



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](#)

2023년 2월

석사학위 논문

라디오 주파수 스퍼터링으로
성장시킨 비화학량론적 비정질 및
베타상 산화갈륨 박막의 광검출기
성능 및 금 나노결정의 비젖음
현상에 관한 연구

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

조 지 훈

라디오 주파수 스퍼터링으로
성장시킨 비화학량론적 비정질 및
베타상 산화갈륨 박막의 광검출기
성능 및 금 나노결정의 비젖음
현상에 관한 연구

Studies on the performance of photodetectors based on
non-stoichiometric amorphous and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_{3-x}$ thin films grown
by radio-frequency sputtering and on dewetting of Au/ Ga_2O_3
thin films

2023년 2월 24일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

조 지 훈

라디오 주파수 스퍼터링으로
성장시킨 비화학량론적 비정질 및
베타상 산화갈륨 박막의 광검출기
성능 및 금 나노결정의 비젖음
현상에 관한 연구

지도교수 강 현 철

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2022년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

조 지 훈

조지훈의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이종국 (인)

위원 조선대학교 교수 장태식 (인)

위원 조선대학교 교수 강현철 (인)

2022년 12월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	vi
Abstract	viii
제 1 장 서론	1
제 2 장 이론적 배경	4
제 1 절 β -Ga ₂ O ₃ 구조 및 특성	4
제 2 절 Solar blind photodetector	8
제 3 절 Noble metal embedded into dielectric	15
제 3 장 실험방법	18
제 1 절 RF Sputtering 방법을 통한 Ga ₂ O ₃ thin films 증착	18
제 2 절 Produced Ti/Au MSM electrode	21
제 3 절 Fabricate Au/Ga ₂ O ₃ thin films and progress rapid thermal annealing	23
제 4 장 결과 및 고찰	25

제 1 절	Non-stoichiometric amorphous β -Ga ₂ O	25
1.	X-Ray Reflectometry (XRR) 분석	25
2.	Field Effect Scanning Electron Microscope (FE-SEM) 및 Atomic Force Microscope (AFM)	31
3.	X-Ray Diffraction (XRD) 분석	33
4.	Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) 분석	37
제 2 절	Measure properties for photodetectors	39
1.	Measure I-V curve under solar blind UV illumination	39
2.	Measure response time	44
3.	Charge carrier transport mechanism	49
제 3 절	Measure properties of Au/Ga ₂ O ₃ thin films	53
1.	XRD 및 FE-SEM 분석	52
2.	Embedded Au into β -Ga ₂ O ₃ thin films	56
3.	Coexistence of β - and α -phase Ga ₂ O ₃	59
4.	Off-specular XRD reflection in plane Au(200)	62
제 5 장	결론	67
참고문헌		68

List of Tables

Table. 1 Parameter measurement of deposited Ga ₂ O ₃ by temperature for photodetector performance.	42
Table. 2 Photoresponse time measurement of β -Ga ₂ O ₃ thin films by temperature. ...	47
Table. 3 Comparison of key parameters of Ga ₂ O ₃ based on photodetectors	48
Table. 4 Comparison of lattice constant of Au depending on direction.	66

List of Figure

Fig. 1 Break down voltage of semiconductor materials used in photodetector semiconductors[3].	3
Fig. 2 Unit cell of β -Ga ₂ O ₃	6
Fig. 3 The energy band gap of shallow donor and deep donor according to the oxygen vacancy state in β -Ga ₂ O ₃	7
Fig. 4 Response time factors of β -Ga ₂ O ₃ based photodetecotor irradiated with 254nm UV light source.	12
Fig. 5 Various device geometries for β -Ga ₂ O ₃ based photodetectors[1].	13
Fig. 6 Device structure diagrams for Metal Organic Semiconductor Field Effect Transistors. (a-e) Field Plate-MOSFETs, (f) Heterojunction-FET, (g) lateral MOSFET, and (h, I) vertical MOSFETs[7].	14
Fig. 7 Schematic diagram of Surface Plasmon Resonance(SPR) effect of noble metal nanostructures embedded in dielectrics[9].	16
Fig. 8 FE-SEM image of Ga ₂ O ₃ nanowire embedded Au synthesized by annealing of GaN powder on Si(001) substrate coated with Au thin films[8].	17
Fig. 9 Schematic diagram of RF-magnetron sputtering and illustrating the principle used in this study.	20
Fig. 10 MSM pattern of Au/Ti electrode on β -Ga ₂ O ₃ thin films.	22
Fig. 11 Experimental equipment of rf sputtering, thermal evaporator, and rapid thermal annealing in order, respectively.	24
Fig. 12 Reflections and refraction that occur when irradiation X-rays[12].	28
Fig. 13 Information provided by the X-ray reflectivity profile[12].	29
Fig. 14 XRR profiles of β -Ga ₂ O ₃ thin films deposited by RF magnetron sputtering at (a) room temperature, (b) 490°C, (c) 640°C, respectively. The red line shows the fitting using a Distorted Wave Born approximation. The dash represents the critical angle (θ_c).	30
Fig. 15 (a), (b), (c) Top-view FE-SEM of β -Ga ₂ O ₃ thin films deposited at 25	

$^{\circ}\text{C}$, 490°C and 640°C , respectively. (d), (e), (f) AFM image of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films deposited at 25°C , 490°C and 640°C , respectively. 32

Fig. 16 (a), (b), (c) XRD profile for deposited Ga_2O_3 thin films at 25°C , 700°C , 900°C using RF-sputtering, respectively. (a) indicates that the Ga_2O_3 thin films deposited at 25°C grew amorphous. 35

Fig. 17 θ -rocking curve of deposited Ga_2O_3 thin films at 700°C , 900°C 36

Fig. 18 These are the results of Hard X-ray photoelectron spectroscopy measured for the emission peaks of the valence band, O 1s, Ga 2p, respectively, from the top. 38

Fig. 19 Schematic illustration of a method for measuring photodetector performance. 41

Fig. 20 I-V characteristic curve of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films deposited via RF powder sputtering. 42

Fig. 21 Sensing properties measurement at 0 V. Self powered without external voltage bias. Photocurrent at 0 V is approximately 0.08 nA, 0.6 nA, 0.03 nA, respectively. 43

Fig. 22 Schematic illustration of a method for measuring time dependent photoresponse. 46

Fig. 23 Time-dependent photoresponse of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ photodetector under 254 nm UV illumination and applied of bias 10 V. 47

Fig. 24 Illustration of charge carrier transport mechanism by photo-excited under UV in MSM structure for $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ based photodetector. 51

Fig. 25 Transport mechanism of electron carriers by oxygen vacancy in thin films deposited at 25°C , 490°C , 640°C in the red region of Fig. 23. 52

Fig. 26 (a) and (c) are XRD profiles of samples obtained by performing RTA at as-grown, 700°C , 900°C , 1000°C , for Au 4 nm and 10 nm, respectively. (b) and (d) are XRD profiles in $Q=2.5\sim 3.2\text{ \AA}^{-1}$ region of (a) and (c), respectively, and the red line shows the peak shift of $\beta(402)$ to Au(111). 54

Fig. 27 (a), (b) and (c) are FE-SEM images of samples obtained by performing

RTA at as-grown, 700 °C, 900 °C, 1000 °C, for Au 4 nm. (d), (e) and (f) are FE-SEM images of samples obtained by performing RTA at as-grown, 700 °C, 900 °C, 1000 °C, for Au 10 nm. The areas marked with red dashed rectangle in (c) and (f) mean that Au has a higher atomic number than Ga, so it is measured brightly. 55

Fig. 28 Energy dispersive x-ray spectroscopy profiles for Au/Ga₂O₃ thin films annealing 1000 °C. EDX profile showing the bright areas and the dark areas on the thin films surface. 57

Fig. 29 FE-SEM image by acceleration voltage. (a) FE-SEM image measured at 15 kV and (b) measured at 1 kV. Bright areas observed in (a) but not in (b). 58

Fig. 30 Off-specular out-of-plane and in-plane XRD profiles of $\beta(\bar{2}11)$ and $\alpha(11\bar{2}6)$ bragg peaks. 60

Fig. 31 Azimuthal scan for $\beta(\bar{2}11)$ and $\alpha(11\bar{2}6)$ bragg peaks. Multi domains were measured 6-fold symmetry separated by 60°. $\beta(\bar{2}11)$ and $\alpha(11\bar{2}6)$ were offset by 30°. 61

Fig. 32 Schematic diagram of off-specular XRD method for $\beta(\bar{2}11)$ and $\alpha(11\bar{2}6)$ bragg peaks. $\beta(\bar{2}11)$ bragg peak measured at $Q_x, Q_y, Q_z(2.07, 0, 1.34)$ and $\alpha(11\bar{2}6)$ bragg peak measured at $Q_x, Q_y, Q_z(0, 0.252, 2.82)$ 62

Fig. 33 Azimuthal scans for Au(200) and sapphire(1126) peaks. Au(200) domains were observed 12-fold symmetry. At the -182°, -122°, -62°, 2°, 62°, 122° position, the observed domains were aligned with the sapphire $[11\bar{2}0]$ direction. At the -152°, -92°, -32°, 32°, 92°, 152° position, the observed domains were aligned with the sapphire $[10\bar{1}0]$ direction and grew twin domain. 63

Fig. 34 Schematic diagram of azimuthal scan for Au(200) in-plane rotational symmetry. 64

Fig. 35 Schematic diagram of Au(200) rotational symmetry aligned on sapphire. (a) Au(200)//sapphire $[11\bar{2}0]$, (b) Au(200)//sapphire $[10\bar{1}0]$ 64

- Fig. 36** Off-specular in-plane XRD profile of Au(1 $\bar{1}$ 1) and Au(200) plane at $Q_x=2.52 \text{ \AA}^{-1}$. The diffraction measured at 2.28° is Au domain aligned to sapphire[11 $\bar{2}$ 6] and measured at 23.712° is Au domain aligned to sapphire[10 $\bar{1}$ 0]. Schematic showing the scan out-of-plane direction at the Au(1 $\bar{1}$ 1), Au(200) bragg peaks. 65
- Fig. 37** Off-specular out-of-plane XRD profile of Au(200) plane at $Q_z=1.8 \text{ \AA}^{-1}$. The diffraction measured at 2.28° is Au domain aligned to sapphire[11 $\bar{2}$ 6] and measured at 23.712° is Au domain aligned to sapphire[10 $\bar{1}$ 0]. Schematic showing the scan in-plane direction at the Au(200) bragg peak. 66

초록

라디오 주파수 스퍼터링으로 성장시킨 비화학량론적
 비정질 및 베타상 산화갈륨 박막의 광검출기 성능 및 금
 나노 결정의 비젖음 현상에 관한 연구

Jihun Jo

Advisor : Prof. Hyun Chol Kang, Ph.D

Dep. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Powder sputtering 방법을 통해 증착한 비정질, 결정질의 β -phase Ga_2O_3 (β - Ga_2O_3) thin films을 기반으로 한 solar blind 광 검출기의 성능에 대해 보고합니다. Metal-semiconductor-metal (MSM) 유형의 광 검출기를 제작하였고 254 nm 파장에서의 자외선 노출 하에서 photo-excited 광학 특성에 대해 연구했습니다. 25 °C의 성장 온도에서는 Ga_2O_3 film은 비정질 상을 성장한 반면에 490 °C와 640 °C에서는 c-plane sapphire 기판에 Epitaxial 성장하였습니다. 성장 온도가 증가함에 따라 Root-mean-square 표면 거칠기도 7.86에서 17.02 Å으로 증가합니다. Hard X-ray photo-electron spectroscopy 결과 박막의 화학적 조성은 산소 결핍으로 인해 비화학량론적이며 그리고 비정질 박막의 비화학량론 특성이 결정질 박막에 비해 더 높습니다. 고온에서 박막으로의 산소 혼입이 크게 향상되기 때문입니다. 특히 비정질 상의 Ga_2O_3 film의 photo-excited에 의한 전자 수송 성능이 결정질의 β - Ga_2O_3 thin films보다 우수함을 발견하였습니다. 25 °C, 490 °C 그리고 640 °C에서 성장시킨 샘플들의 Photo-to-dark current ratios는 각각 1.23×10^4 , 1.84×10^2 , 그리고 3.06×10^2 으로 추정됩니다. 10 V의 인가전압에서의 Detectivity는 각각 2.87×10^{15} , 4.14×10^{13} , and 1.24×1

0^{13} Jones로 계산됩니다. 우리들의 실험결과는 비정질 상의 Ga_2O_3 thin films은 Solar blind 광 검출기로 제작하기에 적합할 수 있고 그리고 매우 낮은 Dark current는 Ga_2O_3 기반의 Solar blind 광 검출기의 성능을 결정하는 중요한 핵심 매개변수임을 뒷받침했습니다.

2번째로 Powder sputtering 방법으로 제조한 Ga_2O_3 thin films위에 Thermal evaporation Au의 Dewetting에 대해 보고합니다. Au는 4 nm 그리고 10 nm로 증착하였으며 rapid thermal annealing으로 온도별 Au의 dewetting을 연구했습니다. 505 °C의 성장 온도에서 Ga_2O_3 thin films은 c-plane sapphire 기판에 Epitaxial 성장하였으며 Out-of-plane과 In-plane XRD 결과 α -와 β -phase가 공존하고 있습니다. Surface normal direction인 Sapphire [0006]으로 Azimuthal scan (θ -scan) 결과 α -와 β -phase은 Sapphire 기판에 잘 정렬되어있으며 60°씩 분리되어진 6-fold in-plane symmetry를 가집니다. 700 °C와 900 °C의 열처리 온도에서는 Au 입자의 일반적인 Dewetting이 나타나지만 1000 °C에서는 표면으로부터 Au 입자의 파고듦을 발견하였습니다. Azimuthal scan 결과 Au(200) plane은 Sapphire [1126]과 [1010]방향에 대해 Epitaxial 정렬되어 있으며 30°씩 분리되어진 12-fold rotational symmetry를 가집니다. 또한 [1010]방향으로 17° twin domain을 형성합니다. Off-specular XRD 결과 Sapphire [1010]방향의 Au(200)의 격자상수는 a축과 c축으로 각각 3.507, 5.057 nm; Sapphire [1120]방향의 Au(200)은 각각 3.528, 4.996 nm입니다. Au (200) twin domain의 격자상수는 a축으로 감소, c축으로는 증가하였습니다.

ABSTRACT

Studies on the performance of photodetectors based on non-stoichiometric amorphous and β -Ga₂O_{3-x} thin films grown by radio-frequency sputtering and on Au/Ga₂O₃ thin films

Jihun Jo

Advisor : Prof. Hyun Chol Kang, Ph.D.
Dep. of Advanced Materials Engineering
Graduate School of Chosun University

We report the performance of solar blind photodetectors based on amorphous and crystalline β -phase Ga₂O₃ (β -Ga₂O₃) thin films deposited using powder sputtering method. Metal-semiconductor-metal (MSM) type photodetectors were fabricated and the photo-excited optical properties under ultraviolet exposure of 254 nm wavelength were studied. At a growth temperature of 25 °C, the Ga₂O₃ film grew as an amorphous phase, whereas at 490 and 640 °C, it was epitaxial to the c-plane sapphire substrate. As the growth temperature increases, the root-mean-square surface roughness increases from 7.86 to 17.02 Å. Hard X-ray photo-electron spectroscopy results revealed that the chemical composition of the thin films was non-stoichiometric due to oxygen deficiency, and the non-stoichiometry of the amorphous thin films is higher than the crystalline thin films. This is because the incorporation of oxygen into the thin films at high temperatures is greatly improved. In particular, we found that the photo-excited electronic transport properties of the amorphous phase Ga₂O₃ thin films are superior to those of the crystalline β -Ga₂O₃ thin films. The photo-to-dark current ratios of the samples grown at 25, 490, and 6

40 °C are estimated to be 1.23×10^4 , 1.84×10^2 , and 3.06×10^2 , respectively. Detectivity at the applied voltage of 10 V is also calculated to be 2.87×10^{15} , 4.14×10^{13} , and 1.24×10^{13} Jones, respectively. Our results supported that amorphous Ga₂O₃ thin films could be suitable for the fabrication of solar blind photodetectors and that very low dark current was a key parameter determining the performance of Ga₂O₃-based solar blind photodetectors.

Second, we report on the dewetting of Au deposited by thermal evaporation on Ga₂O₃ thin films fabricated by powder sputtering, respectively. Au was deposited at 4 nm and 10nm, and dewetting of Au by temperature was studied by rapid thermal annealing (RTA). At a growth temperature of 505 °C, Ga₂O₃ thin films were epitaxially grown on c-plane sapphire substrates. Out-of-plane and in-plane XRD results show that α - and β -phases coexist. As a result of Azimuthal scan (θ -scan) with sapphire [0006], α - and β -phases are well aligned on the sapphire substrate and have 6-fold in-plane symmetry separated by 60°. We found that conventional dewetting of Au particles was observed at annealing temperature of 700 °C and 900 °C, but embedded of Au particles from the surface at 1000 °C. As a result of azimuthal scan, the Au(200) plane is epitaxially aligned to the sapphire [1126] and [1010] direction and has 12-fold rotational symmetry separated by 30°. It also has grown 17° twin domain in the [1010] direction. As a result of off-specular XRD, the lattice constants of Au(200) in the Sapphire [1010] direction were 3.507 and 5.057 nm in the a- and c-axes, respectively; Au(200) in the Sapphire [1120] direction is 3.528 and 4.996 nm, respectively. The lattice constant of the Au (200) twin domain decreased in the a-axis and increased in the c-axis.

제 1 장 서론

β -Ga₂O₃의 녹는점은 1725 °C로 화학적으로나 열적으로 굉장히 안정한 상태의 물질이다. 또한 Breakdown field가 8 MV/cm 로 큰 값을 가져 고출력 반도체 장치로 응용된다. β -Ga₂O₃ thin films은 산소의 불균형으로 인한 Non-stoichiometric β -Ga₂O_{3-x}으로 성장시킬 수 있으며 이는 Oxygen vacancy를 형성하고 Conduction band 부근의 (<1 eV) Shallow donor로 작용하여 Activation energy를 가해주면 Oxygen vacancy의 2+ 전자가 excite하여 Band gap을 3.62 eV에서 4.82 eV까지 조절가능하다. 하지만 모든 Oxygen vacancy가 Shallow donor로 거동하는 것은 아니며 결정 구조 내에 존재하는 결함에 의해 Trap되어 지면 Deep donor로 행동하게 된다. Deep donor는 Shallow donor에 비해 자유전자로 excitation하기 위해서는 더 큰 energy를 필요로 한다. 또한 4.9 eV의 Ultra Wide Band gap (UWBG)을 가지는 물질로 Solar-blind UV Photodetector에 응용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다[1].

Solar-blind UV 파장의 영역은 태양으로부터 조사되어진 빛으로부터 지구에 도달하는 Spectrum중에서 200 nm에서 280 nm에 이르는 영역을 의미한다. Solar-blind UV는 대부분 지구의 오존층에 의해 흡수되어진다. 그러므로 낮은 Background와 적은 소음이라는 이점이 있어 Missile tracking, Ozone monitoring, Medical imaging 등 다양한 분야에 응용되어진다. 따라서 Solar-blind UV를 감지할 수 있는 Solar-blind UV Photodetector에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다. Solar-blind UV Photodetector에 사용되어지는 다양한 물질들이 존재하는데 대표적으로 Si (1.11 eV), 4H-SiC (3.2 eV), Al-GaN (4.3 eV ~6.2 eV), Diamond (5.47 eV) 등이 있다. 초기에 연구 및 개발되어온 Si, 4H-SiC의 경우에는 Band gap이 넓지 못하여 Solar-blind UV 파장대의 전체적인 영역에 대해 적합하지 못하고 Al-GaN와 같은 합금의 경우 대면적으로 제조하기 어려우며 높은 Al의 함량으로 인한 결정질 저하를 불러일으킨다. Diamond 5.47 eV의 굉장히 넓은 Band gap을 가지지만 비싼 단가와 간접 천이 반도체이며 Band gap 조절이 매우 어렵다는 문제점이 있다. 이에 β -Ga₂O₃를 활용한 nano structure, thin films, single crystal 등 다양하게 연구되어지고 있으며 Metal

Organic Chemical Vapor Deposition, Pulse Laser Deposition, Molecular Beam Epitaxy, Atomic Layer Deposition 등 다양한 방법으로 증착되어졌다.

