



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

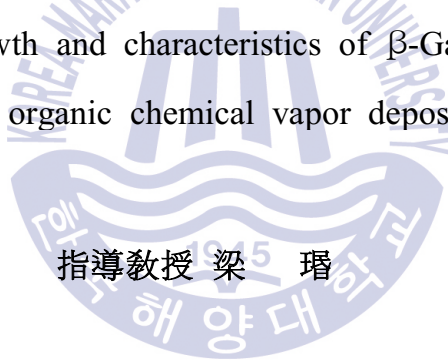
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

MOCVD를 이용한 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
나노 와이어 금속 촉매 성장 및
특성에 관한 연구

Metal catalytic growth and characteristics of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires
by metal organic chemical vapor deposition



指導教授 梁 璿

2017年 2月

韓國海洋大學校 大學院

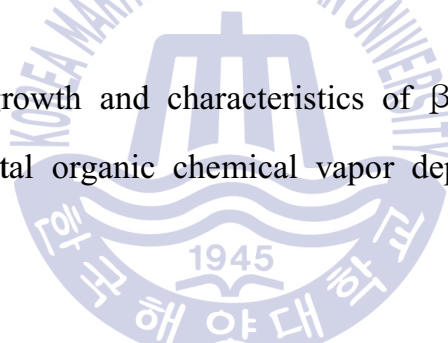
電子素材工學科

李承炫

工學碩士 學位論文

MOCVD를 이용한 β -Ga₂O₃
나노 와이어 금속 촉매 성장 및
특성에 관한 연구

Metal catalytic growth and characteristics of β -Ga₂O₃ nanowires
by metal organic chemical vapor deposition



指導教授 梁 璿

2017年 2月

韓國海洋大學校 大學院

電子素材工學科

李 承 炫

本 論文을 李承炫의 工學碩士 學位論文으로 認准함.

委員長 安 亨 洙 (인)

委 員 梁 璿 (인)

委 員 金 泓 承 (인)



2017年 2月

韓國海洋大學校 大學院

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vii
1. 서 론	1
2. 이 론	
2.1 산화물 반도체	3
2.2 β -Ga ₂ O ₃	5
2.3 나노 와이어	
2.3.1 나노 와이어의 특성 및 응용	8
2.3.2 나노 와이어의 성장 방법	9
3. 실험 방법	
3.1 MOCVD 시스템	15
3.2 기판 준비	16
3.3 나노 와이어 성장 및 특성 측정	16

4. 결과 및 고찰	
4.1 형상 특성 분석	
4.1.1 Ga ₂ O ₃ 나노 와이어의 성장 온도 의존성	22
4.1.2 Ga ₂ O ₃ 나노 와이어의 소스 유량 의존성	25
4.1.3 Ga ₂ O ₃ 나노 와이어의 금속 촉매 의존성	32
4.2 X-ray diffraction 분석	42
4.3 Raman spectroscopy 분석	44
4.4 CL 특성 분석	47
5. 결 론	49
감사의 글	50
참고문헌	51



List of Tables

Table 2.2.1 Characteristics of β -Ga ₂ O ₃	7
Table 3.1.1 Growth conditions of nanowires	6
Table 4.1.1 Lengths and diameters of Ga ₂ O ₃ nanowires grown under different growth temperature.	24
Table 4.1.2 Lengths and diameters of Ga ₂ O ₃ nanowires grown under different TMGa flow rates.	28
Table 4.1.3 Lengths and diameters of Ga ₂ O ₃ nanowires grown under different H ₂ O bubbling (oxygen precursor) flow rates.	31
Table 4.1.4 Lengths and diameters of Ga ₂ O ₃ nanowires grown using different metal catalysts.	37
Table 4.3.1 Comparison of the Raman shift peak position of bulk and Au, Cu and Ni catalytic nanowires.	46

List of Figures

Fig. 2.1.1 Image of transparent(left) and flexible(right) display	4
Fig. 2.2.1 Unit cell of β -Ga ₂ O ₃	6
Fig. 2.3.1 SEM images of Ga ₂ O ₃ nanowires	12
Fig. 2.3.2 A simple schematic showing nanowire growth techniques based on templates	13
Fig. 2.3.3 Schematic view of the VLS, VSS and VS growth mechanisms of nanowires	14
Fig. 3.1.1 Schematic of our metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) system	18
Fig. 3.1.2 Schematic of our graphite boat	19
Fig. 3.1.3 Schematic of growth of nanowires on sapphire substrate	20
Fig. 4.1.1 SEM images of the Ga ₂ O ₃ nanowires grown at different temperature	23
Fig. 4.1.2 SEM images of the Ga ₂ O ₃ nanowires grown under different TMGa flow rates	27
Fig. 4.1.3 Schematic view of the axial and radial growth in VLS growth mechanisms	29

List of Figures

Fig. 4.1.4 SEM images of the Ga ₂ O ₃ nanowires grown under different H ₂ O bubbling (oxygen precursor) flow rates	30
Fig. 4.1.5 SEM images of the catalytic grown Ga ₂ O ₃ nanowires	35
Fig. 4.1.6 Phase diagrams with gallium of Au, Cu and Ni	36
Fig. 4.1.7 Schematic view of the VLS and VS growth mechanisms of nanowires	38
Fig. 4.1.8 SEM images of the droplets of metal catalysts without any precursors at 1000°C	39
Fig. 4.1.9 SEM images of the Ga ₂ O ₃ structures with catalyst of Ti, Ag and Sn	40
Fig. 4.1.10 Phase diagrams with gallium of Ti, Ag and Sn	41
Fig. 4.2.1 XRD spectrum of the metal catalytic Ga ₂ O ₃ nanowires	43
Fig. 4.3.1 Raman spectrum of the metal catalytic Ga ₂ O ₃ nanowires	45
Fig. 4.4.1 Comparison of the Raman shift peak position of bulk and metal catalytic nanowires	48

Metal catalytic growth and characteristics of β -Ga₂O₃ nanowires by metal organic chemical vapor deposition

Seunghyun Lee

Department of materials Engineering,
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

Catalytic synthesis and properties of β -Ga₂O₃ nanowires grown by metal organic chemical vapor deposition are reported. Au, Ni and Cu catalysts were suitable for the growth of Ga₂O₃ nanowires under our experimental conditions. The Ga₂O₃ nanowires grown by using Au, Ni and Cu catalysts showed different growth rates and morphologies in each case. We found the Ga₂O₃ nanowires were grown by the Vapor-Solid (VS) process when Ni was used as a catalyst while the Vapor-Liquid-Solid (VLS) was a dominant process in case of Au and Cu catalysts. Also, we found the Ga₂O₃ nanowires showed different optical properties depend on catalytic metals. On the other hand, for the cases of Ti, Sn and Ag catalysts, Ga₂O₃ nanowires could not be obtained under the same condition of Au, Cu and Ni catalytic synthesis. We found that these results are related to the different characteristics of each metal catalyst, such as, melting points and phase diagrams with gallium metal.

KEY WORDS: Ga₂O₃ 산화 갈륨; nanowire 나노 와이어; catalyst 촉매.

제 1 장 서 론

금속 원소와 산소의 결합으로 이루어진 산화물 반도체는 높은 이동도와 넓은 에너지 밴드 갭을 가지는 장점을 가지고 있다. 또한 질화물 반도체 또는 Si 기반의 소자와 비교하여 산화 현상이 발생하지 않기 때문에 내구성이 강한 장점을 보인다[1,2]. 특히, 넓은 에너지 밴드 갭으로 인해 가시광선 영역의 흡수가 적고 높은 전도성을 가지기 때문에 차세대 디스플레이 분야 응용이 연구되어지고 있다[3].

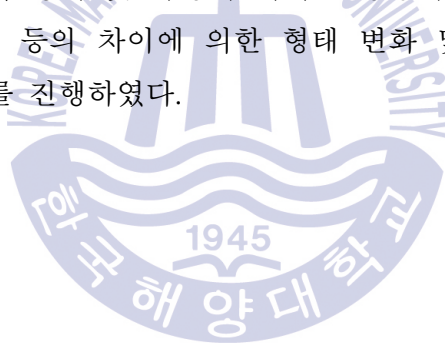
산화물 반도체 중에서도 β -Ga₂O₃는 단사정계(monoclinic) 구조로 약 4.9 eV의 가장 넓은 에너지 밴드 갭을 가진다. 이로 인해 UV 영역에서의 발광 특성과 산소 공공에 의한 본질적인 전도성으로 인해 광전자 소자와 투명 전극, 고온 동작 가스 센서 등을 위한 물질로써 주목을 받고 있다[4-6].

앞서 언급한 소자에 응용하기 위해서는 물질을 다양한 형태로 제작할 수 있어야 한다. 그 중에서 나노 벨트와 나노 로드, 나노 와이어와 같은 1차원 구조는 작은 크기와 높은 surface-to-volume 비 등에 기인하는 새로운 물리, 화학적 현상을 이해하고 응용하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있다[7-9]. 이러한 1차원 나노 구조는 전자 소자와 광전자 소자, 센서 등의 응용 분야에 많이 사용되고 있다[10,11]. 나노 와이어의 길이와 지름, 조성, 불순물, 결정 구조, 성장 방향 등은 나노 와이어의 광학적 특성과 밀접한 연관이 있으며 이는 성장 과정에서의 물리적, 화학적 상태가 나노 와이어 특성에 영향을 준다는 것을 보여준다[12]. 나노 와이어의 성장 방법으로는 다양한 방법이 보고되고 있지만 대표적으로 금속 촉매를 이용한 성장 방법이 있다. 촉매 성장의 메커니즘은 vapor-liquid-solid (VLS)와 vapor-solid-solid (VSS), vapor-solid (VS) 등이 있으며[13], 각각의 성장 방법에 따라서 나노와이어의 끝 부분에 존재하는 금속 tip의 유무 및 형태 등이 서로 다른 특징을 보인다.

한편, β -Ga₂O₃ 나노 와이어는 기존 연구에서 물리적 증착법, 화학적 기상 증

착법, 아크 방전법 등으로 제작되어졌다[14-19]. 또한, 실제로 β -Ga₂O₃ 나노 와이어를 이용하여 제작한 field effect transistors (FETs), UV 광 검출기가 사용되고 있으며 가스 센서로도 사용하고 있다[20-23]. 그러나 질화물 또는 Si 기반의 나노 와이어와는 달리 Ga₂O₃ 나노 와이어 성장에 대한 기존 연구에서는 대부분 Au 촉매에 대해서만 보고되었으며 다른 금속 촉매들에 대한 연구는 거의 보고되지 않았다. β -Ga₂O₃ 나노 와이어 성장에서 메커니즘은 형태와 특성 등에 영향을 미치기 때문에 물리적, 화학적 특성이 다른 다양한 금속 촉매에 대한 연구는 필수적이다.

본 연구에서는 metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)를 이용하여 나노 와이어 성장에 최적의 성장 조건을 확립하였으며 다양한 금속 촉매를 이용하여 β -Ga₂O₃ 나노 와이어를 성장시켜 비교함으로써 금속 촉매가 β -Ga₂O₃ 나노 와이어의 형태 및 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 금속 촉매의 공융점, 녹는점 등의 차이에 의한 형태 변화 및 구조적, 광학적 특성 변화를 관찰하는 연구를 진행하였다.



제 2 장 이 론

2.1 산화물 반도체

금속 원소와 산소의 결합으로 이루어진 산화물 반도체는 Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZnO 등으로 대표되며 높은 이동도와 넓은 에너지 밴드 갭을 가지는 직접 천이형 반도체이다. 산화물 반도체는 질화물 반도체 또는 Si 기반의 소자에서 발생하는 산화 현상이 발생하지 않으므로 소자의 특성 변화가 적은 장점이 있다. 이러한 이유 때문에 최근 산화물 반도체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 특히, 전기적 특성을 이용하는 여러 응용 분야에 사용되어 왔는데 환경에 따른 전기적 특성의 변화를 이용한 가스 센서, 압전 특성을 이용한 압전 센서나 발전소자, 도핑을 이용한 투명 전도체, 서로 다른 타입으로 도핑한 후 접합을 시켜서 제작한 다이오드 등이 대표적인 응용 분야이다. 이 중에서도 가장 산업적으로 널리 쓰이는 것은 투명 전도체 분야이며 빛과 전기의 상호작용을 이용한 모든 광전소자에는 투명 전도체가 필요하게 된다. 대표적인 것은 디스플레이 소자들과 LED이다 [3]. 이들은 성장 과정에서 본질적으로 산소 공공과 같은 결함이 발생하고 이러한 원인 때문에 많은 캐리어를 함유하게 되어 전도도가 크게 증가하여 전도체로 사용할 수 있게 된다[3].

최근에 진행 되고 있는 산화물 반도체 관련 연구는 앞서 언급한대로 높은 캐리어 농도에 의한 우수한 전도성과 넓은 에너지 밴드 갭으로 인한 가시광의 흡수가 적은 장점을 이용하여 Cd과 In, Ga, Zn, Sn 등의 전이 금속을 기반으로 하는 투명 전극 소자를 위한 thin-film transistors (TFTs) 중심으로 성장하였다. 특히, 산화물 반도체 기반의 TFTs는 투명, 플렉시블 디스플레이 등과 같은 넓은 영역의 소자에 응용 가능하다[3,24]. 하지만 본질적으로 발생하는 산소 공공에 의해 p형을 얻기 어렵다는 단점 때문에 이를 극복하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다[25].



