

GaN 분말을 이용한 Ga₂O₃ fiber-wool의 합성과 특성

Synthesis of β -Ga₂O₃ Fiber-Wool from GaN Powder and its Characteristics

조성룡, 여용운, 이종원, 박인용, 김선태

Sungryong, Cho, Yongwoon Yeo, Jongwon Lee, In Yong Park, Seontai Kim

Abstract

In this work, we investigated on the white-colored ribbon fiber synthesized from GaN powder. We convinced the formation of monoclinic phase β -Ga₂O₃ from the X-ray diffraction pattern on ribbon fiber. The 10 K PL spectrum consisted with the strong emission band caused by self-activated optical center at 3.464 eV with the full-width at half maximum of 48 meV and the impurity related emission bands. Through this work, the optical properties and the electrical conductivity of β -Ga₂O₃, it will be useful for the fabrication of optoelectronic devices operating in visible spectrum region.

Key Words : GaN, Ga₂O₃, Ribbon Fiber, Photoluminescence

I. 서 론

최근 질화물반도체를 이용한 광전소자와 전자소자를 제작하는데 있어 GaN 단결정 기판의 중요성이 크게 대두되고 있으며, 대구경의 GaN 단결정을 성장시키기 위하여 많은 노력이 이루어지고 있다. 덩어리 형태의 GaN 결정을 성장시킬 목적으로 고온으로 유지된 용액상태의 Ga에 질소를 용해시켜 GaN를 성장하는 고온·고압용액성장법 [1], GaN 분말을 높은 온도에서 승화시켜 재결정화 시키는 승화법 [2]이 주된 관심을 끌고 있다. 그러나, 고온·고압용액성장법으로 성장된 GaN 결정의 크기는 약 10 mm x 10 mm x 0.1 mm 정도이고 [1], 승화법에 의해서 수 mm 크기의 결정을 성장시키는데 그치고 있다

[2]. 최근 Schowalter 등은 [3] AlN 분말을 승화시킨 후 15 mm 크기의 덩어리 결정을 성장시켰으며, Liu 등은 [4] 10 mm 크기의 AlN 결정을 성장시켰다. 그러나, GaN 분말을 승화시켜 이 정도 크기를 가지는 덩어리 결정을 성장한 연구 결과는 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 승화법에 의한 GaN 단결정 성장을 목적으로 GaN 분말에 대한 열적 특성을 분석하는 과정에서 GaN 분말이 백색으로 변화되어 있는 것을 관찰하고, 이 물질의 결정구조와 광학적 성질을 조사하였다.

II. 실험방법

실험에 사용된 GaN 분말은 순도가 99.9999 %인 Ga금속과 순도가 99.999%인 NH₃ 가스를 1150 °C의 온도에서 직접 반응시켜 합성하였다 [5]. 합성된 GaN 분말을 염산으로 처리하여 미처 반응되지 않은 Ga를 제거하고, 이온 정제수에 분산시켜 수세한 후

한밭대학교, 신소재공학부
(대전광역시 유성구 덕명동 산 16-1)
FAX: 042-821-1592
E-mail: stkim@hanbat.ac.kr

전조시켰다. 전조된 분말을 mesh를 이용하여 20~40 μm 범위의 것을 선별하였다. 이와 같이 선별된 GaN 분말을 석영보트에 담아 NH_3 가스를 흘리면서 1100 $^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열하여 열처리하였다. 열처리된 분말을 열분석장치 (TA Instruments, SDT 2960)의 Al_2O_3 도가니에 일정량 담은 후 순도가 99.999 %인 질소가스를 100 sccm/min으로 공급하면서 1200~1400 $^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 가열하였다. 가열온도 1200 $^\circ\text{C}$ 에서는 GaN 분말이 원래의 상태를 유지하였으나, 1250~1350 $^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서는 백색의 물질이 도가니 전체에 형성되었으며, 1400 $^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서는 미량의 백색 분말이 남아있었다.