본 실험에서는 RF magnetron sputtering 방식을 이용하여 산소 농도가 부족한 분위기 하에서 온도별로 β - Ga_2O_3 thin films을 증착하였다. 기판은 c-cut sapphire (0001)를 Sputter target은 Ga_2O_3 powder를 사용하였다.

25 °C, 490 °C, 640 °C에서 성장한 β - Ga_2O_3 thin films을 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4800)을 이용해 샘플의 Morphology를 분석하였고 결정구조 분석을 위해 X-Ray Diffraction (XRD)과 X-Ray Reflectometry (XRR)를 국내 포항 광원의 5D 빔 라인에서 실험을 수행하였다. 광 검출기 성능 분석을 위해 MSM 구조를 가지는 Au/Ti (90/10 nm) 전극을 β - Ga_2O_3 thin films에 Thermal evaporator로 증착하였고 Keithley 2450 source meter로 측정을 수행하였다.

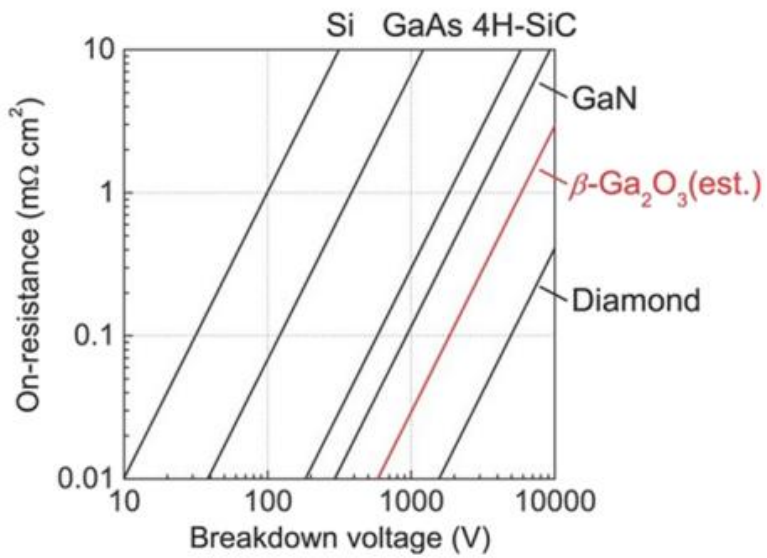


Fig. 1 Break down voltage of semiconductor materials used in photodetector semi conductors[3].

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 β -Ga₂O₃ 구조 및 특성

β -Ga₂O₃는 Ga₂O₃가 가지는 α , β , γ , δ , ϵ 의 다섯 가지 다형체들 중에서 가장 안정한 상태이며 일시적이지만 κ -Ga₂O₃상태의 다형체도 보고되었다. 격자 상수 $a=12.214 \text{ \AA}$, $b=3.3071 \text{ \AA}$, $c=5.7981 \text{ \AA}$ 을 가지고 $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=103.83^\circ$ 를 가지는 Monoclinic crystal structure이며 공간군은 C2/m이다. 녹는점은 1725 °C로 열적, 화학적으로 굉장히 안정한 물질이다. Bulk상태의 Density는 5.88 g/cm³이다. β -Ga₂O₃의 Unit cell은 Fig. 2에 나타내었다. Ga의 원자는 결정학적으로 동일하지 않은 Tetrahedral Ga(I)와 Octahedral Ga(II)의 다른 Position 2개를 갖는다. 반면에 산소원자는 세 개의 다른 결정학적 position O(I), O(II), O(III)을 가진다. O(I)와 O(II)는 3-fold로, O(III)는 4-fold로 배위되어있다. 일반적으로 (010)과 ($\bar{2}01$)의 결정면으로 성장되어진다[2]. Band gap은 4.9 eV으로 Ultra Wide Band gap material이다. 8 MV/cm의 높은 항복 전압을 가지고 3214.1의 Beliga's Figure Of Merit (BFOM) 값으로 고출력 반도체에 적합한 특성을 가진다. BFOM은 고출력 반도체 성능 지수중에서 하나이며 단극성 소자에서의 저항 손실을 의미한다. β -Ga₂O₃의 Cut-off wavelength는 260 nm에서 280 nm로 가시광선과 적외선 영역에는 둔감하며 280 nm이하의 Solar-blind UV 영역에서 민감하게 반응합니다. 이러한 특징은 Solar-blind photodetector로서 적합하다.

순수한 β -Ga₂O₃ 경우 부도체의 성질을 나타내지만 Oxygen vacancy의 농도에 따라 Non-stoichiometric β -Ga₂O_{3-x} 박막으로 성장되어진다. Oxygen vacancy의 형성은 제거된 산소 음이온에서 두 개의 전자를 Conduction band에 기여하는 Donor state임을 의미한다. 하지만 Oxygen vacancy는 Shallow state와 Deep state로 나뉘게 된다(Fig. 3). Shallow state는 두 개의 전자가 Conduction band보다 (<1 eV) 낮은 Energy band를 점유하고 있는 상태이며 Activation energy를 가해주면 Oxygen vacancy의 +2 전자가 Conduction band로 Excitation하여 전류에 기여한다[4]. 반면에 Deep state는 두

개의 전자가 결정 내 결함에 Trap되어 있어 Fermi level보다 낮은 Energy band를 점유하고 있는 상태이다[5,6]. Conduction band에 기여하는 것이 Shallow state보다 더 많은 Energy를 필요로 한다.

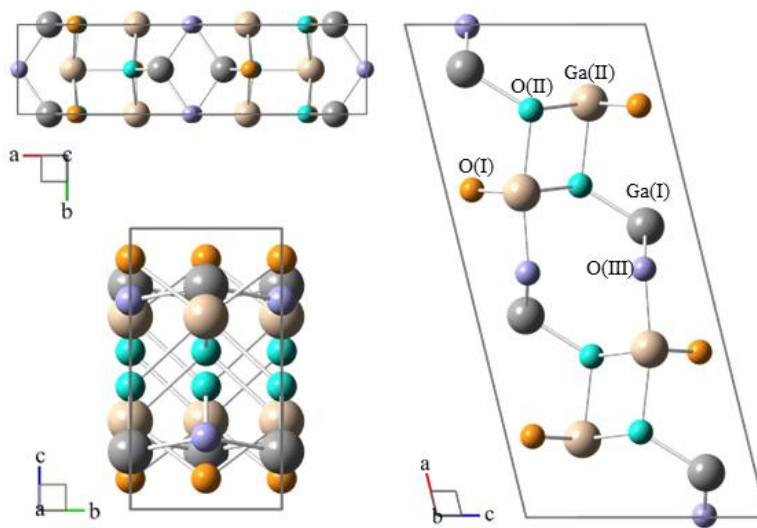


Fig. 2 Unit cell of β - Ga_2O_3 .

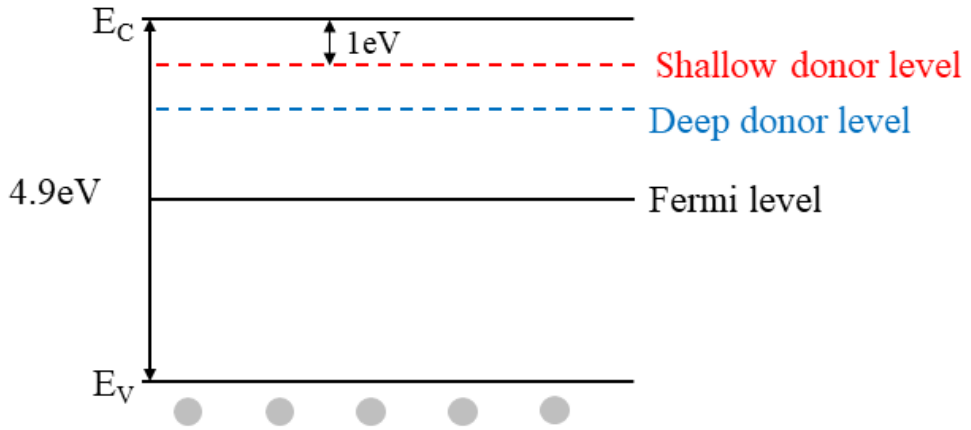


Fig. 3 The energy band gap of shallow donor and deep donor according to the oxygen vacancy state in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

제 2 절 Solar blind photodetector

태양으로부터 조사되는 태양광에는 150 nm에서 4000 nm에 이르는 여러 영역이 존재한다. 하지만 지구에 도달하는 태양광은 오존에 영향을 받아 극히 일부만이 지구에 도달하게 된다.. 그 중에서 눈여겨 봐야할 부분은 바로 200 nm에서 280 nm 사이의 Solar-blind UV 영역이다. 이러한 영역은 오존에 흡수되어 지구에 도달하지 못하므로 적은 소음과 낮은 Background 특성을 나타내어 아주 작은 약한 신호에도 민감하게 반응한다. 이러한 특성 때문에 Solar-blind UV 영역의 Photodetector를 개발함으로써 차세대 근거리 통신 기술에 응용할 수 있게 된다. 예를 들어 Missile tracking, Wireless Communication, Ozone hole 감시 장치 등이 있다. 다양한 Ultra wide band gap의 AlGaN, ZnMgO, Diamond, β -Ga₂O₃ 등 반도체 물질들이 Solar blind photodetector로 제조되어진다. AlGaN는 Al의 조성이 증가함에 따라 AlGaN의 Epitaxial층의 품질이 저하된다. ZnMgO는 Mg의 조성이 증가함에 따라 ZnO wurtzite와 MgO 압연 사이에서 상 분리 현상이 일어나서 Mg 조성이 높은 ZnMgO는 제조하기가 어렵다[1]. 반면 β -Ga₂O₃는 4.9 eV의 Band gap을 가지며 Cut-off wavelength는 260 ~ 280 nm로 가시광선과 적외선 영역에서는 둔감하지만 280 nm의 Solar-blind UV의 영역에서는 민감하게 반응한다. 그리고 열적으로 화학적으로 굉장히 안정한 물질 상태이며 8 MV/cm의 높은 항복 전압과 3214.1의 높은 beliga's figure of merit 값을 가집니다. 이러한 특성은 Solar blind photodetector로서 매우 적합합니다.

Photodetector는 Solar-blind UV 파장대의 빛 에너지를 흡수하여 전기적 에너지로 변환하는 장치를 의미한다. 빛 에너지에 의해 Electron-Hole Pair (EHP)가 생성되어지고 생성된 Hole은 음극으로 쌓이게 되고 생성된 Electron은 Valance band에서 Conduction band로의 여기가 일어난다. 여기된 Electron은 반대쪽 양극으로 이동하게 되어 전류를 생성한다. Photodetector의 성능을 나타내는 매개변수가 대표적으로 Dark current, Responsivity, Detectivity, Response time이 있다[1].

1) Dark current는 어떠한 입사광이 없는 상태에서의 광 검출기에 존재하는 소량의 전류를 의미한다. 좋은 성능의 Photodetector는 통상적으로 매우 낮은 Dark current 값을 가지며 Dark current에 대한 Photocurrent의 높은 비율을 나타낸다. Bulk photodetector는 세 가지의 Mechanism에 의해 Dark current가 존재한다. 첫 번째로는 다수 캐리어 Drift에 의해 생성되어진다. 일정 바이어스가 인가되면 ohm전극을 가로지르는 다수 캐리어에 움직임에 의해 발생한다. 전위차에 의해 Electrons와 Holes들은 잔류 전류를 구성하는 반대쪽 전극으로 이동한다. ohm전극은 전하 캐리어의 흐름을 방해하지 않기 때문에 큰 Dark current값을 가진다. 두 번째로는 Tunneling에 의해 생성되는 Current이다. 전극의 장벽에 의해 감소한 Dark current이지만 때때로 Tunneling이 발생한다. Thermionic emission에 의해 전극에서 발생된 전자가 Metal-Semiconductor interface의 얇은 장벽을 뚫고 지나가면 높은 Dark current를 가지게 된다. 두 가지의 Tunneling mechanism이 있으며 첫 번째는 Band to Band Tunneling이다. Metal 전극의 Valance band에 존재하는 Electron이 반대쪽 Metal 전극의 Conduction band로 Tunneling이 된다. 두 번째로는 Trap-assisted Tunneling이다. Metal 전극의 Conduction band의 Electron이 Semiconductor의 Trap의 도움을 받아 Tunneling이 된다. 세 번째로는 EHP의 Generation과 Re-combination이다. 입사광이 없는 상태에서의 반도체의 Thermal fluctuations으로 인해 EHP가 공핍영역에서 무작위로 생성된다.

2) Responsivity는 입사된 광원출력에 대해 생성된 광유도 전류의 비율이며 식 (1)에 나타내었다.

$$R = \frac{I_{UV} - I_{dark}}{P_{optical} \cdot A_{OP}} \quad (1)$$

I_{UV} 는 광원을 입사하였을 때의 전류 값이고 I_{dark} 는 입사광이 없을 때의 전류 값이며 $P_{optical}$ 은 입사한 광원의 에너지 값을 의미하고 A_{OP} 는 광원이 입사되어 반응하는 면적을 의미한다.

3) Detectivity는 잡음에 비해 얼마나 약한 세기의 신호를 감지하는지를 나타내는 매개변수이며 식(2)에 나타내었다.

$$D = \sqrt{\frac{A_{OP}}{2 \cdot e \cdot I_{dark}}} R \quad (2)$$

A_{OP} 는 광원이 입사되어 반응하는 면적이고 e 는 Electron charge 값이고 R 은 Responsivity 값을 의미한다.

4) Response time은 입사되는 광원에 따른 detector의 출력 값이 변하는데 걸리는 시간을 의미하는 매개변수이며 식(3)에 나타내었다.

$$I = I_0 + A_s e^{-t/\tau_1} + A_f e^{-t/\tau_2} \quad (3)$$

I_0 는 정상 상태에서의 전류 값, A_s 와 A_f 는 각각 Slow process와 Fast process에서의 상수, t 는 시간 그리고 τ_1 , τ_2 는 시간 상수이다. 입사된 광원에 의해 전류가 상승하는 raise time과 광원이 제거되면서 전류가 감소하는 Decay time이 있습니다. Raise time (r)과 decay time (d)은 2가지의 구성으로 되어 있으며 각각 Fast time (1), Slow time (2)으로 구성되어집니다. 즉 τ_{r1} , τ_{r2} , τ_{d1} , τ_{d2} 총 4개의 구성 요소가 측정이 되며 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 Fast response time은 Thin films의 결정 품질에 따라 달라지며 광유도 Carrier generation 그리고 Recombination에 해당한다. 반면 Slow response time은 Defects에 의한 Carrier trapping 및 Releasing에 해당한다.

Photodetector device의 구조에 따른 분류는 Photoconductor, p-n diode, p-i-n diode, Schottky photodiode, Avalanche photodiode, Phototransistor 그리고 MSM 등 다양한 구조로 제작되며 Fig. 5와 Fig. 6에 Schematic을 나타내었다. 본 실험에서는 MSM 구조로 광 검출기의 성능을 측정하였다. MSM 구조는 다른 구조와는 다르게 평면 구조이며 IC 집적회로를 구성하는데 적합하다. 일반적으로 서로 맞물린 전극 구조를 이루며 두 개의 Schottky 접합을 이용하는 평

면 구조이다. 이러한 점은 넓은 감광영역, 고속의 성능 및 손쉬운 제조 공정이라는 이점을 가진다. 또한 Drift에 의해서 광전류가 흐르고 Diffusion에 의해서 흐르지 않고 Ohmic 접합이 없기 때문에 Low-doped 반도체에서도 동작한다.

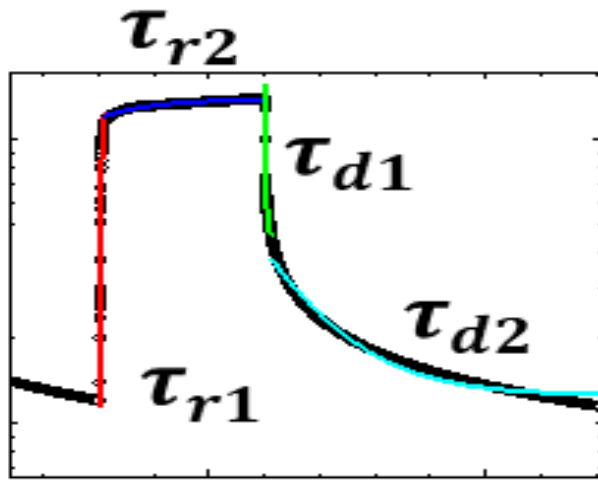


Fig. 4 Response time factors of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ based photodetecotor irradiated with 254nm UV light source.

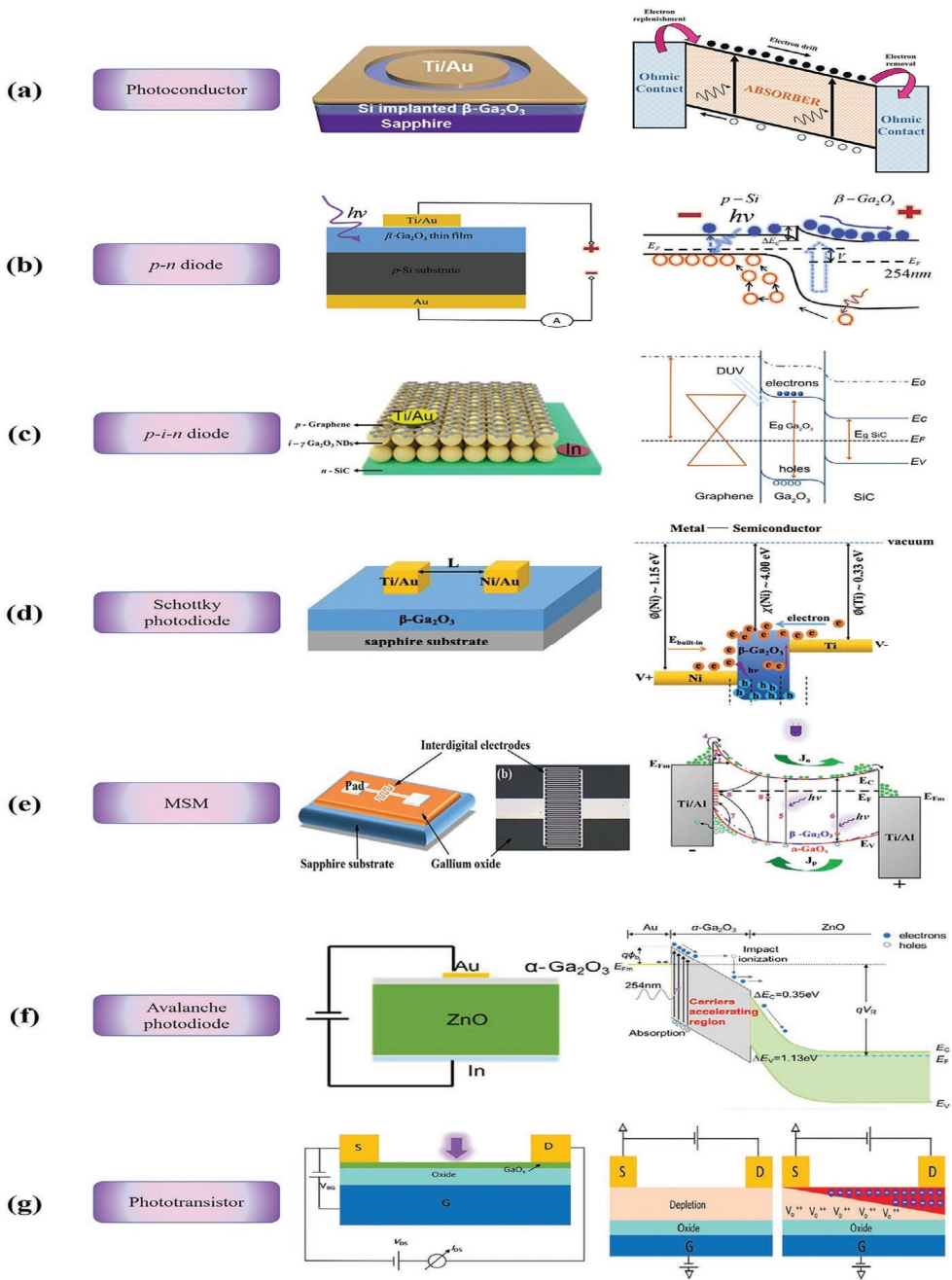


Fig. 5 Various device geometries for $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ based photodetectors[1].

