



2024년 2월 석사학위논문

이황화 몰리브덴을 이용한 p-n 이종접합 고감도 광센서 연구

조선대학교 대학원

광기술공학과

김 용 원

이황화 몰리브덴을 이용한 p-n 이종접합 고감도 광센서 연구

Study on p-n hetero-junction high sensitivity photodiode based on molybdenum disulfide

2024년 2월 23일

조선대학교 대학원

광기술공학과

김용원

이황화 몰리브덴을 이용한 p-n 이종접합 고감도 광센서 연구

지도교수 권민기

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2023년 10월

조선대학교 대학원

광기술공학과

김 용 원

김용원의 석사학위논문을 인준함

위원 박종락(인)

위원 권민기(인)

2023년 12월

조선대학교 대학원

Abstract

1] 41	γ	
제1장	서돈	 1

제2장 이론적 고찰9
제1절 반도체 (Semiconductor)의 개요9
1. n형 / p형 반도체 접합
가.p-n 접합 (p-n junction)
제2절 반도체 소자
1. 포토다이오드 (Photodiode) ····································
2. BJT (Bipolar Junction Transistor)15
3. FET (Field-Effect Transistor)16
4. TFT (Thin Film Transistor)17
제3절 이차원 물질 (2D material) 기반 반도체 소재
1. 그래핀 (Graphene)20
2. 육방정계 질화붕소(hexagonal boron nitride)21
3. 흑린 (Black phosphorus)
4. TMDc (Transition Metal Dichalcogenides)23

가.	MoS_2	(Mol	ybdenu	ım	disulfide)	2	4
나.	MoS_2	합성	방법 …	•••••	•••••	2	:5

제3장 실험방법 및 결과27
제1절 p-Si/n-MoS2 이종접합 광센서 제작
1. p-n 접합을 위한 선택적 산화막 식각
2. p-n 접합을 위해 e-Beam을 이용한 선택적 몰리브덴
(Molybdenum) 중착 ······30
3. p-n 접합을 위한 화학기상증착법(Chemical Vapor
Deposition)을 통한 MoS2 성장 및 p-Si/n-MoS2 PD 31
제2절 MoS2 두께에 따른 광반응성 연구33
제3절 BVD (Benzyl Viologen Dichloride) 도핑에 의한
n형 MoS2 박막 형성 및 p-Si/n-MoS2 PD 제작40
1. BVD를 이용한 n형 MoS ₂ 박막 형성40
2. MoS ₂ layer 사이에 BVD 도핑을 통한 p-Si/n-MoS ₂ 의
광반응성 향상45
가. BVD 양에 따른 p-Si/n-MoS2 PD의 광반응성 측정

DD이 과으다 트서
1 년 경 중 집 국 경 04
제4장 결론
[찬고무허]

표 목차

표	1.	TMDc≗] 밴드	갭 에너기	۲]		2
표	2.	기존의	MoS2를	활용한	광센서의	성능	4

그림 목차

그림	1. TMDc의 구성 원소1
그림	2. 세계 포토다이오드의 시장규모 동향
그림	3. 광센서 분야별 점유율
그림	4. 최근 MoS2를 활용한 광센서 연구현황4
그림	5. CVD로 제작된 MSM 구조 MoS ₂ 광센서 선행연구6
그림	6. 기계적 박리법으로 제작된 MoS2 광센서
그림	7. BVD (Benzyl Viologen Dichloride)의 도핑 과정8
그림	8. 실리콘 원자의 구조 및 공유결합 상태 구조9
그림	9. n형 / p형 반도체 공유결합
그림	10. p-n 접합 (a) 전자, 정공 이동 방향, (b) 공핍영역, (c) 역방향
	바이어스, (d) 순방향 바이어스
그림	11. p-n 접합 (a) 정방향 바이어스 에너지 밴드, (b) 역방향 바이어
	스 에너지 밴드, (c) 평형상태 에너지 밴드
그림	12. (a-b) PIN (Positive Intrinsic Negative) 구조, (c) APD
	(Avalanche Photo diode) 구조 ······15
그림	13. BJT의 구조
그림	14. n형 MOSFET의 구조
그림	15. TFT의 4가지 구조
그림	16. 0차원, 1차원, 2차원, 3차원 결정 화합물 구조
그림	17. (a) 그래핀의 결정구조, (b) 그래핀의 전자 띠 구조
그림	18. (a) h-BN의 결정구조, (b) h-BN의 전자 띠 구조
그림	19. (a) 흑린의 결정구조, (b) 흑린의 전자 띠 구조
그림	20. TMDc의 결정구조 ~~~~~ 24
그릮	21. MoS ₂ 의 층수에 따른 밴드 갭 천이 및 결정 구조

- 그림 27. CVD를 이용하여 MoS₂ 박막을 성장하는 4가지 방법 …………31

그림 28. (a) CVD를 이용한 MoS₂ 성장 과정, (b) CVD 장비의 개략도32

- 그림 37. TFT 제작과정 ……………………………………………………………………………40
- 그림 38. (a) BVD 도핑되지 않은 샘플 광학 이미지, (b) BVD 도핑된
- 샘플 광학 이미지, (c) BVD 도핑 전후의 라만 스펙트럼 ……41
- 그림 40. (a) BVD 도핑되지 않은 샘플 전류-전압 그래프, (b) BVD 도

핑된 샘플 전류-전압 그래프, (c) BVD 도핑 전후의 전류-전압

그래프, (d) TFT 샘플 이미지 …………43

그림 41. (a) BVD 도핑 전의 V_{gs}-I_d 그래프, (b) BVD 도핑 후의 V_{gs}-I_d 그래프 ·······44

- 그림 46. p-Si/n-MoS₂ PD의 BVD 도핑량에 따른 FE-SEM 측정 결과 (a) Without BVD, (b) BVD 0.08 g, (c) BVD 0.2 g

- 그림 48. p-Si/n-MoS₂ PD의 BVD 도핑량에 따른 광전류 (a) Without BVD, (b) BVD 0.08 g, (c) BVD 0.2 g, (d) BVD 0.8 g 52
- 그림 50. p-Si/n-MoS₂ PD의 BVD 도핑량에 따른 상승, 감쇄 시간 (a) Without BVD, (b) BVD 0.08 g, (c) BVD 0.2 g, (d) BVD 0.8

- 그림 54. Surface charge transfer로 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD의 광전류 측정 데이터. BVD 양과 열처리온도 (a) 0.02 g, 600 °C, (b) 0.02 g, 700 °C, (c) 0.02 g, 800 °C60
- 그림 55. Surface charge transfer로 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD의 Responsivity. BVD 양과 열처리 온도 (a) 0.02 g, 600 °C, (b) 0.02 g, 700 °C, (c) 0.02 g, 800 °C61

ABSTRACT

Study on p-n hetero-junction high sensitivity photodiode based on molybdenum disulfide

Yong-Won Kim

Advisor : Prof. Min Ki Kwon, Ph.D. Department of Photonic Engineering Graduate School of Chosun University

Transition metal dichalcogenides (TMDs) hold promise as next-generation materials for electronic, optoelectronic, and sensor devices due to their inherent characteristics in two-dimensional semiconductors. Among these, MoS_2 has garnered significant interest owing to its distinctive electronic, optical, and catalytic properties. Efforts have focused on exploring MoS_2 's potential across various applications, serving notably in high-mobility transistors with an exceptional on/off ratio (108) and mobility (70 - 100 cm^2/Vs). Its wide light absorption spectrum, spanning from visible to near-infrared wavelengths (350 -950 nm) and surpassing GaAs and Si by a considerable margin, positions MoS_2 an excellent candidate for photonic devices. However, limitations in as scalability fabrication like during processes, varying methods mechanical/chemical exfoliation and chemical vapor deposition, and the absence of high-quality p-n junctions hinder practical applications of MoS₂. While photodetectors based on MoS_2 heterostructures display remarkable characteristics such as high sensitivity (up to 7 A/W) and broad band response, their complex widespread implementation. fabrication processes present challenges for

Additionally, conventional doping methods for MoS_2 pose limitations in the design of pn junction structures. In addressing these limitations, this study proposes efficient approaches for forming a p-n junction structure by sulfurizing Mo metal patterned on p-Si and introduces two methods-layered doping and surface transfer doping using BVD (Benzyl Viologen Dichloride) for effective n-type MoS_2 film formation. This methodology has demonstrated significant progress, achieving a photoconversion efficiency of 411.4 A/W and rapid response times of 19.8ms (rise) and 66ms (fall).

제1장 서론

디지털 시대의 도래와 함께 세상은 빠른 속도로 변화하고 있다. 이러한 변화의 중심에는 반도체와 그를 구성하는 물질들이 있으며, 이 물질들의 연구와 발전은 현 대 과학 기술의 진보를 주도하고 있다. 자율주행, 인공지능, 빅데이터 등의 기술을 일상에 적용하려면 대량의 정보를 더욱 빠르고 효율적으로 처리하는 고성능 반도 체가 필수다. 기존의 실리콘 기반 반도체들은 반도체 회로 선폭을 좁혀가며 단위면 적당 소자 집적도를 높여가는 방식으로 이러한 요구에 대응해 왔다. 하지만 실리콘 소재로는 더 이상의 반도체 소형화가 힘들고, 발열로 인한 성능 저하와 전력 소모 도 감당하기 어려운 상황이다. 이 과정에서 그래핀과 같이 원자층 하나의 두께를 가진 물질인 2차원 전이금속 칼코겐화합물 (TMDc)는 잠재력을 가진 소재로 주목 받고 있다. 원자 한 층으로 두께가 매우 얇아 소자를 고집적화할 수 있는 장점이 있을 뿐만 아니라, 실리콘에 비해 전하 이동 속도가 매우 커서 빠른 스위칭 등의 우수한 소자 성능을 보일 가능성을 가지고 있다.



그림 1. TMDc의 구성 원소 [1]

TMDc 중에서 이황화 몰리브덴 (MoS₂)은 표 1과 같이 단일 분자층에서 약 1.8 eV의 직접 밴드 갭을 가지며, 벌크 형태의 MoS₂는 약 1.23 eV의 간접 밴드 갭을 가진다. 또한, 뛰어난 이동도와 높은 광 감도, 탁월한 전기적 특성으로 인해 전자소 자 뿐만 아니라 광소자로의 응용에도 큰 기대를 모으고 있다. [18] MoS₂는 그래핀 과 유사한 2차원 구조를 가지면서도 그래핀이 가지고 있지 않은 특성을 보여주며 전자 및 광전자 소자 제작에 새로운 가능성을 제시하고 있다. [2]

	MoS ₂	MoSe ₂	MoTe ₂	WS ₂	WSe ₂
단일 층	1.8~1.9eV	1.5eV	1.1eV	1.9eV	1.7eV
벌크 층	1.23eV	1.1eV	1.0eV	1.4eV	1.2eV

표 1. TMDc의 밴드 갭 에너지 [1]

포토다이오드 (Photo-diode)는 빛 에너지를 전기에너지로 변환하는 기능을 가진 광전자 소자이다. 포토다이오드 (PD)는 현대 사회에서 매우 중요한 역할을 하고 있 는데, 특히 데이터 전송과 처리, 에너지 활용 분야에서 그 중요성이 강조되고 있다. 최근에는 가전제품과 자동차 분야에서 포토다이오드를 활용한 광센서의 사용이 두 드러지게 증가하고 있다. 이는 기술 발전의 속도와 시장의 요구가 증가함에 따라 더욱 가속화되고 있으며, 이러한 추세는 시장의 큰 성장을 이끌고 있다. 광센서는 밝기 제어에서부터 감시, 헬스케어 등 다양한 분야에서 폭넓게 활용되고 있으며 이 러한 활용은 향후 그림 2와 같이 연평균 6.09%의 성장률을 보일 것으로 예상된다. [3] 특히, 그림 3에서 보듯이, 주변광 센싱과 같은 기술은 시장에서 눈에 띄게 큰 점유율을 차지하고 있으며, 이러한 추세는 앞으로도 계속될 것으로 보인다. [4]



그림 2. 세계 포토다이오드의 시장규모 동향 [3]

```
(단위: 백만 달러)
```



그림 3. 광센서 분야별 점유율 [4]

이러한 포토다이오드와 관련된 기술의 발전은 단순히 기술적인 측면에서의 혁신 에 그치지 않는다. 이는 산업의 성장과 사회적 변화를 이끄는 중요한 요소로 작용 하고 있으며, 향후 우리 생활 방식과 산업 구조에도 중대한 영향을 미칠 것으로 보 인다. 예를 들어, 에너지 효율을 높이는 스마트 조명 시스템, 자동차의 안전 운전을 돕는 광센서 시스템 등이 이미 많은 분야에서 적용되고 있으며, 이는 앞으로도 계 속 확대될 것이다. 이처럼 포토다이오드 기술은 우리 삶의 질을 향상 시키고, 지속 가능한 미래를 위한 기술적 기반을 마련하는데 중요한 역할을 하고 있다. 그림 4와 표 2에서 보듯이 최근 몇 년 동안, 이와 같은 2차원 물질의 특성을 활 용하여 다양한 광전자 디바이스와 센서가 개발되고 있다. [5] 단일층 또는 다중층 의 MoS₂를 활용한 PD부터 도핑 기술, 다른 물질과 hetero-juction을 통한 광변환 효율 향상 기술 등이 제시되고 있다. 표 2에서 보는것과 같이 880 A/W의 높은 응 답효율을 보여줄수도 있고, 50 ms 이하의 빠른 응답속도들 보여줄 수 있는 것으로 확인되었다. [6] 하지만 아직까지 상용화를 위해 대면적 MoS₂의 array 구조 형성 기술, MoS₂ 도핑 기술, p-n 접합을 통한 다이오드 구현에 대한 연구들은 아직 초 기 단계에 있어 여러 문제점과 한계점을 가진다.



