creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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

dCollection

[UCI]I804:24011-200000264671
조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2015학년도 2월

석사학위 논문

라디오주파수 스퍼터링 방법으로 제조된 Ga_2O_3 나노와이어의 구조적, 광학적 특성

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

최 광 현

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Structural and optical evolution of Ga_2O_3 Nanowires deposited by radio frequency magnetron sputtering

2015년 2월 25일

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

최 광 현

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

라디오주파수 스퍼터링 방법으로 제조된 Ga_2O_3 나노와이어의 구조적, 광학적 특성

지도교수 강 현 철

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2014년 10월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

최 광 현

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

최광현의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 이 은 구 (인)

위 원 조선대학교 부교수 신 동 찬 (인)

위 원 조선대학교 부교수 강 현 철 (인)

2014년 11월

조선대학교 대학원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

목 차

List of Tables ..... Ⅶ
List of Figures ..... Ⅷ
Abstract X

제 1 장 서 론 1

제 2 장 이론적 배경 3
제 2.1절 Ga_2O_3 구조 및 특성 3
제 2.2절 Growth mechanism 7
제 2.2.1절 Vapor-liquid Solid(VLS) 7
제 2.2.2절 Vapor-Solid(VS) 10
제 2.3절 Self Assembly Vapor-liquid Solid(VLS) 12
제 2.4절 Radio frequency magnetron Sputtering 14

제 3 장 실험 방법 16
제3.1절 Ga_2O_3 증착 16
제3.1절 In-doped Ga_2O_3 증착 17

제 4 장 결과 및 고찰 22

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 4.1 절 Ga_2O_3 Film 특성 분석 ····· 22
제 4.1.1절 Ga_2O_3 구조적 특성 분석 ····· 22
제 4.1.2절 Ga_2O_3 XRD 분석 ····· 27
제 4.1.3절 광학적 특성 분석(UV-Transmittance) ····· 29
제 4.2 절 In-doped Ga_2O_3 Film 특성 분석 ····· 34
제 4.2.1절 In-doped Ga_2O_3 구조적 특성 분석 ····· 34
제 4.2.2절 In-doped Ga_2O_3 XRD 분석 ····· 42
제 4.2.3절 광학적 특성 분석 (UV-Transmittance) ····· 44
제 4.3 절 Growth mechanism
(Ga_2O_3 nano burr, In-doped - Ga_2O_3 nano burr)
····· 48

제 5 장 결론 ····· 52

참고문헌 ····· 53

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Tables

Table. 1. Experimental conditions ····· 18

Table. 2. EDAX element Ga ,O, In atomic and weight % (a)Shell ,(b)Tip ,(c)stem-tip (d) stem ····· 41

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

List of Figures

Fig. 1. Unit cell of Ga_2O_3. It possesses two unequivalent Ga sites: Ga(I), Ga(II) and three unequivalent O-sites: O(I), O(II) and O(III) ····· 5

Fig. 2. EDAX element Ga ,O, In atomic and weight % (a)Shell ,(b)Tip ,(c)stem-tip (d) stem. ····· 7

Fig. 3. Schematic of VLS growth mode. ····· 8

Fig. 4. Schematic illustration of metal-alloy catalyzed whisker growth depicting the catalyst droplet formation during the early stages of whisker growth. ····· 9

Fig. 5. Schematic of VS growth mode. ····· 11

Fig. 6. Schematic of Self Assembly Vapor liquid Solid growth mode. ····· 13

Fig. 7. Typical DC/RF magnetron sputtering system. ····· 15

Fig. 8. RF magnetron sputtering system used in this study. ····· 19

Fig. 9. Photograph illustrates the sequence to produce the Ga_2O_3 powder target. ····· 20

Fig. 10. Stabilization of the target. ····· 21

Fig. 11. Top-view and cross-sectional SEM images of Ga_2O_3 thin films. (a, b) 115nm, (c, d) 610nm, (e, f) 870nm, (g, h) 1350nm, (i, j) 2800nm ····· 24

Fig. 12. (a)Wide-view and (b)high-magnification SEM image (c) SEM image of a single NW. (d, e) The EDX mapping image of Ga L-emission and OK-emission. ····· 25

Fig. 13. XRD patterns of Ga_2O_3 thin films with different thicknesses. ····· 28

Fig. 14. UV-Transmittance transmission spectrum of 15nm, 115nm, 610nm, 870nm, 1.35μm. ····· 31

Fig. 15. Linear fit to extract band gap for Ga_2O_3 nano-burr at15nm, 115nm, 610nm, 870nm, 1.35μm. ····· 32

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 16. Variation of optical band gap as a function of the film thickness. ··· 33

Fig. 17. Refractive index curves of Ga_2O_3 thin films. ····· 33

Fig. 18. Wide-view SEM images of In doped- Ga_2O_3 thin films. (a, b) Ga_2O_3 : In_2O_3 =98 : 2 wt% , (c, d) Ga_2O_3 : In_2O_3 =97 : 3 wt% , (e, f) Ga_2O_3 : In_2O_3 =95 : 5 wt%. ····· 36

Fig. 19. Top-view and cross-sectional SEM images of In(2wt%)—doped Ga_2O_3 thin films. (a, b) 80nm, (c, d) 300nm, (e, f) 900nm, (g, h) 1000nm, (i, j) 5000nm. ····· 37

Fig. 20. (a)Wide-view (b)high-magnification TEM image (c) SEM image of a single NW. (d, e, f) The EDX mapping image of In L-emission , O K-emission and Ga L-emission. ····· 39

Fig. 21. In(2wt%)—doped Ga_2O_3 line profile (a) Shell, (b) Tip, (c) stem-tip, (d) stem. ····· 40

Fig. 22. XRD patterns of In(2, 3, 5 wt%)—doped Ga_2O_3 thin films with different thicknesses. ····· 43

Fig. 23. UV-Transmittance spectrum of 80nm, 240nm, 300nm, 900nm. ····· 45

Fig. 24. Linear fit to extract band gap for In-doped Ga_2O_3 thin film at 80nm, 240nm, 300nm, 900nm. ····· 46

Fig. 25. Variation of optical band gap as a function of the film thickness. ··· 47

Fig. 26. Refractive index curves of In-doped Ga_2O_3 thin films. ····· 47

Fig. 27. Schematic of Self Assembly Vapor liquid Solid growth mode. (In-doped Ga_2O_3) ····· 51

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

라디오주파수 스퍼터링 방법으로 제조된 Ga_2O_3 나노와이어의 구조적, 광학적 특성

최 광 현
Advisor : Prof. Hyon-Chol Kang Ph. D.
Department of Materials Science & Engineering
Graduate School of Chosun University

투명하고 전도성이 있는 박막 (Indium-Tin-Oxide(ITO))는 panel display, 발광소자, 태양전지 등의 전자산업에서 많이 이용되고 있다. 광전자소자의 성능 향상과 직결되는 투명전극의 특성 중 가장 중요한 점은 가시광선영역에서 광투과율이 높고, 전기전도도가 좋아야 하며, 광 효율이 좋아야 한다는 것 이다. 최근 ITO의 문제점인 연료의 고갈과 높은 가격으로 인하여 이를 대체하기 위한 투명전극 소재에 대한 연구가 진행 중에 있는데, Zn, Sn, In, Ga, Mg등으로 이루어진 다체계 산화물 조합이 많은 관심을 끌고 있다. 본 논문에서는 Gallium oxide(Ga_2O_3) 물질을 Radio Frequency magnetron sputtering방법을 이용하여 결정성이 없는 비정질 물질인 Glass 기판 위에 증착 하였다. 증착온도는 480~500^{0}C, Working pressure은 5×10^{-3} torr에서 실시하였으며, 반응기체로는 불활성기체인 Ar gas 20 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute)을 주입하였고, RF input power는 100 W이다. 박막의 광학적, 구조적 특성에 변화를 주기위한 변수로는 박막의 두께, 첨가물(In_2O_3)을 선택하였다. 초기의 Ga_2O_3 박막은 평평한 구조인 Layer 형태로 성장을 하였지만 두께가 증가할수록 나노와이어가 뭉쳐져 있는 나노밤송이 모양의 구조 체를 만들어졌으며, 더욱 두께가 증가 할수록 더 많은 양의 나노밤송이가 성장이 되었다. In-doped Ga_2O_3 박막 또한 초기에는 평평한 Layer 형태로 성장을 하였지만 두께가 증가할수록 나노와이어가 뭉쳐져 있는 나노밤송이 모양의 구조체가 성장하였다. 구조적 그리고 광학적인 분석은 scanning electron microscopy(SEM), energy-dispersive x-ray spectroscopy(EDAX), transmission electron microscopy(TEM), x-ray diffraction(XRD) 그리고 UV-Transmittance 장비로 측정하였다. 여러 장비를 통한 분석 결과 증착되어져 있는 두께와 첨가물의 양에

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

따라서 구조적, 광학적 특성이 바뀌는 것을 알 수 있으며, 성장방법은 Self assembly VLS(Vapor Liquid Solid)에 의해서 성장하는 것을 알 수 있었으며, Ga_2O_3 박막과 In-doped Ga_2O_3 박막의 Seed 가 다르다는 것 또한 알 수 있다. 또한 박막의 두께와 첨가물의 양에 따라서 박막의 밴드 갭과 굴절률이 변화하는 것을 알 수 있었는데 이로 인하여 광소자 분야에 응용이 가능할 것으로 보이며 ITO의 대체 물질로서 사용이 가능 할 것으로 보인다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Structural and optical evolution of Ga_2O_3 nanowires deposited by radio frequency magnetron sputtering

Kwang-Hyeon Choi
Advisor : Prof. Hyon-Chol Kang Ph. D.
Department of Materials Science & Engineering
Graduate School of Chosun University

We investigated the structural and optical evolution of Ga_2O_3 thin films on glass substrates deposited using radio frequency magnetron sputtering. Initially, amorphous Ga_2O_3 thin film is grown, and then, surface humps and nanowire (NW) bundles are gradually for me das the film thickness increases. The surface humps are Ga- rich and provide nucleation sites for NWs through self- catalytic vapor-liquid- solid mechanism with self- assembled Ga droplets. Both the surface humps and the NW induce variation of the optical properties such as the optical band gap and refractive index by absorbing light in the ultraviolet region.

Gallium oxide (Ga_2O_3) has been widely investigated for the optoelectronics applications due to the wide band gap and the optical transparency. Recently, with the development of fabrication techniques in one-dimensional semiconductor structures such as nanowires and nanorods, there have been an increasing number of reports on the synthesis and characterization of Ga_2O_3 nanowires. Doping into the host Ga_2O_3 by Sn, Zn, and In is a critical issue to enhance the optical and electrical properties. In this study, In-doped Ga_2O_3 nanowires were prepared using radio-frequency powder sputtering. The growth mechanism of In-doped Ga_2O_3 nanowires was investigated using x-ray diffraction, scanning electron microscopy,

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

and transmission electron microscopy analyses. The details of structural and optical properties will be presented.

Key words: In-doped Ga_2O_3, Ga_2O_3 ,Nano wire, Optical band gap, Refractive index, RF sputtering.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 1장. 서론

Ga_2O_3(Gallium Oxide)는 대게 field effect transistor와 gas sensor로 상당한 주목을 받고 있으며,[1,2] 또한 Ga_2O_3(Gallium Oxide)는 상온에서 ~4.9eV의 넓은 밴드 갭을 가지는데 이 넓은 밴드 갭으로 인해서 UV 영역에서 transparent conducting oxide의 optoelectronics 장치로 사용이 된다.[3-5] Ga_2O_3(Gallium Oxide) 박막의 빛 발광, 투과 그리고 밴드 갭은 미세 구조적으로 강하게 결합을 하고 있으며 불균등한 화학조성을 가지고 있다. 이로 인해 Ga_2O_3(Gallium Oxide) 박막에 산소의 불균등이 나타나게 되는데 이로 인해서 Band - edge 부근의 Shallow level에 산소가 생성되게 됨으로써 밴드 갭에 변화를 가져오게 된다.[6-8] 첨가물을 통하여 Ga_2O_3(Gallium Oxide)의 밴드 갭을 변화시키는 방법[9-11] 또한 있으며, 특정 가스 환경에서 Ga_2O_3(Gallium Oxide) 박막을 높은 온도로 열처리를 통하여 변화시키는 방법 또한 있다.[12,13] 어닐링을 함으로써 쉽게 n-type의 반도체를 만들 수 있다는 특징을 가지고 있다.[7,8,14] 금속 첨가물인 Cu, Ti, W등을 첨가 하였을 경우 밴드 갭을 4.2~5.23eV 까지 바뀌었다.[9-13] Ga_2O_3(Gallium Oxide)의 경정내의 이방성은 Ga_2O_3(Gallium Oxide)의 밴드 갭을 결정짓는 중요한 요소로써 알려져 있다.[15] Gallium oxide(Ga_2O_3)는 1950년대부터 연구 되어 오고 있다. structure는 1960년대에 발견 되었으며 monoclinic과 rhombohedron의 구조를 가진다. 1970년대에는 Ga_2O_3가 산소 분위기에 민감하다는 것을 알게 되었으며, 산소 센서에 적용하려는 많은 움직임을 보였었다. 최근에 보고된 논문 중 Radio Frequency magnetron sputtering 방법을 이용하여 monoclinic 구조의 β-Ga_2O_3(Gallium Oxide) Nano Wire를 만들어 내었다. 이 논문을 통하여 두께가 증가할수록 특이한 나노구조체인 Nano Burr모양이 만들어 진다고 알 수 있다.[16,17] 본 논문에서는 RF magnetron Sputtering 방법을 이용하여 Ga_2O_3(Gallium Oxide) 박막을 만들었다. 기존 RF magnetron Sputtering 의 target은 소결이 된 세라믹을 주로 사용하지만 제조과정이 복잡하고 증착 과정에서 Plasma에 의한 고열에 의한 열적 취약성 그리고 가격이 비싸고 수명이 짧다는 단점이 있다. 본 연구에서는 소결된 세라믹 Target의 단점을 줄이기 위하여 Powder target을 사용하였다.[18,19] Ga_2O_3(Gallium Oxide) 박막을 비정질 기판인 Glass위에 증착하였고, 증착온도는 480~500 ^{0}C 이었으며 공정압력은 5X10^{-3} torr에서 실시하였다. 두 가지 실험 모두 처음에는 평평한 모양의 박막이 형성이 되었으며 두께가 증가 할수록 특이한 구조체인 Nano Burr가 점점 더

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

증가하여 Nano Burr 의 밀도가 증가하는 것을 알 수가 있었다. 또한 이때 두 실험의 Seed가 Metallic Ga, Metallic In으로 서로 다른 것을 알 수 있었으며, Nano Wire의 성장이 VLS Growth mode로 성장하는 것을 알 수 있었다. 구조적, 광학적 특성 분석은 SEM, TEM, XRD, Uv-Transmittance를 통하여 실시하였다. 이를 바탕으로 β-Ga_2O_3(Gallium Oxide) 박막을 두께를 다르게 하여 구조적, 광학적 특성 변화를 관찰하고 또한 첨가물인 In_2O_3를 첨가하여 첨가된 양과 증착된 두께에 따라서 구조적, 광학적 특성의 변화를 관찰하는 연구를 진행 하였다. 이를 통하여 Ga_2O_3(Gallium Oxide) Nano Burr의 성장 방법과 In-doped Ga_2O_3(Gallium Oxide) Nano Burr의 성장 방법에 대해 알 수 있었으며, 첨가물과 두께에 따라서 밴드 갭의 값이 변화하는 것 또한 알 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 2장 이론적 배경

제 2.1절 Ga_2O_3의 구조 및 특성

Ga_2O_3는 α, β, γ, δ, ε의 총 5가지의 다형 질이 있다. [20, 21] 일반적으로 녹는점은 1900 ^{0}C(α-Ga_2O_3), 1725 ^{0}C(β-Ga_2O_3)를 가지며, 밀도는 6.44 g/cm^3((α-Ga_2O_3), 5.88 g/cm^3(β-Ga_2O_3)을 가진다. β-Ga_2O_3은 1000 ° C에서 질산염(nitrate), 아세테이트(acetate), 옥살산염(oxalate)에 의해 얻을 수 있다.[22] Ga_2O_3의 다른 모든 동소체는 준안정하고 충분히 높은 온도에서 β-Ga_2O_3로 변하며 β-Ga_2O_3가 가장 안정한 형태의 Ga_2O_3이다.[20] β-Ga_2O_3의 space group은 c/2m 이며, 구조는 monoclinic이다. Fig. 1은 β-Ga_2O_3의 unit cell로 Ga(Ⅰ) tetrahedral site, Ga(Ⅱ) octahedral site에 위치해 있고, O(Ⅰ), O(Ⅱ), O(Ⅲ) site가 존재하고 있으며 Ga(Ⅰ) tetrahedral site, Ga(Ⅱ) octahedral site로 인하여 β-Ga_2O_3는 비화학양론적인 구조를 가지고 있다. 또한 Unit cell의 parameter는 a=12.23, b=3.04, c=5.80 그리고 β=103.7 ^{0}이다. [23, 24] Ga_2O_3은 ~4.9eV의 넓은 밴드 갭을 가지는데 이로 인해 가시광선 영역에서 투광 성을 띄며 최근 한 연구에서는 Ga_2O_3가 간접적 밴드 갭을 가진다고 보고되어졌다 [25, 26, 27]. β-Ga_2O_3는 O 2p orbital의 valence band와 Ga 4s orbital의 conduction band 로 이루어져 있으며 두 band의 direct gap은 300K에서 E_0는 4.726 eV를 가진다. 또한 Defect donor band(DB)는 산소 vacancy에 의한 밴드이며, Ga Vacancy에 의해서 생겨나는 Accepter band와 결합하여 가장 적은 E_{D3} 인 2.390 eV가 만들어 진다. Fig 2에서 보는 것과 같이 E_{D3}, E_{W1}, E_{W2}, E_{W3}, E_{D2}, E_{DB} , E_{DB}, E_{D1}, E_0, 그리고 E_0' 등의 Band gap이 나타나게 된다.[28] Ga_2O_3의 박막은 일반적으로 n-type 을 띄게 된다. 그 이유는 산소 vacancy에 의해서 n-type이 되기 때문이다. Ga_2O_3는 UV, Blue, Green에서 발광이 되는데 UV영역에서의 발광은 self-trapped exciton의 재결합에 의해서 되며, [29, 30] Green영역에서의 발광은 Be, Li, Ge 나 Sn등의 첨가에 의해 발광된다고 보고되어진다. [31, 32, 33] Blue에서의 발광은 공공이나 산소 공공에 의해 형성되는 accept와 donor의 전자에 의한 재결합에 의해 발광되어진다고 보고되어진다. [34] Ga_2O_3는 일반적으로 laser(UV region), 발광 물질이나 gas sensor에 많이 응용되어 진다. 최근에는 생명공학기술(Core-shell-gold-Ga_2O_3)에 사용되어지며, 나노로 물질을 작게 하면 달라지는

