_S=400°C일 경우, 둥근 모양의 GaAs 입상체가 탄소나노튜브 위에 성장하였고 T_S=500°C에서는 약간의 GaAs 나노선이 보이며 T_S=600°C에서는 수많은 GaAs 나노선이 자람을 관찰할 수 있다.

GaAs 나노선이 성장하는 것을 단계별로 관찰하기 위해 성장속도를 0.06 $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 낮추고 성장시간을 30분, 45분, 60분으로 바꾸어 실험을 하였다. 그림에서 보듯, 초기에는 조그마한 입상의 GaAs가 탄소나노튜브 위에 자라게 된다. 이 후, Fig. 2(b)에서 보듯, 그 입상체 위에 GaAs 나노선이 자라나기 시작해서 이 후 성장시간이 늘어나면서 나노선은 더 성장하게 된다. 많은 경우의 나노선의 성장방식은 vapor-liquid-solid(VLS) 메커니즘인데,¹⁰⁾ 보통은 Au등의 촉매 금속을 이용하여 성장한다. Au와 같은 촉매 금속들은 반도체 물질에 불순물로 작용할 수 있

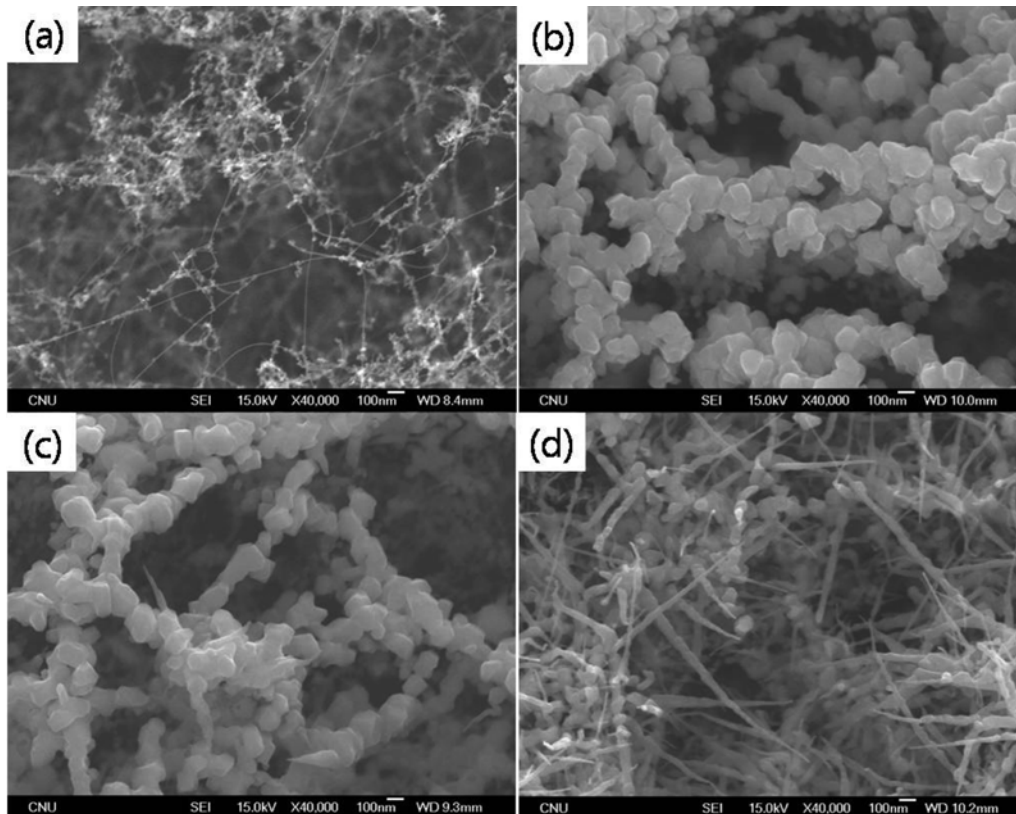


Fig. 1. SEM image of (a) the carbon nanotubes synthesized by the arc-discharge method, and (b-d) the GaAs grown on the carbon nanotubes at temperature of 400°C, 500°C and 600°C, respectively. (Growth rate of GaAs is 0.9 $\mu\text{m}/\text{h}$)