열분석 후 Al_2O_3 도가니에 남아 있는 시료를 채집하여 전자주사현미경 (SEM)을 사용하여 관찰하였으며, 결정구조를 파악하기 위하여 X-선 회절 실험을 하였다. 또한 광학적 성질을 알아보기 위하여 10 K의 온도와 300 K의 온도에서 He-Cd 레이저 (325 nm, 10 mW)와 초점길이 75 cm인 단색광분광기를 사용하여 광루미네선스 (photoluminescence : PL) 특성을 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 GaN 분말을 1300 $^\circ\text{C}$ 의 온도까지 열분석한 후 Al_2O_3 도가니에 남아 있는 시료에 대해 195배로 관찰한 SEM image로서 특정방향으로 우선 성장된 리본 (ribbon) 형태를 보이고 있다. 합성된 리본 fiber의 두께는 약 2 μm 정도이고, 폭은 10-20 μm 정도이었다.

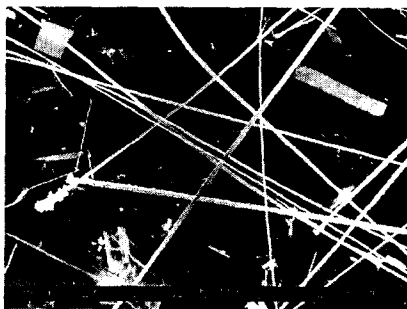


Fig. 1. SEM images of Ga_2O_3 fiber prepared from GaN powder.

그림 2는 1250 $^\circ\text{C}$ 에서 합성된 시료의 X-선 회절도로서 각 회절 피크의 회절각과 면간 간격을 JCPDS 카드 (#41-1103)에 주어졌 있는 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 면간 간

격 (d-spacing)과 이에 대응하는 밀러 면지수를 비교하여 표 1에 나타내었다 [6]. 그림 2에서 O로 표시한 미지의 피크를 제외한 모든 피크의 면간 간격과 JCPDS 카드에 주어졌 있는 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 면간 간격은 실험범위 내에서 잘 일치하였다. 이로부터 GaN 분말의 열분석 과정 중에 생성된 백색의 fiber는 단사정계 (monoclinic) 결정구조를 갖는 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 임을 확인하였다.

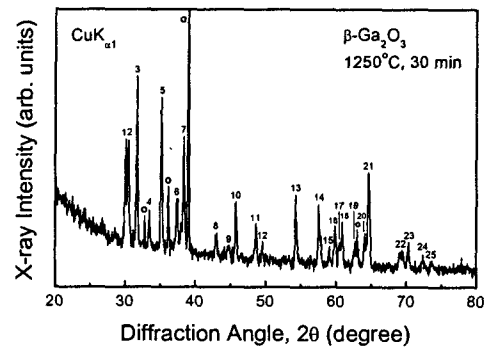


Fig. 2. XRD pattern (Cu-k α radiation) obtained on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ fiber.

Table 1. Comparison of XRD data between measured d-spacing and reported one.

Peaks	Angle, 2θ (degree)	d-spacing (Å)	JCPDS d-spacing (Å)	hkl
1	30.05	2.971	2.9710	400
2	30.45	2.933	2.9340	400
3	31.70	2.820	2.8230	202
4	33.45	2.677	2.6760	111
5	35.20	2.548	2.5500	111
6	37.40	2.403	2.4030	401
7	38.40	2.342	2.3440	311
8	42.95	2.104	2.1010	112
9	44.70	2.026	2.0250	601
10	45.80	1.980	1.9808	600
11	48.65	1.870	1.8720	510
12	49.55	1.838	1.8400	602, 402
13	54.30	1.688	1.6824	203
14	57.55	1.600	1.5998	313
15	59.05	1.563	1.5626	603
16	59.85	1.544	1.5449	113
17	60.51	1.529	1.5290	801
18	60.85	1.521	1.5202	020
19	62.67	1.481	1.4823	201
20	64.05	1.453	1.4530	204
21	64.65	1.441	1.4415	212, 403
22	69.10	1.358	1.3593	801
22	70.25	1.339	1.3383	222, 022
24	72.35	1.305	1.3053	604, 204
25	73.75	1.284	1.2847	421

최근 Liang 등은 [7] 직경이 20-50 nm인 β -Ga₂O₃ nanowire의 성장이 [100]방향으로 우선적으로 이루어지는 것으로 보고하였다. 그러나, 본 연구에서는 X-선 회절 실험을 통해 리본 fiber의 성장 방향을 밝힐 수는 없었다.