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

성질을 이용한 나노기술에 많이 사용되어진다. 이렇듯 Ga_2O_3를 이용하여 응용되는 많은 분야가 있으며 새로운 연구 또한 꾸준히 진행되고 있다. RF sputtering방법을 이용하여 일본의 M .Ogita 그룹에서는 oxygen sensor에 대해 연구를 하고 있으며 [35], 중국의 J.O.Hu 그룹에서는 laser ablation방법을 사용하여 β-Ga_2O_3 나노와이어에 대해 연구를 하고 있다. 이 그룹에서는 다른 그룹과 다르게 금속 촉매를 사용하지 않았으며 저온에서 성장시키는 방법으로 나노와이어를 만들었다고 보고되어진다.[36] 우리 그룹에서는 RF powder sputtering방법을 이용하여 Ga_2O_3나노 밤송이 제조를 한 후 나노밤송이의 구조적 광학적 특성에 대해 연구하였다.[16] 본 논문에서는 RF powder sputtering방법을 이용하여 Ga_2O_3의 박막을 제조하여 두께에 따른 구조적, 광학적 특성에 대하여 연구하였다. 또한 첨가물(In_2O_3)을 첨가한 후 첨가물의 양과 두께에 따른 구조적, 광학적인 특성에 대하여 연구하고 분석하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

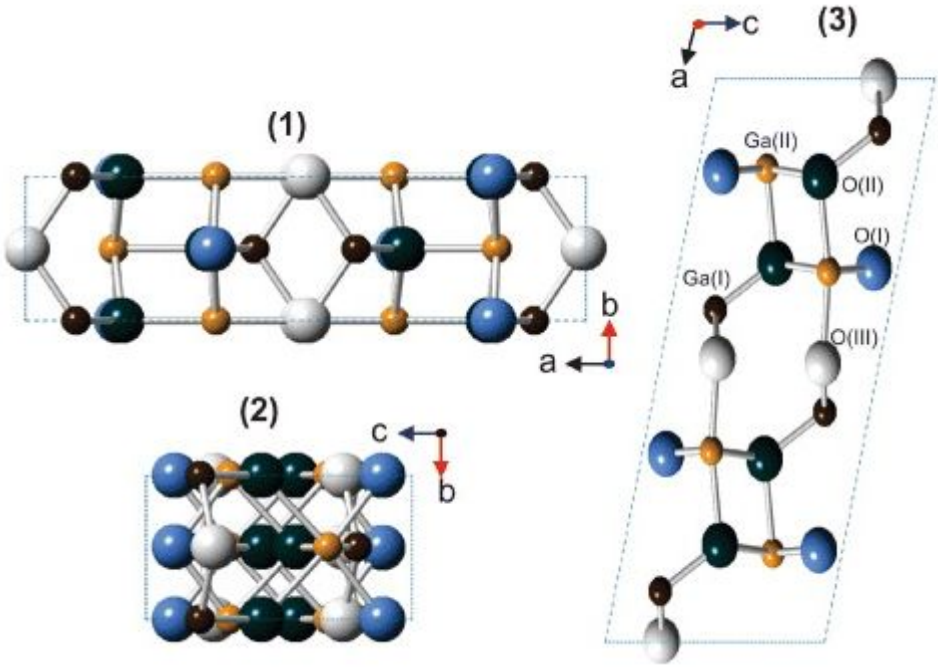

Fig. 1. Unit cell of Ga_2O_3. It possesses two in equivalent Ga sites: Ga(I), Ga(II) and three in equivalent O-sites: O(I), O(II) and O(III) [37].

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

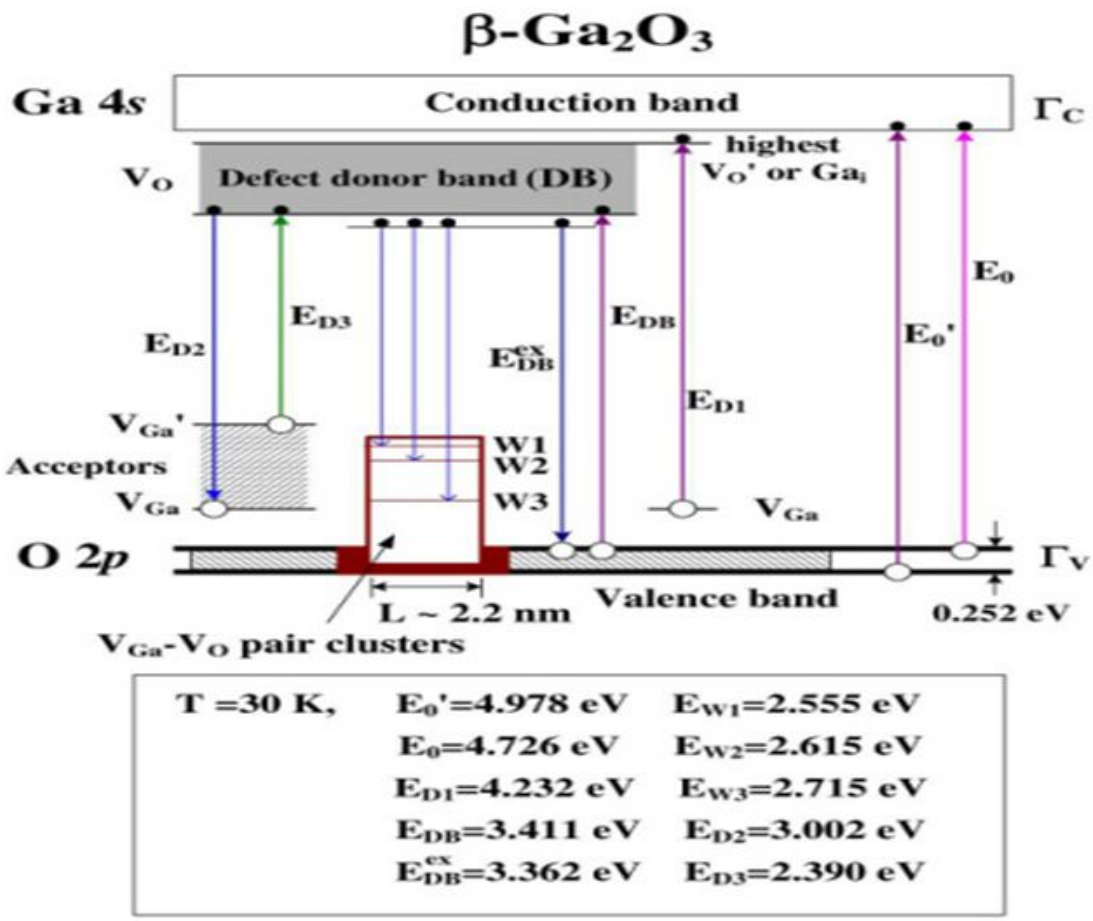

Fig. 2. Representative band-structure scheme of the gap-state and near-band-edge transitions in β-Ga_2O_3[28].

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 2.2절 Growth mechanism

2.2.1 Vapor-liquid-Solid (VLS)

나노와이어가 성장하는 mechanism 중에 많은 방법들이 있지만, 그 중에서도 가장 많이 사용되어지고 있는 메커니즘으로 VLS mechanism을 사용한다. VLS mechanism의 방법은 1964년 처음으로 제안이 되었으며, 실리콘 기판위에 액상상태의 골드위에 Si gas를 흘려보내 주어 Si 나노 와이어를 만들었던 것이 시초가 되었다.[38] VLS mechanism은 총 3가지단계로 나누어서 말 할 수 있다. 첫 번째 기판위에 촉매로 작용할 Metal을 얇게 도핑을 한 후에 열을 주입해 주어 액적 상태의 island 형태로 만들어 준다. 두 번째 반응을 시켜 나노와이어로 만들고자 하는 물질은 열에 의하여 증기가 되어 액정상태인 metal의 표면으로 흡수가 된 후 아래쪽으로 확산이 된다. 세 번째 흡수와 확산을 통하여 물질이 액적상태의 metal이 과포화가 됨으로써 축 방향으로 고체와 액체 표면에 핵이 생성됨으로써 나노와이어가 성정하게 된다. VLS는 VS mechanism에 비해서 생성에너지 조금 들며, 생성되어지는 나노와이어의 크기, 생성되어지는 위치는 액정상태의 metal이 활성화되어져 있는 위치에 따라서 정해진다. 그리고 이 mechanism은 많은 재료에서 이방성을 가지는 배열을 만들 수 있는 특징을 가지고 있다. 사용되는 재료, 진공시스템의 오염의 정도와 실험도중에 유입되는 불순물, 기판 표면의 산화물 층의 존재는 액정상태의 metal의 모양을 결정짓는 중요한 요인이 된다. 기판의 표면에 생성되는 액정상태의 metal의 모양은 표면장력과 액체-고체간의 계면 장력의 힘의 균형에 의해 결정된다. 액정상태의 metal의 반경은 접촉하고 있는 접촉각에 따라서 변화하게 된다. $R = \frac{r_0}{\sin(\beta_0)}$ r_0는 접촉하고 있는 반경 의 반지름이며, β_0는 young's 정의에 의하여 규명되어지는 값이다. 액정상태의 metal의 초기반경이 작을 때 액정상태의 metal은 표면과 액체-고체 계면 (σls)의 긴장도와 선 장력(τ)에 의존을 하고 있다. 나노 와이어가 성장하기 시작하면 dh 만큼의 높이가 증가하고 반대로 dr만큼의 폭이 감소하게 된다. 성장이 계속 해서 되면 β_0의 값은 점점 커지는 것(처음 계면과의 접촉한 각을 α=0로 설정)을 알 수 있다. 각 상태에 따라서 두 가지의 식으로 표현이 가능하다.[39]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

figure.4(b) $\sigma_1 \cos(\beta_0) = \sigma_s - \sigma_{ls} - (\tau / r_0)$ figure.4c).$\sigma_1 \cos(\beta_0) = \sigma_s \cos(\alpha) - \sigma_{ls} - (\tau / r_0)$

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

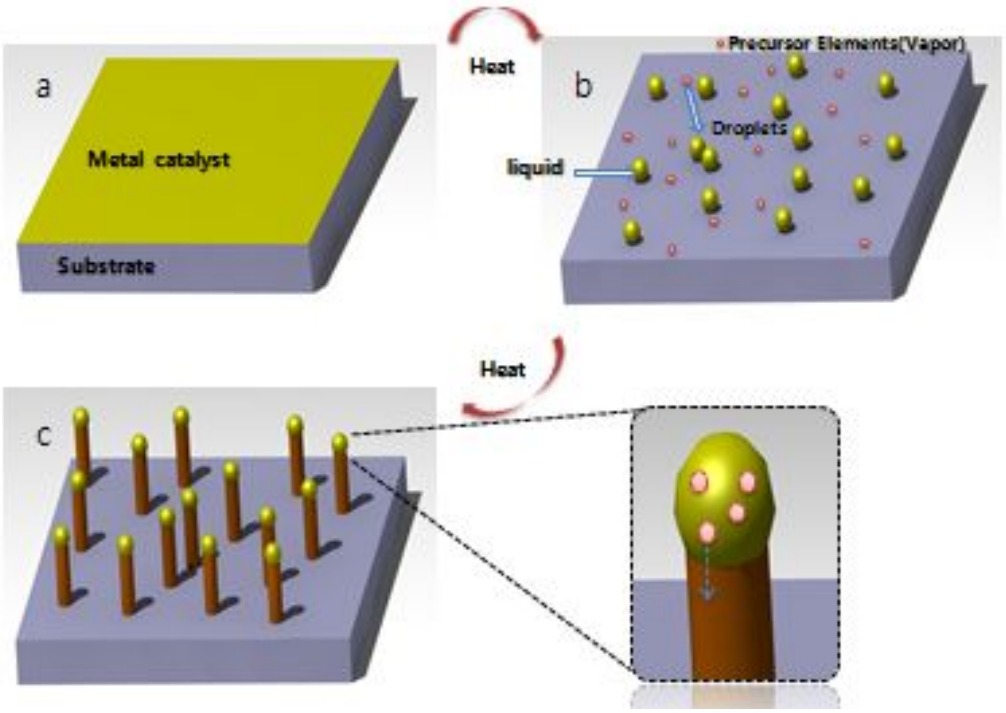

Fig. 3. Schematic of VLS growth mode.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

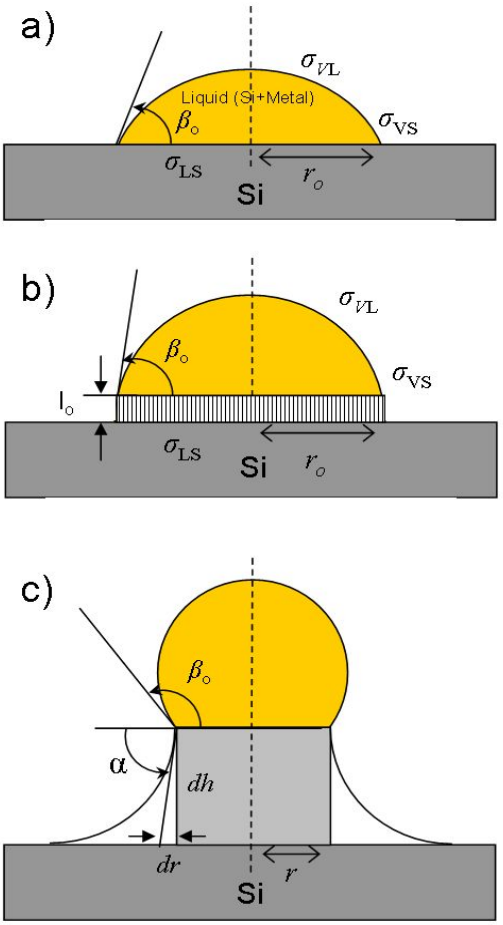

Fig. 4. Schematic illustration of metal-alloy catalyzed whisker growth depicting the catalyst droplet formation during the early stages of whisker growth.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.2 Vapor solid (VS)

나노와이어를 형성하는 많은 방법들 중의 하나인 VS mechanism은 VSL mechanism과는 다른 방법으로써 간단하게 이야기를 하자면 metal catalyst를 사용하지 않는 방법이다. 이 VS의 원리는 증착하고자 하는 물질에 열을 가하여 Vapor 상태를 만들어 기판위에 날려 보내준 후 기판의 표면에서 surface diffusion 및 surface migration을 통하여 물질끼리 합쳐져서 바로 Vapor에서 Solid가 되는 것이다. Figure 5를 이용하여 VS mechanism을 단계별로 나누어 설명을 하자면 첫 번째 잘 세척된 기판을 준비한다. 두 번째 증착하고자 하는 물질에 열을 가하여 Vapor 상태로 만들어 준다. 세 번째 이 물질들이 정해진 곳 없이 기판 이곳저곳으로 떨어진다. 네 번째 기판에 위치한 물질들이 surface diffusion 및 surface migration을 통하여 이동을 하여 서로 안정한 상태가 되기 위해 뭉친다. 마지막으로 이 뭉쳐져 있는 물질이 과포화와 핵생성을 하게 되어 축방 향으로 나노와이어를 성장하게 된다. 즉, Vapor인 물질이 기판 표면에서 서로 안정한 상태가 되기 위하여 모여 Solid가 되는 형태의 성장 mechanism이다. 이 mechanism의 특징은 VLS mechanism과는 다르게 나노와이어 끝에 tip이 존재하지 않는 다는 것이며, 크기나 사이즈를 VLS 와 같이 통제를 할 수 없다는 특징이 있다. 이 방법은 VLS 보다 적게 사용이 되고 있다. 이 방법을 통하여 성장을 하게 되면 표면에 위치하고 있는 결함에 의해서 나노와이어의 끝의 모양이 특별하게 만들어질 수도 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

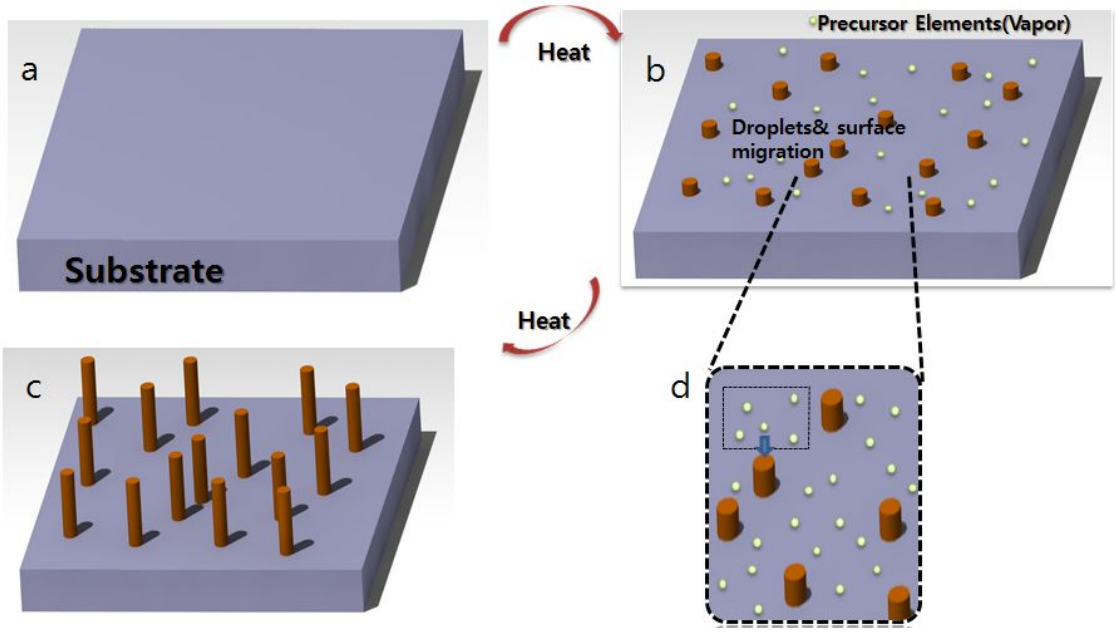

Fig. 5. Schematic of VS growth mode.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 2.3절 Self Assembly Vapor liquid Solid(VLS)