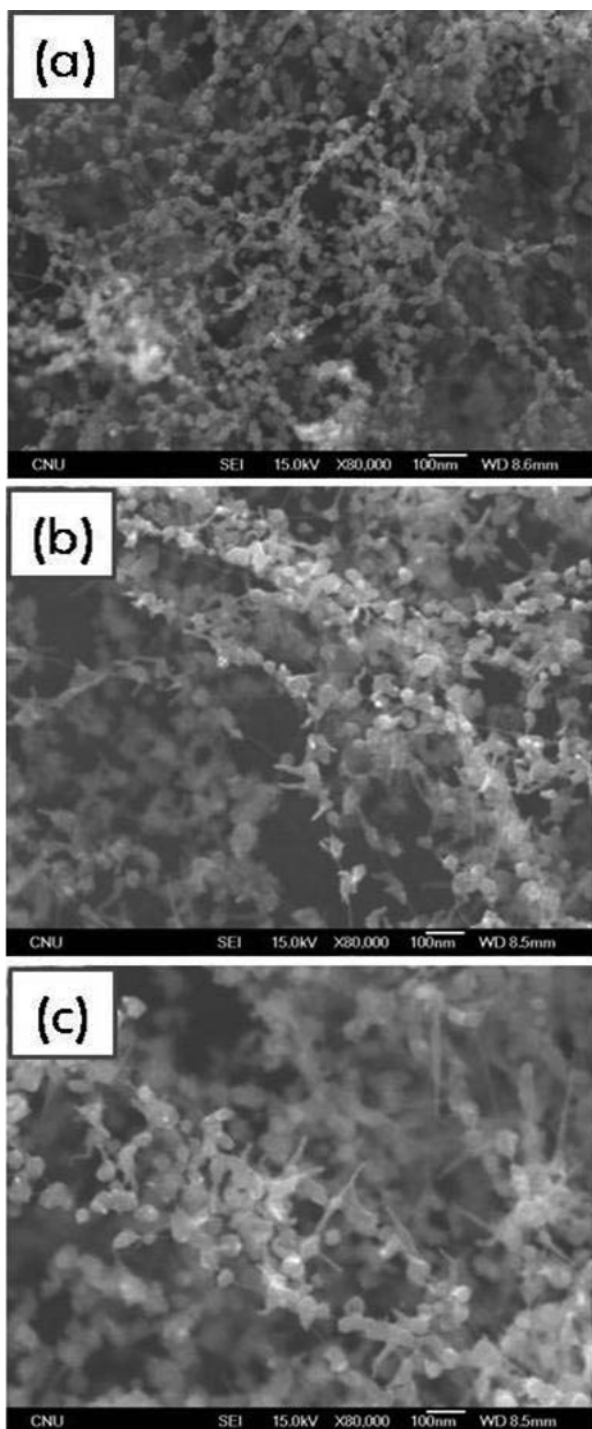


Fig. 2. SEM image of the GaAs grown on carbon nanotubes at 500°C for (a) 30 min, (b) 45 min and (c) 60 min. (Growth rate of GaAs is 0.06 $\mu\text{m}/\text{h}$)

기 때문에, 최근에 나노선 연구는 촉매 금속 없이 나노선을 성장하는 방향으로 진행되고 있다. Paek 등은 GaAs 성장 전, 기판 표면에 갈륨 액체 방울(Ga droplet)을 형성시켜 이것이 촉매로 작용하게 하여 나노선을 성장시켰다. 이들은 기판의 얇은 SiO_2 층이 나노선 성장의 첫 번

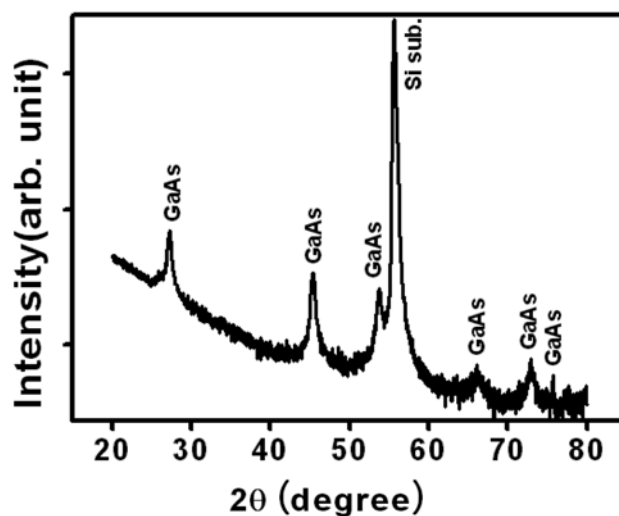


Fig. 3. XRD pattern of GaAs-carbon nanotube composite. GaAs was grown at 600°C at a growth rate of 0.9 $\mu\text{m}/\text{h}$.

