



2013학년도 2월

석사학위 논문

# 라디오주파수 스퍼터링 방법으로 제조된 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노밤송이

# 조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

# 박 신 영

# 라디오주파수 스퍼터링 방법으 로 제조된 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노밤송이

Synthesis and characterization of  $Ga_2O_3$  nano-burrs fabricated by radio-frequency magnetron sputtering

2013년 2월 25일

# 조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과(소재전공)

박신 영

# 라디오주파수 스퍼터링 방법으로 제조된 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 밤송이

지도교수 강 현 철

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2012년 10월

# 조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과(소재전공)

박신 영

# 박신영의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 <u>박진성(인)</u> 위 원 조선대학교 부교수 <u>신동찬(인)</u> 위 원 조선대학교 조교수 강 현 철(인)

## 2012년 11월

# 조선대학교 대학원

List of Tables	VII
List of Figures	VШ
Abstract	X

제	1	장	서	론		1
---	---	---	---	---	--	---

제	2 장	이론적 배경
제	2.1절	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 구조 및 특성
제	2.2절	Vapor-liquid-Solid(VLS)6
제	2.3절	Basic growth mode11
제	2.4절	RF Sputering13

제	4 장	결과 및 고찰	18
제	4.1절	구조적 특성 분석(SEM)	18
제	4.2절	XRD 분석	26
제	4.3절	Growth mechanism	33

	30
제 4.5절 Raman spectroscopy	43
제 5 장 결론	46
참고문헌	47

# List of Tables

Table.	1.	EDAX	element	Ga	and	Ο	atomic	%		37	7
--------	----	------	---------	----	-----	---	--------	---	--	----	---

# List of Figures

Fig.	1. Unit cell of ${\rm Ga_2O_3}.$ It possesses two inequivalent Ga sites: ${\rm Ga(I)},$ ${\rm Ga(II)}$ and
th	ree inequivalent O-sites: O(I), O(II) and O(III)5
Fig.	2. Schematic of VLS growth mode7
Fig.	3. Standard VLS growth nonwetting case9
Fig.	4. VLS growth in the wetting case $\cdots 10$
Fig.	5. Basic modes of thin film growth $\cdots 12$
Fig.	6. Typical RF sputtering system ······14
Fig.	7. RF magnetron sputtering system used in this study $\cdots 16$
Fig.	<b>8</b> . Photograph illustrates the sequence to produce the $Ga_2O_3$ powder target
•••••	
Fig.	9. SEM image of $Ga_2O_3$ nano-burr grown
Fig.	10. Thickness increase of number of nano-burr/area(mm <sup>2</sup> ) $\cdots 22$
Fig.	11. Thickness increase of nano-burr (d) number of wire and(e) tip diamete
•••••	23
Fig.	12. Dependence of the temperature of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sapphire
Fig.	13. Dependence of the temperature of $Ga_2O_3/Si_3N_4$
Fig.	14. XRD patterns of initial growth(a) and peak shape $\alpha\text{-}Ga_2O_3(0006)(b)$
•••••	28
Fig.	15. Two peak position shape of $\alpha\text{-}Ga_2O_3(0006)(a)$ and $\alpha\text{-}Ga_2O_3(00012)(b)$
•••••	
Fig.	16. Epitaxial relationship of sapphire(113) and $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (113)30
Fig.	17. Epitaxial relationship of sapphire(113) and $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (104)
Fig.	18. Powder diffraction of 645 nm and 5 $\mu m$ $\cdots 32$
Fig.	<b>19</b> . SEM image of nano-burr growth <b>34</b>

Fig.	20.	EDAX image of nano-burr grown (a)mapping, (b)tip
Fig.	21.	EDAX image of nano-burr grown at near by tip(c) and a way tip(d)
•••••	•••••	
Fig.	22.	Room temperature PL spectra of $Ga_2O_3$
Fig.	23.	UV-Vis transmission spectrum of 645 nm, 1 $\mu\text{m},$ and 3 $\mu\text{m}$
Fig.	24.	Linear fit to extract band gap for $Ga_2O_3$ nano-burr at 645 nm, 1 $\mu m$ and
3 ]	µm•	42
Fig.	25.	Raman spectrum of powder, 645 nm, 1 $\mu$ m and 3 $\mu$ m
Fig.	26.	Raman spectrum of 3 $\mu m$ and 5 $\mu m$

# <u>ABSTRACT</u>

# 라디오주파수 스퍼터링 방법으로 제조된 Ga2O3 나노밤송이

박 신 영

Advisor : Prof. Hyon-Chol Kang Ph. D. Department of Advanced Materials Engineering Graduate School of Chosun University

Indium-Tin-Oxide(ITO)로 대변되는 투명하고 전도성이 있는 박막은 pannel display. 발광소자, 태양전지 등 최근 각광받고 있는 전자산업에서 많이 이용되고 있다. 광전자 소자의 성능 향상과 직결되는 투명전극의 특성 중 가장 중요한 점은 가시광선영역에서 광투과율이 높고, 전기전도도가 좋아야 한다는 것이다. 최근 ITO를 대체하기 위한 새 로운 투명전극 소재에 대한 연구가 많이 이루어지고 있는데, ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 등의 복합 다체계 산화물로 이루어진 새로운 조합의 소재가 많은 관심을 끌고 있다. 본 논문에서는 Gallium oxide(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)박막을 RF magnetron sputtering방법을 이 용하여 Sapphire(0006)와 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>기판위에 증착하였다. 증착온도는 628 °C 그리고 공정압 력은 5×10<sup>-3</sup> torr에서 실시하였으며, 반응기체는 Ar gas로 20 sccm을 넣어 주었다. RF input power는 100 W이다. 박막의 증착속도는 64 nm/이다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 β -(201), α-(0006), β-(603, α-(00012) 면으로 우선 성장하였다. 초기의 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 평 평한 구조로 증착이 이루어졌으나, 증착시간이 20 이 지나면서부터는 밤송이 모양을 가지는 나노구조체가 생성되기 시작하였고, 이후 나노 밤송이의 밀도가 점차 증가하였 다. 나노 밤송이는 나노와이어들로 구성되어 있으며, 나노와이어 tip의 직경은 50~100 nm이다. 결정학적 구조적 그리고 광학적 분석은 scanning electron microscopy(SEM), energy-dispersive spectroscopy(EDAX), transmission x-rav electron microscopy(TEM), x-ray diffraction(XRD) 그리고 photoluescence(PL) 장비로 측정하 였다. 그 결과 나노밤송이의 구조 및 핵생성에 대해 알 수 있었으며 성장 방법은 vapor-liquid-solid (VLS)에 의해 성장되어진다는 것 을 알 수 있다. 또한 광학적 특성 분석에 의하면 나노밤송이의 밀도에 따른 밴드갭 변화로 인한 광소자 분야에 응용이

기대 되며, antireflection 효과에 의한 solar-cell에서의 효율증대를 가져 올 것으로 기 대 된다.

# **ABSTRACT**

# Synthesis and characterization of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-burrs fabricated by radio-frequency magnetron sputtering

Sin-Young Park

Advisor : Prof. Hyon-Chol Kang Ph. D. Department of Advanced Materials Engineering Graduate School of Chosun University

Recently, Indium-Tin-Oxide(ITO) has been utilized by electronics industry due to transparency and conductivity such as a light emitting diode and a solar cell. Especially, photoelectron device is very important to have high photo penetration ratio and high conductivity at visible region for improvement. New transparent electrode material have been studied as a replacement to ITO. In this paper, Gallium  $oxide(Ga_2O_3)$  thin films were deposited on Sapphire(0006) and  $Si_3N_4$ substrate by RF magnetron sputtering with a powder target. The depositions were carried out at 628°C and 5X10<sup>-3</sup> torr leading to a growth rate of 64 nm/min. During the growth, the argon gas flow rate and the input RF power of the maintained at 20 sccm and 100w.  $Ga_2O_3$  grew with the  $\beta$ -(201),  $\alpha$ -(0006),  $\beta$ -(603,  $\alpha$ -(00012) preferred orientation along the surface normal direction. Initially, the smooth layered structure was grown on the sapphire(0006) substrate. As the film thickness reached a critical thickness, the nano-burr was nucleated on top of the plannar structure. With increasing the growth time, the number of  $Ga_2O_3$  nano-burr is increased. Then, all surface is covered by nano-burr completely. A  $Ga_2O_3$ nano-burr composed of many nano-wires. The nanowire tip with diameters of about  $50 \sim 100$ nm were several tens to hundreds of micron long. The morphology, structure and optical properties of products were analyzed by scanning electron microscopy(SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDAX), transmission electron microscopy(TEM), X-ray diffaction(XRD) and photoluescence(PL). These results showed that multiple nucleation and growth of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-burr structure. the growth process of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-burr structure may be doated by Vapor-liquid-solid(VLS) mechanism. Photonic devices application is expected to change of the band gap by the increased density of the nano-burr. It is expected that the antireflection effect will encourage solar-cell efficiency.