나노와이어를 형성하는 방법 중에서 가장 많이 사용되는 방법은 VLS mechanism 이다. 이 방법은 위에서 설명한 것과 같이 metal catalyst가 필요한 성장 방법으로 나노와이어를 만들기 전에 이 metal catalyst를 만들어 줘야한다. 하지만 self assembly vapor liquid solid 방법은 물질 스스로 metal catalyst를 만들어 내기 때문에 위의 과정을 하지 않아도 된다. Self assembly vapor liquid solid 방법을 사용하는 물질은 ZnO, [40] GaN, [41], Ga_2O_3, [16] 등의 물질들이 사용이 되어 진다. 여기 각 각 catalyst 역할을 하는 것은 Zn, Ga 가 그 역할을 하고 있다. 이러한 catalyst들을 metallic seed라고 하는데 이는 비화학양론적인 구조를 가지고 있어서 만들어 지는 것이다. Fig. 6을 통하여 설명을 하자면 Ga_2O_3을 성장을 하게 되면 최초에 Ga_2O_3 Layer가 성장이 되는 것을 알 수 있다. 이 때 증착두께를 점차 증가를 시키게 되면 Ga_2O_{3-x}인 산소 결핍 층이 생기게 되는데 이때 산소 결핍 층이 생기는 원인이 비화학적인 구조를 가지고 있기 때문이다. 이 산소 결핍 층이 생기게 되면 monoclinic구조를 이루는 β-Ga_2O_3가 화학 양론적으로 맞기 안게 되면서 Ga만 따로 남게 된다. 이때 Ga surface diffusion 및 surface migration을 통하여 더욱 안정적인 상태가 되려하며 가장 안정적인 구조인 구 형태의 모양을 가지게 된다. 이때 Ga는 액정 상태로 남게 되는데 이 액정상태의 Ga는 metallic seed 역할을 하게 된다. Ga metallic seed가 만들어진 후에는 Vapor 상태로 있는 Ga_2O_3가 Ga metallic seed 안에 들어가게 되고 안으로 들어간 Ga_2O_3는 축방향인 기판 쪽으로 내려가게 됨으로써 나노와이어가 성장하게 된다. ZnO, GaN또한 같은 방법으로 Zn과 Ga가 metallic seed역할을 함으로써 나노와이어가 성장하게 된다. 또한 이 방법으로 sputter를 통하여 만들어 낸 적은 거의 처음이다. self catalyst VLS는 seed를 먼저 만들어 낸 후 성장시키는 방법이 아니기 때문에 기본의 VLS 방법보다는 모양과 양을 조절하는데 한계가 있다. 하지만 처음에 catalyst를 필요로 하지 않기 때문에 VLS와는 다른 매력을 지닌 성장 mechanism이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

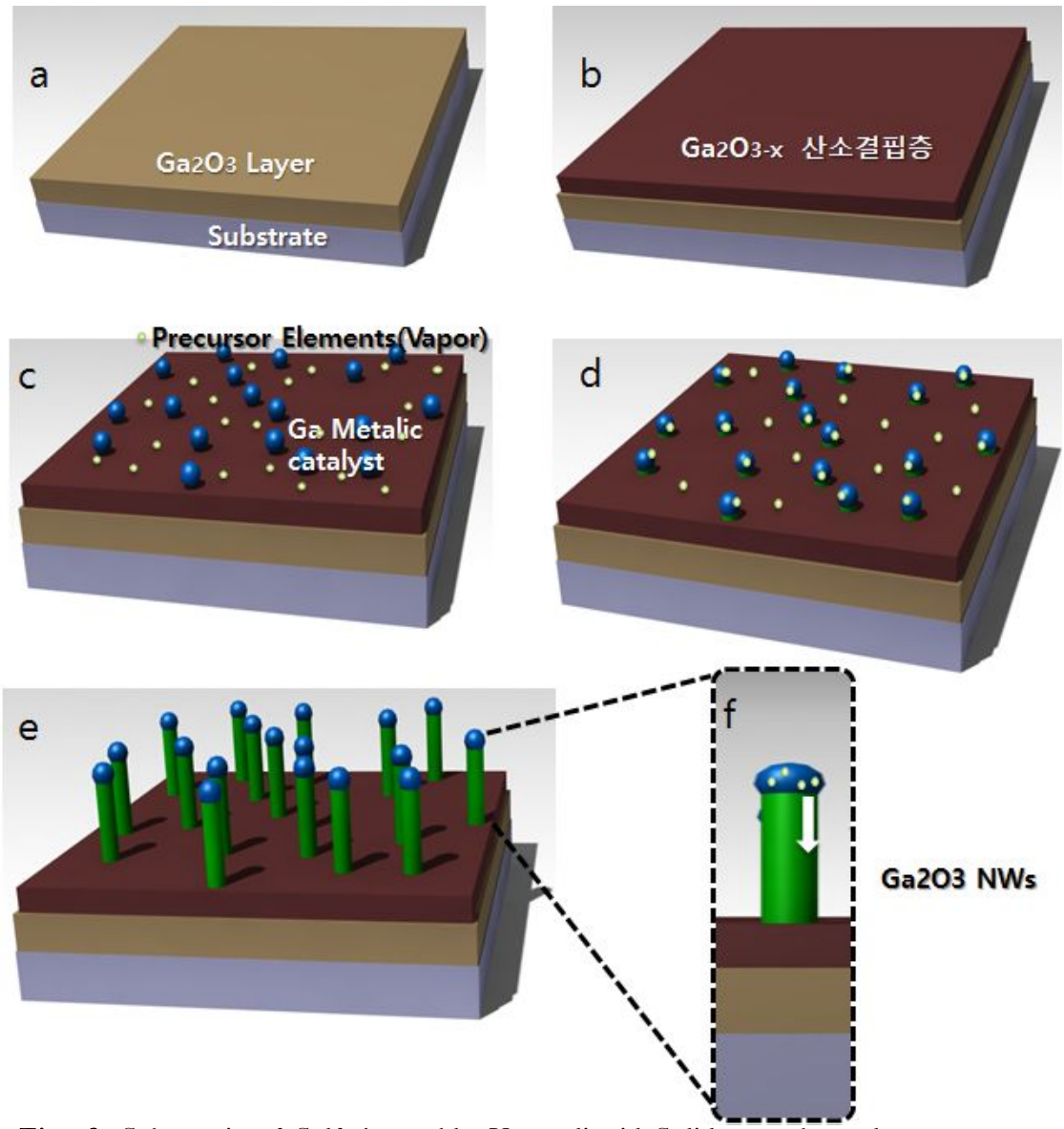

Fig. 6. Schematic of Self Assembly Vapor liquid Solid growth mode.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 2.4절 RF Magnetron sputtering

박막을 제조하는 기술은 크게 물리적 방식을 이용하는 Physical vapor deposition(PVD)과 화학적 방식을 이용하는 Chemical vapor deposition(CVD)로 분류될 수 있다, PVD는 CVD에 비해 작업조건이 깨끗하고, 진공상태에서 저항 열이나 전자 beam, laser beam 또는 plasma를 이용하여 고체상태의 물질을 기체 상태로 만들어 기판에 직접 증착시키는 박막제조 방식이다. PVD방식으로 제조할 수 있는 박막재료는 금속, 합금을 비롯하여 화합물, 비금속 산화물 등이 있다.CVD는 증착하고 싶은 필름을 가스 형태로 웨이퍼 표면으로 이동시켜 가스의 반응으로 표면에 필름을 증착시키는 방법이다. Sputtering은 chamber 내에 공급되는 gas cathode에서 발생되는 전자 사이의 충돌로부터 시작된다. 진공 chamber내에 Ar과 같은 불활성기체를 넣고 ,cathode에 전압을 가하면 cathode부터 방출된 전자들이 Ar 기체원자와 충돌하여, Ar을 이온화시킨다. Ar + e-(primary)= Ar + e-(primary) + e-(secondary) Ar이 excite되면서 전자를 방출하면 에너지가 방출되며 이때 glow discharge가 발생하여 이온과 전자가 공존하는 보라색의 plasma를 보인다. plasma 내의 Ar+이온은 큰 전위차에 의해 cathode(target)쪽으로 가속되어 target의 표면과 충돌하면, 중성의 target 원자들이 튀어나와 기판에 박막을 형성하는 방법이다. 장점으로는 여러 재료에서 막의 성장속도가 안정되게 비슷하고, 균일한 성장이 가능하며, 다양한 재료 의 성막이 가능하며 산화물, 질화물 박막의 형성이 가능하다, 단점으로는 성막속도가 낮다는 것인데 이는 Magnetron sputtering으로 보완 가능하다. RF sputtering은 DC sputtering의 단점을 보완하여 산화물이나 절연체일 경우에도 sputtering이 되도록 개선한 방법이다. 이 방법은 낮은 Ar 압력 하에서도 plasma가 유지될 수 있으며, 주로 13.56MHz의 고주파 전원을 사용한다. Magnetron sputtering이란 target(cathode)의 뒷면에 영구자석이나 전자석을 배열함으로써 전기장(RF 또는 DC) cathode 로부터 방출되는 전자를 target 바깥으로 형성되는 자기장내에 국부적으로 모아 Ar 기체원자와의 충돌을 촉진시킴으로써 sputtering yield를 높이는 방법이다. 이 방법의 장점은 sputtering 의 효율 증가, 전자의 와류운동으로 전자의 기판 및 박막에의 충돌을 감소시킬 수 있다. 즉, 기판온도 상승효과가 적으며, 절연체의 경우에도 성막속도가 크다는 것이다. 이러한 sputtering의 특성 때문에 본 논문에서는 RF와 Magnetron을 합친 RF Magnetron sputtering으로 실험을 진행 하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

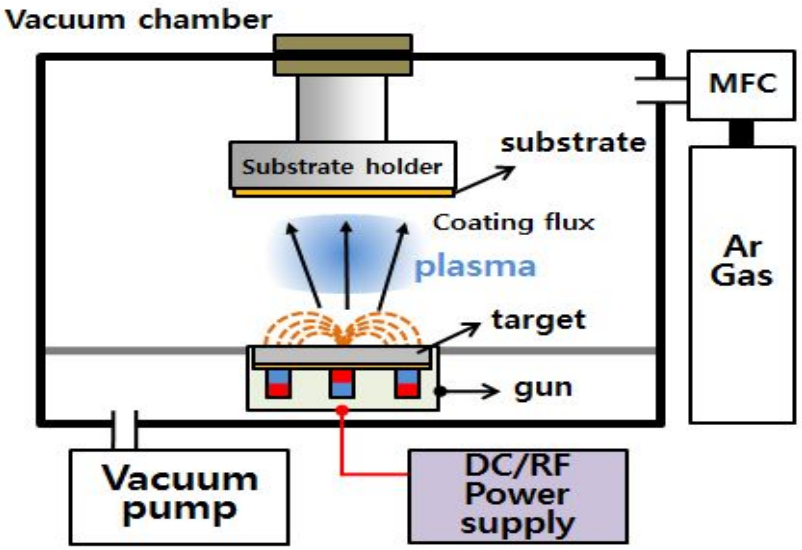

Fig. 7. Typical DC/RF magnetron sputtering system.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 3장 실험 방법

제 3.1 절 Ga_2O_3 박막의 증착

β-Ga_2O_3 powder (순도 99.999%) 를 Cu mold(d = 50mm)에 넣어 RF magnetron sputtering장비를 통해 pre-sputtering을 진행하였다. Pre-sputtering은 Ga_2O_3 분말에 있는 수분, 불순물을 sputtering을 통하여 날려버리기 위해 5×10^{-3}, 1×10^{-2}, 2×10^{-2}, 3×10^{-2} torr의 압력에서 각각 RF power는 50 W에서 30 sec간 plasma 띄워 날려 보내준다. Glass 기판의 세척은 acetone(CH_3COCH_3), methanol(CH3OH), deionized(DI) water를 이용하여 초음파세척기를 이용하여 각 5min 씩 세척하였다. 기판과 target과의 사이의 거리는 40 mm이며, 증착온도는 480~500 ^{0}C에서 증착 하였다. 그리고 이때 반응기체는 Ar gas 20 sccm을 주입했으며. 증착시간은 각각 1 , 8 , 16 , 32, 34, 36, 48 min 이며, 공정 압력 5×10^{-3} torr이였으며 RF input power는 100 W로 증착을 하였다. 두께의 변화에 따른 특성을 파악하기 위해서 다른 조건들은 고정변수로 하였다. 이러한 조건에서 나온 박막들은 결정 구조를 구하긴 위해 XRD실험을 실시하였으며, 광투과도를 측정하기 위해 UV-Transmittance를 사용 하였다. 이때 광원의 파장대역은 200～1000 nm이다. 구조적 형상을 보기 위해 SEM과 High-resolution transmission electron microscopy(HRTEM)을 사용하여 관찰하였다. 또한 박막의 두께를 측정하기 위해 SEM의 기법중 하나인 cross-section을 이용하여 박막 두께를 측정하였다. 그리고 Ga_2O_3 박막의 정성분석은 EDAX로 측정하였다. Ga_2O_3 박막의 밴드 갭을 측정하기 위하여 UV-Transmittance를 측정하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 3.2 절 In-doped Ga_2O_3 박막의 증착

β-Ga_2O_3 powder와 In_2O_3 powder를 각 98 : 2 , 97 : 3 , 95 : 5 wt%의 비율로 건식 혼합하여 Cu mold(d = 50mm)에 넣어 RF magnetron sputtering장비를 통해 pre-sputtering을 진행하였다. Pre-sputtering은 5×10^{-3}, 1×10^{-2}, 2×10^{-2}, 3×10^{-2} torr의 압력에서 각각 RF power는 50 W에서 30 sec간 plasma 띄워 날려 보내 준다. Glass 기판의 세척은 acetone(CH_3COCH_3), methanol(CH3OH), deionized(DI) water를 이용하여 초음파세척기를 이용하여 각 5min 씩 세척하였다. 기판과 target과의 사이의 거리는 40 mm이며, 증착온도는 480~500 ^{0}C에서 증착 하였다. 그리고 이때 반응기체는 Ar gas 20 sccm을 주입했으며. 증착시간은 각각 5 , 20 , 30 , 40, 60, min 이며, 공정 압력 5×10^{-3} torr 이였으며 RF input power는 100 W로 증착을 하였다. 두께의 변화에 따른 특성을 파악하기 위해서 다른 조건들은 고정변수로 하였다. 이때 3가지 조성 중에 가장 NWs의 질이 좋은 조건이 98 : 2 wt%로 증착한 NWs인 것을 알 수 있어서 이 샘플들로 측정하는 실험들을 진행 하였다. 이러한 조건에서 나온 박막들은 결정구조를 알기 위해 XRD실험을 실시하였으며, 광투과도를 측정하기 위해 UV-Transmittance를 사용 하였다. 이때 광원의 파장대역은 200～1000 nm이다. 구조적 형상을 보기 위해 SEM과 High-resolution transmission electron microscopy(HRTEM)을 사용하여 관찰하였다. 또한 박막의 두께를 측정하기 위해 SEM의 기법중 하나인 cross-section을 이용하여 박막 두께를 측정하였다. 그리고 Ga_2O_3 박막의 정성분석은 EDAX로 측정하였다. Ga_2O_3 박막의 밴드 갭을 측정하기 위하여 UV-Transmittance를 측정하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Target	Ga_2O_3	In-doped Ga_2O_3 Ga_2O_3:In_2O_3=98wt%:2wt%
Working pressure	5×10^{-3}	5×10^{-3}
Working Temperature	480~500°C	480~500°C
Gas	Ar 20sccm	Ar 20sccm
RF input power	100 W	100 W
Substrate	Glass	Glass
Target-Substrate distance	40mm	40mm

Table. 1 Experimental conditions

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

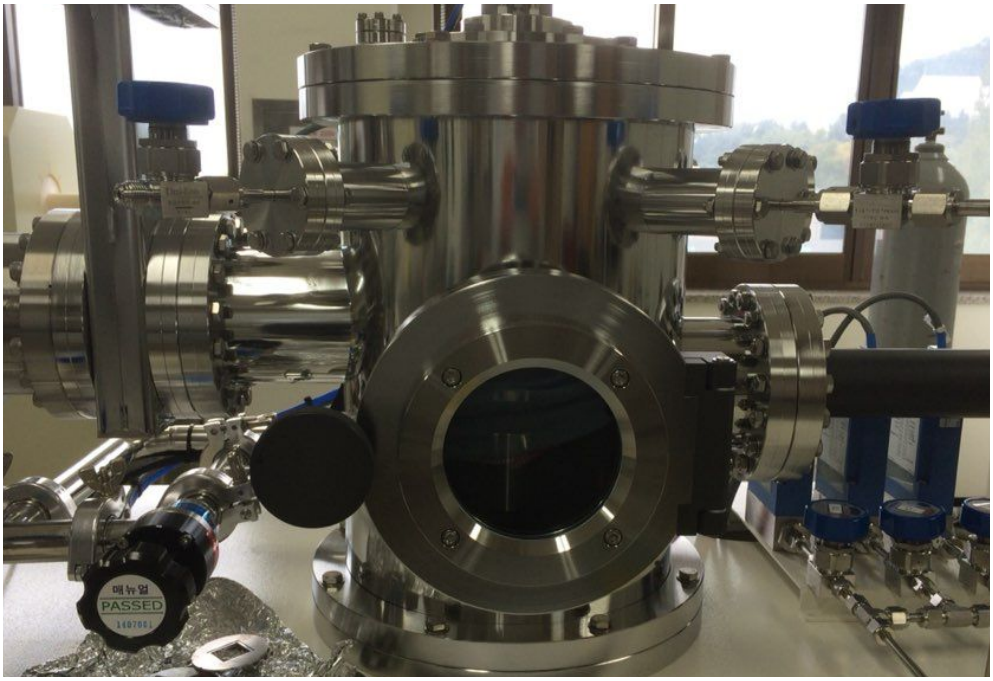

Fig. 8. RF magnetron sputtering system used in this study.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 9. Photograph illustrates the sequence to produce the Ga_2O_3 powder target.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