Fig. 2.1.1. Image of transparent(left) and flexible(right) display[26,27]



2.2 β -Ga₂O₃

β -Ga₂O₃는 단사정계(monoclinic) 구조의 산화물 반도체로 In₂O₃와 WO₃, ZnO, TiO₂, SnO₂ 등과 같은 금속 산화물이며 이중에서도 약 4.9 eV의 가장 넓은 에너지 밴드 갭을 가진다. β -Ga₂O₃의 유닛 셀의 모식도를 그림 2.2.1에 보였다. 또한 β -Ga₂O₃의 구조적, 화학적, 전기적 특성 등을 표 2.2.1에 나타내었다. Ga₂O₃ phase(α -, β -, γ -, δ -, ϵ -) 중에서 β -phase는 열적, 화학적으로 가장 안정하며 다른 phase들은 준안정 상태이기 때문에 600 °C 이상의 충분한 온도에서는 β -phase로 변환되는 특징이 있다[28]. 또한 도너에 의한 산소 공공 때문에 본질적으로 n형 특성을 보이며[29] 이러한 특성 때문에 β -Ga₂O₃는 우수한 전도성과 발광 특성을 가진다[30].

β -Ga₂O₃는 우수한 전도성과 발광 특성을 가지고 있으며 질화물 반도체와 비교하여 내구성이 강한 산화물 반도체 고유의 특성 때문에 많은 분야에 응용하려는 연구가 진행되고 있다[1-6]. 또한 β -Ga₂O₃는 넓은 에너지 밴드 갭을 가지기 때문에 기존의 산화물 반도체보다 짧은 파장 영역에서 응용될 수 있다. 이러한 특성을 가장 잘 적용한 것이 UV 영역 투명 전극으로 사용하는 것이다. 그러므로 평면 디스플레이와 태양 전지의 에너지 전환, UV 제한기 등을 포함하는 광전자 소자에 응용 될 수 있다[31-33]. 또한 고온에서 안정한 β -Ga₂O₃의 특성 때문에 고온 안정 가스 센서로 사용되고 있다[4-6].

한편, β -Ga₂O₃ 나노 와이어는 기존 연구에서 물리적 증착법, 화학적 기상 증착법 (CVD), 아크 방전법 등으로 제작되어졌다[14-19]. 또한, β -Ga₂O₃ 나노 와이어 하나를 전극 형성 후 초음파 등으로 떨어뜨려 제작한 FET, UV 광 검출기가 사용되고 있으며 센서 소자 전극 위에 VLS 메커니즘을 통해 나노 와이어를 성장하여 가스 센서로도 사용하고 있다[20-23]

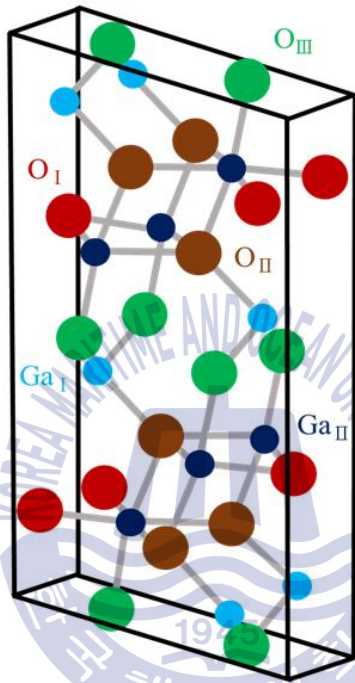


Fig. 2.2.1. Unit cell of β -Ga₂O₃

Table. 2.2.1. Characteristics of β -Ga₂O₃

Characteristics	
Crystal structure	Monoclinic a=12.23Å, b=3.04Å, c=5.8Å ̂=103.7 °
Density	5.95 X 10 ³ kg/m ³
Vickers hardness	(101) : 9.7 GPa (-201) : 12.5 GPa
Young's modulus	230 GPa
Melting point	1725 °C
Thermal conductivity	[100] : 13.6 W/m·K [010] : 22.8 W/m·K
Specific heat capacity	0.49 X 10 ³ J/kg·K
Bandgap	4.8 ~ 4.9 eV
Refractive index	1.97 @450 nm

2.3 나노 와이어

2.3.1 나노 와이어의 특성

나노 와이어와 같은 1차원 구조는 지름 방향으로 나노 차원의 작은 크기를 가지기 때문에 bulk의 특성과는 다른 물리적, 화학적 특성을 가진다. 또한 1차원의 기하학적 구조는 나노스케일의 곡률 반경으로 인한 높은 표면적과 좋은 기계적 유연성을 제공해준다. 이러한 특성들은 응용에 있어서 매우 큰 장점으로 작용한다. 그림 2.3.1에서 확인할 수 있듯이 형상적으로 지름에 비해 비약적으로 긴 길이를 갖기 때문에 소자 제작에 이용하기 용이한 특징이 있다[12]. 그러나 나노 와이어의 광학적 특성은 물리적, 화학적 상태에 따라 달라진다. 길이와 두께뿐만 아니라 나노 와이어의 정렬도 발광과 흡수 특성에 영향을 미친다. 또한 조성, 불순물 또는 도핑 레벨, 결합 농도, 결정 구조, 성장 방향 등도 특성에 중요한 요소이다. 이러한 물리적, 화학적 상태는 나노 와이어 성장과 밀접한 연관을 가지고 있다. 그러므로 나노 와이어 성장에 대한 완벽한 이해가 필요하고 신뢰성 있는 성장 과정을 확보하는 것이 광전자 소자에 응용에 중요하다 [12].

나노 와이어와 같은 1차원 구조는 앞서 언급한 바와 같이 지름에 비해 긴 길이로 인해 높은 표면적을 가진다. 높은 표면적은 가스 검출에 용이하고 이는 가스 센서에 적용할 수 있다. 이 뿐만 아니라 나노 와이어를 이용하며 나노미터 스케일로 광을 다룰 수 있고 이는 광전자 소자를 위한 빌딩 블록이 될 수 있다. 실제로 나노 크기의 패브리 페로 유도 방출, 고효율 발광, 고 민감도 광 검출기 등이 시연되었다. 또한 light emitting diodes (LEDs)와 레이저, 광센서, 포토다이오드, 광전지 등을 포함하는 나노 와이어 기반의 높은 수준의 광전자 소자에도 시연되고 있다[12].

2.3.2 나노 와이어의 성장

나노 와이어는 나노미터 스케일에서 이방성 결정 성장의 결과이다. 그러므로 나노 와이어 성장에서 1차원 결정 성장을 어떠한 방법으로 유도할 것인지가 가장 중요한 이슈이다. 이에 대해 많은 연구가 이루어지고 있으며 나노 와이어 성장 기술은 Liquid-phase technique (액상 기술)과 Vapor-phase technique (기상 기술)로 구분할 수 있다[34].

먼저, 액상 기술은 성장 물질의 액체상을 이용하여 성장한 것으로 대표적으로 template-based(템플릿 기반) 방법이 있다. 템플릿 기반 방법에서 템플릿은 물질의 1차원 성장 또는 증착 형태를 제공한다. 템플릿은 positive, negative 템플릿 등이 있으며 일반적으로는 negative 템플릿을 가장 많이 사용한다. 그림 2.3.2에 템플릿을 이용하여 1차원 나노 와이어와 제작하는 방법을 보였다[34]. 앞서 설명한바와 같이 템플릿 기반 방법에서 1차원 나노 와이어는 템플릿을 따라 성장하기 때문에 제작된 나노 와이어의 크기 및 정렬을 잘 제어할 수 있는 장점이 있다. 그러나 독립형 나노 와이어를 얻기 위해서는 템플릿을 제거하기 위한 어려운 공정을 진행해야한다. 이러한 제거 공정은 표면 품질의 문제를 가져온다. 또한 템플릿을 이용한 공정은 여러 번의 세척 공정을 거치고 불순물이 있을 경우 제거하기 힘들뿐만 아니라 나노 와이어 특성에도 영향을 미친다[34].

두 번째로는 기상 기술로써 물질의 기체상을 이용하여 성장시킨 것이다. 다양한 기상 방법이 연구되었으며 몇몇의 기상 방법은 액상 방법과 비교하여 뛰어난 장점을 가진다[34]. 이러한 기상 방법의 대표적인 메커니즘은 vapor-liquid-solid (VLS)이다. VLS는 금속 촉매를 이용한 1차원 성장 메커니즘이며 다음과 같은 과정을 통해 나노 와이어로 성장한다. 먼저, 금속 촉매가 고온에서 vapor 요소의 흡수에 의해 liquid alloy droplet을 형성한다. 그 이후 온도 또는 증기압 변동에 의해 alloy droplet이 과포화 상태가 되고 이 때, alloy 시스템의 최소의 자유 에너지를 갖기 위해 liquid-solid 계면에서 물질이 석출된다. 따라서 1차원 결정 성장이 시작된 것이며 vapor가 공급되는 동안 계속 성장한다. 이러한 성장 과정에서 물질의 고체 성분을 운반하는 vapor와 금속 촉매

alloy가 형성하는 liquid, 석출된 1차원 구조인 solid가 연관되어 있고 이를 vapor-liquid-solid (VLS) 메커니즘이라 한다[12]. 이를 그림 2.3.3(a)에 간략한 모식도로 나타내었다. VLS 성장에서는 촉매가 나노 와이어 성장에 중요한 요소가 되며 촉매의 선택이 중요하다. 나노 와이어 성장을 위한 촉매의 조건은 다음과 같다[12].

- (1) 고체상의 성분과 액체 용액을 형성 가능해야 함
- (2) 액체상의 촉매 성분의 용해도 한계가 고체상 일 때보다 매우 커야 함
- (3) 성장 중 증발하지 않기 위해서는 liquid alloy에서 촉매 증기압이 작아야 함
- (4) 화학 반응에 대해 비활성
- (5) 중간 고체를 만들지 않아야 함

이러한 조건을 만족한 촉매는 기판 및 성장 물질을 고려하여 선택하여야 한다. 또한 금속 촉매의 alloy droplet의 직경은 나노 와이어의 직경과 직접적으로 연관이 있다. 이러한 이유 때문에 나노 와이어 성장에는 나노미터 크기의 금속 촉매를 사용해야 한다. 그럼에도 불구하고 이전 연구의 대부분은 고온에서 표면 장력에 의해 나노 크기의 droplet을 형성하는 나노 필름 또는 나노 입자를 사용해 왔다[11]. 그러나 이 방법에서는 촉매의 크기를 작게 하고 나노 와이어의 직경을 제한 없이 감소하는 것은 어렵다. 열역학적으로 액체 droplet의 최소 반경은 다음의 식과 같이 주어진다[35].

$$R_m = \frac{2V_1}{RT \ln(s)} \sigma_{lv} \quad (2.3.1)$$

여기서, V_1 은 droplet의 몰 부피이고 σ_{lv} 는 액체-기체 표면 에너지, s 는 기체의 과포화 정도이다. 이 식에 따르면, 작은 촉매를 사용하기 위해서는 높은 과포화가 요구된다. 그러나 Gibbs-Thompson 효과에 의해 촉매의 크기가 감소함에 따라 금속-alloy 촉매 내의 성분의 화학 포텐셜이 높아진다.

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.3.2)$$

여기서, $\Delta\mu$ 는 액체 droplet 내 성분 종의 화학 전위차이며 γ 는 표면 에너지, r 은 droplet 곡률 반경이다. 그러므로 droplet의 크기가 작아지면 액체 alloy 내에 기체를 녹이는 것이 어렵게 되며 나노 와이어 성장을 유도하는 과포화 상태가 되기 어려워진다. 수십 나노의 두께를 가지는 1차원 구조의 성장은 희박한 것으로 알려져 있으며 촉매를 이용한 성장은 열역학적 한계 때문에 수 nm의 크기를 제어하는 것은 어렵다.

한편, 이러한 촉매 성장에는 VLS 성장과 유사한 vapor-solid-solid (VSS), vapor-solid (VS) 등이 있으며 각각의 성장 방법에 따라서 나노와이어의 끝 부분에 존재하는 금속 tip의 유무 및 형태 등이 서로 다른 특징을 보인다. VLS와 VSS, VS에 대한 간단한 모식도를 그림 2.2.4에 나타내었다. VSS (그림 2.2.3(b))는 droplet을 형성하지만 고체화 된 상태에서 와이어가 형성되는 메커니즘이다. VLS와 VSS의 메커니즘은 유사하지만 tip의 형태가 다르게 형성된다고 알려져 있다[12]. 그러나 이 두 메커니즘에 대해서 확연하게 증명된 것이 없으며 아직 논쟁 중에 있다[34]. 마지막으로 VS(그림 2.2.3(c))의 경우에는 droplet을 형성하지 않고 성장 물질 기체가 촉매에 녹아서 나노 와이어로 성장하는 메커니즘이다. droplet을 형성하지 않기 때문에 tip을 확인할 수 없다.