# 제 1장. 서론

Transparent conducting oxide(TCO)는 전기 전도도를 갖는 동시에 가시광선 또는 적외선 영역에서 빛을 투과하는 성질을 가진 소재를 말한다. 전기적 신호를 처리하기 위해서 전도성이 필요하며, LCD에서처럼 화상을 볼 수 있도록 하거나 태양전지에서 빛을 소자에서 이용하기 위해서는 투광성이 필요하다. TCO재료로 사용되려면 우선 가 시광선영역 에서 80 %정도 이상의 광투과도를 가지며 10<sup>3</sup> Ωcm<sup>-1</sup>이상의 높은 전지전도 도를 자져야 한다. 이를 위해서는 에너지 밴드 갭이 3.3 eV 이상으로 자외선 영역에서 모두 투과되고, 적외선 영역에 대해서는 높은 반사율을 나타내야 한다. 금속의 경우 전 기전도도는 자유전자의 이동에 의해 높은 값이 나타나지만 에너지 밴드 갭이 좁아 빛 을 흡수하여 불투명하다. 투명 전도 소자는 넓은 의미에서 주로 n-type 투명 전도 소 재의 전기전도성을 이용하여 제작된 소자를 일컬으며, 이러한 경우 liquid crystal display(LCD), plasma display panel(PDP), organic light emitting diode(OLED) 등 패 널 자체를 디바이스로 볼 수 있다. 높은 전하 농도로 인하여 소자에 전극으로 이용 가 능하다. 좁은 의미에서 투명 전도 소재는 n-type 혹은 p-type 투명전도 소재의 반도체 성질을 이용하여 제작한 투명한 전기광학 소자를 일컫는다. 기존의 Si 및 화합물 반도 체를 이용하여 제작되던 TFT, LED 소자 등을 제작함으로써 투명하면서도 능동소자로 서의 기능을 나타내어 다양한 혁신적인 응용이 기대된다. 하지만 사용되는 원료 재료 인 In이 상대적으로 열적 안정성이 낮아 제조과정에서 필수적으로 수반되는 열처리가 제한적이다(<500 °C). 아울러 높은 원료 단가로 인하여 경제적인 측면에서 약점으로 지적되고 있다. 이러한 ITO 투명전극의 대체 재료로서ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등으로 이루어진 3원 또는 다원화합물로 제조된 산화물 박막이 새로운 투명한 전도성 박막으로 많은 관심을 끌고 있다. Gallium oxide(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 1950년대부터 연구 되어 오 고 있다. structure는 1960년대에 발견 되었으며 monoclinic과 rhombohedral의 구조를 가진다. 1970년대에는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 산소 분위기에 민감하다는 것을 알게 되었으며, 산소 센서에 적응하려는 많은 움직임을 보였었다. 일반적으로 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 4.4~4.8 eV의 넓은 밴드갭을 가진다. Ga2O3은 성장상태에 따라 절연체나 n-tvpe 반도체로 사용 되어 지며 [1, 2], 산소 공공이나 ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, SnO<sub>2</sub>등의 첨가에 의해 전기전도성을 조절할 수 있는 특징을 가진다 [3]. 이러한 성질에 의해서 panel display, 전자발광소자, 박막트 랜지스터, 태양전지 등의 전극물질로서 폭넓게 연구되어 지고 있다 [4]. 최근 한 연구

에서는 GapO3를 GaN 반도체의 자외선 LED(ultraviolet light-emitting-diodes)의 높은 효율을 위한 물질로 사용 될 수 있다는 연구 결과를 발표하였다. 또한 Ga2O3은 단파장 영역에서의 광전자 소자에 사용하기 위해 많은 관심을 받고 있다. 최근에는 bulk형태, 박막, 나노 물질에 대해 많은 연구가 되고 있다. 나노구조체의 합성방법은 high-temperature method, thermal evaporation method, arc-discharge method, carbonthermal reduction, laser ablation method, RF sputtering, chemical vapor deposition법이 있다. 본 논문에서는 RF sputtering방법을 이용하여 Ga2O3 박막을 만들 었다. 기존의 RF sputtering의 target은 ceramic을 주로 사용한다. 하지만 ceramic target은 제조과정이 복잡할 뿐만 아니라 증착과정에서 수반되는 고밀도의 plasma에 의한 고온에서의 열적 안정성이 취약하여 장시간 사용 시 열 충격에 의한 crack이 발 생하는 문제가 있고 또한 가격이 비싸며, 수명이 짧다는 단점이 있다. 본 연구에서 사 용되는 RF sputtering 방법은 ceramic target이 가지는 여러 가지 단점을 줄이기 위해 powder를 이용한 RF sputtering법을 사용하였다 [5, 6]. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 Sapphire(0006) 와 Si<sub>3</sub>N₄기판위에 증착하였다. 증착온도는 628 ℃ 그리고 공정압력은 5X10<sup>-3</sup> torr에서 실시하였다. 증착속도는 64 nm/이다. 초기의 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 평평한 구조로 증착이 이루 어졌으나, 증착시간이 20이 지나면서부터는 밤송이 모양을 가지는 나노구조체가 생성 되기 시작하였고, 이후 나노 밤송이의 밀도가 점차 증가하였다. 나노 밤송이는 나노와 이어들로 구성되어 있다. 나노와이어 tip의 직경은 50~100 nm이다. 결정학적 구조적 그리고 광학적 분석은 SEM, EDAX, TEM, XRD 그리고PL 장비로 실시하였다. 그 결 과 나노밤송이의 구조 및 핵생성에 대해 알 수 있었다. Ga2O3 나노밤송이의 성장 방법 은 기체-액체-고체방법에 의해 성장되어짐을 알 수 있다.

## 제 2장 이론적 배경

#### 제 2.1절 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 구조 및 특성

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 다형질의 결정을 갖으며, 이때의 다형질은 α, β, ɣ, δ, ε로 보고되어 지고 있다 [7, 8]. 일반적으로 녹는점은 1900 °C(α-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 1725 °C(β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 가진다. 밀 도는 6.44 g/cm<sup>3</sup>((α-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 5.88 g/cm<sup>3</sup>(β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 가진다. β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 1000 °*C*에서 질산염(nitrate), 아세테이트(acetate), 옥살산염(oxalate)에 의해 얻을 수 있다. α-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 은 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 65 kbar와 1100 °C에서 열처리 하여 얻을 수 있으며, 또한 500 °C에서 gallium hydroxide(GaOH)를 시효 처리하여 얻을 수 있다. ɣ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 hydroxide gel를 400~500 °C가열로 얻을 수 있다. δ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>을 250 °C 가열로 얻을 수 있 다. ε-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 δ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 550 °C에서 30 가열로 얻을 수 있다 [9]. 이와 같이 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 다른 모든 동소체는 준안정하고 충분히 높은 온도에서 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 변한다.[7] β -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 space group은 c/2m 이며, 구조는 monoclinic이다. Fig. 1는 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 unit cell로 Ga(I)은 tetrahedral site, Ga(II)는 octahedral site에 위치해 있다. Unit cell의 parameter는 a=12.23, b=3.04, c=5.80 그리고 β=103.7 °이다 [10, 11].