째 단계인 갈륨 액체 방울을 형성시키고 이들이 촉매가 되어 VLS 메커니즘으로 성장한다고 보고하였다.¹¹⁾ 이와 비슷하게, Colombo 등도 GaAs 기판에 SiO_2 를 증착한 후 촉매 없이 GaAs 나노선을 성장시켰다.¹²⁾ 이들은 갈륨과 SiO_2 핀홀의 상호작용에 의해 생긴 나노사이즈의 구멍이 생겼고 이들이 GaAs 나노선의 핵생성을 위해 중요한 역할을 한다고 보고하였다. 본 연구에서는 단층벽 탄소나노튜브가 위의 SiO_2 와 비슷하게 나노선의 핵생성을 위한 기판의 역할을 한 것으로 추측된다. 초기 핵생성 시, Fig. 2(a)에서 보이는 입상의 구조체의 일부분에 과잉 갈륨 원자들이 모여서 촉매로 작용했을 가능성이 있으나 본 연구의 나노선 성장의 정확한 메커니즘은 알기 위해서는 더 많은 연구가 필요하다. 하지만, 현재 다공성의 탄소나노튜브 위에 GaAs 나노선을 성장한 연구결과가 보고되고 있지 않으며, 본 연구는 GaAs 나노선을 특별한 촉매 금속 없이 성장시켰다는 것에 의미가 있다고 여겨진다.

GaAs와 탄소나노튜브의 복합체의 결정구조는 다목적 X-선 회절기의 glancing-incidence X-ray diffraction (GIXRD)에 의해 분석되었다. GIXRD는 표면에 민감한 기법으로 표면과 박막의 결정구조를 조사하는데 유용하며, 일반적인 측정법인 θ - 2θ 방법과 달리 입사각 ω 를 일정하게 유지한 상태에서 검출기만 움직여 2θ 스캔을 하여 회절 데이터를 기록한다.¹³⁾ 여기서는 $\omega = 2^\circ$ 를 사용했다. Fig. 2의 XRD 데이터는 성장속도가 0.9 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이고, 성장온도가 600°C인 시료를 측정 한 것이다. 이 회절 피크들은 탄소나노튜브 위에 성장한 GaAs가 결정성을 가지고 성장했다는 증거를 보여준다. 57° 부근의 기판의 회절 피크를 제외하고 나머지 회절 피크들은 Zinc blende 구조의 GaAs 상에서 비롯된 것으로 분석되었다. 하지만 탄소나노튜브의 피크는 불분명하여 위의 데이터를 가지고 탄

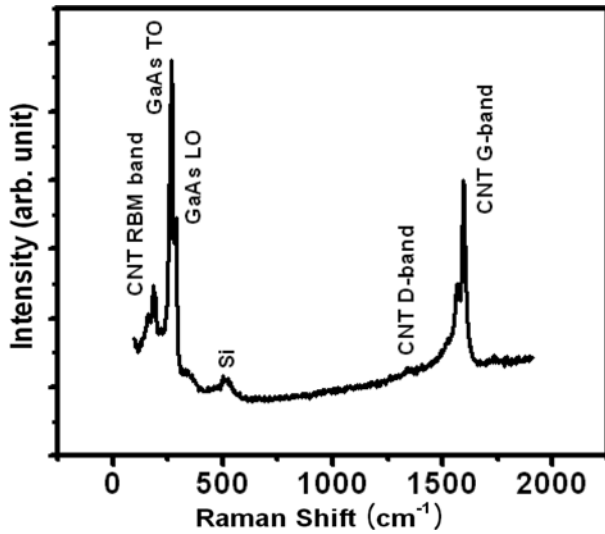


Fig. 4. Raman spectroscopy of the GaAs-carbon nanotube composite of Fig. 3.

소나노튜브에 대해 논하기는 어렵다.