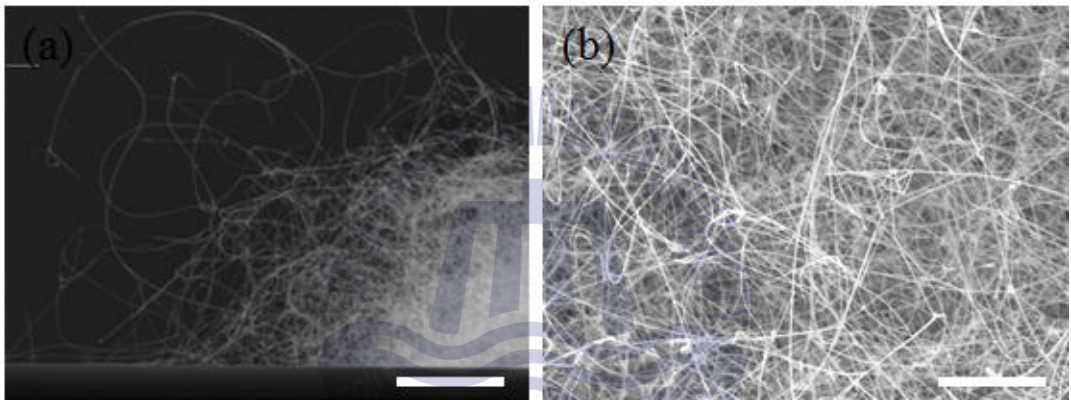


Fig. 2.3.1. SEM images of Ga₂O₃ nanowires; (a) cross section image, (b) top-view image

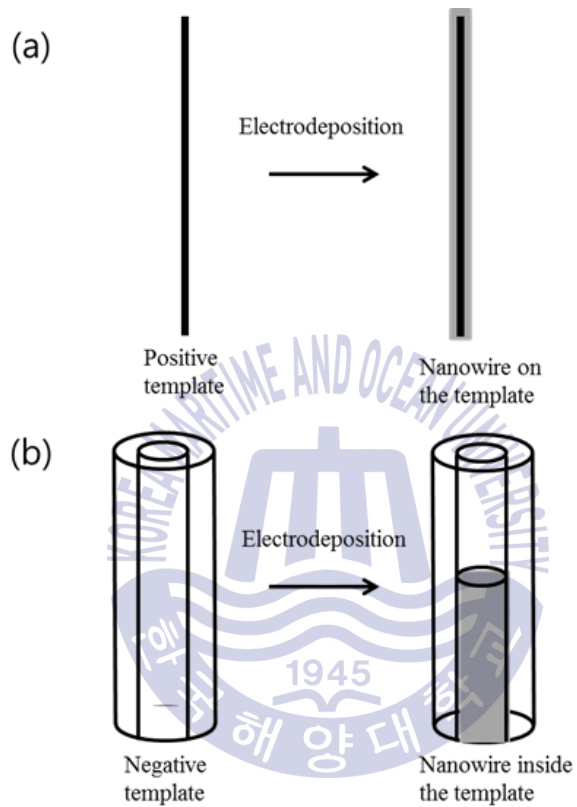


Fig. 2.3.2. A simple schematic showing nanowire electrodeposition techniques based on (a) positive and (b) negative template[34]

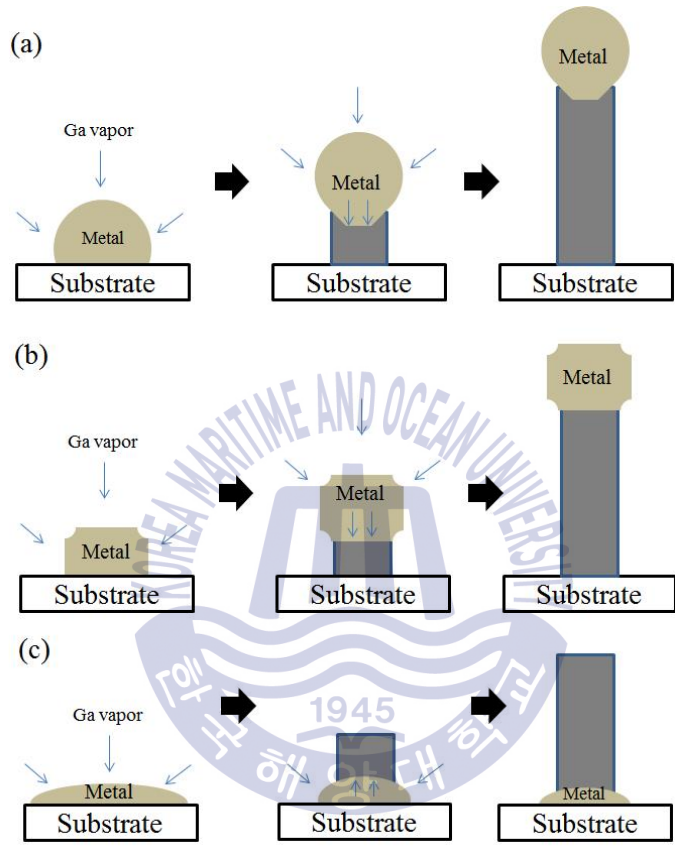


Fig. 2.3.3. Schematic view of the (a)VLS, (b)VSS and (c)VS growth mechanisms of nanowires[36]

제 3 장 실험 방법

3.1 MOCVD 시스템

본 연구에 사용된 metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)의 모식도를 그림 3.1.1에 나타내었다. 그림 3.1.1의 A 영역은 소스 존이다. Ga 원자의 원료로서 trimethyl-gallium (TMGa)를 사용하였으며 산소 원자는 질소 가스를 이용한 deionized water bubbling에 의한 H₂O를 각각 사용하였다. 분위기 가스로는 질소를 사용하였으며 대기압에서 성장하였다. TMGa와 deionized water bubbler의 유량 변화는 mass flow controller (MFC)를 이용한 질소 가스의 유량 변화를 통해 조절하였다. 그림 3.1.1의 B 영역은 시료의 로딩 존으로서 서셉터로는 그라파이트 보트를 이용하였다. 그라파이트 보트의 모식도를 그림 3.1.2에 나타내었다. 그라파이트 보트 형태는 그라파이트 표면과 가스 입구의 경사각은 25도 정도로 기울어져 있으며 배출되는 배기구의 단면적이 소스 유입부와 비교하여 1/2 작도록 설계하였다. 그라파이트 보트의 평평한 곳에 시료를 로딩 하였으며 RF 코일의 중간에 위치하도록 설계하였다. 시료의 온도는 RF 시스템을 통하여 조절하였으며 퀴츠로 제작된 써모커플 관에 써모커플을 설치하고 그것을 그라파이트 보트에 있는 작은 구멍에 장착하여 측정하였다. 성장 과정은 시료 로딩 후 로터리 펌프를 이용하여 저 진공 상태로 만들어 반응로에 남아있는 잔여 공기를 제거한 후에 질소를 주입하여 대기압 상태로 만들었다. 이후에 RF 시스템을 통해 성장 온도까지 올리는 동시에 deionized water bubbling에 의한 H₂O를 흘려주었다. 성장 온도에 도달하면 TMGa를 성장 시간만큼 흘려주었다. 성장이 완료된 후 냉각되는 과정에도 deionized water bubbling에 의한 H₂O를 흘려주었다.

3.2 기판 준비

Ga_2O_3 나노 와이어를 성장하기 전에 c-면 사파이어 기판은 아세톤과 메탄올로 각각 5분간 초음파 세척되었다. 유기 세척 후 기판 위의 산화 막을 BOE(buffered oxide etchant) 용액을 이용하여 제거하였다. 이 후 세척된 사파이어 기판에 E-beam evaporation을 이용하여 금속을 증착하였다. 이 때, 증착된 금속의 두께는 10 Å이었으며 금속의 종류로는 Au와 Ni, Ti, Cu, Ag, Sn이 사용되었다.

3.3 나노 와이어 성장 및 특성 측정

증착이 완료된 사파이어 기판을 MOCVD 장비의 반응관 안에 장착한 후 Ga_2O_3 나노 와이어를 5분간 성장하였다. 기판 준비 과정부터 나노 와이어 성장 과정의 간단한 모식도를 그림 3.13에 나타내었다. 한편, 금속 촉매 의존성을 확인하기 위해 앞서 본 연구에 사용된 MOCVD 시스템에서 나노 와이어 성장에 가장 적합한 조건을 찾기 위해 Au 촉매를 이용하여 온도, 소스 유량을 변화하는 실험을 진행하였다. 먼저, 성장 온도 의존성을 확인하기 위하여 800 - 1000°C의 범위에서 100°C 씩 변화하면서 성장하였다. 또한 소스 유량 의존성을 확인하기 위하여 2족 소스인 TMGa의 유량을 5, 10, 20 sccm으로 변화를 주었으며 6족 소스인 deionized water bubbler의 주입 되는 질소 유량을 50, 100, 150 sccm으로 변화하였다. 이 때, 기준 시료의 성장 조건은 온도 1000°C, TMGa와 water bubbler에 주입되는 질소는 각각 5 sccm, 150 sccm이다. 기준 성장 조건에서 각각 한 가지 변수만 변화하면서 나노 와이어를 성장하였다. 나노 와이어 성장 조건 변화는 표 3.1.1에 나타내었다. 나노 와이어 성장의 최적의 조건을 확립한 후 금속 촉매의 종류에 따른 변화를 확인하기 위해 Au와 Cu, Ni, Ti, Ag, Sn을 동일한 조건에서 성장하였다.

성장이 완료된 Ga_2O_3 나노 와이어의 형상 특성을 관찰하기 위해 SEM(scanning electron microscopy)을 사용하였다. 그리고 결정성 평가 및 광학적

특성 평가를 위해 XRD (x-ray diffraction), CL (cathodoluminescence), Raman spectroscopy 측정을 실시하였다.



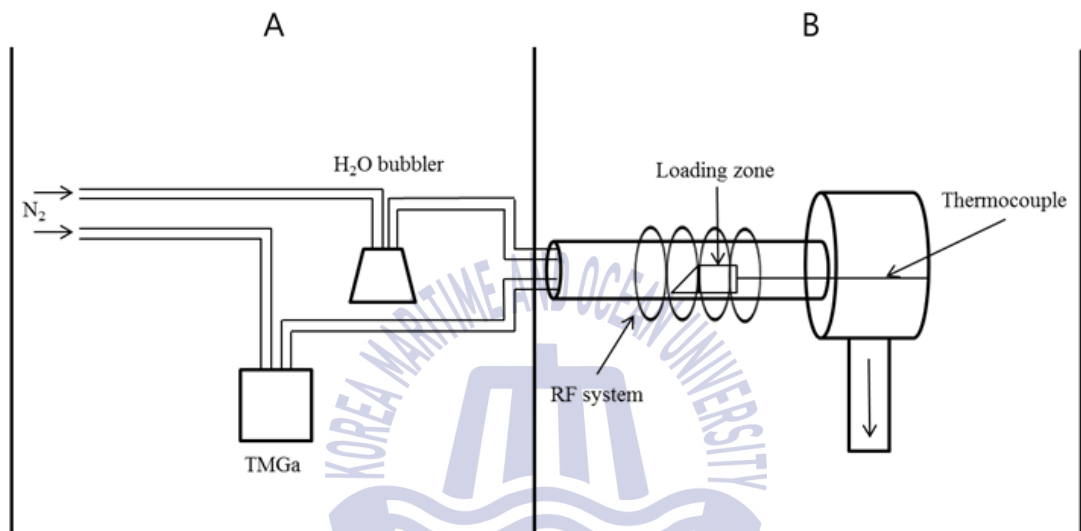


Fig. 3.1.1 Schematic of our metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) system (A : source zone, B : reactor zone)

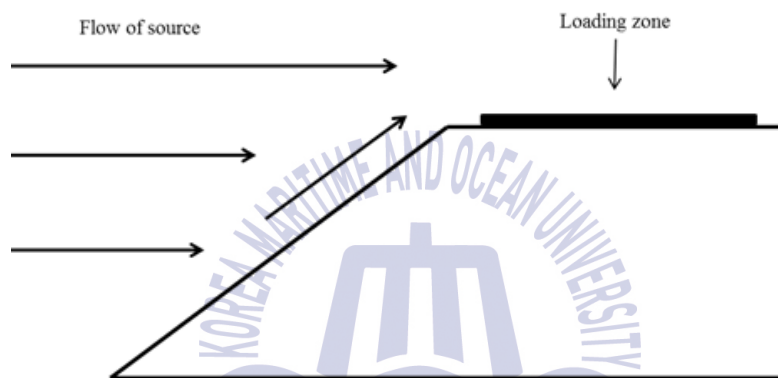


Fig. 3.1.2 Schematic of our graphite boat

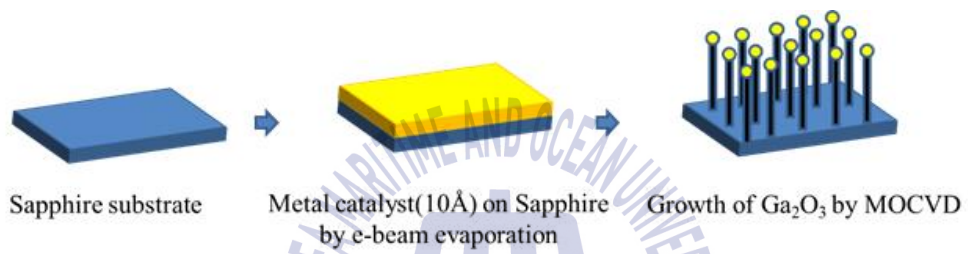


Fig. 3.1.3 Schematic of growth of nanowires on sapphire substrate

Table 3.1.1 Growth conditions of Ga₂O₃ nanowires

	TMGa(sccm)	H ₂ O bubbler(sccm)	Temperature(°C)
Standard sample	5	150	1000
change of Gallium	10	150	1000
flow rate	20	150	1000
change of Oxygen	5	50	1000
flow rate	5	100	1000
change of the	5	150	800
Temperature	5	150	900



