



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

2020년 2월

석사학위 논문

주석을 도핑한 비화학양론 산화갈륨
박막의 제조 및 특성 분석

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

이 하 람

주석을 도핑한 비화학양론 산화갈륨 박막의 제조 및 특성 분석

Synthesis and characterization of Sn-doped
non-stoichiometric $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$ thin films grown

2020년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

이 하 람

주석을 도핑한 비화학양론 산화갈륨 박막의 제조 및 특성 분석

지도교수 강 현 철

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2019년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

이 하 람

이하람의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이 종 국 (인)
위 원 조선대학교 교수 강 현 철 (인)
위 원 조선대학교 교수 이 종 원 (인)

2019년 11월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	III
List of Figures	IV
ABSTRACT	VI
제 1 장 서론	1
제 2 장 실험방법	3
제 2.1 절 시간에 따른 Ga ₂ O ₃ :Sn 박막의 증착	3
제 2.2 절 SnO ₂ 함량에 따른 Ga ₂ O ₃ :Sn 박막의 증착	4
제 2.3 절 Ga ₂ O ₃ :Sn 박막의 특성 분석	5
제 3 장 결과 및 고찰	9
제 3.1 절 시간에 따른 Ga ₂ O ₃ :Sn 박막	9
1. High quality Ga ₂ O ₃ :Sn thin film	9
2. SEM analysis of Ga ₂ O ₃ :Sn thin films	11
3. XRD analysis of 850 nm thickness	15
4. UV-VIS-IR spectroscopy analysis	18
제 3.2 절 SnO ₂ 함량에 따른 Ga ₂ O ₃ :Sn 박막	21
1. SEM analysis of Ga ₂ O ₃ :Sn thin films	21
2. XRD analysis of Ga ₂ O ₃ :Sn thin films	27

3. UV-VIS-IR spectroscopy analysis	38
제 4 장 결론	41
참고문헌	42

List of Tables

Table. 1 Thickness change according to deposition time	13
Table. 2 EDX element Ga, Sn weight %.	26

List of Figures

Fig. 1 RF powder sputtering system used in this study.	6
Fig. 2 Photograph illustrates the sequence to produce the $\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ powder target.	7
Fig. 3 Stabilization of the target.	8
Fig. 4 (a) Out-of-plane XRD profile, (b) Θ -rocking curve at the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (-402) peak, (c) top-view SEM image of the 14 nm thick $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ thin film.	10
Fig. 5 Top-view SEM images of (a) 185 nm, (b) 280 nm, (c) 850 nm (An inset shows cross-sectional SEM image), (d) 1.58 μm thickness.	12
Fig. 6 EDX profile of 850 nm thick $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ thin film.	14
Fig. 7 (a) Out-of-plane XRD profile, (b) in-plane XRD profile (An inset is the scan geometry.) of the 850 nm thickness, (c) Azimuthal ϕ -scan at the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (020) and $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (30-30) peaks.	16
Fig. 8 schematic diagrams (a) on-position, (b) 30-rotation-position of the epitaxial relationship between Al_2O_3 and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	17
Fig. 9 (a) UV-VIS-IR spectroscopy results of as-grown samples with thickness of 185 nm, 280 nm, 850 nm, 1.58 μm , (b) variation of bandgap as a function of thin films thickness.	20
Fig. 10 Top view SEM images of (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 6 wt%, (e) 10 wt% with amount of SnO_2	22
Fig. 11 Cross-section SEM images of (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 6 wt%, (e) 10 wt% with amount of SnO_2	23
Fig. 12 Thickness change of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ thin films with increasing the amount of SnO_2	24
Fig. 13 EDX profiles of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ thin films with increasing the amount of SnO_2	25
Fig. 14 Out-of-plane XRD profiles of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ thin films with increasing the	

amount of SnO ₂	30
Fig. 15 d-spacing of (a) β-Ga ₂ O ₃ (-201) (b) α-Ga ₂ O ₃ (0006) peaks.	31
Fig. 16 FWHM and domain size of (a) β-Ga ₂ O ₃ (-201) (b) α-Ga ₂ O ₃ (0006) peaks.	32
Fig. 17 Θ-rocking curves of Ga ₂ O ₃ :Sn thin films with increasing the amount of SnO ₂	33
Fig. 18 FWHM measured by gaussian fit on Θ-rocking curves.	34
Fig. 19 In-plane XRD profiles of Ga ₂ O ₃ :Sn thin films with increasing the amount of SnO ₂	35
Fig. 20 α and β phases intensity area ratio of in-plane XRD profiles.	36
Fig. 21 Azimutal angle scans (a) at the α-Ga ₂ O ₃ (30-30) (b) at the β-Ga ₂ O ₃ (020) peaks with 1 wt% SnO ₂ and (c) at the α-Ga ₂ O ₃ (30-30) (d) at the β-Ga ₂ O ₃ (020) peaks with 3 wt% SnO ₂	37
Fig. 22 (a) UV-VIS-IR spectroscopy results of as-grown samples with increasing the amount of SnO ₂ (b) variation of bandgap as a function of thin films with increasing the amount of SnO ₂	40

ABSTRACT

Synthesis and characterization of Sn-doped non-stoichiometric $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$ thin films

Haram Lee

Advisor : Prof. Hyon Chol Kang, Ph.D

Dep. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Ga_2O_3 is a semiconductor with a wide bandgap of about 4.9 eV and is applied in various application such as electronic devices and gas sensors. However, the potential as a dielectric material is also considered, and recently, metal oxide semiconductor field effect transistors have been studied. In this study, we reports the heteroepitaxial growth of multidomain Sn-doped Ga_2O_3 thin films deposited using radio frequency powder sputtering onto sapphire(0001) substrates. Since the $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ thin film is deposited tn an Ar gas atmosphere, it grows into a non-stoichiometric $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$ oxygen vacancy state. Under the influence of SnO_2 , $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$ fills oxygen deficiency but still exists in the form of $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$. The crystalline orientation of the films was examined using high-resolution synchrotron x-ray diffraction. The Sn-doped Ga_2O_3 thin films were grown with remarkably high crystallinity and negligible mosaic structure. We found that the corundum α - and monoclinic β -phase of Ga_2O_3 coexisted in the as-grown samples. We found that both α and β phases of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ are epitaxial to the sapphire(0001) substrates. Epitaxial

relationship can be summarized as $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3[-201] // \alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3[0001] // \text{sapphire}[0001]$ in the out-of-plane direction and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3[020] // \alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3[10-10] // \text{sapphire}[11-20]$ in the in-plane direction. Azimuthal angle scans of the in-plane $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(020)$ and $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(30-30)$ bragg peaks revealed that the $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ both showed 12-fold in-plane rotational symmetry and, in particular, that the 30° rotated $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ domains in the in-plane direction were tilted $\pm 3^\circ$ to the $\text{sapphire}[11-20]$ direction. It is noteworthy that only 6-fold symmetry has previously been reported for most α - and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films. Finally, as the thickness of the thin film increases or as the SnO_2 content increases, the optical bandgap gradually decreases, which is due in part to the increase in the amount of Sn atoms, but the effect of the defects is greater.

ABSTRACT

Sn을 도핑한 비화학양론 Ga₂O₃ 박막의 제조 및 특성 분석

Haram Lee

Advisor : Prof. Hyon Chol Kang, Ph.D

Dep. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Ga₂O₃는 약 4.9 eV의 넓은 bandgap을 가진 반도체로서 광전자 장치, 가스 센서 등과 같은 다양한 응용 분야에서 적용된다. 그러나 유전체 물질로서의 potential 또한 고려되고 있어 금속 산화물 반도체 전계 효과 트랜지스터가 연구되고 있다. 본 논문에서는 sapphire(0001) 기판에 고주파 분말 스퍼터링을 사용하여 증착된 multi-domain Sn이 도핑된 Ga₂O₃ 박막들의 heteroepitaxial 성장을 연구한다. Ga₂O₃:Sn 박막은 Ar gas 분위기에서 증착되기 때문에 산소 결핍 상태인 비화학양론 Ga₂O_{3-x}로 성장한다. SnO₂의 영향으로 Ga₂O_{3-x}는 산소 결핍을 채우나 여전히 Ga₂O_{3-x}의 형태로 존재한다. 고해상도 싱크로트론 x-선 회절을 사용하여 박막의 결정질 배향을 조사한다. Sn이 도핑된 Ga₂O₃ 박막은 높은 결정도와 모자이크 구조로 성장하였다. Ga₂O₃의 corundum α- 및 monoclinic β- 상이 as-grown 샘플에서 공존한다는 것을 발견된다. Ga₂O₃:Sn 박막의 α 및 β 상이 sapphire(0001) 기판에 epitaxial 관계라는 것을 발견된다. epitaxial 관계는 out-of-plane 방향에서 β-Ga₂O₃[-201] // α-Ga₂O₃[0001] // sapphire[0001]과 in-plane 방향에서 β-Ga₂O₃[020] // α-Ga₂O₃[10-10] // sapphire[11-20]로 요약한다. In-plane β-Ga₂O₃(020) 및 α-Ga₂O₃(30-30) 브래그 피크들의 방위각 스캔은 α-Ga₂O₃과 β-Ga₂O₃ 둘 다 12-fold in-plane 회전 대칭을 나타내며 특히 in-plane 방향에서 30° 회전된 α-Ga₂O₃ domain은 사파이어[11-20]방향으로 ± 3°

기울어진다. 본 연구의 12-fold symmetry 분석은 이전연구의 대부분 α -Ga₂O₃ 및 β -Ga₂O₃ 박막들에 대한 6-fold symmetry만 연구된 것에 비해 주목할 만하다. 또한, 박막의 두께 증가 및 SnO₂ 함량이 증가함에 따라 광학 bandgap은 점차 감소하고, 이는 Sn 원자의 양 증가에 어느 정도 기인하나 결함의 영향이 더 크다.

제 1 장 서론

Ga_2O_3 는 β phase인 monoclinic 구조의 경우 4.9 eV와 α phase인 corundum 구조의 경우 5.3 eV의 넓은 bandgap을 갖는 반도체이며 α , β , γ , δ , ϵ 의 다섯 가지 결정 구조로 존재한다.[1] 그 중에서 열역학적으로 가장 안정적인 phase은 space group이 $C2/m$ 인 $\beta-Ga_2O_3$ 이다.[2] 두 번째로 안정적인 phase는 $\alpha-Ga_2O_3$ 로 space group은 $R-3C$ 이다. $\alpha-Ga_2O_3$ 는 비교적 고온 500°C에서도 안정한 상태를 보인다.[3] 성장 조건에 따라 $\beta-Ga_2O_3$ 는 절연체나 n-type 반도체로 사용될 수 있다. 산화 조건에서 성장시키면 절연성을 띄고, 환원 조건에서 성장시키면 전도성을 띈다.[4] 또한 Si, Sn, Ge 등과 같은 IV 족 원소와 doping된 $\beta-Ga_2O_3$ 도 반도체로 사용될 수 있다.[5-9] 넓은 bandgap, 적절한 유전 상수, 우수한 유전 강도 및 deep UV(<300 nm) 투명도와 같은 Ga_2O_3 의 우수한 특성 때문에 deep UV 범위의 광전자 장치, 가스 센서, 금속 산화물 반도체(MOS) 커패시터, 투명 전자 장치, 반사 방지 코팅과 같은 다양한 응용 분야에서 유망한 재료로 각광받는다.[9,10] 현재 넓은 bandgap 반도체로서 Ga_2O_3 의 특성이 많은 관심을 끌고 있으나 유전체 물질로서의 잠재력 또한 고려되어 연구되고 있다.[11-13] 이는 755V의 높은 breakdown voltage, 10배 이상의 높은 ON/OFF drain 전류 비율, 고온 동작을 갖는 금속 산화물 반도체 전계 효과 트랜지스터(MOSFET)가 최근에 연구되었다.[14,15] 이러한 우수한 장치 특성은 스위칭 작동동안 전력 손실이 크게 줄어들며 실제 전력 장치에 적합하다. Ga_2O_3 박막의 더 나은 품질을 제조하기 위해 sol-gel 법,[16] pulsed laser deposition 법,[17] chemical vapor deposition(CVD) 법,[18] sputtering 증착법[19] 등이 보고되었다. 본 연구에서는 Radio Frequency Sputtering을 이용하여 Sn이 doping된 Ga_2O_3 박막을 제조하였다. 원래의 sputtering 증착법에서 사용하는 산화물 sputter target은 고온에서 소결 과정을 거쳐 제조한다.[20] 특히 doping 할 경우, dopant 원소의 함량을 미리 설정하여 target을 제조한다. 소결된 target은 열적 취성이 있고 dopant 원소의 함량에 대한 물성 변화를 연구하기 위해서는 다수의 target이 필요하다.[21] 이를 극복하고 doping을 용이하기 위해서 본 논문에서 RF-powder sputtering

방법을 사용하여 sapphire(0001) 기판에 Ga₂O₃:Sn 박막의 heteroepitaxial 성장을 연구했다. SnO₂ powder를 β-Ga₂O₃ powder와 혼합하여 Ga₂O₃:Sn powder sputtering target으로 사용하였다. 성장한 박막은 SEM, EDX, UV-VIS-IR 분광법을 사용하여 특성화하였다. 특히, epitaxial 관계와 sapphire(0001) 기판 위에 성장한 Ga₂O₃:Sn 박막의 phase은 XRD 측정에 의해 결정되었다. 혼합된 α phase와 β phase은 sapphire(0001) 기판 위에 epitaxial 성장함이 밝혀졌다. 또한 energy band gap(E_g)은 박막의 두께가 증가함에 따라 또는 SnO₂ 함량이 증가함에 따라 감소하는 것으로 밝혀졌다.

