



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](#)

2024년 2월

석사학위 논문

산화주석 박막 및 나노와이어
기반 고성능 자가-전력
자외선 광검출기

조선대학교 대학원

신소재공학과

김 성 은

산화주석 박막 및 나노와이어
기반 고성능 자가-전력
자외선 광검출기

High-performance of self-powered
ultraviolet photodetectors
based on SnO₂ thin films and nanowires

2024년 2월 23일

조선대학교 대학원

신소재공학과

김 성 은

산화주석 박막 및 나노와이어
기반 고성능 자가-전력
자외선 광검출기

지도교수 강 현 철

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2023년 10월

조선대학교 대학원

신소재공학과

김 성 은

김성은의 석사학위논문을 인준함

위원장	<u>박진성</u>	(인)
위원	<u>강현철</u>	(인)
위원	<u>박현중</u>	(인)

2023년 12월

조선대학교 대학원

목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
제 1 절 SnO ₂ 결정구조 및 특성	3
제 2 절 Vapor-liquid-solid mechanism	6
제 3 절 Schottky and Ohmic contact	8
제 4 절 Solar-blind UV photodetector	11
제 3 장 실험방법	13
제 1 절 Thermal CVD 공정을 통한 SnO ₂ 나노와이어 증착	13
제 2 절 RF Sputtering 공정을 통한 SnO ₂ 박막 증착	16
제 4 장 결과 및 고찰	19
제 1 절 SnO ₂ 나노와이어 성장 mechanism	19
1. 500 °C 와 600 °C 성장 mechanism	19
가. SEM 및 XRD 분석	19
2. 700 °C 800 °C 성장 mechanism	21
가. SEM 및 XRD 분석	21
나. EDX 및 TEM 분석	24
3. 900 °C 성장 mechanism	28
가. SEM 및 XRD 분석	28

제 2 절 SnO ₂ NW 기반 UVC photodetector 성능	30
1. I-V curve, responsivity, detectivity 결과 분석 ..	30
2. Spectral response, photoresponse time, self-powered 특성 분석	35
3. Charge carrier transport mechanism	39
제 3 절 Ar 분위기에서 성장한 SnO ₂ 박막 특성 및 photodetector의 성능	41
제 4 절 O ₂ 분위기에서 성장한 SnO ₂ 박막 특성	44
1. X-ray reflectometry 분석	44
2. XRD 및 AFM 분석	46
3. θ -rocking curve 분석	50
제 5 절 O ₂ SnO ₂ 박막 기반 UV photodetector 성능	52
1. I-V curve, responsivity, detectivity 결과 분석 ..	52
2. Spectral response, photoresponse time 결과 분석	56
3. Charge carrier transport mechanism	60
제 5 장 결론	62
참고문헌	64

List of Tables

Table I. Physical properties of SnO₂.

Table II. Comparison of the performance parameters of the SnO₂ NW photodetector with those of reported SnO₂ NW based UV photodetectors.

Table III. Comparison of the performance parameters of the SnO₂ thin film photodetector with those of reported SnO₂ thin films based UV photodetectors.

List of Figure

- Figure 1.** Unit cell of the tetragonal structure of SnO₂. The Sn is represented by the gray spheres and O is represented by the red spheres.
- Figure 2.** Schematic illustration for the VLS growth mechanisms. (a)–(b) Dewetting into Au nanoparticles. (b)–(c) VLS for the in-plane growth with Au nanoparticles seeds. (c)–(d) Vertical growth to form a NW forest.
- Figure 3.** (a) Energy band diagram of a metal and n-type semiconductor before contact. (b) Schottky contact of a metal and semiconductor junction.
- Figure 4.** (a) An ideal energy band diagram before contact. (b) After contact for a metal n-type semiconductor junction.
- Figure 5.** Subdivision diagram of the ultraviolet light region.
- Figure 6.** Various applications of solar-blind UV photodetector.
- Figure 7.** Schematic illustration of thermal CVD principle used for synthesizing SnO₂ NWs.
- Figure 8.** Fabricated method of photodetector based on SnO₂ NWs. (a) SnO₂ NWs synthesized at 800 °C (b) SnO₂ NW in solution. (c) SnO₂ NWs transferred on the electrode.
- Figure 9.** Schematic diagram of RF-sputtering used for SnO₂ thin films deposition.
- Figure 10.** (a) SEM image of a sample grown at 500 °C. Au thin films were transformed into Au nanoparticles by dewetting. (b) XRD profiles of host Au/sapphire and samples grown at 500 and 600 °C. The inset in (c) highlights a binary structure composed of an Au tip and SnO₂ stem.
- Figure 11.** SEM image of samples grown at (a) 700 °C and (b) 800 °C. NW cotton can be clearly observed. (c) The SEM image highlights a vertical SnO₂ NW composed of a tip and stem structure. (d) Cross-sectional SEM image of a sample grown at 800 °C. The thickness of NW cotton was estimated to be approximately 100 μm and the length of an individual NW was estimated to be greater than 200 μm. (e) XRD profiles show several peaks

representing the crystalline planes of the rutile SnO₂ phase.

Figure 12. SEM image of SnO₂ NW width of samples grown at (a) 800 °C. (b) The width of the NWs were measured and shown in a histogram. Mean size of NW width is 135 nm.

Figure 13. (a) EDX spectra were measured in the regions of the tip and stem. (b)–(e) Scanning TEM image and the corresponding EDX maps of Au, Sn and O atoms of a single SnO₂ NW, respectively. The elemental distributions in a single NW are well distinguishable. The tip mainly consists of Au atoms, whereas the stem is composed of Sn and O atoms.

Figure 14. (a) Scanning TEM and (b) high-resolution TEM images of a single SnO₂ NW. The black dotted line in (b) indicates a vertically aligned twin boundary. (c) (d) FFT patterns of the atomic arrangement on the left A and right A_T domains between the twin boundaries, respectively.

Figure 15. (a) Scanning TEM image of single SnO NW. (b) and (c) High-resolution TEM image of the local area indicated by a yellow square in (a) and the corresponding autocorrelation image, respectively. (d) The FFT pattern of the TEM image clearly illustrates the diffraction patterns corresponding to the rutile SnO phase.

Figure 16. (a) SEM image and (b) XRD profile of a sample grown at 900 °C. Most SnO₂ NWs exhibit in-plane growth guided by Au nanoparticles. The inset in (b) shows a zigzag-shaped in-plane SnO₂ NW.

Figure 17. (a) The schematic shows the measurement scheme for the photoresponse characteristics of the SnO₂ NW photodetector. (b) The image under an optical microscope is a nanowire transferred onto an electrode.

Figure 18. The performance of an MSM-type photodetector composed of SnO₂ NW networks. (a) I_{UV} and I_{dark}. The inset in (b) is I_{UV} and I_{dark} with linear scale, indicating that the SnO₂ NW photodetector is a symmetric Schottky type device. (c) R and (d) D* as a function of applied bias.