제 4 장 결과 및 고찰

4.1 형상 특성 분석

4.1.1 Ga₂O₃ 나노 와이어의 성장 온도 의존성

본 연구에 사용된 MOCVD 시스템에서 Ga₂O₃ 나노 와이어를 성장하기에 가장 적합한 온도를 찾기 위해 소스 유량이 동일한 조건에서 성장 온도만 변화하는 실험을 진행하였다. 금속 촉매로는 Au 촉매를 사용하였고 TMGa 유량은 5 sccm, 산소 발생을 위해 H₂O bubbler에 주입한 질소의 유량은 150 sccm이었다. 성장 온도는 800 - 1000°C의 범위에서 100°C 간격으로 변화를 주며 성장을 진행하였다. 그림 4.1.1(a)-(c)는 각각 800, 900, 1000°C의 성장 온도에서 성장한 나노 와이어의 SEM 이미지이다. 800°C와 900°C의 온도에서 나노 와이어의 길이 변화는 거의 없었다. 반면 1000°C의 온도에서 성장한 나노 와이어는 길이가 증가한 것을 확인하였다. 나노 와이어의 지름 변화는 성장 온도가 증가함에 따라 작아지는 경향을 보였으나 큰 차이의 값을 보이지는 않았다. 성장 온도 변화에 따른 나노 와이어의 길이 및 지름의 변화는 표 4.1.1에 나타내었다. 나노 와이어의 성장 온도가 900°C 이하일 때, 길이가 충분히 자라지 못하는 것으로 보이며 성장 온도가 낮을 때 지름이 커지는 것은 성장률이 낮기 때문에 vapor가 측면에 붙어 성장한 것으로 판단된다. 본 연구 시스템의 Ga₂O₃ 나노 와이어 성장에서 충분히 긴 길이를 가지며 지름이 작아지는 특성을 보인 1000°C가 가장 적합한 온도로 판단된다. Ga₂O₃ 나노 와이어의 촉매 성장에서 온도는 나노 와이어의 길이 및 지름 등 형태 변화와 연관이 있음을 확인하였다.

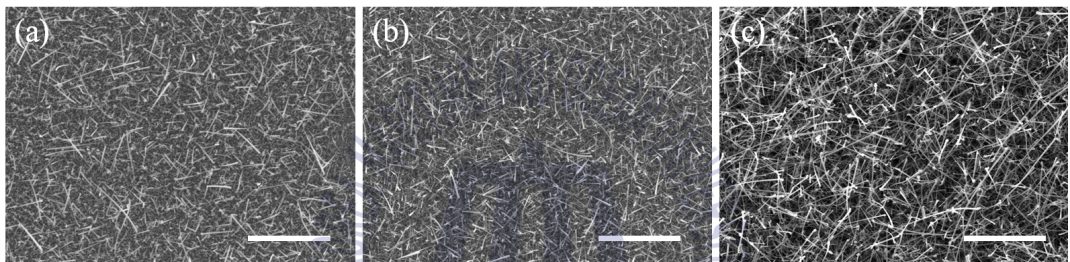


Fig 4.1.1. SEM images of the Ga_2O_3 nanowires grown at (a) 800, (b) 900 and (c) 1000 $^\circ\text{C}$. (scale bars: 5 μm)

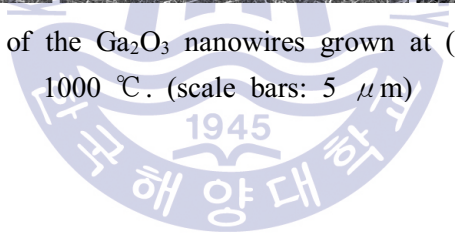
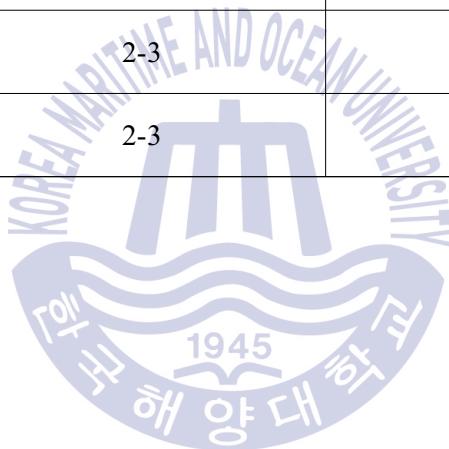


Table 4.1.1. Lengths and diameters of Ga₂O₃ nanowires grown under different growth temperature

	Length(μ m)	Diameter(nm)
Temp. : 1000°C	5-10	40-60
Temp. : 900°C	2-3	50-70
Temp. : 800°C	2-3	60-75



4.1.2 Ga₂O₃ 나노 와이어의 소스 유량 의존성

Ga₂O₃ 나노 와이어의 성장에서 소스 유량 의존성을 판단하기 위하여 동일한 성장 온도에서 TMGa의 유량과 H₂O bubbler에 주입하는 질소의 유량을 각각 조절하여 실험을 진행하였다. 성장 온도는 1000°C로 고정하였다. 먼저, Ga의 유량에 따른 의존성을 확인하기 위하여 TMGa의 유량은 5, 10, 20 sccm로 변화를 주었으며 이때 H₂O bubbler에 주입하는 질소의 유량은 150 sccm로 고정하였다. TMGa의 유량에 따른 나노 와이어의 SEM 이미지를 그림 4.1.2에 나타내었다. 그림 4.1.2(a)-(c)는 각각 TMGa의 유량이 5, 10, 20 sccm이다. TMGa의 유량 변화에 따른 나노 와이어 길이의 변화는 거의 없었다. 반면 지름의 차이는 뚜렷하게 나타났는데 5 sccm인 경우에는 지름이 가장 작았으며 TMGa 유량이 증가함에 따라 지름의 크기가 같이 증가하는 경향을 보였다. TMGa 유량에 따른 나노 와이어의 길이와 지름의 변화는 표 4.1.2에 나타내었다. 그러나 지름 이외의 형상 변화는 확인하지 못하였다. 나노 와이어의 지름 변화에 대한 원인은 그림 4.1.3의 모식도를 통해 쉽게 이해할 수 있다. TMGa의 유량이 5 sccm일 때, 나노 와이어를 성장하기에 충분한 과포화 상태이며 Au droplet에 충분한 Ga이 녹아 있기 때문에 droplet에 녹아 길이에 영향을 주기보다는 나노 와이어 측면에서 산소와 반응하여 측면 성장을 하는 것으로 판단된다.

Ga₂O₃ 나노 와이어의 성장에서 산소 공급량에 대한 의존성을 확인하기 위해 1000°C의 온도에서 TMGa 유량을 5 sccm로 고정하고 H₂O bubbler에 주입하는 질소의 유량을 50, 100, 150 sccm로 변화하였다. 산소 공급량 변화에 따른 나노 와이어의 SEM 이미지를 그림 4.1.4에 나타내었다. 그림 4.1.4(a)-(c)는 각각 H₂O bubbler에 주입하는 질소의 유량을 50, 100, 150 sccm로 변화한 샘플이다. 산소 공급량에 따라 길이와 지름의 변화가 나타났다. 그림 4.1.4(a)에서 보이듯이 50 sccm의 경우에는 길이가 짧고 지름이 굵은 나노 로드 형태로 자랐다. 그림 4.1.4(b), (c)에서 확인할 수 있듯이 산소 공급량이 증가할수록 길이는 증가하고 지름은 감소하는 경향을 보였다. 100 sccm보다 많은 유량을 흘렸을 때는 나노 와이어 형태로 보이기 시작하였으며 150 sccm의 경우에는 충분히 긴 나노 와이

어 길이를 가졌다. 50 sccm에서는 나노 와이어를 성장하기에 충분한 과포화 상태가 되지 못한 것으로 판단된다. 100 sccm 이상의 유량에서는 나노 와이어를 성장하기에 충분한 과포화 상태가 되었고 150 sccm에서는 긴 길이를 가지는 나노 와이어 성장이 되었다. 산소 공급량에 의한 나노 와이어의 길이 및 지름의 변화는 표 4.1.3에 나타내었다. 본 연구에서 성장률은 3족 소스의 유량보다 6족 소스의 유량에 따라 변화하는 것을 확인하였다. 본 시스템에서 성장률 조절을 위해서는 6족 소스가 중요한 요소임을 확인하였다. 현재까지 보고 된 연구에서는 H₂O bubbler 시스템을 사용하여 Ga₂O₃ 나노 와이어를 성장하는 실험은 거의 보고 되지 않았다. 기존 연구와는 다른 산소 공급 시스템이 성장률에 영향을 주었을 것으로 판단된다.



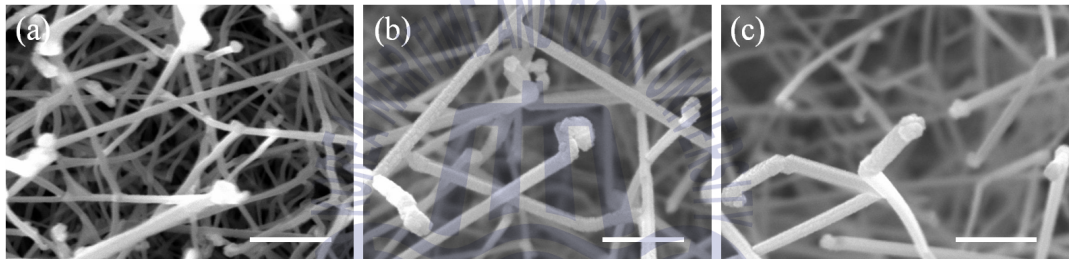


Fig. 4.1.2. SEM images of the Ga_2O_3 nanowires grown under different TMGa flow rates of (a) 5 sccm, (b) 10 sccm and (c) 20 sccm, respectively. (scale bars: 500 nm)

Table 4.1.2. Lengths and diameters of Ga₂O₃ nanowires grown under different TMGa flow rates

	Length(μ m)	Diameter(nm)
TMGa : 5cc	5-10	40-60
TMGa : 10cc	5-10	75-90
TMGa : 20cc	5-10	80-110

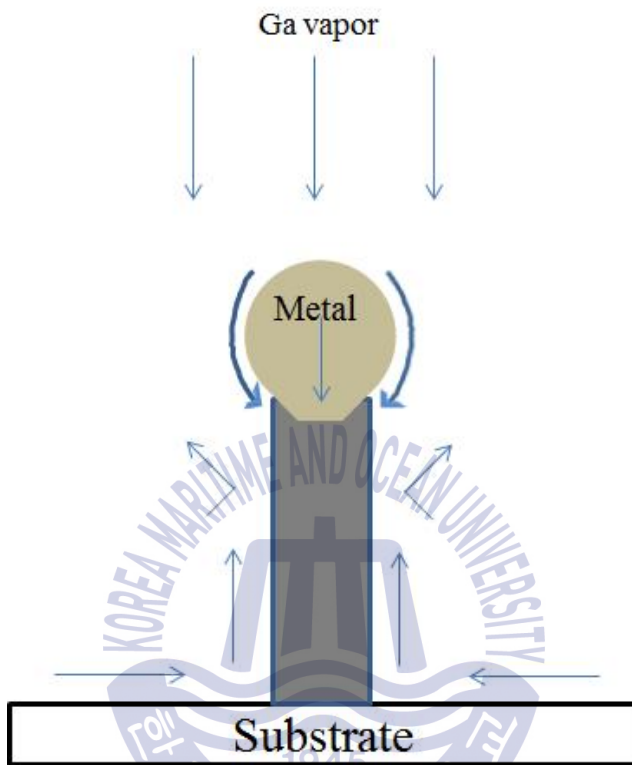


Fig. 4.1.3. Schematic view of the axial and radial growth in vapor-liquid-solid (VLS) growth mechanisms for the nanowires[34]

