

Catalytic synthesis and properties of β -Ga₂O₃ nanowires by metal organic chemical vapor deposition

Seunghyun Lee, Seoyoung Lee, Yongho Jeong*, Hyojong Lee*, Hyungsoo Ahn and Min Yang†

Department of Materials Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

*Department of Material Science and Engineering, Dong-A University, Busan 49315, Korea

(Received October 31, 2016)

(Revised November 16, 2016)

(Accepted November 25, 2016)

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 nanowires showed different optical properties depend on catalytic metals. On the other hand, for the cases of Ti, Sn and Ag catalysts, 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 catalyst, such as, melting points and phase diagrams with gallium metal.

Key words Ga₂O₃, Nanowire, Catalyst, MOCVD

MOCVD를 이용한 금속 촉매 종류에 따른 β -Ga₂O₃ 나노 와이어의 제작과 특성

이승현, 이서영, 정용호*, 이효종*, 안형수, 양민†

한국해양대학교 전자소재공학과, 부산, 49112

*동아대학교 신소재공학과, 부산, 49315

(2016년 10월 31일 접수)

(2016년 11월 16일 심사완료)

(2016년 11월 25일 게재확정)

요약 Metal organic chemical vapor deposition(MOCVD) 방법을 이용하여 금속 촉매에 따른 β -Ga₂O₃ 나노 와이어의 제작과 특성에 대해 연구하였다. 본 연구의 성장 조건에서 β -Ga₂O₃ 나노 와이어의 성장이 가능한 금속 촉매는 Au, Cu 그리고 Ni이 있었으며 각 금속 촉매로 성장한 나노 와이어는 성장률과 형상에 많은 차이가 있었다. Ni 촉매 성장의 경우에는 Vapor-Solid(VS) 과정이 β -Ga₂O₃ 나노 와이어 성장의 주된 메커니즘이고 Au, Cu 촉매 성장의 경우에는 Vapor-Liquid-Solid (VLS) 과정이 주된 성장 메커니즘임을 확인할 수 있었다. 또한, 촉매의 종류에 따라서 β -Ga₂O₃ 나노 와이어의 광학적 특성도 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 동일한 성장 조건에서 Ti, Ag 그리고 Sn 금속은 나노 와이어 성장을 위한 촉매로 작용하지 못하였다. 본 연구에서는 금속 촉매에 따른 나노 와이어의 성장 가능 여부와 성장한 나노 와이어의 특성 변화가 금속 촉매의 녹는 점, 금속- Ga의 공용 점과 관련이 있음을 상태도와 연관 지어 밝혀내었다.

1. 서론

β -Ga₂O₃는 단사정계(monoclinic) 구조의 산화물 반도체로 약 4.9 eV의 넓은 에너지 밴드 갭을 가지며 또한 UV 영역에서의 발광 특성과 전도성으로 인해 광전자 소

자와 고온 동작 가스 센서를 위한 물질로써 주목을 받고 있다[1-3]. 특히 질화물 반도체와 비교하여 내구성이 강한 산화물 반도체 고유의 특성 때문에 Ga₂O₃에 관한 많은 연구가 진행되고 있다[4, 5].

Nanobelts와 nanorods, nanowires 같은 1차원 구조는 작은 크기와 높은 surface-to-volume 비 등에 기인하는 새로운 물리, 화학적 현상을 이해하고 응용하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있다[6-8]. 이러한 1차원 나노 구

†Corresponding author

E-mail: myang@kmou.ac.kr

조는 전자 소자와 광전자 소자, 센서 등의 응용분야에 많이 사용되고 있다[9, 10]. 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[11]. 나노 와이어의 성장 방법으로는 다양한 방법이 보고 되고 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[12], 각각의 성장 방법에 따라서 나노 와이어의 끝 부분에 존재하는 금속 tip의 유무 및 형태 등이 서로 다른 특징을 보인다.

한편, 기존 연구에서는 대부분 금속 Au를 촉매로 이용한 Ga_2O_3 나노 와이어 성장에 대해 보고 되었으나 Au 이외의 다른 금속 촉매들에 대한 연구는 많이 보고 되지 않았다. Ga_2O_3 나노 와이어 성장에서 메커니즘이 중요하기 때문에 물리적, 화학적 특성이 다른 다양한 금속 촉매에 대한 연구는 필수적이다.