- Figure 19.** To evaluate the performance uniformity of the SnO₂ NW photodetectors, nine MSM devices were fabricated and the current (I)-voltage (V) curves were measured.
- Figure 20.** (a) The wavelength-dependent I-V curves of SnO₂ NW photodetector. (b) Variation of responsivity as a function of wavelength. The cut off edge wavelength appeared around 350 nm, which is defined as the wavelength exhibiting 1% of maximum responsivity.
- Figure 21.** (a) The time-dependent photorepsonse curves of the SnO₂ NW photodetector with a UV light cyclically turned on and off. (b) Self-powered feature for the photovoltaic effect measured at a nominal zero bias.
- Figure 22.** Photoresponse time factors of sensing curve of the SnO₂ NWs photodetector.
- Figure 23.** (a) Sem image of the junctions between SnO₂ NWs grown at 800 °C. (b) Schematic illustration of a junction barrier for the electron transport. The oxygen ion on the surface of SnO₂ NW formed by the adsorption of oxygen molecules in the air works in the photoelectric current gain.
- Figure 24.** The SnO₂ NWs photodetector annealed at 600 °C in an oxygen atmosphere were improved the slow response speed.
- Figure 25.** Schematic diagram of the energy band of the SnO₂ NW photodetector of an MSM type. Energy alignment between Au and SnO₂ for a symmetric schottky contact. (a) The dark current is related to excitation process of donor electrons at shallow level. (b) The photocurrent is related to the generation and recombination of EHP. Due to V_o and other levels within the band gap, the charges were trapped and released.
- Figure 26.** The performance of a MSM-type photodetector based SnO₂ thin films. The I_{dark} and I_{UV} gradually decreased from 300 °C to 700 °C. Therefore, PDCR was also reduced.
- Figure 27.** The time dependent photorespsonse time curve of the SnO₂ thin film photodetector annealed at 300, 500, 700 °C in an oxygen atmosphere. The oxygen vacancy on the SnO₂ thin film surface was filled, speeding up the decay time.

- Figure 28.** The annealing was carried out at 300, 500, 700 °C. The higher the progressed temperature, the atoms were rearranged. Interference patterns also were observed.
- Figure 29.** Θ -rocking curve of SnO₂ thin films. The sharp peak indicates that the domains are well aligned. Diffuse components were rarely observed.
- Figure 30.** Schematic diagram of XRR principle of measuring refraction and reflection of X-rays incident on the surface of a thin film.
- Figure 31.** XRR profiles of SnO₂ thin film deposited for 50, 90, 180, 300 s. (a), (b), (c) and (d) were measured at 2.5, 4.4, 8.8 and 14.2 nm, respectively. As the thickness of thin film increases, the period of the fringe narrows.
- Figure 32.** Out-of-plane XRD profiles of SnO₂ thin films grown in the SnO₂ (200) direction. The asymmetric of SnO₂ (200) peak in thin films of 8.8 nm and 14.2 nm caused by the step terrace defect. The interference fringes around the SnO₂ (200) peak indicate well aligned atomic planes along the surface normal direction.
- Figure 33.** (a)–(d) AFM 2D image and (e)–(h) 3D topography to analyze surface roughness of the SnO₂ thin films. (e), (f) AFM 3D image indicates the columnar growth of SnO₂ thin films.
- Figure 34.** Θ -rocking curve measurement of SnO₂ thin films with 2.5, 4.4, 8.8, 14.2 nm. (a) Specular scattering indicates the sharp widths. (b) The FWHM of sharp peak was measured similarly at all thicknesses at 6°. The diffuse component increased as the thickness increased.
- Figure 35.** (a) The image is a SnO₂ thin film photodetector of MSM type under an optical microscope. (b) is I_{UV} and I_{dark} with linear scale, indicating that the SnO₂ thin films photodetector is a symmetric schottky type device.
- Figure 36.** The PDCR was found to be 10⁴ or more in all thicknesses and has excellent sensitivity performance. The current is marked with a red line based on a thin film of 8.8 nm.
- Figure 37.** (a) Responsivity of SnO₂ thin films (b) Specific detectivity of SnO₂ thin films. (a), (b) exhibits linearity on log-log plot.

- Figure 38.** (a) The wavelength-dependent I-V curves of SnO₂ thin film photodetector. (b) Variation of responsivity as a function of wavelength. A maximum responsivity was estimated at 260 nm. The cut off edge wavelength of 4.4, 8.8 nm thin film appeared about 350 nm.
- Figure 39.** The time-dependent photoresponse curves of the SnO₂ thin films photodetector. The time scale was excellent in the 4.4 nm thin film, and the photocurrent was measured the highest in the 14.2 nm thin film.
- Figure 40.** (a) The sensing curve of linear scale (b) The sensing curve of semi-logarithmic graph. The 14.2 nm thin film indicates that decay time performed slow response speed.
- Figure 41.** (a) Oxygen-chemisorption on the SnO₂ thin film in dark. (b) Oxygen-desorption process on the SnO₂ thin film in photocurrent upon UV light.

ABSTRACT

High-performance of self-powered ultraviolet photodetectors based on SnO₂ thin films and nanowires

Kim Seongeun

Advisor : Prof. Hyon Chol Kang, Ph.D

Department of Materials Science and Engineering

Graduate School of Chosun University

We report on the performance of self-powered ultraviolet (UV) photodetectors composed of SnO₂ nanowire (NW) networks. SnO₂ NWs with a length of several hundred micrometers can be synthesized by thermal chemical vapor deposition (CVD) using SnO powder as the raw material, which has the advantages of a low process temperature and no requirement for a reducing agent. Based on the characterization results obtained through synchrotron X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy (TEM), we determined the growth behavior of SnO₂ NWs via a vapor-liquid-solid mechanism with Au nanoparticles. The NW growth switched from an initial in-plane growth to subsequent vertical growth, forming NW cotton. This was started at a process temperature of 600 °C and optimized at 800 °C. Moreover, the XRD and TEM results indicate that the NWs mainly grew in the form of SnO₂, although the formation of SnO NWs was also possible. Metal-SnO₂ NW-metal type photodetectors were fabricated, and their photoresponsivity to UV light in the range from 200 to 400 nm was investigated. The device exhibited a photo-to-dark current ratio of $\sim 2.17 \times 10^6$ at an applied bias of 10 V and 254 nm UV exposure. A maximum responsivity of about 1100 A/W was estimated at a wavelength of 270

nm, and the cutoff edge wavelength appeared around 350 nm. In particular, the self-powered photoresponse at nominal zero bias was ~ 1.23 nA. The results of this study support the idea that SnO₂ NWs are promising candidates for self-powered deep-UV photodetectors and that thermal CVD using SnO powder is suitable for synthesizing SnO₂ NWs at temperatures as low as 800 °C. But, the device structure and characteristics of the photodetector are not suitable for practical applications. Thus, the UV photodetectors composed of SnO₂ thin films were produced.

The SnO₂ thin film UV photodetectors were fabricated by RF sputtering in an Ar atmosphere. But, due to the oxygen vacancy, the time-dependent photoresponse time curve indicated the decay time of slow speed reaction. Therefore we fabricated the SnO₂ thin films having thickness thinner than 15 nm. To reduce the native oxygen vacancies, the samples were grown in a pure O₂ gas atmosphere with a working pressure of 5×10^{-3} torr. Based on the characterization results through synchrotron X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM), We determined the structural properties of SnO₂ thin films as a function of film thickness. At 2.5 nm thick sample, the surface of the thin film is relatively smooth. As for θ -rocking curve, it was observed that as thickness of SnO₂ thin film increased, the diffuse scattering increased. This is because of the surface state effect. Surface state effect are responsible for the relatively slow response speed. Metal-SnO₂ thin film-metal type photodetectors were fabricated. The time scale was excellent in the 4.4 nm thin film, and the photocurrent was measured the highest in the 14.2 nm thin film. The photoresponsivity to UV light of 254 nm was investigated. The device of 8.8 nm thickness exhibited a photo-to-dark current ratio $\sim 7 \times 10^4$ at an applied bias of 10 V. A maximum responsivity was estimated at a wavelength of 260 nm, and the cutoff edge wavelength appeared around 350 nm. On these results, We have successfully demonstrated that SnO₂ thin film of 8.8 nm was suitable for candidate of UV photodetector.