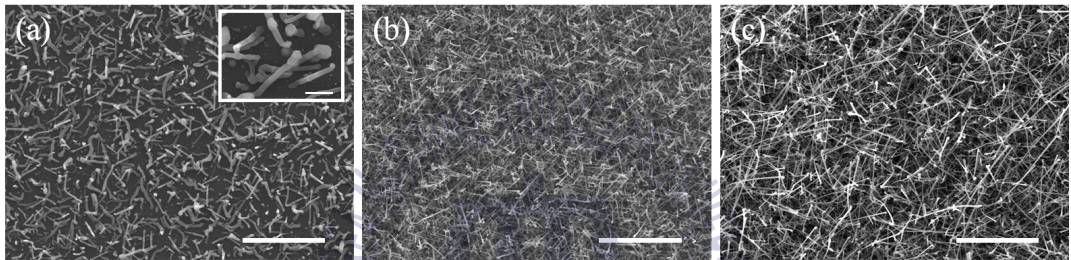
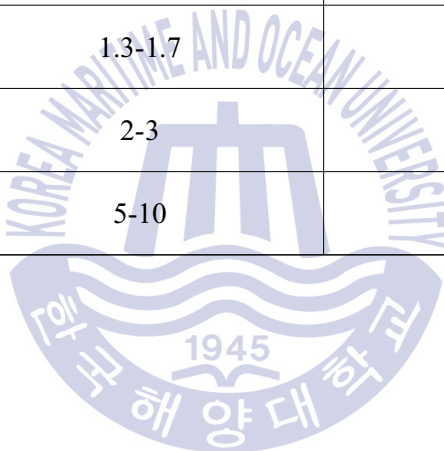


Fig. 4.1.4. SEM images of the Ga₂O₃ nanowires grown under different H₂O bubbling (oxygen precursor) flow rates of (a) 50 sccm, (b) 100 sccm and (c) 150 sccm, respectively. (scale bars: (a)-(c): 5 μ m, insert image: 500 nm)

Table 4.1.3. Lengths and diameters of Ga₂O₃ nanowires grown under different H₂O bubbling (oxygen precursor) flow rates

	Length(μ m)	Diameter(nm)
O source : 50cc	1.3-1.7	90-110
O source : 100cc	2-3	55-75
O source : 150cc	5-10	40-60



4.1.3 Ga₂O₃ 나노 와이어의 금속 촉매 의존성

그림 4.1.5(a)-(c)는 각각 Au, Cu, Ni 촉매를 이용하여 성장한 나노 와이어의 SEM 이미지이고 그림 4.1.6(a)-(c)는 Au, Cu, Ni 촉매와 Ga의 상태도이다[37-39]. 금속 촉매의 종류에 따라 각기 다른 형태를 보이는 것을 확인하였다. 그림 4.1.5(a), (b)의 Au와 Cu 촉매 성장의 경우, 나노 와이어의 끝 부분에 VLS 성장의 가장 큰 특징인 tip의 형상을 보였으며 Au 촉매로 성장한 나노 와이어는 길이가 가장 짧고 지름이 가장 작았다. Cu 촉매 성장에서는 tip의 형태가 결정 모양을 가지고 있으며 나노 와이어 지름이 가장 크고 측면이 각진 형태를 보였다(insert image). Cu 촉매의 경우 그림 4.1.8(b)에 보인 바와 같이 나노 와이어 성장 직전의 금속 droplet의 직경이 커서 상대적으로 다른 촉매(Au, Ni)에 비하여 나노 와이어의 직경이 크게 성장된 것으로 나타나고 있다. 일반적으로 나노 와이어의 직경이 매우 작을 때에는 결정 성장 면들의 표면에너지 차이에 의한 성장률의 차이의 효과가 미미하게 나타나서 VLS 성장과정에 의한 대부분의 경우 실린더 형태의 둥근 측면을 가지는 형상을 보이지만, 나노 와이어의 직경이 커짐에 따라서 결정면들의 작은 표면에너지 차이에 의한 각 결정면들의 성장률 차이가 두드러지게 나타남으로써 나노 와이어의 측면 방향에서 표면에너지가 낮은 결정면들이 나타나기 시작하고 각진 측면 형태를 보이게 된다. 따라서 Cu 촉매의 경우도 나노 와이어의 직경이 너무 두꺼워서 각진 측면 형태를 가지면서 나노 와이어로 성장된 것으로 판단된다. 반면 그림 4.1.5(c)의 Ni 촉매 성장은 Au, Cu 촉매 성장과는 달리 tip을 확인할 수 없으며 길이가 가장 길고 휘어진 형태를 보였다. 금속 촉매에 따른 나노 와이어의 길이 및 지름, 성장률은 표 4.1.4에 나타내었다.

금속 촉매에 따른 나노 와이어의 성장 메커니즘은 금속 촉매와 Ga의 상태도를 보면 쉽게 이해할 수 있다. 기존 연구에 따르면 VLS 성장을 위해서는 금속 촉매와 Ga의 공융점보다 높은 성장 온도를 가져야 하는 것으로 알려져 있다[12]. 본 연구가 진행된 1000°C의 성장 온도에서 Au와 Cu 촉매의 경우에는 이러한 조건을 만족하여 일반적인 VLS 과정에 의해 나노 와이어의

성장이 이루어졌을 것으로 판단한다. 반면에 Ni 촉매는 Ga과의 공유점이 성장 온도보다 높은 것을 상태도로부터 확인할 수가 있는데 이로부터 Ni 촉매의 경우는 촉매 금속이 용융된 상태에 도달하지 못하고 고체 상태에서 원료 가스의 기상 확산을 위한 촉매 역할만 하게 되는 VS 과정에 의해서 나노 와이어가 성장되었을 것으로 추측된다.

이에 대한 이해를 돕기 위해 VLS와 VS 성장 메커니즘의 모식도를 그림 2에 나타내었다. 그림 4.1.7(a)에 나타낸 VLS 성장은 tip을 나노 와이어 끝에서 확인 가능하지만 그림 4.1.7(b)에 나타낸 VS 성장에서는 금속 촉매가 충분히 녹지 못하여 droplet을 형성하지 못하고 기관에 붙은 상태에서 성장을 시작하여 tip이 나타나지 않는다. 이러한 이유 때문에 Ni 촉매를 이용하여 성장한 나노 와이어는 tip을 확인할 수 없었던 것으로 판단된다. 또한 성장률의 차이도 상태도와 연관하여 이해할 수 있는데, 본 연구의 성장 온도(1000°C)에서 각각의 촉매 금속에 대한 Ga 원자의 용해도 차이를 보인다. 이러한 각 금속 촉매에 대한 Ga 소스의 용해 양의 차이가 나노 와이어의 성장률에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. 그림 4.16의 Ga-금속 상태도에서 확인할 수 있듯이 본 연구의 성장 온도인 1000°C에서 금속 촉매에 녹아있는 Ga의 원자 분율 농도는 Au 촉매에서 약 5 %이고 Cu 촉매에서는 약 13 % 그리고 Ni 촉매는 약 73 %로 나타나는 것으로 확인할 수 있었는데 이 결과들로부터 금속 촉매 안에 녹아있는 Ga 원자의 양이 나노 와이어의 길이 방향으로의 성장률에 직접적인 영향을 주는 것으로 판단할 수 있다.

금속 촉매에 따른 나노 와이어 성장 메커니즘 차이에 대한 근본적인 이해를 위해 금속 촉매를 성장 온도에서 열처리만 5분간 실시한 후 상온까지 냉각시킨 시료들의 SEM 사진을 그림 4.1.8에 나타내었다. Cu의 경우(그림 4.1.8(b))가 Au의 경우(그림 4.1.8(a))에 비해 금속 droplet의 직경이 큰 것으로 확인되었으며, 이 결과는 표 4.1.4에 정리한 바와 같이 Cu의 경우 나노 와이어의 직경이 Au의 경우보다 더 크게 성장된 결과와 일치함을 알 수 있다. 각각의 나노 와이어의 직경 차이는 결정 성장 초기의 금속 droplet의 직경에 큰 영향을 받는다는 것을 본 연구를 통해서 확인할 수 있었다. 한편, Ni의 경우(그림 4.1.8(c))에는

일반적인 금속 droplet 형태가 아니라 약간 복잡한 구조의 모양을 보인다. Au나 Cu의 경우에는 비교적 강한 표면 장력에 의해 금속 droplet 형태로 뭉치는 현상을 보이지만, Ni의 경우는 표면 장력 혹은 응집력이 상대적으로 약하여 열처리 온도인 1000°C에서는 금속 원자들의 표면 확산이 무작위로 이루어지다가 온도가 내려가면서 냉각되어 복잡한 형태의 나노 입자 상태로 남아 있는 것으로 추측된다. 따라서 앞에서 설명한 촉매 금속과 Ga 금속의 공융점과 나노 와이어 성장 온도와의 관계뿐만 아니라, 성장 전의 촉매 금속들의 형상 또한 나노 와이어 성장 메커니즘에 큰 영향을 줄 수 있을 것으로 판단된다. 보다 분명한 이유를 밝히기 위해서는 열처리 온도에 따른 세밀한 분석이 필요할 것으로 판단되지만 이 논문에서는 금속 종류에 따른 나노 와이어 성장 가능성 여부와 성장된 나노 와이어의 대표적인 특징에 대해서 중점적으로 논의한다.

그림 4.1.9(a)-(c)는 각각 Ti, Ag 그리고 Sn을 Ga₂O₃ 나노 와이어 성장을 위한 촉매로 사용한 시료의 SEM 이미지이고 그림 4.1.10(a)-(c)는 Ti과 Ag, Sn의 상태도이다[40-42]. 그림 4.1.5의 나노 와이어와 동일한 조건에서 성장하였지만 Ti과 Ag, Sn의 경우에는 나노 와이어로 성장되지 못하고 각기 다른 구조물 형태로 성장되었다. Ti의 녹는점(1670°C)이 본 실험에서의 성장 온도(1000°C)와는 너무나 큰 차이를 보이는 높은 온도이기 때문에 Ga 원자와 alloy droplet을 형성하지 못해 나노 와이어 성장이 일어나지 않은 것으로 판단된다. 반면, Ag(960°C)와 Sn(231°C)의 경우에는 촉매 금속들의 녹는 점 보다 높은 온도에서 나노 와이어 성장이 실시되었기 때문에 결정화 되지 않고 액체 상태로만 존재하여 촉매로 작용하지 못한 것으로 판단된다. 따라서 Ga₂O₃ 나노 와이어 촉매 성장에서는 다른 여러 가지 물리화학적 특성과 더불어서 촉매 금속 자체의 녹는점과 나노 와이어 형성을 위한 성장 온도가 촉매 작용에 의한 Ga₂O₃ 나노 와이어 성장에 매우 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다.

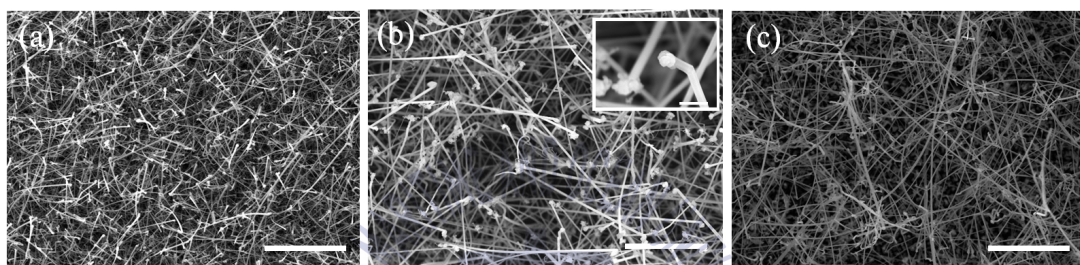


Fig. 4.1.5. SEM images of the Ga₂O₃ nanowires with catalyst of (a) Au, (b) Cu and (c) Ni. The insert of (b) shows an enlarged SEM image of nanowires for the case of Cu. (scale bar: (a)-(c): 5 μ m, insert image: 500 nm)