본 연구에서는 다양한 금속 촉매를 이용하여 Ga_2O_3 나노 와이어를 성장시켜 비교함으로써 금속 촉매가 Ga_2O_3 나노 와이어의 형태 및 특성에 미치는 영향에 대해 조사 하였다. 금속 촉매의 공유 점, 녹는 점 등의 차이에 의한 형태 변화 및 구조적, 광학적 특성 변화를 관찰하는 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

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 증착 하였다. 이 때, 증착 된 금속의 두께는 10 Å이었으며 금속의 종류로는 Au와 Ni, Ti, Cu, Ag, Sn이 사용되었다. 증착이 완료 된 사파이어 기판을 MOCVD 장비의 반응관 안에 장착한 후 Ga_2O_3 를 1000°C에서 5분간 성장하였다. Ga_2O_3 를 성장하는 동안 Ga 원자와 산소 원자의 원료로서 trimethyl-gallium(TMGa)와 질소 가스를 이용한 deionized water bubbling에 의한 H_2O 를 각각 사용하였으며, 각 원료 가스의 유량은 각각 5 sccm과 150 sccm이 되도록 공급하였다. Ga_2O_3 를 성장하는 동안 반응로의 압력은 대기압이며 캐리어 가스로는 질소 가스를 이용하였다. 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.

3. 결과 및 토론

Fig. 1(a)~(c)는 각각 Au, Cu, Ni 촉매를 이용하여 성장한 나노 와이어의 SEM 이미지이고 Fig. 1(d)~(f)는 Au, Cu, Ni 촉매와 Ga의 상태도이다[13-15]. 금속 촉매의 종류에 따라 각기 다른 형태를 보이는 것을 확인하였다. Fig. 1(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 Fig. 3(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 Fig. 1(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 Table 1에 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 공유 점보다 높은 성장 온도를 가져야 하는 것으로 알려져 있다[11]. 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 공유 점이 성장 온도보다 높은 것을 상태도로부터 확인할 수 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.