그림 4. 최근 MoS2를 활용한 광센서 연구현황 [5]

Device	Rise time / Fall time	Responsivity	
MoS ₂ /Si hetero-junction	50 ms / 50 ms	7 A/W	
Monolayer MoS ₂	0.6 s / -	880 A/W	
Monolayer MoS ₂	350 ms / 410 ms	6.86 A/W	
MoS ₂ /PGS photodetector	2.19 s / -	0.25 A/W	
CVD -grown 2D MoS_2	77.8 ms / -	0.2907 A/W	
single-layer MoS_2	0.05 s / -	0.0075 A/W	
Monolayer MoS ₂	0.35 s / -	6.86 A/W	
MoS ₂ /GaNhetero-junctio n	405.6 ms / 84.1 ms	10 ⁵ A/W	

표 2. 기존의 MoS2를 활용한 광센서의 성능 [6]

본 연구의 사전 연구로 그림 5와 같이 MSM (Metal-Semiconductor-Metal) 구조 의 CVD(Chemical Vapor Deposition) 방법으로 성장 된 MoS₂ 광센서를 제작하였 다. 비록 표 2에서 단일층 MoS2가 높은 광반응성을 보여주지만 기계적 박리로 얻 어진 고품질 박막으로 재현성 및 크기 제어가 불가능하기 때문에 대면적으로 패터 닝을 통한 array 가 가능한 CVD 방법을 통해 단일층 MoS2 박막을 제안하였다. 측 정결과, 기대한 만큼의 빠른 상승, 감쇄 시간을 보여주지 못했다. 특히, MSM 구조 에서 사용된 두 Schottky 접합은 캐리어가 매번 에너지 장벽을 넘어야 하는 과정 에서 반응 시간을 지연시킨 것으로 판단된다. 또한, MSM 구조의 광센서는 PIN 구 조나 p-n 접합에 비해 응답성과 효율성이 낮다고 알려져 있다. [7] 이 문제를 해결 하기 위해 본 연구에서는 p형 반도체와 n형 반도체를 결합한 포토다이오드를 제작 하기로 했다. 이러한 방법은 전기적 특성을 개선하고 광센서의 반응속도를 향상시 킬 수 있을 것으로 기대된다. n형 MoS2는 상대적으로 높은 페르미 레벨을 가지며, 이는 전극과의 Ohmic contact를 형성하는데 용이하다. [8] 반면, p형 MoS₂는 페르 미 레벨의 높이로 인해 Ohmic contact를 형성하는데 어려움이 있다. [9] 이는 전기 적 특성에 영향을 미치며, 광센서의 성능에 부정적인 영향을 줄 수 있다. 이와 같 은 배경을 바탕으로, 해당 연구에서는 n형 MoS2와 p형 실리콘을 사용하여 이종접

합을 제작하기로 했다. 이종접합은 두 다른 반도체 재료의 결합으로, 각기 다른 전 기적 특성을 가지고 있어 더욱 효율적인 전하 캐리어의 이동을 가능하게 한다. 이 러한 접근 방식은 광센서 기술의 성능을 대폭 개선할 수 있을 것이라 기대된다.



그림 5. CVD로 제작된 MSM 구조 MoS2 광센서 선행연구

다음으로 기계적 박리법을 사용하여 고품질의 MoS2를 를 이용한 MSM 구조의 광센서를 제작하고 그 성능을 평가했다. 앞선 선행연구 결과가 단순 기계적 박리 및 MSM 구조의 구현을 통해 재현이 되는지를 알아보고자 하였다. 이 과정을 통해 얻은 MoS2 박막은 근적외선 영역에서 뛰어난 반응성(Responsivity)을 보여주었으 나, 상승 시간과 감쇄 시간이 모두 매우 느리게 나타났다. 이는 앞선 선행 결과와 일치하는 결과이다. 이러한 느린 반응 시간의 원인은 MSM 구조의 광센서에서 캐 리어가 Schottky 장벽을 넘어 이동할 때 요구되는 에너지가 높기 때문이다. Schottky 장벽은 금속과 반도체 사이의 접촉 지점에서 생성되는 에너지 장벽을 말 한다. 캐리어가 장벽을 넘는 데 필요한 에너지가 크기 때문에, 캐리어가 장벽을 넘 는 데 시간이 더 오래 걸리고 이로 인해 광센서가 빛을 감지하고 신호를 전기신호 로 변환하는 과정이 지연되는 것이다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해, 본 연구에 서는 n형 도핑을 도입하는 방법을 선택했다. n형 도핑은 반도체 내부에 추가적인 전자를 도입하여 그 전기적 특성을 변경하는 과정이다. 이 과정을 통해 Schottky 장벽의 높이를 감소시킬 수 있으며, 결과적으로 캐리어가 장벽을 더 쉽게 넘을 수 있게 된다. [10] 이러한 접근 방식은 광센서의 상승 시간과 감쇄 시간을 단축하기 에 도움이 될 것으로 기대된다. 즉, n형 도핑을 통해 광센서의 전체적인 반응속도 를 개선하고 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.



그림 6. 기계적 박리법으로 제작된 MoS2 광센서

본 연구에는 MoS₂의 n형 도핑에 BVD (Benzyl Viologen Dichloride)를 사용했다. BVD는 MoS₂와 같은 2차원 소재의 Surface Charge Transfer 도핑에 효과적인 물 질로 알려져 있다. BVD를 이용한 MoS₂의 도핑 메커니즘은 다음과 같다. 초기 상 태의 BVD 분자 (BV⁰)는 MoS₂에 전자를 전달한다. 이 전자 전달 과정에서 BV⁰은 양전하를 띄게 되어 BV⁺로 변화하고, 이 양이온이 다시 MoS₂에 전자를 전달하여 최종적으로 BV²⁺로 산화된다. 이렇게 전달된 전자들이 MoS₂의 n형 도핑을 실현한 다. 또한, BVD의 분자 궤도는 MoS₂의 전도대보다 높은 에너지 수준에 위치하기 때문에, MoS₂에 전자를 공급하는 도너로서 기능한다. [11-12] 이러한 도핑 메커니 즘은 MoS₂의 전도성을 증가시키고, 전자 이동도를 향상시키는 역할을 한다. 이 도 핑 과정은 MoS₂ 기반의 광전자 소자뿐만 아니라, 트랜지스터와 같은 다른 전자소 자에서도 전기적 성능을 향상시키는데 사용 가능하다. 본 연구에서는 재현성이 가 능하며 대면적 구조의 형성 및 array가 가능한 MoS₂를 이용한 p-n 접합 구조를



그림 7. BVD (Benzyl Viologen Dichloride)의 도핑 과정 [11-12]

제2장 이론적 고찰

제1절 반도체 (Semiconductor)의 개요

반도체는 전기전도도가 높은 물질인 전도체와 전기전도도가 매우 낮은 물질인 절연체 중간의 특성을 가진 물질로 열, 빛과 같은 외부 요인에 의한 전자의 이동을 통해 전기적 신호를 조절하고 정보를 처리할 수 있는 특징을 가지는 물질이다. 일 반적으로 반도체는 실리콘 (Si)이나 게르마늄 (Ge), 비화갈륨 (GaAs), 인화갈륨 (GaP), 실리콘 카바이드 (SiC)와 같은 물질이 사용되고 있다. 이 중, 실리콘은 가장 널리 사용되고 있는 주요 반도체 재료로 지구상의 1/3 정도를 구성하고 있어, 매우 풍부한 자원이라는 장점을 가지며, 원자번호 14번 원소로 원자가 전자가 4개인 4족 원소다. 그립 8과 같이 순수한 상태의 실리콘은 원자들이 결합할 때 전자를 하나씩 공유하며 결합하여 전자가 모두 공유결합에 참여하기 때문에 부도체 성질을 가진 다. 실리콘을 반도체 물질로 사용하기 위해서는 도핑을 하여 자유전자 혹은 정공을 만들게 된다.



[실리콘 원자구조]

[실리콘 공유결합]

그림 8. 실리콘 원자의 구조 및 공유결합 상태 구조

1. n형 / p형 반도체

반도체는 진성반도체와 불순물반도체로 나누어진다. 이 중, 불순물반도체는 도펀 트의 종류에 따라 그림 9와 같이 n형 반도체와 p형 반도체로 나누어진다. 대표적으 로 4족 원소인 실리콘에 최외각 전자가 5개인 인 (P)이나 비소 (As)와 같은 5족 원소를 첨가해 주면 주된 캐리어가 전자인 n형 반도체가 만들어진다. 반면, 붕소 (B), 알미늄 (Al), 갈륨 (Ga)과 같은 3족 원소를 첨가하게 되면 주된 캐리어가 정공 인 p형 반도체가 만들어진다. 5족 원소의 불순물은 전자를 제공하여 donor라 하며 3족 원소의 불순물은 전자를 받아들여 accepter라 한다.



[n형 반도체]

[p형 반도체]

그림 9. n형 / p형 반도체 공유결합

가. p-n 접합 (p-n junction)

p-n 접합은 p형 반도체와 n형 반도체가 결합된 구조로, 반도체 기술에서 매우 중요한 역할을 한다. 이 구조에서 p형 반도체는 정공을 주된 전하 운반자로 사용하 고, n형 반도체는 자유전자를 주된 전하 운반자로 사용한다. 이 두 반도체가 접합 될 때, 물리적 및 전기적 특성에 의해 여러가지 현상들이 발생한다. 이러한 접합 과정에서 가장 중요한 현상은 확산 (diffusion)이다. 확산은 높은 농도에서 낮은 농 도로 전하 운반자가 이동하는 과정을 말한다. 이 과정에서 p형 반도체의 정공은 n 형 반도체로 이동하고, n형 반도체의 자유전자는 p형 반도체로 이동한다. 이로 인 해, 접합 부위 근처에서는 전하 운반자가 감소하게 되며, 이 영역을 공핍 영역 (depletion region)이라고 부른다. 공핍 영역에서는 전하 운반자가 거의 없기 때문 에, 전기적으로 중성이 되며 전류가 흐르지 않게 된다. 그러나 이 영역에 외부 전 압을 가함으로써 전류의 흐름을 조절할 수 있다. 그림 10과 그림 11과 같이 정방향 바이어스 (Forward Bias) 상태에서는 p형 반도체에 양극(+)을, n형 반도체에 음극 (-)을 연결한다. 이 상태에서는 자유전자가 n형 반도체에서 p형 반도체로, 정공이 p형 반도체에서 n형 반도체로 이동한다. 이 과정은 공핍층의 저항을 줄여 전류가 쉽게 흐를 수 있도록 한다. 따라서 순방향 바이어스를 가하면 p-n 접합을 통해 전 류가 흐른다. 반면, 역방향 바이어스 (Reverse Bias) 상태에서는 p형 반도체에 음극 (-), n형 반도체에 양극(+)을 연결한다. 이 경우에는 p형 반도체의 정공이 음극(-) 쪽으로, n형 반도체의 자유전자가 양극(+) 쪽으로 이동한다. 이는 공핍층을 더욱 확 장시키고 저항을 증가시켜 전류가 흐르지 않게 만든다. 따라서 역방향 바이어스 상 태에서는 전류가 차단된다. 이와 같은 p-n 접합의 전기적 특성은 전자 장치의 설 계와 기능에서 핵심적인 역할을 한다. 다이오드는 순방향 바이어스에서는 전류를 통과시키고 역방향 바이어스에서는 차단하는 특성을 가지며, 이는 전류의 방향 흐 름을 제어하는 데 사용된다. 또한, 트랜지스터와 같은 더 복잡한 장치에서도 p-n 접합의 원리가 사용되어 전자 회로의 스위칭 및 증폭 기능을 담당한다. 이처럼 p-n 접합의 원리는 현대 전자공학의 기본이 되는 중요한 개념으로, 다양한 전자 장 치와 시스템의 설계 및 작동 원리에 광범위하게 적용된다.



그림 10. p-n 접합 (a) 전자, 정공 이동 방향, (b) 공핍영역, (c) 역방향 바이어스, (d) 순방향 바이어스

제2절 반도체 소자

반도체 소자는 반도체 물질로 만든 장치로 전기, 전자적 특성을 이용하여 전기적 신호를 조절하고 처리하기 위해 만들어진 전자 부품이다. 반도체 소자에서 중요한 두 가지가 다이오드와 트랜지스터다. 다이오드는 양극 (Anode)와 음극 (Cathode)의 두 전극을 가지고 있다. 다이오드는 전류가 한 방향으로만 흐를 수 있도록 설계되 어 Forward Bias에서는 전류가 흐르고 Reverse Bias에서는 전류가 차단된다. 이러 한 특성을 이용하여 다이오드는 전류의 흐름을 제어하고 교류를 직렬로 변환하거 나 보호하는 장치로 사용된다. 트랜지스터는 일반적으로 세 개의 전극을 가지고 있 으며 베이스 (Base), 콜렉터 (Collector), 에미터 (Emitter)로 구성된다. 트랜지스터 는 베이스에 가해지는 전류나 전압의 변화에 의한 콜렉터와 에미터의 전류 흐름을 제어하고, 이를 통해 전류 증폭이나 스위칭과 같은 역할을 수행하는 장치로 사용된 다.