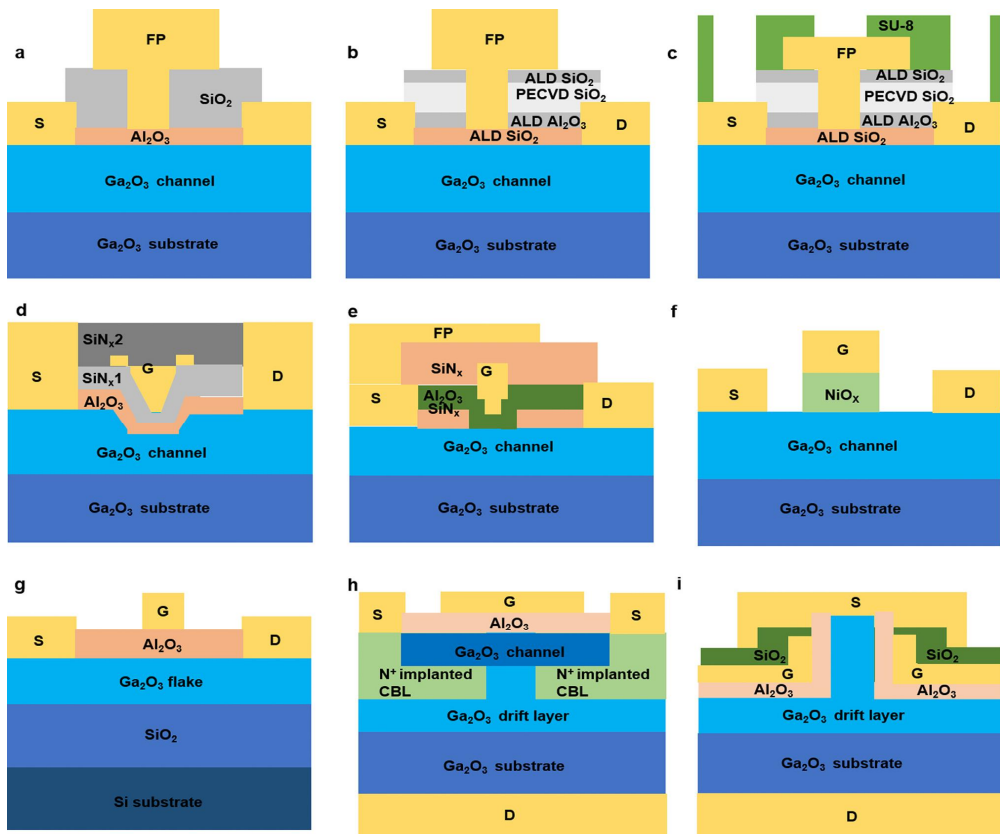


Fig. 6 Device structure diagrams for Metal Organic Semiconductor Field Effect Transistors. (a-e) Field Plate-MOSFETs, (f) Heterojunction-FET, (g) lateral MOSFET, and (h, I) vertical MOSFETs[7].

제 3 절 Noble metal embedded into dielectric

유전체 물질 내에 Embedded 혹은 Buried 나노 구조체의 귀금속은 굉장히 빠른 광학의 반응속도를 나타낸다. 이는 유전체 물질과 물질 내 귀금속의 Localized Plasmon Surface Resonance(LSPR)효과임이 보고되었다[8]. 금속 내부에 존재하는 수많은 자유 전자들은 금속 원자에 속박되어 있지 않아 외부 자극에 의해 쉽게 감응할 수 있다. 귀금속의 Nanoparticle size가 입사되는 광원의 파장보다 작은 경우 전자기장과의 공명으로 인해 금속 표면의 자유 전자들이 진동하게 된다(Fig. 7). 이러한 거동으로 인해 금속 원자의 광 흡수, 광 산란, 표면의 전자기장을 강화시킨다. 금속 나노 입자의 크기, 형태 등에 따라 공명 주파수가 달라지므로 다양한 파장의 빛을 이용하여 응용되어진다. Fig. 8은 Au박막으로 코팅된 Si(001) 기판에 GaN분말을 Thermal evaporation 후에 열처리를 통해 합성한 Ga₂O₃ 나노 와이어 Embedded Au의 FE-SEM image이며 SPR특성으로 반응 성능이 향상된 Photoluminescence spectrum이다. 1차원의 나노 구조체 혹은 나노와이어 형상의 유전체 내 Embedded Au 금속은 연구 및 보고되어진다. 본 실험에서는 Au를 코팅한 2차원의 Ga₂O₃ thin films에 열처리를 통한 Embedded Au nano particle를 합성하였다.

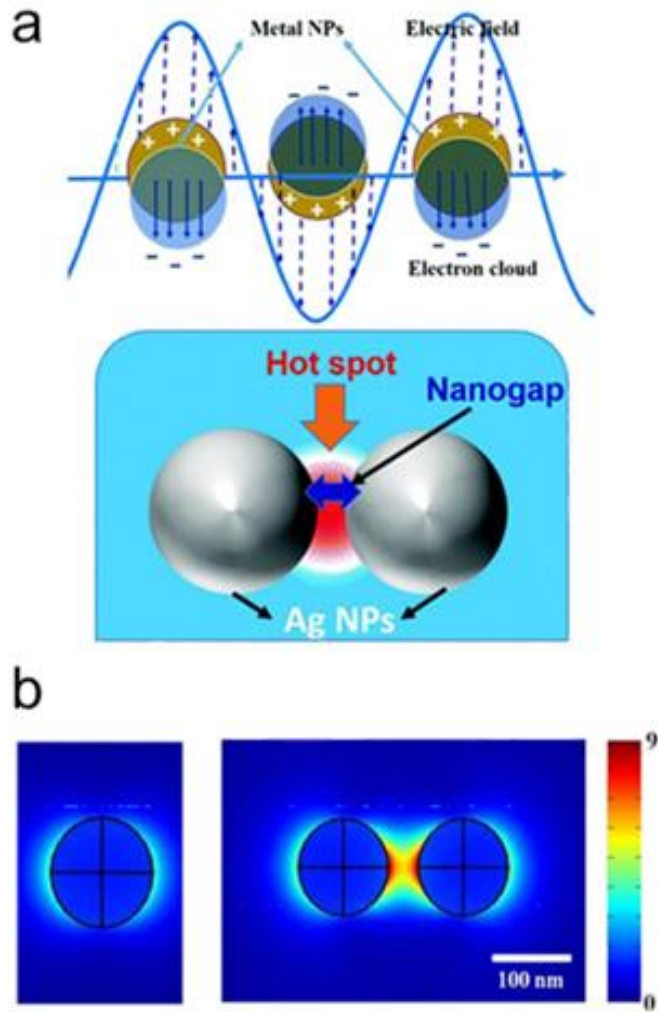


Fig. 7 Schematic diagram of Surface Plasmon Resonance (SPR) effect of noble metal nanostructures embedded in dielectrics[9].

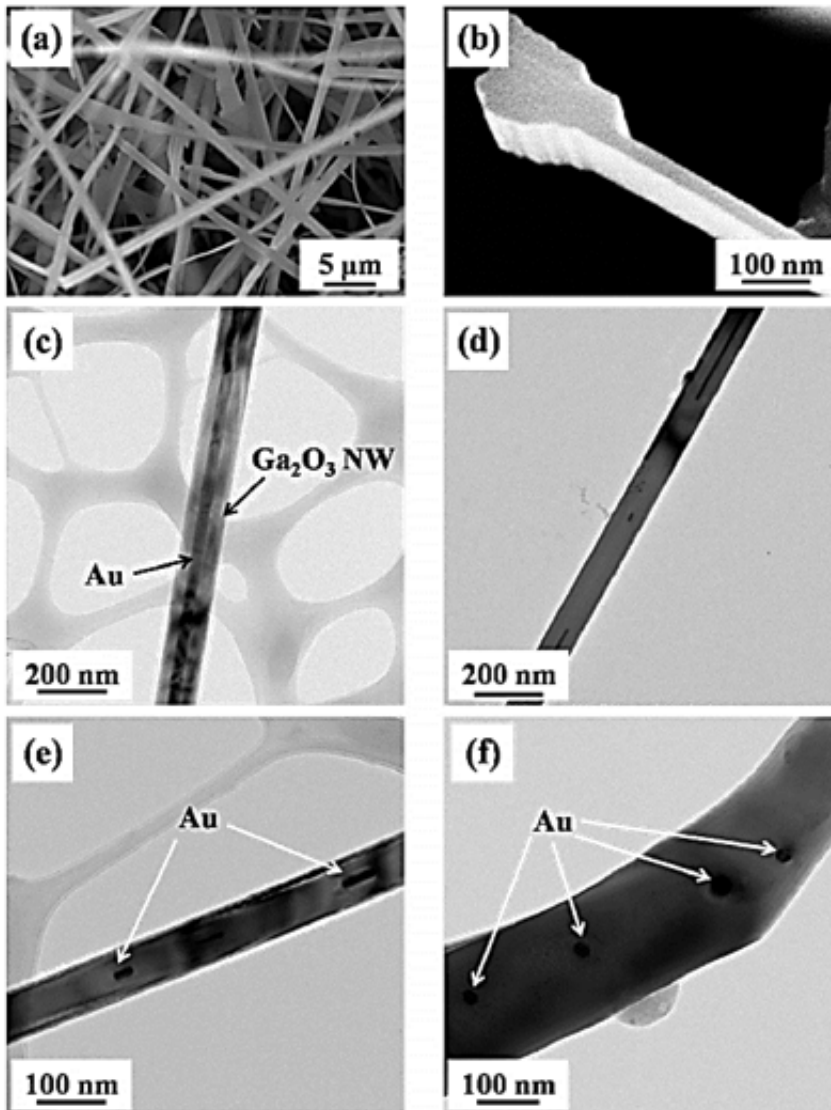


Fig. 8 FE-SEM image of Ga₂O₃ nanowire embedded Au synthesized by annealing of GaN powder on Si(001) substrate coated with Au thin films [8].

제 3 장 실험방법

제 1 절 RF Sputtering 방법을 통한 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films 증착

RF magnetron Sputtering 방법을 통해 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films을 Sapphire substrate에 증착하였다. Sputtering은 물질의 원자 또는 분자가 고에너지 입자의 충격에 의해 Target에서 방출되어 기판에 증착되는 방법이다[10,11]. 진공 상태의 chamber에 불활성 기체인 Ar gas를 흘려 넣어준다. 그리고 전극에 Direct current를 인가해주면 양단에 있는 전극에 전기장이 가해지기 시작한다. 기체 내 자연적으로 이온화되어 생성된 Primary electron 혹은 음극에서 방출되어 생성된 Primary electron이 전기장에 의해 힘을 받아 가속하기 시작하여 양극으로 이동하게 된다. 이 때 Ar gas의 결합에너지보다 충분히 큰 운동에너지로 인해 Ar gas는 Ar^+ 과 e^- 으로 이온화가 된다. Ar gas의 이온화로 생성된 Ar^+ 이온은 전위차에 의해 음극으로 가속되어 음극하고 충돌하게 되면서 많은 양의 Secondary electron을 방출하게 되는 방전이 일어나게 되며 음극인 Target하고 충돌하여 Target의 원자들이 방출되어 기판에 증착된다. 또한 이온화 과정 중 Excitation 및 Relaxation으로 인해 빛이 발생하게 된다. 이온이 생성되는 비율과 이온이 소멸되는 비율이 같아지면 방전이 안정하게 유지가 되면서 밝은 빛의 Glow가 나타나게 되며 이를 Normal glow discharge 영역이라고 한다. 하지만 DC glow discharge는 음극에 부도체 물질을 사용하게 되면 음극 표면에 양이온들의 Charging이 일어나고 전극과 Plasma 사이의 전기적 평형이 깨져 방전이 일어나지 않게 된다. 이를 해결하기 위해 음극과 양극을 일정한 주기로 바꿔주어 양이온들이 음극 표면에 Charging이 일어나지 못하게 한다. Radio frequency 영역의 13.65 MHz 주파수를 사용한다고 하여 RF glow discharge라고 한다.

Magnetron sputtering은 음극인 Target 뒷면에 강력한 영구자석을 부착하여 자기장으로 Plasma를 Target 주위에 집중시키는 방법이다. 방출되어 나온 이차전자는 영구자석에 의한 자기장에 의해 Lorentz force를 받아 나선 운동을

하며 가속하게 된다. Target 근처의 전자는 자기장에서 벗어나지 못하기에 Plasma 내의 전자 밀도는 증가하게 되고 전자는 Ar과 더 많은 충돌을 일으키므로 Sputtering yield와 증착 속도가 증가한다.

본 실험에서 RF magnetron sputtering을 통해 Ga₂O₃ thin films을 각각 25 °C, 490 °C, 640 °C에서 증착하였다. Substrate는 c-cut sapphire (0006)를 사용하였고 Acetone, Methanol, Deionized water에 각각 5분씩 초음파 세척기를 통해 세척해주었다. 지름 2 inch의 Cu mold에 Ga₂O₃ powder를 넣어 Target을 제조하였다. Target의 불순물과 수분을 제거해주기 위해 Shutter를 닫은 채로 RF power를 100 W에서 10분 동안 Pre-sputtering을 진행하였다. 산소가 결핍된 분위기 속에서 증착하기 위해 Ar gas만 사용하여 20 sccm을 주입하였다. Working pressure는 5×10⁻³ Torr, power는 100 W, sample과 target의 거리는 5cm에서 2 min동안 증착하였다.

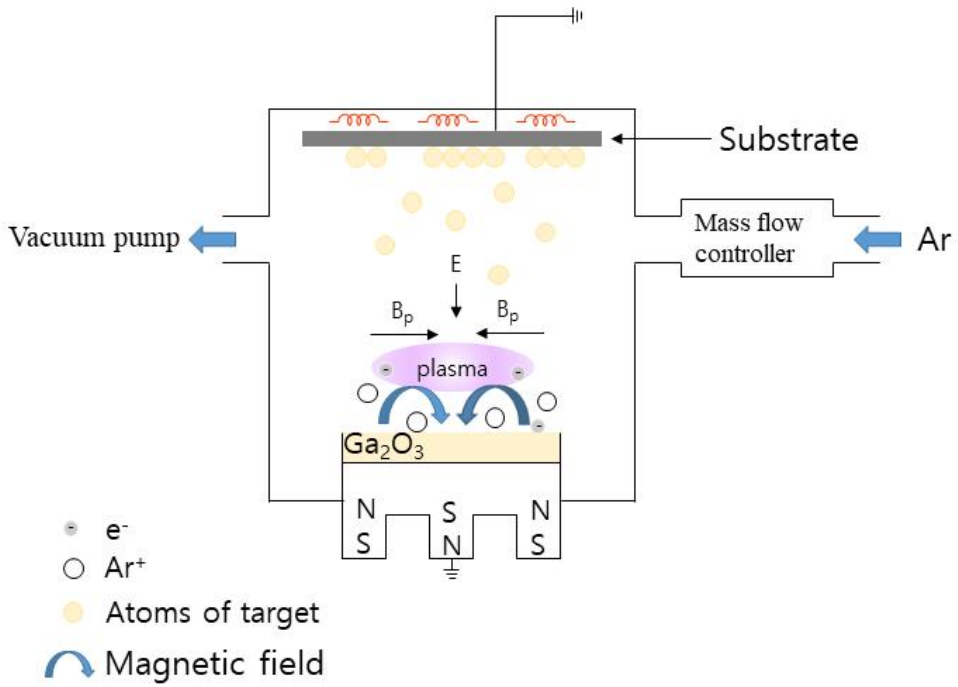


Fig. 9 Schematic diagram of RF-magnetron sputtering and illustrating the principle used in this study.

제 2 절 Produced Ti/Au MSM electrode

본 첫 번째 연구에서는 Photodetector의 여러 종류의 Device geometries 중에서 MSM 구조를 이용하여 β -Ga₂O₃ thin films에 대한 Photodetector의 성능 측정을 진행하였다. Evaporator을 이용하여 MSM 전극 Pattern을 증착하였다. MSM 전극 Pattern은 Fig. 10에 나타내주었다. Au와 β -Ga₂O₃ thin films 사이의 부착력을 증가시키기 위해 Adhesion layer로 Ti을 10 nm를 증착하였다. 그 후에 Au를 90 nm를 증착하였다. Au finger의 간격은 0.2 mm이며 Ga₂O₃ thin films의 노출면적은 0.0452 cm²이다.

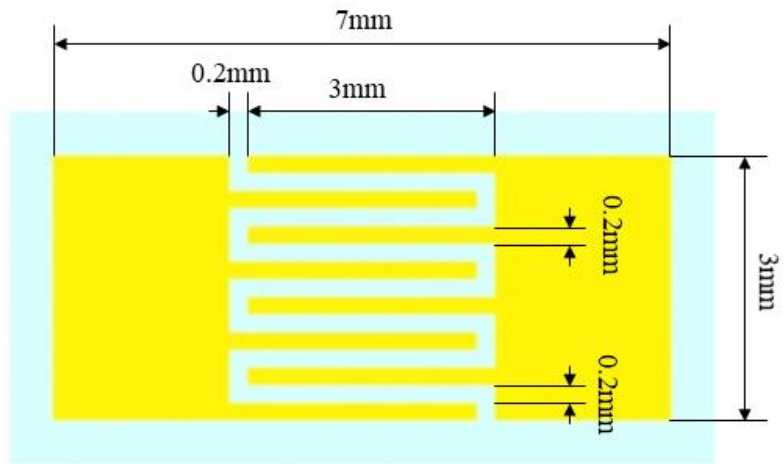


Fig. 10 MSM pattern of Au/Ti electrode on β -Ga₂O₃ thin films.

제 3 절 Fabricate Au/Ga₂O₃ thin films and progress rapid thermal annealing

RF powder sputtering을 이용하여 Ga₂O₃ thin films을 증착하였으며 기판은 Sapphire(0001)을 사용하였고 Acetone, Methanol, Deionized water에 각각 5분씩 초음파 세척기를 통해 세척해주었다. 지름 2 inch의 Cu mold에 β-Ga₂O₃ powder를 넣어 Target을 제조하였다. Target의 불순물과 수분을 제거해주기 위해 Shutter를 닫은 채로 RF power를 100 W에서 10분 동안 Pre-sputtering을 진행하였다. 산소가 결핍된 분위기 속에서 증착하기 위해 Ar gas만 사용하여 20 sccm을 주입하였고 증착 시간은 2분이며 증착 온도는 505 °C에서 증착하였다. 증착한 Ga₂O₃ thin films 위에 Thermal evaporator를 이용하여 Au 4 nm & 10 nm를 증착한 다음에 RTA를 이용하여 진공 분위기 속에서 700 °C, 900 °C, 1000 °C에서 20분 동안 열처리를 진행하였다.



Fig. 11 Experimental equipment of rf sputtering, thermal evaporator, and rapid thermal annealing in order, respectively.