제 2 장 실험방법

제 2.1 절 시간에 따른 Ga₂O₃:Sn 박막의 증착

Ga₂O₃:Sn 박막의 증착은 Radio Frequency Powder Sputtering 을 이용하였다. 기판은 c-cut Sapphire(0001)을 acetone(CH₃COCH₃), methanol(CH₃OH), deionized water(DI water) 순으로 초음파 세척기에 각 5분 동안 세척한 다음 air gun으로 건조한다. Ga₂O₃ powder(순도 99.999%)와 SnO₂ powder를 97 : 3 wt%의 비율로 혼합하여 Cu mold에 넣고 target을 만든다. target을 RF Powder Sputtering 장비에 넣고 안정화를 한다. 이는 powder에 있는 불순물이나 수분을 없애기 위함이다. 안정화는 50W, 60W, 70W, 80W, 90W, 100W의 RF power에서 각각 5×10^{-3} torr의 압력에서 Ar gas(20 sccm) 분위기 동안 plasma를 10분간 띄워 불순물이나 수분을 없앤다. Sapphire 기판을 sample holder에 고정시킨 후 Ar gas(20 sccm) 분위기에서 온도 600°C, RF power 100W, 압력 5×10^{-3} torr 하에 두께별로 증착한다.

제 2.2 절 SnO₂ 함량에 따른 Ga₂O₃:Sn 박막의 증착

Ga₂O₃:Sn 박막의 증착은 Radio Frequency Powder Sputtering 을 이용하였다. 기판은 c-cut Sapphire(0001)을 acetone(CH₃COCH₃), methanol(CH₃OH), deionized water(DI water) 순으로 초음파 세척기에 각 5분 동안 세척한 다음 건조한다. Ga₂O₃ powder를 Cu mold에 넣은 undoped Ga₂O₃ target을 만들고 Ga₂O₃ powder와 SnO₂ powder를 각각 99 : 1 wt%, 97 : 3 wt%, 94 : 6 wt%, 90 : 10 wt%의 비율로 혼합하여 Cu mold에 넣은 Sn-doped Ga₂O₃ target을 만든다. target들을 RF Powder Sputtering 장비에 넣고 안정화를 한다. 이는 powder에 있는 불순물이나 수분을 없애기 위함이다. 안정화는 50W, 60W, 70W, 80W, 90W, 100W의 RF power에서 각각 5×10⁻³ torr의 압력에서 Ar gas(20 sccm) 분위기 동안 plasma를 10분간 띄워 불순물이나 수분을 없앤다. Sapphire 기판을 sample holder에 고정시킨 후 Ar gas(20 sccm) 분위기에서 온도 600℃, RF power 100W, 압력 5×10⁻³ torr 하에 10분 동안 증착한다.

제 2.3 절 Ga₂O₃:Sn 박막의 특성 분석

표면의 형상 변화와 단면의 샘플 두께를 측정하기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)을 사용하였다. FE-SEM은 조선대학교 공동장비운영센터 전자현미경실에서 수행하였다. 각 샘플의 표면 및 단면을 측정할 때 전기전도도를 향상시키기 위해 샘플에 Pt 코팅을 하였으며 전자의 가속전압은 15 keV이다. 샘플의 표면에 전자 빔에서 발생된 전자가 충돌하면 방출된 특성 X선만을 따로 detecting하여 빔의 에너지 대별로 화면에 표시하는 Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX)를 사용하였다. EDX는 샘플의 원소 종류 및 함량을 측정하기 위함이다. 정확한 값을 얻기 위해 서로 다른 위치에서 3번 측정하였으며 Ga과 Sn 함량을 비교하였다. 또한 샘플의 구조적 특성을 측정하기 위해 X-ray diffraction (XRD)를 사용하였다. XRD는 포항 가속기 연구소의 5D GIST beam line에서 수행하였다. 전자의 가속전압은 10 keV이다. Sapphire(0001) peak를 기준으로 θ -2 θ scan과 Mosaic 분포를 알기 위해 θ -rocking 곡선을 측정하였다. 추가적으로 기판과 박막의 epitaxial 관계를 규명하기 위해 inplane을 측정하였다. 그리고 광 투과도 측정 및 Energy bandgap 계산을 위해 UV-vis spectroscopy를 사용하였다. 파장대역은 200~800 nm의 범위에서 Double side polished Sapphire 위에 성장된 Ga₂O₃:Sn 박막을 측정하였다.



Fig. 1 RF powder sputtering system used in this study.



Fig. 2 Photograph illustrates the sequence to produce the $\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ powder target.

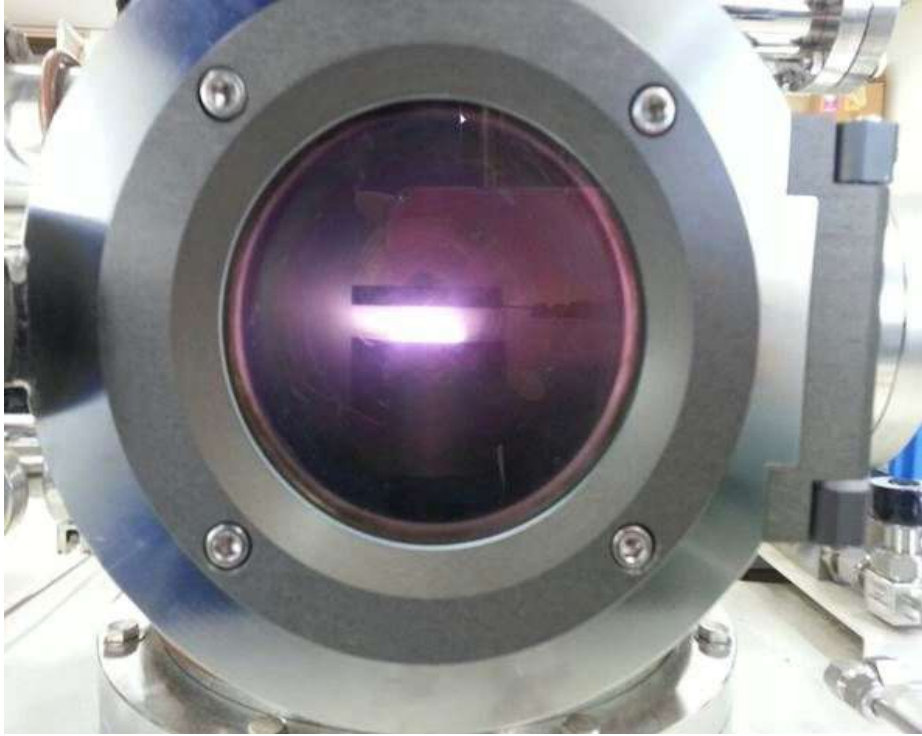


Fig. 3 Stabilization of the target.

제 3 장 결과 및 고찰

제 3.1 절 시간에 따른 Ga₂O₃:Sn 박막

1. High quality Ga₂O₃:Sn thin film

Fig. 4는 14nm 두께의 Ga₂O₃:Sn 박막에서 얻은 결과이다. Fig. 4 (a)는 out-of-plane XRD profile로 1.33 Å⁻¹, 2.64 Å⁻¹, 2.91 Å⁻¹의 Q 값을 가지는 peak가 관찰된다. 2.91 Å⁻¹는 sapphire(0006) peak을 나타낸다. JCPDS card와 비교해본 결과 1.33 Å⁻¹의 Q 값을 가지는 peak는 monoclinic 구조를 가지는 β-Ga₂O₃(-201) 면을 나타내고, 2.65 Å⁻¹의 Q 값을 가지는 peak는 corundum 구조를 가지는 α-Ga₂O₃(0006)와 β-Ga₂O₃(-402)면이 공존하여 나타난다. α-Ga₂O₃(0006)와 β-Ga₂O₃(-402)가 공존하는 peak 주위로 oscillation이 보이는데 이는 박막의 표면이 매우 매끄럽고 박막과 기판의 계면이 sharp함을 나타낸다. 또한 원자가 plat하게 정렬되어 있다는 것을 확인할 수 있다. Thickness fringe는 $t = 2\pi/\Delta Q$ 로 정의되며 여기서 t는 박막의 두께, ΔQ는 interference fringe의 주기를 나타낸다. 20초 증착한 Ga₂O₃:Sn 박막의 두께는 14 nm로 계산된다. 증착된 Ga₂O₃:Sn 박막에서 Ga₂O₃의 α phase과 β phase이 공존한다는 점이 주목할 만하다. α phase와 β phase의 공존은 Fig의 in-plane 분석에 의해 논의될 것이다. Fig. 4 (b)는 β-Ga₂O₃(-402) peak에서 측정된 θ-rocking이다. peak는 매우 sharp하고 Gaussian profile을 사용하여 fitting하면 FWHM의 값이 0.0123°이다. 이는 방향에 따라 Ga₂O₃:Sn 박막의 원자 위치가 무시할만한 모자이크 구조를 갖는 sapphire 기판에 대해 잘 정렬되어 있음을 나타낸다. sapphire 기판의 FWHM 값은 대략 0.004°이다. 이러한 잘 정렬된 구조는 Fig. 4 (c)에 나타난 바와 같이 매우 매끄러운 표면을 보여준다. 눈에 띄는 표면 구조는 관찰되지 않는다. 이것은 Fig. 4 (a)에 나타난 바와 같이 β-Ga₂O₃(-402) peak 주위의 interference fringe가 나타나는 XRD 결과와 일치한다.

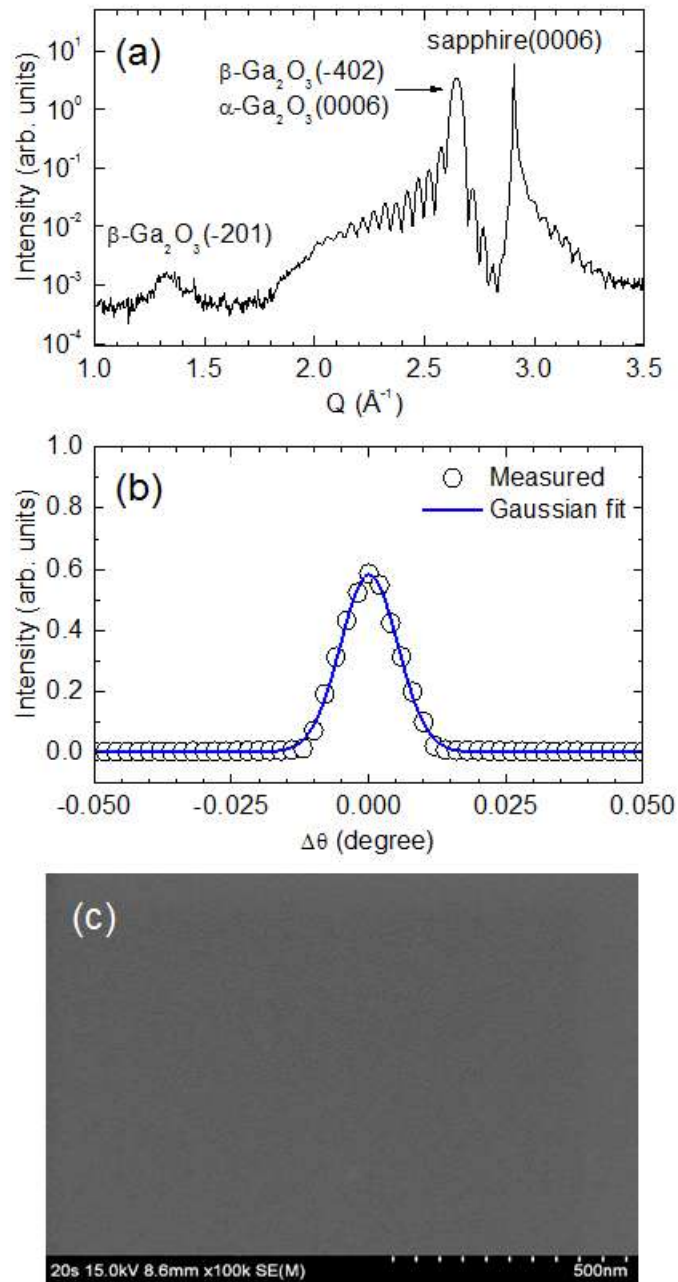


Fig. 4 (a) Out-of-plane XRD profile, (b) Θ -rocking curve at the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (-402) peak, (c) top-view SEM image of the 14 nm thick $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ thin film.