1. 포토다이오드 (Photodiode)

포토다이오드 (Photodiode, PD)는 빛의 강도나 파장을 감지하고, 이 광 에너지를 전기적 신호로 변환하는 장치다. 포토다이오드는 빛을 전기신호로 변환하여 광 감 지, 광통신, 광 검출, 이미징, 태양전지 등 다양한 분야에서 사용된다. 포토다이오드 는 주로 실리콘으로 만들어지며, 일반적으로 p-n 접합으로 만들어진다. 그림 11과 같이 역전압의 포토다이오드는 p-n 접합 부분에 빛이 조사되면, 빛의 에너지로 인 해 전자-정공 쌍이 생성된다. 이로 인해 전자는 n형으로 이동하며 정공은 p형으로 이동한다. 이러한 움직임으로 인해 전류가 생성되는데, 이 전류를 광전류라 한다. 광전류의 세기는 빛의 강도에 따라 변하기 때문에, 이를 측정하면 빛의 강도를 알 수 있다. 포토다이오드는 그림 12와 같이 PIN (Positive Intrinsic Negative), APD (Avalanche Photo Diode)의 구조로도 제작이 된다. PIN 구조는 p-n 접합의 중간에 의도적으로 진성반도체를 넣어 공핍층의 두께를 조절하는 구조며, 두꺼워진 공핍층 에 의해 높은 양자효율을 가진다. APD 구조는 PIN 구조에서 공핍층과 n형 사이에 p형을 넣은 구조다. APD 구조는 큰 역방향 바이어스에서 작동하며, 높은 에너지의 전자가 p형의 원자에 충돌해 새로운 전자-정공 쌍을 생성한다. 이런 현상에 의해 눈사태와 같이 많은 전자-정공 쌍을 생성하게 되어 작은 빛 에너지가 큰 전기신호 로 바뀌어 높은 감도를 가질 수 있다.



그림 11. p-n 접합 (a) 정방향 바이어스 에너지 밴드 (b) 역방향 바이어스 에너지 밴드. (c) 평형상태 에너지 밴드



그림 12. (a-b) PIN (Positive Intrinsic Negative) 구조, (c) APD (Avalanche Photo diode) 구조

2. BJT (bipolar junction Transistor)

BJT (Bipolar Junction Transistor)는 n형 반도체 중간에 p형 반도체를 넣은 NPN형 트랜지스터와 p형 반도체 중간에 n형 반도체를 넣은 PNP형 트랜지스터가 있다. 이렇게 나눠진 층을 에미터 (Emitter), 베이스 (Base), 콜렉터 (Collector)로 구분이 가능하다. 에미터는 전류를 발생시키며, 베이스는 전류를 제어, 콜렉터는 전류를 수집하는 역할을 한다. 에미터 - 베이스 접합에 정방향 바이어스를 인가하면, n형 에미터에서 많은 양의 전자가 p형 베이스로 이동하게 된다. p형 베이스는 매우

얇아 대부분의 전자는 역방향 바이어스가 된 n형 콜렉터로 들어가게 된다. 이러한 원리로 인해 작은 전류 (베이스 - 에미터 전류)가 큰 출력 전류 (에미터 - 콜렉터 전류)를 제어할 수 있다.



그림 13. BJT의 구조

3. FET (Field Effect Transistor)

FET (Field Effect Transistor)는 BJT와 달리 전압에 의해 제어되는 트랜지스터 로 디지털 회로 및 아날로그 스위칭에서 사용된다. FET의 구성은 게이트 (Gate), 소스 (Source), 드레인 (Drain)으로 이루어져 있다. 게이트에 인가된 전압은 채널의 전도성을 제어하고 소스는 전류가 들어오는 곳, 드레인은 전류가 나가는 곳이다. FET는 일반적으로 JFET (Junction Field Effect Transistor)와 MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)로 나뉜다. JFET는 p-n 접합을 사용 하여 채널을 제어한다. 반면, MOSFET은 금속의 게이트와 반도체 채널 사이에 있는 절연 산화물을 활용하여 채널을 제어한다. MOSFET은 n형 MOSFET과 p형 MOSFET이 있다. n형 MOSFET은 게이트에 정방향 바이어스를 인가하면 얇은 n 형 채널이 형성되고, 이를 통해 소스와 드레인 사이에 전류가 흐르게 된다. p형 MOSFET은 반대로 작동하게 되며, 역방향 바이어스를 인가해야 작동한다. FET는 고 임피던스 입력 및 저소음 특성을 가지고 있다. 또한, 전류 소모가 적고 큰 전류 증폭의 이점을 가지고 있다.



그림 14. n형 MOSFET의 구조

4. TFT (Thin film Transistor)

TFT (Thin Film Transistor)는 FET (Field-Effect Transistor)의 한 형태로, 얇 은 박막 기술을 사용해 반도체 소자를 제작하는 방식이다. 이 기술은 FET와 같이 소스 (Source), 게이트 (Gate), 드레인 (Drain)이라는 세 부분으로 구성된다. 게이트 는 전압을 인가하여 반도체 채널에서의 전류 흐름을 제어하는 역할을 하며, 소스와 드레인은 각각 전자의 진입과 출구를 담당한다. TFT에 정방향 바이어스가 인가될 때, 소스와 드레인 사이에 전류가 흐르게 된다. 이 기술은 그림 15와 같이 다양한 구조로 제작될 수 있는데, 각각의 구조는 제작 공정과 성능 측면에서 서로 다른 특 성을 가진다. 'Bottom Contact와 Top Gate' 구조는 플라즈마 공정을 사용하여 절 연체를 만들지만, 활성층에서 결함 발생의 가능성이 있다. 반면 'Top Gate, Top Contact' 구조에서는 전국이 같은 평면에 위치하고, 게이트에 양 전압을 인가하면 유전체 중심에서 유전분국이 발생한다. 'Bottom Contact, Bottom Gate' 구조는 정 밀한 전국 형성이 가능하며, 'Top Contact, Bottom Gate' 구조에 비해 높은 전자 이동도를 제공한다. 이러한 다양한 구조들은 각각의 특성에 따라 제작 목적과 응용 분야에 적합하게 사용될 수 있다.



제3절 이차원 물질 (2D material) 반도체 소재

2차원 소재는 IoT, 유연 소자, 저전력 소자와 같은 다양한 산업 분야에 적용 가능한 기술이다. 최근 전기적, 광학적 성질을 가지는 이차원 물질의 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 가시적인 성과가 나오고 있다. 결정 화합물은 구조에 따라 0차원 (0D), 1차원 (1D), 2차원 (2D), 3차원 (3D)로 구분된다. [13] 2차원 소재는 원자들이 단일 원자층 두께로 평면의 구조를 가지는 상태다. 1차원 소재는 2차원 소재 가 탄소나노튜브와 같이 말린 상태고 3차원 소재는 2차원 소재가 적층되어 있는 구조다. 같은 원소로 이루어진 물질도 차원에 따라 전기적, 기계적 특성이 달라지 기 때문에, 이러한 특성을 이용한 소재의 제작이 가능하다. 이 중, 대표적인 2차원 소재는 그래핀, 육방정계 질화봉소 (hexagonal boron niteride, h-BN), 흑린(black phosphorus, BP), 전이금속 칼코겐화합물 (TMDc)이 있다. 2차원 소재는 수평 방향으로는 매우 강한 공유결합을 하며, 수직 방향으로는 약한 반테르발스 결합 (van der Waals)을 하고 있으며, 서로 다른 2차원 소재를 적층해 쌓아 올린 반테르발스 이종접합 구조 (van der Waals hetero-structure)는 구성 물질과 적층 순서에 따른 특성의 변화로 2차원 소재의 장점을 극대화 할 수 있다.



그림 16. 0차원, 1차원, 2차원, 3차원 결정 화합물 구조 [14]

1. 그래핀 (Graphene)

그래핀은 탄소 원자들이 특정한 구조로 배열된 이차원 탄소 결합체로 2004년 영 국의 물리학자 가임과 노보셀로프에 의해 발견되었다. 이들은 흑연을 스카치테이프 로 붙였다 떼어내며 단층의 그래핀을 발견하였다. 그래핀은 탄소 원자들이 평면으 로 정렬된 헥사곤 (Hexagon) 모양의 격자로 연결되어 있으며, 매우 강한 공유결합 으로 연결되어 있어 매우 안정적이며 높은 강도와 유연성을 지닌다. 그래핀은 동일 두께의 강철보다 200배 이상의 강도를 가지며, 실온에서 5300 W·m⁻¹·K⁻¹의 높은 열 전도성을 가지고 있어 다이아몬드보다 우수하다. 또한, 단층의 그래핀은 두께가 0.33 nm로 매우 얇아 97.9%의 투명도를 가지며 매우 가벼운 무게를 가진다. 그래 핀은 밴드 갭이 없는 도체로 매우 높은 전기전도도를 가진다. [15] 이는 구리의 100배 이상이다. 이러한 그래핀의 특성으로 인해 다양한 분야에서 연구가 이루어지 고 있다. 대표적으로 높은 전기전도도를 이용한 트랜지스터, 전자, 전기 소자로 연 구되고 있으며, 배터리와 높은 강도를 이용한 복합 소재 연구가 진행되고 있다. 또 한, 유연한 특성을 이용한 웨어러블 장비에도 연구가 진행되고 있다. 그래핀은 밴 드 갭이 없어 반도체 소자로의 한계를 가지고 있지만, 최근 다양한 연구에서 그래 핀과 다른 소재를 합성한 연구가 활발히 이루어지고 있어 미래가 기대되는 소재다.



그림 17. (a) 그래핀의 결정구조, (b) 그래핀의 전자 띠 구조
2. 육방정계 질화붕소 (hexagonal boron nitride)

육방정계 절화봉소 (h-BN)은 질소 (Nitrogen)와 봉소 (Boron)로 이루어진 이차 원 구조의 구조체다. h-BN은 핵사곤 (Hexagon) 형태의 그래핀과 유사한 이차원 구조를 가지지만 탄소가 아닌 질소와 봉소가 1대1로 배열 된 구조다. h-BN은 그래 핀과 유사하게 투명하고 유연하고 우수한 강도를 가진다. 하지만 그래핀과 다르게 6 eV의 밴드 갭을 가지고 있어 부도체의 특성을 보인다. h-BN은 전자-포논간의 상호작용이 약해 우수한 열 전도성을 가지고 있다. 또한, 공기에서 1000 °C, 진공에 서 1400 °C까지 구조가 유지되어 다른 물질과 쉽게 반응하지 않는다. 이러한 특성 으로 인해 트랜지스터, 전자소자 등의 절연층으로 사용되고 있다. [15] 하지만, h-BN의 밴드 갭으로 인한 매우 낮은 전도성으로 인해, 일부 분야에서 제약을 받으 며, 합성 및 제작에 큰 비용으로 인한 대량 생산이 불가능한 문제를 가지고 있다. 이러한 한계들은 연구 및 기술 개발을 통해 극복될 수 있을 것으로 기대되며, 현재 연구가 지속적으로 진행되고 있다.



그림 18. (a) h-BN의 결정구조, (b) h-BN의 전자 띠 구조

3. 흑린 (Black phosphorus)

흑린 (Black phosphorus)은 인 (P)으로 이루어진 이차원 소재다. 흑린은 각 층에 서, 인 (P) 원자들이 사각형 격자 모양으로 배열되며, 이 격자구조는 2차원으로 인 접한 원자들 간에 고리 모양을 형성한다. 다층 구조에서, 인 원자들은 층과 층 사 이에 반 데르 발스 (Van der Waals) 상호작용을 통해 연결된다. 흑린은 주름진 구 조로 인해 비등방성을 가져 방향에 따라 다른 특성을 보인다. 흑린은 두께가 얇아 질수록 이차원적 특성을 가지며, 두께가 변화하면 밴드 갭이 변한다. 흑린은 높은 전기전도성을 가지며, 두께가 얇아지면 전기전도성이 향상된다. 또한, 흑린은 광학 적으로도 우수한 특성으로 인해 광전자 소자로 사용이 된다. [15] 하지만, 흑린은 공기 중에서 빠르게 산화되어 합성 후 보호층 형성이 필요하며 두께 조절의 어려 움과 높은 온도에서 낮은 안정성을 보이는 한계를 가지고 있다.



그림 19. (a) 흑린의 결정구조, (b) 흑린의 전자 띠 구조

4. TMDc (Transition Metal Dichalcogenides)

TMDc는 Transition Metal Dichalcogenides의 약어로, 전이 금속과 칼코겐 원소 인 황 (S), 셀레늄 (Se), 또는 텔루륨 (Te)으로 구성된 이차원 결정 구조를 갖는 물 질이다. 이 물질은 전이 금속인 몰리브덴 (Mo), 텅스텐 (W)과 같은 원소 (M)와 칼 코겐 원소 (X)로 구성된 MX2 형태를 가진다. TMDc의 구조는 두 층의 X 원자 사 이에 M 원자가 샌드위치처럼 끼어 있는 모습을 하고 있다. 이러한 구조는 TMDc 의 물리적, 화학적 특성에 중요한 역할을 한다. TMDc의 두께는 매우 얇아 원자층 간의 간격이 약 6.5 Å 정도이며, 이는 강한 공유결합과 비교적 약한 반 데르 발스 (Van Der Waals) 결합에 의해 이루어져 있다. 이 약한 결합 덕분에, TMDc는 기 계적 및 화학적 박리법을 사용하여 단층을 분리해낼 수 있다. TMDc는 그래핀과는 달리, 1 eV에서 3 eV 사이의 밴드 갭을 가지고 있어 반도체로서의 성질을 나타낸 다. 이는 TMDc가 반자성이며, 용매에 녹지 않는 특성과 함께 전자 소자로서의 활 용 가능성을 높인다. 특히, TMDc는 Si, GaAs와 같은 전통적인 반도체들과 달리, 단일 층에서도 반도체의 성질을 유지한다는 점에서 주목을 받고 있다. 또한, 표면 에 Dangling Bond가 없어 고성능 전자소자로서의 가능성이 높다. TMDc의 또 다 른 중요한 특성은 두께에 따라 밴드 갭이 변화한다는 점이다. 이러한 특성은 광전 자 소자의 제작에 활용될 수 있으며, 특히 높은 On/Off 비율로 인해 FET 소자의 제작에 적합하다. 이러한 속성들은 TMDc를 다양한 센서, 환경 모니터링, 의료 진 단 등의 분야에서 활용할 수 있는 소재로 만든다. 종합적으로, TMDc는 그 구조적, 화학적 특성과 함께 뛰어난 전자적 성질로 인해 반도체 및 전자소자 분야에서 매 우 유망한 물질이다.