그래서 라만 분석을 통해서 합성된 탄소나노튜브에 대한 분석을 하였다. 라만 분석을 통하여 GaAs의 내부에 탄소나노튜브가 어떤 상태로 존재하는지 확인할 수 있다. GaAs 성장 후에 Fig. 4는 XRD분석에 쓰였던 동일한 조건의 샘플의 데이터이다. 그림에 표시한 대로 탄소나노튜브의 RBM band와 D-band, G-band에서의 피크가 보이며 또한 단중벽 탄소나노튜브에서 나타나는 G-band의 바로 옆에 존재하는 피크가 보인다. 본 실험에서 기판 온도가 600°C까지 올라가므로 탄소나노튜브가 산화되어 없어질 가능성이 있다. 그러나 MBE 챔버 내의 고진공하에서 가열되어서 탄소나노튜브는 산화되지 않고 잘 존재하였다. 이전의 본 연구실에서 발표한 산화아연과 탄소나노튜브 복합체 연구¹⁴⁾에서 복합체의 D-line 피크가 단중벽 탄소나노튜브일 때 보다 크게 증가했다는 것을 발표하였다. D-line 피크는 비정질탄소 등 결함이 있는 구조에 대한 피크이다. 따라서 D-line 피크의 큰 증가의 이유는 산화아연 원자들이 탄소나노튜브에 결함으로 작용하기 때문이라고 추측된다. 본 연구실에서 발표한 산화주석과 탄소나노튜브 복합체⁶⁾ 또한 이와 비슷한 결과가 발생하였다. 그러나 본 연구에서는 복합체 제작 시 D-line peak의 큰 변화가 보이지 않는다. 즉, GaAs 내에 존재하는 탄소나노튜브가 꽤 좋은 결정성을 가지고 존재한다고 말할 수 있으며 이를 통해 GaAs는 다른 복합체와 달리 탄소나노튜브의 결정성에 큰 영향을 끼치지 않으면서 성장했다고 보여진다. 또한 라만분석을 통하여 GaAs의 결정화도 확인할 수가 있다.

GaAs와 탄소나노튜브의 복합체들의 전계방출 특성을 측정하였다. GaAs는 반도체 물질이지만 금속의 전계방출

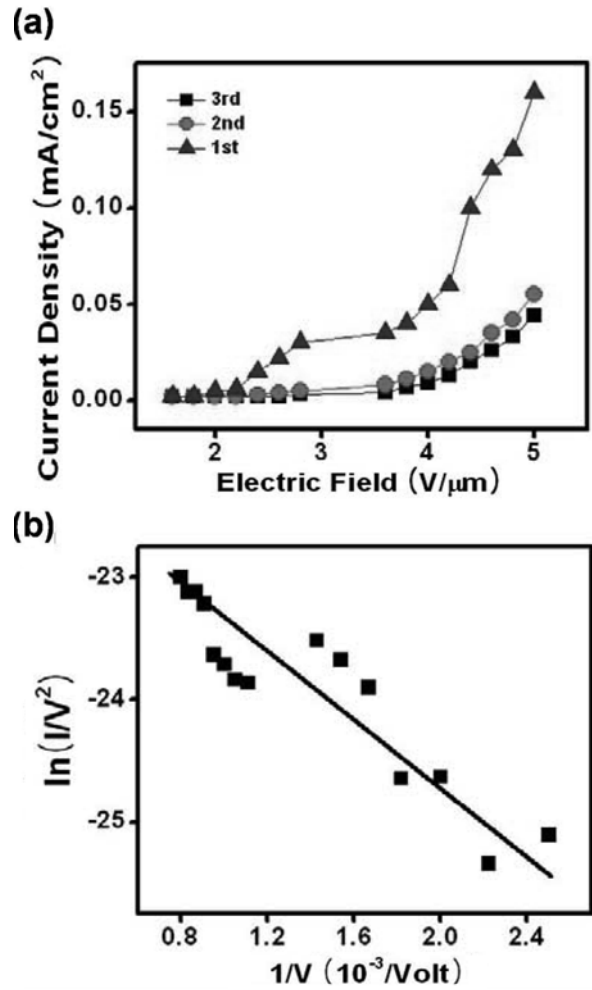


Fig. 5. (a) Emission current density versus electric field curves of the GaAs-carbon nanotube composite of Fig. 3 and (b) the Fowler-Nordheim plot.

현상에 기초한 Fowler-Nordheim(FN) 이론이 적용될 수 있다. FN식을 전류(I)-전압(V) 관계로 다시 표현하면 아래와 같이 표현되는데 I/V^2 과 $1/V$ 간의 관계는 직선으로 표현될 수 있으며 이를 통하여 전계 방출 전류임을 확인한다.

$$I = MV^2 \exp(-N/V) \quad (M, N \text{ 은 상수}) \quad (1)$$

$$\ln(I/V^2) = -N/V + \text{상수} \quad (2)$$

Fig. 5는 GaAs를 탄소나노튜브 위에 성장속도가 $0.9 \mu\text{m/h}$, 성장온도가 600°C 인 조건에서 1시간동안 성장하여서 Fig. 1(d)의 표면형상을 가지는 시료를 측정된 것이다. Fig. 5(b)의 FN plot을 보면 $\ln(I/V^2)$ 과 $1/V$ 의 관계가 직선으로 나타남을 볼 수 있으며 이것은 위에 언급했듯이 GaAs와 탄소나노튜브의 전계방출이 터널링 메커니즘에 의해 발생한 것임을 말해주는 지표이다. 그리고 $2.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 turn-on field 값을 확인하였는데 이것은 Zhi 등이 발표한 잘 정렬된 GaAs 나노선의 결과와 비슷한