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 4.4~4.8eV의 넓은 밴드갭을 가진다 [12, 13]. 이러한 밴드갭을 가짐으로서 가 시광선 영역에서 투광성을 띈다. 최근에 한 연구에서는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 간접적 밴드갭을 가진 다고 보고되어졌다 [14]. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 박막은 일반적으로 n-type 을 띄게 된다. 그 이유는 산소 공공에 의해 n-type이 된다. 이때 이온화 에너지는 0.03~0.04 eV의 값을 가진다 [15]. 순수 단결정 샘플의 실온에서의 성장은 환원 분위기에서 산소 공공을 함유하게 되며, carrier 밀도의 범위는 10<sup>18</sup>~10<sup>19</sup> cm<sup>3</sup>이며, carrier 이동도는 100~1000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> 이다 [16, 17, 18]. 순수 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전기전도도는 높은 온도에서 polaron model의 의해 영향을 받는다 [18]. 일반적으로 1000 <sup>0</sup>C에서 진성 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier 밀도는 10<sup>13</sup>~10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> 이며, carrier 이동도는 10 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>이다 [19]. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 UV, Blue, Green에서 발 광이 된다. UV영역에서의 발광은 self-trapped exciton의 재결합에 의해서 되며 [20, 21], Green영역에서의 발광은 Be, Li, Ge 나 Sn등의 첨가에 의해 발광된다고 보고 되 어진다 [22, 23, 24]. Blue에서의 발광은 공공이나 산소 공공에 의해 형성되는 accept와 donor의 전자에 의한 재결합에 의해 발광되어진다고 보고 되어진다 [25]. 이러한 희귀

한 발광특성을 가진 Ga2O3는 maser나 laser에 활용이 가능하다고 보고 되어진다 [26]. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 일반적으로 laser(UV region), 발광 물질이나 gas sensor에 많이 응용되어 진 다. 최근에는 생명공학기술(Core-shell-gold-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 사용되어지며, 나노로 물질을 작 게 하면 달라지는 성질을 이용한 나노기술에 많이 사용되어진다. 또한 Ga2O3의 antireflection 특성을 이용한 분야에도 연구되어진다. 마지막으로 passivation에서도 응 용되어진다. GaoO3의 나노구조체를 만드는 방법에는 크게 physical method와 chemical method로 나누어진다. physical method 방법에는 sputtering, laser ablation, physical evaporation, electron beam evaporation등의 방법이 있다. chemical method에는 chemical vapor deposition(CVD), metal organic chemical vapor deposition(MOCVD), sol-gel등의 방법이 있다. 이러한 많은 방법과 Ga2O3를 이용하여 많은 연구가 되고 있 다. RF sputtering방법을 이용하여 일본의 M.Ogita 그룹에서는 oxygen sensor에 대해 연구를 하고 있으며 [27], 중국의 J.O.Hu 그룹에서는 laser ablation방법을 사용하여 β -Ga2O3 나노와이어에 대해 연구를 하고 있다. 이 그룹에서는 다른 그룹과 다르게 금속 촉매를 사용하지 않았으며, 고온에서 성장시키는 방법을 사용하지 않고 나노와이어를 성장시켰다고 보고 되어진다 [28]. 이러한 physical method말고 chemical method또한 많이 사용되어진다. 한국의 김현우 그룹에서는 MOCVD를 이용하여 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 발광영역의 강도를 증진시키는 연구를 하였으며 [29], 인도의 G.Sinha 그룹에서는 sol-gel방법을 사용하여 600 °C에서 a→β로의 상전이가 되는 것을 발표하였다 [30]. 우리 그룹에서는 RF powder sputtering방법을 이용하여 Ga2O3나노 밤송이 제조를 한 후 나노밤송이의 구조적 광학적 특성에 대해 연구하였다.



**Fig. 1.** Unit cell of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It possesses two inequivalent Ga sites: Ga(I), Ga(II) and three inequivalent O-sites: O(I), O(II) and O(III) [31].

## 제 2.2절 기체-액체-고체 합성법(VLS)

#### 2.2.1 기체-액체-고체 합성법의 원리

나노와이어를 형성하는데 있어서 많은 방법들이 있지만, 그 중에서도 일반적으로 VLS 방법을 사용한다. 이 방법은 1964년에 처음 발표 되었으며, VLS의 원리는 촉매 에 의해서 냉각온도가 낮아지면서 액체 합금을 형성하며, 이것을 형성한 계면에 우선 적으로 기체들이 증착하게 된다. 증착되는 기체들이 액적에서 들어가면서 고체형태의 와이어를 형성하면서 VLS성장이 되는 것이다 [32]. VLS 성장 과정에서의 구성 요소, 크기, 결정 구조 그리고 성장 방향의 제어는 기체상에 의해 가능하다.[32] 또한 와이어 의 길이는 촉매가 소비되어 없어지거나 성장 분위기가 바뀔 때 까지 성장한다.[31] VLS성장시 금속촉매의 선택은 증착온도에서 액체합금의 형성, VLS 계면 에너지, 분 포계수 , 반응생성물의 낮은 활성 등에 의해서 선택되어진다 [31]. 촉매의 패턴, 기판 계면위의 박막 그리고 많은 결정체들의 단결정 seed에 의해서 성장 제어가 가능하 다.[31] VLS 방법은 널리 응용이 가능하다. 그 중에서도 단섬유 그리고 거시적 결정 마지막으로 epitaxial layers 의 응용이 가능하며, P-N junction과hetero-junction을 만 들 수 있으며, 전위가 없는 결정 성장이 가능하다는 장점이 있다 [32].



Fig. 2. Schematic of VLS growth mode.

### 2.2.2 기체-액체-고체 합성법의 액적형성

기체-액체-고체 성장 방법에서 tip을 형성 하는 방법은 2가지 유형이 있다. 첫째로 nonwetting 유형이 있으며, 두 번째로 wetting 유형이 있다 [33]. 이들 반구와 cylinder 사이에는 5가지의 surface energy가 작용한다.

- (1) horizontal solid-liquid interface( $\gamma_{SL}$ )
- ② liquid-vapor interface( $\gamma_{LV}$ )
- (3) NW(nanowire) top facet in contact with the vapor( $\gamma_{SV}$ )
- (4) NW sidewalls in contact with the vapor( $\gamma_{WV}$ )
- (5) vertical solid-liquid interface( $\gamma_{SL}$ )

Fig. 3은 nonwetting유형의 tip을 형성하는 방법을 보여 주는 그림으로 서 (a)는 원형의 곧게 뻗은 cylinder위에 반구가 올라가 있는 형태이다. 이때의 contact angle은  $\beta_0 > \pi/2$  이 며 horizontal forces $(\gamma_{SL}) = -\gamma_{LV} \cos\beta_0$  이다. (b)는 곧게 뻗은 cylinder위에 반구가 cylinder 곡률반경 R보다 더 작은 경우의 그림이며, NW center로 shift된 액적으로 이때의 back surface force  $F_h = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos\beta_0 - \gamma_{SL}$ 이다.  $(\gamma_{SV} > \gamma_{SL})$  (c)는 cylinder위에 반구가 곡 률반경 R보다 컸을 때 액적이 random하게 downward로 shift된 그림으로 서 이때의 vertical force  $F_0 = \gamma_{LV} \sin\beta_0 + \gamma_{SL} - \gamma_{WV}$ 이다.

Fig. 4.wetting 유형의 tip을 형성하는 방법을 보여주는 그림으로서 (a)는 액적이 cylinder 을 뚫고 들어간다. 이때 contact angle(β)와 vertical force F=γ<sub>WV</sub>-γ<sub>LV</sub>sinβ-γ<sub>SL</sub>>0 증가하 게 된다. (b)는 액적이 계속적으로 뚫고 들어가 액적 surface가 cylinder에 닿을 정도로 내 려간다. (surface energy가 최저) (c)는 액적이 cylinder 내부로 계속 들어가서 액적 surface가 없어지게 모습을 보여준다.