그림 20. TMDc의 결정구조

가. MoS₂ (Molybdenum disulfide)

이황화 몰리브덴 (Molybdenum disulfude, MoS₂)은 이차원 소재로서, 몰리브덴 (Mo)이 2개의 황 (S)사이에 번갈아 배열된 구조를 가지고 있는 TMDc (Transition Metal Dichalcogenides) 중 대표적인 물질이다. MoS₂의 층은 약한 반 데르 발스 (Van Der Waals) 결합으로 되어있기 때문에 물리적, 화학적 박리가 가능하다. 단 층의 MoS₂는 약 0.65 nm의 두께로 매우 얇아 작은 소자로의 사용이 가능하다. 다 른 TMDc와 같이 MoS₂는 두께에 따른 밴드 갭의 변화로 층을 제어해서 다른 전기 적, 광학적 특성을 가진다. [16-17] MoS₂의 밴드 갭은 다층일 경우, 약 1.3 eV이지 만 단층의 경우, 약 1.9 eV로 변한다. 또한, 다층일 경우 간접 밴드 갭을 가지지만 단층에서는 집적 밴드 갭을 가진다. [18-19] 그래핀처럼 매우 얇은 두께로 투명하

고 구부릴수 있다는 특징이 있으며, 200 cm²/Vs 의 전자 이동도를 가지고 있다. 이 는 ~100,000cm²/Vs 의 그래핀 전자 이동도에 비하면 매우 낮은 값이지만 밴드 갭 이 없는 그래핀의 단점을 보완이 가능하다. 이러한 특성을 이용해 MoS₂는 트랜지 스터 및 반도체 소재로 이용 가능하며, 두께에 따른 밴드 갭의 변화와 광전 효과를 이용한 Photo-diode, Photo-transistor로 사용이 가능하다. MoS₂는 최근 다양한 분 야에서 활용성이 높은 물질로 여겨져, 각종 실험실에서 활발히 연구되고 있다.



그림 21. MoS₂의 층수에 따른 밴드 갭 천이 및 결정 구조

나. MoS₂ 합성 방법

2차원 소재를 합성하는 방법에는 여러 가지가 있으며, 각각의 방법은 독특한 특 성과 장단점을 가진다. 물리적 박리 방법은 그래핀의 발견에 사용된 기술로, 테이 프와 같은 물리적 방법을 사용하여 원자층을 분리하는 방식이다. 이 방법은 단순하 고 비용이 적게 들지만, 두께 제어가 어려운 단점이 있다. 약품 침전법은 용액 상 태의 물질을 화학 반응을 통해 고체로 침전시키는 방법이다. 이 방법은 다양한 화 학적 조건과 반응물을 조절하여 특정한 물질의 합성이 가능하지만, 제어가 복잡하 고 순도가 낮을 수 있다는 단점이 있다. 수열합성법은 고온 및 고압의 조건에서 물 리적, 화학적 반응을 통해 물질을 합성하는 방법이다. 이 방법은 원하는 크기, 구 조, 결정성을 갖는 물질을 합성할 수 있으며, 다양한 종류의 물질을 합성할 수 있 는 장점이 있지만, 두께 조절이 어렵고 고압, 고온의 장비가 필요하다는 단점이 있 다. 전기화학 증착법은 전기화학적 반응을 이용해 물질을 전극 위에 침전시키는 방 법이다. 이 방법은 두께와 모양을 비교적 정밀하게 조절할 수 있으나, 전극 소재의 선택과 전해질의 조건 설정이 중요하다. 열 진공 증착법은 고체 물질을 증발시켜 특정 표면에 박막을 형성하는 방법이다. 이 방법은 높은 순도와 균일한 박막을 형 성할 수 있지만, 장비가 복잡하고 비용이 높은 단점이 있다. 이러한 다양한 방법 중에서도, 균일한 MoS₂ 박막 합성과 대면적 합성에는 어려움이 있었다. 이를 해결 하기 위해 CVD 방법이 개발되었다. CVD 방법은 기체 상태의 반응 물질을 고체로 전환하는 방법으로 APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition), LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition), PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), Thermal CVD (Thermal Chemical Vapor Deposition) 등 여러 형태가 있다. 특히, Thermal CVD 방법은 황 분말을 열로 증발시켜 이황화 몰리브덴을 증 착하는 방법으로, 균일하고 대면적의 2차원 소재를 합성하는 데 효과적이다. 본 연 구에서는 Thermal CVD를 이용한 MoS₂의 성장을 진행하였다.



그림 22. MoS2 합성을 위한 화학 기상 증착법의 개략도

제3장 실험방법 및 결과

그림 23은 MoS₂ 기반 p-n 이종접합 광센서의 제작과정이다. p형 실리콘 기판 위 의 산화막 (SiO₂)을 포토리소그래피와 공정과 BOE (Bufferd Oxide Etchant) 용액 으로 에칭하고 E-Beam으로 3×3 mm² 크기의 1 nm에서 3 nm의 Mo 금속을 증착 하였다. 그 후, CVD (Chemical Vapor Deposition) 방법을 사용하여 고온에서 Mo 를 Sulfur (S) 파우더를 이용하여 Sulfurization 함으로 MoS₂를 형성시켰다. 합성된 MoS₂ 박막에 전극을 증착해 p-n 이종접합 광센서를 완성한 뒤 다양한 파장에서의 광반응성을 측정하였다. 그 후, BVD를 MoS₂의 n형 dopant로 사용하여 p-Si/n-MoS₂의 p-n junction PD를 형성하였다.



그림 23. p-Si/n-MoS₂ hetero-junction PD 제작과정

제1절 p-Si/n-MoS2 이종접합 광센서 제작

1. p-n 접합을 위한 선택적 산화막 식각

그림 24는 p-n 접합 구현을 위한 선택적 산화막 식각 공정을 보여준다. 먼저 포 토레지스트를 p-Si/SiO₂기판에 스핀 코팅 방법으로 균일하게 도포하고 Mask aligner로 마스크를 기판 위에 밀착시켜 노광 및 현상을 거쳐 에칭을 위한 포토레 지스트 마스크를 형성하였다. 그 후, BOE (Bufferd Oxide etchant) 용액에 넣어 포 토레지스트가 없어진 부분의 Oxide를 에칭하고 아세톤에 잔여 포토레지스트를 제 거하였다. 그림 25는 p-Si/SiO₂ 기판의 포토레지스트 마스크 형성 전과 후의 광학 이미지이다.





그림 24. p-n 접합 구현을 위한 선택적 산화막 식각 공정



그림 25. Oxide etching 전, 후의 광학 이미지

2. p-n 접합을 위해 e-Beam을 이용한 선택적 몰리브덴 (Molybdenum) 중착

그림 26은 p-n junction 기반의 PD 제작을 위해 패터닝 된 MoS₂ 합성을 위해 선택적으로 Mo 금속 증착을 위한 개략도를 보여준다. 회전하는 판에 Oxide가 에칭 된 p형 실리콘 기판을 바닥을 보도록 놓고 진공을 잡은 후 Mo 금속을 고에너지의 전자와 충돌시켜 증발시킨다. 증발한 Mo 금속은 회전판의 실리콘 기판에 쌓이게 된다. Electron-Beam (e-Beam)은 빠른 증착 속도와 고순도의 박막 증착이 가능하 다는 장점이 있다.



그림 26. (a) e-Beam 장비 계략도, (b) Mo가 증착된 샘플의 이미지, (c) p-n 접합을 위한 e-Beam을 이용한 선택적 몰리브덴 증착 과정

3. p-n 접합을 위한 화학기상증착법 (Chemical Vapor Deposition)을 통한 MoS₂ 성장 및 p-Si/n-MoS₂ PD

MoS₂ 성장에 CVD 방법이 사용되었다. CVD는 기체 상태의 분자가 기판 표면에 흡착되어 열에 의한 화학반응으로 박막을 생성하는 방법으로 고품질의 박막과 균 일한 크기 제어가 가능하다는 장점이 있다. CVD로 MoS₂를 성장하기 위한 방법으 로, 석영으로 만들어진 투명한 챔버에서 고온으로 Mo와 Sulfur를 합성해 MoS₂ 성 장이 가능하다. CVD를 통한 MoS₂의 성장 방법은 그림 27에 나와있다. MoO₃와 Sulfur를 결합하기 위해 기판을 나란히 두는 방법과 MoO₃와 기판을 수직으로 두는 Down-stram 방법과 기판과 MoO₃를 반대로 놓는 Up-stram 방법과 미리 증착된 Mo를 Sulfur와 반응시키는 방법이 있다.



그림 27. CVD를 이용하여 MoS₂ 박막을 성장하는 4가지 방법

본 연구에서는 실리콘 기판에 Mo 금속를 e-Beam으로 증착하고 그림 28과 같이 Sulfurization하는 방법으로 MoS₂를 성장했다. 이 방법은 본 실험에서 p-n junction 기반의 PD 생성을 위한 Mo 금속을 MoS₂ 박막으로 합성하기 위한 최적의 방법이 다. E-Beam으로 Mo를 증착하고 0.8 g의 Sulfur 파우더를 도가니에 넣어 Heating zone 끝에 위치시켰다. 챔버 내부를 진공으로 만들고 불활성 가스인 Ar 가스를 100 sccm으로 흘려주었다. 그 후, 챔버 내부를 700 °C로 열을 가해주고 5분간 annealing 시간을 주었다. 이후, p-n junction의 p-Si/n-MoS₂ 구조 위에 그림 29와 같이 5 nm / 50 nm 두께의 Ti / Au 전극을 증착하였다.



그림 28. (a) CVD를 이용한 MoS₂ 성장 과정, (b) CVD 장비의 개략도



그림 29. 전극 증착 후 p-Si/n-MoS₂ PD의 광학 이미지

제2절 MoS₂의 두께에 따른 광반응성 연구

MoS₂는 두께에 따라 재료 및 광학적 특성이 변화하는 것으로 알려져 있다. 특히, 두께가 밴드 갭과 물성에 미치는 영향은 MoS₂를 이용한 전자 및 광전자 소자의 설계에 중요한 요소이다. 두께가 증가함에 따라, MoS₂의 밴드 갭은 1.85 eV에서 1.3 eV까지 변하는 것으로 알려져 있다. [18] 이러한 특성을 실험하고 적용하기 위 해, 본 연구에서는 MoS₂의 두께를 조절하여 이에 따른 광반응성의 변화를 관찰하 기로 하였다. 구체적으로 몰리브덴 금속의 두께를 1 nm, 2 nm, 그리고 3 nm로 다 양하게 증착하고 이를 Sulfurization을 통해 MoS₂ 박막을 합성하여 p-Si/n-MoS₂ PD를 제작했다.

Sulfurization 후, 최종적으로 성장된 MoS₂ 박막의 두께를 조사하기 위하여 라만 스펙트럼을 측정하였다. 보통 E¹_{2g} 픽과 A_{1g} 픽의 간격 차이를 고려하여 박막의 두 께를 예측할 수 있다. [20] 피크 간격이 보통 19 ~ 21 cm⁻¹ 정도면 단일 층이고 보 다 크면 다중 층으로 예측될 수 있고, 픽 간격이 넓어지게 되면 더 두꺼운 박막이 된다. 그림 30에서 보듯이 Mo 금속의 두께가 두꺼워 짐에 따라 픽 간격도 더 넓어 진 것을 확인하였다. 1 nm 의 경우 약 21 cm⁻¹ 로 단일층으로 예상되며 2, 3 nm는 피크 간격이 더 넓어 3중층, 5중층으로 각각 예상되었다. [21] 이러한 층수의 증가 는 그림 31과 같이 밴드 갭을 변화시켜 p-Si/n-MoS₂의 밴드구조에 영향을 주며 광 흡수 및 생성된 전자-정공 쌍의 방출에 의한 광전류 생성에 영향을 미친다.



그림 30.1 layer, 3 layer, 5 layer MoS₂ 의 라만 스펙트럼



그림 31. (a) 1 layer, (b) 3 layer, (c) 5 layer p-Si/n-MoS₂ PD의 밴드구조

제작한 p-n 이종접합 PD의 전기적 특성 및 광반응성을 확인하기 위해 다양한 파장의 입사광에 대한 전류-전압 그래프를 측정했다. 측정 결과는 기존의 다이오드 의 전류-전압 곡선인 정류 그래프와 일치하는 것으로 나타났다. 즉, 정전압에서는 전류가 흐르지만, 역전압에서는 전류가 거의 또는 전혀 흐르지 않는 특성을 보였 다. 이러한 특성으로 인해 p형 실리콘과 n형 MoS₂의 p-n 접합이 잘 구현되었다고 판단되었다. 또한, 두께가 얇을수록 빛에 더 민감하게 반응하는 것을 알 수 있고, 입사광의 파장 변화에 대한 응답도 달라진다는 것을 알 수 있었다.