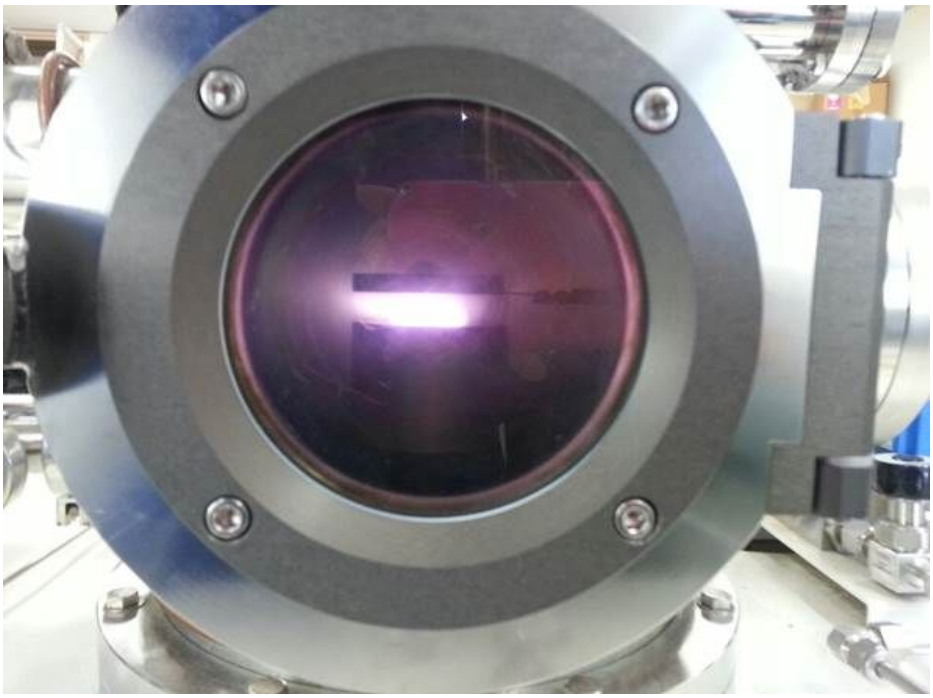

Fig. 10. Stabilization of the target

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 4장 결과 및 고찰

제 4.1.1 절 Ga_2O_3 구조적 특성 분석

1) SEM

Ga_2O_3 Film의 결정구조를 분석하기 위하여 측정한 SEM(Scanning Electron Microscopy) 이미지를 Fig. 11로 나타내었다. 일반적으로 SEM의 관찰은 top-view와 cross-section view가 있다. Fig. 11. (a)는 Ga_2O_3 가 8min 증착된 sample의 cross section 을 찍은 것으로 써 이 SEM image를 보면 두께가 115nm인 것을 알 수 있다. 또한 이미지를 통하여 처음 박막이 증착 할 때는 Layer로써 증착이 되는 것을 알 수 있다. Fig. 11. (b)는 Ga_2O_3 박막을 115nm 증착한 Sample 표면이다. 삽입되어져 있는 표면 이미지는 같은 Sample을 고배율로 측정한 sample의 표면으로써 표면에 작은 덩어리들로 핵 성장이 되고 있는 것을 알 수 있는 표면이다. Fig. 11(c)는 Ga_2O_3 가 32min 증착된 sample의 cross section 을 찍은 것으로 써 이 SEM image를 보면 두께가 610nm인 것을 알 수 있다. Fig. 11(a)보다 확실히 더 많은 두께가 증착이 되는 것을 알 수 있다. Fig. 11(d)는 Ga_2O_3 박막을 32min 증착한 Sample로서 610nm 두께의 표면을 나타낸 image이다. Fig. 11(d)를 보면 작은 점들이 보이기 시작하는 이 작은 점들이 바로 Ga들이 뭉쳐서 만들어진 후 Nano burr가 되기 시작하는 것이다. Fig. 11(d)에서는 이 Nano burr의 양과 크기가 작게 나타나며 작은 점들 이 있는 것처럼 보인다. 이때 만들어 지는 점들은 Ga 들이 뭉쳐 Ga metallic catalyst를 이루어 self assembly VLS Growth 모드가 가장하게 하는 역할을 하게 된다. 이 Ga metallic catalyst들은 산소의 결핍으로 인하여 만들어 지게 된다. 이는 4.3절 Growth mechanism에서 자세히 설명하도록 하겠다. Fig. 11(e)는 Ga_2O_3 가 34min 증착된 sample의 cross section 을 찍은 것으로 써 이 SEM image를 보면 두께가 870nm인 것을 알 수 있다. Fig. 11(e)는 Fig.(c)보다 두께가 증가 한 것을 알 수 있는데 이때 증착 시간은 2min이 증가 하였지만 두께는 140nm가 증가 한 것으로 보아 증착 시간이 증가 할수록 두께의 증가율이 더 많아 진다는 것을 알 수 있다. Fig. 11(f)는 34mim 증착한 Sample의 표면 image이다. Fig. 11(f)를 보면 Fig. 11(d) 보다 확연하게 나노구조체의 크기가 증가 한 것을 알 수 있다. 이를 보면 Ga metallic catalyst가 확실하게 Seed 역할을 함으로써 나노구조체인 나노와이어가 성장 되는 것을 알 수 있다. Fig.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

11(g)는 Ga_2O_3 가 36min 증착된 sample의 cross section 을 찍은 것으로 써 이 SEM image를 보면 두께가 1350nm인 것을 알 수 있다. Fig. 11(g)와 Fig. 11(e)를 비교 했을 때 증착시간의 증가는 얼마 차이가 나지 않지만 두께는 상당히 많은 양이 차이가 나는 것을 알 수 있으며 이를 통하여 성장률이 급격하게 늘어나는 것을 알 수 있다. Fig. (g)를 보면 Layer 위에 둥근 형태의 섬을 볼 수 있는데 이것이 바로 nano burr이다. 이때 이것이 보이는 이유는 증착양이 증가함에 따라서 nano burr의 크기 또한 증가하기 때문이다. Fig. 11(h)는 1350nm 두께의 sample의 표면 image이다. Fig, 11(h)와 Fig. 11(f)를 비교하였을 때 nano burr의 크기와 양이 급격하게 증가하는 것을 알 수 있으며, Fig. 11(h)에 삽입된 사진을 보면 확실히 Nanowire가 성장한 것 또한 알 수 있다. 이는 증착하는 두께가 증가 할수록 나노구조체의 밀도와 크기가 증가 한다는 것을 알 수 있다. Fig 11(i)는 Ga_2O_3 가 48min 증착된 sample의 cross section 을 찍은 것으로 써 이 SEM image를 보면 두께가 2800nm인 것을 알 수 있다. Fig. 11(i)를 보면 확실하게 층이 나눠지는 것을 알 수 있는데 이는 산소 결핍을 통하여 Ga metallic catalyst가 만들어지고 이로 인하여 나노구조체인 나노와이어가 만들어 짐으로써 Ga_2O_{3-x} Layer가 만들어 지고 그 위에 Ga metallic catalyst를 이용한 nanowire 층이 만들어져서 층이 나뉜다는 것을 알 수 있다. Fig. 11(j)는 두께 2800nm의 표면 image로써 Fig. 11(h)와 비교를 했을 때 확실히 다른 형상의 모습을 보이게 되는데 이는 fig. 11(h)에서 나타나는 나노구조체의 밀도와 크기가 증착되어지는 두께의 증가로 인하여 급격히 증가하여 표면 전부를 덮음으로써 표면이 전부 nanowire가 되는 것이라고 생각이 되어 진다. 이 SEM Image들을 통하여 두께가 증가할수록 Ga metallic catalyst의 밀도와 크기가 증가를 하며 이 Ga metallic catalyst를 통하여 self assembly VLS Growth 성장을 하여 산소 결핍 층의 두께와 nanowire의 두께가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 산소 결핍 층의 두께는 어느 정도 증가한 후 두께가 더 증가하게 되면 산소 결핍 층의 두께는 증가하기 않고 nanowire 층의 두께가 계속해서 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 nanowire의 tip 모양을 통하여 확실하게 VLS growth 모드를 하는 것을 알 수 있다.[16]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

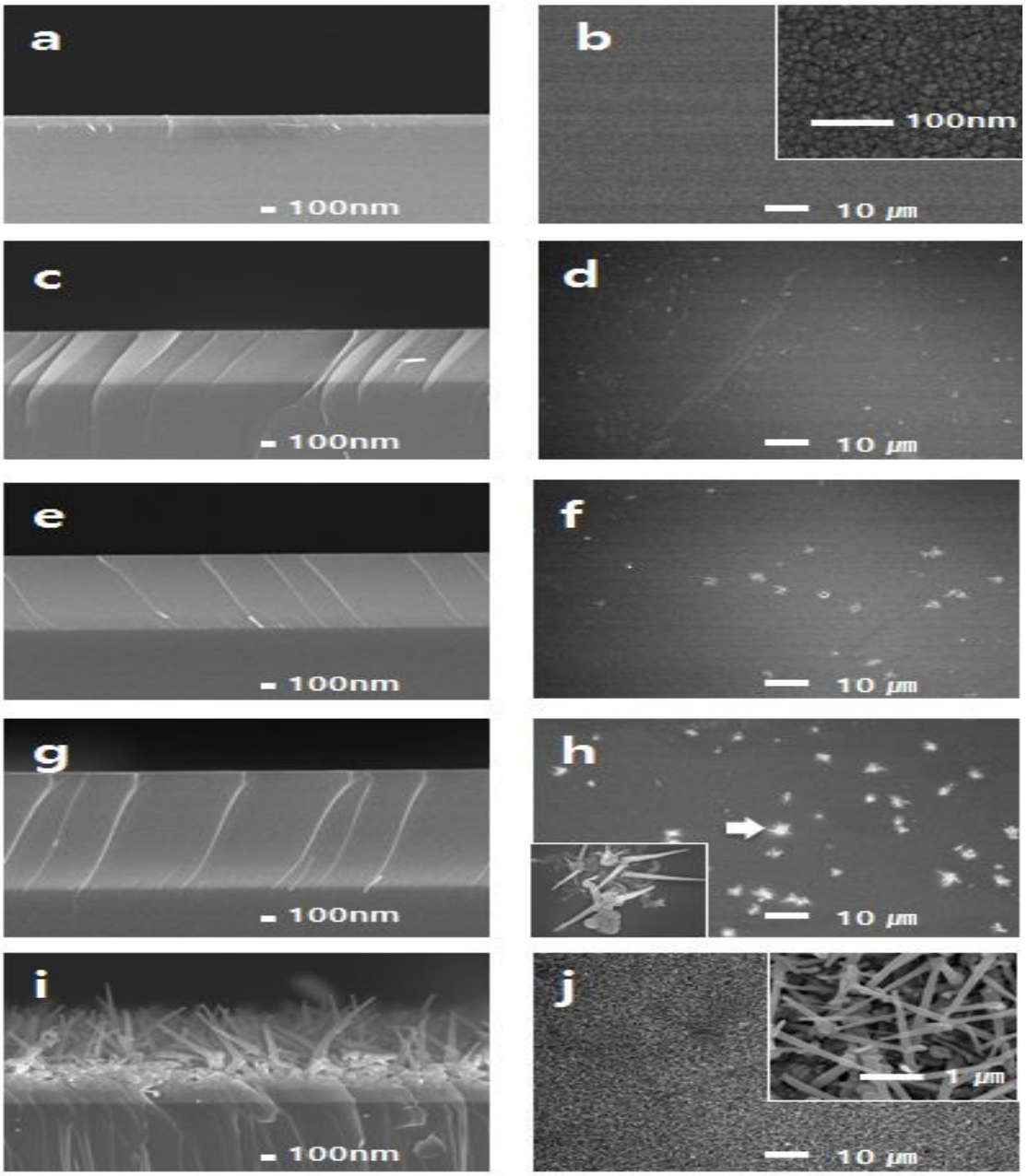

Fig. 11.Top-view and cross-sectional SEM images of Ga_2O_3 thin films. (a, b) 115nm, (c, d) 610nm, (e, f) 870nm, (g, h) 1350nm, (i, j) 2800nm

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 4.1.1 절 Ga_2O_3 구조적 특성 분석

2) EDAX

Ga_2O_3 Film의 나노와이어의 성분을 분석하기 위해서 EDAX를 측정 하였다. 이 측정법을 이용하면 Sample을 이루고 있는 성분이 무엇인지를 알 수 있으므로 나노와이어의 stem과 tip의 성분을 알아내기 위해서 측정을 실시하였다. Fig. 12(a)는 Fig. 11의 image에서 본 Ga metallic catalyst를 통하여 성장한 나노와이어를 표면에서 측정한 image이다. Fig. 12(b)는 같은 포지션에서 더 고배율로 측정을 하여 나노와이어가 어떤 형태를 나타내는지를 관찰 한 것이다. Fig 12(a, b)를 통하여 관찰을 하였을 때 나노와이어의 형태가 하나의 덩어리에서 방향성이 없이 많은 양의 나노와이어가 만들어지고, 나노와이어의 tip이 둥근 것으로 보아 방향성이 없이 VLS Growth를 하는 것을 알 수가 있다. Fig 12(c)는 성장되어져 있는 나노와이어 하나를 따로 떨어뜨려낸 후 측정한 SEM image이다. Fig. 12(d)는 나노와이어 하나를 EDAX mapping를 통하여 측정한 데이터로써 Ga-L emission을 나타내고 있다. 이 image를 보면 Ga의 분포가 tip부터 stem까지 고루 분포 하고 있는 것으로 알 수 있다. Fig. 12(e)는 EDAX mapping을 통하여 측정한 데이터로써 O-K emission을 나타내고 있다. 이 image를 보면 O의 분포가 stem 위주로 분포하고 있고, tip의 껍질부분에 Ga와 함께 분포를 하고 있는 것으로 알 수 있다. EDAX mapping을 측정한 결과 나노와이어는 Ga와 O의 분포로 이루어져 있는데 Ga만 Tip에 있으므로 catalyst역할을 하는 것을 알 수 있다. 여기서 Ga는 산소결핍층에 의하여 남겨진 Ga가 서로 뭉쳐 만들어진 Ga metallic catalyst 이다. 또한 Ga로 이루어진 tip의 주변에 O가 함께 분포하고 있는 이유는 Ga metallic catalyst는 상온에서 액체 상태로 남아있게 되는데 이를 보호하기 위해서 캡슐처럼 Ga_2O_3 가 만들어 지는 것으로 보인다. 또한 이를 통하여 나노와이어의 Tip은 Ga로 이루어져 있고 , stem은 Ga_2O_3로 이루어져 있는 것을 알 수가 있다. 또한 마지막으로 tip을 Ga_2O_3가 감싸고 있음으로써 Ga가 상온에서 액체 상태로 존재하는 것을 막아주는 것을 알 수가 있다.[16]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

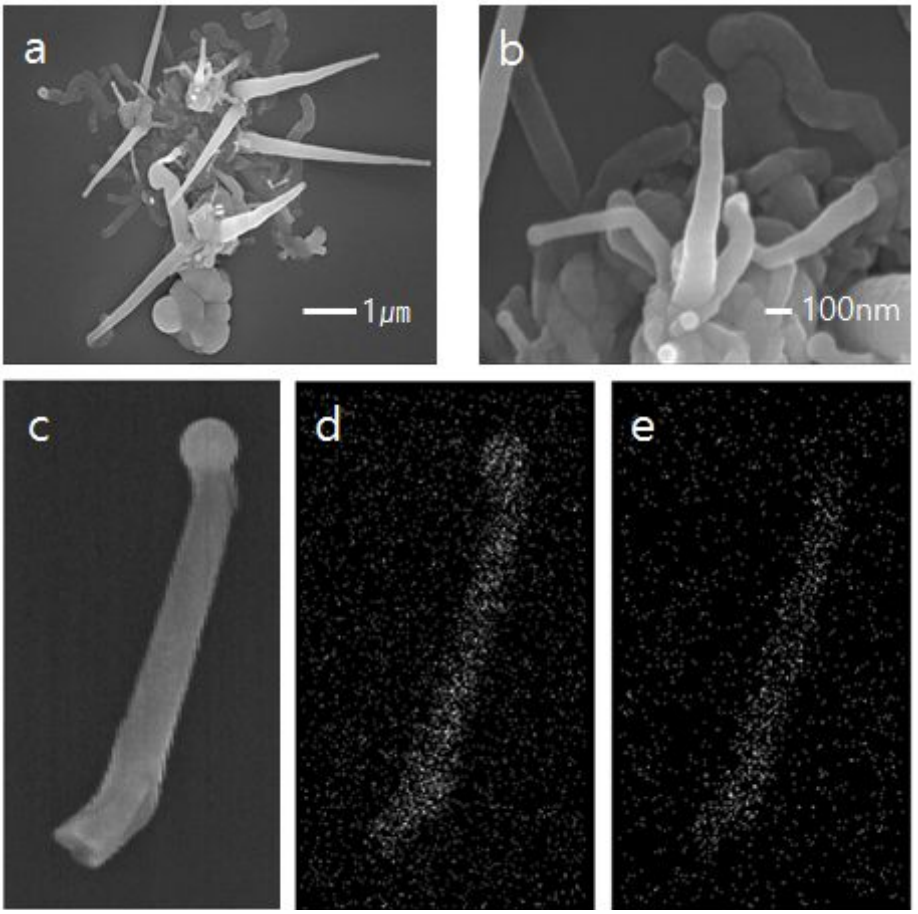

Fig. 12.(a)Wide-view and (b)high-magnification SEM image (c) SEM image of a single NW. (d, e) The EDX mapping image of Ga L-emission and OK-emission.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 4.1.2 절 Ga_2O_3 XRD 분석

XRD는 x-rat diffraction을 통하여 Sample의 결정구조를 측정하는 방법으로 널리 이용이 되고 있으며 이 방법을 통하여 측정을 하게 되면 sample의 성장 면들을 알 수가 있다. Fig. 13은 본 논문에서 실험한 Sample들의 diffraction profile이다. 본 논문에서 sample은 전부다 Glass에서 증착을 진행하였으며 두께를 제외한 나머지 것들은 고정변수로 하였다. 이 XRD profile을 보게 되면 두께 15nm에서부터 1350nm까지의 sample들의 diffraction profile에서는 명확한 peak값을 찾을 수가 없었다. 그래서 2800nm두께의 sample을 측정한 결과 몇 개의 peak를 볼 수 있었다. 이 peak는 JCPDS card를 통하여 분석을 하였으며 사용한 JCPDS card 의 번호는 87-1901이었다. 측정을 분석한 결과 β-Ga_2O_3 이며 β-Ga_2O_3 는 187.44의 분자량을 가지며 monoclinic 구조, 격자 상수는 a=12.21 , b=3.037 , c=5.798 , β=103.83의 값을 가지고 있다는 것을 알 수가 있다. Fig. 13의 두께 2800nm 두께의 데이터와 87-1901번의 JCPDS card를 비교 분석 하였을 때 결정성장면은 30°부근에서 나오는 β(400) peak , 31.7°부근에서 나오는 β(002), β(-202) peak, 35.2°부근에서 나오는 β(111), 44.8°부근에서 나오는 β(-601) peak 그리고 64.2° 부근에서 나오는 β(-204)의 peak들을 관찰 할 수 있었다. 이 데이터를 보았을 때 β(400)은 확인이 잘 되지 않는데 이는 기판으로 사용된 Glass의 결정성이 좋지 않아서 20°부터 30°까지에서 peak가 브로드하게 나타나기 때문에 이 β(400) peak를 확인하기가 어려울 수도 있기 때문에 정확하게 확인이 안 되는 경우도 있다. 두께가 2800nm보다 얇은 나머지 sample들의 경우에는 peak의 모양이 sharp하지 않고 브로드하게 나오는데 이는 Ga_2O_3의 결정성이 좋지 않다는 것과 두께가 너무 얇다는 것 때문에 peak의 값이 잘 나타나지 않는 것이다. 이 이유는 산소결핍층으로 성장이 되어지는 Ga_2O_{3-x}의 존재와 방향성이 없이 성장하는 나노와이어의 형태 때문에 peak의 값이 sharp하게 나오지 않는 것이다. 결과적으로 XRD를 측정하여 β-Ga_2O_3으로 증착을 하였고 증착 결과 β-Ga_2O_3가 증착이 된 것을 알 수가 있었으며, Glass 기판위에 성장된 β-Ga_2O_3 박막의 결정성이 좋지 않다는 것 또한 알 수가 있었다. 그리고 또한 두께가 증가할수록 확연하게 peak의 값이 보이는 것을 알 수 있는데 이는 나노와이어의 양이 증가하면서 약했던 값들이 중첩이 되면서 나타나는 것을 알 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