Fig. 3. Standard VLS growth nonwetting case.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> V.G.Dubrovskill(Russia) "New mode of vapor-liquid-solid nanowire growth" nano letters(2011)



Fig. 4. VLS growth in the wetting case.<sup>2)</sup>

<sup>2)</sup> V.G.Dubrovskill(Russia) "New mode of vapor-liquid-solid nanowire growth" nano letters(2011)

## 제 2.3절 Basic growth mode

일반적으로 에피택시 박막은 2가지의 과정을 거쳐 성장 하게 된다. 박막층을 형성 하는 과정과 핵생성이 되는 과정으로 나누어지는데, 이것은 기판과 증착이 되는 원자 사이의 결합력과 증착되는 원자들 간의 결합력에 의해 성장하게 된다. 이러한 성장 과 정을 3가지의 model로 보고 되어진다. 이 model은 ①Frank-van der Merwe(FM), ② Volmer-Weber(VW), ③Stanski-Krastanow(SK)로 보고 되어진다.

#### 1)Frank-van der Merwe(FM)

성장 모드는 박막이 기판을 모두 덮고 두께가 균일한 2D로 성장하는 layer-by-layer성 장 모드로써 박막의 원자들 간의 결합에 비해 박막의 원자와 기판의 원자들 간의 결합 력이 클 때 wetting layer가 이루어진다. 하지만 FM 성장모드는 전위나 결함을 가지 고 있어 완벽한 결정이 되지 않는다는 단점을 가진다. 장점으로는 FM 성장모드는 기 판의 작은 misorientation의 제어가 가능하기 때문에 one dimensional이 가능하다.

#### 2)Volmer-Weber(VW)

3D로 바로 성장하는 모드로 박막을 구성하는 원자들 간의 결합이 매우 강해서 기판 의 표면에너지가 박막과 계면에너지보다 작을 경우 wetting layer를 이루지 않고 전체 에너지를 낮추기 위해 columnar성장에 의해 island를 형성하게 된다.

#### 3)Stanski-Krastanow(SK)

마지막으로 S-K 성장모드는 박막의 표면에너지가 작고 기판에 대해 격자불일치(3~7%)에 의한 변형에너지를 없애기 위해서 V-W모드로 바뀌게 되고 2차원적인 wetting layer층 위에 3차원적인 island가 형성 되는 것을 말한다.



Fig. 5. Basic modes of thin film growth.

## 제 2.4절 RF sputtering

박막을 증착시키는 방법은 크게 물리적 증착(PVD)과 화학적 증착(CVD)방법으로 나 뉜다. PVD는 CVD에 비해 작업조건이 깨끗하고 진공상태에서 저항열이나 전자빔, 레 이저빔 또는 Plasma를 이용해 고체상태의 물질을 기체 상태로 만들어 기판에 직접 증 차시키는 방법이다. 이에 반해 CVD는 증착물질을 가스나 액체상태로 웨이퍼 표면으로 이동시켜 가스의 반응으로 표면에 증착시키는 방법이다. 본 연구에서 결정질 박막 성 장방법으로 적용한 RF magnetron Sputter 다음과 같은 기본과정을 통하여 증착된 다.RF sputter는 주로 전도성을 가진 금속 target 만을 사용하는 DC sputter의 단점을 보완하기 위해 직류를 대신해 교류를 사용한다. 교류를 양단에 걸어 부도체의 경우에 도 이온의 충돌이 가능하게 하여 chamber 내의 임피던스를 유기하기 위해 matching unit과 특정 주파수를 발진 장치가 필요하다. 이 방법은 target뒤에 전극에 붙인 후 전 극에 (+) charge와 (-) charge를 이용한 인력과 척력의 이용을 이용한 방법이다. 예를 들어 전극에 (-)가 가해졌을 때, Ar 양이온이 전극(target)을 향해 가속되어 오기 시작 한다. 만약 DC sputter였다면 부도체인 음극표면은 양이온으로 대전되어 버리고, 더 이상의 이온화가 일어나지 못한다. 그러나 RF sputter는 다르다. 양이온이 전극표면에 모였을 때, (-)로 공급했던 전원을 재빨리 (+)로 바꿔서 공급하게 되면, 전극은 양극으 로 변해버리므로 양이온은 전극표면에 있을 수 없다. 전극은(+), 양이온도(+)이므로 척 력이 작용하여 양이온들은 전극표면으로부터 plasma쪽으로 튕겨져 나가버린다. 이러한 과정이 13.56MHz의 속도로 매우 빠르게 반복되면서 양이온들이 전극 표면에 축적되 지 못하도록 한다. 이는 양이온이 음극표면에 축적되게 되면 plasma와의 전기적 단절 이 발생하여 방전으로 인해 증착이 멈추어 버리는 현상이 일어나기 때문이다. 전극으 로부터 떨어져 나간 양이온은 target의 전극이 (-)로 바뀌면서 다시 전극으로 날아와 충돌하여 sputtering을 일으킨다. 그리고 이때 sputtering을 일으키는 양이온들은 전자 를 얻어 중성화 되거나 전극이 (+)로 바뀌면서 전극으로부터 다시 제거된다. 하지만 RF sputter의 증착률은 DC sputter에 비해 증착률이 낮다. 이런 느린 증착률을 해결하 기 위해 target 주변의 전자와 이온분자들을 영구자석 등을 이용하여 형성된 자기장 내에서 운동하도록 구속시킨다. 본 연구에서는 magnetic 뿐만 아니라 powder sputtering을 이용하여 기존의 RF sputter방법의 단점 개선을 위해 사용하였다.



Fig. 6. Typical RF sputtering system.

# 제 3장 실험 방법

#### 제 3.1 절 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 증착

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder(일본 고순도화학사, 순도 99.999%)를 Cu mold(mold의 직경은 50 mm)에 넣어 RF magnetron sputtering장비를 통해 presputtering을 실행시켜준다. Presputtering은  $Ga_2O_3$  분말에 있는 수분과 불순물을 없애주기 위해  $5 \times 10^{-3}$ .  $1 \times 10^{-2}$ . 2×10<sup>-2</sup>, 3×10<sup>-2</sup> torr의 압력에서 기관이 없이 각각 RF power는 50 W에서 5 min간 plasma 띄워 날려 보내 준다. Sapphire기판의 세척은 trichloroethylene(CHCl=CCl2), acetone(CH3COCH3), methanol(CH3OH), deionized(DI) water를 이용하여 초음파세척 기를 이용해서 각 5 씩 세척하였다. 기판과 target과의 사이의 거리는 43 mm이며, 증 착온도는 628 ºC에서 증착 하였다. 그리고 이때 반응기체는 Ar gas 20 sccm을 넣었 다. 증착시간은 각각 10 , 20 , 40 , 90 이며, 공정 압력 5×10<sup>-3</sup> torr에서 증착 하였다. RF input power는 100 W이다. 증착속도는 64 nm/로 관측되어진다. 온도의 변화에 따 른 나노밤송이가 제조 되는지를 알아보기 위해 sapphire기판위에 각각 Room Temperature(RT), 323 ℃, 447 ℃, 547 ℃, 628 ℃에서 증착했다. 이외에도 재현성 테 스트를 위해 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판으로 바꿔서 다시 증착시켜 보았다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판의 세척은 drv 세척을 하였다. 이러한 조건에서 나온 박막들은 결정 구조와 결정학적 방위관계를 위 해 XRD실험을 실시하였으며, 광투과도를 측정하기 위해 UV-VIS 투과분광실험 (Carry500scan, Varian)사용 하였다. 이때 광원의 파장대역은 200~1000 nm이다. 나 노 밤송이의 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 나 노밤송이내의 정성분석을 위해 EDAX로 측정하였다. Ga2O3 분말의 밴드와 Ga2O3 나노 밤송이의 밴드의 차이를 알아보기 위해 Raman scattering법으로 관찰하였다.



Fig. 7. RF magnetron sputtering system used in this study.