2. SEM analysis of Ga₂O₃:Sn thin films

Fig. 5 (a)~(d)는 두께가 각각 185 nm, 280 nm, 850 nm, 1.58 μm 로 성장한 Ga₂O₃:Sn 박막의 SEM image이다. 박막의 두께가 증가함에 따라 표면 undulation이 관찰되고 표면이 거칠어진다. 1.58 μm 두께를 가진 Ga₂O₃:Sn 박막에선 모든 표면이 둥근 점으로 덮여 있다. Fig. 5 (c)에 삽입된 image는 SEM 기법 중 하나인 cross section view이다. Ga₂O₃:Sn 박막과 sapphire 기판을 명확하게 구별할 수 있다. 박막의 두께는 cross section view SEM image로부터 얻어진다. 각 박막의 두께는 Table 1에 나타난다. Fig. 6 은 850 nm 두께를 가진 Ga₂O₃:Sn 박막의 EDX profile을 보여준다. 이는 박막의 화학적 조성을 분석하기 위해 cross section view를 측정할 때 Ga₂O₃:Sn 박막을 선택하여 EDX spectrum을 측정하였다. Ga_L, O_K 및 Sn_L 방출은 각각 1.105 keV, 0.524 keV, 3.456 keV에서 검출된다. Ga과 Sn 방출의 강도 비를 비교하면, Sn 원자의 양은 대략 2.85 wt%으로 나타난다. 이는 target 조성의 3 wt%와 유사하다. 또한 powder sputtering 방법이 Ga₂O₃:Sn 박막을 증착하는데 적합하다는 것을 나타낸다. 1~10 wt% 범위의 다양한 Sn 원자량을 갖는 Ga₂O₃:Sn 박막은 다음 절에서 다룰 것이다. Sapphire 기판으로부터의 EDX signal은 1.501 keV에서 Al_K 방출 peak이 보이듯이 측정된 EDX profile에 기여한다. 2.07 keV에서의 peak는 Pt_M 방출에 해당하며 이는 SEM 측정을 위해 Pt 층을 코팅한 것으로부터 발생한다.

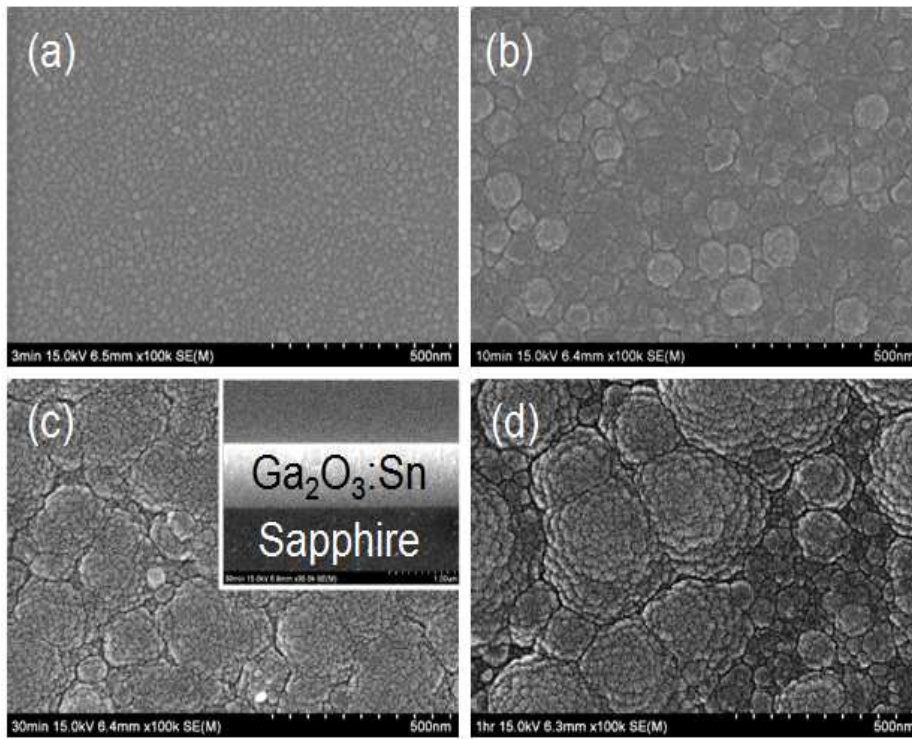


Fig. 5 Top-view SEM images of (a) 185 nm, (b) 280 nm, (c) 850 nm (An inset shows cross-sectional SEM image), (d) 1.58 μm thickness.

Table. 1 Thickness change according to deposition time.

Deposition time	Thickness
20 sec	14 nm
3 min	185 nm
10 min	280 nm
30 min	850 nm
1 hr	1.58 μm

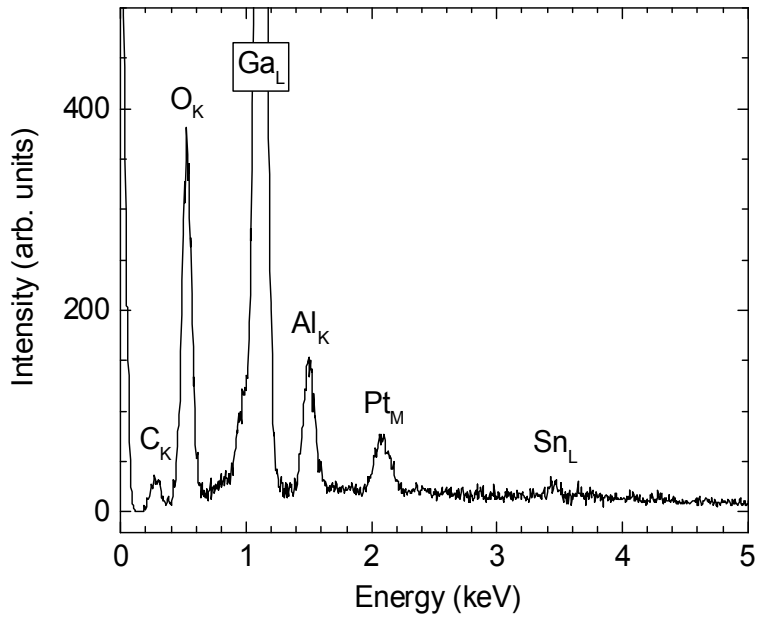


Fig. 6 EDX profile of 850 nm thick Ga₂O₃:Sn thin film.

3. XRD analysis of 850 nm thickness

$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막의 α phase와 β phase의 공존은 out-of-plane과 in-plane Bragg peak를 측정함으로써 확인된다. Fig. 7 (a)는 850 nm 두께를 가진 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막의 out-of-plane XRD profile이다. Fig. 4 (a)에 나타난 14 nm 두께를 가진 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막의 결과와 일치하며 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(-201)$ 과 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(-402)$ 의 peak가 관찰된다. 또한 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(-402)$ peak는 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(0006)$ peak와 일치한다. $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막의 α phase과 β phase의 공존을 알아내기 위해서, Q_x 방향을 따라 $3.4 \text{ \AA}^{-1} \sim 4.8 \text{ \AA}^{-1}$ 의 범위에서 in-plane XRD profile을 측정한 결과를 Fig. 7 (b)에 나타냈다. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(020)$ 과 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(30-30)$ peak는 각각 4.035 \AA^{-1} , 4.3 \AA^{-1} 에서 측정되며 sapphire[11-20] 방향과 일치한다. 두 peak는 각각 out-of-plane의 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(-402)$ 와 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(0006)$ peak에 수직이다. 이는 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막에 α phase과 β phase가 공존한다는 것을 의미한다. Fig. 7 (c)는 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(30-30)$ 과 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(020)$ peak에서 측정된 azimuthal angle scan(ϕ -scan) profile을 보여준다. 두 peak는 이전에 보고된 pure Ga_2O_3 박막과 유사하게 본래는 60° 간격을 가진 6-fold symmetric이나 α phase과 β phase 모두 2가지 유형의 domain-matching에 의해 유도되고 30° 간격을 가진 12-fold symmetric이다. Fig. 7 (c)를 보면 30° 를 기준으로 peak가 형성된다. 또한 60° 를 기준으로 peak의 intensity가 약하게 나오는데 이는 strain과 관련하여 설명할 수 있다. on-position의 경우 sapphire와 격자불일치가 적어 strain이 최소화되면서 intensity가 높게 나오고 30° -rotation-position의 경우는 sapphire가 α phase과 β phase를 30° rotation시키는 경향이 있기 때문에 격자불일치가 커져 strain이 늘어나 intensity가 낮게 나온다. Fig. 8은 α phase과 β phase의 2가지 유형의 domain-matching을 개략적으로 나타낸 것이다. 간략하게 말하면 epitaxial 관계는 out-of-plane 방향으로 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3[-201]//\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3[0001]//\text{sapphire}[0001]$ 이다. 또한 in-plane 방향으로의 multi-domain은 on-position의 경우 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3[020]//\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3[10-10]//\text{sapphire}[10-10]$ 와 30° -rotation-position의 경우 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3[020]//\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3[10-10]//\text{sapphire}[11-20]$ 으로 요약할 수 있다. 이는 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막이 sapphire 기판에 epitaxial임을 확인 할 수 있다.

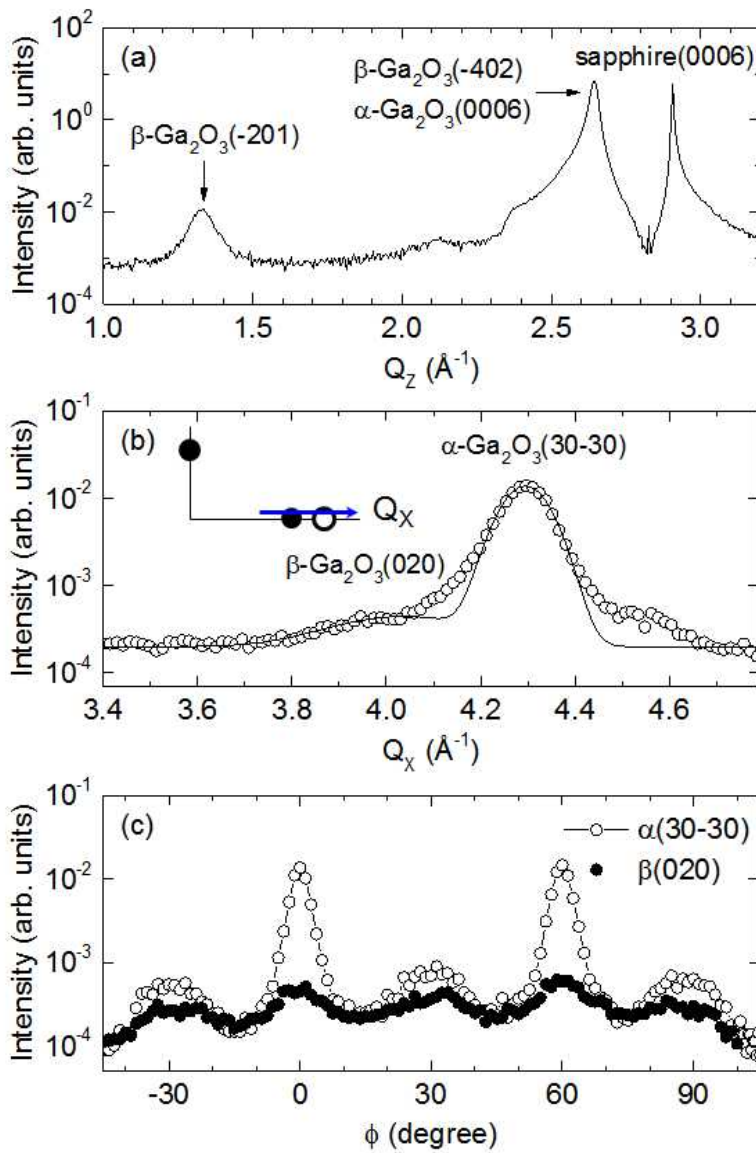


Fig. 7 (a) Out-of-plane XRD profile, (b) in-plane XRD profile (An inset is the scan geometry.) of the 850 nm thickness, (c) Azimuthal ϕ -scan at the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(020)$ and $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(30-30)$ peaks.