제 1 장 서론

SnO_2 는 3.6 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 n형 반도체 물질이며 우수한 전기전도성과 가시 영역에서 80%의 높은 광투과도의 특성을 가진다. 이는 In_2O_3 와 합금을 형성하거나 F, Sb 그리고 Mo과 같은 물질을 도핑함으로써 투명 전도성 산화물 (transparent conducting oxide, TCO)로 사용되고 있다. 특히 Sn의 dual valence states는 촉매나 센서 분야에서 전기화학의 활용으로 많은 주목을 받고 있다. 또한, SnO_2 는 자연적으로 oxygen vacancy defect (V_o)가 생성되며 비화학양론적 속성을 지닌다[9]. 이는 SnO_2 의 물리적 화학적 특성에 관여한다. 따라서 SnO_2 의 박막과 나노구조물의 뛰어난 광반응성으로 인해 페로브스카이트 태양전지의 전자 수송층 (Electron transport layer, ETL), 광검출기, 광통신망 등과 같은 광전자 소자를 제작하는 데 활용되고 있다.

박막 중 초박막은 50 nm 이하의 두께를 갖는 박막을 일컫는다[10]. 이는 광자 흡수나 전자 산란을 방해하는 결함을 최소화하여 뛰어난 광반응성을 얻을 수 있다. 또한, 초박막일 경우에 박막의 구조, 미세 구조, 결함 구조, 형태 및 표면 특성은 물리적 특성에 큰 영향을 미친다. 박막은 증착될 때 기판의 온도 또는 carrier gas와 같은 실험 조건을 제어하여 초박막의 미세구조, 화학양론적 상태 및 광학 특성을 조절할 수 있으며, 이에 따라 다양한 분야에 활용될 수 있다.

박막을 기반으로 한 소자가 개발되면서 nanowires (NWs), nanorods, nanotubes 그리고 nanobelts와 같은 1차원 나노구조물의 제조 과정과 특성이 연구되어왔다. 나노구조물은 현재 다양한 방법을 사용하여 제조되고 있다. SnO_2 NWs는 우수한 표면적 대비 부피 비를 가지며, 이에 따라 뛰어난 광반응성과 낮은 전압에서도 작동되는 소자를 제작할 수 있다. 따라서 SnO_2 NWs가 사용된 다양한 소자의 특성들이 연구되어오고 있다. 특히 SnO_2 NWs가 gas sensor로 활용되었을 때, gas 흡착으로 SnO_2 NWs의 전기적 수송 특성 변화는 강한 속도감을 낸다. 이는 표면의 높은 에너지가 sensor의 민감도를 향상시키기 때문이다.

SnO_2 는 넓은 밴드갭을 가져 UV 스펙트럼에서 안정적이며 높은 반응성을 보인다. 특히 200~280 nm 파장대의 solar-blind라고 불리는 UVC 영역에서 잘 드

러난다. 이에 따라 UV 광검출기로 많은 연구가 진행되어오고 있다. 태양으로부터 오는 Solar-blind UV 빛은 오존층에서 흡수되어 지상에 거의 도달하지 않으며 noise가 거의 없다. 따라서 군용 소자나 통신용으로 사용될 수 있다. SnO₂ 박막이나 NWs를 기반으로 한 Solar-blind UV photodetector는 빠른 반응성, 높은 rejection ratio 그리고 detectivity 같은 성능을 가져 많은 연구가 진행되고 있다. 하나 주목할 점은 0 V에서 작동하는 자가 전력의 광반응 특성이다. 이러한 광전자 특성으로 인해, SnO₂ 박막과 NWs를 기반으로 한 photodetector는 dual-band detection, X선 검출 체제 등 다양한 응용을 위해 다양화되고 있다.

본 연구에서는 SnO₂ powder 대신에 SnO powder를 이용하여 thermal CVD를 통해 SnO₂ NWs를 제조하였다. SnO는 SnO₂보다 녹는점이 낮아 과포화 상태가 잘 형성될 수 있도록 하였으며, 불순물을 포함시키는 hydrogen reduction process, carbon thermal CVD 법과 달리 결정질의 SnO₂ NWs를 제조할 수 있었다. 실험은 500, 600, 700, 800, 900 °C에서 진행되었으며 SEM, XRD, EDX, TEM을 통해 SnO₂ NWs의 특성을 조사하였다. 이어서 high-quality의 SnO₂ NWs를 기반으로 한 metal-semiconductor-metal (MSM) 유형의 photodetector를 제작하였으며 성능을 평가하였다.

하지만 SnO₂ NWs는 재현성에 어려움이 있었다. 이를 해결하기 위해 SnO₂ 박막을 기반으로 한 photodetector를 제작하였다. SnO₂ 박막은 RF-sputtering을 사용하여 증착하였으며 Carrier gas는 Ar gas를 흘려주었다. SnO₂ 박막을 기반으로 한 MSM photodetector의 성능을 측정하였지만, V₀로 인해 photoreponse time scale의 성능이 저조하였다. V₀를 메꾸기 위해 SnO₂ 박막은 O₂ 분위기에서 성장시켰다. 증착 시간은 50, 90, 180, 300 s로 하여 2.5, 4.4, 8.8, 14.2 nm 두께의 초박막을 제조하였다. 두께별로 성장시킨 SnO₂ 박막은 XRR, XRD, AFM, Θ -rocking curve를 통해 특성 분석을 하였다. 또한 254 nm 파장의 UV를 조사하여 photodetector의 성능을 평가하였다. 더불어 SnO₂ 박막의 결합 구조와 photodetector의 성능의 상관관계 및 특성에 관해서 연구하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 SnO₂ 결정구조 및 특성

SnO₂는 우수한 물리적 특성이 있어 여러 분야에서 관심을 받아온 물질이다. SnO₂는 tetragonal rutile의 구조로 이루어져 있으며, 격자상수는 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = 4.7373 \text{ \AA}$, $c = 3.1864 \text{ \AA}$ 으로 구성되어있다. 단위정 (unit cell)은 4개의 산소 원자와 2개의 주석 원자로 총 6개의 원자를 포함하고 있다. SnO₂의 결정구조는 Fig. 1에 나타내었다. SnO₂는 상온에서 3.6 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 n형 반도체이다. 합성조건에 따라 3.5 eV ~ 4.0 eV의 밴드갭을 갖기도 한다[1]. 또한, SnO₂는 전도성과 투명성을 동시에 갖고 있어 주기율표의 4족 원소 중에서 독특한 특징을 띤다[2].