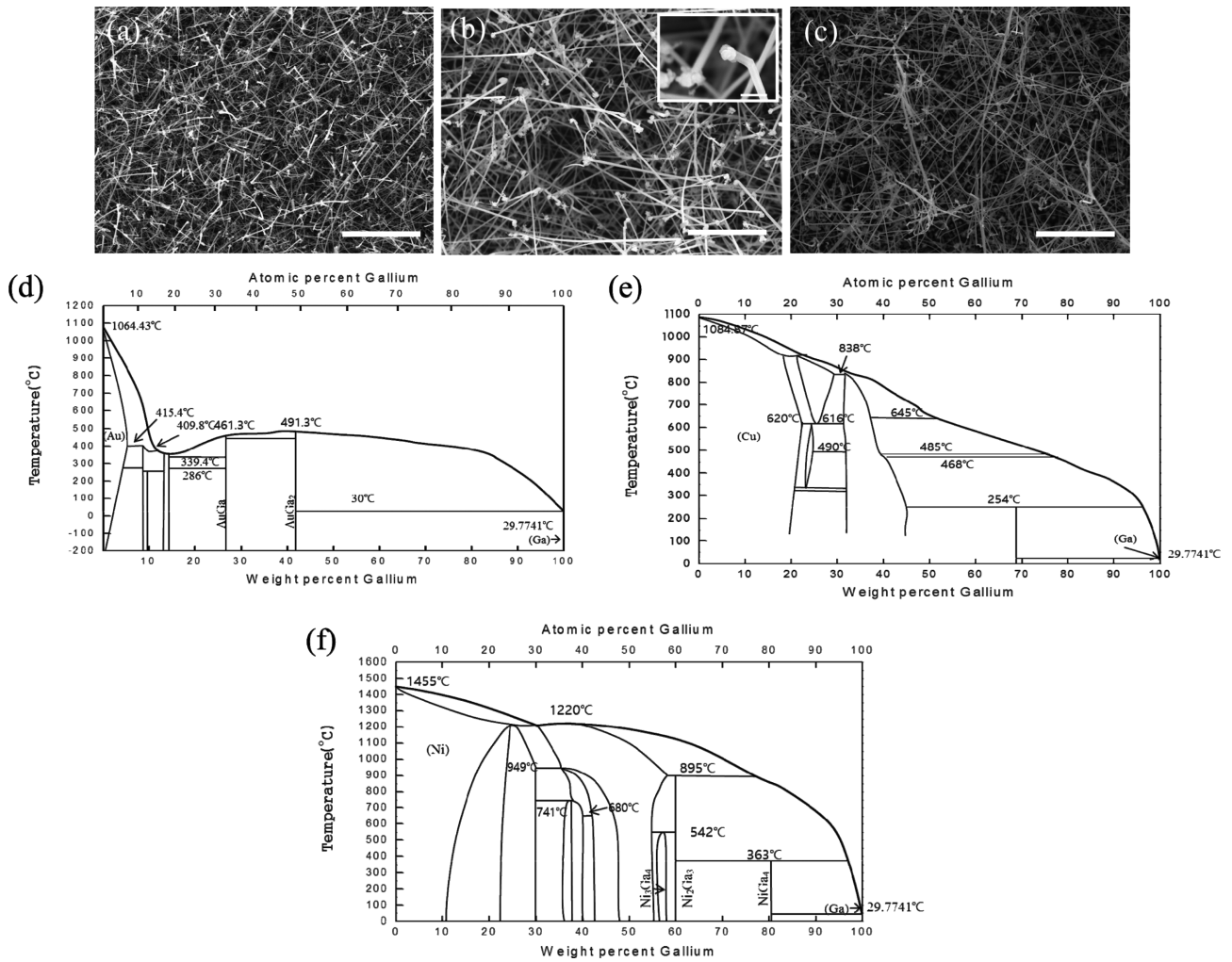


Fig. 1. SEM images of the catalytic grown Ga₂O₃ nanowires (a), (b) and (c) and phase diagrams with gallium (d), (e) and (f) of Au, Cu and Ni, respectively. The insert of (b) shows an enlarged SEM image of nanowires for the case of Cu (scale bar: (a)~(c): 5 μ m, insert image: 500 nm).

Table 1
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

이에 대한 이해를 돕기 위해 VLS와 VS 성장 메커니즘의 모식도를 Fig. 2에 나타내었다[16]. Fig. 2(a)에 나타난 VLS 성장은 tip을 나노 와이어 끝에서 확인 가능하지만 Fig. 2(b)에 나타난 VS 성장에서는 금속 촉매가 충분히 녹지 못하여 droplet을 형성하지 못하고 기판에 붙은 상태에서 성장을 시작하여 tip이 나타나지 않는다. 이러한 이유 때문에 Ni 촉매를 이용하여 성장한 나노 와이어는 tip을 확인할 수 없었던 것으로 판단된다. 또한 성장물의 차이도 상태도와 연관하여 이해할 수 있는데,

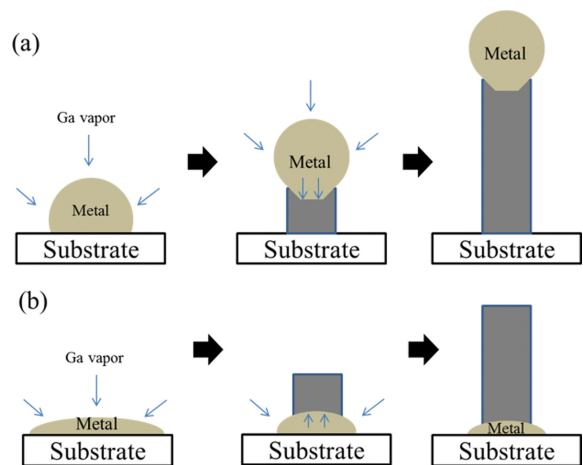


Fig. 2. Schematic view of the (a) vapor-liquid-solid and (b) vapor-solid growth mechanisms of nanowires.

본 연구의 성장 온도(1000°C)에서 각각의 촉매 금속에 대한 Ga 원자의 용해도 차이를 보인다. 이러한 각 금속

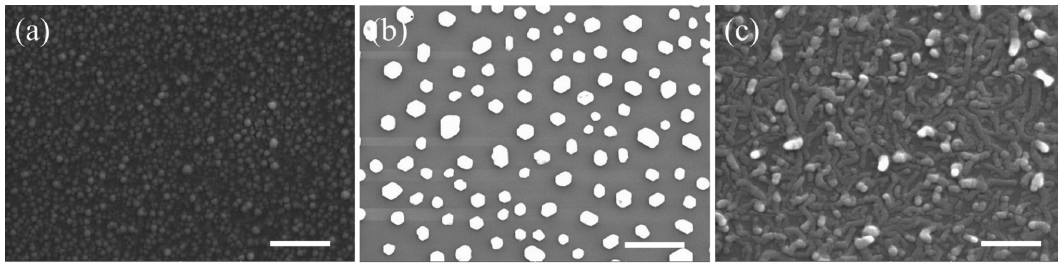


Fig. 3. SEM images of the nanoparticles of (a) Au, (b) Cu and (c) Ni formed by thermal treatments at 1000°C before the growth of Ga_2O_3 nanowires (scale bar: 500 nm).