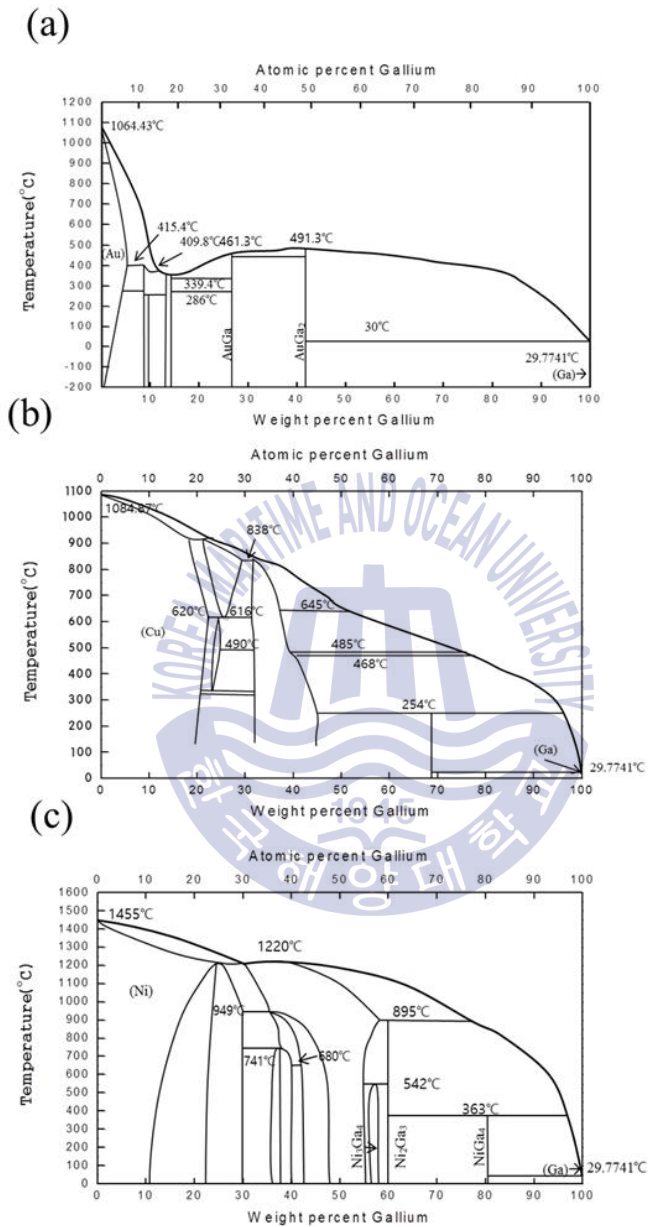
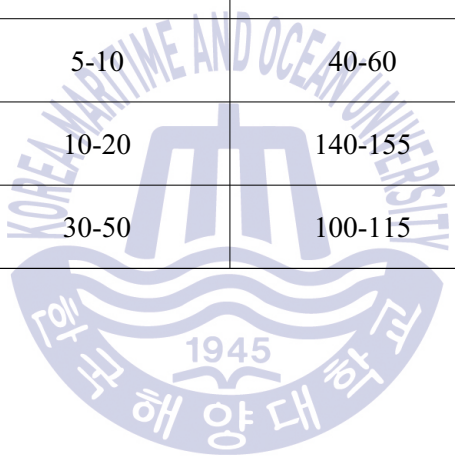


Fig. 4.1.6. Phase diagrams with gallium (a), (b) and (c) of Au, Cu and Ni, respectively.

Table 4.1.4. Lengths and diameters of Ga₂O₃ nanowires grown using different metal catalysts

	Length(μ m)	Diameter(nm)	growth rate (μ m/min)
Au catalyst	5-10	40-60	1-2
Cu catalyst	10-20	140-155	2-4
Ni catalyst	30-50	100-115	6-10



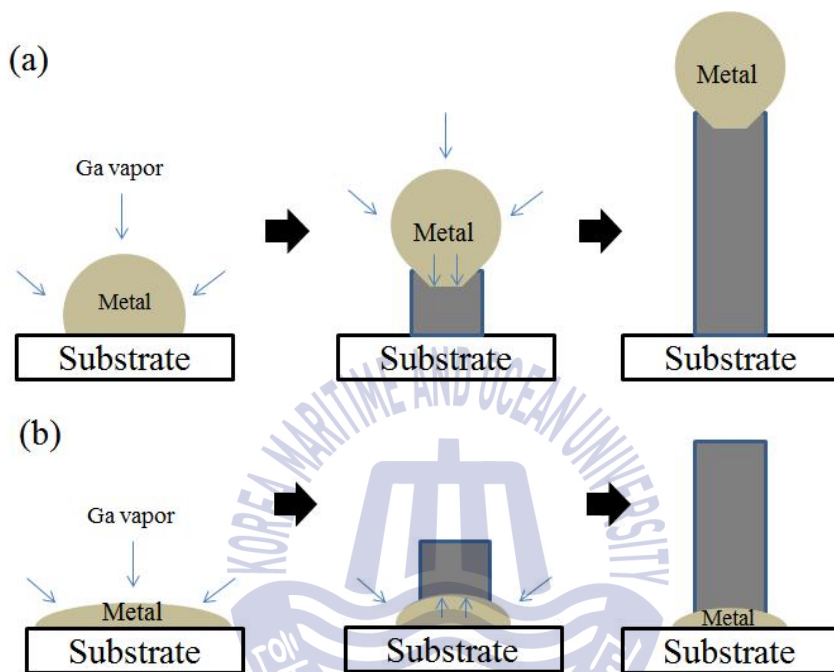


Fig. 4.1.7. Schematic view of the (a) vapor-liquid-solid and (b) vapor-solid growth mechanisms of nanowires[36]

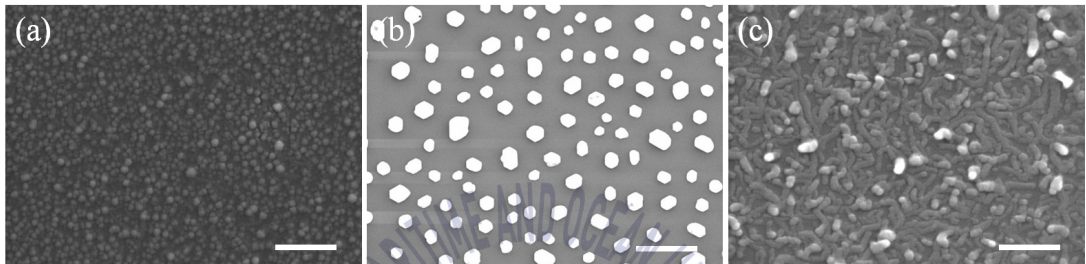
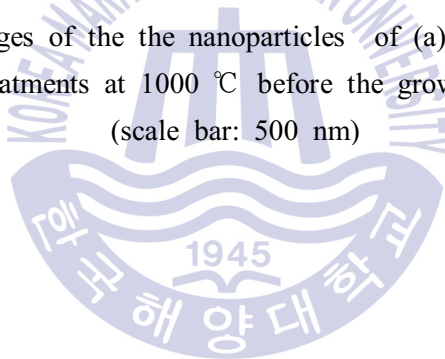


Fig. 4.1.8. SEM images of the the nanoparticles of (a) Au, (b) Cu and (c) Ni formed by thermal treatments at 1000 °C before the growth of Ga₂O₃ nanowires. (scale bar: 500 nm)



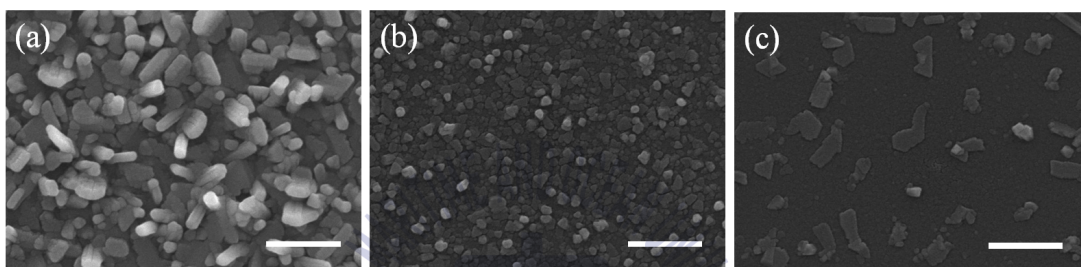
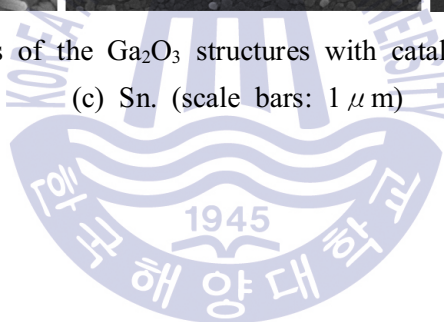


Fig. 4.1.9. SEM images of the Ga_2O_3 structures with catalyst of (a) Ti, (b) Ag and (c) Sn. (scale bars: $1\ \mu\text{m}$)



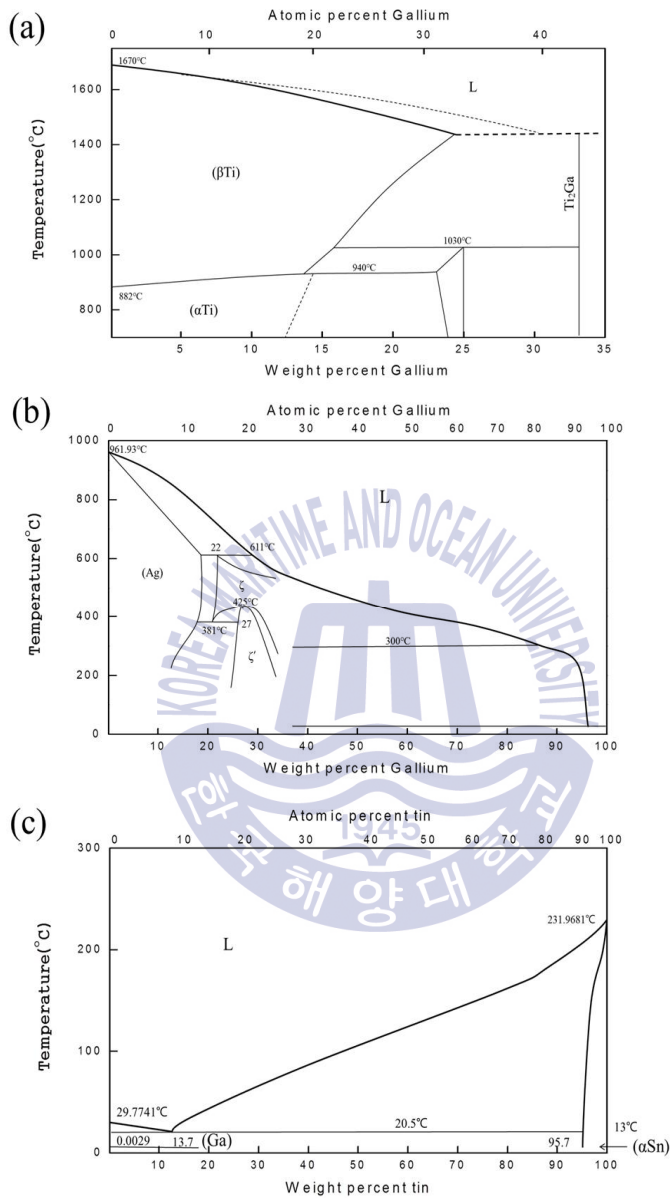
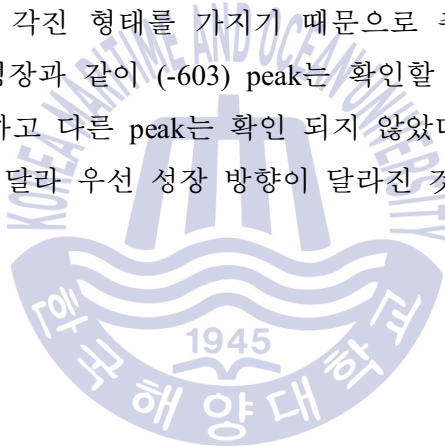


Fig. 4.1.10. Phase diagrams with gallium (a), (b) and (c) of Ti, Ag and Sn, respectively.

4.2 X-ray diffraction 분석

그림 4.2.1에는 금속 촉매를 통해 나노 와이어로 성장한 샘플의 결정성을 확인하기 위한 XRD spectrum을 나타내었다. XRD 분석을 통해 Au와 Ni, Cu 촉매를 이용하여 β -Ga₂O₃ 나노 와이어가 성장된 것을 확인할 수 있었다. Au 촉매를 이용하여 성장한 나노 와이어는 (-311)과 (-603)를 나타내었고 Cu 촉매는 (-311), (-603) 외에도 (-112), (-601), (-221)를 관찰할 수 있었다. 또한 Cu 촉매 성장의 경우 (-112)의 intensity가 가장 강한 것으로 보아 금속 촉매에 따라 우선 성장 방향이 변화되는 것으로 판단된다. 또한 다른 촉매와 달리 Cu 촉매 성장에서 많은 peak가 관찰되는 현상의 원인은 나노 와이어 성장 후 냉각 과정에서 결정화가 되어 측면이 각진 형태를 가지기 때문으로 추측된다. 반면 Ni 촉매 성장은 Au, Cu 촉매 성장과 같이 (-603) peak는 확인할 수 있었지만 (401) peak의 intensity가 가장 강하고 다른 peak는 확인되지 않았다. Ni 촉매는 성장 메커니즘이 Au, Cu 촉매와 달라 우선 성장 방향이 달라진 것으로 판단된다.



