

Synthesis of nano-sized Ga₂O₃ powders by polymerized complex method

Jong-Yeol Jung^{***}, Sang-Hun Kim^{***}, Eun-Tae Kang^{**}, Kyu-Sung Han^{*}, Jin-Ho Kim^{*}, Kwang-Teak Hwang^{*} and Woo-Seok Cho^{*†}

^{*}Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

^{**}School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received October 2, 2013)

(Revised October 24, 2013)

(Accepted November 15, 2013)

Abstract In this study, we report the synthesis and characteristics of gallium oxide (Ga₂O₃) nanoparticles prepared by the polymerized complex method. Ga₂O₃ nanoparticles were synthesized using Ga(NO₃)₃, ethylene glycol, and citric acid as the starting materials at a low temperature of 500~800°C. The temperature of the weight reduction by the loss of organic precursor was revealed using TG-DTA analysis. The crystal structural change of Ga₂O₃ nanoparticles by the annealing process was investigated by XRD analysis. The morphologies and the size distributions of Ga₂O₃ nanoparticles were analyzed using SEM.

Key words Polymerized complex method, Gallium oxide, Nanopowder, InGaZnO

착체중합법을 이용한 Ga₂O₃ 나노 분말의 합성

정종열^{***}, 김상훈^{***}, 강은태^{**}, 김진호^{*}, 한규성^{*}, 황광택^{*}, 조우석^{*†}

^{*}한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 467-843

^{**}국립경상대학교 공과대학 재료공학부 재료공학과, 진주, 660-701

(2013년 10월 2일 접수)

(2013년 10월 24일 심사완료)

(2013년 11월 15일 게재확정)

요약 본 연구에서는 InGaZnO 산화물 반도체를 제조하기 위한 출발물질 중 하나인 Ga₂O₃ 분말을 착체중합법을 이용하여 합성하였다. 함께 사용되는 다른 출발 물질인 In₂O₃와 ZnO 분말 입자가 수십 nm 크기로 제조되는 반면 Ga₂O₃ 분말 입자는 아직까지 수 μm 크기의 입자가 사용되기 때문에 입도의 균일성을 확보하기 위해 착체중합법의 공정을 최적화하여 Ga₂O₃ 나노 분말을 합성하고 그 물성을 분석하였다. Ga₂O₃ 나노 분말 합성의 출발물질로 ethylene glycol, citric acid, Ga(NO₃)₃를 사용하였으며 500~800°C에서 Ga₂O₃ 나노 입자를 합성하였다. TG-DTA 분석을 통해 전구체에서 유기물이 소실되는 온도를 확인하였고, XRD 분석을 통해 Ga(NO₃)₃ 농도 및 열처리 온도에 따른 Ga₂O₃ 나노 입자의 결정성을 확인하였다. SEM 분석을 이용하여 Ga₂O₃ 나노 입자의 미세 구조 및 입도 분포를 확인하였다.

1. 서론

소비전력이 적고 얇은 디스플레이 장치 중 하나인 액정 디스플레이(LCD)는 구조는 크게 3가지로 나눌 수 있는데, 광원장치인 BLU(Back light unit)와 액정에 신호를 전달하는 스위칭 소자인 TFT(Thin film transistor), 그리고 색을 구현하는 컬러필터로 구성되어 있다. 이 중

TFT에 사용되는 반도체의 종류는 2~3가지로 분류되고 있는데 amorphous-Si(a-Si), polycrystalline-Si(p-Si), CdSe 등이 있다. 기존에는 주로 a-Si이 사용되고 있었으나 a-Si는 구동속도가 약 0.5 cm/vsec로 느린 단점이 있으며, 반도체 막 형성 시 a-Si에 레이저 빛을 조사함으로써 결정상을 변화시켜 완전히 정렬된 원자구조를 갖고 있는 p-Si는 전하이동도가 a-Si에 비해 약 100배 정도 빠른 약 50~100 cm/v·sec의 구동속도를 가지나 대면적화 및 고세정화가 어렵고 공정비용이 높아 새로운 반도체 재료의 도입이 요구되어 왔다[1].

한편 Hosono 등에 의해 산화물 반도체의 TFT로의 적

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-645-1405

Fax: +82-31-645-1486

E-mail: wscho@kicet.re.kr

용 가능성이 발표된 이래 이에 관한 활발한 연구가 진행되어 왔으며 [2] InGaZnO 산화물 반도체의 경우 전하이동도가 약 7 cm²/v·sec로 p-Si보다는 낮지만 a-Si보다는 약 15배 빨라 디스플레이의 반도체 소자의 적용 가능성이 높고, 또한 타겟으로 제조하면 기존의 투명전극에서 확립된 스퍼터 공정 방법에 의해 대면적화가 가능하며 공정 비용도 저렴해지는 장점이 있다 [1, 3].