촉매에 대한 Ga 소스의 용해 양의 차이가 나노 와이어의 성장률에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. Fig. 1(d)~(f)의 상태에서 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 Fig. 3에 나타내었다. Cu의 경우(Fig. 3(b))가 Au의 경우(Fig. 3(a))에 비해 금속 droplet의 직경이 큰 것으로 확인되었으며, 이 결과는 Table 1에 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(Fig. 3(c))는 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 공유 점과 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 논의 하기로 하고 Ni에 대한 자세한 결과는 다른 기회에 발표할 계획이다.

Fig. 4(a)~(c)는 각각 Ti, Ag 그리고 Sn을 Ga_2O_3 나노 와이어 성장을 위한 촉매로 사용한 시료의 SEM 이미지이고 Fig. 4(d)~(f)는 각각 Ti, Ag, Sn과 Ga 사이의 상태도이다[17-19]. Fig. 1의 나노 와이어와 동일한 조건에서 성장하였지만 Ti과 Ag, Sn의 경우에는 나노 와이어로 성장되지 못하고 각기 다른 구조물 형태로 성장되었다. Fig. 4(d)~(f)의 Ga과 금속의 상태에서 확인 가능 하듯이 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 녹는점 보다 높은 온도에서 나노 와이어 성장이 실시되었기 때문에 결정화 되지 않고 액체 상태로만 존재하여 촉매로 작용하지 못한 것으로 판단된다. 따라서 Ga_2O_3 나노 와이어 촉매 성장에서는 다른 여러 가지 물리화학적 특성과 더불어서 촉매 금속 자체의 녹는점과 나노 와이어 형성을 위한 성장 온도가 촉매 작용에 의한 Ga_2O_3 나노 와이어 성장에 매우 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다.

Fig. 5에는 금속 촉매를 통해 성장한 나노 와이어의 결정성을 확인을 위해 XRD spectrum을 나타내었다. XRD 분석을 통해 Au와 Ni, Cu 촉매를 이용하여 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 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. 6는 서로 다른 금속 촉매를 사용한 나노 와이어