SnO₂는 자연적으로 산소가 결핍된 비화학양론적 상태를 가져 주된 결함(defect)인 Oxygen vacancy (V_O)에 의해 n형 반도체의 성질을 갖는다. SnO₂의 표면 특성은 Sn의 dual valency에 의해 지배되는데, 이는 다양한 특성을 발현시킨다. Dual valency는 O의 chemical potential에 따라 Sn⁴⁺에서 Sn²⁺의 표면 양이온을 갖는 가역적 변환을 할 수 있다. SnO₂의 표면 결함 및 oxygen vacancies의 형성으로 물리 화학적 특성에 영향을 끼칠 것으로 예상된다[3]. V_O 는 밴드갭에 새로운 donor level을 형성하여 shallow donor와 deep defect donor로 작용한다. SnO₂의 V_O 는 광 유도 전자 및 정공의 생성 및 재결합 과정에 참여할 수 있다. SnO₂의 밴드갭에 위치한 bulk state에 묶여있는 deep donor는 photoresponse 시험에서 느린 반응에 관여한다. SnO₂의 전하 운반자 농도 (carrier concentration)는 $10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이고, 이동도 (mobility)는 $17 \sim 32 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 를 갖는다. SnO₂의 물리적 특성은 Table. I에 나타내었다. 전도대 (conduction band, E_c)에는 Sn의 5s 궤도와 O의 2p 궤도로 구성되어있다[2]. 이는 낮은 유효 질량 (effective mass)을 갖고 있어 입자의 속도가 빠르므로 전도대의 dispersion으로 인해 전자 이동도를 높인다 [1]. E-K diagram에서 가전자대 (valence band, E_v)의 최대지점에는 대부분 O의 2p 궤도로 구성되어있다. 따라서 V_O 는 carrier의 개수와 이동도를 변화시켜 전기전도도에 기여한다.

넓은 밴드갭은 traditional semiconductor (≈ 3 eV)보다 크고 insulator (≈ 7 eV)보다 작은 밴드갭을 기준으로 구분된다[4]. 이는 자외선 영역 (210 ~ 400 nm)에서 적합한 재료이다. 그리고 넓은 밴드갭으로 인해 자유전자의 이동을 제어할 수 있어 전력 손실을 낮출 수 있다. 이러한 이유로 높은 주파수, 온도, 전압이 쓰이는 환경에 적용된다. SnO₂는 가시광 영역에서 80 ~ 90%의 광 투과도 (optical transparency)를 갖는다. Si 반도체는 1.1 eV의 밴드갭을 갖고 있어 빛을 쬐어주었을 때 원하지 않은 broadband의 spectral response를 얻게 된다. 이를 해결하기 위해, 광학 필터를 사용하여 solar spectrum의 가시광 영역을 차단하여 자외선 영역만 투과시킨다. 하지만 비용적인 부분과 반전 현상 (solarization)의 문제가 발생한다[4]. 따라서 SnO₂ 같은 넓은 밴드갭의 반도체를 사용하는 것이 효율성과 신뢰성이 높다. 이러한 특성들로 인해 SnO₂는 광통신망, 태양전지, 촉매제, 고체 화학 센서, 투명전극 등에 다양한 응용 분야에서 활용되고 있다.

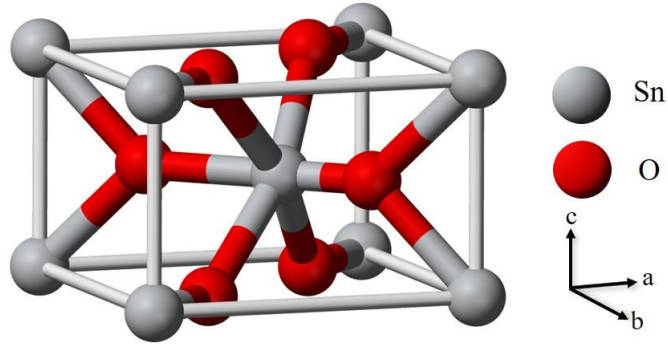


Figure 1. Unit cell of the tetragonal structure of SnO₂. The Sn is represented by the gray spheres and O is represented by the red spheres.

Property	SnO ₂
Crystal Structure	Tetragonal rutile
Lattice parameter	a = b = 4.737 Å, c = 3.186 Å
Band gap	3.6 eV
Type	n-type
Carrier concentration	10 ¹⁸ ~ 10 ²⁰ cm ⁻³
Electron mobility	17 ~ 32 cm ² /V·sec
Visible transmittance	80%
Melting point	1630 °C

Table I. Physical properties of SnO₂.

제 2 절 Vapor-liquid-solid mechanism

본 실험에서 SnO₂ 나노와이어는 Au 촉매를 이용한 vapor-liquid-solid (VLS) 과정을 통해 제조되었다. 나노구조물의 성장기구는 vapor-liquid-solid growth, vapor-solid growth, oxide assisted growth, laser-assisted growth 등이 존재한다. VLS 과정은 1964년 Wagner와 Ellis가 silicon whisker의 성장을 알리게 되면서 드러났다. VLS는 precursor의 성장 변화 상태를 뜻하며 vapor-liquid-solid 순으로 phase transition이 일어난다. 본 실험에서는 금속 촉매를 이용하여 나노와이어를 성장시켰으며 금속 seed는 Au를 사용하였다. Au는 화학적으로 불활성 특성이 있어 산화 반응하지 않으며, 상대적으로 녹는점이 낮아 쉽게 liquid 상태로 활성화된다는 이점이 있다. 따라서 원활하게 VLS 과정이 이루어질 수 있어 seed로서 많이 활용되고 있다. 금속 촉매는 나노구조물의 위치, 직경, 조성 및 형상 등 중요한 특성의 제어가 가능하며 단결정의 나노구조물을 성장시킬 수 있다[14]. 금속 촉매를 이용한 나노와이어 성장에서 나노와이어는 주변 표면에서보다 금속 촉매가 있는 부분에서 훨씬 빠르게 성장을 한다[15]. 이는 vapor 원자들의 금속 nanoparticle 표면에서의 흡착과 금속 nanoparticle과 기판 계면에서의 결정상으로 전이 때문이다. Vapor 원자들은 금속 nanoparticle이 없는 환경보다 있는 환경에서 쉽게 흡수가 이루어지며 나노와이어의 성장은 금속 촉매와 결정질의 고체 사이의 계면에서 핵생성이 우선된다[16]. 따라서 이러한 Au 촉매를 이용한 VLS 성장 기구는 저차원의 나노구조물 합성에 널리 사용되고 있다.

VLS mechanism은 Fig. 2에 나타내었다. 기판 위에 증착된 Au 박막은 온도를 높였을 때 표면 에너지를 낮추기 위해 liquid 상태의 nanoparticle로 뭉치게 되며 dewetting 현상이 일어난다(Fig. 2(a)-(b)). 또한, source로 사용된 SnO powder는 vapor 상태가 되고 precursor의 역할을 하게 된다. 이러한 precursors는 liquid 상태인 Au nanoparticle 계면에 닿게 되면서 안으로 녹아들어 liquid 상태로 transition이 일어난다. 이후 precursors는 지속해서 금속 촉매에 침투하며, Au nanoparticle 안은 과포화 상태 (supersaturation)에 이르게 된다. 이때 Au 촉매와 precursors는 용해 한도 (solubility limit)로 인해 섞이지 않고 solid 상태로 석출된다. 이는 나노와이어가 성장할 방향으로

nucleation이 일어난 것이다. 이러한 석출되는 과정이 반복적으로 이루어지며 본 실험에서는 horizontal 방향으로 나노와이어가 성장하였다(Fig. 2(b)-(c)). 이때 기판의 모든 면을 메꿨을 때 vertical 방향으로 성장을 한다(Fig. 2(c)-(d)).