현재 InGaZnO 산화물 반도체 타겟을 제조하기 위한 출발물질로는 In₂O₃, ZnO, Ga₂O₃가 사용되고 있는데 In₂O₃와 ZnO의 경우 수십 nm 크기의 분말을 사용하는 반면 Ga₂O₃의 경우 아직까지 수십 nm 크기의 분말을 제조하는 공정이 확립되지 않아 4~5 μm 크기의 분말을 사용하고 있는 실정이다. 이러한 출발물질의 입자크기 차이 때문에 InGaZnO 산화물 반도체 타겟을 제조 시 조성의 불균일성이 나타나게 되어 Ga₂O₃의 입자크기를 In₂O₃, ZnO와 같은 수십 nm 크기로 제어하여 입자 크기의 균일성을 확보하는 연구는 필수적이라 할 수 있다. 기존에 산화물을 합성하기 위한 방법들에는 고상법이나 침전법 등이 있으나 고상법의 경우 1000°C 이상의 고온의 열처리로 인해 입자 크기가 매우 커지며 [4, 5], 침전법의 경우 분말의 입도 제어가 용이하지 못하고 침전 후 폐액이 발생하는 등의 문제점이 알려져 있다 [6].

본 연구에서는 착체중합법을 이용하여 Ga₂O₃ 나노 분말을 제조하였다. 착체중합법(Polymerized complex method)은 최종 산화물의 양이온을 함유하는 고분자 전구체를 통해 분말을 제조하는 방법으로 공정이 간단하여 소요 시간이 적고 저온에서도 합성이 가능하여 균일도가 우수한 미세입자를 얻을 수 있다는 점과 용매에서 고분자화까지의 구간이 점성이 매우 높은 3차원의 망목 구조를 가지고 있으며 고분자 수지 내에서 금속 이온이 바로 산화되는 과정의 합성으로 인해 분말의 입도나 형상 제어가 용이한 장점을 가지고 있다 [7-11]. Gallium nitrate (Ga(NO₃)₃)의 농도와 열처리 온도에 따른 Ga₂O₃ 분말의 결정성 및 미세 구조에 관한 변화를 관찰하고 Ga₂O₃ 나노 분말을 제조하는 최적의 실험 조건을 도출하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 착체중합법의 Ga 원료로 질산에 Ga 금속을 1 mol 용액으로 용해시킨 Ga(NO₃)₃를 사용하였으며, chelating agent로 citric acid(CA, C₆H₈O₇, Daejung, 99.5%)를 사용하였고, 용매로 ethylene glycol(EG, C₂H₆O₂, Samchun chemicals, 99.5%)을 사용하였다. 용매인 ethylene glycol에 citric acid를 각각 5:1의 mol 비율로 섞어서 heating mantle를 이용하여 120°C에서 10분간

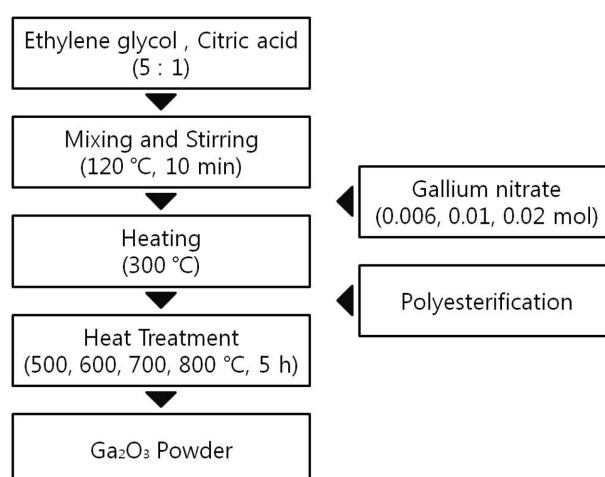


Fig. 1. Experimental procedure of Ga₂O₃ nanopowders synthesis by the polymerized complex method.

교반시켜 주었다. Citric acid의 용해가 끝난 후 1 mol 용액의 Ga(NO₃)₃를 첨가하여 용해시켰고, 이 때 Ga(NO₃)₃의 양은 각각 0.006, 0.01, 0.02 mol만큼 첨가하였다. 그 후 heating mantle의 온도를 300°C로 유지하여 전구체를 제조하였다. 얻어진 전구체를 Thermogravimetry-differential scanning calorimetry(TG-DSC, Shimadzu, DTG-60H)를 이용하여 Ga₂O₃의 결정화 온도 및 전구체의 유기물 분해온도를 분석하였으며, 전구체를 500, 600, 700, 800°C의 온도로 열처리하여 Ga₂O₃ 분말을 제조하였다 [12]. Fig. 1에 본 실험의 착체중합법 공정도를 나타내었다.