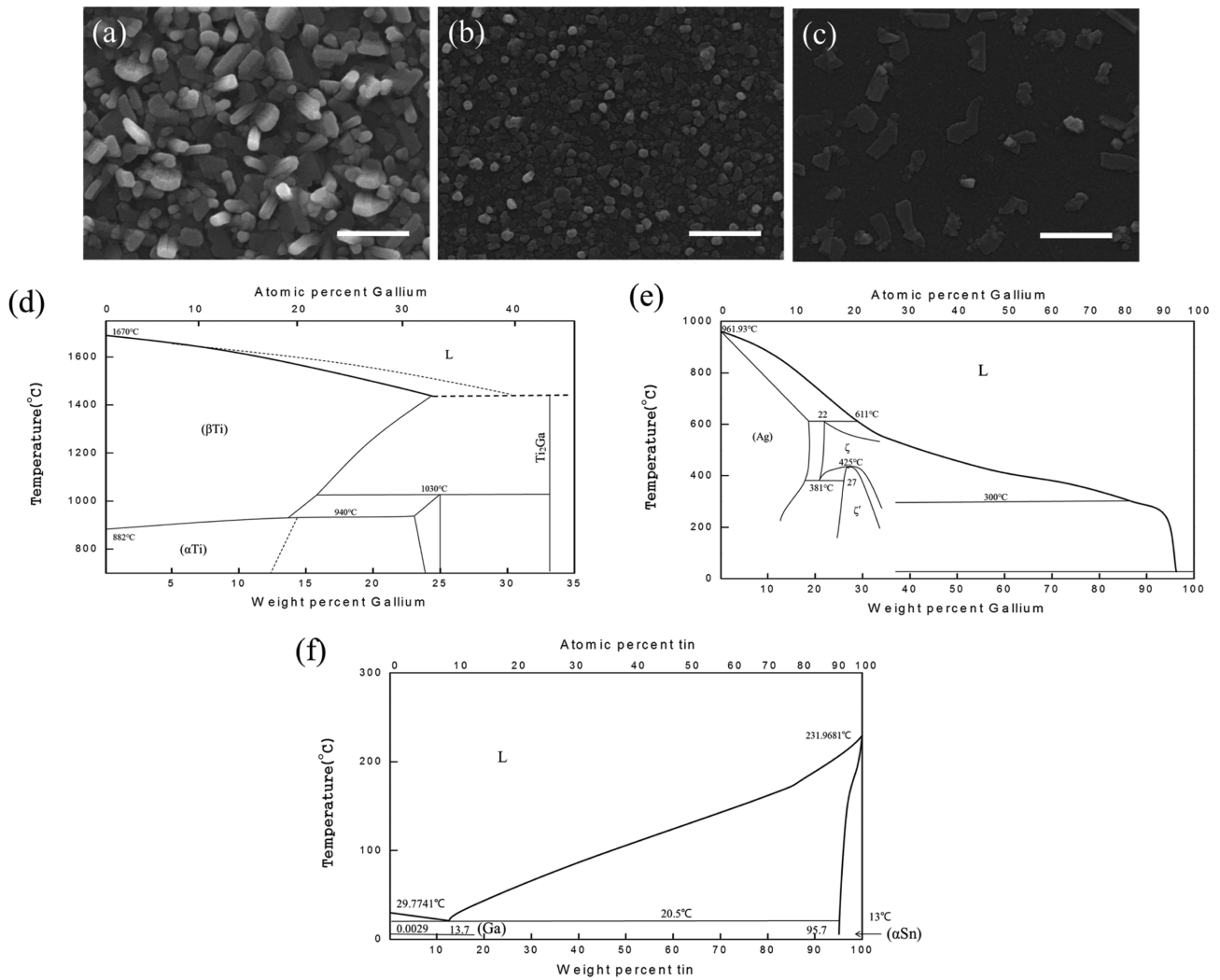


Fig. 4. SEM images of the Ga_2O_3 structures (a), (b) and (c) and phase diagrams with gallium (d), (e) and (f) of Ti, Ag and Sn, respectively (scale bar: 1 μm).

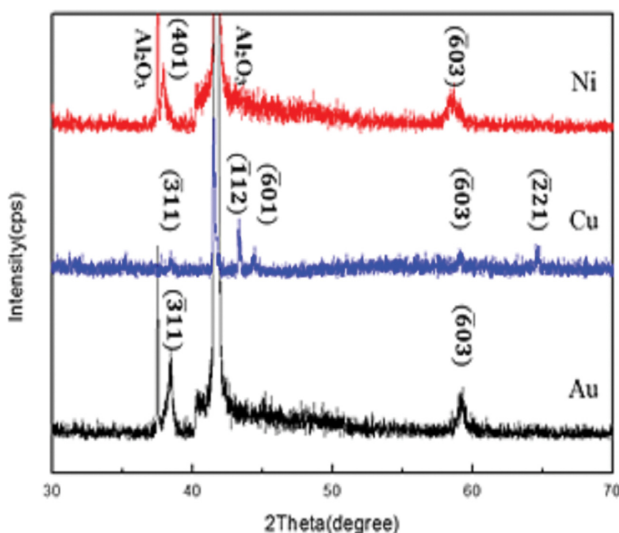


Fig. 5. XRD spectrum of the Au, Cu and Ni catalytic Ga_2O_3 nanowires.

의 Raman spectrum이다. 기존 연구에 따르면 Ga_2O_3 나노 와이어의 Raman peak는 199와 347, 417, 475, 632, 656, 766 cm^{-1} 이 측정된다[20-25]. 하나의 β - Ga_2O_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[24, 25]. β - Ga_2O_3 의 bulk 상태와 금속 촉매 성장한 나노 와이어의 Raman peak를 Table 2에 나타내었다[24]. Au 촉매 성장에서는 196, 416 cm^{-1} 을 외에는 다른 peak를 찾을 수 없었는데 이는 Au 촉매 성장한 나노 와이어의 길이와 지름이 가장 작아 다른 peak의 intensity가 작기 때문으로 판단된다. Au, Cu 촉매를 이용한 나노 와이어의