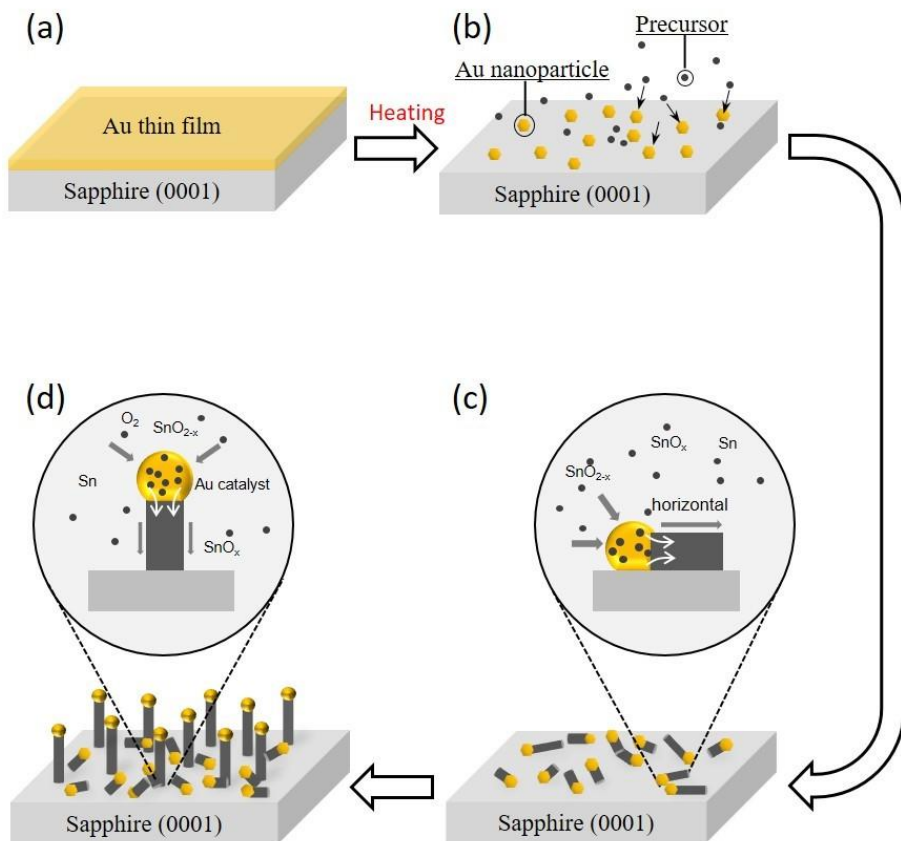


Figure 2. Schematic illustration for the VLS growth mechanisms. (a)-(b) Dewetting into Au nanoparticles. (b)-(c) VLS for the in-plane growth with Au nanoparticles seeds. (c)-(d) Vertical growth to form a nanowire forest.

제 3 절 Schottky와 Ohmic contact

1. Schottky contact

반도체 위에 전극을 증착했을 때 금속과 반도체 사이에 접합이 발생한다. 금속과 반도체는 서로 성질이 달라 2 가지의 접촉 현상이 일어난다. 이러한 접촉은 schottky와 ohmic contact으로 구분할 수 있다. Schottky contact은 PN 다이오드처럼 순방향으로만 전류가 흐르며 정류작용의 특징을 갖고 있다. 자세하게 설명하기 위해 Fig. 3에 나타내었다. SnO_2 는 n-type 반도체이기 때문에 금속과 n형 반도체의 접합 기준으로 설명하였다. 금속과 n형 반도체가 접합하게 되면 열적 평형상태를 맞추기 위해 서로의 E_F 가 일직선으로 정렬하게 된다. 이때 금속의 페르미 준위 (E_{Fm})가 n형 반도체의 페르미 준위 (E_{Fs})보다 더 낮아 n형 반도체 전자들이 금속으로 확산하여 n형 반도체가 아래로 휘게 된다. 이어서 접합부에 양이온이 생겨 공핍층 (depletion region)이 형성된다. 따라서 반도체에서 금속으로 전자의 확산을 방해하는 전기장 (electrical field)가 생긴다. 이는 금속의 일함수 (Φ_m)와 n형 반도체의 전자친화도 (χ_s)의 차이만큼의 에너지를 가지며 쇼트키 장벽 (schottky barrier)이라고 한다. 순방향의 전압을 걸어주면 전압이 증가할수록 전자의 수가 많아져 E_{Fs} 가 높아지게 되고 내부전위장벽 (built-in potential)이 낮아진다. 내부전위장벽은 Fig 3(b)에 나타내었다. 결과적으로 n형 반도체 전도대 (E_C)의 전자들이 금속으로 쉽게 이동하여 전류가 흐를 수 있게 된다. 역방향의 전압을 걸어주게 되면 E_{Fm} 이 올라가고 E_{Fs} 가 낮아지게 되면서 내부전위장벽이 높아진다. 따라서 금속에서 반도체로 전자의 이동이 어려워 매우 적은 양의 전류가 흐르게 된다.

2. Ohmic contact

Ohmic contact은 금속과 반도체의 접합 시에 옴의 법칙 ($V = IR$)을 따른다. Ohmic contact은 schottky와 다르게 n형 반도체의 일함수 (Φ_s)가 금속의 일함수 (Φ_m)보다 클 때 발생한다. Fig. 4를 보면 n형 반도체의 페르미 준위 (E_{Fs})가 금속보다 낮게 형성되어있다. 그래서 접촉을 하면 열적 평형상태를 맞추기 위해 금속에서 반도체로 전자가 확산하여 E_{Fs} 가 위로 휘게 된다. Fig. 4를 보면 ohmic contact은 전압을 가해주면 공핍층이 발생하지 않아 전자가 금속에서 반도체로 이동하거나 반도체에서 금속으로 이동할 수 있다. 따라서 전압과 전류가 비례하는 linear graph를 보여준다. 또한, ohmic contact은 낮은 접촉 저항을 하고 있어 많은 전류가 흐를 수 있고 소자의 성능이 향상될 수 있다.

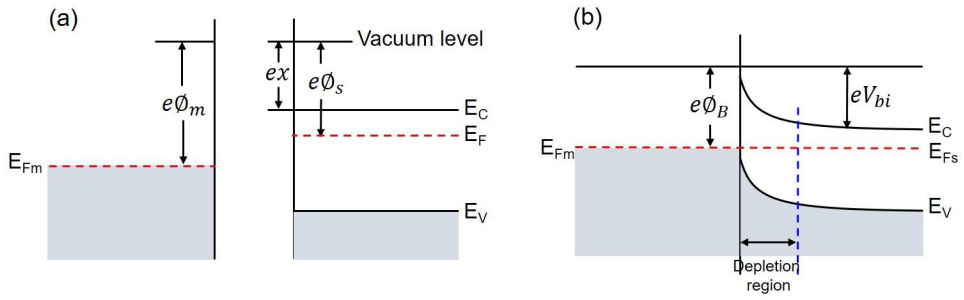


Figure 3. (a) Energy band diagram of a metal and n-type semiconductor before contact. (b) Schottky contact of a metal and semiconductor junction.