Fig.8. Photograph illustrates the sequence to produce the  $Ga_2O_3$  powder target.

# 4장 결과 및 고찰

### 제 4.1 절 구조적 특성 분석(SEM)

Ga2O3 나노와이어의 결정구조를 분석하기 위하여 측정한 SEM(Scanning Electron Microscopy) 이미지를 Fig. 7로 나타내었다. 일반적으로 SEM의 관찰은 top-view와 cross-section view가 있다. Fig. 7(a)는 Ga2O3 박막의 10 동안 증착한 sample 표면으 로 10 이후 FM 성장 방식 에서 SK 성장 방식으로 바뀌어 nucleation이 형성되는 모 습을 보였으며 박막의 두께는 Fig. 7(b)에서 나타낸 바와 같이 645 nm로 나타났다. Fig. 7(c)는 Ga2O3 박막을 20 동안 증착한 sample 표면으로 Fig. 7(a)에서와 같이 nucleation이 점차 증가 되고 있음을 보였고 박막의 두께는 Fig. 7(d)에서 나타낸 바와 같이 1087 nm 로 확인하였다. Fig. 7(e)는 40 증착한 sample 의 표면을 보여주는 그 림으로 nucleation 이 점차 커지면서 밤송이의 형태를 갖추는 것을 보여 준다. 40 동 안 증착한 sample의 cross-section은 Fig. 7(f)에서 보여주는 것처럼 박막의 두께는 약 3000 nm 이며, 표면에는 나노구조체들이 모여서 만들어진 밤송이의 모습을 확인하였 다. Fig. 7(g)는 90 증착한 sample의 표면을 보여주는 그림으로써 40 에서 일어나고 있던 nucleation으로 인한 방송이의 나노구조체들의 밀도가 점차 증가하면서 박막의 표면을 가득 덮어가는 것을 알 수 있다. Fig. 7(h)는 90 증착한 sample 의 두께를 보 여주는 그림으로서 약 5000 nm에 가까운 것을 알 수 있다. Fig. 8는 증착시간이 증가 함에 따라 number of nano burr/area(mm<sup>-2</sup>)표로 보여 진다. 1 um에서 15.49 mm<sup>-2</sup>의 값이며, 3 µm에서는 694.95 mm<sup>-2</sup>의 값이다. 마지막으로 5 µm에서는 992.14 mm<sup>-2</sup>의 값들이 나타나는데, 이것은 시간이 점차 증가 할수록 나노밤송이의 밀도가 점차 증가 하는 것을 알 수 있다. Fig. 9 는 나노밤송이내의 나노와이어의 양을 보여주는 그림이 다. Fig. 9(a)~(c)는 각각 1 μm, 3 μm, 5 μm 두께에서의 나노와이어의 모습이다. 모든 sample에서 tip부분이 원형모양으로 전형적인 VLS을 특성을 보였으나 일반적으로 (100)면으로 성장하는 VLS growth[34] 와는 다르게 방향성이 없다는 것을 알 수 있 다. Fig. 9(d)에서 알 수 있듯이 증착 두께가 증가함에 따라 나노와이어의 양이 증가하 는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 9(e)의 표에서 보는 바와 같이 증착두께가 1 μm에서 70 nm, 3 µm에서 100 nm, 5 µm에서 120 nm 로 증가하였다. 이와 같이 증착두께가 증가함에 따라 밤송이들이 생성되고, 밤송이의 density가 증가함을 알 수 있다. 또한

밤송이 내부의 와이어의 양과 diameter가 증가함을 알 수 있었다. 증착시간의 변수 외 에도 다른 변수는 온도일 것으로 생각되어지며, 이온도를 변수로 했을 때 밤송이가 생 성되는지를 알아보고자 했다. Fig. 10(a)는 기관의 온도를 RT(room temperature) 에서 증착 시켰을 때의 이미지로 기관 전체에 울퉁불퉁한 모습과 island 사이에 grain boundary가 생성된 것이 보인다. 이것은 Ga2O3원자들끼리의 결합력에 따른 부분적 비 평형으로 인해 생성된 것이다. Fig. 10(b)는 기판의 온도를 323 ºC에서 성장시켰을 때 의 모습이다. Fig. 10(a)에서 Ga2O3원자들 사이의 결합력에 따른 부분적 비 평형에 의 해서 grain boundary와 울퉁불퉁한 모습이 보였던 RT에서의 표면과 다른 점을 볼수 있다. RT에서는 표면의 굴곡들이 laver을 이루고 있었으나, 323 °C에서는 전체적으로 layer를 이루고 있던 island가 layer의 형태를 벗어나는 움직임이 보인다. Fig. 10(c)는 기판온도 447 °C에서 성장한 sample의 표면을 보여주는 이미지이다. RT와 323°C 온 도에서 SEM 이미지에서 보이던 layer형태가 마치 길쭉한 막대의 형태로 바뀌면서 옆 에서 가지가 나오는 것처럼 와이어가 성장 하였다. 와이어의 끝 부분을 보면 tip이 보 이는데, 이 tip에서 VLS방법에 의해 생성되는 액적이 보이는 것으로 인해 self-VLS방 법에 의해 성장한 것으로 보인다. Fig. 10(d)에서 보이는 와이어성장의 범위가 증가하 는 것이 보이며, 와이어의 형성 방향이 random한 것이 보인다. 또한 와이어를 성장 했 을 때 무조건 곧게 뻗은 막대가 아닌 뚝뚝 끊어져 있는 모습도 보인다. 하지만 이렇게 뚝뚝 끊어져 있는 막대의 tip에서도 액적이 보이는 것을 알 수 있다. Fig. 10(e)는 기판 온도 628 ℃에서 성장한 sample의 모습을 보여준다. Fig. 10(d)에서 보이던 와이어들 의 길이가 길어진 것을 알 수 있다. 그러나 diameter는 작아진 것이 보인다. 이 와이어 들의 random한 방향에 의해 밤송이들이 생긴 것을 알 수 있다. 이러한 SEM image를 통해서 RT, 323 ℃ 온도에서는 증착시간을 변수로 했을 때의 10 과 20 과 같은 island 가 layer의 형태를 이루고 있었으며, 점차 온도가 증가할수록 와이어가 성장하면서 점 차 밤송이가 되는 모습을 볼수 있다. 다음으로 재현성을 알아보기 위해 기판을 바꿔서 실험해 보았다. Fig. 11(a)는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>기판위에 RT에서의 성장한 sample표면이다. 이 그림 을 보면 island가 layer와 같은 형태를 이루면서 성장한 모습이 보이며, 첨부된 그림을 보면 laver형태를 이루고 있지만 각각의 grain boundary가 있으며, 이 grain boundary 로 인해서 island간의 결합력이 다름을 알 수 있다. 또한 island를 자세히 살펴보면 이 island에서도 grain size가 다른 것을 알 수 있다. 이것으로 인해서 island내에서도 원 자간 결합력이 달라 grain boundary가 보임을 알 수 있다. Fig. 11(b)는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>기판 위 에 323 <sup>0</sup>C에서 성장한 sample의 표면이다. Fig. 11(a)에서의 보이는 island의 layer이탈 현상이 보이며, 이탈된 island의 grain들이 바뀌는 것으로 보아 다른 구조체의 성장이 일어나려고 하는 모습으로 보인다. Fig. 11(c)는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>기판 위에 447 <sup>0</sup>C에서 성장한 sample의 표면이다. Fig. 11(b)에서 일어나고 있었던 성장이 와이어를 형성하기 위한 움직임으로 보여 지며, island의 끝부분에서만 성장이 일어나는 게 아닌 island전체에 서 다 일어나는 것을 알 수 있다. 첨부된 그림을 보면 와이어 성장이 다 된 모습의 tip 에서 앞에서 설명 했던 것과 같이 Self-VLS가 일어나는 것을 알 수 있다. Fig. 11(d) 는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판위에 547 <sup>0</sup>C에서 성장한 sample의 표면을 보여주는 그림이다. Fig. 11(c) 에서의 와이어 성장이 더욱 증가 하면서 island 전체적으로 와이어 성장이 일어나면서 밤송이 형태를 이루는 것을 알 수 있다. 첨부된 그림을 보면 Self-VLS방법에 의해 성 장하기 때문에 와이어들의 성장속도와 diameter가 다르다. Fig. 11(e)는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판위에 628 <sup>0</sup>C에서 성장한 sample의 표면을 보여주는 그림이다. 전체적으로 와이어들이 성장 한 것이 보여 지며, 와이어의 성장 방향이 random하기 때문에 밤송이 사이사이에 빈 공간이 생성되는 것으로 보인다.