합성된 Ga₂O₃의 결정구조를 확인하기 위해 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku, D/2500VL/PC)를 이용하여 분석을 수행하였으며, 입자의 크기와 형상을 확인하기 위해 Field emission scanning electron microscope(FE-SEM, Jeol, JSM-6390)분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ga₂O₃ 나노 입자의 결정화 온도 분석

착체중합법을 이용하여 Ga₂O₃ 나노 입자를 합성하는 과정에서 얻어진 전구체를 TG-DSC를 통하여 Ga₂O₃의 결정화 온도 및 유기물의 분해온도를 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. TG-DSC 분석은 공기 분위기에서 5°C/min의 승온 속도로 상온에서 800°C까지 측정되었다. TGA 결과에서 보이듯이 약 400°C에서부터 500°C까지 약 81%의 중량감소가 관찰되었으며 그 이후로는 중량감소가 거의 관찰되지 않았다. 그리고 DSC 결과로부터 약 400°C에서부터 492°C까지 발열반응이 관찰되는 것으

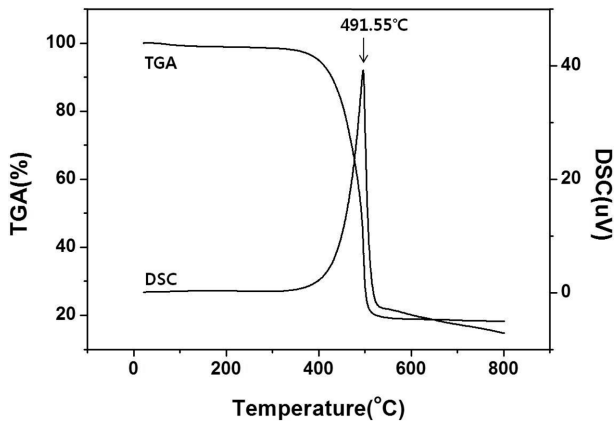


Fig. 2. TG-DTA results of the precursor in static air with the heating rate of 5°C/min.

로 미루어 보아 전구체의 발열반응에 의해 유기물이 연소되는 온도구간은 400°C에서 500°C 사이라는 것을 알 수 있었다[13]. 또한 결정화에 따른 흡발열 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 전구체에서 유기물이 연소되는 동시에 결정화가 진행되는 것으로 사료된다.

3.2. Ga₂O₃ 나노 입자의 결정구조 분석

착체중합법을 이용하여 얻은 전구체를 열처리하여 Ga₂O₃ 분말을 제조하였으며 첨가된 Ga(NO₃)₃ 용액의 농도 및 열처리 온도에 따른 결정구조를 XRD를 이용하여 분석하였다. Fig. 3, 4, 5는 각각 0.006, 0.01, 0.02 mol의 Ga(NO₃)₃를 첨가하여 얻은 전구체를 500°C에서 800°C로 열처리하여 합성된 Ga₂O₃ 분말의 XRD 분석 결과이다. 전체적으로 500, 600°C에서 열처리하여 얻은 시료는 Ga(NO₃)₃ 농도에 관계없이 모두 피크가 매우 broad한 경향을 보이며 이는 열처리 온도가 전구체에서 Ga₂O₃

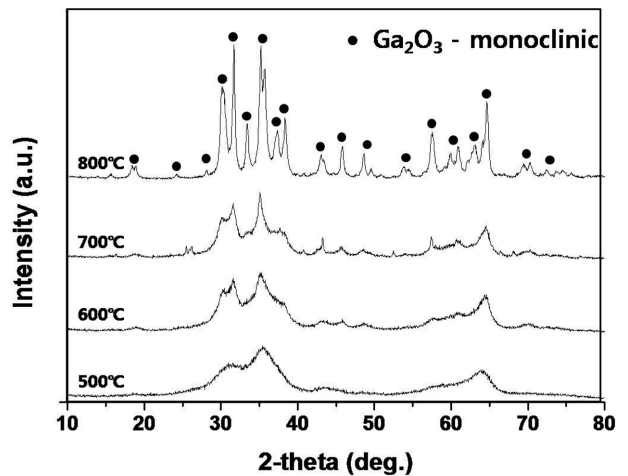


Fig. 4. XRD patterns of Ga₂O₃ nanopowder using 0.01 mol of Ga(NO₃)₃ after the heat treatment at 500, 600, 700, 800°C.