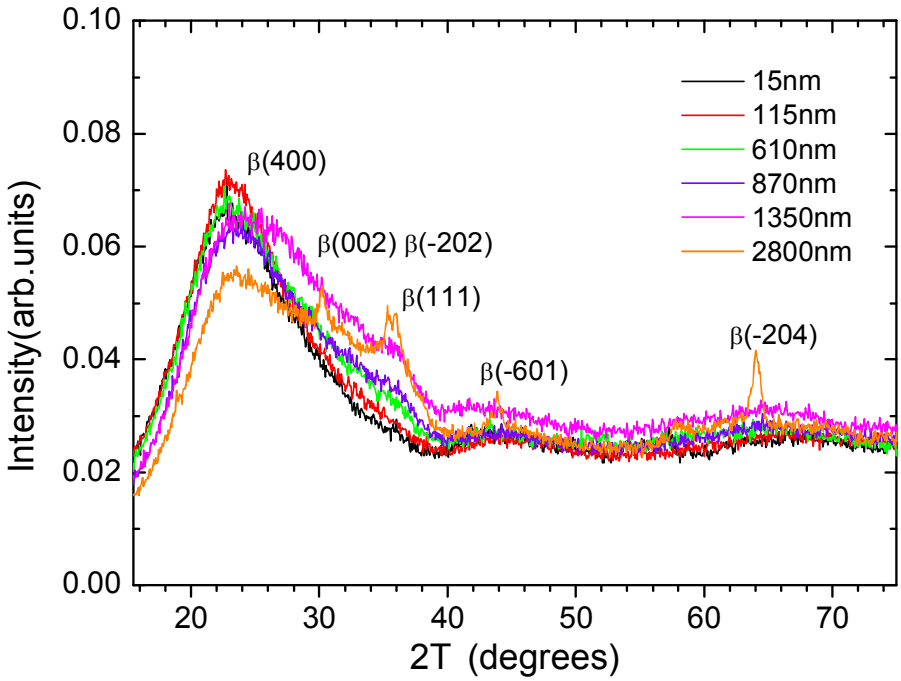

Fig. 13. XRD patterns of Ga_2O_3 thin films with different thicknesses.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 4.1.3 절 Ga_2O_3 광학적 특성 분석(UV - Transmittance)

Fig. 14는 두께 변화에 따른 Ga_2O_3/glass 박막의 UV-transmittance 광투과도 곡선을 나타낸 것이다. 모든 시편은 샘플의 증착 시간에 따라 흡수 단들이 달라지는 것과 곡선의 oscillation 수가 변하는 것으로 보아 두께가 달라지는 것이 관찰되어진다. 물질의 광투과도는 15 nm샘플은 약 93%의 투과도를 가지며, 115 nm샘플은 약 88%의 투과도를 가지고, 610nm와 870nm sample은 약 80%의 투과도를 나타났다. 마지막으로 1.35 μm 샘플은 약 77%정도의 투과도로 나타났다. 두께가 15nm부터 1.35μm까지 증가할수록 흡수 단이 red shift 하는 것을 알 수 있는데 이는 band gap의 변화를 나타내는 것이다. 15nm ,115nm, 610nm, 870nm, 1.35μm 의 graph를 보면 물결과 비슷한 oscillation이 보인다. 이 oscillation에 인해서 박막의 두께를 다음의 식으로도 sample두께를 도출할 수 있다. 그러나 본 논문에서는 이식을 이용하여 두께를 도출 하지 않고 cross section을 통하여 두께를 도출하였다.

$$d=w/2(n^2-\sin^2\Theta)^{-1/2} *(\lambda_1*\lambda_2)/(\lambda_2-\lambda_1) \cdots\cdots (1)$$

d=Film thickness w=Number of wave n=Refractive index of thin film
Θ=Angle of incidence λ_2,λ_1= Used wavelength range(nm)

d(두께)값을 가지고 흡수계수를 구할 수 있으며 이 흡수계수를 통하여 밴드 갭을 구할 수 있다. 이 흡수계수를 구하는 식은 아래와 같다.

$$\alpha=1/d\ \ln(1/T) \cdots\cdots (2)$$

α=optical absorption coefficient d=thickness T=ratio of the transmitted intensity

위의 식을 통하여 구해진 흡수계수 α를 이용하여 밴드 갭을 구하는 식은 아래와 같다.

$$(\alpha h\nu)^2=(h\nu-Eg) \cdots\cdots (3)$$

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

hv = Photon energy ($hv = 1240/\lambda$)
α = optical absorption coefficient
Eg = band gap

Fig. 15 (a)—(e)는 각각 15 nm, 115nm, 610nm, 870nm, 1.35μm 샘플을 위의 식으로부터 구해진 값을 나타낸 band gap 그래프이다. 이 그래프를 보면 15 nm는 약 5.05. eV, 115 nm는 약 4.89 eV, 610nm는 약 4.33 eV, 870nm는 약 4.15 eV, 1.35μm는 3.86eV의 값을 가진다. 이러한 밴드 갭의 변화가 나타나는 이유는 각각의 샘플들의 두께가 달라지면서 흡수계수의 값과 투과도의 값이 달라지기 때문이다. Fig. 16 은 각 두께에 따른 밴드 갭의 변화 값을 그래프로 한 번에 나타낸 것이며 그래프는 가우시안 피팅을 통하여 나타 내었다.

$$n_s = (1+\sqrt{1-T_s})/T_s$$
$$N = ((1+n_s^2)/2) + 2n_s((T_M - T_m)/(T_M T_m))$$
$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \cdots\cdots (4)$$

n_s=기판의 굴절률 , T_M= 투과도의 최곳값 , T_m= 투과도의 최솟값 T_t=기판의 투과율
n= 굴절률

Fig. 17 은 위의 (4) 식을 이용하여 파장에 따른 각 각 sample의 굴절률을 구한 것을 그래프로 나타낸 것으로 굴절률의 값이 1.5부터 1.9 정도 까지 분포를 나타내는 것을 알 수 있다. 이때 두께가 증가할수록 굴절률의 값이 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 표면의 포러스 구조, 비화학양론적인 구조로 인하여 만들어진 Ga metallic catalyst의 양 그리고 Ga rich humps의 양에 의해서 굴절률의 값이 감소하는 것으로 보인다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

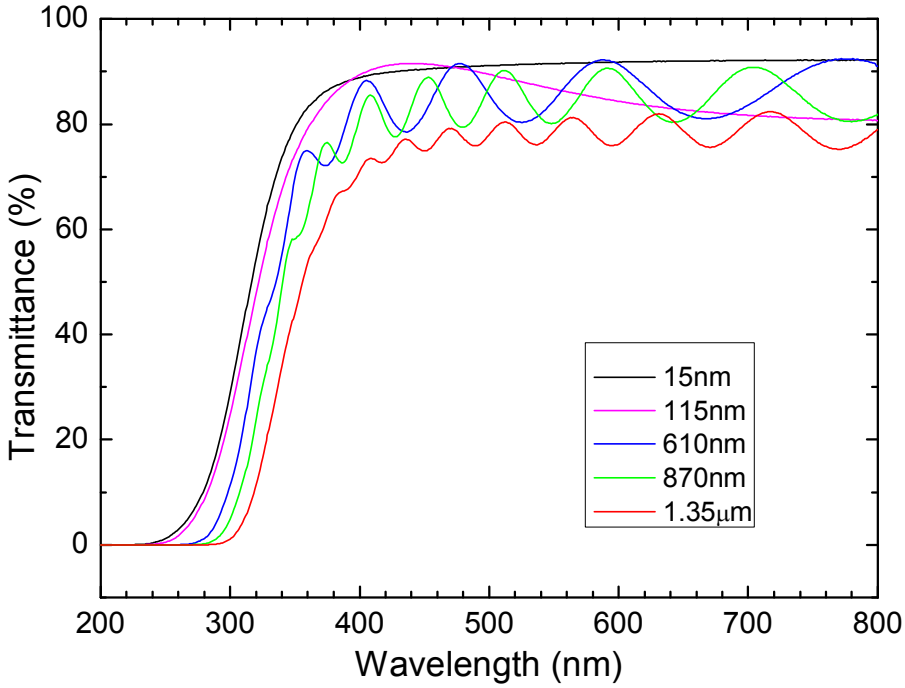

Fig. 14. UV-Transmittance transmission spectrum of 15nm, 115nm, 610nm, 870nm, 1.35μm.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

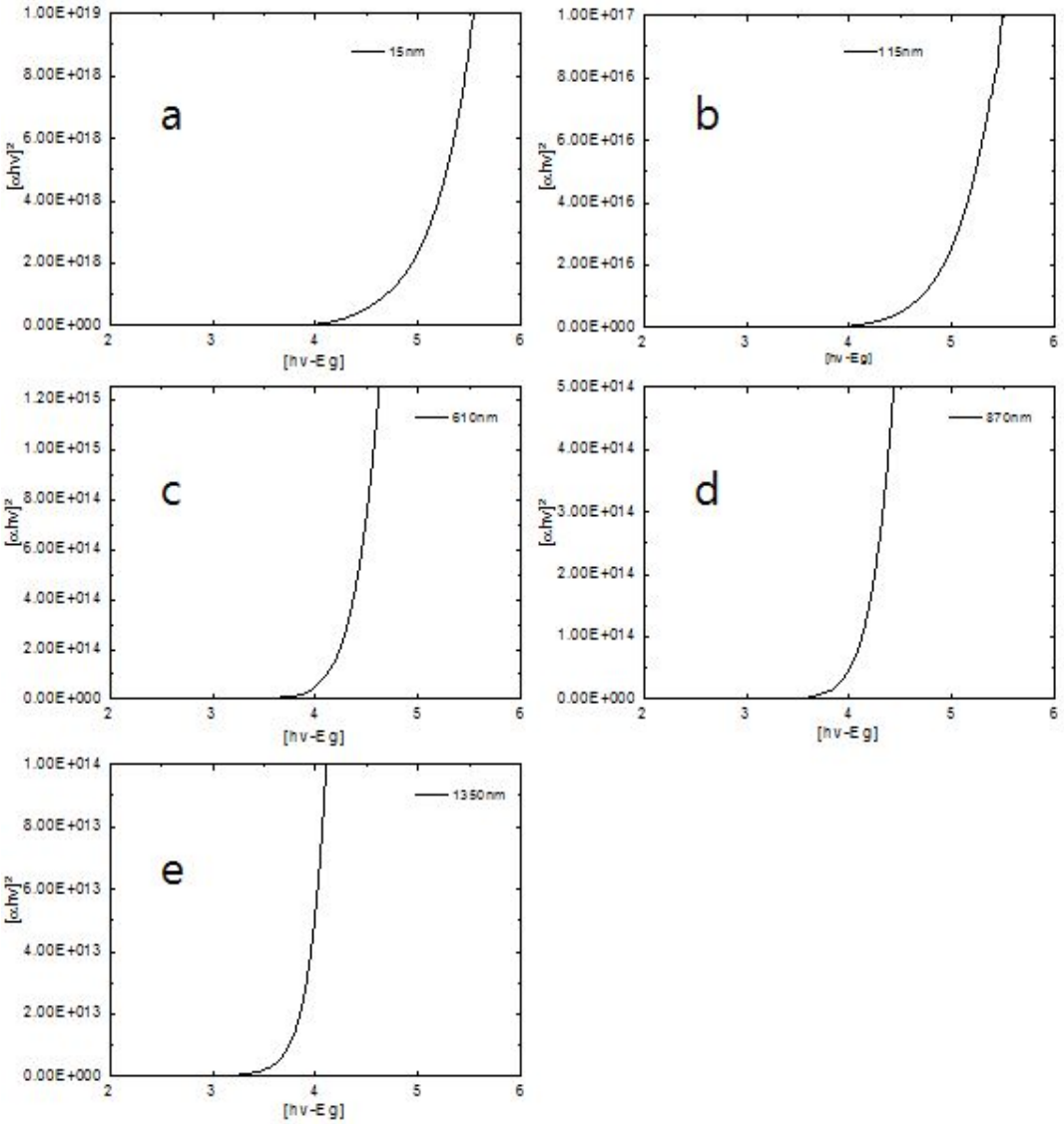

Fig. 15. Linear fit to extract band gap for Ga_2O_3 nano-burr at 15nm, 115nm, 610nm, 870nm, 1.35μm.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

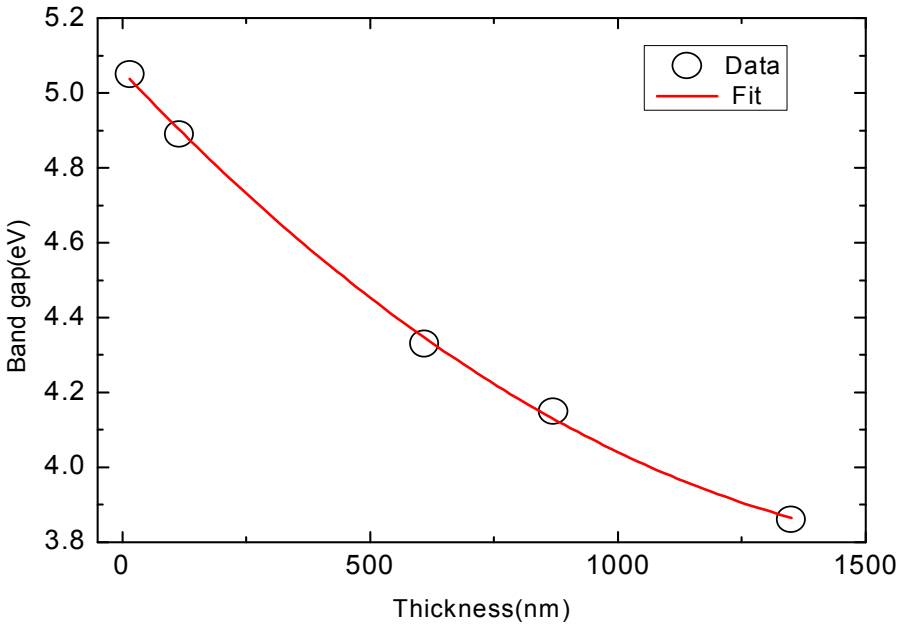

Fig. 16. Variation of optical band gap as a function of the film thickness.

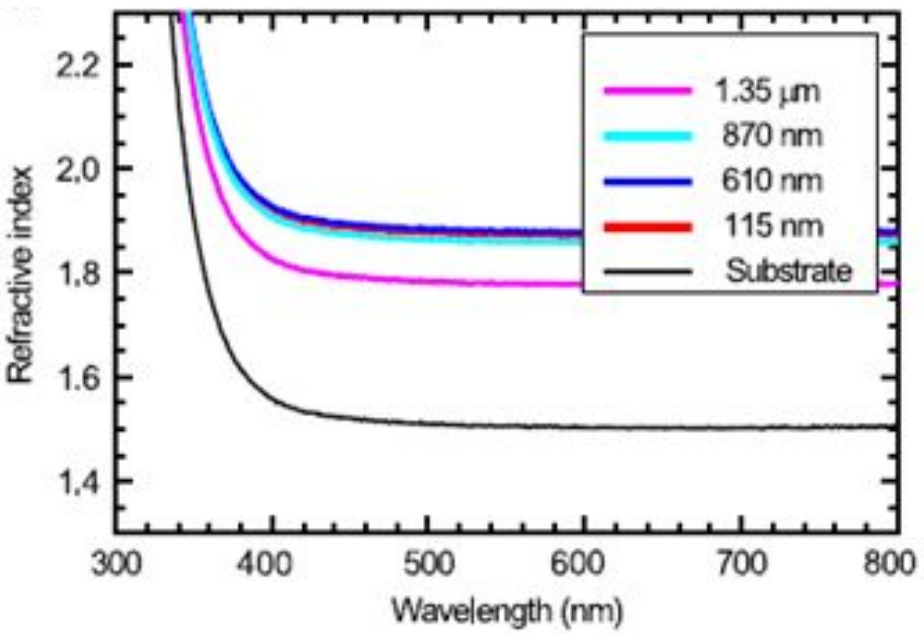

Fig. 17. Refractive index curves of Ga_2O_3 thin films

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 4.2.1 절 In-doped Ga_2O_3 구조적 특성 분석

1) SEM

In-doped Ga_2O_3 구조적 특성을 분석하기 위하여 SEM 실험을 진행 하였다. In-doped Ga_2O_3 구은 In 의 %를 달리 하면 증착을 실시하였다. Ga_2O_3 와In_2O_3 의 비율을 각 각 98 : 2 wt%, 97 : 3wt%, 95 : 5wt%의 비율로 건식 혼합하여 target 물질로써 사용을 하여 증착을 하였다. Fig. 18(a)는 98 : 2 wt%으로 혼합한 target을 사용하여 3hr 의 시간 동안 증착을 한 sample의 image이다. Fig. 18(b)의 image를 관찰 하면 상당히 많은 양의 나노와이어가 성장을 하였고, 길게는 수 마이크로까지 나노와이어의 길이가 성장하는 것을 알 수 있다. Fig. 18(c)는 97 : 3wt% 으로 혼합한 target을 사용하여 3hr 동안 같은 조건으로 증착을 한 sample의 image이다. Fig. 18(a)와 Fig. 18(c)를 비교 했을 때 두 sample 모두 많은 양의 나노와이어를 성장을 시키고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 18(d) 는 97 : 3wt% 으로 혼합한 target을 이용하여 증착한 후 고배율 으로 측정을 한 image를 나타내고 있다. 이를 Fig. 18(b)와 비교를 했을 때 나노와이어의 길이가 절반이하로 떨어지는 것을 알 수 있다. 이는 인듐의 양이 증가함에 따라서 나노와이어의 성장이 억제 되는 것을 알 수가 있다. Fig. 18(e)는 95 : 5wt%으로 혼합한 target을 사용하여 3hr의 시간동안 증착을 한 sample의 image이다. Fig. 18(e)의 image를 보면 나노와이어라고 라기 보다는 여러 개의 덩어리처럼 보이는데 이는 인듐 옥사이드의 양이 많아서 성장의 속도가 느려지고 많은 양의 인듐이 석출되어 Cluster가 커지는 것을 알 수가 있다. Fig. 18(f)는 95 : 5wt%으로 혼합한 target으로 증착을 sample을 고배율로 측정한 image이다. Fig. 18(f)를 (b, d)와 비교를 하였을 때 나노와이어의 길이가 눈에 띄게 짧아지는 것을 볼 수 있는데 이는 많은 양의 인듐이 석출되기 위해서 오랜 시간이 걸리기 때문에 나노와이어의 성장이 오래 걸리는 것을 알 수가 있다. 즉, 98 : 2wt%, 97 : 3wt%, 95 : 5wt% Ga_2O_3 와In_2O_3 의 비율로 혼합하여 증착을 시켰을 때 나노와이어의 구조적, 광학적인 특성이 가장 좋은 sample의 조건은 98 : 2wt%의 비율로 증착을 했을 때 인 것을 알 수 있다. 그래서 이후에 진행 되는 연구에서는 98 : 2wt%의 비율로 혼합을 한 target을 이용하여 증착한 후 두께별로 증착하여 특성분석을 진행 하였다. Fig. 19는 Ga_2O_3 와In_2O_3 의 비율을 98 : 2wt%로 고정하고 증착되어진 두께를 변수로 하여 각 각의 실험을 진행한 SEM image이다. Fig. 19는 sample의 표면 형상과 두께를 측정하기 위해서 Top-view와 cross section- view를 측정하였다. Fig. 19(a)는 5min증착한 sample의 cross section image이며, 이 image를 통하여 두께가 80nm 인 것을 알 수 있으며, layer가 생성된 것 위에 cluster층이 생기는 것을 알 수 가있다. Fig. 19(b)는 5min동안 성장시켜 만들어진 80nm 두께의 sample의 표면 image이다. 이 image를 보면 표면의 cluster들의 수가 적은 것을 알 수가 있다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 19(c)는 20min동안 성장시켜 만들어진 300nm 두께의 sample의 cross section image이다. 이 image를 보면 layer가 만들어져 있는 층의 두께가 Fig.19(a)와 비교했을 때 많이 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 19(d)는 20min동안 성장시켜 300nm 두께의 sample의 표면 image이며, 여기서는 많은 양의 cluster들을 관찰이 가능하며 이를 통하여 증착시간이 증가할수록 cluster들의 양이 증가하는 것을 알 수가 있다. Fig. 19(e)는 30min동안 증착을 하여 900nm 두께의 sample의 cross section image이다. 이 image에는 layer 층위에 많은 양의 cluster들이 생겨 layer와 cluster층으로 나뉘어져 보이는 것을 볼 수 있다. Fig. 19(f) 는 30min증착 하여 900nm 두께의 sample의 표면 image이다. 이 image는 300nm 두께의 sample보다 cluster의 양과 크기가 증가하는 것을 확연하게 볼 수 있다. Fig. 19(g)는 40min동안 증착을 하여 1000nm 두께의 sample의 cross section image이며 cluster의 수와 크기가 증가함으로써 표면의 거칠기가 높아지는 것을 알 수 있다. Fig. 19(h)는 1000nm 두께 sample의 image이다. 이 image를 보면 표면의 빈 공간이 없을 정도로 많은 양의 cluster들이 표면을 덮고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 19(i)는 1hr 동안의 증착을 통하여 만들어진 5μm 두께의 sample의 cross section image이다. 이 image를 보면 layer층과 나노와이어 층으로 나뉘어져 구성되어진 것을 알 수가 있다. 이는 cluster들이 seed역할을 하여 나노와이어가 성장되는 것으로 볼 수 있다. Fig. 19(j)는 5μm 두께의 sample의 표면 image이다. 이를 보면 나뭇가지형태의 불규칙적인 나노 와이어가 성장이 되는 것을 알 수 있고 나노와이어의 Tip 부분이 원형인 것으로 보아 VLS growth를 하는 것을 알 수 있다. 여기서 cluster들은 In metallic catalyst이고 제일 처음 성장되는 layer는 갈륨옥사이드 layer이며, 나노 와이어는 Tip이 In, stem은 Ga_2O_3 인 것을 알 수 있다. 이는 뒤에 나올 데이터들을 통하여 증명 하도록 하겠다. 결과적으로 구조적, 광학적 특성이 가장 잘 나오는 조성은 98 : 2wt% 비율로 혼합된 조성이며, In-doped Ga_2O_3에서 In은 나노와이어 성장 시에 필요한 catalyst 역할을 하는 것을 알 수가 있고 tip의 형태가 원형인 것으로 보아 이 sample을 통하여 만들어 지는 나노와이어 또한 self assembly VLS growth 모드를 통하여 나노와이어가 만들어 지는 것을 알 수가 있다. 이는 뒤에 올 TEM data와 제 4.3절 Growth mechanism에서 증명하도록 하겠다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