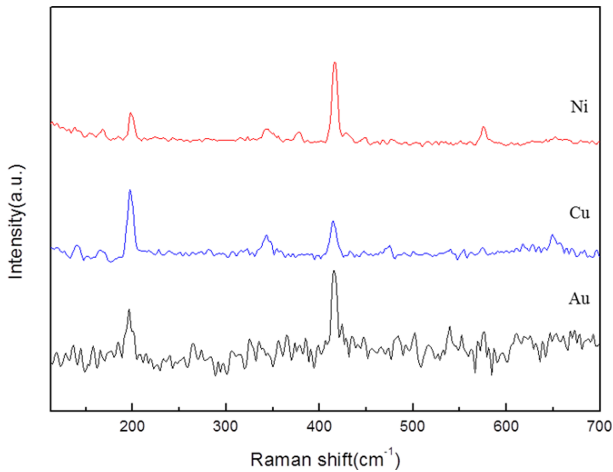


Fig. 6. Raman spectrum of the Au, Cu and Ni catalytic Ga_2O_3 nanowires.

Table 2

Comparison of the Raman shift peak position of bulk and Au, Cu and Ni catalytic nanowires

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

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. 7(a)~(c)는 각각 Au, Cu, Ni 촉매를 이용하여 성장한 나노 와이어의 CL spectrum이다. Au 촉매 성장의 경우 361, 517, 691 nm에서 천이에 의한 발광 peak들이 나타났으며 Cu 촉매 성장의 경우는 383, 501, 719 nm에서 peak들을 관찰할 수 있었다. 반면 Ni 촉매 성장의 경우에는 341, 677 nm의 peak만 확인되었다. 이전에 보고된 연구에 따르면, 나노 와이어로 성장한 금속 촉매에서 공통으로 나타나는 340~390 nm 영역은 자가 포획 엑시톤의 재결합에 의한 UV 발광에 의한 것[26-29]이고 660~720 nm에서 확인된 적색 발광의 peak는 산소 공공에 의한 전자 포획과 질소와 같은 깊은 준위 엑셉터 불순물

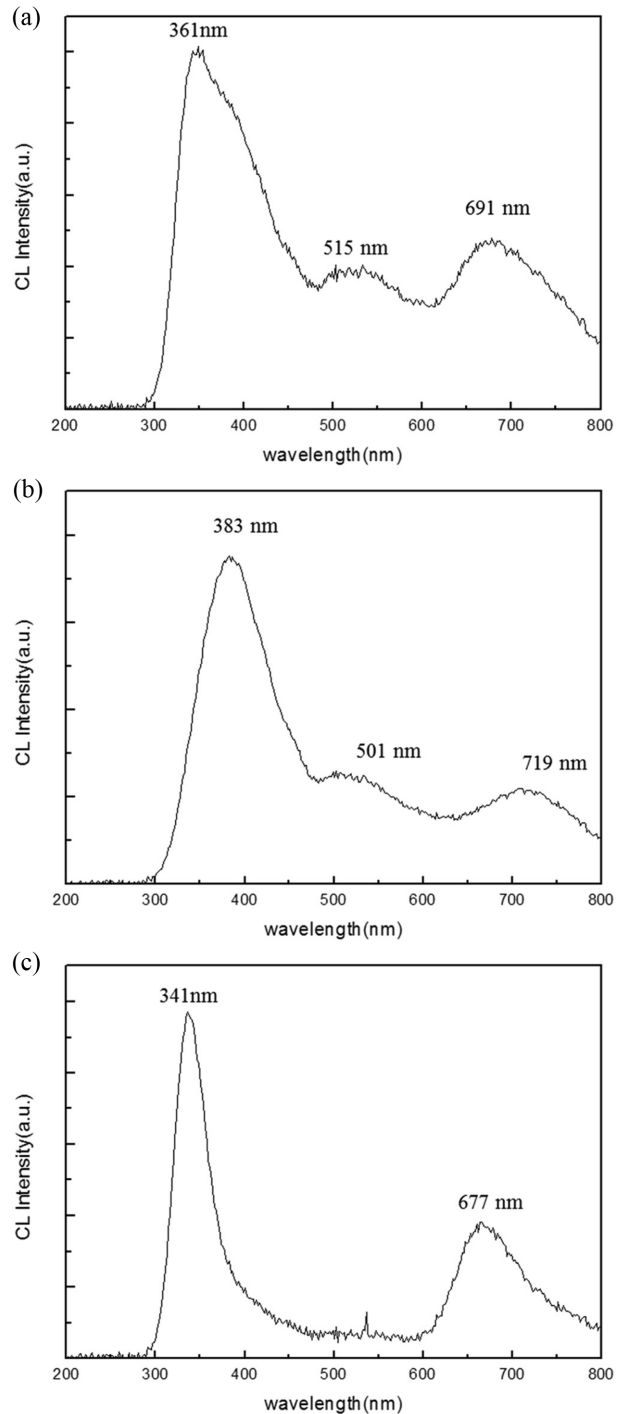


Fig. 7. CL spectra of the (a) Au, (b) Cu and (c) Ni catalytic Ga_2O_3 nanowires.