입자의 결정화를 완전히 진행시킬 만큼 충분히 높지 않았기 때문인 것으로 보여진다. 그 후 열처리 온도가 700°C로 증가하면서 monoclinic상의 Ga₂O₃에 해당하는 피크가 나타나기 시작하며 800°C에서 열처리한 시료의 경우 monoclinic상의 Ga₂O₃에 해당하는 피크가 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있어 전구체의 열처리 온도가 높아 질수록 Ga₂O₃ 분말의 결정성이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 첨가한 Ga(NO₃)₃의 농도가 0.006, 0.01 mol의 경우에는 Fig. 3과 4와 같이 열처리 온도가 800°C까지 증가해야 Ga₂O₃의 결정상을 확인 할 수 있었으나 Ga(NO₃)₃가 0.02 mol 첨가된 경우에는 700°C부터 Ga₂O₃의 결정화가 대부분 이루어 지는 것을 Fig. 5에서 확인 하였다. 그리고 800°C에서 열처리된 Ga₂O₃ 분말을 비교할 경우 Ga(NO₃)₃의 농도에 따라 피크의 intensity가 증가하는 경향을 확인 하였으며 특히 Ga(NO₃)₃의 농도가

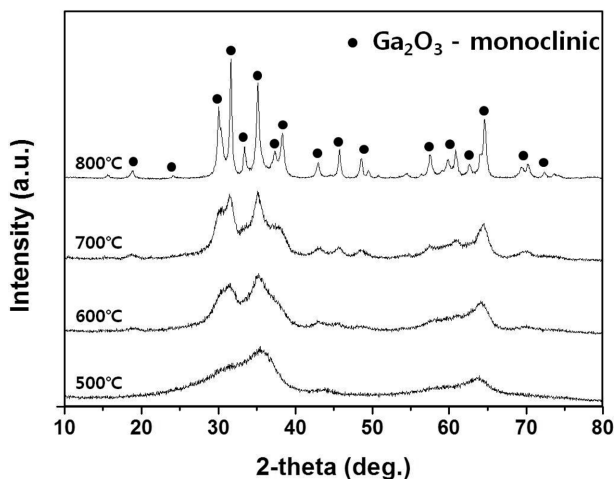


Fig. 3. XRD patterns of Ga₂O₃ nanopowder using 0.006 mol of Ga(NO₃)₃ after the heat treatment at 500, 600, 700, 800°C.

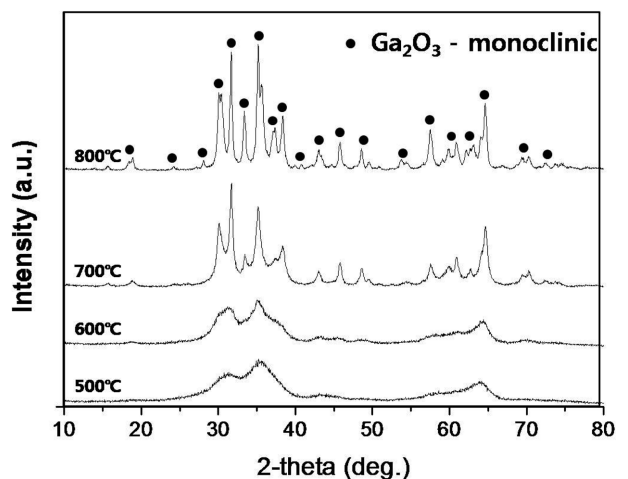


Fig. 5. XRD patterns of Ga₂O₃ nanopowder using 0.02 mol of Ga(NO₃)₃ after the heat treatment at 500, 600, 700, 800°C.

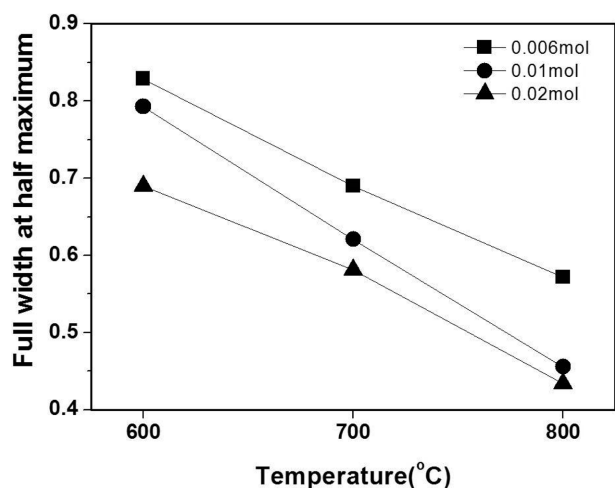


Fig. 6. Values of full width at half maximum of XRD peak (35.179°) from Ga₂O₃ nanopowders.