그림 32. (a) 1 layer, (b) 3 layer, (c) 5 layer p-Si/n-MoS₂ PD의 전류-전압 그래프

그림 34 (a-c)는 Tunable laser를 이용하여 Si와 MoS₂ 접합부에 다양한 파장의 빛을 조사하고 그에 따른 광전류 변화를 측정한 데이터를 보여준다. 이 실험에서는 400 nm부터 1000 nm까지의 파장 범위에 걸쳐 100 nm 간격으로 빛을 조사하며 On/Off 상태를 반복적으로 변경하였다. 측정된 데이터에 따르면, 빛이 입사될 때마 다 전류값이 증가하는 현상이 관찰되었으며, 빛이 꺼지면 전류값이 원래 상태로 돌 아가는 것이 확인되었다. 이러한 현상은 Si/MoS₂ 이종접합의 계면에서 광흡수에 의한 전자-정공 쌍의 생성에 의한 광응답 특성을 나타내며, 광전류의 생성과 소멸 과정을 보여준다. 빛이 Si/MoS₂ 접합부에 입사될 때, 캐리어가 생성되며, 이는 전 류의 증가로 이어진다. 빛이 꺼지면 캐리어가 소멸되며, 이에 따라 전류가 원래 상 태로 돌아간다. 특히, 다양한 파장의 빛에 대한 응답 특성을 관찰함으로써, MoS₂ 박막의 두께 변화가 광반응성에 어떠한 영향을 주는지 알 수 있다. 그림 33(d) 는 각 파장에서 인가된 빛의 세기를 나타낸다. 따라서 빛에 대한 광변환 효율을 확인 하기 위해서는 이에 대한 보정이 필요하기 때문에. 인가 파워를 고려한 PD의 Responsivity를 분석하였다.



그림 33. (a) 1 layer, (b) 3 layer, (c) 5 layer p-Si/n-MoS₂ PD의 광전류, (d) 빛의 파장에 따른 Tunable laser 광출력

그림 34는 다양한 두께의 MoS₂ 층을 가진 p-Si/n-MoS₂ PD의 Responsivity를 보여준다. Responsivity는 해당 공식 (1)를 통해 구해졌다

$$R = \frac{I_{light} - I_{dark}}{P \times S} \tag{1}$$

R은 Responsivity (A/W)이다. I_{light}와 I_{dark}는 빛을 받을 때와 빛을 받지 않을 때 의 전류 (A)이다. P는 출력밀도 (W/cm²)이다. S는 제작한 광센서의 빛을 받는 면 적 (m²)이다. 그림 34에서 보듯이 1 layer p-Si/n-MoS₂ PD가 가시광선 영역(400 nm - 800 nm)에서 높은 반응성을 보이는 것을 보였으며 700 nm 파장에서 약 6 A/W의 Responsivity를 보였다. 하지만 두께가 증가 할수록 Responsivity 값이 전 체적으로 감소 되는 것을 알 수 있다. 또한, MoS₂의 두께가 증가할수록 반응성이 최대가 되는 파장이 장파장으로 쉬프트 되는 것을 알 수 있다. 이러한 요인은, 두 께가 증가할수록 Direct 밴드 갭에서 Indirect 밴드 갭으로 변화되기 때문에 광 흡 수율이 감소할 수 있으며 [22], 앞서 그림 31에서 보듯이 밴드구조가 달라지기 때 문에 계면에서 흡수되는 파장에도 영향을 미쳤을 것으로 보여진다.



그림 34. (a) 1 layer, (b) 3 layer, (c) 5 layer p-Si/n-MoS₂ PD의 Responsivity

그림 35에서 1 layer p-Si/n-MoS₂ PD가 상승 시간 43.1 ms, 감쇄 시간 26 ms로 가장 빠른 반응속도를 보여주었다. 하지만 두께가 증가할수록 반응시간은 느려지는 것을 알 수 있다. 이 또한, 광 반응성과 같이 두께가 증가할수록 Direct 밴드 갭에 서 Indirect 밴드 갭으로 변화하기 때문으로 판단된다.



그림 35. (a) 1 layer, (b) 3 layer, (c) 5 layer p-Si/n-MoS₂ PD의 상승, 감쇄 시간

그림 33 및 그림 36에서 볼 수 있듯이 1 layer p-Si/n-MoS₂ PD가 가장 높은 반 응도 및 반응속도를 보여주지만, 광조사 시간에 따라 광응답 전류가 지속적으로 증 가하는 Enviromental photogating 현상이 나타났다. 이 현상은 주변의 가스나 불순 물들이 MoS₂ 박막의 표면에 흡착되어 전기적 특성을 변형시키는 현상이다. 장치 표면에 산소 분자나 가스가 흡착되면 이는 전하 캐리어를 포획하여 전도도를 낮추 고, 빛이 조사될 때 이 전하 캐리어를 방출하여 전도도를 증가시킬 수 있다. [20] 2 차원 재료는 높은 표면 대 부피 비율을 가지고 있어 주변 환경에 매우 민감하며, 이는 광소자의 반응성과 성능에 큰 악영향을 미칠 수 있다. 이러한 Enviromental photogating으로 인해 1 layer p-Si/n-MoS₂ PD는 주변환경에 영향을 많이 받기 때문에 PD로서 응용에 부적합한 것으로 판단하였다. 따라서, 1 layer에 비해 Responsivity와 상승, 감쇄 시간이 느렸지만 Enviromental photogating 현상이 없 는 3 layer MoS₂가 PD 제작 및 응용에 적합하다고 판단하고 이 두께를 이용하여 광반응성 향상을 위한 향후 실험을 진행하였다.



그림 36.1 layer PD의 Environmental photogating

제3절 BVD (Benzyl Viologen Dichloride) 도핑에 의한 n형 MoS₂ 박막 형성 및 p-Si/n-MoS₂ PD 제작

1. BVD를 이용한 n형 MoS₂ 박막 형성

p-n 다이오드 제작을 위해서는 n형 MoS₂ 박막을 합성하는 것이 필수적이다. 본 연구에서는 BVD가 도핑되지 않은 MoS₂ 박막과 BVD가 도핑된 MoS₂ 박막을 비교 하여 n형 도핑이 이뤄지는 것을 확인하고자 하였다. 이를 학인하기 위해 도핑 전후 MoS₂ 박막을 이용하여 TFT를 제작하였다. 그림 37은 TFT 제작을 위한 제작 과 정 보여준다.



그림 37. TFT 제작 과정

MoS₂의 성장 상태를 라만 분광법을 활용하여 분석하여 원자구조, 층수, 그리고 결함 (defect)에 대한 평가를 수행할 수 있다. 라만 분석법은 물질 내의 분자구조와 진동 상태를 조사하여 빛이 흡수 및 산란 되는 특성을 분석하여, 이를 통해 물질의 성질 및 구조적 특징을 파악할 수 있는 측정 방법이다. MoS₂의 라만 진동 모드 중 대표적인 픽으로 E¹_{2g} 픽과 A_{1g} 픽이 있다. E¹_{2g} 픽은 몰리브덴 (Mo) 원자와 황 (Sulfur) 원자 간의 수평 진동을 나타내며, A_{1g} 픽은 몰리브덴 원자와 황 원자 간의 수직 진동을 나타낸다. 두께가 증가함에 따라 층 간에 존재하는 반데르발스 힘 (Van Der Waals Force)의 영향으로 E¹_{2g} 픽은 결합력과 진동 방향이 수직을 이루 어 픽이 낮은 곳으로 이동하게 되며, A_{1g} 픽은 결합력과 진동 방향이 일치하여 픽 이 높은 곳으로 이동하게 된다. [23-26]

BVD (Benzyl Viologen Dichloride)를 이용한 도핑 과정이 MoS₂의 결정구조에 미치는 영향을 평가하기 위하여 라만 스펙트럼 분석을 했다. 본 연구에서는 p-n 접합 형성을 위한 MoS₂의 dopant로 그림 39와 같은 분자구조의 BVD (Benzyl Viologen Dichloride)를 활용하였다. BVD를 도핑한 후의 MoS₂ 샘플은 라만 분석을 통해 그 결정구조가 유지되었음을 확인할 수 있었다. 이는 BVD 도핑이 MoS₂의 기본적인 결정 격자를 손상시키지 않음을 의미한다. 그러나 라만 스펙트럼에서 A_{1g} 픽의 이동, 즉 쉬프트가 관찰되었다. A_{1g} 픽의 쉬프트는 도핑 과정에서 추가된 전 자들이 MoS₂의 결정 격자에 미세한 변화를 유발했음을 나타내며, 이는 도핑 물질 이 MoS₂ 내부에 효과적으로 침투 되었음을 의미한다. 선행연구에서 n형 도핑이 된 경우 BVD의 원자구조에 의해 E¹_{2g}와 A_{1g} 픽의 Red shift가 보고되었다. 따라서, 본 실험의 라만 스펙트럼 결과에서 라만 픽의 쉬프트는 BVD가 MoS₂의 전도대에 전 자를 공급하여 n형 도핑을 유도했음을 보여주며, MoS₂의 전자 구조에 중요한 변화



그림 38. (a) BVD 도핑되지 않은 샘플 광학 이미지, (b) BVD 도핑된 샘플 광학 이미지, (c) BVD 도핑 전후의 라만 스펙트럼



그림 39. BVD의 분자구조

다음으로 MoS₂ 기반의 TFT의 전류 특성을 분석했다. 그림 40과 같이 전류-전 압 측정을 통해 BVD를 도핑하기 전과 후의 전류값을 비교했을 때, BVD를 도핑한 TFT에서 전류가 크게 증가하는 것이 관찰되었다. 이는 도핑이 전도도를 향상 시 켰음을 의미하며, 전기적 특성이 개선되었다는 증거이다.



그림 40. (a) BVD 도핑되지 않은 샘플 전류-전압 그래프, (b) BVD 도핑된 샘플 전류-전압 그래프, (c) BVD 도핑 전후의 전류-전압 그래프, (d) TFT 샘플 이미지

또한, 그림 41과 같이 V_{gs}-I_d를 측정하였다. V_{gs}-I_d 곡선을 보면 두 시편 모두 게 이트 전압이 증가될수록 I_d 값이 증가되는 것을 볼 수 있다. 이는 박막이 n형의 전 기적 특성을 가지고 있음을 간접적으로 알 수 있다. 또한, 도핑 전후 전자의 이동 에 영향이 있는지 판단하기 위해 소자의 이동도를 구해보았다. 이동도는 반도체 소 자의 성능을 평가하는 요소 중 하나로, 전자나 정공이 소자 내부를 얼마나 잘 이동 하는지 나타낸다. [19]

$$Mobility(\mu) = \frac{L}{W \cdot (\epsilon_0 \cdot \epsilon)} \cdot \frac{dI_{ds}}{dV_q}$$
(2)

두 그래프에서 전류값이 선형적으로 증가하는 곳의 기울기를 구하고 해당 공식 (2)에 값을 대입하여 V_{ds} = 5V일 때 이동도를 구했다. L은 Channel length, W는 Channel Width, $\varepsilon_0 \times \varepsilon$ 는 MoS₂의 유전율, d는 SiO₂ 층의 두께, dI_{ds}/dV_g는 곡선의 기울기를 나타낸다. 도핑 전의 소자는 12.6 cm²/Vs의 이동도를 보였으나, BVD 도 핑 후에는 이동도가 30.2 cm²/Vs로 측정되어 약 2.4배 향상된 것을 확인하여 도핑 시 전자가 2배 이상 빠르게 이동함을 알 수 있다.



그림 41. (a) BVD 도핑 전의 Vgs-Id 그래프, (b) BVD 도핑 후의 Vgs-Id 그래프

앞서 그림 40과 그림 41에서 보듯이 MoS₂의 BVD에 의한 n형 도핑이 박막의 이동도 증가 및 전류량 증가에 영향을 주는 것을 확인하였다. 따라서, 본 연구에서 는 MoS₂에 BVD를 도핑하여 n형 박막 형성을 위해 두 가지 주요 메커니즘으로 진 행되었다. 첫째는 화학기상증착법 (CVD) 방식을 활용한 도핑 방법이다. 이 방법은 MoS₂의 성장 과정 중에 BVD와 황 원소를 동시에 사용하여 반응을 일으키는 것을 기반으로 한다. 이렇게 함으로써, 도핑 물질인 BVD가 MoS₂ layer에 동시에 삽입되 어 도핑 효과를 가져온다. 두 번째는 Surface Charge Transfer 방식이다. [11] 이 방식은 BVD와 MoS₂ 사이에서 발생하는 전하 이동을 중심으로 한다. 즉, BVD와 MoS₂ 사이의 직접적인 전하 교환을 통해 도핑 효과가 일어난다. 두 방법 각각의 장단점과 특성에 대해 분석을 통해, MoS₂의 n형 도핑과 특성 변화가 본 연구의 주 요 목적이다.