그림 3은 β -Ga₂O₃ 리본 fiber의 광학적 성질을 알아보기 위하여 10 K와 300 K의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼을 함께 나타낸 것이다. 10 K의 온도에서 PL 스펙트럼의 주된 발광은 3.464 eV에서 나타났으며, 피크의 반치폭은 48 meV이었다. 또한 300 K의 온도에서 주된 발광피크의 에너지는 3.324 eV 이었고 피크의 반치폭은 173 meV 이었다. 한편 주 발광밴드부터 2 eV까지의 매우 넓은 영역에 걸쳐 낮은 강도의 발광이 동시에 관찰되었다. β -Ga₂O₃의 에너지 밴드 갭은 4.2~4.9 eV로 알려져 있다. 따라서, 그림 3에서 주된 발광은 β -Ga₂O₃의 밴드 사이에서 캐리어 재결합 천이에 의한 것이 아니라 Ga₂O₃ 결정 내에서 self-activated optical center로 작용하는 tetrahedral Ga-O group에 의한 것으로 여겨진다 [8, 9]. 이와 같은 PL 특성으로부터 Ga₂O₃에 적당한 불순물을 첨가함으로써 청색 또는 녹색의 발광소재로 이용할 수 있을 것으로 여겨지며, β -Ga₂O₃의 전기전도성을 이용하면 광전소자의 응용도 가능할 것으로 사료된다.

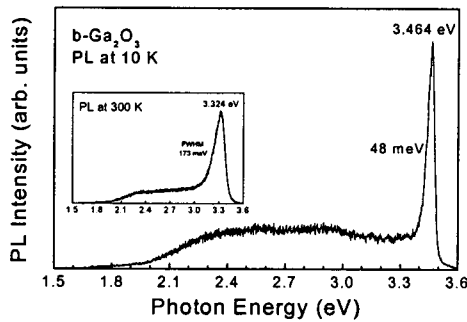


Fig. 4. PL spectrum measured at 10 K for β -Ga₂O₃ fiber. (Inset the PL spectrum measure at 300 K.)

IV. 결론

본 연구에서는 III족 질화물 반도체 GaN 분말과 산소의 반응에 의해 합성된 리본 fiber 상태의 β -Ga₂O₃에 대한 특성을 조사하였다. GaN분말이 β -Ga₂O₃로 변화되는 과정은 열분석 장치 혹은 캐리어

가스인 질소 가스 내에 잔류되어 있는 산소와 함께 $4\text{GaN} + 3\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{N}_2$ 반응에 의해 합성된 것으로 여겨진다. X-선 회절 실험을 통하여 합성된 fiber는 단사정계의 β -Ga₂O₃이었으며, PL 특성으로부터 자외, 청색, 녹색 및 적색 영역의 발광밴드가 존재하는 것을 확인하였다. 이와 같은 결과로부터 Ga₂O₃에 적당한 불순물을 첨가함으로써, 전도성을 가지고 있는 β -Ga₂O₃를 이용한 고효율 가시광 발광 소재로 사용할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (과제번호 2000-1-30100-010-3) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

- [1]. S. Porowski, Mat. Res. Symp. Proc. **537**, G1.3 (1999).
- [2]. C.M. Balkas, Z. Sitar, L. Berman, I.K. Shmagin, J.F. Muth, R. Kolbas, R.J. Nemanich, and R.F. Davis, J. Crystal Growth **208**, 100 (2000).
- [3]. L.J. Schowalter, J.C. Rojo, N. Yakolev, Y. Shustererman, K. Dovidenko, R. Wang, I. Bhat, and G.A. Slack, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **5S1**, W6.7 (2000).
- [4]. L. Liu, B. Liu, Y. Shi, and J.H. Edgar, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **6**, 7 (2000).
- [5]. S.T. Kim, Ungyong Mulli (*The Korean Phys. Soc.*) **12**, 70 (1999).
- [6]. JCPDS Card No. 41-1103, (Ga₂O₃)
- [7]. C.H. Liang, G.W. Meng, G.Z. Wang, Y.W. Wang, L.D. Zhang, and S.Y. Zhang, Appl. Phys. Lett, **78**, 3202 (2001).
- [8]. T. Harwig and F. Kellendonk, J. Solid State Chem, **24**, 255 (1978).
- [9]. V.I. Vasil'tsiv, Y.M. Zakharko, and Y.I. Prim, Ukr. Fiz. Zh. **33**, 1320, (1988).