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 Non-stoichiometric amorphous $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

1. X-Ray Reflectometry (XRR) 분석

Thickness, Surface roughness, Mass density, Electron density를 구하기 위해 X-Ray Reflectometry (XRR) 분석을 진행하였다. XRR 분석은 Grazing angle에서 파장이 λ 인 X선이 샘플 표면에 입사되면 시료표면에서 Specularly reflected wave, Diffuse reflected wave 그리고 Refracted wave의 반사 및 굴절이 발생한다(Fig. 11). X선이 입사되는 경우 물질의 굴절률 (\tilde{n})은 1보다 약간 작다. 따라서 X선은 전반사의 Critical angle (θ_c)보다 작은 Grazing angle로 입사가 되는 경우에는 전반사가 일어나게 된다. 이러한 표면과 계면에서의 반사는 서로 다른 Thin films의 서로 다른 전자 밀도 차이에 의해 발생된다. 대부분의 물질의 Critical angle은 0.3° 미만이며 물질의 밀도는 Critical angle에 의해 결정된다. X선이 Critical angle 이상의 각도에서 입사되는 경우에는 계면의 반사가 간섭을 일으켜 간섭무늬를 만들어낸다. 간섭무늬의 주기와 강도의 저하는 증착된 Films의 두께와 표면의 거칠기와 관련이 있다. XRR data를 profile을 통해 분석 가능한 정보는 Fig.12 에 나타내었다[12]. 수식(4)을 통해서 Thin films의 두께를 계산할 수 있다.

$$t = \frac{2\pi}{\Delta Q} \quad (4)$$

앞서 언급했듯이 X선 영역에서의 물질의 복소 굴절률은 1보다 약간 작으며 다음 식(5)으로 나타내어진다.

$$\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta \quad (5)$$

여기서 δ 와 β 는 각각 분산과 흡수 계수를 의미한다. 원자의 공명 주파수, ϑ_0 보다 큰 주파수를 가지는 경우에는 δ 는 다음 식(6)으로 주어질 수 있다.

$$\delta = \frac{e^2 n_e}{2\epsilon_0 m (2\pi c)^2} \lambda^2 = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \cdot n_e \quad (6)$$

여기서 r_0 은 Bohr atomic radius, λ 는 X선의 Wavelength, n_e 는 Total electron density를 의미한다. Total electron density는 물질 내의 총 전자의 개수를 의미하며 $n_e = Z \cdot n_{Atom}$ 으로 주어진다. 여기서 Z 는 Number of electrons per atom을 의미하며 δ 의 보다 정확한 표현을 위해 Z 는 일반적으로 복잡한 Atom form factor로 대체되어진다.

정성적 논의를 위해 $\beta=0$ 을 고려하는 것이 적절하지만 실제 XRR의 측정에서는 무시할 수 없음을 유의해야 한다. 우리는 공기와 다른 물질의 계면상태에서의 반사에 대해 고려해야 한다. X선이 Critical angle보다 작은 각도로 입사되어진다면 전반사가 일어날 것이다. $\beta=0$ (7), Snell's law(7)와 Small angle approximation(8)을 적용하면 Critical angle (θ_C)은 다음 식(9)으로 나타낼 수 있다.

$$\tilde{n} = 1 - \delta = \cos \theta_C \quad (7)$$

$$\cos \theta_C = 1 - \frac{\theta_C^2}{2} \quad (8)$$

$$\therefore \theta_C = \sqrt{2\delta} \quad (9)$$

식(9)의 δ 를 식(6)에 대입해주면 Total electron density를 구할 수 있다.

Sputtering을 통해 25 °C, 490 °C, 640 °C에서 증착한 β -Ga₂O₃ thin films의 XRR 분석을 실시하였고 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13의 (a), (b), (c)는 각각 25 °C, 490 °C, 640 °C의 XRR 분석을 통해 얻어진 Data이다. 붉은 선은 Distorted wave Born approximation을 이용하여 XRR curves를 Fitting하였고 점선으로 표시한 부분은 Critical angle (θ_C)이며 전반사가 일어나는 Angle임을

의미한다.

XRR 분석한 결과 25 °C, 490 °C, 640 °C에서 증착한 샘플의 두께는 각각 75 nm, 66 nm, 50 nm로 측정되었다. 증착하는 기판의 온도가 증가함에 따라 두께가 감소함을 확인할 수 있다. 이는 Sputtering에 의해 기판에 도달한 Adatom이 높은 증착온도에서 기판과의 결합이 끊어지는 Re-evaporation현상에 의해 두께가 감소되었다고 판단된다. Critical angle (θ_c)은 각각 73.391°, 70.484°, 67.799° 이다. 앞서 언급한 계산식(6, 9)을 통해 계산한 Total electron density (n_e)는 각각 9.05×10^{23} , 9.81×10^{23} , 1.06×10^{24} 이다. XRR curves를 Distorted wave Born approximation을 통해 Fitting하여 구한 Mass density는 각각 5.02 g/cm^3 , 5.34 g/cm^3 , 5.72 g/cm^3 이다. Total electron density와 Mass density 값 또한 성장 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 산소가 결핍된 분위기 속에서 증착하였기에 성장 온도가 낮을수록 Oxygen vacancy의 수가 증가하였다고 판단된다. Mass density 또한 감소하기에 Non-stoichiometric $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_{3-x}$ 가 성장되었다고 판단된다.

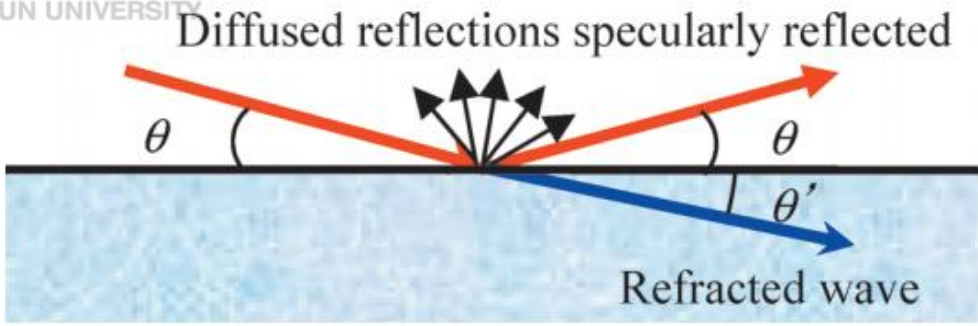


Fig. 12 Reflections and refraction that occur when irradiation X-rays.

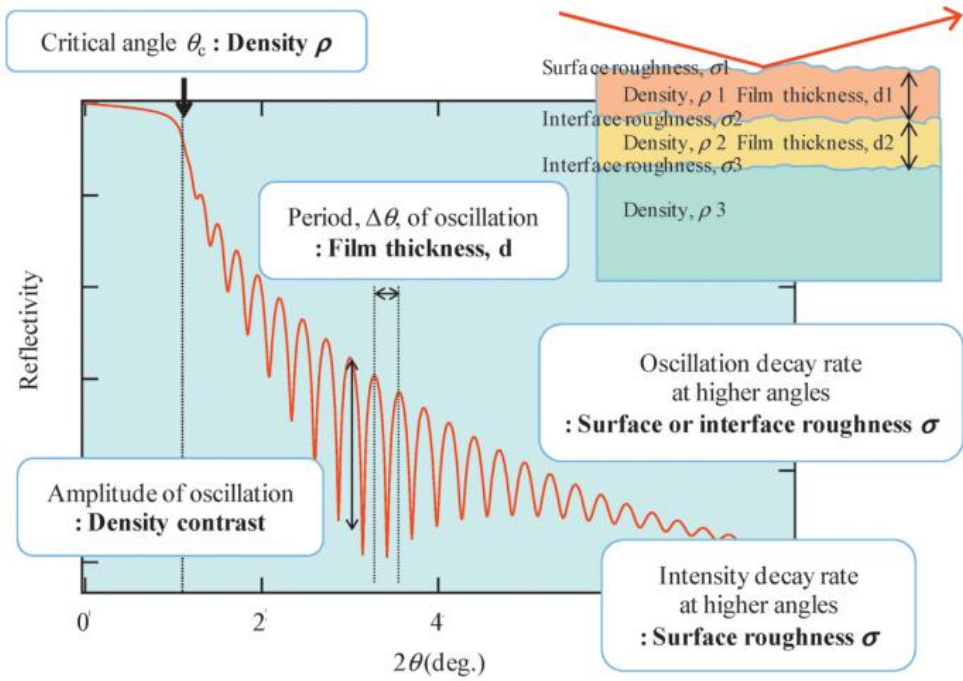


Fig. 13 Information provided by the X-ray reflectivity profile[12].

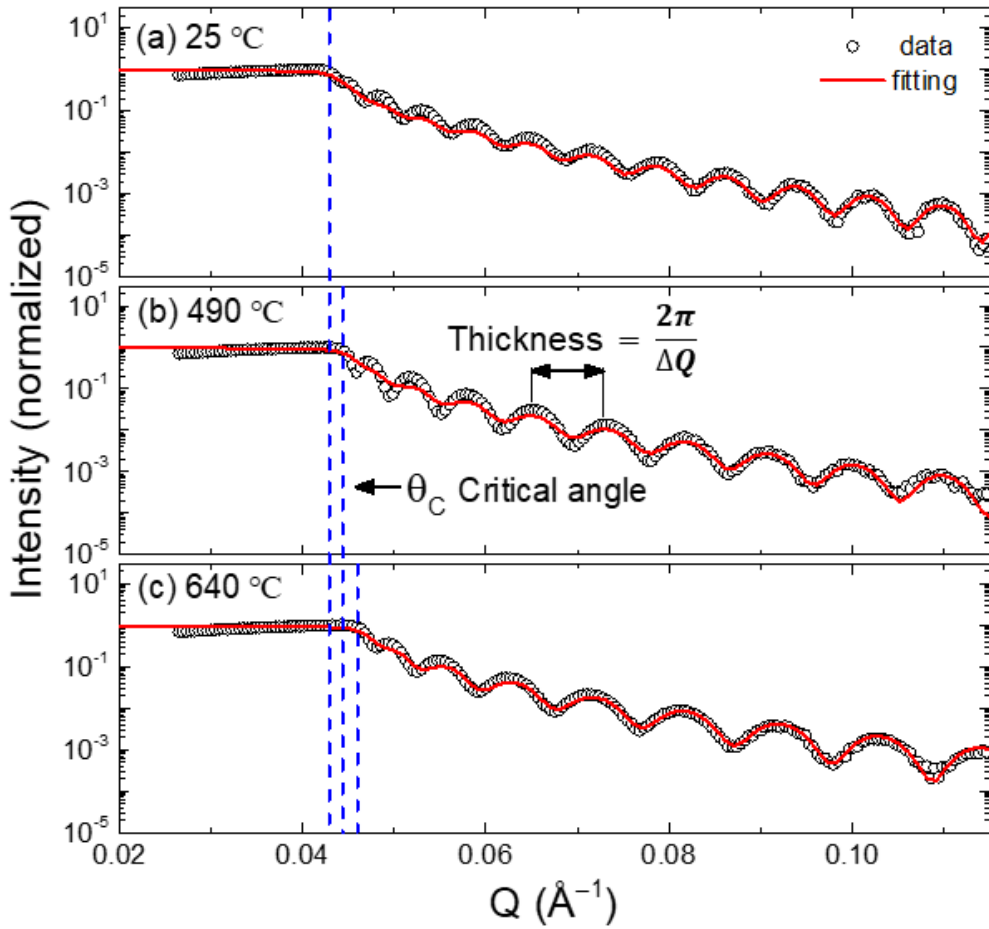


Fig. 14 XRR profiles of β -Ga₂O₃ thin films deposited by RF magnetron sputtering at (a) room temperature, (b) 490 °C, (c) 640 °C, respectively. The red line shows the fitting using a Distorted Wave Born approximation. The dash represents the critical angle (θ_c).

2. Scanning Electron Microscope (FE-SEM) 및 Atomic Force Microscope (AFM)

β -Ga₂O₃ thin films의 표면과 거칠기를 분석하기 위해 FE-SEM과 AFM을 이용하여 분석을 진행하였다. FE-SEM은 Electron field에 의해 가속되어진 전자가 전자총에서 튀어나와 샘플 표면하고 부딪혀 발생하는 2차 전자를 Detector가 측정하여 Image로 나타내어주며 Surface morphology를 분석할 수 있다. FE-SEM Image는 Fig. 14의 나타내었고 (a), (b), (c) 는 각각 25 °C, 490 °C, 640 °C의 샘플의 Top-view FE-SEM이다. AFM은 Cantilever 끝에 달려있는 미세한 Tip과 샘플 표면에서의 Van der waals 인력에 발생하는 Cantilever의 진동을 Laser가 측정하여 Image로 나타내어주며 샘플의 거칠기를 분석할 수 있다. AFM Image는 Fig. 14에 나타내었고 (d), (e), (f) 는 각각 25 °C, 490 °C, 640 °C의 샘플의 AFM 결과이다. FE-SEM 분석 결과 Surface morphology의 변화는 온도가 증가할수록 입자의 크기가 커짐을 확인했다. AFM 분석 결과 성장 온도가 증가함에 따라 표면 거칠기가 각각 7.86 Å, 8.54 Å, 17.02 Å으로 증가함을 확인할 수 있다. 낮은 성장 온도에서 기판에 도달한 Ga과 O2 원자들이 낮은 Migration energy를 가지기 때문에 핵 성장에 기여하지 못하고, 핵 주변의 원자들만 성장에 기여하므로 입자의 크기가 작다. 성장 온도가 증가하면 원자들이 높은 Migration energy를 가진다. 그러므로 표면에서 확산 이동 거리 및 이동시간이 증가하여 핵 성장에 기여하는 원자의 수가 증가하여 입자의 크기가 상대적으로 큰 Island cluster가 성장한다.

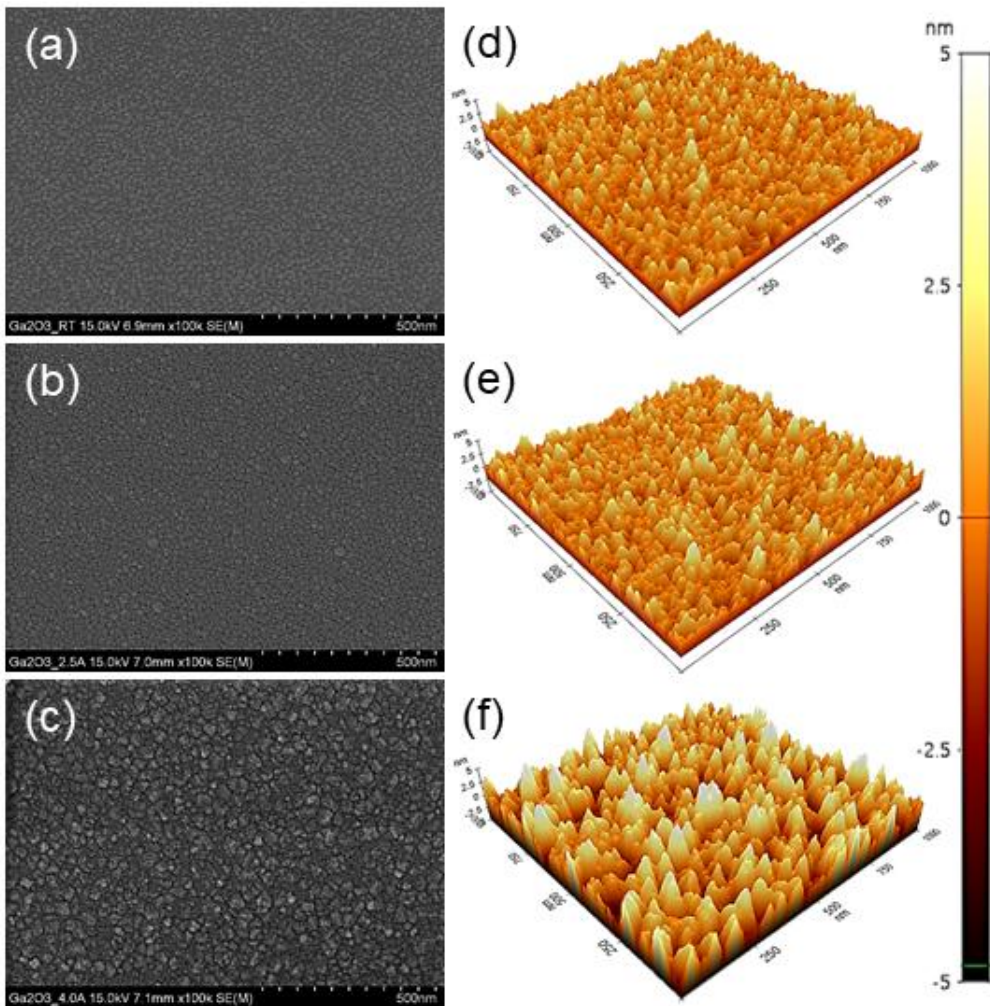


Fig. 15 (a), (b), (c) Top-view FE-SEM of β -Ga₂O₃ thin films deposited at 25 °C, 490 °C and 640 °C, respectively. (d), (e), (f) AFM 3D image of β -Ga₂O₃ thin films deposited at 25 °C, 490 °C and 640 °C, respectively.

3. X-Ray Diffraction (XRD) 분석

온도별로 증착한 β -Ga₂O₃ thin films의 결정 구조를 분석하기 위해 XRD 분석을 수행하였다. XRD 분석은 거리가 d 인 격자면 A, B, C ...로 평행하게 배열되어 있는 결정에 파장 λ 를 가지는 X-ray를 입사각 θ 로 조사하면 X-ray는 원자에 의해 모든 방향으로 산란이 일어난다. 산란된 X-ray의 경로차로 인해 입사 X-ray 파장의 정수배인 X-ray는 간섭효과에 의해 강해진다. 이를 회절현상이라고 한다. 회절 현상이 발생하는 경우 다음과 같은 Bragg's law 조건을 만족해야 한다.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (10)$$

λ 는 입사된 X-ray의 파장, d 는 격자면 간격, θ 는 입사각이다. 전형적인 분말 XRD에서는 격자 면이 무작위로 배열되어 있어 모든 격자 면이 측정된다. X-ray의 입사각을 연속적으로 변화시키면서 회절 X-ray의 Intensity를 측정하면 샘플의 결정성, 물질의 종류, 결정 구조를 분석할 수 있다[15].

Fig. 15은 각각 25 °C, 490 °C, 640 °C에서 증착한 β -Ga₂O₃ thin films의 XRD profile이며 θ -2 θ scan 방식으로 측정하였다. Fig. 15(a)는 25 °C에서 증착한 샘플의 XRD profile로 Ga₂O₃ 다형체의 Peak는 검출되지 않았으며 Sapphire 기판의 Peak만 검출되었음을 확인하였다. 이는 25 °C에서 증착한 샘플은 Crystalline Ga₂O₃ thin films가 아닌 Amorphous β -Ga₂O₃ thin films의 성장을 나타낸다. Fig. 15의 (b)와 (c)는 490 °C와 640 °C에서 증착한 샘플의 XRD profile이다. 1.328 Å⁻¹, 2.651 Å⁻¹, 2.899 Å⁻¹, 3.99 Å⁻¹, 5.302 Å⁻¹에서 peak가 확인되었다. 각각의 Peak를 Gaussian function으로 fitting한 결과 각각 β ($\bar{2}01$), β ($\bar{4}02$), β ($\bar{6}03$), β ($\bar{8}04$) peak를 나타낸다(JCPDS CARD No. 41-1103). 이는 490 °C와 640 °C에서 Crystalline β -Ga₂O₃ thin films이 증착되었음을 의미한다.

Fig. 16는 490 °C와 640 °C에서 증착한 박막에서의 β ($\bar{2}01$) θ -rocking curve를 측정한 결과이다. Mosaic 구조 분포에 대해 분석가능하며 잘 정렬되어있는 Domain에 관한 Specular spectrum과 잘못 정렬되어있는 Domain에 관한 Diffuse

spectrum으로 구성되어 있다. 각각의 Spectrum의 Full Width at Half Maximum (FWHM)의 값이 작아야 기관에 대해 잘 정렬되어있는 정도를 알 수 있다. 490 °C 박막에서의 Specular와 Diffuse spectrum의 FWHM은 각각 0.01364°, 1.02267°이며 640 °C 박막에서는 각각 0.01345°, 1.64563° 값을 가진다. Specular spectrum의 FWHM 값이 비슷하므로 두 샘플 모두 잘 정렬되어있는 Domain은 기관에 대해 잘 정렬되어있음을 의미하며 Diffuse spectrum의 FWHM 값은 차이가 나므로 640 °C에서 증착한 박막이 490 °C에서 증착한 박막보다 기관에 대해 틀어져 있음을 확인할 수 있다. Gaussian fitting을 통해 성장 온도별 박막의 Spectrum의 영역을 확인할 수 있다. 640 °C에서 증착한 박막의 Specular 영역은 490 °C에 비해 커졌으며 Diffuse 영역은 감소하였습니다. 이는 성장 온도가 증가할수록 잘 정렬되어있는 Domain은 증가하였고 잘못 정렬되어있는 Domain은 감소했음을 의미한다.