결과이다.⁸⁾ 이 연구에서는 GaAs기판에 Au 필름을 입힌 후 수소 플라즈마를 가하여 잘 정렬된 GaAs 나노선을 성장시킨 후 전계 방출 특성을 조사하였다. 이 연구에서는 GaAs 나노선의 에미터로서의 특성에 대해 잘 설명하고 있으나 문제점에 대해서는 이야기 하지 않고 있다. 본 연구에서, 실제로 GaAs 나노선을 가지고 실험을 해본 결과 문제점이 나타났다. Fig. 5(a)를 보면, 측정을 두 번째, 세 번째 했을 때 turn-on field 값이 늘어나고 전류 밀도-전기장 그래프가 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이것은 전계방출 측정 시 샘플에 고전압이 가해지게 되므로 GaAs의 비소가 측정 시에 증발될 수가 있다. 이것이 원인이 되어 측정이 계속될수록 전계방출특성이 나빠지는 현상이 발생하는 것으로 추측된다. GaAs를 전계방출소자로 쓰기 위해서는 이 문제가 우선적으로 해결되어야 할 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 MBE를 이용하여 GaAs를 다공성의 탄소나노튜브 위에 성장시켰다. 성장온도에 따라 GaAs의 표면형상이 달라짐을 확인할 수 있었고 성장온도 600°C에서는 수많은 GaAs 나노선들이 성장함을 볼 수 있었다. 또한 이 나노선은 초기에 형성된 입상의 GaAs의 위에서 성장하기 시작한다는 것을 관찰하였다. 또한 XRD와 라만 분석을 통하여 GaAs와 탄소나노튜브 복합체의 결정성을 측정하였다. 라만 분석을 통하여 탄소나노튜브가 GaAs의 내부에 단중벽 탄소나노튜브의 상태로 존재함을 확인하였고 GaAs가 결정화가 잘 되어 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 이 시료들의 전계방출 특성을 측정하였는데 GaAs 나노선이 조밀하게 성장된 샘플에서 2.0V/ μm 의 turn-on field 값을 가지는 전계 방출 현상이 일어남을 확인하였다. 그러나 측정을 계속할수록 turn-on field 값이 늘어나고 전류밀도-전기장 그래프가 오른쪽으로 이동하는 현상이 나타났다. 이는 전계방출 측정 중에 비소가 증발됨으로서 발생하는 현상으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 국가지정연구실사업과 두뇌한국(BK)21 사업, 그리고 세계 수준의 연구중심대학(World-Class University, WCU) 사업의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. A. M. Marales and C. M. Lieber, *Science* **279**, 208 (1998).
2. Y. H. Im, C. S. Lee, R. P. Vasquez, M. A. Bangar, N. V. Myung, E. J. Menke, R. M. Penner and M. H. Yun, *Small*, **2**, 356 (2006).
3. K. Hiruma, T. Katsuyama, K. Ogawa, G. P. Morgan, M. Koguchi and H. Kakibayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 431 (1991).
4. B. J. Ohlsson, M. T. Björk, A. I. Persson, C. Thelander, L. R. Wallenberg, M. H. Magnusson, K. Deppert and L. Samuelson, *Physica E (Amsterdam)*, **13**, 1126 (2002).
5. Z. H. Wu, X. Y. Mei, D. Kim, M. Blumin and H. E. Ruda, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 5177 (2002).
6. N. D. Hoa, N. V. Quy, H. J. Song, Y. J. Kang, Y. S. Cho and D. Kim, *J. Cryst. Growth*, **311**, 657 (2009).
7. L. Liao, J. C. Li, D. F. Wang, C. Liu and Q. Fu, *Materials Letters*, **59**, 2465 (2005).
8. C. Y. Zhi, X. D. Bai and E. G. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 213108 (2005).
9. Y. Kang, D. Oh, H. Song, J. Jung, H. Jung, Y. Cho and D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**, 253 (2008) (in Korean).
10. R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
11. J. H. Paek, T. Nishiwaki, M. Yamaguchi and N. Sawaki, *Phys. Status Solidi C*, **6**, 1436 (2009).
12. C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter and A. Fontcuberta i Morral, *Phys. Rev. B*, **77**, 155326 (2008).
13. M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-ray Scattering*, p. 148, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2006).
14. J. Jung, H. Song, Y. Kang, D. Oh, H. Jung, Y. Cho and D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**, 529 (2008) (in Korean).