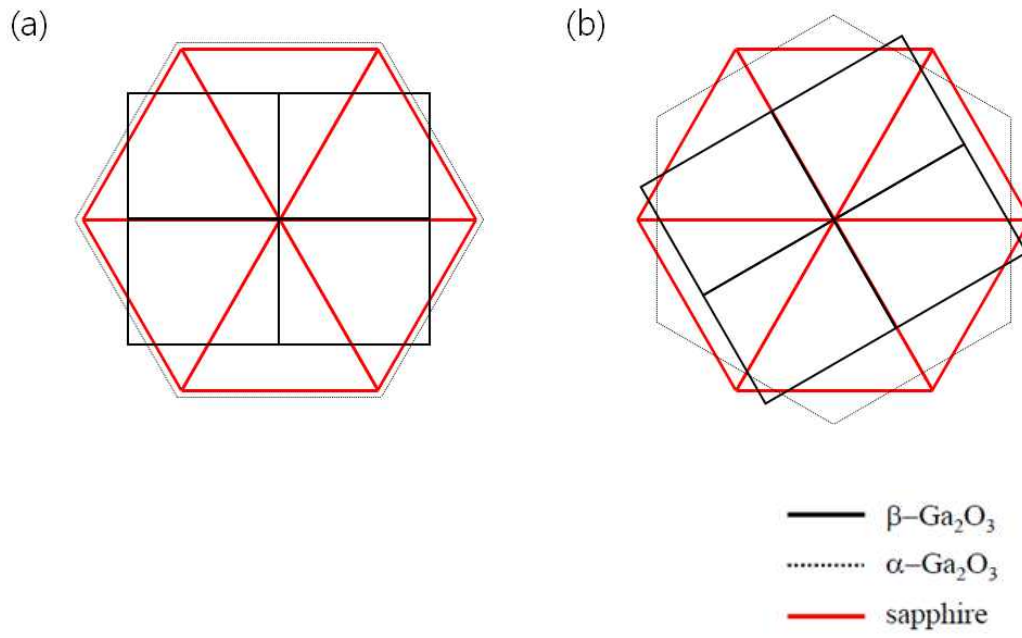


Fig. 8 schematic diagrams (a) on-position, (b) 30-rotation-position of the epitaxial relationship between Al_2O_3 and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

4. UV-VIS-IR spectroscopy analysis

Fig. 9 (a)는 185 nm, 280 nm, 850 nm, 1.58 μm 두께를 가진 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ 박막의 UV-VIS-IR spectroscopy profile이다. Fig. 9 (a) 의 그래프에서 보이는 oscillation을 이용하면 박막의 두께를 알 수 있다. 그러나 본 논문에서는 SEM 기법 중 하나인 cross section view를 통해 박막의 두께를 구했기 때문에 생략한다. Sn 함량에 따른 박막의 bandgap을 알기 위해서는 흡수계수를 이용해야하는데 흡수계수는 박막의 두께를 통해 구할 수 있다.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$$

α = Optical absorption coefficient

d = Thickness

T = Ratio of the transmitted intensity

$$(\alpha h\nu)^2 = A' (h\nu - E_g)$$

$h\nu$ = Photon energy = $1240/\lambda$

E_g = bandgap

$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ 박막은 가시광 영역($\lambda = 400 \sim 700$ nm이다.)에서 매우 투명하며 박막의 두께가 185 nm에서 1.58 μm 로 증가함에 따라 평균 광투과율 값이 99.02%에서 90.02%로 감소한다(두께가 증가함에 따라 평균 광투과율 값이 각각 99.02%, 97.82%, 96.67%, 90.02%이다.). 또한 박막의 두께가 증가함에 따라, 광 흡수 edge 부분은 Fig. 9 (a)에 화살표로 표시된 바와 같이 우측으로 이동하여 optical band gap energy(E_g)의 감소를 나타낸다. 185 nm 미만의 두께를 가지는 박막은 UV 빛을 완전히 흡수하기에는 너무 얇다. Fig. 9 (b)는 박막의 두께 변화에 따른

band gap의 변화를 나타낸다. 박막의 두께가 185 nm에서 1.58 μm 로 증가함에 따라 박막의 bandgap은 5.2 eV에서 4.58 eV로 변화한다(SnO_2 함량이 증가함에 따라 박막의 bandgap이 각각 5.2 eV, 5.08 eV, 4.78 eV, 4.58 eV이다.). α phase와 β phase가 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막에 공존하기 때문에 bandgap 값은 β - Ga_2O_3 (4.9 eV)의 bulk 값과 α - Ga_2O_3 (5.3 eV) 값 사이일 수 있다. Fig 9 (a)의 기울기가 변하는 것으로 보아 표면의 defect 현상이 본 연구에서 관찰되는 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막의 bandgap에 영향을 끼친다. 이는 Fig 2의 SEM image에서도 잘 나타난다. 즉, defect 현상이 일어날수록 bandgap 값이 감소한다. 또한 SnO_2 의 bandgap이 3.6 eV이므로 bandgap 값의 감소는 SnO_2 의 효과에 기인하지만 defect의 영향이 더 큰 것이라고 해석할 수 있다.

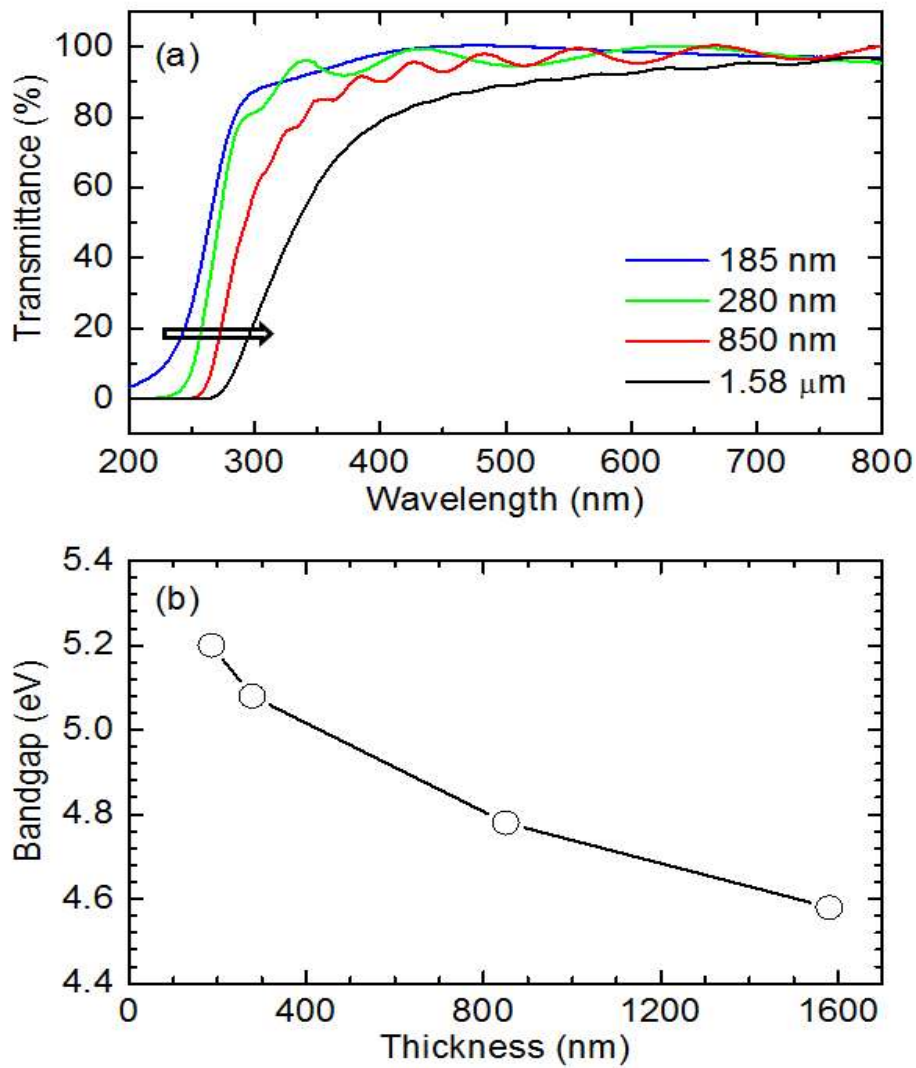


Fig. 9 (a) UV-VIS-IR spectroscopy results of as-grown samples with thickness of 185 nm, 280 nm, 850 nm, 1.58 μm, (b) variation of bandgap as a function of thin films thickness.

제 3.2 절 SnO₂ 함량에 따른 Ga₂O₃:Sn 박막

1. SEM analysis of Ga₂O₃:Sn thin films

Fig. 10 은 SnO₂ 함량이 각각 0 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 6 wt%, 10 wt%인 Ga₂O₃:Sn 박막의 SEM 기법 중 하나인 top view image이다. 모든 Ga₂O₃:Sn 박막들에서 대략 수십 nm size의 grain들이 관찰된다. 정확한 size는 out-of-plane XRD profile에서 얻을 수 있다. Fig. 11 은 SEM 기법 중 하나인 cross section view image이다. 두께가 각각 415 nm, 375 nm, 353 nm, 335 nm, 327 nm로 성장했으며 Ga₂O₃:Sn 박막과 sapphire 기판을 명확하게 구별할 수 있다. 이러한 두께의 변화를 Fig. 12 에 나타내었다. 증착시간은 똑같으나 Sn 함량은 다르기 때문에 Ga₂O₃:Sn 박막의 두께는 조금씩 감소하는 경향성을 보인다. Fig. 13 은 SnO₂ 함량에 따른 Ga₂O₃:Sn 박막의 EDX profile을 보여준다. 이는 박막의 화학적 조성을 분석하기 위해 cross section view를 측정할 때 Ga₂O₃:Sn 박막을 선택하여 EDX spectrum을 측정하였다. Ga₂O₃ 박막으로 Ar 분위기에서 증착되어 non-stoichiometric Ga₂O_{3-x}의 성장을 촉진한다. 위에서 언급한 바와 같이 Ga_L, O_K 및 Sn_L 방출은 각각 1.105 keV, 0.524 keV, 3.456 keV에서 검출된다. 또한 Al_K 과 Pt_M 방출도 각각 1.501 keV, 2.07 keV에서 검출된다. SnO₂ 함량에 따른 Ga₂O₃ 박막의 Ga과 Sn 원소가 조건에 따라 이론적으로 얼마만큼 들어있는 지 계산한 값을 Table 2 로 나타내었다. 이론값과 EDX 측정값을 비교하였을 때 비슷한 결과를 나타낸다. 이론값과 측정값과의 차이가 조금씩 나는 이유는 크게 3 가지로 설명할 수 있다. 첫 번째는 powder를 혼합할 때 제대로 혼합되지 않아서 나타나는 현상일 수 있으며, 두 번째는 증착할 때 plasma를 띄우는데 이 때 plasma를 처리하는데 Ga과 Sn 원소를 떼는 effect의 차이를 나타내는 현상일 수 있다. 마지막으로 세 번째는 1 wt%와 3 wt%에서는 Sn peak가 잘 관찰되지 않으나 6 wt%와 10 wt%에서는 Sn peak가 관찰될 뿐만 아니라 sub peak까지 관찰된다. 따라서 EDX spectrum을 측정할 때 Sn peak에서 sub peak까지 고려해 Intensity 면적이 커진 것으로 해석될 수 있다.

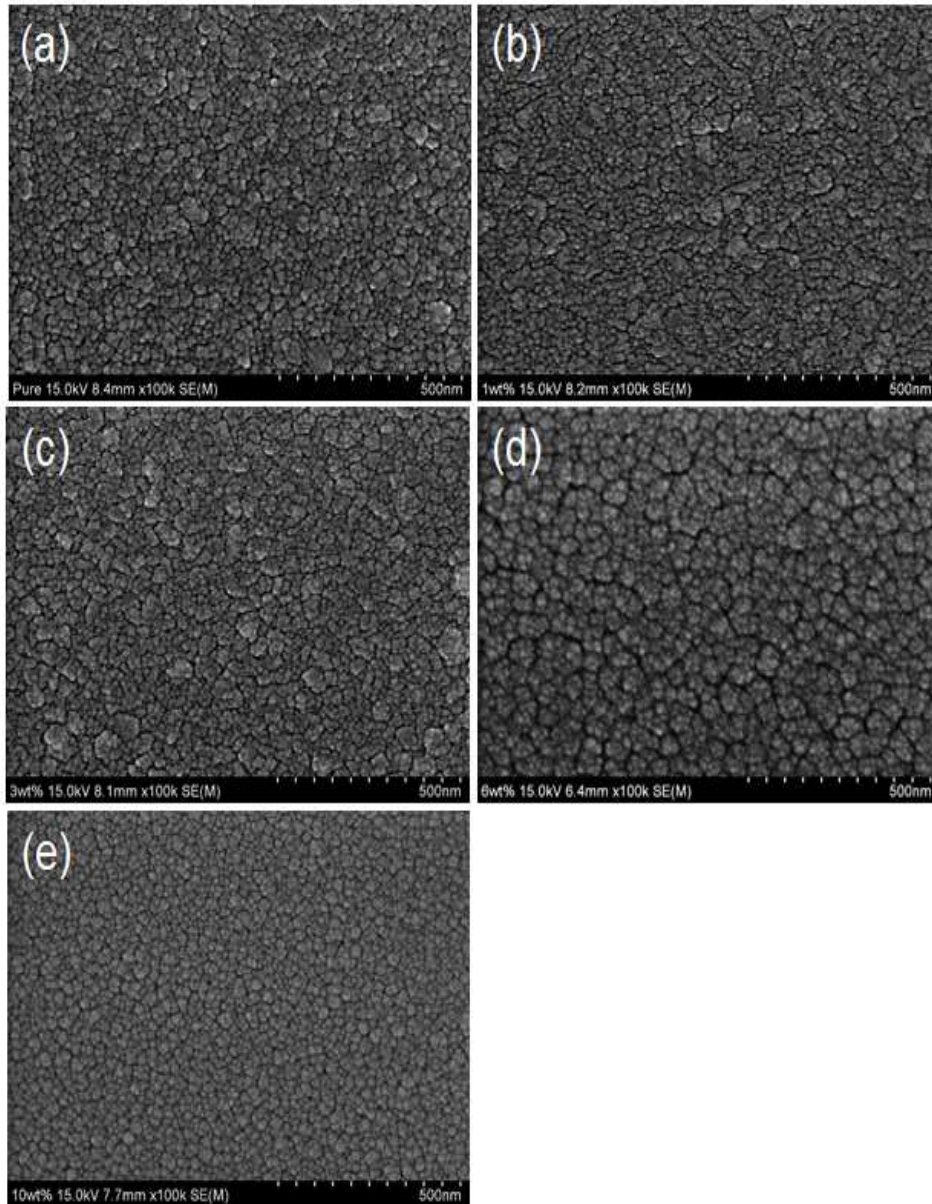


Fig. 10 Top view SEM images of (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 6 wt%, (e) 10 wt% with amount of SnO₂.