Fig. 9. SEM image of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-burr grown.



Fig. 10. Thickness increase of number of nano-burr/area( $mm^2$ ).



Fig. 11. Thickness increase of nano-burr (d) number of wire and(e) tip diameter.



Fig. 12. Dependence of the temperature of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Sapphire.



Fig. 13. Dependence of the temperature of  $Ga_2O_3/Si_3N_4$ 

## 제 4.2 절 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> XRD 분석

Fig. 12.(a)는 645 nm 두께의 박막을 Qz direction으로 diffraction profile한 그림이 다. Qz direction의 측정은 crystal structure와 crystalline orientation을 알 수 있다. main peak는 Qz값이 1.3, 2.7, 4.0, 5.3 Å<sup>-1</sup>에서 보여 지고 있다. 1.3에서는 β-(201)이 보이고, 2.7에서는 α-(0006)이 보이며, 4.0에서는 β-(603) peak이 보인다. 그리고 5.3에 서는 α-(00012)의 peak가 보인다. 이들 peak는 (201) orientation에 의해 나타나며, sapphire c-plane위의 산소 원자배열에 의해 나타내어진다. [35]. 2.7, 5.3 Å<sup>-1</sup> 에서 α -phase가 보이는데, 이것은 low temperature에서 α-phase transition에 의해서 peak가 생성되기 때문이다 [35,36,37,38]. 2.7 Å<sup>-1</sup>위치에서 Gaussian fit에 의해 domain size와 lattice constant를 구할 수 있다.

domain size= 2π/FWHM ······	(]	L)
lattice constant d(0006)= $2\pi/Xc$	(2	2)

Gaussian fit에 의해 Full Width Half Maximum(FWHM)은 0.0174이며, Xc의 값은 2.6501 Å<sup>-1</sup>이다. 위의 (1)식에 FWHM의 값을 넣어 domain size를 구하면 361.1 Å이 다. (2)식에 Xc의 값을 대입하면 lattice constant는 2.36832 Å으로 나타난다. Fig. 12.(b)는 2.7 Å<sup>-1</sup> 위치 에서의 theta rocking curve peak의 shape를 보여주는 그림으로 서, 2가지 성분의 peak가 합쳐져서 이러한 peak이 생성되며, degree가 0에서의 수직으 로 된 peak이 보이는데, 이것은 645 nm 두께의 박막에서의 island들에 의해서 나타내 어 진 것이다. 주위의 broad하게 보이는 peak는 island 주위의 background에 의해 나 타난다. Fig. 13.(a)는 2.7 Å<sup>-1</sup> 위치에서의 theta rocking curve에서의 α-phase와 β -phase의 peak를 보여주는 그림이다. 이 peak position에서는 α-(0006)와 β-(201)이 보 인다. 원래 이 peak position에서는 α-(0006)와 β-(402)가 있어야 하지만 Fig. 13.(a)에 서 보이는 그림과 같이 β-(402)면의 peak가 아닌 β-(201)의해 peak가 보이는 것 이다. 이 peak에서 island들의 성장면은 α-(0006)이며 island주위의 background는 β-(201)의 성장면을 가진다. Fig. 13(b)는 5.3 위치에서의 theta rocking curve에서의 a-phase와 β-phase의 peak를 보여주는 그림이다. 이 peak position에서 α-(00012)와 β-(804)가 있어야 하지만 Fig. 13.(b)에서 보이는 그림과 같이 β-(804)면의 peak가 아닌 b-(603) 의해 peak가 보이는 것 이다. 이 peak에서의 island 성장면은 a-(00012)이며, island

주위의 background들의 성장면은 β-(603)으로 보인다. Fig. 14는 sapphire(0006)에서 sapphire(113)과 a-phase의 epitaxial relationship의 그림이다. Qz direction이외의 정보 를 얻기 위해 off-specular direction에서 얻어지는 epitaxial relationship이 필요하기 때 문에 sapphire(0006)에서 sapphire(113)과의 epitaxial relationship을 알아보았다. Sapphire(113)과 a-(113) peak이 보이는데, 이 peak은 -30<sup>°</sup>, 30<sup>°</sup>, 90<sup>°</sup>등의 위치에서 일치 하는 모습이 보인다. 이것으로 인해서 Sapphire(113)위에 60 ° title되어 α-(113) 이 성장하게 된 것을 알 수 있다. Fig. 15는 Fig. 14에서 보이는 α-(113)이외의 다른 면으로 성장된 결정면들과의 epitaxial relationship을 보이는 그림이다. 이 그림을 보면 sapphire(113)과 a-(104) peak가 -60°, 0°, 60 °등의 위치에서 일치 하는 모습이 보인 다. 이것으로 인해서 sapphire(113)위에 α-(104) 결정면이 60 <sup>9</sup> title에 의해서 성장되어 지는 것 을 알 수 있다. Fig. 14와 Fig. 15로 인해서 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막이 hetroepitaxy growth 하였음을 알 수 있다. Fig. 16은 645 nm와 5 µm 두께의 powder diffraction이 다. 645 nm두께의 diffraction peak을 보면 β-(201), α-(0006), β-(603), α-(00012)가 있 지만 5 μm두께의 diffraction peak를 보면 β-(201), α-(0006), β-(603), α-(00012)의 우 선 배향성이 약해지고 β-(400), β-(002), β-(204)등 다른 방향의 결정이 성장 하는 것 을 알 수 있다.



Fig. 14. XRD patterns of initial growth(a) and peak shape a-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0006)(b).



Fig. 15. Two peak position shape  $a-Ga_2O_3(0006)(a)$  and  $a-Ga_2O_3(00012)(b)$ .



Fig. 16. Epitaxial relationship of sapphire(113) and a-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(113).



Fig. 17. Epitaxial relationship of sapphire(113) and a-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(104).



Fig. 18. Powder diffraction of 645nm and 5µm.

## 제 4.3 절 $Ga_2O_3$ nano-burr 성장

Fig. 17(a)는 island를 보여주는 보여주고 있다. island는 여러 개의 grain으로 이루어 져 있는 모습이 보이며, 이 grain사이에는 결합력이 달라 interface가 생기는 것이 보인 다. Fig. 17(b)는 island에서 와이어가 성장하는 모습이 보인다. 이 island에서 와이어가 성장하는 모습이 일어나는 것으로 인해 island내의 Ga이 seed 역할을 한 것이다. Fig. 17(c)는 와이어가 성장된 모습이 보이며, 성장된 곳뿐만 아니라 island의 무작위한 곳 에서 성장하는 모습이 포착되어진다. 이 그림으로 인해서 와이어의 성장방향이 random하다는 것이 보인다. 이것은 Ga이 상온에서 liquid상태가 되면서 성장 방향을 잃어버리기 때문이다. 일반적으로 growth direction은 vapor phase에 의해 정해지는데, 예를 들어 Au catalyst에 Ge vapor가 들어가게 되면서 Ge이 와이어로 석출 되면서 growth direction이 정해지는 것이다. 하지만 Ga liquid에 Ga vapor가 들어가게 되어 석출이 되어야 하는데, Ga의 liquid 상태를 이루고 있는 구간이 약 2000 ℃ 이기 때문 에 growth direction이 정해지지 않는다. Fig. 17(d)-(f)는 와이어의 성장이 더욱더 커 지는 모습이 보인다. Fig. 17(g)는 island전체에서 와이어들이 성장하면서 밤송이를 이 루게 되었다. Fig. 17(h)는 Fig. 17(g)에서 성장하는 밤송이 내부의 와이어들이 더욱더 성장하는 것이 보인다. Fig. 18(a)는 밤송이 내부의 와이어에서의 EDAX mapping을 보여주는 그림이다. 이 그림에서 tip을 보면 Ga원자가 O원자 보다 많은 것을 확인할 수 있다. 또한 O원자의 위치는 tip부분의 외곽 쪽에 많이 배치되는 것을 보인다. Fig. 18(b)는 와이어 tip에서의 EDAX이다. Fig. 17(c)는 tip에 가까운 위치에서의 EDAX이 다. Fig. 18(d)는 tip에서 멀리 떨어진 위치에서의 EDAX이다. table. 1은 EDAX에 의 해 측정된 atomic percent이다. tip에서의 EDAX는 Ga원자와 O원자의 atomic percent 는 각각 93:7이다.(point 1) Tip에 가까운 위치에서의 EDAX는 Ga원자와 O원자의 atomic percent는 각각 72:28이다.(point 2) 마지막으로 tip에서 멀리 떨어진 위치에서의 EDAX는 Ga원자 62 %와 O원자 38 %로 보인다.(point 3)