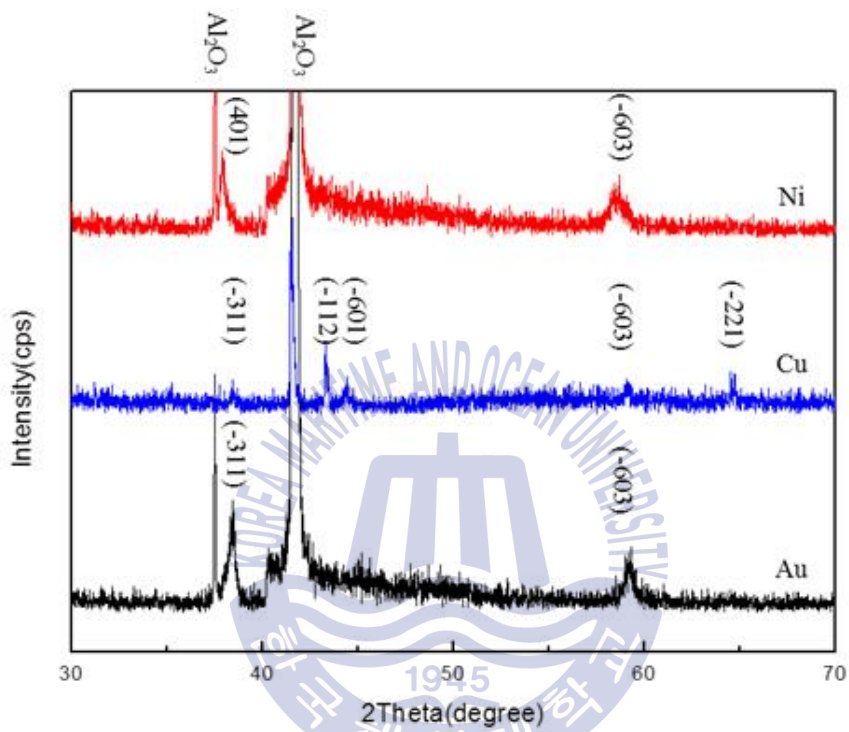


Fig. 4.2.1. XRD spectrum of the Au, Cu and Ni catalytic Ga₂O₃ nanowires

4.3 Raman spectroscopy 분석

그림 4.3.1는 서로 다른 금속 촉매를 사용한 나노 와이어의 Raman spectrum이다. 기존 연구에 따르면 Ga_2O_3 나노 와이어의 Raman peak는 199와 347, 417, 475, 632, 656, 766 cm^{-1} 이 측정된다[43-46]. 하나의 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 unit cell에는 octahedral (Ga_2O_6), tetrahedral (GaO_4)와 같은 두 가지의 formula unit이 존재하고 이들의 구성 및 변화에 따라 peak와 peak의 shift가 나타난다. 347, 417, 475 cm^{-1} 은 Ga_2O_6 octahedra의 deformation이 원인이고 632, 656, 766 cm^{-1} 은 GaO_4 tetrahedra의 stretching과 bending이 원인이다. 또한 199 cm^{-1} peak는 tetrahedra-octahedra chain의 libration과 translation이 원인이다[47,48]. 본 연구에서 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 bulk 상태와 금속 촉매 성장한 나노 와이어의 Raman peak를 표 4.3.1에 나타내었다[47]. Au 촉매 성장에서는 196, 416 cm^{-1} 을 외에는 다른 peak를 찾을 수 없었는데 이는 Au 촉매 성장은 나노 와이어의 길이와 지름이 가장 작아 다른 peak의 intensity가 작기 때문으로 판단된다. Au, Cu 촉매를 이용한 나노 와이어의 Raman spectrum은 bulk 또는 Ni 촉매 성장과 비교하여 모든 peak에서 red shift 되었다. Ni 촉매 성장한 나노 와이어도 bulk와 비교하여 346, 654 cm^{-1} 에서는 1~2 cm^{-1} shift를 보였다. Ni 촉매 성장은 bulk보다는 tensile strain을 많이 받지만 Au, Cu 촉매 성장보다는 적은 strain을 받는 것으로 보인다. 이러한 shift는 나노 와이어의 형태에 따른 strain 차이에서 비롯되었을 것으로 추측된다. Ni 촉매 성장에서는 나노 와이어가 길게 자라면서 축 방향의 strain이 완화되고 Cu 촉매 성장은 지름이 증가함에 따라 수평 방향 strain이 조금 완화되었을 것이라 판단된다. Au 촉매를 이용하여 성장한 나노 와이어는 길이와 지름이 가장 작기 때문에 가장 많은 strain을 받았을 것으로 추측한다.

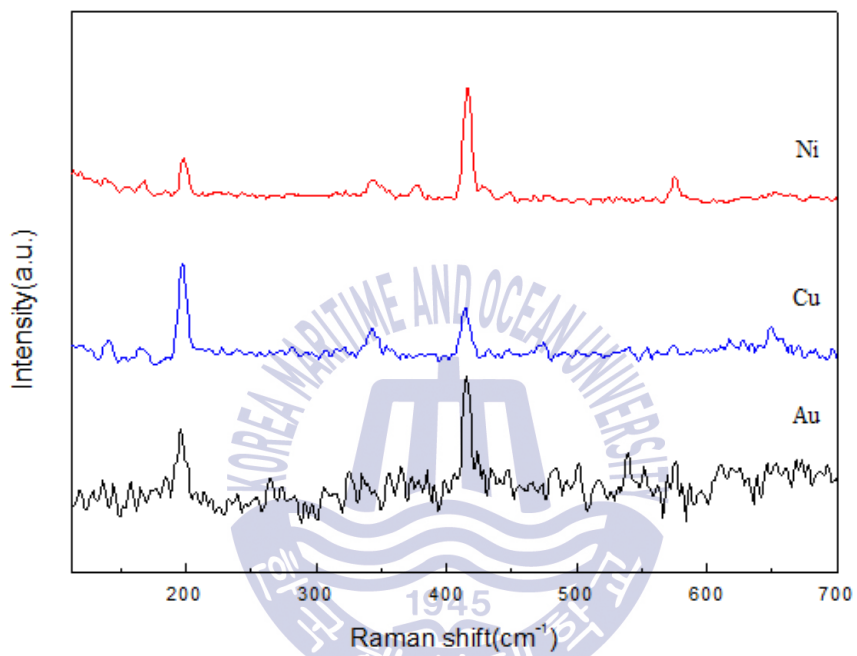


Fig. 4.3.1. Raman spectrum of the Au, Cu and Ni catalytic Ga₂O₃ nanowires

Table. 4.3.1. Comparison of the Raman shift peak position of bulk and Au, Cu and Ni catalytic nanowires (cm^{-1})

Bulk	199	347	417	656
Au catalyst	196		416	
Cu catalyst	198	343	415	653
Ni catalyst	199	346	417	654



4.4 CL 특성 분석

그림 4.4.1(a)-(c)는 각각 Au, Cu, Ni 촉매를 이용하여 성장한 나노 와이어의 CL spectrum이다. Au 촉매 성장의 경우 361, 517, 691nm에서 천이에 의한 발광 peak들이 나타났으며 Cu 촉매 성장의 경우는 383, 501, 719nm에서 peak들을 관찰할 수 있었다. 반면 Ni 촉매 성장의 경우에는 341, 677nm의 peak만 확인되었다. 이전에 보고된 연구에 따르면, 나노 와이어로 성장한 금속 촉매에서 공통으로 나타나는 340~390nm 영역은 자가 포획 엑시톤의 재결합에 의한 UV 발광에 의한 것[30,49-51]이고 660~720nm에서 확인된 적색 발광의 peak는 산소 공공에 의한 전자 포획과 질소와 같은 깊은 준위 억셉터 불순물에 의한 정공 포획이 원인이다[52]. 또한 Au와 Cu 촉매에서만 나타나는 500nm 부근의 peak는 Ga-O vacancy pair에 의한 발광이 원인이다[30,49,53,54]. Au, Cu, Ni 촉매 성장한 나노 와이어 CL spectrum에서 main peak의 band edge를 비교하여 보면 각각 3.43, 3.23, 3.63eV의 값을 가지며 본 연구에서의 금속 촉매 성장한 나노와이어는 기존에 보고된 연구 (2.8~3.2eV) 보다 β -Ga₂O₃ bandgap에 근접한 값을 보이고 있다[55,56]. 따라서 기존에 보고된 나노 와이어보다 고품질의 나노 와이어가 성장된 것으로 판단된다. 반면 성장한 나노 와이어 중 Ni 촉매 성장에서는 green 영역의 peak가 관측되지 않았는데 이는 성장 메커니즘이 Au, Cu 촉매 성장과 달라 Ga-O vacancy pair 결합이 형성되지 않았거나 혹은 결합 형성이 있더라도 그 비율이 Au 및 Cu 촉매의 경우에 비하여 매우 큰 폭으로 감소하였기 때문으로 추측된다. 또한 앞서 분석한 바와 같이, Ni 촉매의 경우에는 축 방향의 strain 감소 및 성장 메커니즘 차이에 의한 불순물 유입의 감소로 인하여 자외선 영역의 peak가 짧아지며 반치 폭이 다른 촉매(Au, Cu)를 이용한 경우보다 매우 좁게 나타나는 결과를 보이고 있다. 앞서 언급한 바와 같이 Au, Cu 촉매 (VLS)와 Ni 촉매(VS)는 각각 다른 성장 메커니즘을 보인다. 이러한 나노 와이어 성장 메커니즘 차이에 따라 불순물들의 종류나 유입량 변화가 발생하고 이로 인해 광학적 특성이 변화하는 것을 확인하였다.

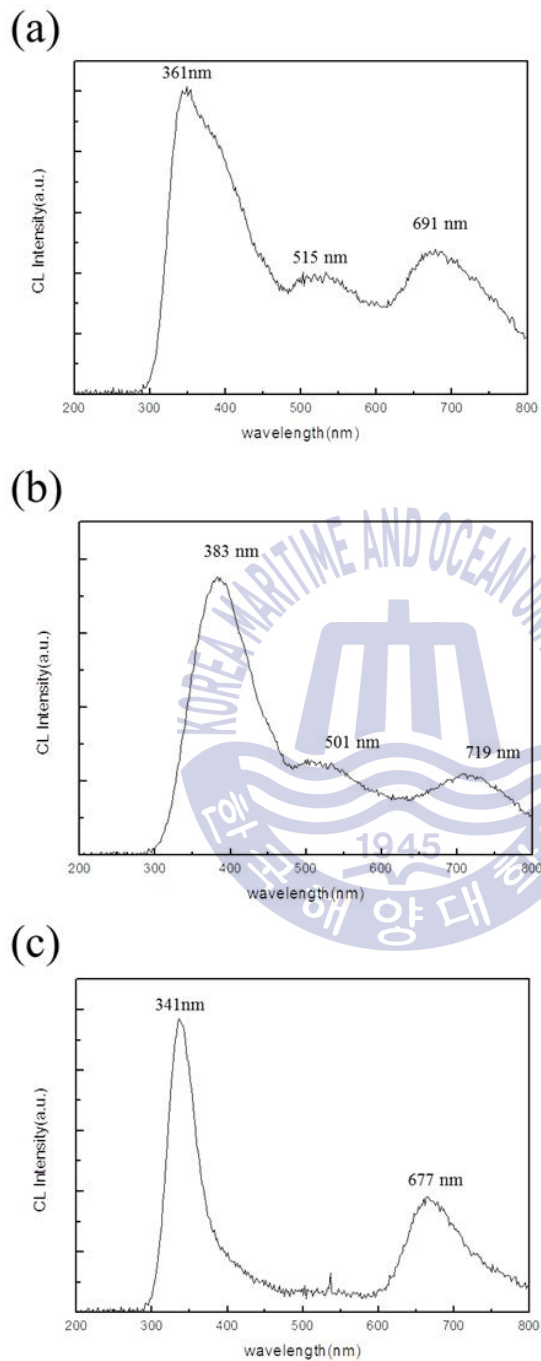


Fig. 4.4.1. CL spectra of the (a) Au, (b) Cu and (c) Ni catalytic Ga_2O_3 nanowires

제 5 장 결 론

MOCVD를 이용한 β -Ga₂O₃ 나노 와이어 촉매 합성에 관한 연구를 진행하였다. 본 연구에서는 β -Ga₂O₃ 나노 와이어 촉매 합성에서의 온도와 소스 유량, 금속 촉매 의존성에 대해 연구하였다. β -Ga₂O₃ 나노 와이어 성장에서 온도가 성장률과 형태에 밀접한 연관이 있다는 것을 확인하였다. 또한 본 시스템에서는 TMGa의 유량보다는 H₂O bubbler에 주입하는 질소의 양이 나노 와이어 성장에 큰 영향을 준다는 것을 확인하였다. 한편, 동일한 조건 내에서 금속 촉매의 종류 변화를 시도하였는데 본 연구의 성장 온도(1000°C)에서는 Au와 Cu, Ni이 나노 와이어 성장을 위한 촉매로 작용하였다. Au와 Cu, Ni을 이용하여 성장한 나노 와이어는 각기 다른 형태를 가지고 있었으며 성장 메커니즘, 구조적, 광학적 특성이 다름을 확인하였다. 반면, Ti, Ag 그리고 Sn은 촉매로 작용하지 못하였다. 이러한 원인을 상태를 통해 분석하였다. 촉매 성장에서 금속의 녹는점과 금속-Ga의 공융점이 촉매 작용을 결정하는 중요한 요소이며 따라서 성장 온도가 촉매 성장에 큰 영향을 주는 것을 판단된다.