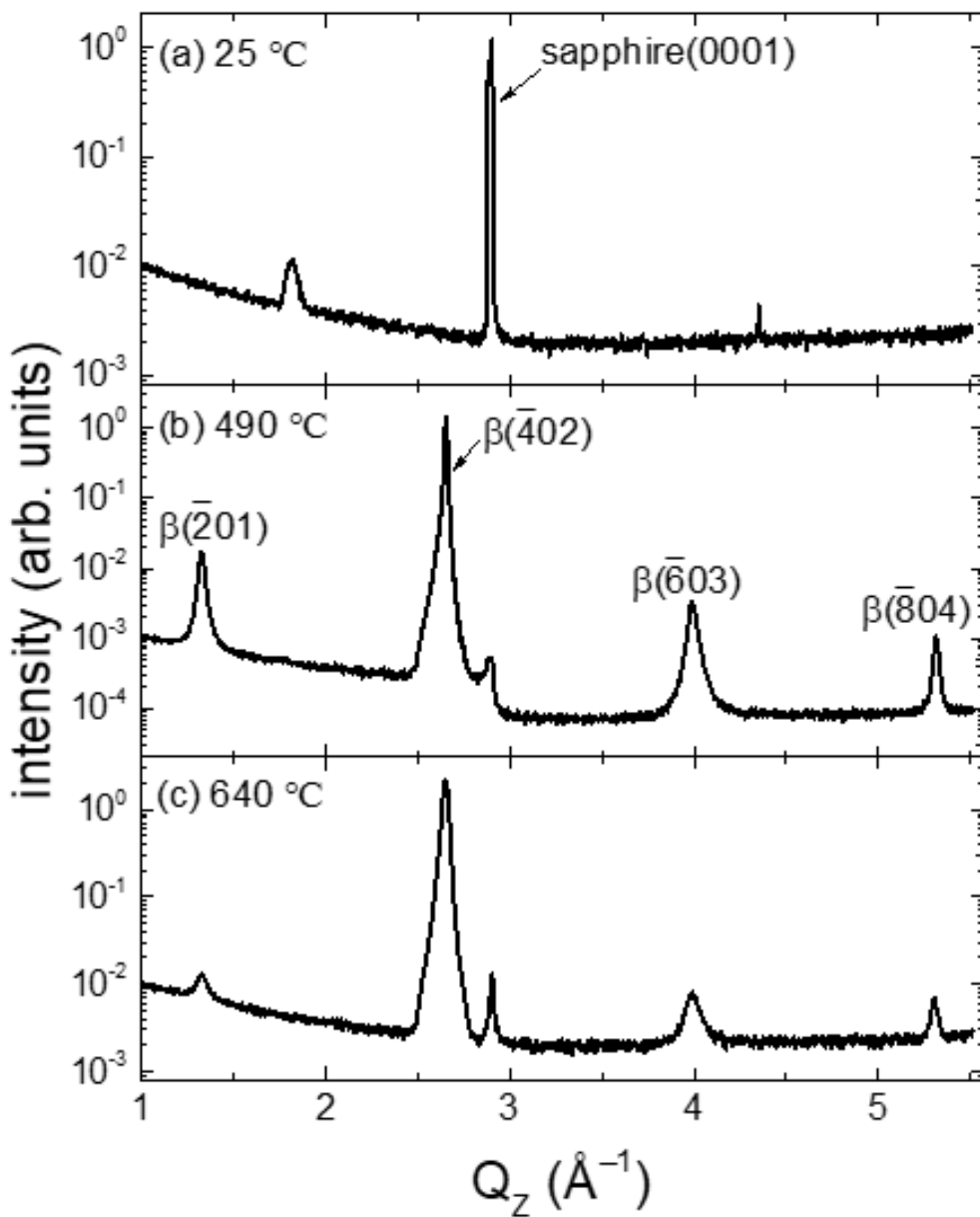


Fig. 16 (a), (b), (c) XRD profile for deposited Ga_2O_3 thin films at 25 °C, 700 °C, 900 °C using RF-sputtering, respectively. (a) indicates that the Ga_2O_3 thin films deposited at 25 °C grew amorphous.

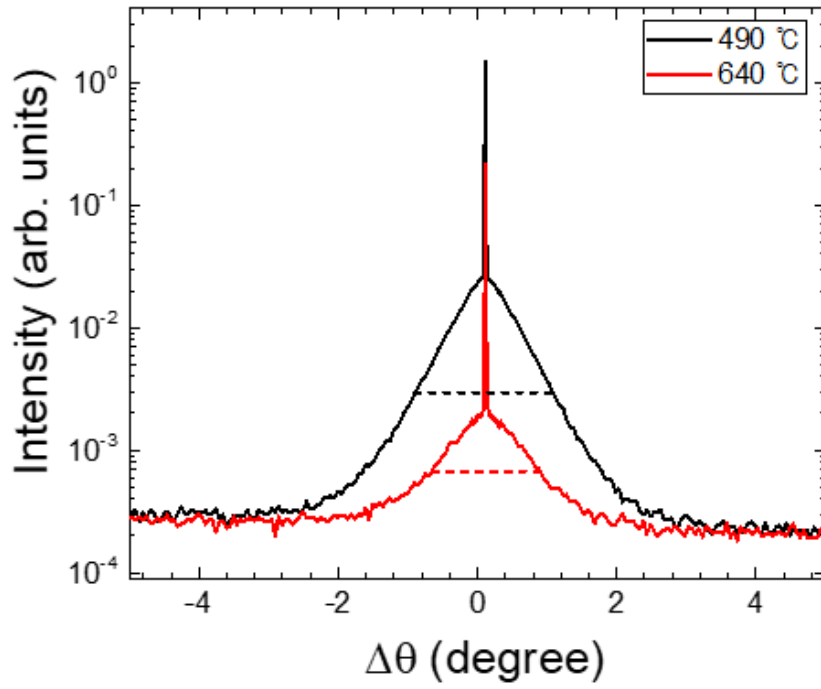


Fig. 17 θ -rocking curve of deposited Ga_2O_3 thin films at 700 °C, 900 °C.

4. Hard X-ray Photoelectron spectroscopy (HAXPES) 분석

HAXPES는 물질 표면에 X선을 입사하여 물질 표면을 여기시켜 방출된 광전자의 에너지를 측정하며 물질 표면으로부터 더 깊숙하게 측정 가능합니다. 물질표면의 화학적 조성 및 결합 에너지에 대해 분석이 가능합니다. Fig. 17은 위에서부터 차례대로 Valence band, O 1s, Ga 2p에 대하여 측정한 HAXPES data이다. Valence band maximum으로부터 약 4 eV Bandgap energy를 추정할 수 있다. O 1s를 측정한 그래프에서는 결합에너지 532.5 eV 근처의 Ga₂O₃ emission peak와 534 eV 근처의 Ga-sub-oxide (Ga₂O) emission peak를 분석하였으며 성장 온도가 증가할수록 Ga-sub-oxide emission peak가 감소한다. 이는 25 °C에서는 Non-stoichiometric Ga₂O_{3-x} 박막으로 성장하였음을 의미한다.

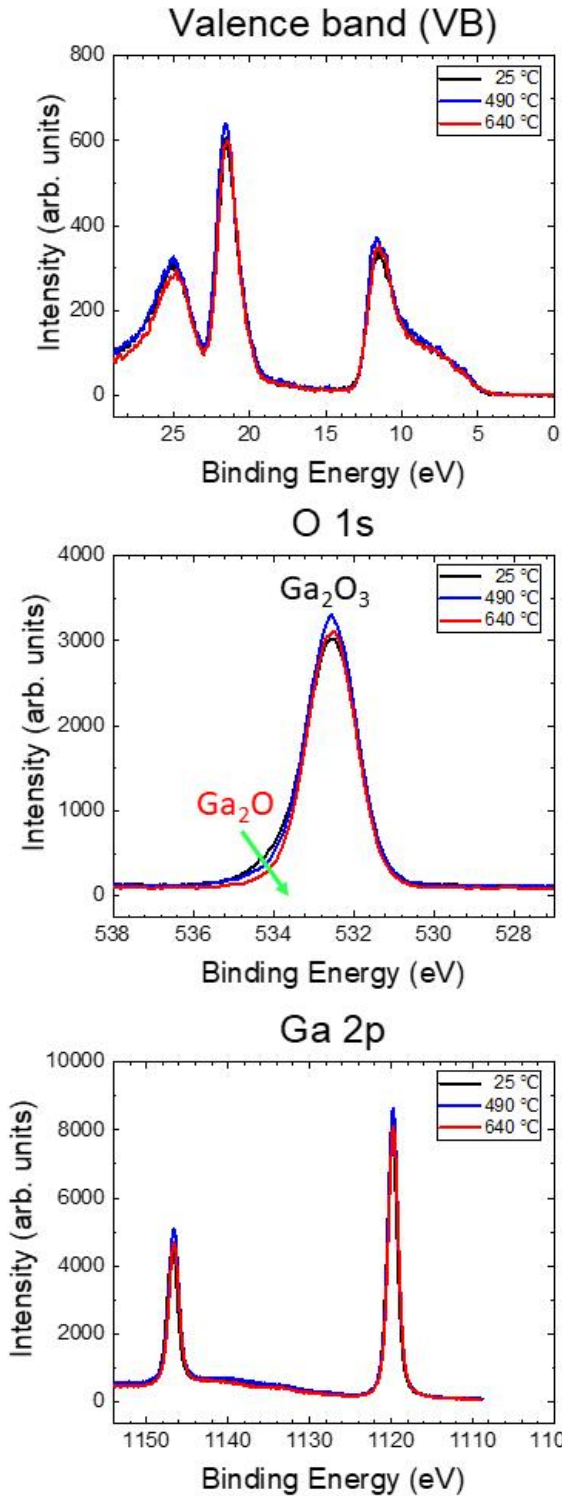


Fig. 18 These are the results of Hard X-ray photoelectron spectroscopy measured for the emission peaks of the valence band, O 1s, Ga 2p, respectively, from the top.

제 2 절 Measure properties for photodetector

1. Measure I-V curve under solar blind UV illumination

온도별로 증착한 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films의 전기적 특성 및 Photodetector 성능 분석을 위해 I-V 특성 curve를 측정하였다. Fig. 18에 실험구조를 간략하게 나타내었다. Ga_2O_3 thin films에 Au/Ti (90 nm/10 nm)를 전극으로 증착하였으며 254 nm파장의 UV를 조사하였고 -10 V에서 10 V까지 Current를 측정하였다. Fig. 19에 각 샘플의 결과를 나타내었다. 붉은 선은 254 nm 파장의 UV에서 검은 선은 어떠한 광원도 조사하지 않은 상태에서 측정한 Current이다. 온도별로 증착한 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films의 Dark와 UV current 및 PDCR은 각각 25 °C에서 1.12×10^2 nA/cm², 1.39×10^6 nA/cm², 1.23×10^4 이며 490 °C에서 2.11×10^4 nA/cm², 3.89×10^6 nA/cm², 184.33 그리고 640 °C에서 6.85×10^2 nA/cm², 2.1×10^5 nA/cm², 306.16이다.

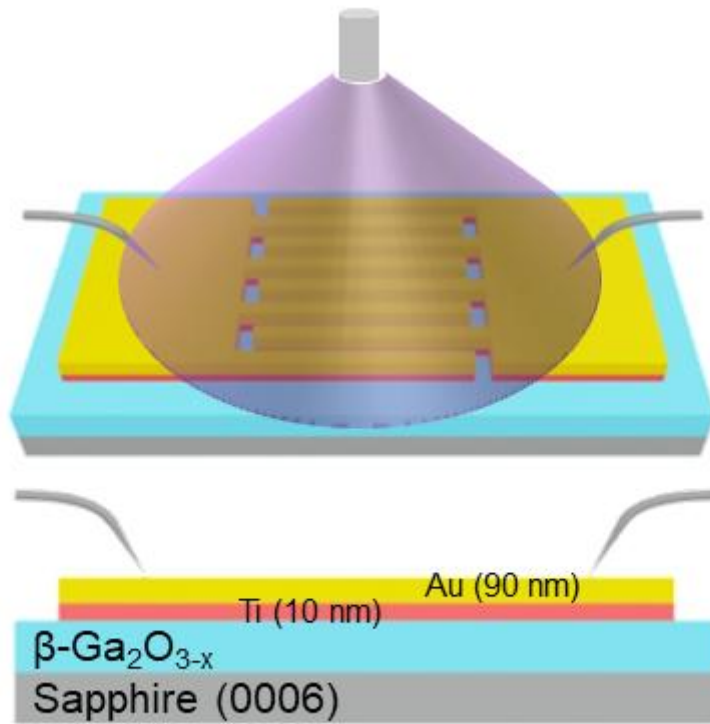
25 °C에서 증착한 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films의 경우에는 Amorphous로 성장하였고 Oxygen vacancy의 수가 굉장히 많다. 즉 Conduction band에 기여할 수 있는 전자의 수가 많음을 의미한다. 하지만 Dark current가 1.12×10^2 nA/cm²으로 매우 낮은 값이다. 이는 Oxygen vacancy에 의해 생겨난 전자가 Amorphous상태의 Deep level defects에 Trapping되어 Deep donor로 작용하여 Dark current에 기여하지를 못했다고 판단된다. 반면에 UV current는 1.39×10^6 nA/cm²으로 PDCR이 1.23×10^4 이다. 이는 UV 광원에 의해 유도된 EHP의 전자와 Trapping되어진 전자들이 UV에 의해 Energy를 받아 Conduction band로 Excitation되어 UV current에 기여한 것으로 판단된다.

490 °C에서 증착한 샘플에는 25 °C에서 증착한 샘플보다 높은 온도에서 증착하였기에 Crystalline thin films으로 성장하였고 Oxygen vacancy의 농도 또한 감소한다. 그러나 Shallow level defects에 Trapping된 전자들은 Shallow donor 상태이므로 Electric field에 의해 Dark current에 기여하는 전자의 수가 많을 것이라고 판단된다. UV current는 UV 광원에 의해 생긴 EHP의 전자와 Excitation되어진 Trap전자가 Conduction band에 기여하므로 가장 큰 Current값

을 가진다.

640 °C에서 증착한 경우에는 다른 샘플에 비해 High quality Crystalline thin films으로 성장하였기에 Oxygen vacancy의 수가 매우 적고 Lattice 전자의 수는 많아 25 °C보다는 높지만 490 °C보다는 낮은 Dark current값을 가진다. UV current는 Oxygen vacancy에 의한 Conduction band에 기여하는 전자의 수가 다른 샘플의 경우에 비해 적어 제일 낮은 UV current값을 가진다.

Fig. 20은 0 V bias 하에서 254 nm UV를 측정된 I-V curve이다. 성장 온도 별로 각각 0.08, 0.6, 0.03 nA가 측정이 되었다. 490 °C에서 증착한 샘플의 UV current가 우수한 값을 나타낸다. 이는 수많은 Shallow oxygen vacancy의 자유 전자가 254 nm UV에 의해 여기되어 어떠한 외부전압 없이 전류를 생성시켰다고 생각된다. Self-powered solar blind UVC photodetector로서 응용될 수 있다.



MSM structure

Fig. 19 Schematic illustration of a method for measuring photodetector performance.

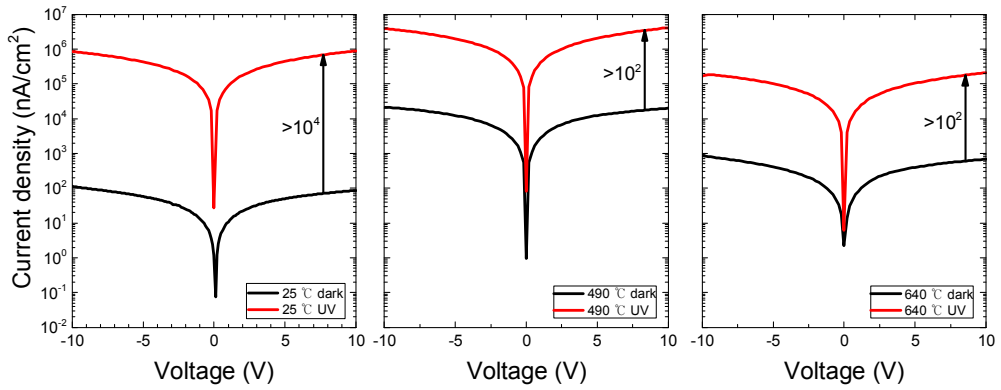


Fig. 20 I-V characteristic curve of β -Ga₂O₃ thin films deposited via RF powder sputtering.

Table. 1 Parameter measurement of deposited β -Ga₂O₃ by temperature for photodetector performance.

	25 °C	490 °C	640 °C
Responsivity (A/W)	38.55	107.48	5.81
Specific detectivity (Jones)	2.87×10^{15}	4.14×10^{13}	1.24×10^{13}
PDCR at 10V	1.23×10^4	1.84×10^2	3.06×10^2

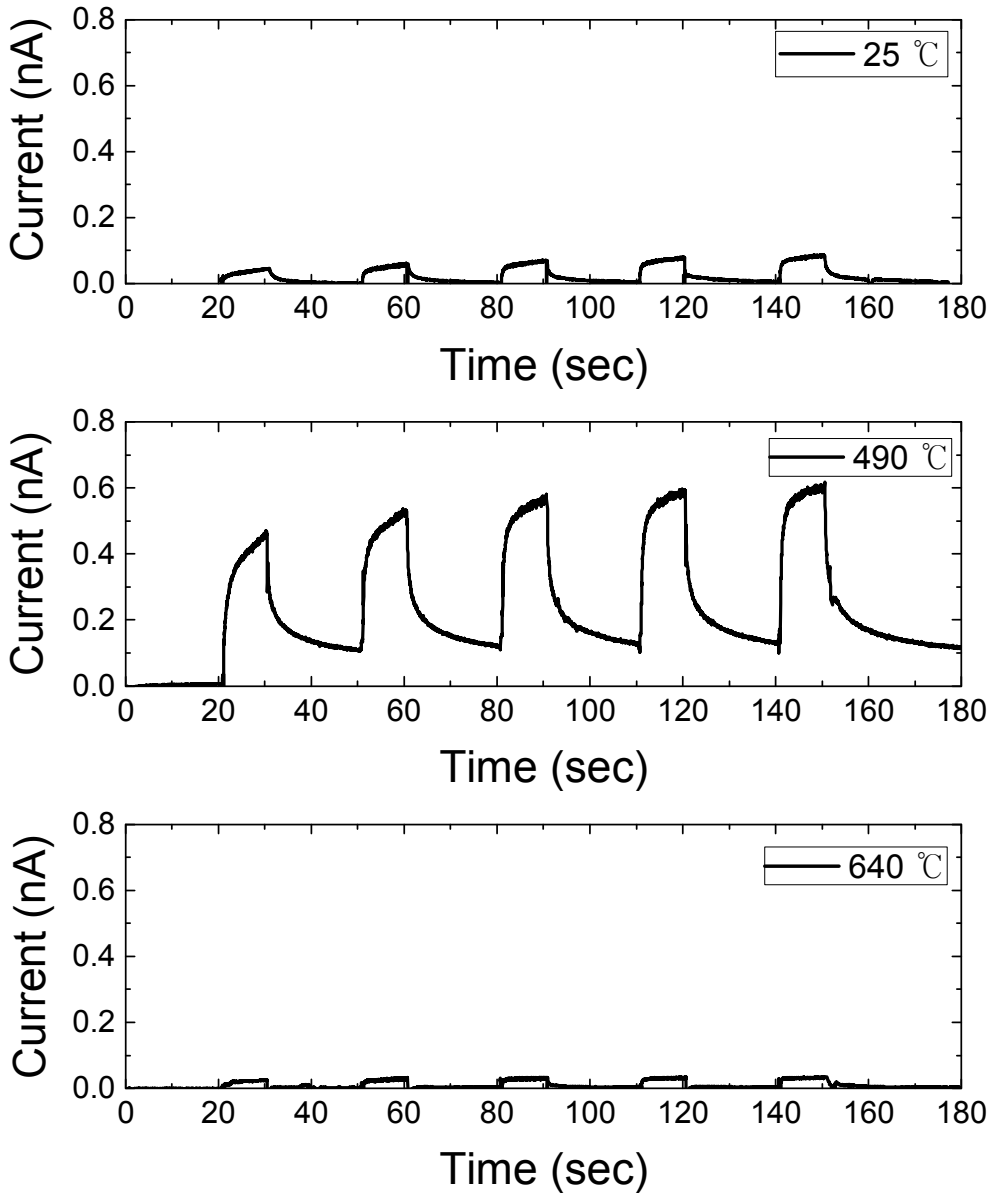


Fig. 21 Sensing properties measurement at 0 V. Self powered without external voltage bias. Photocurrent at 0 V is approximately 0.08 nA, 0.6 nA, 0.03 nA, respectively.