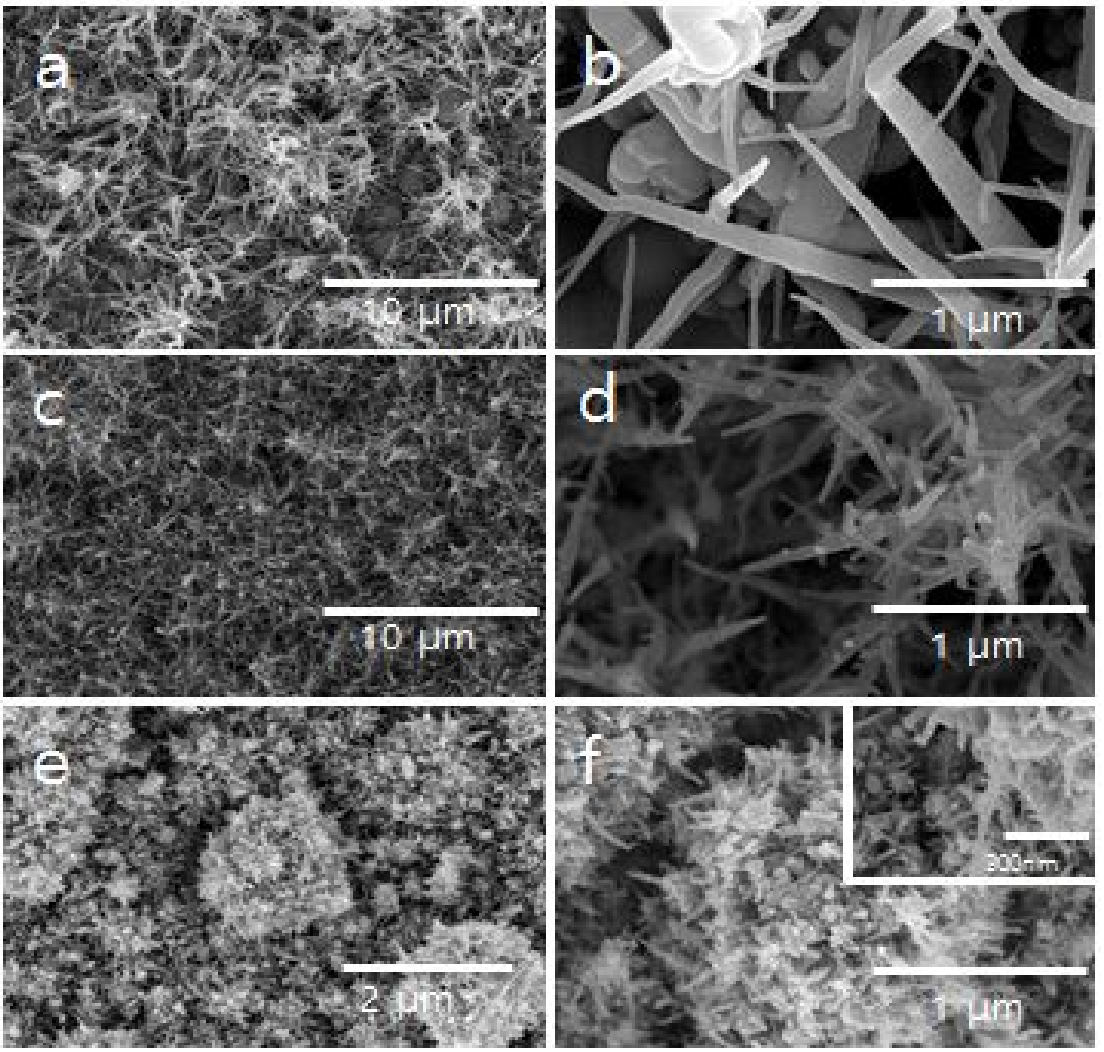

Fig. 18. Wide-view SEM images of In doped- Ga_2O_3 thin films.
(a, b) Ga_2O_3 : In_2O_3 =98 : 2 wt% , (c, d) Ga_2O_3 : In_2O_3 =97 : 3 wt% ,
(e, f) Ga_2O_3 : In_2O_3 =95 : 5 wt%

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

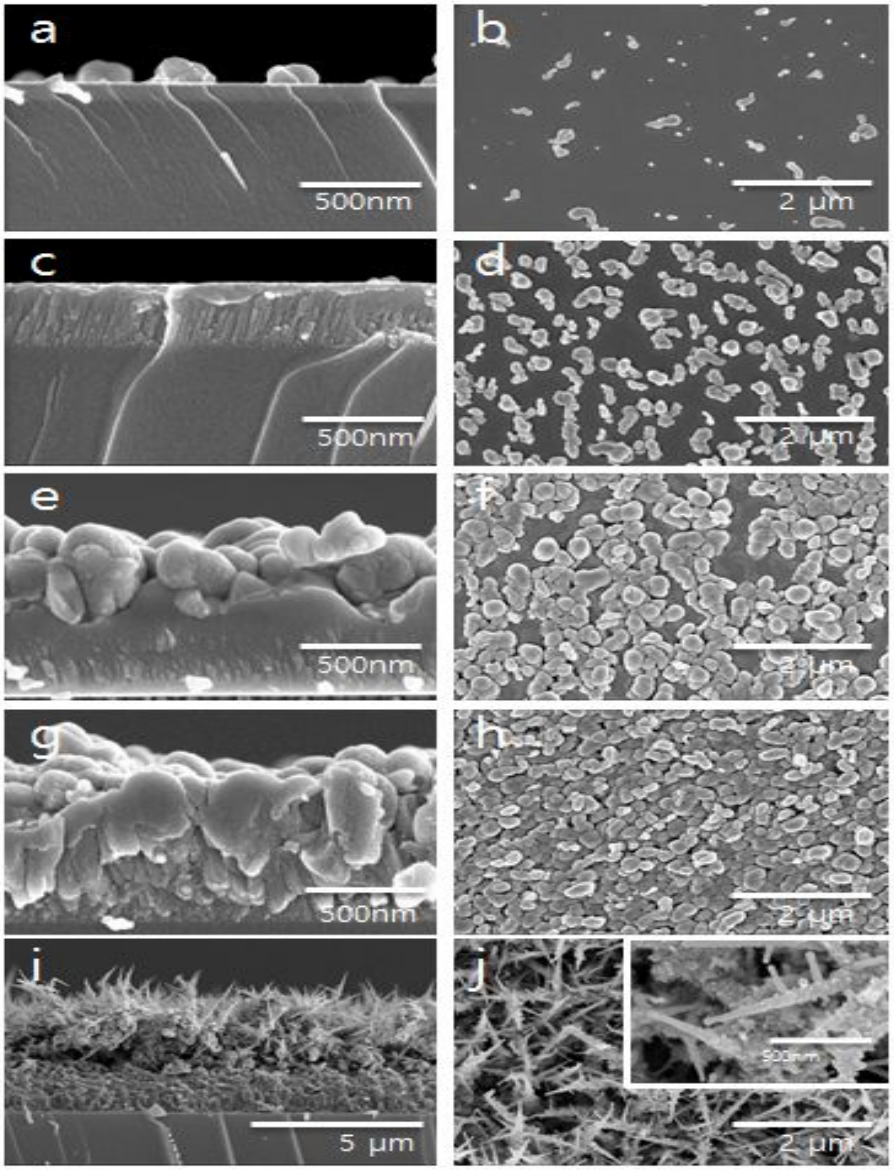

Fig. 19. Top-view and cross-sectional SEM images of In(2wt%)—doped Ga_2O_3 thin films. (a, b) 80nm, (c, d) 300nm, (e, f) 900nm, (g, h) 1000nm, (i, j) 5000nm

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 4.2.2 절 In-doped Ga_2O_3 구조적 특성 분석

1) TEM

위에서 언급한 대로 나노 와이어가 어떻게 성장이 되었는지를 알기 위해서 나노와이어의 각 각의 부분 Tip, Tip을 감싸고 있는 shell, stem, tip과 stem이 만나는 부분을 각각 Mapping을 통하여 분석 하였다. Fig. 20(a)는 98 : 2 wt %의 비율로 1hr 증착한 두께 5μm sample의 표면 image이다. Fig 20(b)는 나노와이어 하나만 따로 측정한 high-magnification TEM image 이미지이며, Tip의 성분은 Tetrahedral 구조의 In인 것을 XRD Data를 통해서 알 수 있다. 이를 이용하여 tip을 이루고 있는 In의 두 면을 구하면 In(101), In(002)인 것을 알 수가 있다. Fig. 20(c)는 98 : 2 wt%의 비율로 혼합되어 만들어진 나노와이어 SEM image이다. Fig 20(d)는 EDAX mapping으로 측정하여 나노와이어의 성분을 측정한 것으로 이 image는 In L-emission을 나타내고 있다. Fig. 20(e)는 EDAX mapping으로 측정한 것으로 O K-emission을 나타내고 있고, Fig. 20(f)는 Ga L-emission 성분을 나타내고 있다. 이 결과를 통하여 봤을 때 In이 나노와이어 성장을 시키기 위한 catalyst역할을 하고 있는 것을 알 수 있으며, stem은 갈륨옥사이드가 이루고 있는 것을 알 수 있다. 또한, shell을 보게 되면 Ga와 O가 균등하게 분포하는 것을 알 수 있는데 이는 In이 상온에서 액체 상태이기 때문에 이를 보호하기 위해서 Ga_2O_3가 shell의 역할을 하는 것을 알 수가 있다. 즉 , Ga_2O_3 만으로 증착을 하였을 때는 Ga가 catalyst역할을 하고, In-doped Ga_2O_3로 증착을 하였을 때는 In이 catalyst역할을 하는 것으로 알 수 있다. 이는 4.3절 growth mechanism 절에서 설명을 하도록 하겠다. Fig. 21은 나노와이어 하나를 4부분으로 나누어서 EDAX mapping을 하여 각 각 line profile로 그려 낸 것이다. Fig. 21(a)은 shell의 성분을 그려낸 것으로 In의 성분이 가장 많이 분포를 하고 O, Ga 순으로 분포를 하는 것으로 볼 수 있다. 이는 Tip부분에는 In 가장 많고 나머지는 Ga_2O_3로 만들어져서 In을 감싸고 있는 것으로 볼 수 있다. Fig. 21(b) 는 Tip의 성분을 표시한 것으로 Shell과는 다르게 Ga의 양이 거의 없는 것을 볼 수 있는데 이는 Tip을 이루는 주성분이 In인 것을 나타내는 것이다. Fig. 21(c)는 Stem-tip으로 Stem과 Tip의 경계 부분에 대하여 mapping한 것이다. 여기서는 In의 성분은 거의 나타나지 않고 Ga의 양이 많은 것을 알 수 있는데 이는 Stem의 주성분이 Ga와 Ga_2O_3로 이루어 져있다는 것이다. Fig. 21(d)는 Stem의 mapping data를 나타낸 것으로 Fig. 21(c)와 비슷한 형태의 값을 나타난다. 이는 Stem의 주성분이 Ga와 Ga_2O_3로 이루어져 있다는 것을 확인시켜주는 항목이다. Table 2는 Fig. 21의 각 부분들을 Table로 정리하여 보기 좋게 표시해놓은 표로써 O, Ga, In의 성분을 weight %, atomic %로 나타낸 것이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

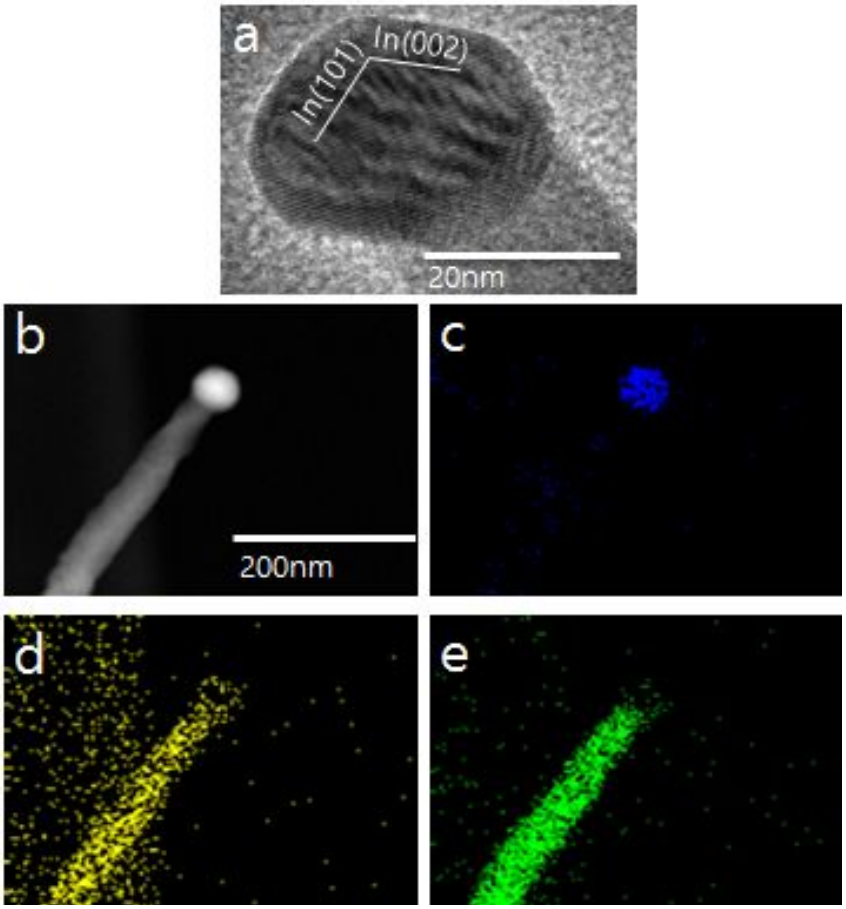

Fig. 20. (a)high-magnification TEM image (b) SEM image of a single NW. (c, d, e) The EDX mapping image of In L-emission , O K-emission and Ga L-emission.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

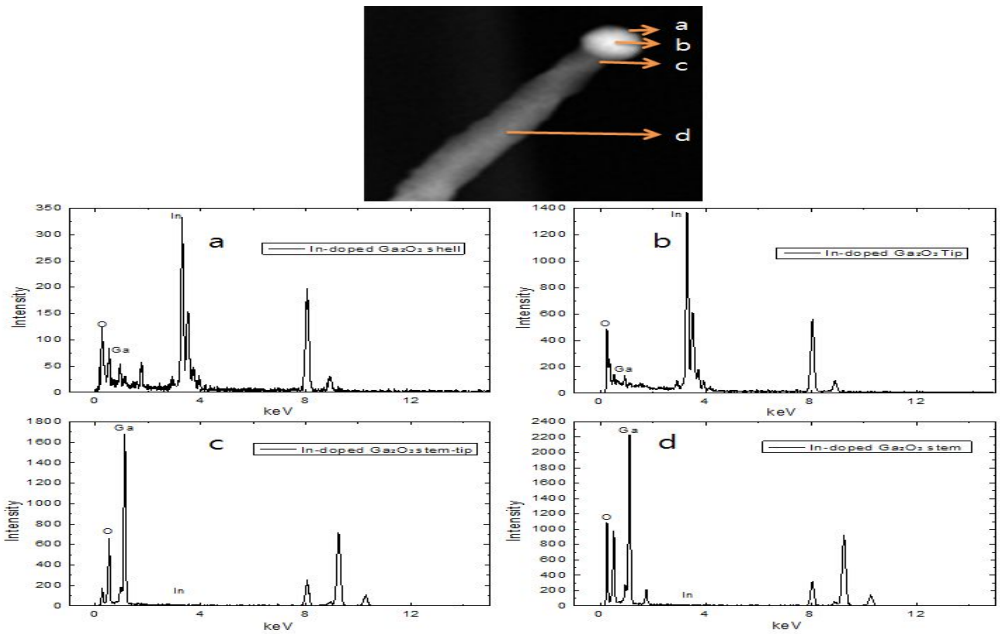

Fig. 21. In(2wt%)—doped Ga_2O_3 line profile (a) Shell, (b) Tip, (c) stem-tip, (d) stem

a

Element	Weight %	Atomic %
O K	3.6	20.6
Ga L	4.1	5.5
IN L	92.3	73.9
Total	100.0	100.0

b

Element	Weight %	Atomic %
O K	1.5	9.6
Ga L	1.3	2.0
IN L	97.2	88.5
Total	100.0	100.0

c

Element	Weight %	Atomic %
O K	7.3	25.6
Ga L	92.3	74.2
IN L	0.4	0.2
Total	100.0	100.0

d

Element	Weight %	Atomic %
O K	7.9	27.2
Ga L	91.9	72.7
IN L	0.2	0.1
Total	100.0	100.0