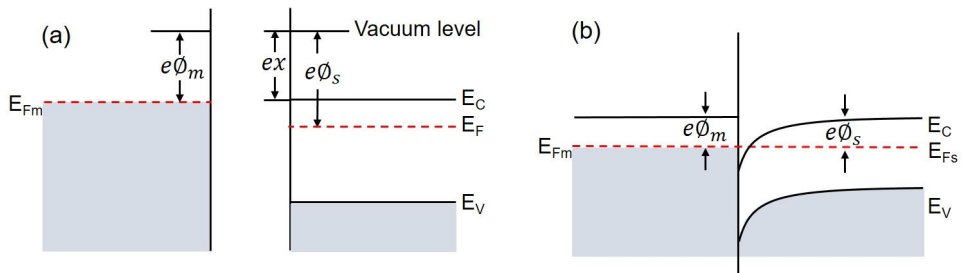


Figure 4. (a) An ideal energy band diagram before contact. (b) After contact for a metal n-type semiconductor junction.

제 4 절 Solar-blind UV photodetector

Ultraviolet (UV) 선은 태양 복사 스펙트럼에서 100~400 nm의 파장 범위에 속해있으며 3.1~12.4 eV의 에너지를 갖는다. UV 영역은 UV-C (200~280 nm), UV-B (280~315 nm) 그리고 UV-A (315~400 nm)로 나뉘어 구성되어있다(Fig. 5) 한낮에 들어오는 UV 선은 95%의 UVA와 5%의 UVB로 이루어져 있다. UVC는 발암성이 있는 것으로 입증되었으며 미생물이나 인간에게 노출되었을 때 유전적 구성을 변화시켜 치명적인 영향을 끼칠 수 있다[4]. 따라서 박테리아 또는 바이러스를 없애는 데 활용되고 있다. UVC는 파장이 짧아 오존층에서 강하게 흡수되며 지상까지 들어오지 않는다. [11]. 오존층은 대류권과 중간권 사이에 위치한 성층권 (해발 18~50 km)에 존재하며, 이 대기는 90%의 오존으로 이루어져 있다. 따라서 UVC는 지상에 거의 존재하지 않으며 solar-blind UV라고도 칭한다. 이로 인해 낮은 background noise와 약한 신호에도 강한 민감도 및 간섭을 받는 특성이 있다.

UV photodetector는 군사와 민간 영역에서 광범위한 분야에서 활용되고 있으며 많은 관심을 받아오고 있다[17]. 특히 Solar-blind UV photodetector는 단거리 통신망뿐만 아니라 미사일 조기 경보, 오존홀 감지, 의료 영상 등 항공우주, 생명과학, 환경·생화학분야에서 활발히 연구가 진행되고 있다[18]. UVC는 높은 에너지를 갖기 때문에 Solar-blind UV photodetector는 넓은 밴드갭을 가진 물질을 기반으로 제작해야 한다. 예를 들면, SnO_2 , SiC , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, TiO_2 , AlGaN 그리고 ZnMgO 등이 후보 물질로 활용된다. AlGaN 이나 ZnMgO 같은 삼원계 화합물 반도체 (ternary compound semiconductor)는 인위적으로 합금 비율을 조절하여 제조된다. 이로 인해 고가의 제어시스템을 이용하여 성장 과정에서 사용되는 합금 비율을 조절하기 때문에 제조하는 데 어려움이 있다. 하지만 SnO_2 과 같은 투명 산화물 반도체는 다양한 방법으로 비교적 쉽게 제작할 수 있으며 환경적 영향에 높은 저항성을 나타내기 때문에 많이 연구되고 있다[13].

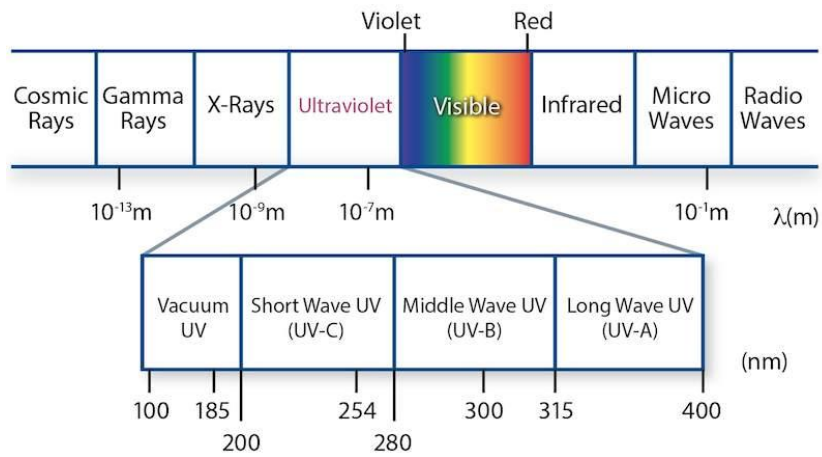


Figure 5. Subdivision diagram of the ultraviolet light region.

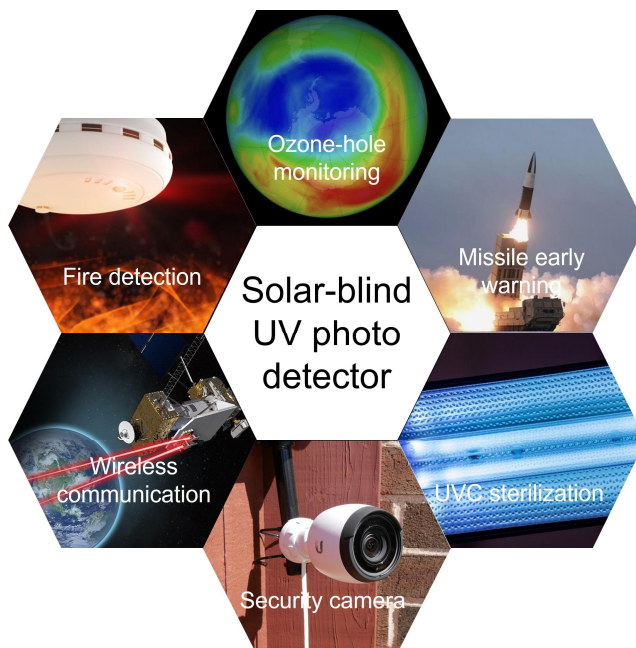


Figure 6. Various applications of solar-blind UV photodetector.

제 3 장 실험방법

제 1 절 Thermal CVD 공정을 통한 SnO₂ 나노와이어 증착

SnO₂ NWs는 thermal chemical vapor deposition (CVD)법을 통해 제조하였다. Thermal CVD는 열에너지를 통해 source 물질을 기화시켜 (vaporized), carrier gas를 이용하여 기판 위에 vapor-liquid-solid (VLS) 또는 vapor-solid (VS) 과정으로 다양한 나노구조물을 성장시키는 방법이다[5]. Thermal CVD 공정을 하기 전에, thermal evaporation을 사용하여 sapphire(0001) 기판 위에 대략 10 nm 정도 두께의 Au 박막을 증착하였다. Au 박막은 Au nanoparticle로 dewetting 되어, VLS 과정을 통한 SnO₂ NW 성장을 이끄는 seed 역할을 한다. Source는 SnO powder (High Purity Chemicals Co., #SN007PB, 99.5% purity)를 사용하였다. SnO powder 0.25 g 을 alumina boat에 넣고, 그 위로 12 mm 정도 떨어진 위치에 Au로 코팅된 sapphire 기판을 upside-down 방향으로 올려놓았다(Fig. 7). 초기 성장 단계에 충분한 vapor 농도를 제공하기 위해서이다. 그리고 Horizontal vacuum furnace의 quartz tube (diameter ~ 25 mm) 중간에 위치시켰다. SnO₂ powder 대신 SnO powder를 사용하였을 때, SnO의 녹는점 (1080 °C)은 SnO₂의 녹는점 (1630 °C)보다 상대적으로 낮아서 thermal CVD 도중 600 °C 이하에서 vaporization에 유리하다. Thermal CVD법은 가스 유량, 공정 압력, 증착 온도가 매우 중요한 실험적 변수이다[1]. Carrier gas는 Ar gas (99.999% purity)를 사용하였다. MFC (mass flow controller)로 40 sccm (standard cubic centimeters per minute)의 유량을 흘려주었다. Thermal CVD 하는 동안 압력은 6.67×10^2 Pa로 유지하였다. 이 정도의 압력은 VLS 과정을 가능하게 하는 과포화 상태를 만들기에 적합하다. 증착 온도는 500, 600, 700, 800, 900 °C에서 실험하였다. 증착 시간은 반응 온도에서 2 h 동안 진행하였다, 냉각시킬 때는 Ar gas를 200 °C까지 흘려주었다. 증착한 후 800 °C의 샘플을 보면 sapphire 기판 위에 하얀 실 같은 나노와이어가 관찰되었

다.