2. Measured response time

Photodetector의 Response time은 입사된 광원의 변화에 따라 얼마나 빨리 반응하는지 나타내는 중요한 매개변수이다. Response time의 측정 방식은 Fig. 21에 나타내었다. 10 V bias 하에서 처음 20초는 휴지시간이며 30초 동안 254 nm UV를 입사시켜주었으며 이후 50초 동안은 광원을 제거하였다. 총 3번을 측정하였으며 측정 결과는 Fig. 22와 Table. 2에 나타내었다. 측정 결과를 식 (3)을 이용하여 Fitting 해주었다. 온도별 증착한 샘플의 Response time은 각각 25 °C에서 τ_{r1} 이 0.746 s, τ_{r2} 가 28.168 s, τ_{d1} 이 1.029 s, τ_{d2} 가 15.197 s, 640 °C에서는 τ_{r1} 이 0.454 s, τ_{r2} 가 9.47 s, τ_{d1} 이 0.705 s, τ_{d2} 가 12.014 s이고 640 °C에서는 τ_{r1} 이 0.234 s, τ_{r2} 가 9.063 s, τ_{d1} 이 0.435 s, τ_{d2} 가 11.449 s이다.

25 °C에서 증착한 샘플의 Response time은 가장 느린 반응속도를 나타낸다. 25 °C에서 증착한 샘플은 Non-stoichiometric amorphous $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$ thin films으로 증착되었다. Oxygen vacancy의 농도가 다른 조건의 샘플보다 많이 존재한다. 그러므로 Oxygen vacancy에 의해 생긴 Extra electron의 수도 많지만 Deep level defects에 의해 Trapping되어 Deep donor로 작용하게 된다. 이때 UV 광원을 조사하게 되면 광원에 의해 EHP가 생성되고 이는 τ_{r1} 으로 나타나게 된다. τ_{r1} 은 Thin films의 결정도에 따라 정해지는데 25 °C에서는 Amorphous이기에 세 조건이 샘플 중에서 가장 느린 반응을 나타낸다. τ_{r2} 는 UV 광원에 의해 Deep level defects에 Trap되어있던 전자들이 Excitation되는데 Deep level이므로 Response time이 세 조건의 샘플 중에서 가장 느린 반응을 나타낸다. UV 광원을 제거해주었을 때도 마찬가지로 광원에 의한 EHP의 재결합 τ_{d1} 의 반응 속도도 가장 느린 반응이며 Excitation electron이 defects로 돌아가는 τ_{d2} 의 반응 속도 또한 가장 느린 반응을 나타낸다.

490 °C에서 증착한 샘플의 Response time은 25 °C에 증착한 샘플에 비해 빠른 반응 속도를 나타낸다. 고온의 조건에서 증착되어 Crystalline하게 증착되었으며 Oxygen vacancy의 농도는 감소한다. 결정 내 Defects가 Shallow level defect로 작용하여 Oxygen vacancy의 Extra electron은 Shallow donor로 작용한다. 그러므로 Deep level defects에 비해 빠른 반응 속도를 나타낸다.

640 °C에서 증착한 샘플은 세 조건의 샘플 중에서 가장 빠른 반응 속도를 나타는데 가장 고온의 조건에서 증착하였기에 High quality crystalline thin films으로 증착되었다. 앞서 언급하였듯이 High quality crystalline이므로 τ_{r1} 과 τ_{d1} 의 반응 속도는 세 조건의 샘플 중에서 가장 빠른 반응을 보인다. Oxygen vacancy의 농도는 현저히 적으므로 Defects에 Trapping 되어있는 전자의 수 또한 감소한다. 따라서 τ_{r2} 와 τ_{d2} 의 반응 속도도 가장 빠른 반응을 보인다.

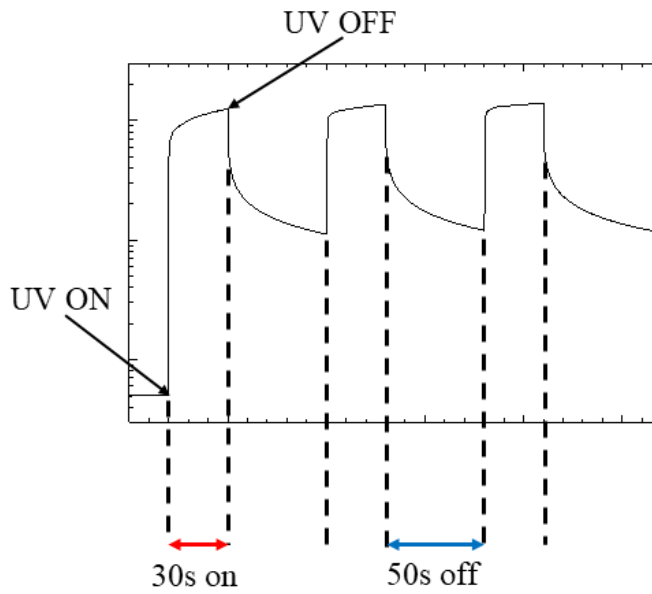


Fig. 22 Schematic illustration of a method for measuring time dependent photoresponse.

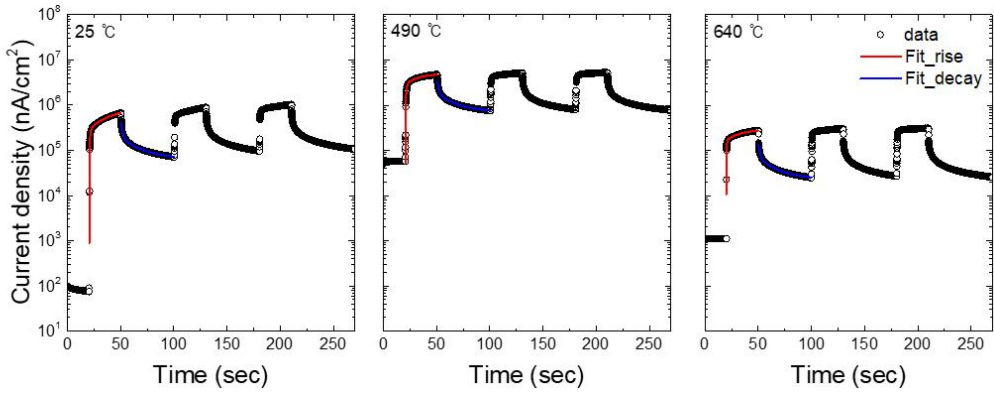


Fig. 23 Time-dependent photoresponse of β -Ga₂O₃ photodetector under 254 nm UV illumination and applied of bias 10 V.

Table. 2 Photoresponse time measurement of β -Ga₂O₃ thin films by temperature.

	τ_{r1}	τ_{r2}	τ_{d1}	τ_{d2}
RT	0.746	28.168	1.029	15.197
490 °C	0.454	9.47	0.705	12.014
640 °C	0.234	9.063	0.435	11.449

Table. 3 Comparison of key parameters of Ga₂O₃ based on photodetectors

Phase	Structure	Dark Current [nA]	PDCR @10 V	Responsivity [AW ⁻¹]	Response time [s]	Ref
β-Ga ₂ O ₃	Thin film	1.4×10^{-3}	3.566×10^3	96.13	$\tau_r=0.032$	[17]
β-Ga ₂ O ₃	Thin film	1.9	504	0.06	$\tau_r=0.47/2.45$ $\tau_d=0.28/2.69$	[18]
Amorphous GaO _x	Thin film	$< 10^{-3}$	$> 10^4$	0.19		[19]
Amorphous GaO _x	Ultra thin film (3~50 nm)	0.2	10^4	45.11	$\tau_r=2.97 \times 10^{-6}$	[20]
β-Ga ₂ O ₃	Thin film	1.2	3.083×10^3	0.037		[21]
β-Ga ₂ O ₃	Thin film	0.01		0.21	$\tau_r=0.062/0.379$ $\tau_d=0.058/0.663$	[22]
Amorphous Ga ₂ O _{3-x}	Thin film (50~70 nm)	5.08	1.23×10^4	38.55	$\tau_r=0.414/28.168$ $\tau_d=0.966/13.1$	This work

2. Charge carrier transport mechanism

Fig. 23에 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films MSM contact에서의 Electron carrier transport 과정을 그림으로 나타내었다. 세 가지 조건의 샘플에 파장이 λ 인 UV 광원을 조사하게 되면 UV 광원에 의한 EHP generation, excitation of trapped electrons와 UV 광원의 제거에 의한 EHP recombination, Releasing of excited electron을 포함한 복잡한 과정을 통해 photocurrent에 기여한다. 이러한 Oxygen vacancy와 관련된 Donor level에 묶여있는 전자의 Carrier 밀도와 이동성은 전자 수송 특성, 특히 UV 광원에 의한 들뜸을 결정합니다.

Fig. 24 a)는 온도별로 증착한 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films MSM structure에서 10 V bias 하에서 Oxygen vacancy electron의 이동을 그림으로 나타내었다. 25 °C에서 증착한 샘플의 경우에는 Fermi energy level 위 Deep level에 Trapping 되어 Dark current에 기여하지 못하는 반면 490 °C와 640 °C에서 증착한 샘플의 경우에는 Conduction band 아래 Shallow level에 Trap되어 Dark current에 기여하게 된다. 그러므로 25 °C에서 증착한 샘플이 다른 조건에서 증착한 샘플보다 가장 낮은 Dark current 값을 가지게 된다. 490 °C에서 증착한 경우에는 Oxygen vacancy의 농도가 많아 높은 Dark current 값을 가지며 640 °C에서 증착한 경우에는 농도가 적어 낮은 Dark current 값을 가지게 된다.

b)는 10 V bias 하에서 254nm UV condition에서의 Oxygen vacancy electron의 이동을 그림으로 나타내었다. 조사된 UV 광원에 의해 생성된 EHP(Fig. 23)와 Defect에 Trap되어진 Electron의 Excitation으로 인해 Current에 기여하게 된다. UV 광원에 의해 생성된 EHP의 Response time은 640 °C에서 증착한 샘플이 가장 빠르게 나타난다. 가장 고온에서 증착하였기에 결정의 품질이 제일 우수하기 때문이다. 25 °C에서 증착한 샘플의 경우 Deep level defect에서 Electron이 Excitation이 일어나므로 490 °C와 640 °C에 비해 느린 반응 속도를 나타내게 된다. 또한 Oxygen vacancy의 농도가 세 조건의 샘플 중에서 제일 높아 느린 반응 속도를 보이지만 UV 광원에 의한 Charge carrier의 농도 또한 증가하게 되어 가장 높은 PDCR값을 나타낸다.

c)는 UV 광원을 제거하였을 때 Oxygen vacancy electrons의 이동을 나타내

었다. 세 조건의 샘플 모두 EHP recombination과 Excitation electron이 Relaxation과정을 통해 Charge carrier가 감소하게 된다. 25 °C에서 증착한 샘플의 경우 Deep level defect로 Relaxation되므로 느린 반응속도를 나타내는 반면 490 °C 샘플은 Shallow level defect로 Relaxation되므로 빠른 반응 속도를 나타낸다. 690 °C에서 증착한 샘플은 적은 Oxygen vacancy의 농도이므로 가장 빠른 반응속도를 나타낸다.

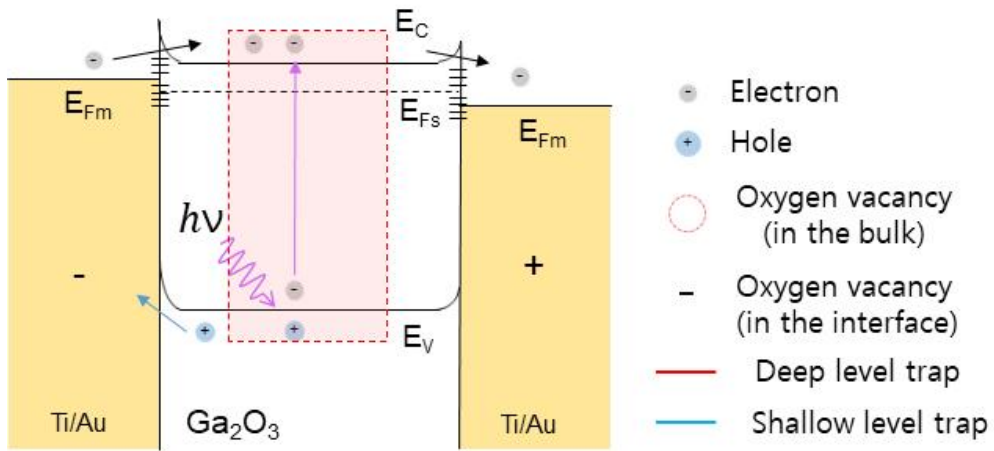


Fig. 24 Illustration of charge carrier transport mechanism by photo-excited under UV in MSM structure for β - Ga_2O_3 based photodetector

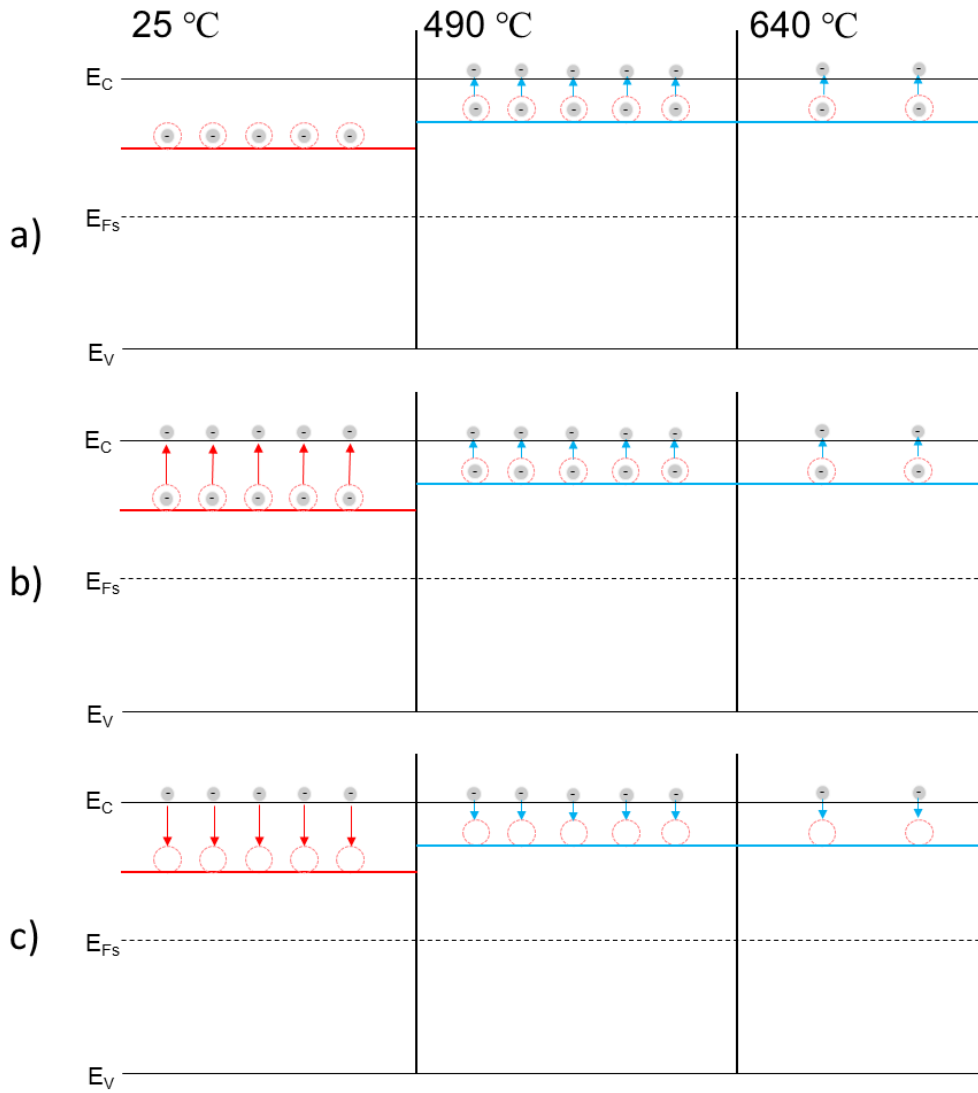


Fig. 25 Transport mechanism of electron carriers by oxygen vacancy in thin films deposited at 25 °C, 490 °C, 640 °C in the red region of Fig. 23.

제 3 절 Measure properties of Au/Ga₂O₃ thin films

1. XRD 및 FE-SEM 분석

Fig. 25의 (a)와 (b)는 Au 4 nm와 10 nm를 코팅한 β-Ga₂O₃ thin films의 XRD profile이며 (c)와 (d)는 각각 (a)와 (b)의 Q=2.5~3.2 Å⁻¹구간에서의 XRD profile이다. As-grown에서는 4 nm와 10 nm 모두 β(2̄01), β(4̄02), β(6̄03), β(8̄04) peak가 측정되었으며 각각 Bragg 회절은 4 nm에서 Q=1.332, 2.651, 3.996, 5.313 Å⁻¹이고 10 nm에서 Q=1.332, 2.657, 4.000, 5.323 Å⁻¹이다(JCPDS CARD No. 41-1103). As-grown에서는 β-Ga₂O₃ thin films으로 성장했음을 확인할 수 있다. 700 °C와 900 °C에서 열처리한 4 nm와 10 nm 샘플에서는 α-phase Ga₂O₃ (α-Ga₂O₃)의 (0006) Peak(Q=2.807 Å⁻¹)가 측정되었으며(JCPDS CARD No. 06-0503), 4 nm 보다 10 nm의 샘플에서의 성장이 더 우세하다. 1000 °C에서 열처리한 4 nm와 10nm 샘플에서는 α-phase와 β-phase peak가 측정되지 않았고 Au(111), Au(200), Au(220), Au(311), Au(222)가 측정되었으며 각각 Q=2.671, 3.087, 4.368, 5.117, 5.342 Å⁻¹이다(JCPDS CARD No. 04-0784). (b)와 (d)에서 증착온도가 증가할수록 β(4̄02)의 Peak shift를 확인할 수 있다. 이는 β-Ga₂O₃의 증발과 함께 Au의 Re-shaping이 일어났으므로 판단된다.

Fig. 26의 (a), (b), (c)는 각각 700 °C, 900 °C, 1000 °C에서 RTA를 진행한 Au 4 nm 샘플의 FE-SEM morphology image이며 (e), (f), (g)는 Au 10 nm 샘플의 image이다. (a)와 (b)에서는 Au의 일반적인 Dewetting을 확인할 수 있고 Au 입자 크기는 각각 평균 19.483 nm, 22.745 nm이다. (e)에서는 Au의 일반적인 Dewetting이 관찰되었고 Au의 입자 크기는 평균 47.287 nm이다. (f)에서는 Au와 Ga의 Reaction을 확인할 수 있다. 원자 번호(Z)가 증가할수록 방출되는 2차전자의 양이 증가하기 때문에 Au (Z=79)가 Ga (Z=31)보다 더 밝게 나타난다. 1000 °C에서 열처리한 4 nm와 10 nm 샘플 모두 밝은 부분이 측정되었다(빨간색 표시 영역).