에 의한 정공 포획이 원인이다[30]. 또한 Au와 Cu 촉매에서만 나타나는 500 nm 부근의 peak는 Ga-O vacancy pair에 의한 발광이 원인이다[26, 27, 31, 32]. Au, Cu, Ni 촉매 성장한 나노 와이어 CL spectrum에서 main peak의 band edge를 비교하여 보면 각각 3.43, 3.23, 3.63 eV의 값을 가지며 본 연구에서의 금속 촉매 성장한 나노 와이어는 기존에 보고 된 연구(3.0~3.2 eV)보다 β -

Ga₂O₃ bandgap에 근접한 값을 보이고 있다[33, 34]. 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 peak이 짧아지며 (341 nm)의 반치폭이 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. 그러나 불순물들의 종류나 유입 원인 등을 보다 상세하게 규명하기 위해서는 저온에서의 정밀한 광학적 특성 측정을 통한 분석이 필요하기 때문에 이에 대해서는 향후에 연구 결과를 발표할 계획이다.

4. 결 론

MOCVD를 이용한 β -Ga₂O₃ 나노 와이어 성장에서 금속 촉매 의존성을 확인하였다. 본 연구의 성장 온도에서는 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 상태도를 통해 분석하였다. 촉매 성장에서 금속의 녹는 점과 금속-Ga의 공유 점이 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 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 수송기기 특화 조명 핵심기술개발 전문인력양성사업(과제 번호: N0001363, 조선

해양플랜트 · 해양환경 LED 융합조명 핵심기술개발 전문 인력 양성)으로 지원된 연구임.

References

- [1] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, "Gallium oxide (Ga₂O₃) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal β -Ga₂O₃ (010) substrates", *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 013504.
- [2] C. Jin, S. Park, H. Kim and C. Lee, "Ultrasensitive multiple networked Ga₂O₃-core/ZnO-shell nanorod gas sensors", *Sens. Actuators A.* 161 (2012) 223.
- [3] L. Li, W. Wei and M. Behrens, "Synthesis and characterization of α -, β -, and γ -Ga₂O₃ prepared from aqueous solutions by controlled precipitation", *Solid State Sciences* 14 (2012) 971.
- [4] T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani and T. Miyata, "Electroluminescent devices with Ga₂O₃: Mn thin-film emitting layer prepared by sol-gel process", *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L 524.
- [5] M.H. Chun, I.Y. Park, J. Lee and S. Kim, "Preparation of Ga₂O₃: Eu³⁺ phosphors by homogeneous precipitation", *J. Korean Cryst. Growth and Cryst. Technol.* 12 (2002) 149.
- [6] E.W. Wong, P.E. Sheehan and C.M. Lieber, "Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes", *Science* 277 (1997) 1971.
- [7] Z.W. Pan, Z.R. Dai and Z.L. Wang, "Nanobelts of semiconducting oxides", *Science* 291 (2001) 1947.
- [8] L. Dong, J. Jiao, D.W. Tuggle, J.M. Petty, S.A. Elliff and M. Coulter, "ZnO nanowires formed on tungsten substrates and their electron field emission properties", *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1096.
- [9] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang, "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers", *Science* 292 (2001) 1897.
- [10] Y. Cui, Q. Wei, H. Park and C.M. Lieber, "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species", *Science* 293 (2001) 1289.
- [11] H.-J. Choi, "Semiconductor nanostructures for optoelectronic devices", Gyu-Chul Yi (Springer Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg, 2012) p. 2.
- [12] K.W. Kolasinski, "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 (2006) 182.
- [13] C.J. Cooke and W. Hume-Rothery, "The equilibrium diagram of the system gold-gallium", *J. Less-Common Met.* 10 (1966) 42.
- [14] R. Stokhuyzen, J.K. Brandon, P.C. Chieh and W.B. Pearson, "Copper-gallium, γ_1 Cu₅Ga₄", *Acta Cryst.* B30 (1974) 2910.
- [15] D. Swenson and Y.L. Chang, "Phase equilibria in the Ga-In-Ni system at 600°C", *J. Phase Equilib.* 16 (1995) 508.
- [16] M. Kumar, "Carbon nanotubes - synthesis, characterization, applications", Siva Yellampalli (InTech, Croatia