증착 온도별 성장한 샘플의 표면 형상 진화는 field-emission SEM (Hitachi S-4800, operated at 15 KeV)을 사용하여 분석하였다. Cross-sectional SEM 이미지는 각각의 NWs의 길이를 측정하는 데 사용되었다. SnO₂ NWs의 구조적 특성을 연구하기 위해 포항 가속기 연구소 5D 빔라인에서 XRD 분석을 수행하였다. 각각의 NW의 원자구조는 TEM (Talos F200X, operated at 200 keV)을 사용하여 분석하였다. 화학적 조성 분배는 TEM 분석하는 동안에 각각의 요소의 EDX mapping 조사를 하였다. 또한, NW의 tip과 stem의 EDX 스펙트럼을 통해 SnO₂의 화학 조성과 Au 원자의 존재를 확인하였다.

SnO₂ NW의 짜임으로 구성된 UV photodetector의 성능을 연구하기 위해, metal-semiconductor-metal (MSM) 구조의 전극을 제작하였다. 이중 층의 Ti/Au 격자 패턴은 e-beam evaporation을 사용하여 각각 10, 100 nm 두께를 가진 interdigital electrode로 형성되었다. 이 전극은 200 μm 의 너비와 간격, 2800 μm 의 길이로 되어있다. MSM 유형의 photodetector를 제작하기 위해 SnO₂ NWs는 sapphire 기판과 분리하여 격자 패턴 위로 옮겨졌다. SnO₂ NWs가 형성된 기판과 에탄올을 Vial에 넣고 초음파 세척기로 분리하였다. 그다음, 스포이드를 이용하여 SnO₂ NWs를 격자 패턴 위에 뿌려주었다. SnO₂ NW의 짜임은 격자 패턴에 부분적으로 덮어졌다. 이러한 과정은 Fig. 8에 나타내었다. 광원은 254 nm 파장과 36 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ power를 갖는 UV lamp를 사용하였다. 이는 전극으로부터 수직 방향인 4 cm 위에 위치하였다. 광원이 입사된 전기적 특성은 2개의 probe 구성이 적용된 source meter (Keithley 2412)를 사용하여 측정하였다. 추가로, Photodetector의 spectral response photocurrent는 wavelength-dependent responsivity를 평가하기 위해 측정되었다. Xe lamp는 넓은 영역의 광원으로 사용되었고, 단색광은 switching monochromator (Bentham SSM150Xe)를 통해 선택되었다. 광원의 power는 benchtop optical power meter (New Port, 2936-R)를 사용하여 측정되었다.

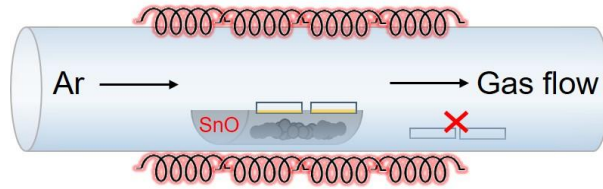


Figure 7. Schematic illustration of thermal CVD principle used for synthesizing SnO₂ nanowires.

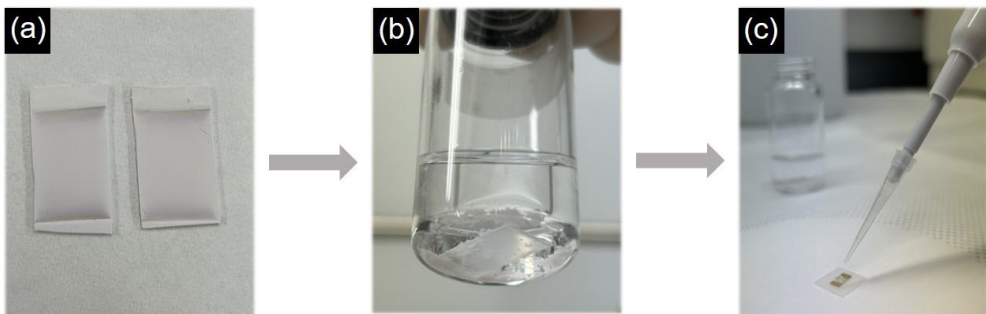


Figure 8. Fabricated method of photodetector based on SnO₂ NWs. (a) SnO₂ NWs synthesized at 800 °C. (b) SnO₂ NWs in solution. (c) SnO₂ NWs transferred on the electrode.

제 2 절 RF sputtering 공정을 통한 SnO₂ 박막 증착

SnO₂ 박막은 RF (radio frequency) sputtering 법으로 제조하였다. RF sputtering 법은 13.65 MHz의 radio frequency를 사용하여 박막을 증착한다. 챔버 안에 carrier gas를 흘려준 상태에서 current를 가해주면 gas가 이온화된다. 이 이온화된 gas가 음극인 target과 충돌하게 된다. 이 과정에서 target의 원자들이 방출되어 기판에 박막을 증착시킨다. 본 실험에서는 solid target이 아닌 powder target을 이용하였으며 Source는 SnO₂ powder (High Purity Chemicals Co., #SN003PB, 99.9% purity)를 사용하였다. Cu mold에 SnO₂ powder를 넣어 높은 밀도의 target을 제조하였다. Target 표면의 불순물을 없애기 위해 pre-sputtering을 하여 안정화를 하였다. SnO₂ 박막은 Ar 분위기와 O₂ 분위기에서 각각 실험이 진행되었다. 따라서 pre-sputtering도 Ar 분위기와 O₂ 분위기에서 따로 진행하였다. Ar gas는 MFC를 이용하여 20 sccm의 유량으로 흘려주었다. RF power는 30, 40, 50 W에서 5 분씩 총 15 분간 진행하였다. O₂ gas는 50 sccm 흘려주었으며 Ar 분위기와 동일하게 진행되었다. 높은 결정질의 박막을 만들기 위해서 SnO₂와 격자상수가 비슷한 c-plane sapphire 기판을 사용하였다. Sapphire 기판은 SnO₂ target으로부터 5 cm 위로 떨어진 곳에 위치시켰다. 박막을 증착하기 전에, sapphire 기판을 아세톤, 메탄올, 3차 증류수 순으로 각각 5 분씩 초음파 세척기로 세척해주었다. 챔버 안의 압력은 turbo pump를 이용하여 1.5×10^{-3} Pa의 고진공 상태를 만들어주었다. Ar 분위기에서 진행된 기판은 600 °C로 유지시켰다. carrier gas는 20 sccm 흘려주었으며 압력은 9.33×10^{-1} Pa에서 성장시켰다. 증착시간은 2 s로 하여 2 nm의 박막을 증착하였다. oxygen vacancy를 채우기위해 air 분위기에서 300, 500, 700 °C 유지시켰다. 또한, 낮은 전기 저항을 가진 SnO₂ 박막을 제조하기 위해 O₂ 분위기에서 sapphire 기판의 온도는 300 °C에서 유지하였다. O₂ gas를 MFC를 이용하여 50 sccm을 흘려주었을 때 챔버 안은 7.7×10^{-1} Pa의 압력이며, 증착은 압력이 9.33×10^{-1} Pa, RF power가 50 W인 조건에서 진행되었다. SnO₂ 초박막의 두께별 UV photodetector의 성능을 알아보기 위해 증착 시간을 50, 90, 180, 300 s로 진행하였다. 이 조건의 박막은 각각 2.5, 4.4, 8.8, 14.2 nm의 두께를 갖는다. 증착하고 난 후 oxygen