0.006 mol인 경우에는 다른 실험 조건보다 intensity가 크게 낮았으며, 35~36° 사이의 피크가 완전히 분리되지 않은 것으로 보아 열처리 온도와 함께 Ga(NO₃)₃의 농도 역시 Ga₂O₃의 결정화 정도에 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Fig. 6에 Ga₂O₃의 (111)면에 해당하는 35.179°의 피크의 반가폭(FWHM, full width at half maximum)값을 나타내었다. 500°C에서 열처리한 시료의 경우 결정화가 아직 진행되지 않은 것으로 판단하여 600, 700, 800°C에서 열처리한 Ga₂O₃ 분말에서 측정된 반가폭을 비교하였다. 열처리 온도가 600°C에서 800°C로 증가함에 따라 0.006 mol의 Ga(NO₃)₃가 첨가된 Ga₂O₃의 경우 반가폭 값이 0.829에서 0.572로 감소하였으며, 0.01 mol 첨가된 Ga₂O₃의 경우 0.793에서 0.456으로 감소하였고 0.02 mol 첨가된 Ga₂O₃의 경우 0.69에서 0.434로 감소하여

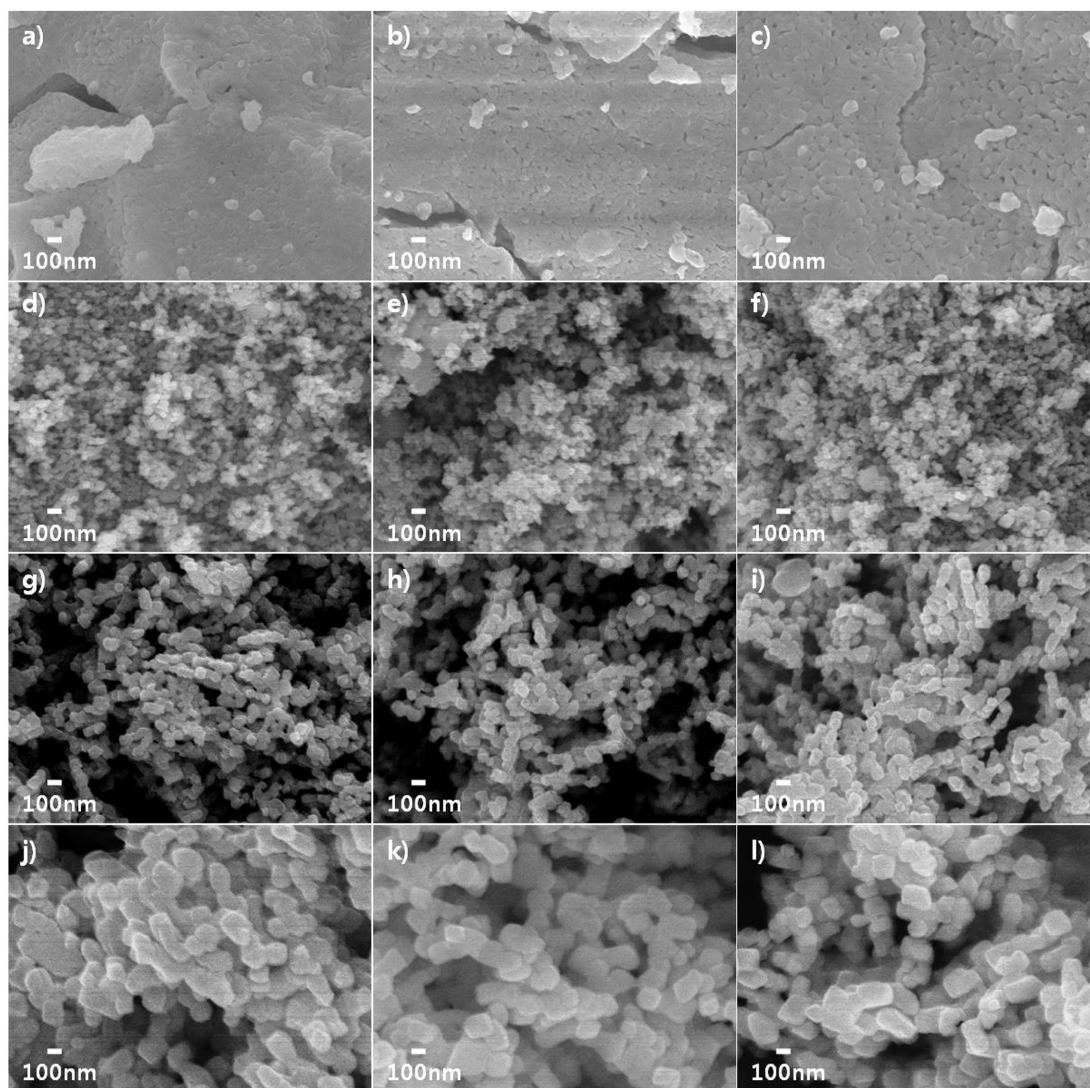


Fig. 7. SEM images of Ga₂O₃ nanopowders prepared at 500°C using (a) 0.006 mol (b) 0.01 mol, (c) 0.02 mol of Ga(NO₃)₃, at 600°C using (d) 0.006 mol, (e) 0.01 mol, (f) 0.02 mol of Ga(NO₃)₃, at 700°C using (g) 0.006 mol, (h) 0.01 mol, (i) 0.02 mol of Ga(NO₃)₃, at 800°C using (j) 0.006 mol, (k) 0.01 mol, (l) 0.02 mol of Ga(NO₃)₃.

열처리 온도가 증가함에 따라 결정성이 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 또한 첨가된 Ga(NO₃)₃의 양이 증가함에 따라 600°C에서는 0.829에서 0.69로 감소하였으며, 700°C에서는 0.69에서 0.581로 감소하였고 800°C에서는 0.572에서 0.434로 감소하여 첨가한 Ga(NO₃)₃의 양이 증가함에 따라 결정성이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