2. MoS₂ layer 사이에 BVD 도핑을 통한 p-Si/n-MoS₂의 광반응 성 향상

첫 번째 방식은 BVD를 이용한 MoS₂의 layer 사이에 도핑하는 방법으로, CVD 공정 중에 MoS₂의 성장 시, BVD를 증발시켜 MoS₂ 합성 중 BVD가 layer 사이에 침투되도록 하는 기술이다. 이 공정을 시작하기 전, 기초적으로 p형 실리콘 기판의 표면을 준비하기 위해 Oxide를 에칭하는 작업을 진행하였다. 이어서 e-Beam evaporator를 활용하여 2 nm 두께의 Mo를 p형 실리콘 기판에 증착시켰다. E-Beam 증착은 물질을 원자 또는 분자 단위로 기판에 증착시키는 고도로 정밀한 방법으로, 균일하고 높은 품질의 층을 형성할 수 있다. 이 증착된 샘플은 CVD 챔 버로 이동하여 높은 온도에서 Sulfurization과 화학적 반응을 진행하기 위해 준비되 었다. CVD 챔버 내에서는 Mo와 Sulfur 그리고 BVD가 화학적으로 반응하여 MoS₂ 를 형성하게 된다. 이때 Sulfur의 양을 일정하게 0.8 g으로 유지하면서, BVD의 양 을 변화시키는 실험을 통해 MoS2의 특성 변화를 조사하고자 하였다. 본 연구에서 는 BVD의 양을 0 ~ 0.2 g까지 조절함으로써 도핑의 정도를 조절했다. BVD의 양 에 따라 MoS₂의 전기적 특성과 구조적 특성에 어떠한 차이가 발생하는지를 비교 하여, 최적의 도핑 조건을 찾아내고자 하는 것이 주요 목표이다. 이렇게 준비된 환 경에서 700 ℃의 고온에서 Sulfur와 Mo, 그리고 BVD가 반응하여 n형 MoS₂가 성 장하게 된다. 이 과정을 통해 얻어진 MoS2 박막의 특성과 구조를 분석하여 p-n 다 이오드 구성 및 광반응성 향상에 어떠한 영향이 있는지 분석할 예정이다.



그림 42. CVD를 통한 BVD 도핑의 (a) 과정, (b) 개략도

BVD 도핑 후의 MoS₂의 변화를 관찰하기 위해 Raman 분광법을 활용하였다. 그 림 43에서 보듯이 BVD 도핑과 관계없이 MoS₂의 고유 픽인 E¹_{2g}와 A_{1g} 픽이 관찰 되어 BVD가 MoS₂의 구조 변화에는 영향이 없음을 알 수 있다. 하지만, BVD 도핑 량이 증가될수록 A_{1g} 픽과 E¹_{2g} 픽이 쉬프트 되는 것을 알 수 있다. 특히, A_{1g} 픽이 왼쪽으로 쉬프트되는 경향은 도핑 물질인 BVD의 양이 증가함에 따라 MoS₂의 전 자 구조나 결합 상태에 변화가 생긴다는 것을 의미한다. 또한, 본 연구에서 E¹_{2g} 픽 의 변화도 주목할 만한 결과로 나타났다. E¹_{2g} 픽 또한, BVD 도핑의 양이 증가함에 따라 왼쪽으로 쉬프트 되는 것은 Mo와 S 사이의 수평적인 결합 상태에도 영향을 주게 된다는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 BVD 도핑이 MoS₂의 전체적인 구조에 영향을 미치며, 그 진동 모드, 결합 상태, 및 전자 구조에 변화를 가져온다는 것을 보여준다.



그림 43. p-Si/n-MoS₂ PD에 (a) BVD를 도핑하지 않은 PD의 광학 이미지, (b) BVD를 0.08 g 도핑한 PD의 광학 이미지, (c) BVD를 0.2 g 도핑한 PD의 광학 이미지, (d) BVD 도핑량에 따른 라만 스펙트럼

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 BVD 도핑 전후의 MoS₂ 박막을 분 석했다. XPS는 물질의 표면 화학적 상태와 성분을 분석하는데 사용되는 기법으로, 특히 전자의 결합 에너지 변화를 측정함으로써 원소의 존재와 화학적 상태를 파악 할 수 있다. [28] 분석 결과, BVD를 도핑하기 전과 후에 S2p 픽과 Mo3d 픽에서 변화가 관찰되었다. 이러한 변화는 반폭치의 변화와 픽의 쉬프트를 통해 드러났는 데, 이는 BVD 도핑이 MoS₂의 격자 간격 및 구조적 변형에 영향을 주었음을 알 수 있다. 따라서, Mo3d 픽과 S2p 픽의 쉬프트는 BVD 내의 C, Cl, N과 같은 원소들이 MoS₂의 층 사이에 삽입되어 격자구조에 변형을 일으키고 있음을 보여준다. [28-29] 이는 BVD 원소들이 MoS₂와 상호작용하며 전자를 공급하는 역할을 함으 로 n형 dopant로 기여할 수 있음을 의미한다. 또한, BVD 도핑에 의해 Mo3d 픽의 반폭치가 증가했다. 반폭치의 증가는 daopant의 침투에 의한 Mo의 결합에너지 변 화를 의미한다. 또한, BVD의 양이 증가함에 따라 Mo3d 픽 대비 S2p 픽의 강도가 증가하는 것이 관찰되었다. 이는 MoS₂ 내부로의 도핑이 증가함을 의미하며, S2p 픽의 강도 증가는 BVD의 도편트들이 Mo 원자들과 더 강하게 결합하고 있다는 것 을 의미한다.



그림 44. BVD 도핑량에 따른 MoS₂ 박막의 XPS Mo3d 픽 (a) Without BVD, (b) BVD 0.08g, (c) BVD 0.2g, S2p 픽 (d) Without BVD, (e) BVD 0.08g, (f) BVD 0.2g

다음으로 BVD 도핑이 MoS₂ 결정구조에 미치는 영향을 조사하기 위해 XRD (X-ray Diffraction)를 측정했다. XRD는 재료의 결정 구조와 결정성을 분석하는 비 파괴적 방법으로, 재료 내 원자의 배열을 파악하여 결정 구조의 변화를 감지할 수 있다. 측정 결과, BVD가 도핑된 PD에서 (100) 픽이 사라지고 (103)과 (105) 픽이 증가된 것을 알 수 있다. 이는 BVD 도핑에 의한 결정구조 방향에 변화가 있음을 보여준다.



그림 45. CVD 도핑을 통해 제작된 p-Si/n-MoS₂ PD의 BVD 도핑 전후의 XRD 측정 결과

FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)으로 BVD 도핑 전후 의 MoS₂ PD의 표면 상태를 5만배와 10만배로 관찰했다. 그림 46에서 보이는 것처 럼, BVD를 도핑하지 않은 PD는 입자의 크기가 크고 형태가 불규칙한 것을 볼 수 있다. 그러나 BVD로 도핑한 PD에서는 입자들이 더 균일한 텍스처를 보이며, 입자 들 사이의 거리도 더 일정하다. BVD가 MoS₂ 성장시 layer 사이에 침투되어 Surfactant와 같은 역학을 수행한 것으로 판단 할 수 있다. 앞서 (100) 픽이 사라진 것은, BVD 도핑 전의 시편이 수직 방향의 성장이 더 강한 반면, BVD 도핑 후의 시편은 BVD에 의한 수평 방향의 성장이 된 것으로 예측할 수 있다.



그림 46. p-Si/n-MoS₂ PD의 BVD 도핑량에 따른 FE-SEM 측정 결과 (a) Without BVD, (b) BVD 0.08 g, (c) BVD 0.2 g

가. BVD 양에 따른 p-Si/n-MoS₂ PD의 광반응성 측정

BVD가 layer 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD의 광전류 반응성을 평가하였다. 이를 위 해, 그림 47과 같이 빛의 파장 변화에 따른 전류-전압 (IV) 측정을 실시하고, 그림 48과 같이 빛을 On/Off 해가며 광반응성을 측정하였다. Tunable laser를 사용하여 5초 간격으로 빛을 켜고 끄며, 400 nm에서 1000 nm까지 100 nm 간격으로 파장을 변화해가며 빛을 p-Si/n-MoS₂ PD에 조사하였다. 빛을 조사할 때 p-Si/n-MoS₂ PD의 전류값이 증가하는 것이 관찰되었고, 빛을 끄면 전류값이 초기 상태로 돌아 가는 결과를 얻었다. 이러한 결과는 도핑한 PD가 빛에 반응하여 전류가 증가하는 광전 효과를 가지고 있음을 나타낸다. 광전류의 증가는 빛을 흡수하고 전자-정공 쌍을 생성하기 때문이다.



그림 47. p-Si/n-MoS₂ PD의 BVD 도핑량에 따른 전류-전압그래프 (a) Without BVD, (b) BVD 0.08 g, (c) BVD 0.2 g, (d) BVD 0.8 g



그림 48. p-Si/n-MoS₂ PD의 BVD 도핑량에 따른 광전류 (a) Without BVD, (b) BVD 0.08 g, (c) BVD 0.2 g, (d) BVD 0.8 g

BVD를 도핑한 PD가 빛에 얼마나 효율적으로 반응하는지를 나타내는 지표로 Responsivity을 측정하였다. 측정 결과, BVD를 도핑하지 않은 PD는 800nm 파장에 서 0.8 A/W의 Responsivity 값을 나타냈다. 반면, BVD를 0.08g 도핑했을 때는 9.5 A/W, 0.2g을 도핑했을 때는 10 A/W의 Responsivity 값을 보였으며 BVD를 0.8 g 도핑한 경우 8 A/W의 Responsivity 값을 보였다. 이는 BVD를 도핑하지 않은 PD 에 비해 약 10배에서 12.5배까지 Responsivity가 향상된 것을 의미한다.



그림 49. p-Si/n-MoS₂ PD의 BVD 도핑량에 따른 Responsivity (a) Without BVD, (b) BVD 0.08 g doped, (c) BVD 0.2 g doped, (d) BVD 0.8 g doped

그림 50의 측정 데이터는 p-Si/n-MoS2 PD의 반응속도를 평가하기 위한 것이다. 반도체 재료의 광 반응성을 측정할 때 중요한 두 가지 매개변수는 상승 시간과 감 쇄 시간이다. 상승 시간은 빛의 감지가 시작되어 광전류가 기준치 (최대값의 10% 에서 90% 사이)에 도달하는 데까지 걸리는 시간이다. 감쇄 시간은 센서가 활성 상 태에서 비활성 상태로 돌아가는 데 걸리는 시간이다. 이는 빛이 off 되었을 때 광 전류가 최대값에서 기준치 (최대값의 90%에서 10% 사이)로 떨어지는 데까지의 시 간이다. 이 두 매개변수는 재료가 전기적 신호에 얼마나 빠르게 반응하는지를 나타 낸다. 그림 50을 보면, BVD를 도핑하지 않은 PD은 상승 시간이 973.7 ms, 감쇄 시간이 107.8 ms인 것으로 나타났다. 이는 재료가 전기적 신호에 반응하고 돌아오 는데 매우 느린 시간을 소요하며, 이런 긴 반응 시간은 빠른 전기적 스위칭이 필요 한 응용 분야에서는 악영향을 끼친다. 반면, BVD를 도핑한 PD들은 모두 더 짧은 상승 시간과 감쇄 시간을 보였다. BVD를 0.08 g 도핑했을 때, 상승 시간은 72.7 ms, 감쇄 시간은 100.4 ms로 측정되었다. 이것은 BVD를 도핑하지 않은 PD와 비 교했을 때 상당한 개선을 나타내며, 더욱 빠르게 전기적 변화에 반응할 수 있음을 의미한다. 더 높은 도핑 수준에서, 즉 BVD를 0.2 g 도핑했을 때의 상승 시간은 56.6 ms, 감쇄 시간은 92.2 ms로 나타났다. BVD를 0.8 g 도핑했을 때는 이러한 개 선이 더욱 두드러지며, 상승 시간은 27 ms, 감쇄 시간은 72.1 ms로 감소했다. 이 결과는 앞서 그림 41의 측정 결과에서처럼 BVD가 전자의 이동도를 향상시켰기 때 문이다.



그림 50. p-Si/n-MoS₂ PD의 BVD 도핑량에 따른 상승, 감쇄 시간 (a) Without BVD, (b) BVD 0.08 g, (c) BVD 0.2 g, (d) BVD 0.8 g

Surface charge transfer 도핑을 통한 p-Si/n-MoS₂의 광반응 성 향상

BVD 도핑이 전류 응답 및 광반응성 개선에 크게 도움이 되었지만 XPS, XRD 결과에서 보듯이 결정구조 변화가 발생되어, 이에 대한 영향을 배제하고 도핑을 하 기 위한 방법으로 Surface charge transfer 도핑 방법을 제안하고자 한다. Surface charge transfer 도핑은 반도체 물질의 전도성을 조절하는 방법으로, 반도체의 표면 에 도핑 물질을 적용하여 에너지 레벨 간의 상호작용을 통해 전자 또는 정공을 이 동시키는 과정이다. 이 도핑 기술은 반도체의 표면 전하 상태를 변경하여 재료의 저자적 성질을 조절하며, 이는 전도도, 전자 이동성 및 다른 전기적 특성의 개선으 로 이어진다. Surface charge transfer 도핑 방식은 전통적인 도핑 기법들이 재료 내부에 결함을 유발하거나 격자구조를 변경할 수 있는 반면, 표면 도핑은 표면 근 처에서만 전하가 이동하기 때문에 재료의 내부 구조를 보존하는 접근법이다. 도핑 물질로는 분자, 금속, 산화물 등이 있으며, 이들은 반도체와 다른 에너지 레벨을 갖 고 있어 물질 내 전자 또는 정공이 반도체의 전도대나 가전자대로 이동하게 만든 다. 이러한 전하 이동은 반도체의 표면 전하 밀도를 변형시켜 재료의 전기적 성질 을 조절하고, 소자의 전도도가 증가하거나 감소할 수 있다. 또한, 이러한 도핑 방법 은 낮은 온도에서 구조가 변하는 재료에 특히 유용하다. 이에 Surface charge transfer 도핑은 그래핀, MoS_와 같은 2차원 재료의 도핑 기술로 활용성을 가진다. Surface charge transfer 도핑은 p-n 접합 구성 시 n형 MoS2 합성을 가능하게 하 며 농도증가 및 이동도 개선을 통해 광신호 검출 및 변환 효율을 향상시킬 수 있 다.