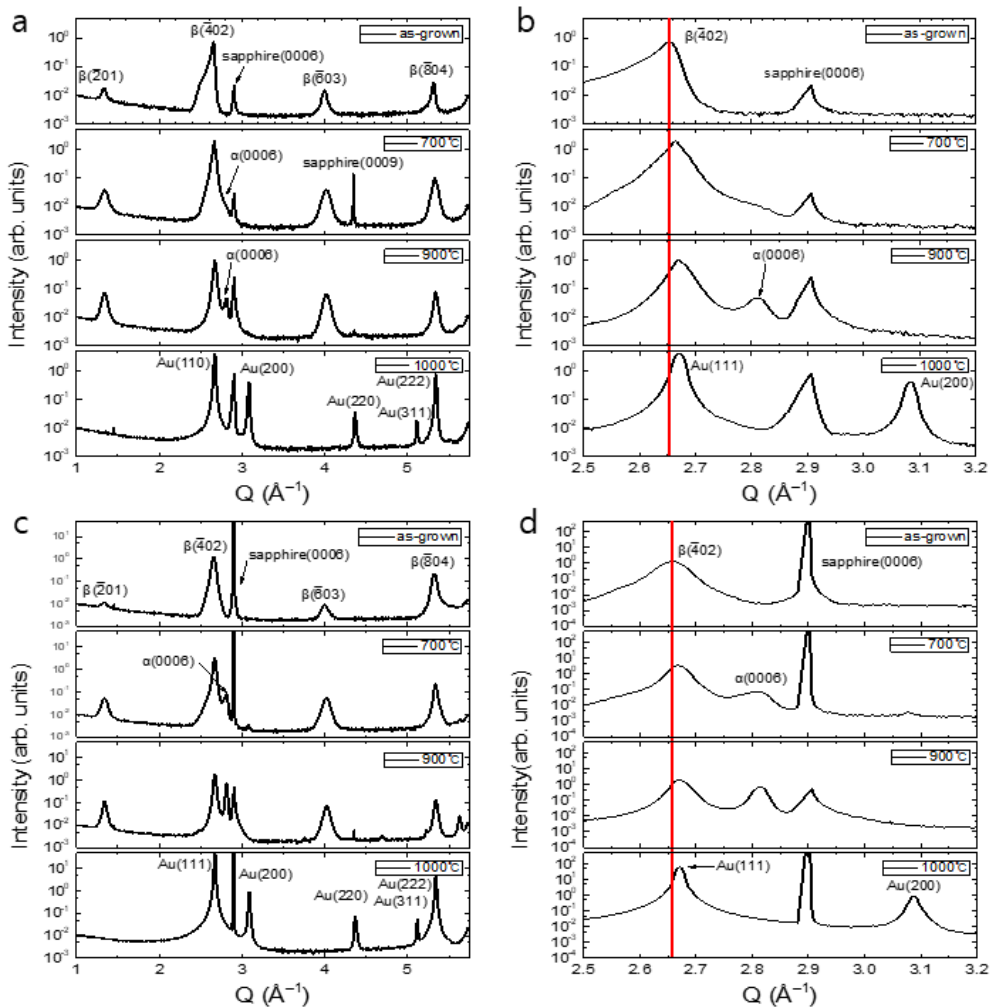


Fig. 26 (a) and (c) are XRD profiles of samples obtained by performing RTA at as-grown, 700 °C, 900 °C, 1000 °C, for Au 4 nm and 10 nm, respectively. (b) and (d) are XRD profiles in $Q=2.5\sim 3.2 \text{ \AA}^{-1}$ region of (a) and (c), respectively, and the red line shows the peak shift of $\beta(\bar{4}02)$ to Au(111).

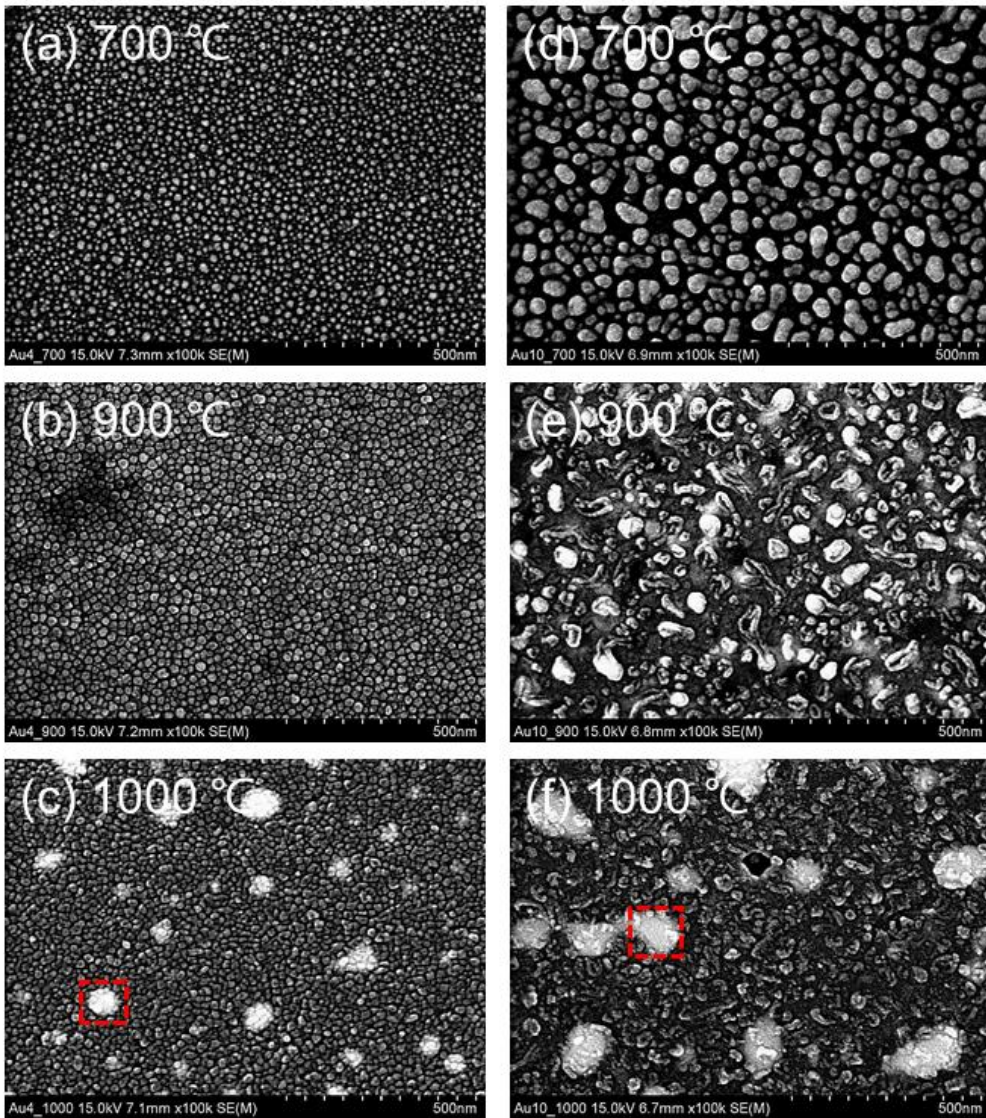


Fig. 27 (a), (b) and (c) are FE-SEM images of samples obtained by performing RTA at as-grown, 700 °C, 900 °C, 1000 °C, for Au 4 nm. (d), (e) and (f) are FE-SEM images of samples obtained by performing RTA at as-grown, 700 °C, 900 °C, 1000 °C, for Au 10 nm. The areas marked with red dashed rectangle in (c) and (f) mean that Au has a higher atomic number than Ga, so it is measured brightly.

2. Embedded Au into β -Ga₂O₃ thin films

Fig. 27은 1000 °C에서 RTA를 진행한 Au 10 nm 샘플의 밝은 부분과 어두운 부분에서의 Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) spectrum이다. Ga L-emission과 Au M-emission Peak는 각각 1.096, 2.123 keV이다. (a)의 EDX spectrum은 FE-SEM image에서 밝은 영역을 (b)는 어두운 영역을 분석한 결과이다. 밝은 영역에서는 Au peak의 Intensity가 강하게 측정된 반면 Ga peak의 Intensity는 매우 약하게 측정되었다. 이는 밝은 영역에서는 Au의 Dewetting을 확인할 수 있다. 어두운 영역에서는 Au와 Ga peak 둘 다 Intensity가 매우 약하게 측정되었다. 또한 Charging effect를 해소하기 위해 코팅한 Pt(2.048 keV)가 측정된 것이다. 표면에 존재하던 Au는 Dewetting되어 재결정화가 되었고 Ga₂O₃ thin films은 증발되었다고 판단된다.

FE-SEM에서 가속 전압이 증가할수록 입사 전자빔의 투과되는 깊이도 비례하여 증가한다. Fig. 28 (a)는 가속 전압이 15 kV로 측정하였으며 (b)는 1 kV로 측정된 SEM image이다. (a)에서는 밝은 영역인 Au가 관찰되지만 (b)에서는 어떠한 영역도 관찰되지 않았다. 즉 1 kV보다 투과 깊이가 깊은 15 kV에서 Au 입자가 표면으로부터 깊숙하게 파고들어가 있음을 확인할 수 있다.

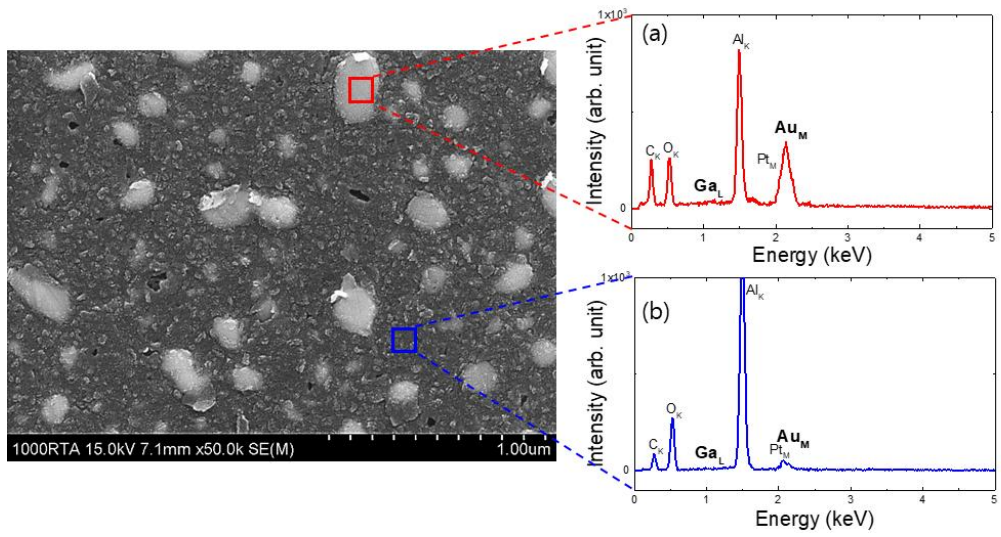


Fig. 28 Energy dispersive x-ray spectroscopy profiles for Au/Ga₂O₃ thin films annealing 1000 °C. EDX profile showing the bright areas and the dark areas on the thin films surface.

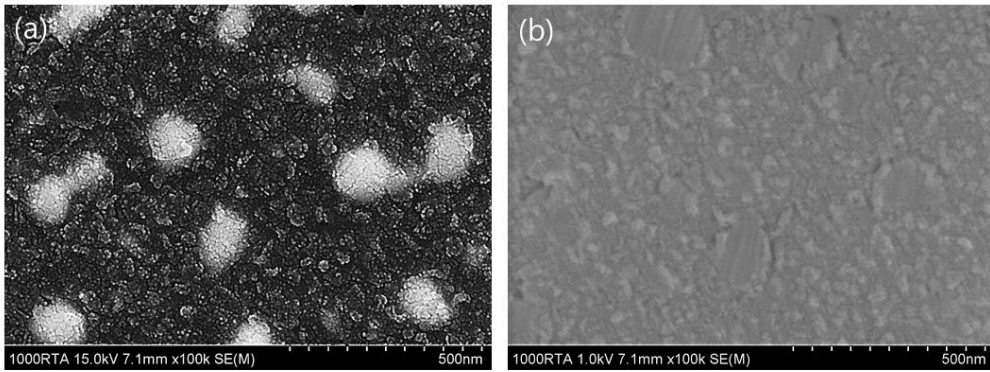


Fig. 29 FE-SEM image by acceleration voltage. (a) FE-SEM image measured at 15 kV and (b) measured at 1 kV. Bright areas observed in (a) but not in (b).

3. Coexistence of β - and α - phase Ga_2O_3

Fig. 29은 $\beta(\bar{2}11)$ 과 $\alpha(11\bar{2}6)$ 의 Off-specular XRD profile이며 (a)와 (b)는 Out-of-plane (Q_z)방향으로 (c)와 (d)는 In-plane (Q_x)방향으로 측정하였다[16]. 측정된 Peak를 Gaussian function으로 Fitting하였고 (a)의 $\beta(\bar{2}11)$ bragg peak는 $Q_z=1.3006 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 측정되었으며 (c)는 $\beta(020)$ half peak인 $\beta(010)$ 의 $Q_x=2.1137 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 측정되었다. (b)의 $\alpha(11\bar{2}6)$ bragg peak는 $Q_z=2.8075 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 Broad하게 측정되었으며 (d)에서는 어떠한 Peak도 측정되지 않았다. $\beta(\bar{2}11)$ 결정면은 In-plane, Out-of-plane으로 성장하였고 $\alpha(11\bar{2}6)$ 결정면은 Out-of-plane으로만 성장하였다.

Fig. 30은 In-plane에 대한 Azimuthal angle scan(ϕ -scan)을 나타낸다. $\beta(\bar{2}11)$ 와 $\alpha(11\bar{2}6)$ 은 Surface-normal direction sapphire [0006]에 대해 60° 씩 어긋난 6-fold in-plane rotational symmetry를 가진다. 또한 α -와 β - Ga_2O_3 는 Sapphire 기판에 Epitaxi하게 잘 정렬되어있다[13].

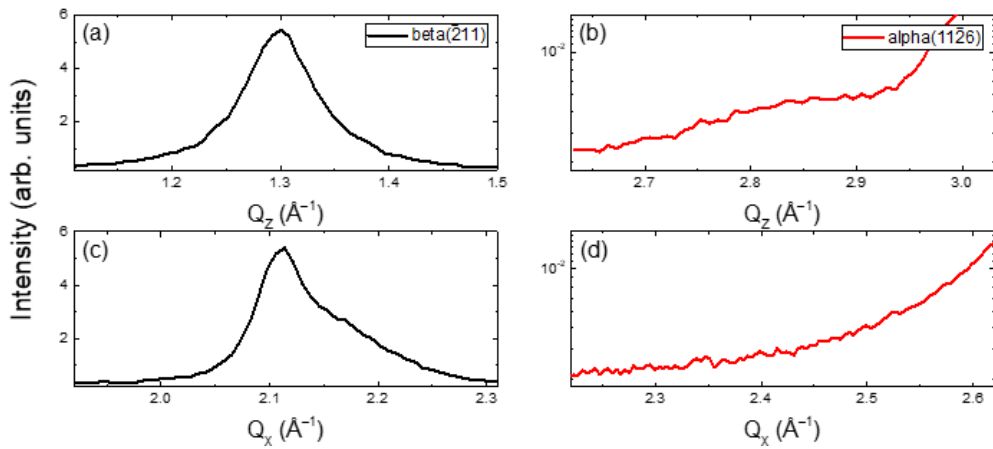


Fig. 30 Off-specular out-of-plane and in-plane XRD profiles of $\beta(\bar{2}11)$ and $\alpha(11\bar{2}6)$ bragg peaks.

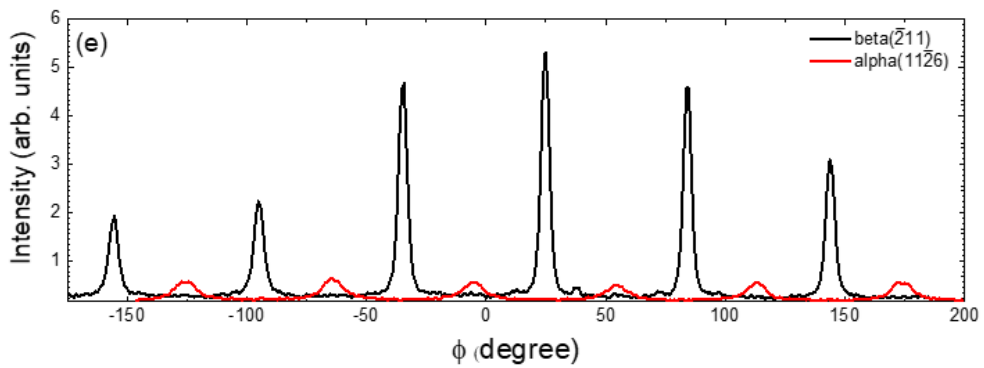


Fig. 31 Azimuthal scan for $\beta(\bar{2}11)$ and $\alpha(11\bar{2}6)$ bragg peaks. Multi domains were measured 6-fold symmetry separated by 60° . $\beta(\bar{2}11)$ and $\alpha(11\bar{2}6)$ were offset by 30° .

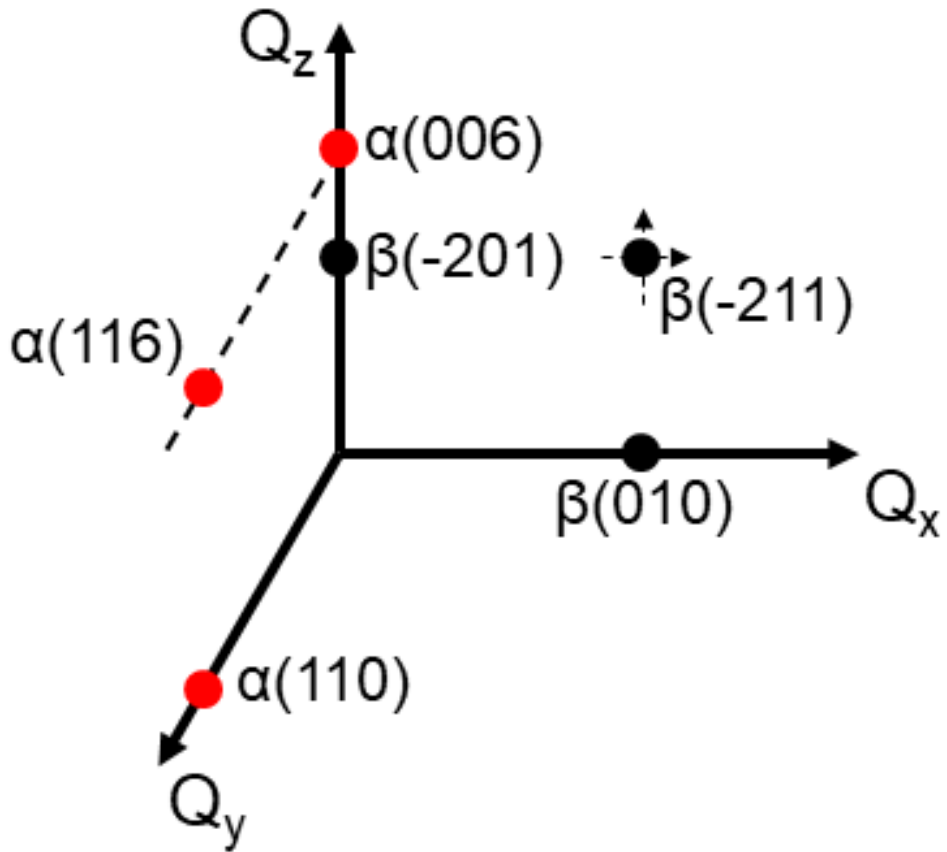


Fig. 32 Schematic diagram of off-specular XRD method for $\beta(\bar{2}11)$ and $\alpha(11\bar{2}6)$ bragg peaks. $\beta(\bar{2}11)$ bragg peak measured at $Q_x, Q_y, Q_z(2.07, 0, 1.34)$ and $\alpha(11\bar{2}6)$ bragg peak measured at $Q_x, Q_y, Q_z(0, 0.252, 2.82)$.