일반적으로 침전법으로 제조된 Ga₂O₃의 경우 상온에서 800°C까지의 영역에서 rhombohedral과 monoclinic의 2가지 결정상이 존재하며 이 결정상들의 상전이는 700~750°C의 사이에서 일어나는 것으로 알려져 있다[14, 15]. 하지만 본 연구에서는 700°C 이하의 온도 영역에서 열처리된 Ga₂O₃도 monoclinic상을 보이는데, 이는 착체 중합법으로 제조한 Ga₂O₃ 분말의 경우 작은 입도로 인한 큰 비표면적때문에 침전법으로 제조한 Ga₂O₃ 분말보다 낮은 온도 영역에서 상전이가 일어난 것으로 판단된다.

3.3. Ga₂O₃ 나노 입자의 미세구조 분석

Ga(NO₃)₃ 용액의 첨가량 및 열처리 온도에 따른 Ga₂O₃ 나노 입자의 morphology 변화를 SEM을 이용하여 분석하였다. Fig. 7은 첨가한 Ga(NO₃)₃의 농도가 0.006, 0.01, 0.02 mol일때 열처리 온도를 각각 500, 600, 700, 800°C로 변화시켜 제조한 Ga₂O₃ 입자의 SEM 사진이다. 모든

결과에서 전체적으로 Ga₂O₃ 입자가 다소 응집되어 있는 것으로 관찰되었는데, 이는 나노 입자가 가지는 높은 표면에너지 때문에 입자 간에 응집력이 발생한 것으로 판단된다[16]. 500°C에서 열처리한 시료인 Fig. 7(a)~(c)의 경우 Ga(NO₃)₃의 농도에 상관없이 Ga₂O₃ 입자가 아닌 전구체의 형상이 관찰되었으며, 이는 낮은 열처리 온도로 인해 Ga₂O₃ 입자의 형성이나 결정화가 완전히 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 하지만 600, 700, 800°C에서 열처리한 시료인 Fig. 7(d)~(f)은 모두 수십 nm 크기의 Ga₂O₃ 입자가 형성된 것을 확인하였으며, 전체적으로 열처리 온도와 첨가한 Ga(NO₃)₃의 농도가 증가할수록 Ga₂O₃ 입자의 크기도 커지는 것을 확인하였다. Ga₂O₃ 입자 크기의 경향성을 자세히 분석하기 위해서 600°C 이상에서 열처리를 거친 Ga₂O₃ 입자의 SEM 사진을 이용하여 임의의 입자 30개의 크기를 측정하여 입도 분포 및 평균 입자 크기를 Fig. 8에 나타내었다. 600°C에서 열처리한 Ga₂O₃의 입자 크기는 0.006 mol의 Ga(NO₃)₃가 첨가된 시료의 경우 약 40~80 nm의 분포를 보였고, 0.01, 0.02 mol의 Ga(NO₃)₃가 첨가된 시료의 경우 대부분 약 60~100 nm의 입도 분포를 나타내었으며 Ga(NO₃)₃ 농도 증가에 따라 평균 입자 크기는 각각 43.7, 63.2, 71.7 nm로 증가하였다. 700°C에서 열처리한 Ga₂O₃의 경우 0.006 mol의 Ga(NO₃)₃가 첨가된 시료의 경우 약 40~120 nm의 입도 분포를 보였고 0.01, 0.02