- Rijeka, 2011) p. 156.
- [17] J.L. Murray, "The Ga-Ti (gallium-titanium) system", *Bull. Alloy Phase Diagrams* 6 (1985) 327.
- [18] S.K. Halder and S.P. Sen Gupta, "An X-ray determination of the thermal expansion of α -phase Ag-Ga alloys at high temperatures", *Acta Cryst.* A30 (1974) 844.
- [19] B. Predel, "Zustandsdiagramm und eigenschaften von Gallium-Zinn-Legierungen", *J. Less-Common Met.* 7 (1964) 347.
- [20] G.S. Park, W.B. Choi, J.M. Kim, Y.C. Choi, Y.H. Lee and C.B. Lim, "Structural investigation of gallium oxide (β -Ga₂O₃) nanowires grown by arc-discharge", *J. Cryst. Growth* 220 (2000) 494.
- [21] J.Y. Li, Z.Y. Qiao, X.L. Chen, L. Chen, Y.G. Cao, M. He, H. Li, Z.M. Cao and Z. Zhang, "Synthesis of β -Ga₂O₃ nanorods", *J. Alloys Comp.* 306 (2000) 300.
- [22] Y.C. Choi, W.S. Kim, Y.S. Park, S.M. Lee, D.J. Bae, Y.H. Lee, G.S. Park, W.B. Choi, N.S. Lee and J.M. Kim, "Catalytic growth of β -Ga₂O₃ nanowires by Arc discharge", *Adv. Mater.* 12 (2000) 746.
- [23] Y.H. Gao, Y. Bando, T. Sato, Y.F. Zhang and X.Q. Gao, "Synthesis, raman scattering and defects of β -Ga₂O₃ nanorods", *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2267.
- [24] D. Dohy, G. Lucazeau and A. Revcolevschi, "Raman spectra and valence force field of single-crystalline β Ga₂O₃", *J. Solid State Chem.* 45 (1982) 180.
- [25] R. Rao, A.M. Rao, B. Xu, J. Dong, S. Sharma and M.K. Sunkara, "Blueshifted raman scattering and its correlation with the [110] growth direction in gallium oxide nanowires", *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 094312.
- [26] L. Binet and D. Gourier, "Origin of the blue luminescence of β -Ga₂O₃", *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998) 1241.
- [27] G. Guzman-Navarro, M. Herrera-Zaldivar, J. Valenzuela-Benavides and D. Maestre, "CL study of blue and UV emissions in β -Ga₂O₃ nanowires grown by thermal evaporation of GaN", *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 034315.
- [28] K. Shimamura, E.G. Villora, T. Ujiie and K. Aoki, "Excitation and photoluminescence of pure and Si-doped β -Ga₂O₃ single crystals", *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 201914.
- [29] T. Harwig, F. Kellendonk and S. Slappendel, "The ultraviolet luminescence of β -galliumsesquioxide", *J. Phys. Chem. Solids* 39 (1978) 675.
- [30] Y.P. Song, H.Z. Zhang, C. Lin, Y.W. Zhu, G.H. Li, F.H. Yang and D.P. Yu, "Luminescence emission originating from nitrogen doping of β -Ga₂O₃ nanowires", *Phys. Rev. B* 69 (2004) 075304.
- [31] E. Nogales, B. Mendez and J. Piqueras, "Cathodoluminescence from β -Ga₂O₃ nanowires", *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 113112.
- [32] E. Nogales, B. Sanchez, B. Mendez and J. Piqueras, "Cathodoluminescence study of isoelectronic doping of gallium oxide nanowires", *Superlattice Microstruct.* 45 (2009) 156.
- [33] W. Mi, C. Luan, Z. Li, C. Zhao, X. Feng and J. Ma, "Ultraviolet-green photoluminescence of β -Ga₂O₃ films deposited on MgAl₆O₁₀ (100) substrate", *Opt. Mater.* 35 (2013) 2624.
- [34] E. Nogales, B. Mendez and J. Piqueras, "Assessment of waveguiding properties of gallium oxide nanostructures by angle resolved cathodoluminescence in a scanning electron microscope", *Ultramicroscopy* 111 (2011) 1037.