4. Off-specular XRD reflection in plane Au(200)

Fig. 32는 Au(200)면에 대한 Azimuthal scan profile입니다. Sapphire는 $[11\bar{2}0]$ 과 $[10\bar{1}0]$ 이 30° 분리된 6-fold symmetry를 나타냅니다. 2° 에서 Au(200)면하고 Sapphire $[11\bar{2}6]$ 이 동일하게 측정됩니다. 이는 $-182^\circ, -122^\circ, -62^\circ, 2^\circ, 62^\circ, 122^\circ$ 에서 측정된 Au(200)은 Sapphire $[11\bar{2}0]$ 방향하고 정렬되어있으며 $-152^\circ, -92^\circ, -32^\circ, 32^\circ, 92^\circ, 152^\circ$ 에서 측정된 Au(200)은 Sapphire $[10\bar{1}0]$ 방향하고 일치합니다. Fig. 33은 Au(200)면에 대한 Azimuthal scan의 Reciprocal schematic diagram으로 30° 씩 분리된 12-fold symmetry를 나타냅니다. Au입자가 Sapphire 기판에 Epitaxial 성장했음을 보여줍니다. Fig. 34는 Rotational symmetry schematic diagram입니다. (a)는 Sapphire $[11\bar{2}0]$ 방향에 정렬되어 있는 Au(200)면이고 (b)는 Sapphire $[10\bar{1}0]$ 에 정렬되어있는 Au(200)면입니다. Sapphire $(10\bar{1}0)$ 경계에서 Au(200)은 Mirror symmetry를 보여주는 8.5° 떨어진 Twin domains을 의미합니다.

Fig. 35와 36은 Au(200)의 Off-specular XRD profile입니다. Sapphire $[11\bar{2}0]$ 과 $[10\bar{1}0]$ 방향에 정렬되어 있는 Au(200)면에 대한 Out-of-plane과 In-plane방향으로 측정하였다. 검은 실선은 2.28° 에서 측정하였으며 Sapphire $[11\bar{2}0]$ 방향으로, 붉은 실선은 23.712° 에서 측정하였으며 Sapphire $[10\bar{1}0]$ 방향으로 정렬되어있다. Out-of-plane방향에서 Au($1\bar{1}1$)과 Au(200)의 Bragg peaks는 각각 2.28° 에서 $Q_z=0.88564 \text{ \AA}^{-1}, 1.77874 \text{ \AA}^{-1}, 23.712^\circ$ 에서는 $0.84949 \text{ \AA}^{-1}, 1.75701 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 측정되었고 In-plane방향에서 Au(200)의 Bragg peak는 각각 2.28° 에서 $2.51843 \text{ \AA}^{-1}, 2.53325 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 측정되었다. Bragg's law 식(10)을 이용하여 격자상수를 구하면 각각 In-plane방향은 $12.2881 \text{ nm}, 7.0648 \text{ nm}, 4.9898 \text{ nm}$, Out-of-plane방향은 $12.8109 \text{ nm}, 7.1521 \text{ nm}, 4.9606 \text{ nm}$ 의 격자상수를 가진다. 격자상수는 Q_z 방향으로는 증가하였고 Q_x 방향으로는 감소하였다.

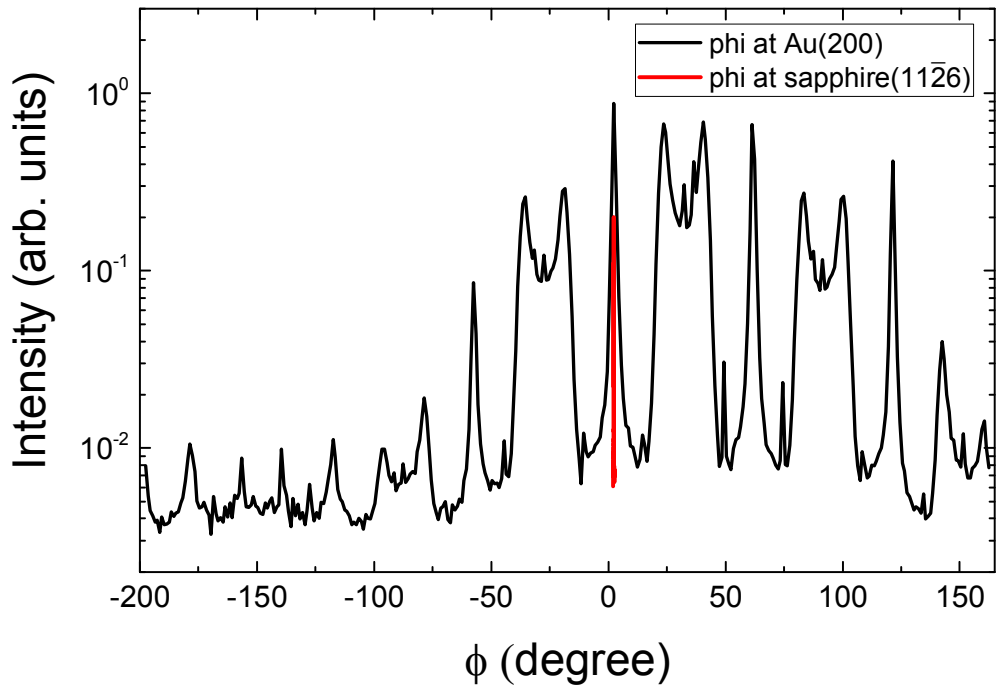


Fig. 33 Azimuthal scans for Au(200) and sapphire(1126) peaks. Au(200) domains were observed 12-fold symmetry. At the -182° , -122° , -62° , 2° , 62° , 122° position, the observed domains were aligned with the sapphire $[11\bar{2}0]$ direction. At the -152° , -92° , -32° , 32° , 92° , 152° position, the observed domains were aligned with the sapphire $[10\bar{1}0]$ direction and grew twin domain.

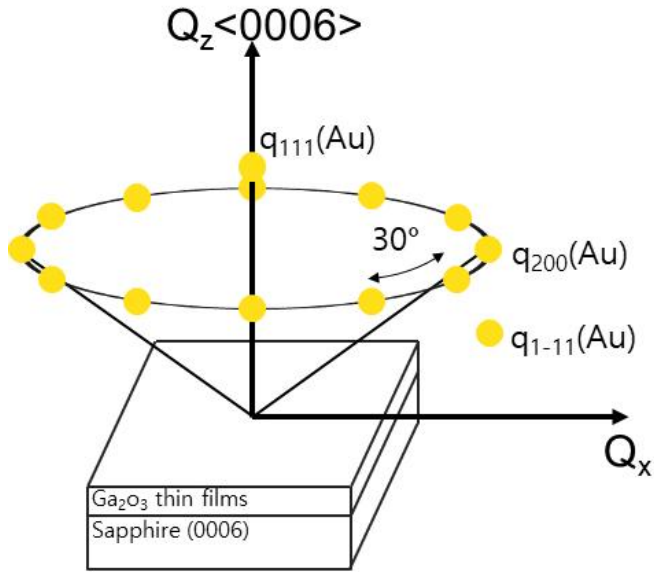


Fig. 34 Schematic diagram of azimuthal scan for Au(200) in-plane rotational symmetry.

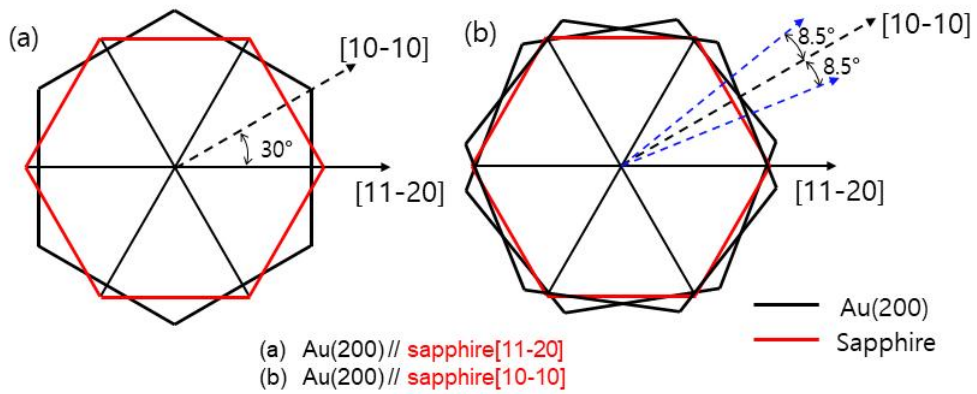


Fig. 35 Schematic diagram of Au(200) rotational symmetry aligned on sapphire. (a) Au(200)//sapphire[11 $\bar{2}$ 0], (b) Au(200)//sapphire[10 $\bar{1}$ 0].

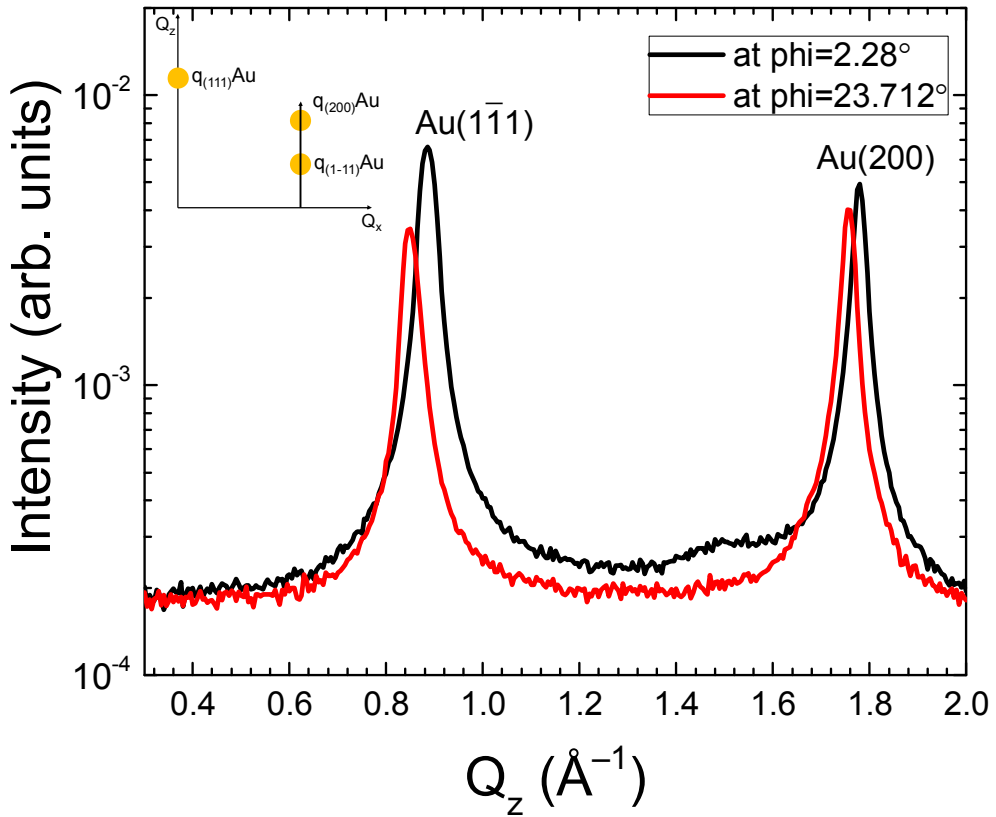


Fig. 36 Off-specular in-plane XRD profile of Au(111) and Au(200) plane at $Q_x = 2.52 \text{ \AA}^{-1}$. The diffraction measured at 2.28° is Au domain aligned to sapphire[112 6] and measured at 23.712° is Au domain aligned to sapphire[1010]. Schematic showing the scan out-of-plane direction at the Au(111), Au(200) Bragg peaks.

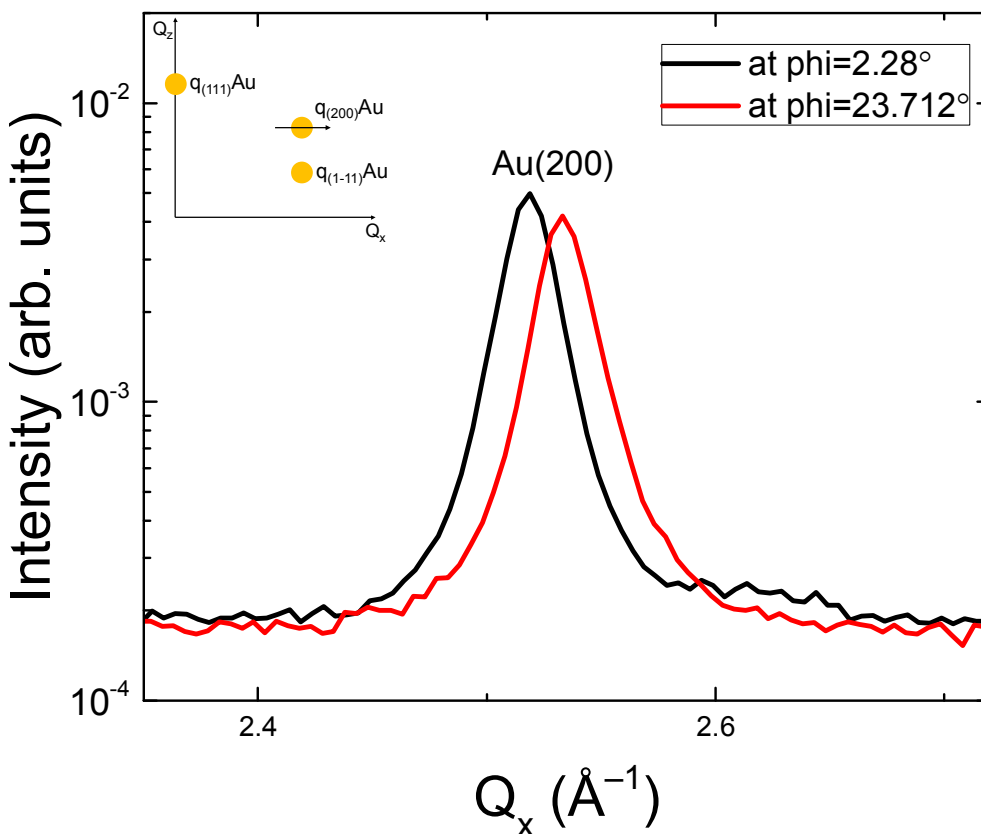


Fig. 37 Off-specular out-of-plane XRD profile of Au(200) plane at $Q_z=1.8 \text{ \AA}^{-1}$. The diffraction measured at 2.28° is Au domain aligned to sapphire[11 $\bar{2}$ 6] and measured at 23.712° is Au domain aligned to sapphire[10 $\bar{1}$ 0]. Schematic showing the scan in-plane direction at the Au(200) Bragg peak.

Table. 4 Comparison of lattice constant of Au depending on direction.

Lattice constant(nm)	$q_z(1-11)\text{Au}$	$q_z(200)\text{Au}$	$q_x(200)\text{Au}$
Au(200)//sapphire[11-20] (2.28°)	12.2881	7.0648	4.9898
Au(200)//sapphire[10-10] (23.712°)	12.8109	7.1521	4.9606

제 5 장 결론

비정질 비화학량론적 $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$ thin films 기반의 Solar blind UVC 광 검출기의 성능에 대해 조사하였다. 상온 25 °C에서 Powder RF-magnetron sputtering 방법으로 비정질 비화학량론적 $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$ thin films을 c-plane sapphire (0006)기판에 증착하였다. 산소 결핍으로 인한 비정질 비화학량론적 $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$ thin films에서의 Photon-excited에 의한 전자 수송 성능이 결정질의 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films보다 우수하다. 이는 결정 결함에 묶여있는 Oxygen vacancy의 자유전자의 깊이가 관여한 것으로 보인다. 상온에서 증착한 박막의 경우 깊은 수준의 결함에 묶여있어 매우 낮은 Dark current를 가지게 되고, Solar blind UVC 조사시에는 높은 UV current를 가지게 되면서 광 검출기에 대해 우수한 성능을 가지게 된다. 또한 490 °C에서 증착한 결정질 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films의 경우 0 V에서 Self-powered 특성을 나타내었다.

Thermal annealing 온도에 따른 Au/ Ga_2O_3 thin films에서의 Au Dewetting에 대해 조사하였다. as-grown 박막에서는 β -phase Ga_2O_3 가 관찰되었다. 700 °C와 900 °C에서 열처리한 박막에서는 α -와 β -phase가 공존하고 있으며 α -와 β -phase 모두 60° rotated 6-fold symmetry를 가진다. 1000 °C의 열처리 온도에서는 α -와 β -phase 모두 관찰되지 않았으며 Au peak만 관찰되었다. 또한 기판 표면으로 깊이 파고들었다. Au의 Dewetting 과정 중 β -phase Ga_2O_3 하고 반응하여 β -phase가 α -phase로 phase transition되었다고 생각된다. Au(200) plane은 sapphire $[11\bar{2}0]$, $[10\bar{1}0]$ 방향으로 epitaxial하게 정렬되어 있으며 30° rotated 12-fold symmetry를 가진다. 또한 $[10\bar{1}0]$ 방향의 Au(200)은 17° twin domain으로 성장하였으며 $[11\bar{2}0]$ 방향의 Au(200)격자상수보다 a축으로 감소하였고 c축으로 증가하였다.

참 고 문 헌

- [1] D.Kaur, M.Kumar Adv. Optical Mater. 2021, 9, 2002160.
- [2] J.Xu, W.Zheng, F.Huang. J. Mater. Chem. C, 2019, 7, 8753–8770.
- [3] J.Zhang, J.Shi, D.C.Qi, L.Chen APL Mater. 8, 020906-1.
- [4] M.D.McCluskey J. Appl. Phys. 127, 101101.
- [5] M.D.McCluskey J. Appl. Phys. 106, 071101 (2009).
- [6] C.Linderälv, A.Lindman, P.Erhart J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 1, 222–228
- [7] Y.Yuan, W.Hao, W.Mu, Z.Wang, X.Chen, Q.Liu, G.Xu, C.Wang, H.Zhou, Y.Zou, X.Zhao, Z.Jia, J.Ye, J.Zhang, S.Long, X.Tao, R.Zhang, Y.Hao Fundamental Research. 2021, 1, 6, 697–698.
- [8] C.Jin, H.Kim, S.An, C.Lee Chem. Eng. J. 2012, 457–462.
- [9] Hao, E. & Schatz, G. C. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. J. Chem. Phys. 120 (2004).
- [10] S.Swann Phys. Technol. 1988, 19, 2, 67.
- [11] Andrew Y.C.Nee Handbook of Manufacturing Engineering and Tecnology 2014, 2929–2957.
- [12] M.Yasaka The Rigaku Journal, 2010, 26, 2.
- [13] H.C.Kang Materials Letters 2014, 119, 123–126.
- [14] H.Lim, D.Kim, S.Y.Cha, B.S.Mun, D.Y.Noh, H.C.Kang Appl. Surf. Sci 2022, 585, 152771.
- [15] A.Ali, Y.W.Chiang, R.M.Santos Minerals, 2022, 12, 205.
- [16] S.Kobayashi The Rigaku Journal, 2010, 26, 1.
- [17] K. Arora, N. Goel, M. Kumar, M. Kumar, ACS Photonics 2018, 5, 2391.
- [18] L. Huang, Q. Feng, G. Han, F. Li, X. Li, L. Fang, X. Xing, J. Zhang, Y. Hao, IEEE Photonics J. 2017, 9, 1.
- [19] S. Cui, Z. Mei, Y. Zhang, H. Liang, X. Du, Adv. Opt. Mater. 2017, 5, 1700454.
- [20] S. H. Lee, S. B. Kim, Y.-J. Moon, S. M. Kim, H. J. Jung, M. S. Seo, K.

- M. Lee, S.-K. Kim, S. W. Lee, ACS Photonics 2017, 4, 2937.
- [21] T. Oshima, T. Okuno, S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 2007, 46, 7217.
- [22] Q. Wang, J. Chen, P. Huang, M. Li, Y. Lu, K. P. Homewood, G. Chang, H. Chen, Y. He, Appl. Surf. Sci. 2019, 489, 101.
- [23] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, M. Antonia lati, J. Phys. s.: Condens. Matter 29 (2017) 203002.