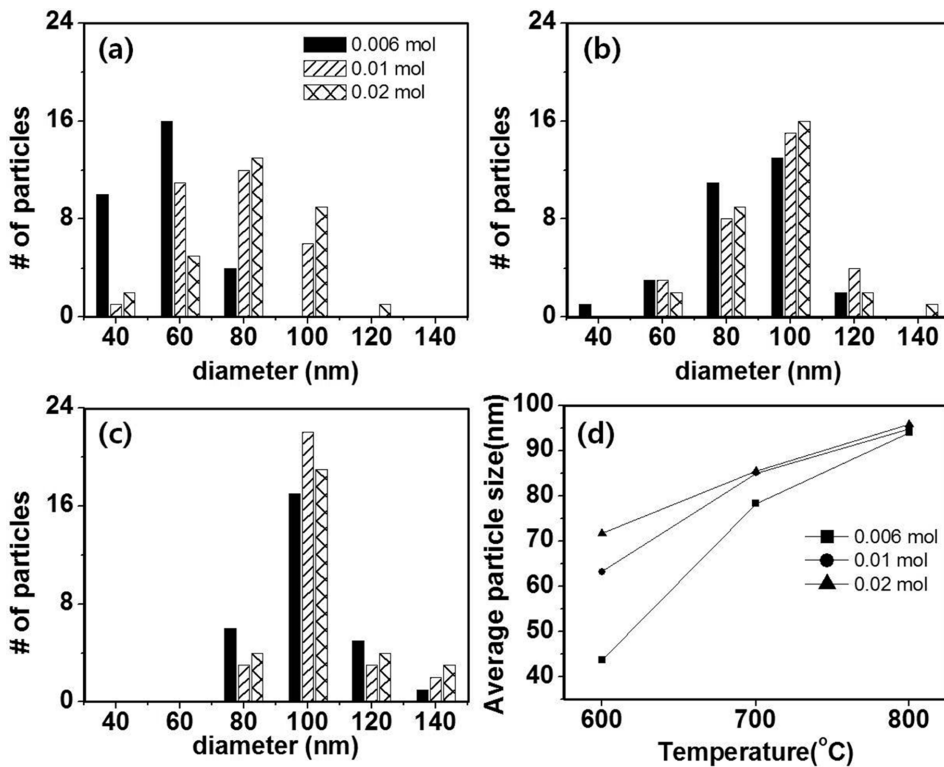


Fig. 8. Particle size distributions of Ga₂O₃ nanoparticles after the heat treatment at (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C and (d) the average particle size of Ga₂O₃ nanoparticles.

mol의 Ga(NO₃)₃가 첨가된 시료의 경우 대부분 약 60~120 nm의 입도 분포를 나타내었으며 평균 입자 크기는 각각 78.3, 85.0, 85.5 nm로 다소 증가하는 경향을 보였다. 800°C에서 열처리한 Ga₂O₃는 Ga(NO₃)₃의 농도에 관계없이 모두 약 80~140 nm의 입도 분포를 보였고 평균 입도는 각각 93.9, 94.9, 95.8 nm로 큰 차이가 발견되지 않았다. 이와 같이 열처리 온도가 높아질수록 평균 입도가 증가하고 입도 분포가 다소 넓어지는 경향을 관찰할 수 있었으며 600°C에서 열처리한 시료는 첨가한 Ga(NO₃)₃ 용액 농도에 따라 Ga₂O₃ 입자의 크기가 크게 증가하는 경향을 보이거나 열처리 온도가 높아질수록 첨가한 Ga(NO₃)₃ 용액 농도에 따른 Ga₂O₃ 입자 크기에 대한 영향이 점차 작아져서 800°C에서 열처리한 시료는 첨가한 Ga(NO₃)₃ 용액 농도에 관계없이 Ga₂O₃ 입자의 평균 크기가 비슷한 것을 알 수 있었다. 착체중합법에서 입자의 형성 매커니즘은 Avrami의 핵생성과 성장 매커니즘을 따른다고 가정할 때 입자는 지속적으로 비정질 매트릭스에서 3차원 핵생성이 일어나고 인접한 입자들과의 충돌에 의해 종료되는 것으로 사려된다. 또한 기존의 고상법에서와 마찬가지로 열처리 온도를 증가시켰을 경우에는 입자를 성장과 함께 입자간의 necking을 발생시켜 전체적인 표면에너지를 감소시키는 방향으로 진행된다고 볼 수 있다[17].