본 연구에서 n형 MoS₂ 박막 형성을 위한 Surface charge transfer 도핑 과정은 그림 51과 같다. 그림 51과 같이 BVD 분말을 MoS₂ 표면 위에 배치하고, 이후 RTA (Rapid Thermal Annealing) 장비를 이용하여 급속 열처리를 하는 것으로 구 성된다. RTA 과정은 일반적으로 빠른 시간 내에 고온에서 재료를 처리하여, 원하 는 화학적 반응이나 물리적 변화를 유도하는 데 사용된다. 본 연구에서는 600 °C에 서 800 °C까지의 온도 범위에서 100 °C 간격으로 변화해가며, 각각 1분간 열처리 를 해주어 최적의 도핑 조건를 찾고자 했다. RTA를 통한 도핑은 MoS₂ 박막의 구 조 변형을 최소화하며 BVD로부터 전자가 MoS₂ 표면으로 효과적으로 전달되어 n 형 MoS₂ 박막 형성을 돕는다.


그림 51. Surface charge transfer 도핑의 개략도

가. 열처리 온도변화에 따른 n형 MoS₂ 박막 형성 및 p-Si/n-MoS₂ PD 의 광응답 특성

그림 52(a-c)는 600 °C에서 800 °C까지 100 °C 간격으로 Surface charge transfer 방법으로 도핑한 MoS₂ 박막들의 표면 이미지다. 600 °C와 800 °C로 도핑 한 경우, 표면에 BVD 입자가 관찰되어 열처리 과정시 내부로 침투되지 않았다는 것을 알 수 있다. 그림 52(d)는 Surface charge transfer 방식을 이용하여 600 °C, 700 °C, 800 °C의 다양한 온도에서 BVD를 도핑한 MoS₂ 박막들과 도핑하지 않은 MoS₂ 박막들의 Raman 스펙트럼을 보여준다. 라만 스펙트럼을 통해 BVD 도핑 시 MoS₂의 기본적인 결정 구조를 손상시키지 않았음을 나타낸다. 하지만 BVD를 도 핑한 PD에서 A_{1g} 픽의 레드 시프트가 관찰되었는데, 이는 이전에 CVD 방법을 사 용하여 BVD를 도핑했을 때 얻어진 결과인 n형 MoS₂ 도핑을 나타내는 결과와 일 치한다. A_{1g} 픽의 레드 시프트는 BVD가 MoS₂ 표면에 성공적으로 도핑되어 전하 이동이 일어났음을 의미하며, 이는 BVD 도핑이 소자에 변화를 가져왔음을 의미한 다. [30] 이러한 결과를 통해 BVD가 MoS₂의 표면 전하 특성에 영향을 미쳤고, 이 는 소자의 전기적 및 광학적 성질을 조절하는 데 도움이 될 것으로 판단된다.



그림 52. Surface charge transfer로 도핑된 MoS₂ 박막들의 광학 이미지 열처리 온도 (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 열처리 온도에 따른 MoS₂ 박막들의 라만 스펙트럼

다음으로 Surface charge transfer 도핑을 진행한 p-Si/n-MoS₂ PD의 광전류 반 응성을 평가하였다. 제작된 PD의 p-n 접합이 잘 이루어졌는지 판단하기 위해 그림 53과 같이 전류-전압 곡선을 측정하였다. 다이오드 곡선을 가지는 것을 보아 p-n 접합이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 또한, BVD 양이 증가 되었을 때 전류값이 증 가되는 것을 확인할 수 있고 이를 보아 MoS₂ 박막이 n형 도핑 되었음을 보여준다. 다음으로 그림 54와 같이 파장을 400 nm에서 1000 nm까지 변화시켜가며 광반응 성을 측정하였다. 빛이 조사되었을 때 Environental photogating 없이 균일하게 광 전류가 증가되는 것을 확인할 수 있었다.



그림 53. Surface charge transfer로 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD의 전류-전압 그래프. BVD 양과 열처리온도 (a) 0.02 g, 600 °C, (b) 0.02 g, 800 °C, (c) 0.02 g, 700 °C, (d) 0.04 g, 700°C, (e) 0.08 g, 700°C



그림 54. Surface charge transfer로 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD의 광전류 측정 데이터. BVD 양과 열처리온도 (a) 0.02 g, 600 °C, (b) 0.02 g, 700 °C, (c) 0.02 g, 800 °C

그림 55는 600 °C, 700 °C, 800 °C의 다양한 온도로 BVD를 열처리하여 형성된 p-Si/n-MoS₂ PD들의 Responsivity 측정 결과를 보여준다. 그림 55(a) 에서 600 °C 에서 도핑한 PD는 800 nm 파장에서 약 3.5 A/W의 Responsivity를 나타낸다. 그림 55(b)는 700 °C에서 도핑한 PD로 700 nm 파장에서 약 17.5 A/W의 높은 Responsivity를 보여주고 있다. 이는 측정된 모든 PD 중 가장 높은값으로, 열처리 온도 증가를 통해 BVD와 MoS₂ 사이의 계면에서 Inter-diffraction에 의해 도핑 효 율이 향상 될수록 p-Si/n-MoS₂ PD가 더 효율적으로 빛을 전기적 신호로 변환할 수 있음을 의미한다. 그림 55(c)에서는 800 °C에서 도핑한 PD가 800 nm에서 약 1.3 A/W의 Responsivity를 가지고 있는 것을 보여준다. 이 값은 600 °C에서 도핑 한 PD의 Responsivity보다 낮으며, 이는 도핑 과정에서 온도가 너무 높으면 MoS₂ 박막과 BVD의 Inter-diffraction 현상이 강해져 오히려 결함 등이 유발될 수 있고 이로 인해 응답성이 저하될 수 있음을 나타낸다. 전반적으로, 700 °C에서 도핑한 PD가 모든 파장에 걸쳐 가장 높은 Responsivity를 보여주는 것으로 관찰된다. 이 는 도핑 과정에서의 온도가 MoS₂의 광전류 반응성에 역할을 할 수 있음을 보여준 다.



그림 55. Surface charge transfer로 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD의 Responsivity. BVD 양과 열처리 온도 (a) 0.02 g, 600 °C, (b) 0.02 g, 700 °C, (c) 0.02 g, 800 °C 그림 56은 Surface charge transfer 도핑으로 BVD를 도핑 한 후, 600 °C, 700 °C, 800 °C의 온도 조건에서 제작된 p-Si/n-MoS₂ PD들의 응답성, 즉 상승 시간과 감쇄 시간을 비교하여 보여준다. 이 응답성은 소자가 광신호를 감지하는 속도를 나 타내는 요소로, 광센서의 성능을 평가하는 데 사용된다. 상승 시간과 감쇄 시간이 짧을수록 장치는 더 빠르게 반응하고, 광센서에 적합함을 의미한다. 그림 56(a)에서 600 °C에서 BVD로 도핑한 PD은 상승 시간이 44.1 ms, 감쇄 시간이 63.3 ms로 측 정되었다. 그림 56(b)는 700 °C에서 도핑된 PD가 상승 시간 40.9 ms, 감쇄 시간 59.6 ms의 결과를 보여주었다. 마지막으로, 그림 56(c)에서 800°C에서 BVD로 도핑 한 PD은 상승 시간이 36.1 ms, 감쇄 시간이 57.6 ms로 측정되었다. 800 °C에서 도 핑된 PD가 가장 빠른 반응 시간을 보이나, 앞선 결과에서 전류 응답이 감소하였기 때문에 그림 55과 그림 56을 종합하여, 700 °C에서 Surface charge transfer로 BVD를 도핑한 p-Si/n-MoS₂ PD가 광전류 반응성을 최적화 하는데 가장 효과적이 라는 것을 보여준다. 이러한 결과에 기초하여, 700 °C의 열처리 조건에서 BVD의 양을 조절하여 다양한 도핑 농도에서 p-Si/n-MoS₂ PD들을 추가적으로 제작하고 분석, 측정했다.



그림 56. Surface charge transfer로 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD의 상승, 감쇄 시간 측정 데이터. BVD 양과 열처리 온도 (a) 0.02 g, 600 °C, (b) 0.02 g, 700 °C, (c) 0.02 g, 800 °C

나. BVD 양에 따른 n형 MoS₂ 박막 형성 및 p-Si/n-MoS₂ PD의 광응답 특성

그림 57은 Surface charge transfer로 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD들의 BVD 도핑량 변화에 따른 XPS 측정 결과다. 분석 결과, BVD를 도핑하기 전과 후의 S2p 픽과 Mo3d 픽의 강도 외의 큰 변화가 관찰되지 않았다. 이는 이전의 MoS₂의 layer 사 이에 도핑하는 방법이 격자 간격 및 구조적 변형에 영향을 주어 픽의 쉬프트와 반 치폭의 변화를 주었던 결과와 다른 모습을 보여준다. Surface charge transfer로 도 핑된 p-Si/n-MoS₂ PD들의 Mo3d 픽과 S2p 픽은 BVD를 도핑하지 않은 PD와 동 일한 위치를 보여주며 반치폭의 변화 또한, 바뀌지 않는 모습을 보여준다. 하지만, BVD의 도핑량이 많아질수록 S2p 픽과 Mo3d 픽의 강도는 줄어드는 모습을 보였 는데 이는 BVD가 MoS₂ 박막 표면의 전하 이동과 남아있는 BVD 잔여물에 의한 영향으로 판단된다. [31] 이러한 결과는 기존 layerd 도핑과는 다르게 Surface charge transfer 도핑이 MoS₂ 박막의 격자간격 및 구조에 영향을 주지 않으면서 MoS₂ 박막 표면에서의 전자적 성질을 조절하여 도핑할 수 있는 방법임을 보여준 다.



그림 57. 700 °C로 Surface charge transfer 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD의 BVD 도핑량에 따른 MoS₂ 박막의 XPS Mo3d 픽. (a) Without BVD, (b) 0.02 g, (c) 0.04 g, (d) 0.08 g, S2p 픽. (e) Without BVD, (f) 0.02 g, (g) 0.04 g, (h) 0.08 g

그림 58은 Responsivity가 가장 높았던 700 °C에서 Surface charge transfer로 도 핑된 p-Si/n-MoS₂ PD의 광전류 측정 결과이다. BVD 도핑의 양을 0.02 g에서 0.04 g, 그리고 0.08 g까지 두 배씩 증가하며 광전류를 400nm부터 1000 nm까지 변 화시켜가며 광반응성을 측정하였다. 빛이 조사되었을 때 Si과 MoS₂의 접합부에서 광전류가 증가하고, 빛이 차단되었을 때 전류가 초기 상태로 돌아가는 것을 보여주 었다. 그러나 BVD 도핑량이 증가함에 따라, 측정된 광전류 신호에서 잡음의 양이 증가하는 경향을 보였다.



그림 58. 700 °C로 Surface charge transfer 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD의 BVD 도핑량에 따른 광전류 측정 결과. BVD (a) 0.02 g, (b) 0.04 g, (c) 0.08 g

그림 59는 700 °C 열처리 조건에서 다양한 양의 BVD를 도핑함으로써 얻은 p-Si/n-MoS₂ PD의 Responsivity 변화를 보여준다. 그림 59(a)는 0.02 g의 BVD를 도핑한 p-Si/n-MoS₂ PD로, 700 nm 파장에서 최대 17.5 A/W의 Responsivity를 나 타냈다. 그림 59(b)는 0.04 g의 BVD를 도핑한 p-Si/n-MoS₂ PD를 보여주며 800 nm 파장에서 최대 103 A/W의 Responsivity를 보여주며, 0.02 g을 도핑했을 때 보 다 더 높은 광응답성을 보여준다. 그림 59(c)는 0.08 g의 BVD를 도핑한 p-Si/n-MoS₂ PD로, 800 nm 파장에서 Responsivity가 411 A/W까지 증가하며 도 핑량이 증가함에 따라 Responsivity가 현저하게 증가하는 모습을 보여주었다. 따라 서 구조적 변형 없이 순수하게 도핑을 하게 된 Surface transfer doping 방법이 n 형 MoS₂ 박막의 구조 형성 및 p-n 접합 구조 및 광응답 효율 개선에 효과적임을 알 수 있다.



그림 59. 700 °C의 열처리 온도에서 BVD 도핑 양 변화에 의해 제작 된 p-Si/n-MoS₂ PD의 Responsivity. (a) 0.02 g, (b) 0.04 g, (c) 0.08 g

그림 60은 p-Si/n-MoS₂ PD에 BVD를 Surface charge transfer 방식으로 도핑했 을 때 도핑량에 따른 상승, 감쇄 시간을 보여준다. p-Si/n-MoS₂ PD들은 700 °C로 도핑되었다. 그림 60에서 0.02 g의 BVD를 도핑한 PD은 상승 시간이 40.9 ms, 감 쇄 시간이 59.6 ms로 측정되었다. BVD를 0.04g 도핑한 p-Si/n-MoS₂ PD는 상승 시간이 19.8 ms로 BVD를 0.02 g을 도핑했을 때보다 더 빨랐고, 감쇄 시간은 66.5 ms로 늘었지만 유사한 결과를 보였다. BVD를 0.08 g 도핑한 p-Si/n-MoS₂ PD는 상승 시간이 76.4 ms로 가장 길었고, 감쇄 시간은 97.6 ms로 측정되었으며 BVD를 0.08g을 도핑했을 때 상승, 감쇄 시간이 가장 느렸다. 반면, BVD를 0.04g 도핑했을 때의 p-Si/n-MoS₂ PD가 가장 빠른 상승 및 감쇄 반응 시간을 보였다. 이전의 결 과와 같이 BVD의 양이 증가함에 따라 p-Si/n-MoS₂ PD의 Responsivity는 크게 향상될 수 있으나 소자의 응답성은 저해할 수 있는 것으로 보여졌다. 즉, 적절한 양의 BVD 도핑은 Responsivity를 높이는 데 유리하지만, 과도한 양의 BVD 도핑 은 소자의 상승 및 감쇄 시간을 증가시켜 장치의 응답성을 저해할 수 있다. 따라서 소자의 도핑 수준을 결정할 때는 Responsivity의 향상과 상승 및 감쇄 시간의 최적 화 사이에서 균형을 찾는 것이 중요하다.