본 연구를 통해 β -Ga₂O₃ 나노 와이어 성장에서 금속 촉매 종류에 따른 각기 다른 성장 메커니즘과 형태, 특성을 확인하였다. 따라서 적용 분야에 따라 사용하는 촉매의 변화를 통해 형태 및 구조, 광학적 특성을 선택적으로 사용이 가능할 뿐만 아니라 나노 와이어의 구조 및 불순물 양이 변화하는 것으로 보아 금속 촉매 변화를 통해 산화물 반도체의 큰 연구 과제인 p-type 도핑에도 응용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

부족한 저를 대학원생으로 받아주시고 아껴주신 양 민 교수님께 감사드립니다. 학부 연구생부터 지금까지 2년 반이라는 시간동안 교수님 밑에서 연구하면서 학문적인 것뿐만 아니라 인생에 있어서도 많은 것을 배웠습니다. 교수님의 가르침을 가슴에 새기고 살도록 하겠습니다. 그리고 항상 어머니처럼 저희 연구실 학생들을 챙겨주신 사모님께도 감사드립니다. 교수님과 사모님께서 신경써주신 덕분에 무사히 졸업할 수 있는 것 같습니다. 평생 잊지 않겠습니다. 감사합니다.

학부생 시절부터 지금까지 많은 것을 가르쳐 주신 안형수 교수님과 김홍승 교수님, 장지호 교수님, 이삼녕 교수님께 감사드립니다. 수업시간에 열정적인 수업뿐만 아니라 연구 동아리, IT 체험학습 등 다양한 경험할 수 있도록 도와주셔서 감사드립니다. 학부생 때부터 경험한 활동들이 제가 대학원에 진학하는 계기가 되었으며 앞으로 마주하게 될 사회생활을 잘할 수 있는 역량을 키우는데 도움이 되었다고 생각합니다. 제가 학부 졸업 후에 저희 과 교수님으로 오셔서 수업을 듣지 않았음에도 불구하고 항상 친절하게 대해주시고 저희 연구에 많은 도움을 주신 안지훈 교수님께도 감사드립니다. 그리고 과사무실을 방문할 때마다 항상 친절하게 대해주시는 이봉춘 조교님께도 감사드립니다. 학부생 시절부터 여러 방면으로 도움을 받았습니다. 대학원 진학 후에도 궁금한 점을 시원하게 해결해주시고 배려해주시며 사소한 부분까지 챙겨주셔서 감사드립니다. 또한, 대학원 생활에 많은 도움을 주신 김경화 박사님과 전현수 박사님께도 감사드립니다.

전자소재공학과와 선, 후배, 동기들에게도 감사드립니다. 특히, 저희 연구실에서 저에게 많은 것을 알려주신 이준형, 유연수 선배에게 감사드립니다. 또한 옆에서 저를 많이 도와준 유일한 연구실 후배 이서영 학생에게도 감사드립니다. 그리고 같이 대학원 생활을 하면서 많은 도움을 준 전인준, 조성민 학생에게도 감사드립니다.

교수님들과 조교님, 선, 후배, 동기들의 도움으로 무사히 졸업할 수 있는 것 같습니다. 저에게 베풀어 주신 은혜 앞으로 평생 갚으며 살아가겠습니다. 감사합니다.

참고문헌

- [1] T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani and T. Miyata, 2000. Electroluminescent Devices with Ga₂O₃:Mn Thin-Film Emitting Layer Prepared by Sol-Gel Process. *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, L524.
- [2] M.H Chun, I.Y Park, J.W Lee and S.T kim, 2002. Preparation of Ga₂O₃:Eu³⁺ phosphors by homogeneous precipitation. *J. Korean Cryst. Growth and Cryst. Technol.* 12, 149.
- [3] 황치선, 한국전자통신연구소, 2014. 산화물 반도체 TFT의 신뢰성 연구 동향. 세라믹소재정보은행.
- [4] M. Higashiwaki et al., 2012. Gallium oxide(Ga₂O₃) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal β -Ga₂O₃ (010) substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 100, 013504.
- [5] Changhyun Jin, Sunghoon Park, Hyunsu Kim and Chongmu Lee, 2012. Ultrasensitive multiple networked Ga₂O₃-core/ZnO-shell nanorod gas sensors. *Sens. Actuators A.* 161, 223.
- [6] Liandi Li, Wei Wei and Malte Behrens, 2012. Synthesis and Characterization of α -, β -, and γ - Ga₂O₃ prepared from Aqueous Solutions by Controlled Precipitation. *Solid State Sciences.* 14, 971.
- [7] Eric W. Wong, Paul E. Sheehan and Charles M. Lieber, 1997. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science.* 277, 1971.
- [8] Zheng Wei Pan, Zu Rong Dai and Zhong Lin Wang, 2001. Nanobelts of Semiconducting Oxides. *Science* 291, 1947.
- [9] Lifeng Dong et al., 2003. ZnO nanowires formed on tungsten substrates and

- their electron field emission properties. *Appl. Phys. Lett.* 82, 1096.
- [10] Michael H. Huang et al., 2001. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*. 292, 1897.
- [11] Yi Cui, Qingqiao Wei, Hongkun Park and Charles M. Lieber, 2001. Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science*. 293, 1289.
- [12] Heon-Jin Choi, 2012. *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg.
- [13] Kurt W. Kolasinski, 2006. Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, solution-liquid-solid and solid-liquid-solid growth. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 10, 182.
- [14] H. Z. Zhang et al., 1999. Ga₂O₃ nanowires prepared by physical evaporation. *Solid State Commun.* 109, 677.
- [15] W. Q. Han, P. Kohler-Redlich, F. Ernst, and M. Rühle, 2000. Growth and microstructure of Ga₂O₃ nanorods. *Solid State Commun.* 115, 527.
- [16] Y. C. Choi et al., 2000. Catalytic Growth of β -Ga₂O₃ Nanowires by Arc Discharge. *Adv. Mater.* 12, 746.
- [17] J. Y. Li et al., 2001. Large-scale synthesis of single-crystalline β -Ga₂O₃ nanoribbons, nanosheets and nanowires. *Phys: Condens. Matter*. 13, L937.
- [18] L. Dai et al., 2002. Growth and optical characterization of Ga₂O₃ nanobelts and nanosheets. *J. Appl. Phys.* 92, 1062.
- [19] K. W. Chang and J. J. Wu, 2003. Catalytic growth and characterization of Ga₂O₃ nanowires. *Appl. Phys. A* 76, 629.
- [20] Z. Li, B. Zhao, P. Liu, and Y. Zhang, 2008. Synthesis of gallium oxide nanowires and their electrical properties. *Microelectron. Eng.* 85, 1613.

- [21] S. P. Arnold, S. M. Prokes, F. K. Perkins, and M. E. Zaghoul, 2009. Design and performance of a simple, room-temperature Ga_2O_3 nanowire gas sensor. *Appl. Phys. Lett.* 95, 103102.
- [22] P. Feng, J. Y. Zhang, Q. H. Li, and T. H. Wang, 2006. Individual β - Ga_2O_3 nanowires as solar-blind photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* 88, 153107.
- [23] L. Li et al., 2011. Deep-ultraviolet solar-blind photoconductivity of individual gallium oxide nanobelts. *Nanoscale* 3, 1120.
- [24] 강영호, 2015, *Ab-initio study on optical and electrical properties of oxide semiconductors*. 박사학위논문. 서울대학교.
- [25] 이상렬, 송용원, 장성필, 2008, 디스플레이 Vackplane TFT 응용을 위한 차세대 산화물 반도체 응용기술. 전자공학회지 35 884.
- [26] 김문기, 2015, “삼성디스플레이, 55인치 투명·미러 OLED 첫선”, 아이티투데이, <http://www.ittoday.co.kr/news/articleView.html?idxno=61890>
- [27] 성현희, 2016, “삼성디스플레이, A3 2단계 투자 연기...왜?”, 전자신문, <http://news.naver.com/main/read.nhn?mode=LSD&mid=sec&sid1=105&oid=030&aid=0002346052>.
- [28] R. Roy, V.G. Hill and E.F. Osborn, 1952. Polymorphism of Ga_2O_3 and the System Ga_2O_3 - H_2O *J. Am. Chem. Soc.* 74, 719.
- [29] M.R. Lorenz, J.F. Woods and R.J. Gambino, 1967. Some electrical properties of the semiconductor β - Ga_2O_3 . *J. Phys. Chem. Solids.* 28, 403.
- [30] L. Binet and D. Gourier, 1998. ORIGIN OF THE BLUE LUMINESCENCE OF β - Ga_2O_3 , *J. Phys. Chem. Solids.* 59, 1241.
- [31] D.D. Edwards, T.O. Mason, F. Goutenoir and K.R. Peoppel, 1997. A new transparent conducting oxide in the Ga_2O_3 - In_2O_3 - SnO_2 system. *Appl. Phys. Lett.* 70, 1706.

- [32] M. Ogita, N. Saika, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, 1999. Ga₂O₃ thin films for high-temperature gas sensors. *Appl. Surf. Sci.* 142, 188.
- [33] M. Fleischer et al., 2000. Selective gas detection with high-temperature operated metal oxides using catalytic filters. *Sens. Actuators B-Chem.* 69, 205.
- [34] M. Meyyappan and Mahendra K. Sunkara, 2009. *Inorganic Nanowires: Applications, Properties, and Characterization*. CRC press: Florida.
- [35] M. H. Huang et al., 2001. Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport. *Adv. Mat.* 13, 113.
- [36] Mukul Kumar, 2011. Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications. Siva Yellampalli (InTech, Croatia Rijeka, 2011) p. 156.
- [37] C.J. Cooke and W. Hume-Rothery, 1966. The equilibrium diagram of the system gold-gallium. *J. Less-Common Met.* 10, 42.
- [38] R. Stokhuyzen, J. K. Brandon, P. C. Chieh and W. B. Pearson, 1974. "Copper-gallium, γ Cu₉Ga₄", *Acta Cryst.* B30, 2910.
- [39] D. Swenson and Y. L. Chang, 1995. Phase Equilibria in the Ga-In-Ni System at 600°C. *J. Phase Equilib.* 16 508.
- [40] J. L. Murray, 1985. The Ga-Ti (Gallium-Titanium) System. *bull. alloy phase diagrams* 6 327.
- [41] S. K. Halder and S. P. Sen Gupta, 1974. An X-ray determination of the thermal expansion of α -phase Ag-Ga alloys at high temperatures. *Acta Cryst.* A30 844.
- [42] B. Predel, 1964. Zustandsdiagramm und eigenschaften von Gallium - Zinn - Legierungen. *J. Less-Common Met.* 7 347.
- [43] G.S. Park et al., 2000. Structural investigation of gallium oxide(β -Ga₂O₃) nanowires grown by arc-discharge. *J. Cryst. Growth.* 220, 494.

- [44] J.Y. Li et al., 2000. Synthesis of β -Ga₂O₃ nanorods. *J. Alloys Comp.* 306, 300.
- [45] Y.C. Choi et al., 2000. Catalytic Growth of β -Ga₂O₃ Nanowires by Arc Discharge. *Adv. Mater.* 12, 746.
- [46] Y.H. Gao et al., 2002. Synthesis, Raman scattering and defects of β -Ga₂O₃ nanorods. *Appl. Phys. Lett.* 81, 2267.
- [47] D. Dohy, G. Lucazeau and A. Revcolevschi, 1982. Raman spectra and valence force field of single-crystalline β -Ga₂O₃. *J. Solid State Chem.* 45, 180.
- [48] R. Rao et al., 2005. Blueshifted Raman scattering and its correlation with the [110] growth direction in gallium oxide nanowires. *J. Appl. Phys.* 98, 094312.
- [49] G. Guzman-Navarro, M. Herrera-Zaldivar, J. Valenzuela-Benavides and D. Maestre, 2011. CL study of blue and UV emissions in β -Ga₂O₃ nanowires grown by thermal evaporation of GaN. *J. Appl. Phys.* 110, 034315.
- [50] K. Shimamura, E.G. Villora, T. Ujiie and K. Aoki, 2008. Excitation and photoluminescence of pure and Si-doped β -Ga₂O₃ single crystal, *Appl. Phys. Lett.* 92, 201914.
- [51] T. Harwig, F. Kellendonk and S. Slappendel, 1978. The ultraviolet luminescence of β -galliumsesquioxide. *J. Phys. Chem. Solids*, 39, 675.
- [52] Y.P. Song et al., 2004. Luminescence emission originating from nitrogen doping of β -Ga₂O₃ nanowires. *Phys. Rev. B.* 69, 075304.
- [53] E. Nogales, B. Mendez and J. Piqueras, 2005. Cathodoluminescence from β -Ga₂O₃ nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 86, 113112.
- [54] E. Nogales, B. Sanchez, B. Mendez and J. Piqueras, 2009. Cathodoluminescence study of isoelectronic doping of gallium oxide nanowires. *Superlattice Microstruct.* 45, 156.
- [55] Wei Mi et al., 2013. Ultraviolet-green photoluminescence of β -Ga₂O₃ films

deposited on $\text{MgAl}_6\text{O}_{10}$ (100) substrate, *Opt. Mater.* 35, 2624.

[56] E. Nogales, B. Mendez and Javier Piqueras, 2011. Assessment of waveguiding properties of gallium oxide nanostructures by angle resolved cathodoluminescence in a scanning electron microscope, *Ultramicroscopy* 111, 1037.