Table. 2 EDAX element Ga ,O, In atomic and weight % (a)Shell ,(b)Tip ,(c)stem-tip (d) stem

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 4.2.3 절 In-doped Ga_2O_3 XRD 분석

Fig. 22 Ga_2O_3 : In_2O_3의 비율이 각 각 98 : 2 wt%, 97 : 3 wt%, 95 : 5wt %의 비율로 혼합하여 만들어진 target을 이용하여 3hr동안 증착한 sample을 이용하여 X-ray diffraction을 측정한 결과 값이다. 2Θ의 범위는 15에서부터 80까지 측정을 하였으며, JCPDS card는 Ga_2O_3는 87-1901, In_2O_3는 일치하는 값이 In Tetrahedral 이였기 때문에 In Tetrahedral의 JCPDS card를 사용하였으며 이때의 card는 85-1409을 사용하였다. In 2wt%와 3wt% 도핑 하여 측정한 값의 경우 비슷한 양상의 peak값을 보였으며 In 5wt% 도핑한 경우에는 peak값이 거의 나오지 않았다. 이때 20°에서부터 30°까지의 브로드한 peak같은 경우에는 Glass기판을 사용하였기 때문에 나오는 peak이다. Fig. 22을 보면 In 과 Ga_2O_3의 peak가 나오는데 여기서 가장 강한 peak의 값은 In(101)값인데 이는 In Tetrahedral구조의 peak이다. 이는 나노와이어의 Tip이 In으로 이루어져 있기 때문에 가장 강한 peak를 나타낸다. 결정학적으로 가장 좋은 조성은 Ga_2O_3와 In_2O_3의 비율이 97 : 3 wt% 인 것이지만 광학적인 특성까지 고려하게 된다면 나노 와이어의 길이가 가장 길게 나오는 98 : 2 wt%의 조성이 가장 이상적인 조성인 것을 알 수 있다. In의 도핑양이 3wt%까지는 결정학적으로 특성이 좋아지지만 그 이상의 양이 되면 특성이 감소하는 것을 Fig. 21을 보면 알 수가 있다. 결과적으로 In doped Ga_2O_3는 결정학적으로는 In을 3wt% 도핑한 것이 가장 좋은 특성을 가지지만, 결정학적, 구조적, 광학적인 특성을 고려했을 때에는 In이 2wt% 도핑한 것이 가장 좋은 조성인 것을 알 수가 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

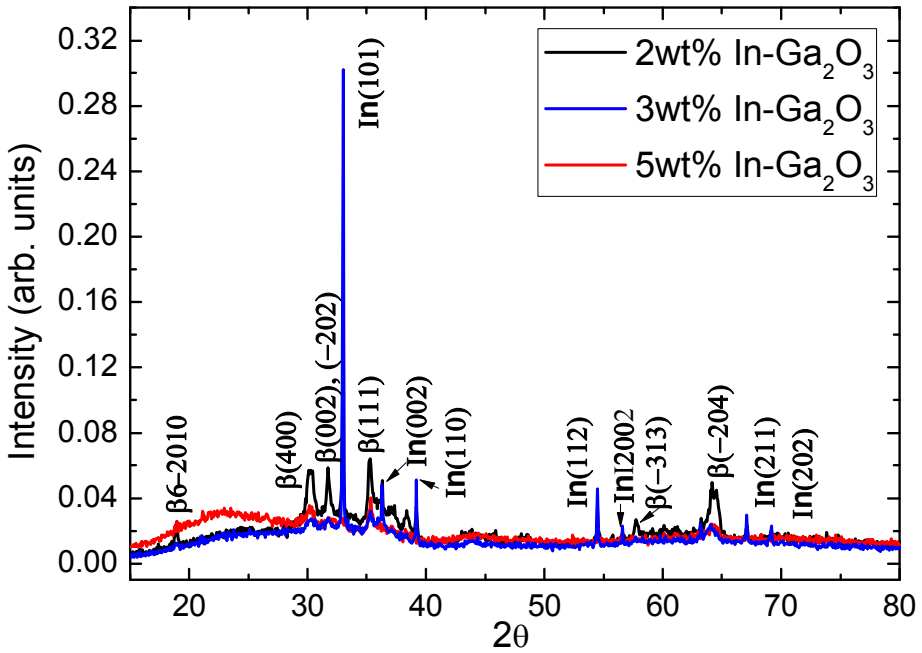

Fig. 22. XRD patterns of In(2, 3, 5 wt%)-doped Ga_2O_3 thin films.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 4.2.4 절 In-doped Ga_2O_3 광학적 특성 분석 (UV - Transmittance)

Fig. 23은 두께 변화에 따른 In-doped Ga_2O_3/glass 박막의 UV-transmittance 광투과도 곡선을 나타낸 것이다. 모든 시편은 샘플의 증착 시간에 따라 흡수 단들이 달라지는 것을 볼 수 있다. 물질의 광투과도는 80 nm샘플은 약 80%의 투과도를 가지며, 240 nm샘플은 약 70%의 투과도를 가지고, 300nm sample은 약 50%의 투과도를 나타났다. 마지막으로 900nm 샘플은 약 30%정도의 투과도로 나타났다. 두께가 80nm부터 900nm까지 증가할수록 흡수 단이 red shift 하는 것을 알 수 있는데 이는 band gap의 변화를 나타내는 것이다. 80nm ,240nm, 300nm, 900nm graph를 보면 물결과 비슷한 oscillation이 보이긴 하나 명확한 oscillation이 보이지 않아서 이 값으로는 두께를 측정 할 수가 없었기 때문에 cross section image를 통하여 두께를 도출하였다. Fig. 24는 제 4.1.3절에 서 언급한 수식 (2), (3) 수식을 통하여 Band gap값을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 80nm ,240nm, 300nm, 900nm 각 각의 두께변화에 따른 밴드 갭 값은 약 4.8eV, 4.58 eV, 4.4 eV, 3.86 eV의 값을 가지는 것으로 나타났으며 이러한 밴드 갭의 변화는 흡수 단의 변화와 두께의 변화가 가장 많은 원인으로 작용을 하게 된다. Fig. 25는 두께에 따른 밴드 갭의 변화 값을 그래프로 한 번에 나타낸 것이며 그래프는 가우시안 피팅을 통하여 나타 내었다. Fig. 26 은 Refractive index를 나타낸 값이다. In-doped Ga_2O_3의 경우에는 위에서 언급한 수식 (4)를 통하여 굴절률을 구할시 투과율의 값이 좋지 않아서 부정확하게 구해졌으며, 값은 80nm ,240nm, 300nm, 900nm의 두께에 대해서 각 각 1.8, 1.9, 3, 7 정도의 굴절률을 갖는 것으로 나타났다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

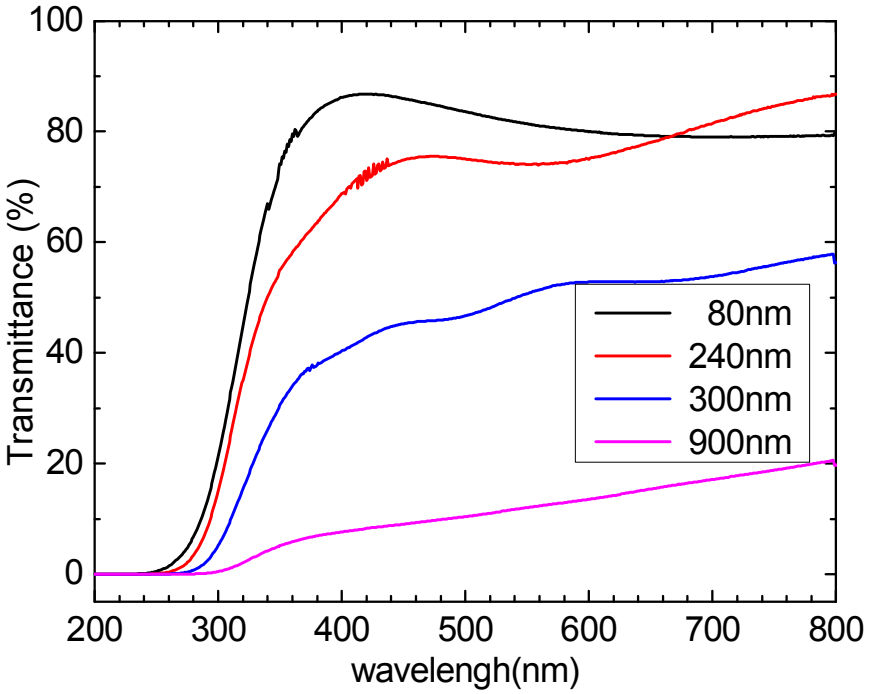

Fig. 23. UV-Transmittance spectrum of 80nm, 240nm, 300nm, 900nm

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

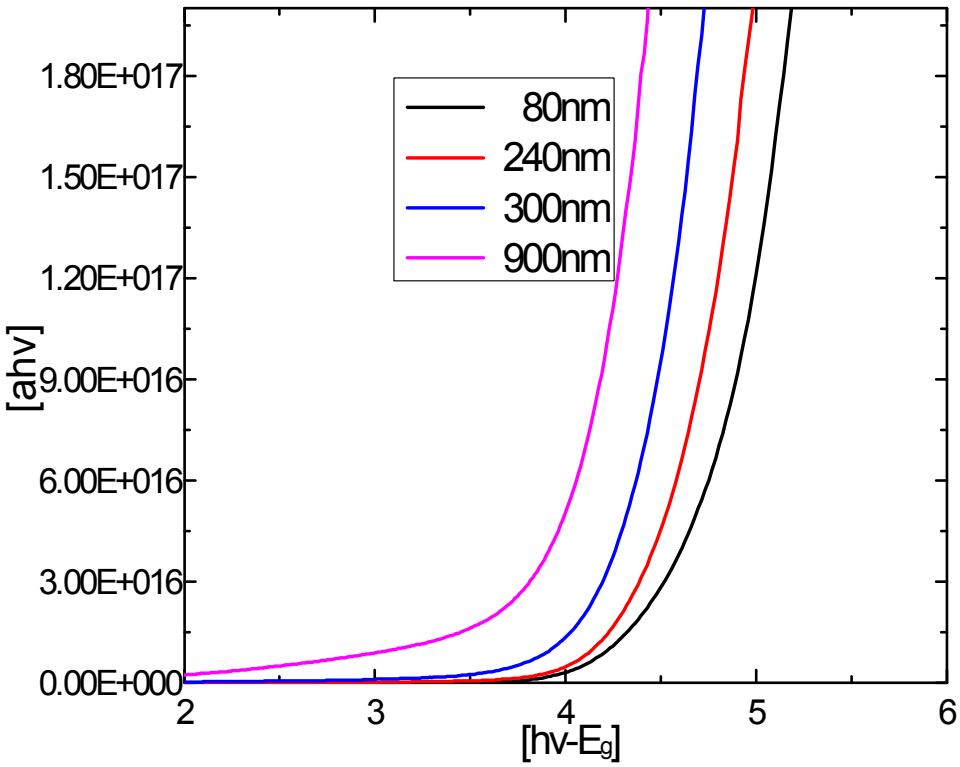

Fig. 24. Linear fit to extract band gap for In-doped Ga_2O_3 thin film at 80nm, 240nm, 300nm, 900nm

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

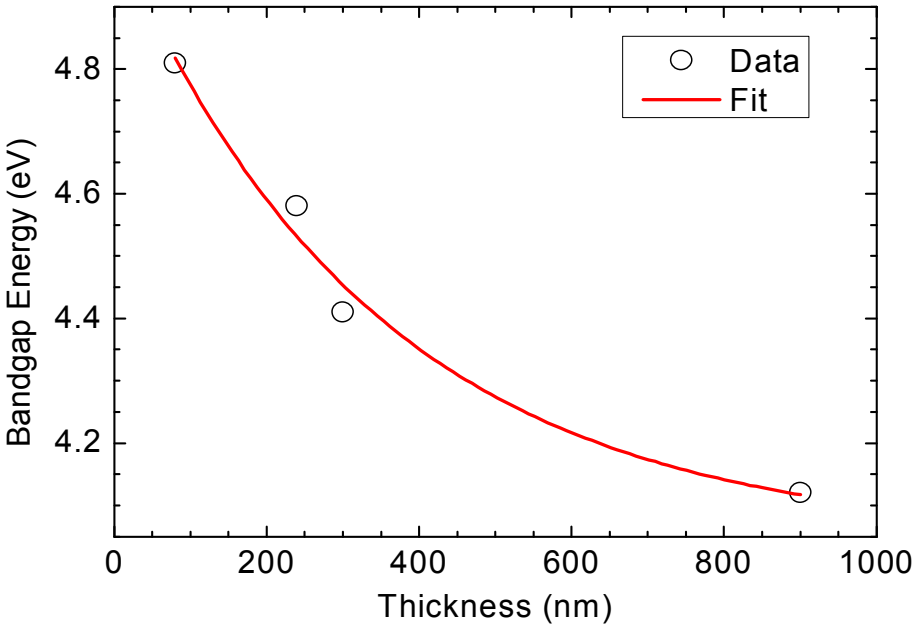

Fig. 25. Variation of optical band gap as a function of the film thickness.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 4. 3 절 Growth mechanism (Ga_2O_3 nano burr, In-doped - Ga_2O_3 nano burr)

이 절에서는 Ga_2O_3 nano burr, In-doped - Ga_2O_3 nano burr의 growth mechanism에 대하여 설명을 하도록 하겠다. Fig. 6은 이론적 배경의 self assembly VLS growth mode 절을 통하여 설명을 한 image이다. 이절에서 Ga_2O_3로 예를 든 이유는 이 물질이 self assembly VLS growth를 하는 물질이기 때문이다. Fig. 6(a)를 보면 초기 박막이 성장 할 때에는 화학양론적인 Ga_2O_3가 layer로 성장을 하는 것을 알 수가 있다. Fig. (b)를 통하여 보면 두께가 증가하기 시작하면 Ga_2O_{3-x}인 산소 결핍 층이 생성되게 되는데 이는 Ga_2O_3가 비화학양론적인 구조를 가지는 물질이기 때문이다. Fig. 6(c)를 보면 Ga metallic catalyst가 만들어 지는 것을 알 수가 있는데 이는 산소 결핍에 의해 혼자 남게 된 Ga가 surface diffusion과 surface migration을 통하여 뭉치게 되어 cluster가 만들어 진 것이다. Fig. 6(d)를 보면 Ga_2O_3 의 Vapor들이 metallic catalyst 속으로 들어오게 되는 것을 알 수가 있으며, 이 vapor들이 과포화가 됨으로써 핵이 생성되면서 아래로 내려가게 되는 과정을 반복하면서 나노와이어가 성장하게 된다. Fig 6(e) 는 이러한 과정을 통하여 만들어진 나노와이어를 나타낸 image이다. Fig. 6(f) vapor인 Ga_2O_3가 tip인 Ga metallic catalyst 속으로 들어 온 후 어떻게 나노 와이어로 성장하는 지를 나타낸 image이다. 결과적으로 Ga_2O_3 나노와이어는 비화학양론적인 구조를 가지는 Ga_2O_3가 Ga_2O_{3-x}의 산소 결핍 층을 만들게 되고 이 산소 결핍 층을 통하여 Ga metallic catalyst가 만들어져 seed역할을 함으로써 self assembly VLS로 나노와이어가 성장하는 것이다.[42] Fig. 27은 In-doped Ga_2O_3의 growth mechanism에 대하여 설명을 한 image이다. Fig. 27(a) 는 In-doped Ga_2O_3 박막의 초기 성장 단계를 나타내는 것으로 Ga_2O_3 와 In_2O_3 가 합쳐진 형태의 layer층이 만들어지며 성장하는 것을 알 수가 있다. Fig. 27(b)는 초기의 박막에서 보다 성장을 많이 한 후의 박막으로 layer층이 생성된 후에는 Ga_2O_3 + In_2O_{3-x} 인 산소 결핍 층이 만들어 지는데 이는 비화학양론적인 구조를 가지는 Ga_2O_3가 산소 결핍 상태가 되지만 이 결핍되는 만큼인 x 만큼의 산소를 + In_2O_3의 산소가 채우게 되어 Ga_2O_3는 정상적인 상태로 바뀌게 되고 In_2O_3는 산소 결핍 상태인 In_2O_{3-x}가 되게 되어 Ga_2O_3만 성장했을 때와는 다른 산소 결핍 층이 만들어지게 된다. Fig. 27(c)는 In_2O_{3-x}의 산소 결핍으로 인해 따로 남게 되는 In이 surface diffusion, surface migration을 통하여 서로 뭉쳐 (Fig. 27(d)) cluster를 형성하게 된다. 이 때 이 cluster들이 self assembly VLS mode를 가능하게 하는 In metallic catalyst의 역할을 하게 된다. Fig. 27(d)는 In metallic catalyst를 통하여 나노와이어의 성장 , vapor 상태의 In, Ga 의 이동 향방을 나타내고 있는 image 이다. Fig. 27(e)는 In metallic catalyst의 역할을 통하여 만들어진 나노와이어의 모식도 이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 27(f)는 단일 나노와이어를 따로 표시를 하여 액정 상태로 있는 In metallic catalyst에서 vapor상태의 Ga가 어떻게 나노와이어로 만들어지는 과정을 나타낸 image이다. 여기서 액적 상태의 In cluster에 vapor 상태인 Ga가 지속적으로 들어감으로써 과포화가 진행이 되고 과포화가 진행이 됨으로써 수직방향으로 석출이 되면서 핵생성이 일어나 나노와이어가 성장이 되는 형태이다. 결과적으로 In-doped Ga_2O_3 나노와이어 성장은 Ga_2O_3의 비화학양론적인 구조 때문에 만들어지는 In_2O_{3-x} 산소 결핍 층의 성장으로 인하여 만들어지는 In metallic catalyst로 인하여 나노와이어가 만들어 지게 된다. In-doped Ga_2O_3 와 Ga_2O_3의 growth mechanism은 self assembly VLS로 같은 growth mechanism을 가지지만 metallic catalyst가 Ga와 In 이라는 것이 차이점인 것을 알 수가 있으며 이는 각 실험을 통하여 알 수가 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