그림 60. 700 °C로 Surface charge transfer 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD의 BVD 도핑량에 따른 상승, 감쇄시간. BVD (a) 0.02 g, (b) 0.04 g, (c) 0.08 g

그림 61은 surface transfer charge 방식으로 BVD를 0.08 g 도핑한 p-Si/n-MoS₂ PD의 상승 및 감쇄 시간을 정밀하게 측정한 실험 결과를 보여준다. 이 결과는 피 코암미터 (Picoammeter) 및 오실로스코프를 사용하여 빠른 전류 응답을 분석하였 으며, 초당 약 10만번의 매우 빠른 속도로 측정하고 광전류의 상승 시간과 감쇄 시 간을 연속적으로 측정하여 제작한 PD의 전기적 성능의 일관성과 신뢰성을 평가했 다. 그림 61의 결과를 보면, 상승 시간은 각각 70.2 ms, 70.7 ms, 69.8 ms로 측정되 었으며, 감쇄 시간은 각각 89.1 ms, 88.6 ms, 89.2 ms로 측정되었다. 이러한 반복 측정을 통해 얻은 데이터로 Surface charge transfer로 BVD 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD가 일관적이고 안정적인 빛 감지가 가능하다는 것을 시사한다. 특히 이러한 상 승 및 감쇄 시간의 일관성은 제작한 p-Si/n-MoS₂ PD가 지속적으로 빛의 변화에 반응하고, 그 결과로 신뢰할 수 있는 광 신호 처리 능력이 있음을 의미한다.



그림 61. BVD 0.08 g 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD의 (a) 상승 시간, (b) 감쇄 시간

Tunable laser의 출력밀도를 바꿔가며 광전류와 그에 해당하는 Responsivity를 측정했다. 제작한 p-Si/n-MoS₂ PD의 인가전압을 1 V, 3 V, 5 V로 증가시키며 광 전류를 측정했다. 인가전압이 증가하면 광전류가 증가하는 모습을 보였다. 또한, 출 력밀도에 대한 광전류 값과 Responsivity를 구했다. PD에서 광전류는 일반적으로 입사하는 빛의 출력에 비례한다. 입사하는 에너지의 밀도가 증가함에 따라, 단위 시간당 더 많은 광자가 흡수되어 더 많은 캐리어를 생성하게 된다. 이러한 캐리어 생성의 증가는 더 높은 광전류로 이어진다. 측정 결과, 출력밀도가 커지며 광전류 가 선형적으로 증가하는 모습을 보였다. 이는 제작한 BVD가 도핑된 p-Si/n-MoS₂ PD가 빛의 세기를 감지할 수 있음을 의미한다. 하지만, Responsivity의 경우 출력 밀도가 커지며 떨어지는 모습을 보였다. 이는 2차원 물질을 기반으로 제작한 PD의 전형적인 특징이다. [32] 낮은 출력밀도에서는 광전류가 일정한 Responsivity를 유 지한다. 그러나 높은 출력밀도에서는 캐리어의 재결합, 흡수 부위의 포화, 또는 트 랩 (trap)의 채워짐과 같은 다양한 요인으로 인해 출력밀도가 증가함에 따라 Responsivity가 감소하는 결과를 낸다. [29, 32, 34] 향후 이에 대한 개선을 위한 연 구가 필요할 것으로 판단된다.



그림 62. (a) 인가전압에 따른 광전류, Tunable laser의 출력밀도에 따른 (b) 광전류, (c) Responsivity

제4장 결론

MoS₂ (Molybdenum disulfide)는 밴드 갭이 없는 그래핀 (graphene)을 대체할 수 있는 유력한 2차원 물질로 여겨지고 있으며, 두께에 따라 밴드 갭이 변한다는 특성 과 광전자 소자로 광전효과로 인해 각광을 받고 있다. MSM (Metal-Semiconductor-Metal) 구조의 광센서는 SBH (Schottky Barrier Height)로 인해 캐리어가 장벽을 넘는데 많은 에너지가 요구되어 느린 반응속도를 보여준다. 이를 해결하기 위해 본 연구에서는 p형 반도체와 n형 반도체를 접합한 p-n 접합을 제작했다. n형 MoS₂는 Ohmic contact을 형성하기 쉬우나, p형 MoS₂는 Fermi level 로 인해 Ohmic contact을 형성하기 어렵다. 이를 해결하기 위해 p형 실리콘과 n형 MoS2를 이종접합 하였다. MoS2는 두께에 따라 밴드 갭이 변하는 등 구조적 및 광 학적 특성이 달라지기 때문에 제작할 p-Si/n-MoS₂ PD에 최적의 MoS₂ 두께를 찾 는 연구를 진행했다. 이를 위해, MoS2를 1 layer, 3 layer, 5 layer로 p형 실리콘 위 에 증착했으며, 빛을 조사하고 반응성과 반응속도를 측정한 결과, 1 layer의 MoS2가 가장 높은 퍼포먼스를 보여주었다. 하지만 주변 환경에 의해 영향을 크게 받는 Environmental photogating 현상으로 인해 광센서에 부적합하다 판단하여, 그 다음으 로 높은 퍼포먼스를 보여준 3 layer MoS2를 사용하기로 했다. 도핑을 하지 않은 p-Si/n-MoS₂ PD는 광반응성 0.75 A/W, 상승 및 감쇄 시간 120 ms / 121 ms로 성 능 개선이 필요하다 판단되었다. 이를 위해 BVD (Benzyl Viologen Dichlodride)를 통해 MoS2를 n형 도핑하는 방법이 두 가지 제안되었다. 첫 번째는 CVD로 MoS2 성장 중, BVD를 증발시켜 MoS2의 layer에 도핑하는 방법이다. BVD의 양을 늘려가 며 MoS2를 측정했으며, BVD의 양이 많아질수록 MoS2 내부에 도핑이 더 많이 되 는 모습을 보였다. 도핑의 효과로 Responsivity가 10A/W 까지 상승하고, 상승 시간 27 ms, 감쇄 시간 72.1ms까지 크게 감소하는 모습을 보여주었다. 하지만 기존 결정 성이 좋았던 선행 보고된 Responsivity가 턱 없이 부족한 값으로 결정구조의 변화 가 효율 저하에 원인이 되었다고 판단하여 두 번째 도핑 방법으로 MoS₂의 결정구 조 변화가 없는 Surface Charge Transfer 도핑이 진행되었다. 열처리 온도를 600 °C, 700 °C, 800 °C로 진행하고 성능을 측정한 결과. 700 °C에서 가장 좋은 결과를 보였다. 그 후, 700 °C에서 BVD의 양을 늘려가며 성분분석과 측정을 진행했다. Surface Charge Transfer 도핑의 경우 이전의 도핑 방법과 다르게 내부에 도핑이

되지 않고 표면에 도핑이 되어 MoS₂ 내부의 결정구조를 변경하지 않으면서 성공 적인 도핑이 이루어졌다. 측정 결과, Surface charge transfer 도핑은 BVD의 양이 증가함에 따라 반응성이 약 411 A/W까지 크게 증가되는 모습을 보였으나, 과도한 도핑이 될 경우 상승 및 감쇄 시간을 저해하는 결과를 보였다. 본 연구의 결과로 p-Si/n-MoS₂ PD의 가능성을 보여 주었으며, n형 도핑의 양을 조절하며 특성을 변 화시켜 다양한 응용분야에 접목이 가능할 것으로 기대된다.

[참고문헌]

- [1] Yun, Lim, et al. "Research Trends of Two Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Semiconductor Materials and Devices." Electronics and Telecommunications Trends. 29, 43–52. (2014)
- [2] Jiang and J. W. "Graphene versus MoS₂: A short review." Frontiers of Physics. 10, 106801 (2015)
- [3] Zion Market Research. "Photodiode Sensors: Size, Share, Growth, Trends, and Forecast, 2030." (2020)
- [4] MarketsandMarkets. "Light Sensors Market by Function Global Forecast to 2022." (2016)
- [5] Hu, T, et al. "Photodetectors based on two-dimensional MoS_2 and its assembled heterostructures." Chip. 1, 100017 (2022)
- [6] Li, Yang, et al. "Photodiode-like behavior and excellent photoresponse of vertical Si/monolayer MoS₂ heterostructures." Scientific Reports. 4.1, 7186 (2014)
- [7] Yu, Yongqiang, et al. "Graphene/MoS₂/Si nanowires Schottky-NP bipolar van der Waals heterojunction for ultrafast photodetectors." IEEE Electron Device Letters. 39.11, 1688-1691 (2018)
- [8] Rai, Amritesh, et al. "Progress in contact, doping and mobility engineering of MoS₂: an atomically thin 2D semiconductor." Crystals. 8, 316 (2018)
- [9] Das, Saptarshi, et al. "High performance multilayer MoS_2 transistors with

scandium contacts." Nano Letters. 13.1, 100-105 (2013)

- [10] Joo, Min-Kyu, et al. "Electron-hole pair condensation in Graphene/MoS₂ heterointerface. arXiv. 1711.00606 (2017)
- [11] Kiriya, Daisuke, et al. "Air-stable surface charge transfer doping of MoS₂ by benzyl viologen." Journal of the American Chemical Society. 136.22, 7853-7856 (2014)
- [12] Rai, Amritesh, et al. "Progress in contact, doping and mobility engineering of MoS₂: an atomically thin 2D semiconductor." Crystals. 8.8, 316 (2018)
- [13] Mohamed, Elham F. "Nanotechnology: future of environmental air pollution control." Environmental Management and Sustainable Development. 6.2, 429 (2017)
- [14] Hirsch, Andreas. "The era of carbon allotropes." Nature materials 9.11, 868–871 (2010)
- [15] 정유진. "한국과학기술기획평가원(KISTEP)." ie 매거진. 28, 50-53 (2021)
- [16] K. Zhang et, al. "Tuning the electronic and photonic properties of monolayer MoS₂ via in situ rhenium substitutional doping." Advanced Functional Materials. 28, 1706950 (2018)
- [17] Radisavljevic, Branimir, et al. "Single-layer MoS₂ transistors." Nature nanotechnology. 6.3, 147–150 (2011)
- [18] Mak KF, et al. "Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor." Physical Review Letters. 105, 136805 (2010)

- [19] Taffelli, Alberto, et al. "MoS₂ based photodetectors: a review." Sensors.21.8, 2758 (2021)
- [20] Czerniak-Łosiewicz, Karolina, et al. "Time dependence of photocurrent in chemical vapor deposition MoS₂ monolayer-intrinsic properties and environmental effects." The Journal of Physical Chemistry C. 124.34, 18741-18746 (2020)
- [21] Xiao, Shaoqing, et al. "Atomic-layer soft plasma etching of MoS₂." Scientific reports. 6.1, 19945 (2016)
- [22] Tran, T. Thao, et al. "Designing indirect direct bandgap transitions in double perovskites." Materials Horizons. 4.4, 688–693 (2017)
- [23] Zhang, Xin, et al. "Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material." Chemical Society Reviews. 44.9, 2757–2785 (2015)
- [24] Lee, Jae-Ung, et al. "Anomalous excitonic resonance Raman effects in few-layered MoS₂." Nanoscale. 7.7, 3229–3236 (2015)
- [25] Li, Hong, et al. "From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering." Advanced Functional Materials. 22.7, 1385–1390 (2012)
- [26] Scheuschner, Nils, et al. "Interlayer resonant Raman modes in few-layer MoS₂." Physical Review B. 91.23, 235409 (2015)
- [27] Omura, Yasuhisa., "Empirical and Theoretical Modeling of Low-Frequency Noise Behavior of Ultrathin Silicon-on-Insulator MOSFETs Aiming at Low-Voltage and Low-Energy Regime." Micromachines. 10.1, 5 (2019)

- [28] Baer, Donald R., and Mark H. "XPS analysis of nanostructured materials and biological surfaces." Engelhard. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 178, 415–432 (2010)
- [29] Rogalski, Antoni, et al. "Infrared HOT Photodetectors: Status and Outlook." Sensors. 23.17, 7564 (2023)
- [30] Ryu, Min-Yeul, et al. "Triethanolamine doped multilayer MoS₂ field effect transistors." Physical Chemistry Chemical Physics. 19.20, 13133-13139 (2017)
- [31] Nagata, T, et al. "Bias application hard x-ray photoelectron spectroscopy study of forming process of Cu/HfO₂/Pt resistive random access memory structure." Applied Physics Letters 98.23 (2011)
- [32] Wang, Xudong, et al. "Ultrasensitive and broadband MoS₂ photodetector driven by ferroelectrics." Advanced Materials. 27.42, 6575–6581 (2015)
- [33] Rogalski, Antoni, et al. "Infrared HOT Photodetectors: Status and Outlook." Sensors. 23.17, 7564 (2023)
- [34] Wen, Xixing, et al. "High-crystallinity epitaxial Sb₂Se₃ thin films on mica for flexible near-infrared photodetectors." ACS applied materials & interfaces. 12.31, 35222-35231 (2020)