Fig. 19. SEM image of nano-burr growth.



<"Ga" element>

<"O" element>



Fig. 20. EDAX image of nano-burr grown (a)mapping, (b)tip.



Fig. 21. EDAX image of nano-burr grown at near by tip(c) and a way tip(d).

Table. 1. EDAX element Ga and O atomic  $\,\%\,$ 

	6	ia	0			
	Weight%	Atomic %	Weight%	Atomic %		
Point 1	98.4	93.2	1.6	6.8		
Point 2	91.6	71.5	<mark>8</mark> .4	28.5		
Point 3	<mark>87.6</mark>	61.8	12.4	38.2		

### 제 4.4 절 광학적 특성 분석

#### 1)Photoluescence(PL)

Fig. 19는 He-Cd laser(325nm) source로 측정한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 sample의 상온에서의 photoluescence(PL)이다. 446nm(blue영역), 535nm(green영역)에서 발광한 것을 볼 수 있다. 여기서 blue영역에서의 발광은 Binet and Gourier에 의하면 gallium vacancy, gallium-oxygen vacancy에 의해 형성될 수 있는 accept의 hole과 oxygen vacancy에 의해 생성되는 donor의 전자에 의한 재결합에 의해 형성된다고 제안하였다.[39] Green 영역에서의 발광 역시 defect에 의한 emission이다. 이 영역에서의 발광은 일반적으로 lattice distortion과 deep-gap-states에서 charge carrier의 완화에 의해 일어나는 현상 에 의해 일어난다.[40]

#### 2)UV-VIS 측정

Fig. 20은 시간의 변화에 따른 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Sapphire박막의 UV-VIS광투과도 곡선을 나타 낸 것이다. 모든 시편은 샘플의 증착 시간에 따라 흡수단들이 달라지는 것이 관찰되어 진다. 물질의 광투과도는 645 nm샘플은 약 125%의 투과도를 가지며, 1 µm샘플은 약 130%의 투과도를 가진다. 마지막으로 3 µm 샘플은 약 90%에 가까운 투과도를 지닌 다. 645 nm, 1 µm, 3 µm샘플의 흡수단은 각각254 nm, 282 nm, 302 nm이다. 645 nm, 1 µm, 3 µm두께에서의 투과도를 보게 되면 100%가 초과 되는 것을 볼수 있는데, 이 것은 anti-reflection에 의해서 이러한 현상들이 나타난 것이다. anti-reflection에 의해 서 투과되는 빛들이 전부 투과가 되며, 이러한 빛들은 sapphire에 의한 산란으로 인해 서 투과도가 상대적으로 높게 나타나게 된다 [41]. 645 nm, 1 µm, 3 µm의 peak를 보 면 물결과 비슷한 oscillation이 보인다. 이 oscillation에 인해서 박막의 두께를 다음의 식으로 인해 도출할 수 있다.

 $d=w/2(n^2-sin^2\Theta)^{-1/2} *(\lambda_1*\lambda_2)/(\lambda_2-\lambda_1) \cdots (3)$ 

d=Film thickness w=Number of wave n=Reflactive index of thin film  $\Theta$ =Angle of incidence  $\lambda_2, \lambda_1$ = Used wavelength range(nm)

(3)식 대입하여 계산하면, 10 의 두께는 640 nm로 계산 되어 지고, 20 의 두께는 1075 nm로 계산 된다. 마지막으로 40 의 두께는 3000 nm로 계산되어진다. 이 값들은 SEM

의 기법중 하나인 Cross section view로 인해 측정되어지는 값들과 동일하게 나타난 다. 이 값에 얻어진 d(두께)값을 가지고 흡수계수를 구할 수 있다. 이식은 아래의 식과 같다.

 $\alpha = 1/d \ln(1/T) \cdots (4)$ 

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

이식의 흡수계수 α를 이용하여 밴드갭을 구할 수 있다. 밴드갭을 구하는 식은 아래와 같다

 $(ahv)^{p} = (hv - Eg) \cdots (5)$ 

hv= energy α=optical absorption coefficient Eg=band gap p=electronic transition direct(2) or indirect(1/2)

Fig. 21(a)-(c)는 각각 645 nm, 1 μm, 3 μm 샘플을 위의 식으로 인해서 구해진 값을 나타낸 band gap 그래프이다. 이 그래프를 보면 645 nm은 약 4.7 eV의 값을 가지며, 1 μm은 약 4.2 eV의 값을 가진다. 마지막으로 3 μm은 약 3.9 eV의 값을 나타낸다. 이 러한 밴드갭의 변화를 나타내는 이유는 각각의 샘플들의 두께가 달라지면서 흡수계수 의 값들이 달라지기 때문이다.



Fig. 22. Room temperature PL spectra of Ga<sub>2</sub>O<sub>3.</sub>



Fig. 23. UV-Vis transmission spectrum of 645nm, 1µm, and 3µm.



Fig. 24. Linear fit to extract band gap for  $Ga_2O_3$  nano-burr at 645nm, 1µm and 3µ m.

## 제 4.5 절 Raman spectroscopy

Fig. 22는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder에 대한 Raman spectrum이다. 이 peak들은 bulk β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 연구한 Dohy et al.[42]에서 보이는 peak와 동일하게 나타난다. Fig. 22는 sapphire에 대한 peak이다. Fig. 22는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 645 nm두께의 sample에 대한 Raman spectrum이다. 이 peak에대해 나오는 peak들은 sapphire에 나오는 peak와 동일하게 보인다. Fig. 22 는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 µm두께의 sample로 645 nm에서 관찰한 raman spectrum과 동일한 peak 들이 관찰되어진다. Fig. 22은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 µm두께의 sample로 645 nm, 1 µm과는 다른 움직임이 보인다. Dohy 의해 연구되어진 bulk β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 peak와 비교해 보았을 때 기판에 관한 peak들이 눈에 띄게 없어지고 bulk β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 peak들이 나타남을 알 수 있다. Fig. 23는 3 µm 와 5 µm두께에서의 raman spectrum에 peak들로서 두께가 증가 함에 따라 3µm에서 없던 peak들이 생기는 것을 볼 수 있다. 이 peak들을 분석한 결과 bulk β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 동일한 peak들로 보인다. β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 active mode는 3가지로 분류되 어진다 [42].

1 high frequency stretching and bending of GaO<sub>4</sub> tetrahedra

2 mid-frequency deformation of  $Ga_2O_6$  octahedra

③ low-frequency libration and translation of tetrahedra-octahedra chains

Fig. 23는 3 μm, 5 μm 두께의 sample을 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 active mode의 group으로 나눈 그 림이다. Group A는 200 cm<sup>-1</sup> (Ag), 167 cm<sup>-1</sup> (Ag), and 147 cm<sup>-1</sup> (Bg)로 ③번에 해 당하는 active mode이다. Group B는 346 cm<sup>-1</sup> (Ag), 417cm<sup>-1</sup> (Ag), and 471 cm<sup>-1</sup> (Ag)로 ②에 해당하는 active mode이다. Group C는 626 cm<sup>-1</sup>(Ag), 652 cm<sup>-1</sup>(Ag), and 762 cm<sup>-1</sup>(Ag)로 ①에 해당하는 active mode이다.