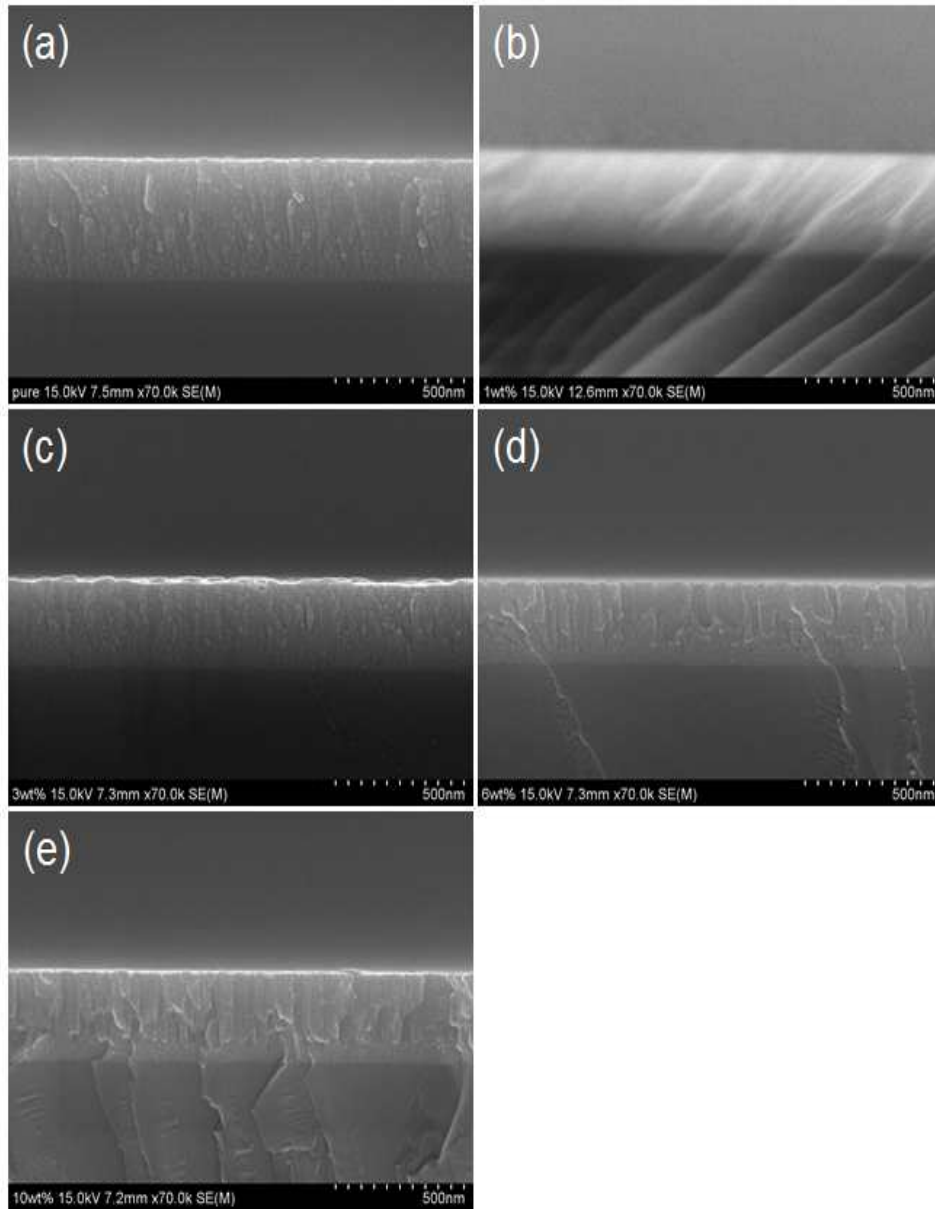


Fig. 11 Cross-section SEM images of (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 6 wt%, (e) 10 wt% with amount of SnO₂.

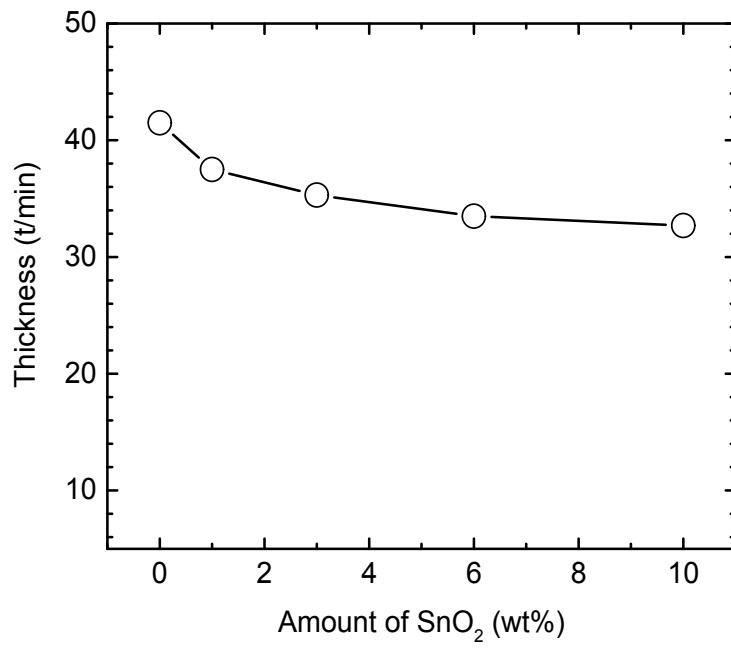


Fig. 12 Thickness change of Ga₂O₃:Sn thin films with increasing the amount of SnO₂.

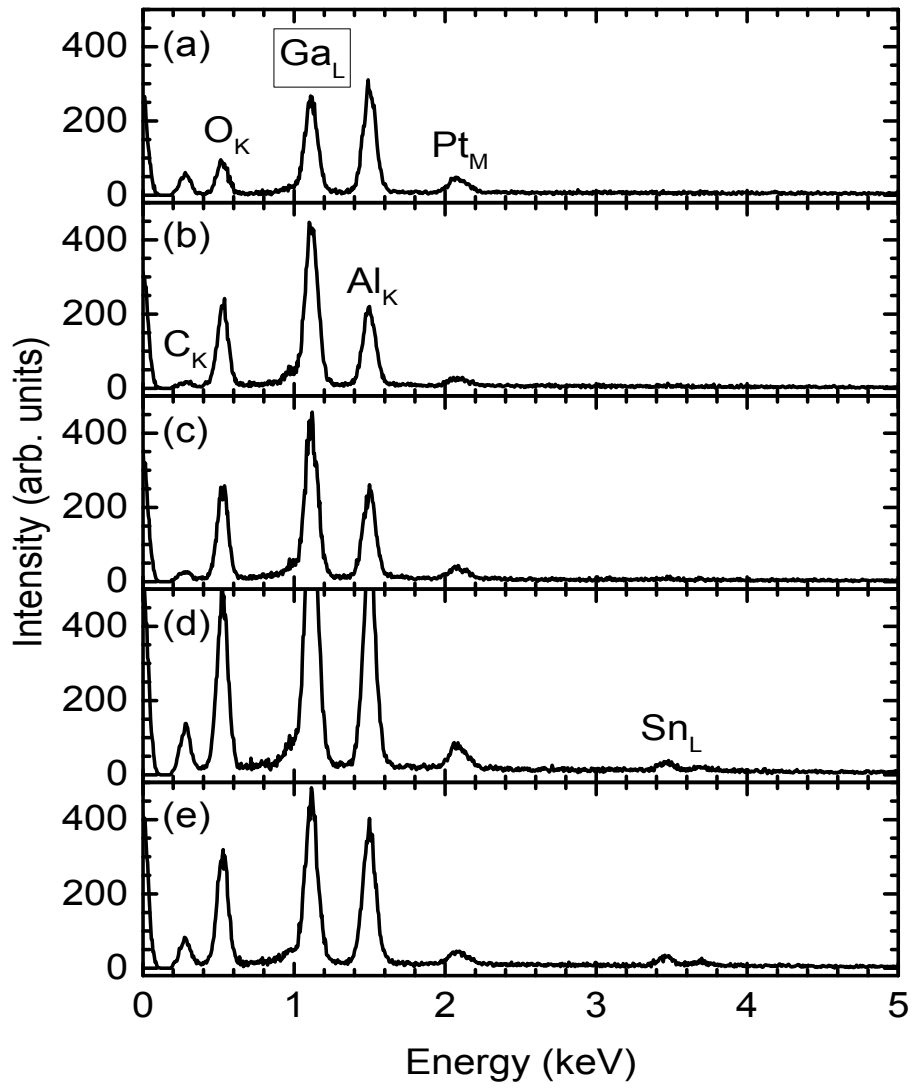


Fig. 13 EDX profiles of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ thin films with increasing the amount of SnO_2 .

Table. 2 EDX element Ga, Sn weight %.

Experimental value	Ga weight %	Sn weight %
SnO ₂ 0 wt%	100	0
SnO ₂ 1 wt%	99.36	0.64
SnO ₂ 3 wt%	97.52	2.48
SnO ₂ 6 wt%	92.06	7.94
SnO ₂ 10 wt%	86.64	13.36

Theoretical value	Ga weight %	Sn weight %
SnO ₂ 0 wt%	100	0
SnO ₂ 1 wt%	98.94	1.06
SnO ₂ 3 wt%	96.83	3.17
SnO ₂ 6 wt%	93.67	6.33
SnO ₂ 10 wt%	89.47	10.53

2. XRD analysis of Ga₂O₃:Sn thin films

Fig. 14 는 SnO₂ 함량이 각각 0 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 6 wt%, 10 wt%인 Ga₂O₃:Sn 박막의 out-of-plane XRD profiles이다. Fig. 14 는 1.33 Å⁻¹, 2.65 Å⁻¹, 2.91 Å⁻¹ 의 Q 값을 갖는 peak가 관찰된다. 2.91 Å⁻¹는 sapphire(0006) peak를 나타낸다. JCPDS card와 비교해본 결과 1.33 Å⁻¹의 Q 값을 갖는 peak는 monoclinic 구조를 갖는 β-Ga₂O₃(-201) 면을 나타내고, 2.65 Å⁻¹의 Q 값을 갖는 peak는 corundum 구조를 갖는 α-Ga₂O₃(0006)과 β-Ga₂O₃(-402)면이 공존하여 나타난다. 두 peak의 공존은 in-plane 분석에 의해 논의될 것이다. 2.65 Å⁻¹의 Q 값을 갖는 peak는 sapphire c-plane의 산소 원자배열에 의해 나타나고 낮은 온도에서 α phase 전이에 의해 peak가 생성되어 α phase이 보인다. 또한 SnO₂ 함량이 증가할수록 β-Ga₂O₃(-201)면의 peak가 사라지고 α-Ga₂O₃(0006) 면이 관찰되는 peak가 왼쪽으로 움직이는 현상이 미세하게 관찰된다. 이 현상을 알기 위해서는 peak의 위치에서 Gaussian profile을 사용하여 fitting하면 Full Width Half Maximum(FWHM)과 Xc를 알아내고 이를 통해 domain size와 d-spacing을 구해 규명한다.