4. 결 론

본 연구에서는 착체중합법을 이용하여 Ga 금속으로부터 Ga₂O₃ 나노 입자를 제조하였다. TG-DSC 분석을 통해 전구체의 유기물이 연소되는 온도구간과 Ga₂O₃ 입자가 결정화되는 온도 구간은 400°C에서 500°C 사이임을 확인하였다. 열처리를 통해 Ga₂O₃ 나노 입자를 제조한 후 XRD 분석을 통해 Ga₂O₃ 나노 입자의 결정구조 변화를 관찰하였는데 monoclinic의 Ga₂O₃가 생성된 것으로 관찰되었고 열처리 온도 및 Ga(NO₃)₃의 농도가 증가함에 따라 결정성이 향상되는 결과를 보였다. 제조한 Ga₂O₃ 나노 입자는 FE-SEM 분석결과 600°C 이상의 온도에서 나노 입자가 형성되기 시작하였으며, Ga₂O₃ 나노 입자의 크기는 첨가한 Ga(NO₃)₃의 농도와 열처리 온도가 낮을수록 감소하였으며, 그 평균 입자 크기는 43.7 nm에서 95.8 nm로 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과

제입니다(20125020100010).

참 고 문 헌

- [1] H.J. Kim and B. S. Bea, "LCD TFT technology and recent trend", Phys. High Technol. 17 (2008) 10.
- [2] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors", Nature 432 (2004) 488.
- [3] J.I. Jeong and J.H. Yang, "Optimization of coating conditions and room temperature deposition of ITO film using magnetron sputtering", RIST 22 (2008) 222.
- [4] H.K. Park, "The research and development trend of cathode materials in lithium ion battery", J. Korean Electrochem. Soc. 11 (2008) 197.
- [5] K.M. Ok, K.L. Kim, T.W. Kim, D.H. Kim, H.D. Park, Y.M. Sung, H.C. Park and S. Y. Yoon, "Preparation and characterization of La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.1}Co_{0.1}O_{3-δ} electrolyte using glycine-nitrate process", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 23 (2013) 37.
- [6] K.S. Hong, "Preparation of nanosize α-alumina powder is monodisperse of various sizes using the forced hydrolysis", Ceramist 12 (2009) 30.
- [7] S.W. Yun, Y.J. Shim and S.G. Cho, "Sintering behavior and electrical characteristics of ZnO varistors prepared by Pechini process", J. Korean Ceram. Soc. 35 (1998) 498.
- [8] K.H. Choi, "Low temperature synthesis of the tin doped indium oxide nanopowders by citrate process and their sintering behavior", Ph. D. Thesis, Hanyang University (2003).
- [9] Y.J. Kwon, K.H. Kim, C.S. Lim and K.B. Shim, "Low temperature synthesis of ZnO nanopowders by the polymerized complex method", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 12 (2002) 229.
- [10] J.H. Ryu, C.S. Lim and K.H. Auh, "Low temperature synthesis of ZnWO₄ nanopowders using polymeric complex precursor", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 12 (2002) 133.
- [11] J.H. Sin, J.H. Kim, H.J. Hwang, U.S. Kim and W.S. Cho, "Synthesis and characterization of LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ powders using polymerization complex method", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 22 (2012) 194.
- [12] S.R. Lim, T. Duong, N. Phan and E.W. Shin, "Effect of heat treatment temperatures on photocatalytic degradation of methylene blue by mesoporous titania", Appl. Chem. Eng. 22 (2011) 61.
- [13] H.J. Ryu, J.K. Park and H.D. Park, "Synthesis of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor for low-voltage by polymerized complex method", J. Korean Ceram. Soc. 35 (1998) 801.
- [14] X. Liu, G. Qiu, Y. Zhao, N. Zhang and R. Yi, "Gallium oxide nanorods by the conversion of gallium oxide hydroxide nanorods", J. Alloys Compd. 439 (2007) 275.
- [15] L. Li, W. Wei and M. Behrens, "Synthesis and characterization of α-, β-, and γ-Ga₂O₃ prepared from aque-

ous solutions by controlled precipitation”, *Solid State Sci.* 14 (2012) 971.

[16] C.S. Lim, “Preparation of ZnO@TiO₂ nano coreshell structure by the polymerized complex and sol-gel method”,

Anal. Sci. Technol. 21 (2008) 237.

[17] W.S. Cho, “Structural evolution and characterization of BaTiO₃ nanoparticles synthesized from polymeric precursor”, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998) 659.