Fig. 25. Raman spectrum of powder, 645nm, 1µm and 3µm.



Fig. 26. Raman spectrum of 3µm and 5µm.

# 제 5장 결론

Sapphire 기판위에 RF magnetron sputtering방법에 의해 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 밤송이를 제조 하였다. SEM이미지를 통하여 밤송이의 성장을 알 수 있었다. 초기 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 layer by layer(F-M growth mode)형태로 성장 하였지만, 증착 시간이 길어지면서 layer + island(S-K growth mode)로 성장 방법이 바뀌었다. 그 후 이 island 내의 분 포되어 있는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>들이 부분적 비 평형이 되면서 Ga이 seed 역할을 하면서 와이어를 성장 시켜나갔다. 그 후 와이어들이 밤송이로 성장되는 게 보였다. 밤송이로 성장된 와 이어의 정성분석을 위해 EDAX를 측정 하여 여기서 나오는 data로 인하여 tip과 tip에 가까운 와이어 그리고 tip에서 멀리 떨어진 와이어에서 나오는 element들의 atomic percent로 인하여 Ga%와 O%가 다른 것을 확인하여 와이어의 Ga%가 점점 증가 하는 게 보였다. 이것으로 인하여 Self-VLS 방법에 의해 성장되었다고 확인되었다. 밤송이 의 광학적 특성을 분석하기 위해 UV-Vis를 측정했을 시 광투과도가 100%를 초과하 는 것을 볼 수 있다. 이 현상은 anti-reflection에 의해 나타나는 현상이다. 광투과도를 가지고 알 수 있는 line fit에 의한 band에서 sample의 두께에 의해 달라지는 것을 알 수 있었다.

이러한 광특성에 의해 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노밤송이의 두께에 많은 광연구 분야에 응용 가능 할 것으로 보이며, anti-reflection의 특성을 이용한 solar-cell에서 응용이 가능할 것으로 보인다.

## 참 고 문 헌

[1] Tippins H H 1965 Phys. Rev. 140 A316

[2] Lorenz M R, Woods J F and Gambino R J 1967 J. Phys. Chem.

Solids 28 403

[3] Frank J, Fleischer M and Meixner H 1998 Sensors Actuators B 48 318

[4] Ogita M, Saika N, Nakanishi Y and Hatanaka Y 1999 Appl.

Surf. Sci. 142 188

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

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

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

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

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

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

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

[11] 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)

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

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

[14] M. R. Lorenz, J. F. W. R. J. Gambino. Journal of Physics and Chemistry of Solids 28 (1967)

[15] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe. Applied Physics Letters 71 (1997)

[16] M. R. Lorenz, J. F. W. R. J. Gambino. Journal of Physics and Chemistry of Solids 28 (1967)

[17] L. Binet, D. Gourier. Journal of Physics and Chemistry of Solids 59 (1998)

[18] M. Fleischer, H. Meixner. Journal of Applied Physics 74 (1993)

[19] V. I. Vasil'tsiv, Y. M. Zakharko. Fizika Tverdogo Tela 25 (1983) 131-135.

- [20] A. I. Kuznetsov, V. N. Abramov, T. V. Uibo. Optika I Spektroskopiya 58 (1985)
- [21] G. Blasse, A. Bril. Journal of Physics and Chemistry of Solids 31 (1970)
- [22] T. Harwig, F. Kellendonk. Journal of Solid State Chemistry 24 (1978) R

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

- [24] L. BINET, D. GOUIER, J. Phys. Chem. Solids 59 (1998) 1241
- [25] H. H. Tippins, Physical Review 137 (1965)
- [26] M .Ogita, K .Higo, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka Applied Surface Science(2001)
- [27] J. Q. Hu, Q. Li, X. M. Meng, C .S .Lee, and S. T. Lee J.Phys, Chem(2002)
- [28] Hyoun Woo Kim, Nam Ho Kim Applied Surface Science(2004)
- [29] G. Sinha, K. Adhikary, S. Chaudhuri Journal of Crystal Growth(2005)
- [30] Christoph Janowitz et al. New J. Phys. (2011)
- [31]R. S. Wagner and W. C. Ellis Appl. Phys. Lett. 4, 89 (1964)
- [32]Yiying Wu and Peidong Yang\* J. Am. Chem. Soc. 2001
- [33]V.G.Dubrovskill, G.E.Cirlin, N.V.Sibirev, F.Jabeen. Nano letters(2011)
- [34]Yuri Choi and Il Hyun Jung. J. Korean Ind. Eng. Chem (2009)
- [35]G. V. Chaplygin and S. A. Semiletov. Thin Solid films(1976)
- [36]R. Roy, V. G. Hill and E. F. Osborn. J. A. Chem. Soc (1952)
- [37]M. Ristics, S. Popovic and S. Music. Mater. Lett(2005)
- [38]G. Sinha, K. Adhikary and S. Chaudhuri. Opt. Mater(2007)
- [39]L. Binet, D. Gourier, J. Phys. Chem. Solids 59 (1998) 1241.

[40]Putut Marwoto\*, Sugianto Sugianto and Edy Wibowo. Journal of Theoretical and Applied Physics 2012

- [41]Jinjin Guo, Aihua Liu\*, Baoyuan Man, Mei Liu, Shouzhen Jiang, Juan Hou, De Kong. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (2011)
- [42]D. Dohy, G. Lucazeau, and A. Revcolevschi, J. Sol. St. Chem. 45, 180 (1982).

## 감사의 글

학부생활 4년을 거치는 동안 전공에 대한 호기심을 더 느끼게 되어 석사를 지원하게 되었습니다. 석사생활을 강현철 교수님 밑에서 하게 되면서 학부생활 동안 배웠던 여 러 장비를 직접 손으로 만질수 있어서 좋았으며, 진공 장비에 대해 알 수 있는 기회를 가져서 더 좋았습니다. ITO가 무엇인지만 알았지, 최근에 어떠한 연구가 되는지에 대 해 알 수 있었으며, 그러던중 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>라는 논문 주제를 정하게 되었으며, 못난 제자를 위해 한 발 앞서서 길을 이끌어 주신 강현철 교수님에게 고맙다는 말씀을 드리고 싶습 니다. 또한 학부생활을 하면서 저를 좋게 봐주신 이현규 교수님, 이종국 교수님, 이은 구 교수님, 박진성 교수님, 신동찬 교수님, 양권승 교수님께 고맙다는 말씀을 드리고 싶습니다. 실험실 생활을 하면서 어렵고 힘든 일이 있으면 옆에서 힘이 돼 준 병곤 이 와 주현 이에게 고마웠다고 말하고 싶으며, 또한 석사 2학기인 자주 볼수는 없지만 수 업일 에만 보는 은지에게도 이제 대학원생이 되는 무성 이와 광현 이에게도 고맙다는 말을 하고 싶습니다. 우리 실험실 막내 지현 이와 수진 이에게 학부생활 하느라 실험 실 생활하느라 힘들었겠지만 항상 웃음을 잃지 않은 막내들에게도 고맙다는 말을 하고 싶습니다. 그리고 학부생활 4년과 석사생활 2년을 같이 해나가며, 졸업도 같이 하게 되 는 무열 이와 인하에게도 고맙다는 말을 하고 싶습니다. 또한 지금은 취업하고 광주에 없지만 항상 힘내라고 말해준 건웅이형에게 고맙습니다. 라는 말을 하고 싶습니다. 마 지막으로 대학생활 4년과 석사생활 2년을 하면서 제 뒤에서 지켜봐주시고 항상 힘내라 고 격려 해준 저희 가족들에게 고맙다는 말을 하고 싶습니다.