$$\text{domain size} = 2\pi/\text{FWHM}$$

$$\text{d-spacing} = 2\pi/Xc$$

먼저 peak position이 움직이는 현상을 d-spacing으로 설명할 수 있다. α phase과 β phase의 d-spacing에 대한 그래프는 Fig. 15 에 나타난다. β phase의 경우 d-spacing이 크게 변하지 않는 것을 볼 수 있는 반면 α phase은 d-spacing이 미세하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 α phase의 peak position이 미세하게 움직인다고 판단하였다. 또한 β-Ga₂O₃(-201)면의 peak가 사라지는 현상을 domain size으로 설명할 수 있다. Fig. 16 은 α phase과 β phase의 FWHM에 대한 domain size의 그래프이다. FWHM으로 domain size를 비교하였을 때 β phase은 11 nm에서 4 nm로 줄어들다 결국 사라지는 현상인 반면 α phase은 30 nm로 안정적이다. 다시 말해 Ga₂O₃는 α와 β phase를 만드는데 Sn을 doping하면 두 phase 다 crystallinity가 감소하는 경향이 있다. α phase은 워낙 잘 정렬되어 있어서 crystallinity가 감소해도 intensity에 영향을 끼치지 않는 반면, β phase은

본래부터 crystallinity가 좋지 않아 Sn doping에 의해 급격하게 감소하여 결국 생성 자체가 이루어지지 않은 현상이다. 즉, SnO₂ 함량이 늘수록 XRD peak의 경향은 β phase가 사라진다. FWHM으로 보았을 때 β phase에 영향을 주는 게 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 이런 현상의 큰 이유는 원자배열로 설명할 수 있다. Sapphire(육각형 배열)와 α phase의 원자배열이 같기 때문에 SnO₂가 들어와도 상대적으로 영향을 덜 받으나, β phase는 원자배열(사각형 배열)이 달라서 많이 뒤틀려 있는데 여기에 사각형 배열을 하고 있는 SnO₂가 들어오면 더 뒤틀리게 된다. 따라서 α phase와 β phase가 중첩되어있는 peak는 박막의 Intensity 변화가 거의 없고 β phase가 있는 peak는 박막의 intensity 변화가 크게 있다.

θ-rocking은 θ를 조금씩 틀어주면서 원자배열이 잘 정렬되어 있는 지 확인하는 것으로 만약 잘 정렬되어 있다면 peak가 sharp해지고 잘 정렬되어 있지 않다면 θ를 틀어줄 때마다 값이 측정되어 peak가 broad해진다. peak는 sharp할수록 결정성이 좋다는 것을 의미한다. Fig. 17 은 β-Ga₂O₃(-402) peak에서 측정된 SnO₂ 함량에 따른 Ga₂O₃:Sn 박막의 line profile θ-rocking이다. Line profile을 보면 sharp component와 broad component인 Two-component가 나타난다. sharp component는 well-aligned domain의 경우를 의미하고 broad component는 poorly-aligned domain의 경우를 의미한다. 초기 박막이 증착될 때 기판이 박막을 잡아주어 수직방향으로 well-aligned domain이 많지만 증착 시간이 증가하면서 기판과의 epitaxial 관계가 약해져 poorly-aligned domain이 많아진다. 하지만 이 절에서는 증착 시간이 똑같기 때문에 poorly-aligned domain이 비슷하나 SnO₂ 함량이 증가할수록 broad component가 늘어남을 알 수 있다. 이러한 두 현상이 공존하는 것은 Fig. 17 에 잘 나타나있다. θ-rocking FWHM의 경우 out-of-plane XRD profile의 FWHM보다 더 sensitive하기 때문에 FWHM의 변화를 확인하였다. θ-rocking의 FWHM은 crystal의 정렬된 정도, 즉 기판과 SnO₂ 함량에 따른 Ga₂O₃ 박막의 θ가 얼마만큼 틀어져있는 지를 나타내는 background에 대한 정보를 확인할 수 있다. 이에 대한 그래프는 Fig. 18 에 나타나있다. Sharp component에서 GaussAmp fitting으로 SnO₂ 함량에 따른 FWHM을 비교했을 때 각각 0.0148°, 0.0148°, 0.0127°, 0.01622°, 0.01622°의 값을 가진다. 이는 방향에 따라 Ga₂O₃:Sn 박막의 원자 배열 정렬이 무시할만한 모자

이크 구조를 갖는 sapphire 기판에 대해 잘 정렬되어 있음을 나타낸다.

α phase와 β phase가 공존하는 peak에선 FWHM의 변화가 미미하다. 이는 α phase의 intensity가 세기 때문에 β phase가 줄어드는 현상을 볼 수가 없다. $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막의 α phase와 β phase의 공존을 알아내기 위해서, Q_x 방향을 따라 $3.4 \text{ \AA}^{-1} \sim 4.8 \text{ \AA}^{-1}$ 의 범위에서 in-plane XRD profile을 측정된 결과를 Fig. 19에 나타냈다. 위에서 언급한 바와 같이 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(020)$ 과 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(30-30)$ peak는 각각 4.035 \AA^{-1} , 4.3 \AA^{-1} 에서 측정되며 sapphire[11-20] 방향과 일치한다. 두 peak는 각각 out-of-plane의 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(-402)$ 와 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(0006)$ peak에 수직이다. 이는 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막에 α phase과 β phase가 공존한다는 것을 의미한다. 두 peak에서 Gaussian profile을 사용하여 fitting하면 intensity의 면적을 알 수 있다. α phase과 β phase의 면적 비를 통해 β 가 사라지는 현상에 대해 이해할 수 있으며 이는 SnO_2 함량이 증가할수록 β 의 영향으로 distortion이 많이 발생해 intensity의 면적 비가 줄어든다는 것을 알 수 있다. 이에 대한 그래프는 Fig. 20에 나타난다.

Fig. 21 는 SnO_2 함량이 1 wt%, 3 wt%인 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막의 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(30-30)$ 과 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(020)$ peak에서 측정된 azimuthal angle scan(ϕ -scan) profile을 보여준다. 위에서 언급한 바와 같이 α phase과 β phase 모두 2가지 유형의 domain-matching에 의해 유도되었으며 30° 간격을 가진 12-fold symmetric이다. Fig. 21 을 보면 30° 를 기준으로 peak가 형성된다. 또한 60° 를 기준으로 peak의 intensity가 약하게 나오는데 이는 strain과 관련하여 설명할 수 있다. on-position의 경우 sapphire와 격자불일치가 적어 strain이 최소화되면서 intensity가 높게 나오고 30° -rotation-position의 경우는 sapphire가 α phase과 β phase를 30° rotation시키는 경향이 있기 때문에 격자불일치가 커져 strain이 늘어나 intensity가 낮게 나온다. 간략하게 말하면 epitaxial 관계는 out-of-plane 방향으로 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3[-201]//\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3[0001]//\text{sapphire}[0001]$ 이다. 또한 in-plane 방향으로의 multi-domain은 on-position의 경우 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3[020]//\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3[10-10]//\text{sapphire}[10-10]$ 와 30° -rotation-position의 경우 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3[020]//\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3[10-10]//\text{sapphire}[11-20]$ 으로 요약할 수 있다. 이는 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막이 sapphire 기판에 epitaxial임을 확인 할 수 있다.

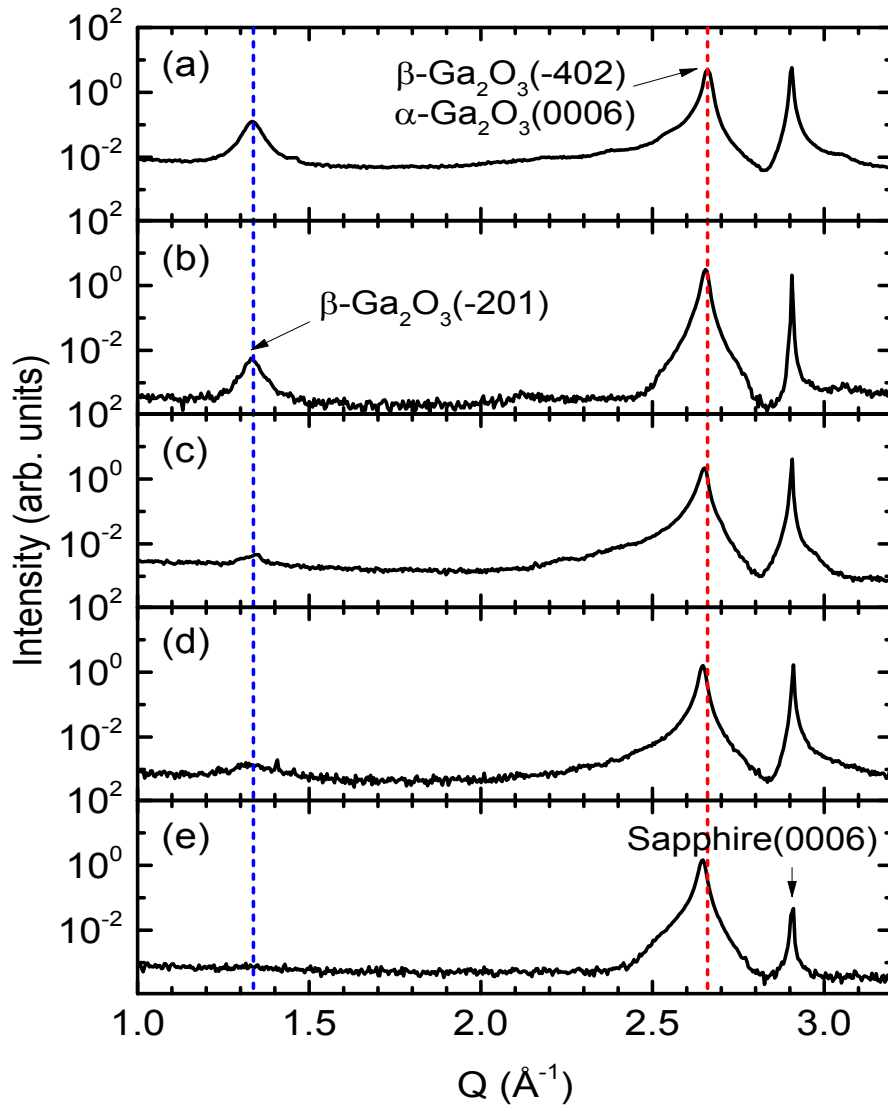


Fig. 14 Out-of-plane XRD profiles of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ thin films with increasing the amount of SnO_2 .

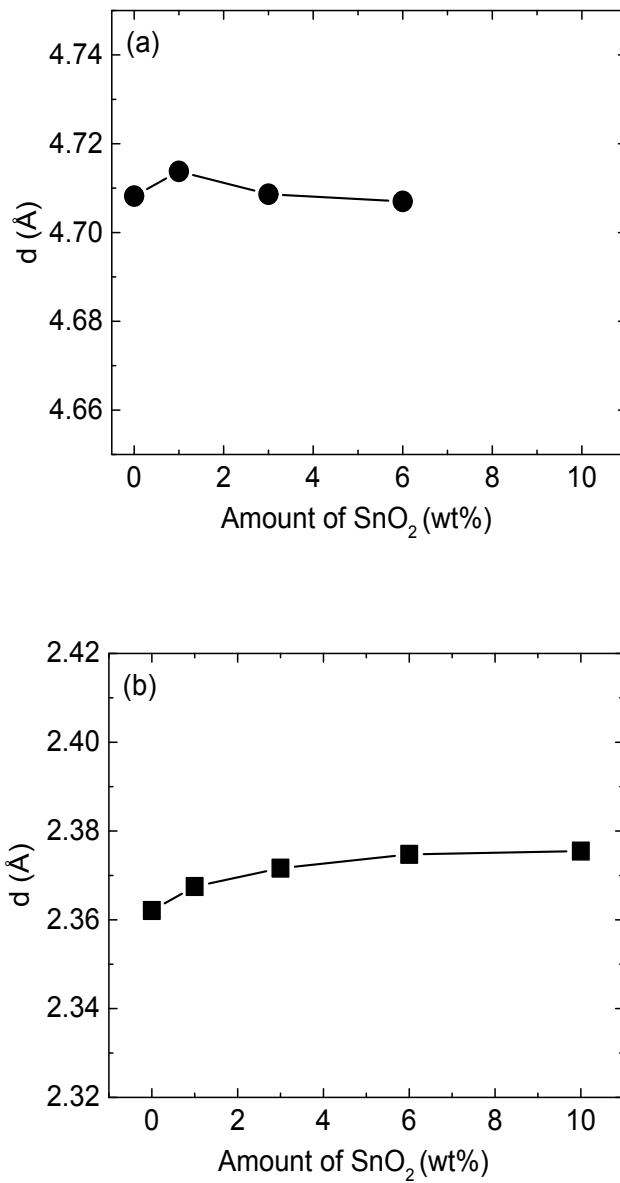


Fig. 15 d-spacing of (a) β -Ga₂O₃(-201) (b) α -Ga₂O₃(0006) peaks.