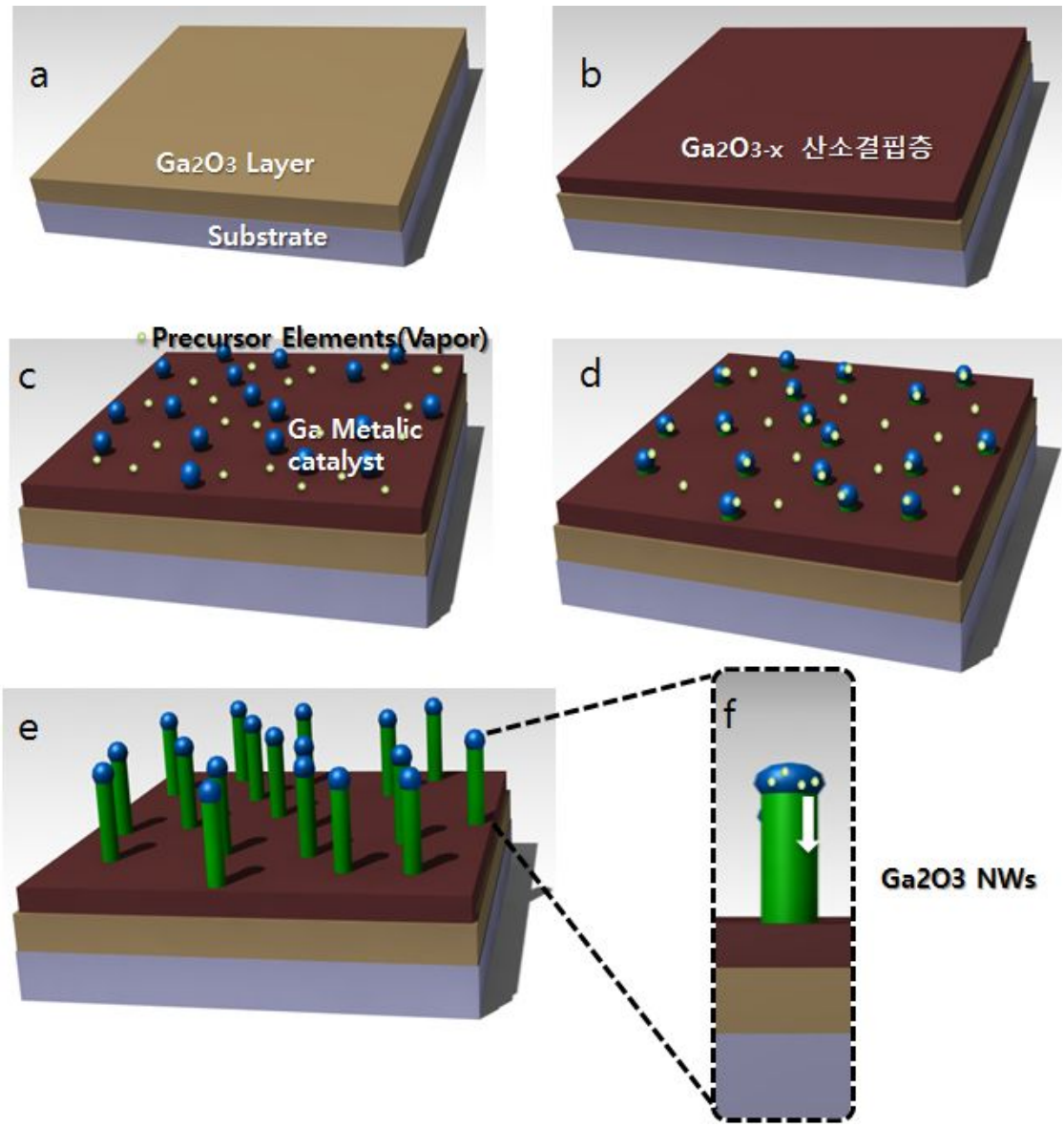

Fig. 6. Schematic of Self Assembly Vapor liquid Solid growth mode.(Ga_2O_3)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

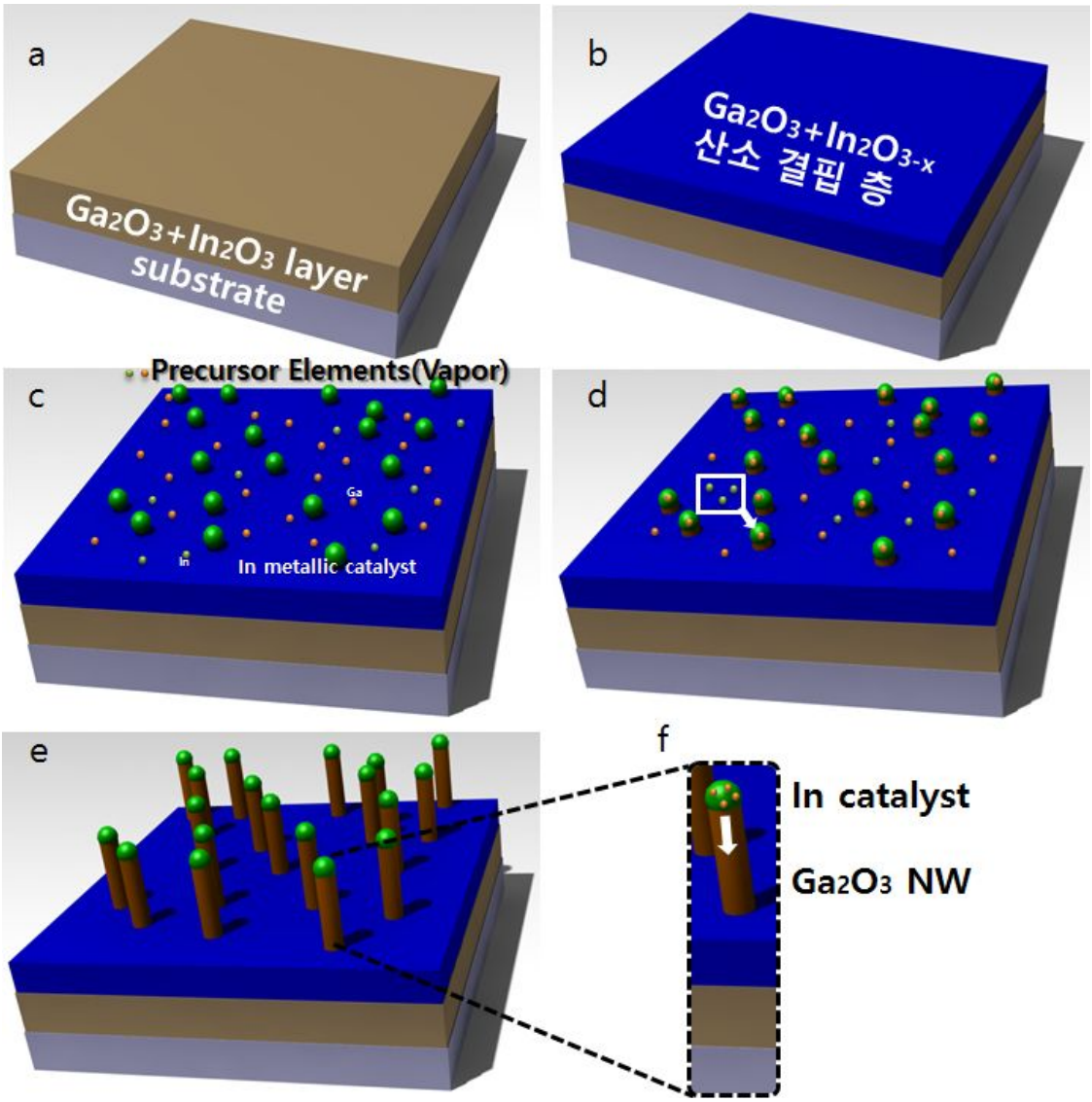

Fig. 26. Schematic of Self Assembly Vapor liquid Solid growth mode. (In-doped Ga_2O_3)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 5장 결론

Glass 기판위에 RF magnetron sputtering 방법에 의해 Ga_2O_3 thin film과 In-doped Ga_2O_3 Thin film을 제조 하였다. SEM image를 통하여 Ga_2O_3 / In-doped Ga_2O_3의 성장 형태를 알 수 있었다. 성장 초기에는 layer by layer의 형태로 성장을 하지만, 증착 시간이 증가하여 두께가 증가할수록 layer와 island가 만들어지는 형태가 되며, 더욱더 두께가 증가하게 되면 나노와이어가 이루는 layer층이 만들어지게 되는 것을 알 수가 있다. Ga_2O_3와 In-doped Ga_2O_3의 성장 mechanism이 조금 다른 부분이 있는데 이는 Ga_2O_3의 비화학양론적 구조로 인하여 산소 결핍 층이 만들어지게 되고 이를 통하여 Ga_2O_3 만을 성장시키는 방법에서는 Ga가 seed역할을 하면서 와이어를 성장시키게 되었고, In-doped Ga_2O_3에서는 Ga_2O_3가 만들어내는 산소 결핍 층에 In_2O_3가 가지고 있던 산소가 산소 결핍 층으로 이동을 하게 되어 산소가 결핍했던 Ga_2O_{3-x} 의 x를 채우고 In_2O_3 는 In_2O_{3-x} 로 변하게 됨으로 써 In이 seed 역할을 하게 되어 나노와이어를 성장시키는 것을 알 수가 있었다. TEM을 통하여 나노와이어의 seed 역할을 하는 부분인 Tip의 성분이 각 각 Ga와 In 인 것을 알 수가 있었으며, EDAX mapping을 통하여 나노와이어의 각 부분들이 이루고 있는 성분들을 알 수가 있었다. 이를 통하여 두 실험 모두 self assembly VLS growth 모드를 하고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 광학적인 특성 분석을 위하여 UV-transmittance를 측정하여 두께변화에 따른 밴드 갭의 변화를 측정하였으며 두 실험 모두 두께가 증가 할수록 밴드 갭의 값이 감소하는 것을 알 수가 있었다. 또한 굴절률 또한 두께에 따라서 변하는 것을 알 수 있었으며 Ga_2O_3의 경우에는 두께가 증가 할수록 굴절률의 값이 감소하는 것을 알 수 있었는데 이는 Ga rich cluster와 Ga metallic seed 그리고 나노와이어로 인해서 굴절률의 값이 감소하는 것을 알 수 있었다. 반면 In-doped Ga_2O_3는 투과도의 측정치가 낮아서 정확한 측정이 불가능 했다.

이러한 광특성에 의해서 Ga_2O_3는 광연구 분야에서 응용이 가능 할 것으로 보이며, In을 도핑 하여 투명전극의 대체 물질로서의 연구도 활발하게 진행이 가능할 것으로 보인다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

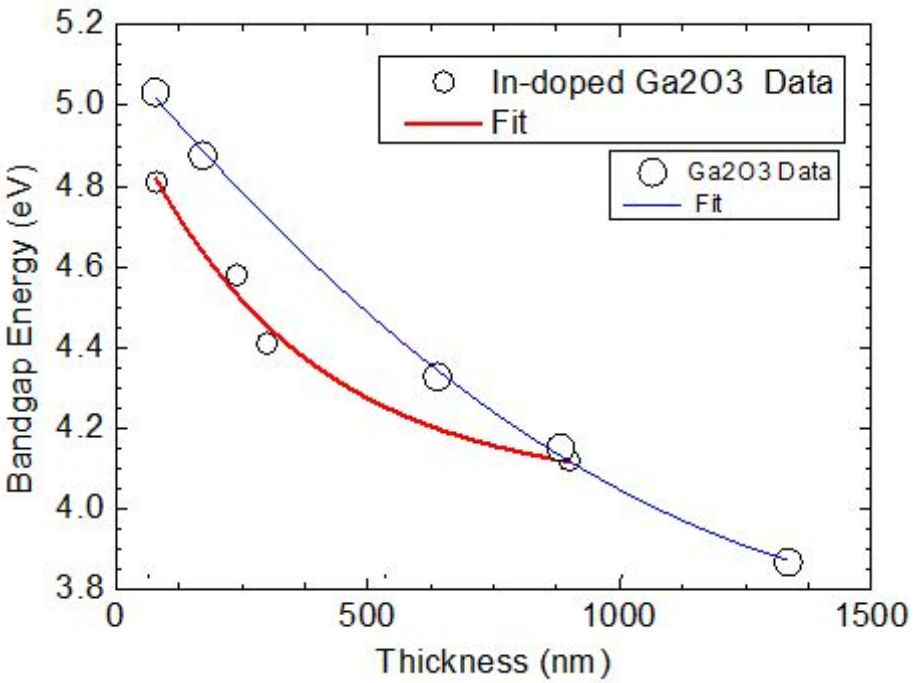

Fig. 27. Variation of optical band gap as a function of the film thickness. (In-doped Ga_2O_3 (red) , Ga_2O_3, (blue))

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

참 고 문 헌

[1] Lampe U,SimonE,PohleR,FleischerM,MeixnerH,FrerichsH,etal.Sens ActuatorsB2005;111 - 112:106 - 10.

[2] FrankJ,FleischerM,MeixnerH.SensActuatorsB1996;34:373 - 7.

[3] Minami T,TakedaY,KakumuT,TakataS,FukudaI.JVacSocTechnolA 1997;15:958 - 62.

[4] Binet L,GourierD.ApplPhysLett2000;77:1138 - 40.

[5] Ji ZG,DuJ,FanJ,WangW.OptMater2006;28:415 - 7.

[6] LovejoyTC,ChenRY,ZhengX,VilloraEG,ShimamuraK,YoshikawaH,etal. Appl PhysLett2012;100:181602.

[7] HajnalZ,Miro´ J, KissG,Re´ ti F,Dea´k P,HerndonRC,etal.JApplPhys 1999;86:3792 - 6.

[8] VarleyJB,WeberJR,JanottiA,VandeWalleCG.ApplPhysLett 2010;97:142106.

[9] Orita M,OhtaH,HiranoM,HosonoH.ApplPhysLett2000;77:4166 - 8.

[10] Dakhel AA.SolidStateSci2013;20:54 - 8.

[11] Rubio EJ, Ramana CV. Appl PhysLett 2013;102:191913.

[12] Cheng Y,LiangH,LiuY,XiaX,ShenR,SongS,etal.MaterSciSemicond Process 2013;16:1303 - 7.

[13] Zhang Y,YanJ,LiQ,ChQu,ZhangL,LiT.PhysicaB2011;406:3079 - 82.

[14] King PDC,McKenzieI,VealTD.ApplPhysLett2010;96:062110.

[15] Ueda N,HosonoH,WasedaR,KawazoeH.ApplPhysLett1997;71:933 - 5.

[16] ParkSY,LeeSY,SeoSH,NohDY,KangHC.ApplPhysExpress2013;6:105001.

[17] Kang HC.MaterLett2014;119:123 - 6.

[18] S. H. Seo, H. C. Kang, D. Y. Noh, Y. Yamada, K. Wasa, Appl. Phys. Lett. 84, 3133 (2004).

[19] S. H. Seo, H. C. Kang, submitted (2009).

[20] R. Roy, V. G. Hill, E. F. Osborn. Journal of the American Chemical Society 74 (1952) 719-722.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[21] R. Roy, V. G. Hill, E. F. Osborn. Industrial and Engineering Chemistry 45 (1953) 819-820.

[22]Bailar, J; Emeléus, H; Nyholm, R; Trotman-Dickenson, A. Comprehensive Inorganic Chemistry. 1973, 1, 1091

[23] S. Geller. Journal of Chemical Physics 33 (1960)

[24] S. Geller. Journal of Solid State Chemistry 20 (1977)

[25] M. Passlack, E. F. Schubert, W. S. Hobson, M. Hong, N. Moriya, S. N. G. Chu, K. Konstadinidis, J. P. Mannaerts, M. L. Schnoes, G. J. Zydzik. Journal of Applied Physics 77 (1995)

[26] H. H. Tippins. Physical Review 140 (1965)

[27] K. Yamaguchi. Solid State Communications 131 (2004)

[28] Ching-Hwa Ho, Chiao-Yeh Tseng and Li-chia Tien Optical Society of America (2010)

[29] A. I. Kuznetsov, V. N. Abramov, T. V. Uibo. Optika I Spektroskopiya 58 (1985)

[30] G. Blasse, A. Bril. Journal of Physics and Chemistry of Solids 31 (1970)

[31] T. Harwig, F. Kellendonk. Journal of Solid State Chemistry 24 (1978) R

[32] T. Harwig, F. Kellendonk, S. Slappendel. Journal of Physics and Chemistry of Solids 39 (1978)

[33] L. BINET, D. GOUIER, J. Phys. Chem. Solids 59 (1998) 1241

[34] H. H. Tippins, Physical Review 137 (1965)

[35] J. Q. Hu, Q. Li, X. M. Meng, C .S .Lee, and S. T. Lee J.Phys,Chem(2002)

[36] Hyoun Woo Kim, Nam Ho Kim Applied Surface Science(2004)

[37] R. S. Wagner and W. C. Ellis Appl. Phys. Lett. 4, 89 (1964)

[38] Wagner, R. S.; Ellis, W. C. (1964). Appl. Phys. Lett. 4 (5): 89.

[39] Vapor-lquid-solid method wikipedia

[40] H. Chik1, J. Liang1, S. G. Cloutier1, N. Kouklin1 and J. M. Xu1 Appl. Phys. Lett. 84, 3376 (2004)

[41] Eric A. Stach, Peter J. Pauzauskie, Tevye Kuykendall, Joshua Goldberger, Rongrui He, and Peidong Yang *Revised* Manuscript Received April 23, 2003

[42] A. Petitmangin, B. Gallas, C. Hebert, J. Perriere,, L. Binet, P. Barboux, X. Portier Applied Surface Science 278 (2013) 153 - 157

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

감사의 글

학부생활 4년을 거치는 기간 동안 전공에 대한 호기심을 가지게 되어 석사를 지원하게 되었습니다. 석사생활을 강현철 교수님 밑에서 하게 되면서 학부 생활 동안 학습했던 여러 장비를 직접 속으로 만지며 배울 수 있었던 점이 정말 좋았으며, 전공 장비들에 대하여 알 수 있어서 더 좋았습니다. 또한, 여러 장비와 여러 일들을 해낼 수 있게 이끌어 주신 강현철 교수님께 진심으로 감사드립니다. 처음 석사생활을 시작할 때는 PVD, CVD 등 간단한 이론적인 부분만 알고 있었지만, 대학원 진학을 통하여 실제 사용되는 장비인 Sputter, Thermal CVD ,Thermal evaporation 등을 알 수 있게 되어 너무 재미가 있었습니다. 또한, 저의 사수 인 병곤이 형과 신영이 형에게 정말 감사합니다. 병곤이 형 덕분에 실험실에 있는 장비들을 관리 보수 하는 방법을 알게 되었으며, 석사 생의 역할이 무엇인지 알게 해준 고마운 형입니다. 신영이형은 저의 석사졸업 논문의 모티브가 된 갈륨옥사이드 나노와이어 성장을 먼저 한 분으로 이를 통하여 저의 석사 생활동안의 실험을 할 수가 있었습니다. 또한 저와 나이는 다르지만 같은 학번인 무성이형에게도 고맙다고 말하고 싶습니다. 나이는 다르지만 같은 학년으로 서로에게 힘이 되고 격려를 해줌으로써 든든한 버팀목 같은 역할을 해준 것 같아 진심으로 고맙다고 하고 싶습니다. 같은 실험실의 모든 인원에게 고맙다고 하고 싶고 마지막으로 제 대학교, 대학원 생활을 모두 믿고 기다려주신 어머님, 아버님, 누님, 형님께 고맙다고 말하고 싶습니다.

Collection @ chosun