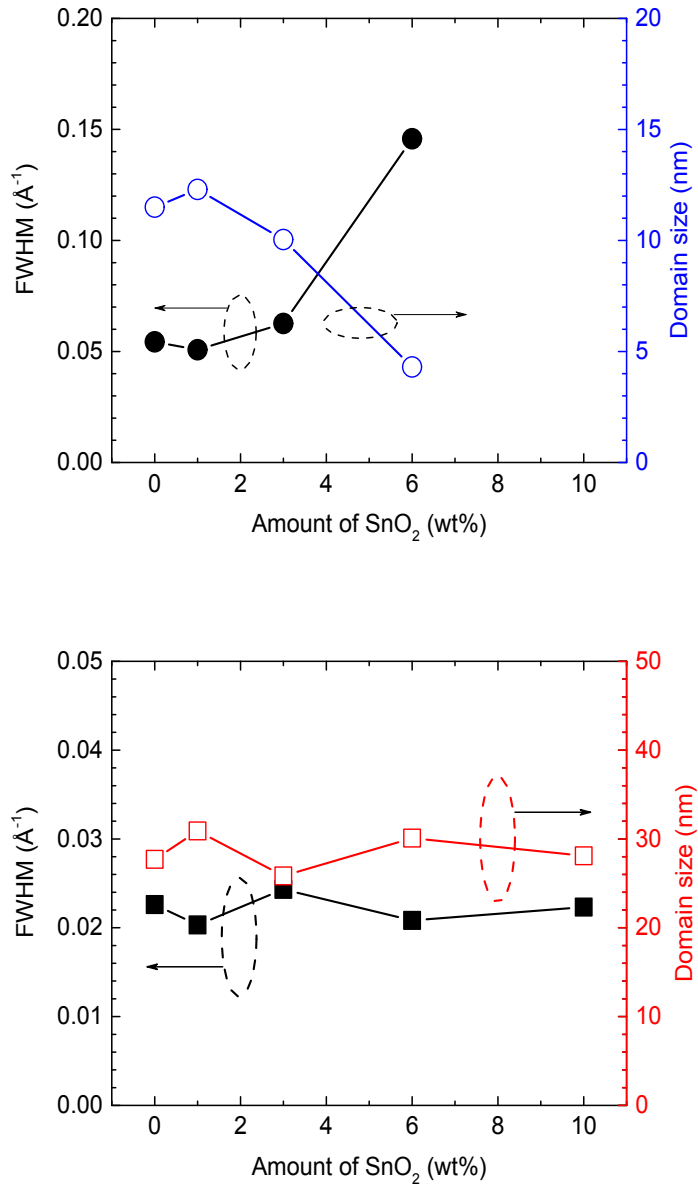


Fig. 16 FWHM and domain size of (a) β -Ga₂O₃(-201) (b) α -Ga₂O₃(0006) peaks.

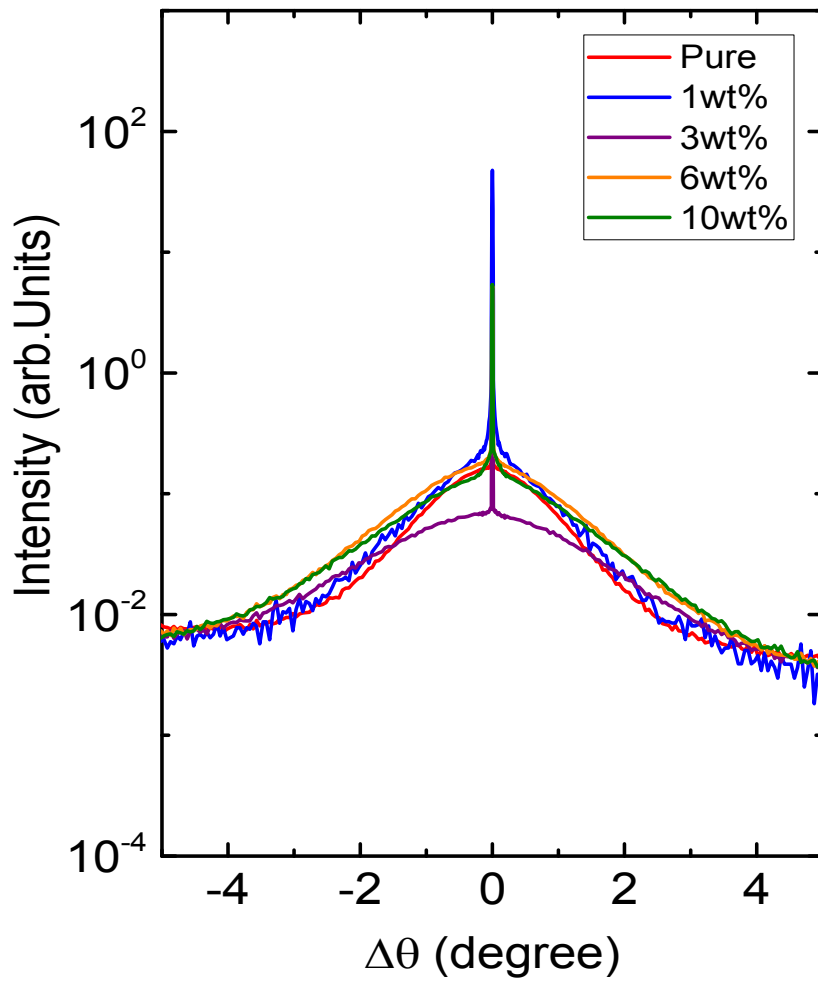


Fig. 17 θ -rocking curves of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ thin films with increasing the amount of SnO_2 .

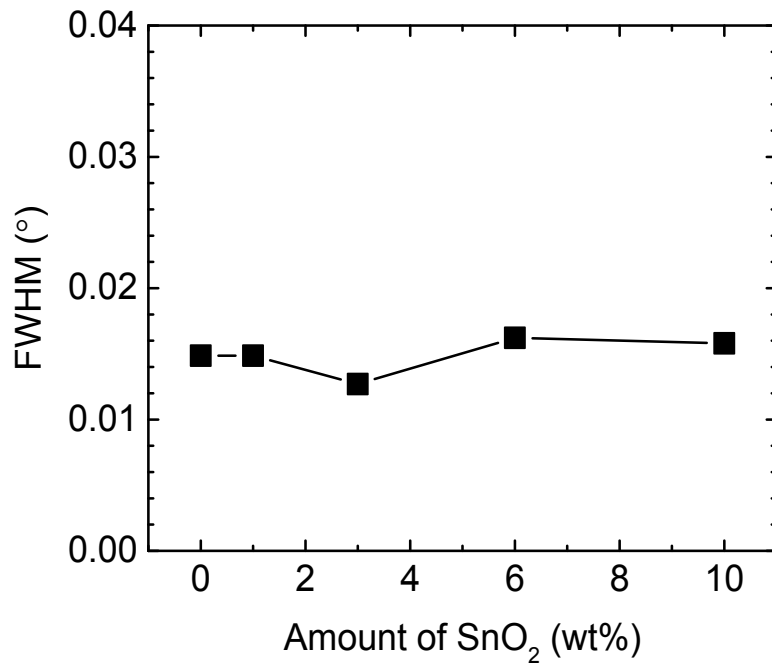


Fig. 18 FWHM measured by gaussian fit on θ -rocking curves.

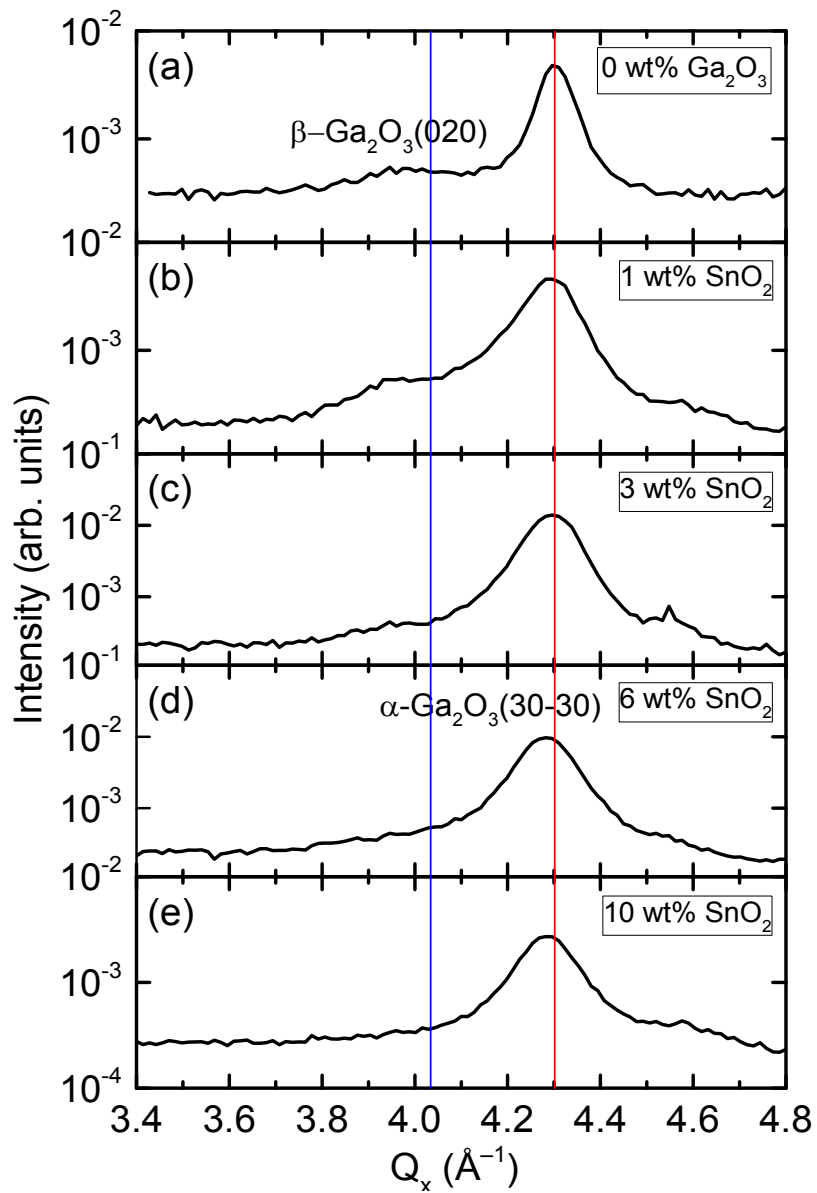


Fig. 19 In-plane XRD profiles of Ga₂O₃:Sn thin films with increasing the amount of SnO₂.

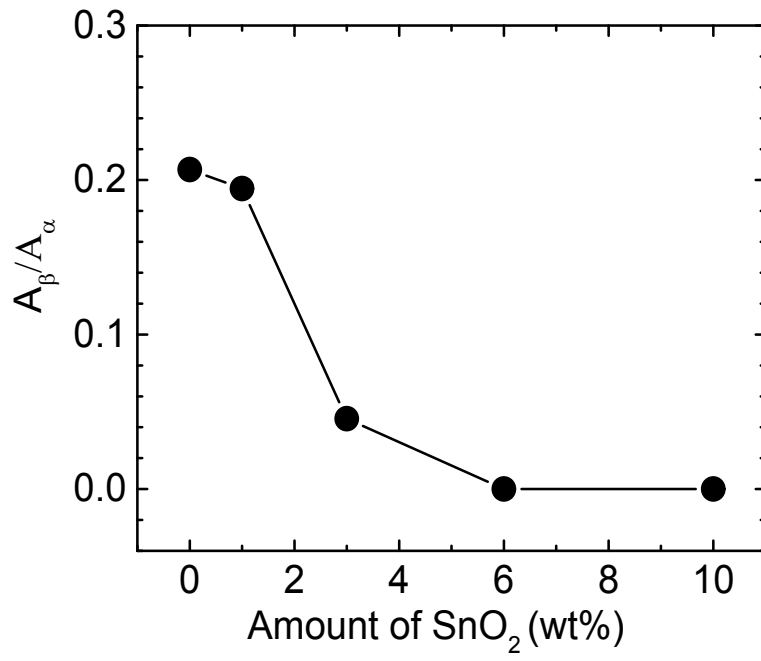


Fig. 20 α and β phases intensity area ratio of in-plane XRD profiles.

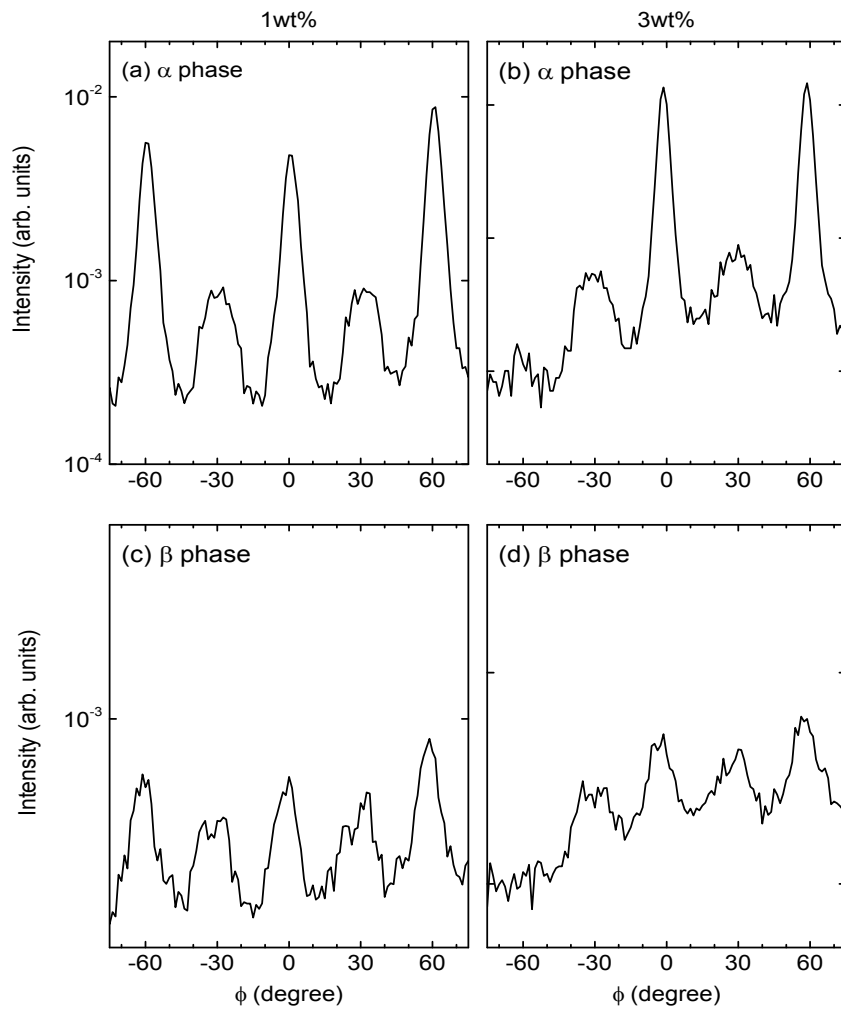


Fig. 21 Azimuthal angle scans (a) at the α -Ga₂O₃ (30-30) (b) at the β -Ga₂O₃ (020) peaks with 1 wt% SnO₂ and (c) at the α -Ga₂O₃ (30-30) (d) at the β -Ga₂O₃ (020) peaks with 3 wt% SnO₂.

3. UV-VIS-IR Spectroscopy analysis

Fig. 22 (a)는 SnO₂ 함량이 0 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 6 wt%, 10 wt%인 Ga₂O₃:Sn 박막의 UV-VIS-IR spectroscopy profile이다. Fig. 22 (a) 의 그래프에서 보이는 oscillation을 이용하면 박막의 두께를 알 수 있다. 그러나 본 논문에서는 SEM 기법 중 하나인 cross section view를 통해 박막의 두께를 구했기 때문에 생략한다. Sn 함량에 따른 박막의 bandgap을 알기 위해서는 흡수계수를 이용해야하는데 흡수계수는 박막의 두께를 통해 구할 수 있다.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$$

α = Optical absorption coefficient

d = Thickness

T = Ratio of the transmitted intensity

$$(\alpha h\nu)^2 = A' (h\nu - E_g)$$

$h\nu$ = Photon energy = $1240/\lambda$

E_g = bandgap

Ga₂O₃:Sn 박막은 가시광 영역($\lambda = 400 \sim 700$ nm이다.)에서 매우 투명하며 SnO₂ 함량이 증가함에 따라 평균 광투과율 값이 각각 96.1%, 96.97%, 96.57%, 97.35%, 96.24%이다. SnO₂ 함량이 증가해도 증착 시간이 10분으로 똑같기 때문에 평균 광투과율 값은 비슷하다. Fig. 22 (b)는 박막의 SnO₂ 함량에 따른 bandgap의 변화를 나타낸다. SnO₂ 함량이 증가함에 따라 박막의 bandgap이 4.97 eV에서 4.72 eV로 변화한다(SnO₂ 함량이 증가함에 따라 박막의 bandgap이 각각 4.97 eV, 4.84 eV, 4.81 eV, 4.82 eV, 4.72 eV이다.). α phase와 β phase가 Ga₂O₃:Sn 박막

에 공존하기 때문에 bandgap 값은 β -Ga₂O₃(4.9 eV)의 bulk 값과 α -Ga₂O₃(5.3 eV) 값 사이일 수 있다. 또한 SnO₂의 bandgap이 3.6 eV이므로 본 연구에서 관찰되는 Ga₂O₃:Sn 박막의 bandgap 값의 감소는 SnO₂의 효과에 기인한다. 이는 Sn 원자를 Ga₂O₃ 박막에 doping함으로서 bandgap 값이 변화할 수 있음을 나타낸다.

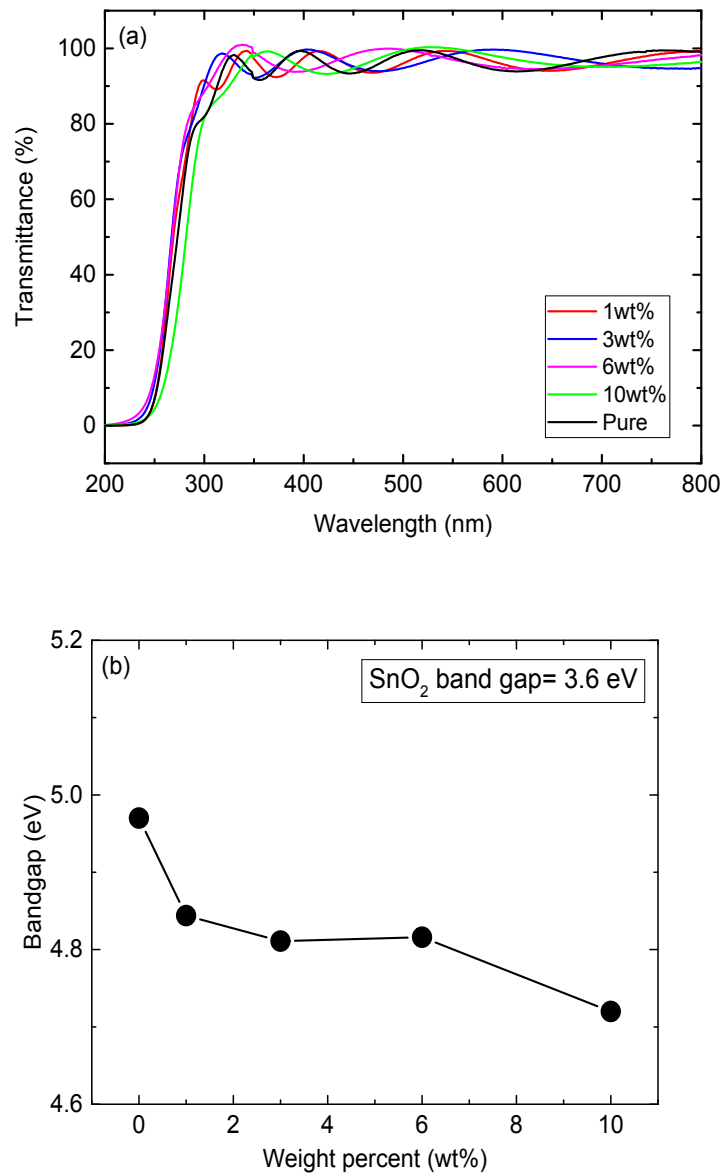


Fig. 22 (a) UV-VIS-IR spectroscopy results of as-grown samples with increasing the amount of SnO₂ (b) variation of bandgap as a function of thin films with increasing the amount of SnO₂

제 4 장 결론

RF powder sputtering 방법을 사용한 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막의 heteroepitaxial 성장을 연구했다. 먼저 EDX profile을 보면 Sn 원자의 양이 target 조성과 비슷하다. 이는 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막을 증착하는데 powder sputtering 방법이 적합하다는 것을 나타낸다. XRD profile을 보면 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 박막은 2가지의 multi-domain을 가진다는 것을 알 수 있다. 첫 번째 multi-domain은 박막이 α phase와 β phase가 공존하고 sapphire(0001) 기판에 epitaxial 관계를 가진다. Out-of-plane의 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3(-402)$ 와 α - $\text{Ga}_2\text{O}_3(0006)$ 의 수직인 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3(020)$ 과 α - $\text{Ga}_2\text{O}_3(30-30)$ 이 모두 Q_x 방향으로 같은 선상에 존재한다. 이는 α phase와 β phase가 공존한다는 것을 의미하며 epitaxial 관계는 out-of-plane 방향으로 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3[-201]//\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3[0001]//\text{sapphire}[0001]$ 이다. 두 번째 multi-domain은 α phase와 β phase 모두 30° 간격을 가진 12-fold symmetric이고 sapphire(0001) 기판에 epitaxial 관계를 가진다. 즉, epitaxial 관계는 in-plane 방향으로 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3[020]//\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3[10-10]//\text{sapphire}[10-10]$ 의 on-position 경우 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3[020]//\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3[10-10]//\text{sapphire}[11-20]$ 의 30° -rotation-position 경우가 존재한다. 각각 6-fold-symmetric으로 같이 공존하기 때문에 12-fold-symmetric이 된다. SnO_2 함량이 증가함에 따라 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3(-201)$ 면이 사라진다. 이는 β phase의 domain size가 줄어들다 결국 사라지는 현상으로 sapphire 기판에 잘 정렬되어 있기 때문에 crystallinity가 좋지 않다. 따라서 Sn doping에 의해 급격하게 감소하여 결국 생성 자체가 이루어지지 않는다. 또한 박막의 두께가 185 nm에서 $1.58 \mu\text{m}$ 로 증가함에 따라 SnO_2 함량이 0 wt%에서 10 wt%로 증가함에 따라 bandgap 값이 점차 감소하는 것이 밝혀졌다. 이는 Sn 원자의 doping과 표면의 defect가 영향을 끼친다는 것을 알 수 있고 이는 Ga_2O_3 반도체의 n형 특성을 이용하는데 중요하다.

참 고 문 헌

- [1] R. Roy, V. Hill, and E. Osborn, "Polymorphism of Ga₂O₃ and the system Ga₂O₃-H₂O," *Journal of the American Chemical Society*. 74, 719, (1952).
- [2] L. M. Foster and H. C. Stumpf, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1590 (1951).
- [3] H.K.Son, Y.H.Ra, Y.J.Lee, M.J.Lee, J.H.Kim, J.H.Hwang, et al. *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, vol. 31, no. 6, pp. 357-361, 2018
- [4] Nakano Y and Jimbo T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 218 - 220
- [5] U. Lampe, M. Fleischer, and H. Meixner, *Sens. Actuators, B* 17, 187 (1994).
- [6] C.-C. Chen and C.-C. Chen, *J. Mater. Res.* 19, 1105 (2004).
- [7] M. Ogita, K. Higo, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, *Appl. Surf. Sci.* 175, 721 (2001). C.-C. Chen and C.-C. Chen, *J. Mater. Res.* 19, 1105 (2004).
- [8] Gogova D, Schmidbauer M and Kwasniewski A 2015 *CrystEngComm*. **17** 6744-6752
- [9] Higashiwaki M, Sasaki K, Kuramata A, Masui T and Yamakoshi S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 013504.
- [10] Wager J F, 2003 *Science* **300(5623)** 1245 - 1246.
- [11] Passlack M, Schubert E F, Hobson W S, et al 1995 *J. Appl. Phys* **77** 686-693
- [12] Dakhel A A and Alnaser W E 2013 *Microel. Reliab.* **53** 676
- [13] Altuntas H, Donmez I, Ozgit-Akgun C and Biyikli N 2014 *J Vac. Sci. Technol. A* **32** 041504
- [14] Higashiwaki M, Sasaki K, Kamimura T, Wong M H, Krishnamurthy D, Kuramata A, Masui T, and Yamakoshi S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 123511
- [15] Hwang W S, Verma A, Peelaers H, Protasenko V, et al 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 203111
- [16] B. Pal and M. Sharon : *Mater. Chem. Phys.*. 76, 82 (2002) .
- [17] Y. W. Sun, J. Gospodyn, P. Kurska, J. Sit, R. G. DeCorby and Y. Y. Tsui

: Appl. Surf. Sci., 248, 392 (2005) .

[18] A.Paskaleva, D.Spassev, P.Terziyska, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series **794** (2017)

[19] M. Laurenti, G. Canavese, S. Stassi, M. Fontana, M. Castellino, C. F. Pirri and V. Cauda : RSC Adv., 6, 76996 (2016) .

[20] S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee and J. H. Boo : Thin Solid Films, 435 78, (2003) .

[21] H.R.Lee, B.E.Jeong, M.H.Yang, J.G.Lee, Y.B.Choi,H.C.Kang, J. of the Korean Society for Heat Treatment, 31, 3, 111 (2018)