vacancy 생성되지 않도록 생각하는 초기 단계에서 5 분 정도 O₂ gas를 더 흘려주었다.

SnO₂ 초박막의 구조적 특성을 분석하기 위해 포항 가속기 연구소 5D 빔라인에서 XRD를 측정하였다. XRD profile을 측정하면서 XRR과 Θ -rocking curve도 측정하였다. XRR을 통해 SnO₂ 박막의 두께를 분석하였고, Θ -rocking curve를 분석하여 박막의 domain이 잘 정렬되어있는지 확인하였다. 또한, SnO₂ 박막의 표면 거칠기는 AFM (Park NX20)을 통해 Rq 값으로 판단하였다.

SnO₂ 초박막으로 이루어진 UV photodetector의 성능을 분석하기 위해 MSM 유형의 전극을 제작하였다. E-beam evaporation을 사용하여 SnO₂ NWs의 MSM 전극과 동일한 조건의 interdigital electrode로 증착하였다. 광원도 같은 UV lamp를 이용해 조사하였고, source meter (Keithley 2412)로 측정하였다. 또한, SnO₂ 박막의 wavelength-dependent responsivity를 측정하였다. 이를 분석하기 위해 사용된 장비와 과정은 SnO₂ NW 기반 photodetector의 성능을 실험할 때와 이하 동일하게 진행되었다.

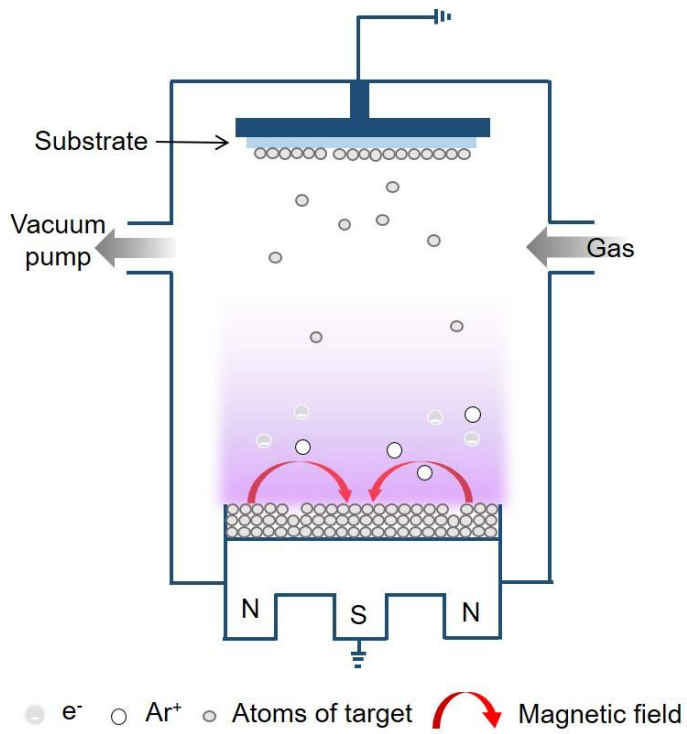


Figure 9. Schematic diagram of RF-sputtering used for SnO_2 thin films deposition.

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 SnO₂ 나노와이어 성장 mechanism

1. 500 °C 와 600 °C 성장 mechanism

가. SEM 및 XRD 분석

SnO₂ NWs 성장 거동은 공정 온도에 많은 영향을 받는다. 온도별로 SnO₂ NWs의 구조와 표면 형상을 분석하였다. Fig. 10(b)는 sapphire 기판 위에 Au 박막을 증착한 시편과 500, 600 °C에서 SnO₂ NWs를 성장시킨 시편의 XRD profile이다. Au 박막이 증착된 샘플의 XRD 패턴을 보면 $Q = 2.674 \text{ \AA}^{-1}$ 과 2.9 \AA^{-1} 에서 Au (111), sapphire (0001) peak가 관찰되었다. Au (111) peak 주변에 interference fringe가 관찰되는데, 이는 Au 박막의 표면 및 계면이 잘 정렬되어있음을 알 수 있다. Interference fringe peak의 ΔQ 를 Bragg's law에 의한 식(1)에 대입하여 두께를 구할 수 있다. Au 박막의 두께는 10.3

$$t = \frac{2\pi}{\Delta Q} \quad (1)$$

nm로 측정되었다. Fig. 10(a)는 500 °C에서 성장한 SEM 이미지이다. 500 °C 시편에서는 Au 박막이 dewetting에 의하여 Au nanoparticle로 성장하였다. Top view 이미지에서 hexagonal 형태는 cuboctahedron Au 나노결정을 나타낸다. Fig. 10(b)에 500 °C XRD 패턴은 $Q = 2.382 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 SnO₂ 또는 SnO peak인지 구별되지 않은 crystalline phases와 강한 Au(111)와 sapphire(0001) peak가 관찰되었다. 이는 SnO powder의 vapor의 과포화가 충분히 되지 않아 SnO₂의 성장이 시작되지 않은 것으로 판단된다. 600 °C XRD 패턴을 보면 $Q = 1.878 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 rutile 구조의 SnO₂(110) peak가 관찰되는 것으로 보아 SnO₂가 성장하기 시작했음을 알 수 있다. 또한, Interference fringe를 통해 SnO₂가 sapphire 기판 방향에 따라 epitaxial 성장을 한 것으로 판단된다. SnO₂의 두께는 대략 21 nm로 측정되었다. Fig. 10(c)를 보면 500 °C와 다르

계 600 °C 시편에서 전반적으로 표면 형상이 바뀌었다. 이는 SnO₂가 Au seed를 통한 in-plane 초기 성장 거동으로 판단된다. 확대된 SEM 이미지는 밝은 부분과 어두운 부분으로 대조되어 보인다. NW는 tip과 stem으로 구성되며 밝은 부분은 Au tip, 어두운 부분은 SnO₂ stem으로 이루어졌다. 이 사실은 600 °C XRD 패턴을 통해 뒷받침된다. 또한, 600 °C XRD 패턴의 Q = 2.252 Å⁻¹에서 약한 AuSn (0002) Bragg peak가 관찰된다. AuSn (0002) 결정은 현재 위치를 논할 수 없지만, VLS 성장 초기에 형성될 수 있다. Au tip과 SnO₂ stem의 두 부분으로 구성된 구조는 초기 성장의 모드를 이해하는데 단서가 될 수 있다.

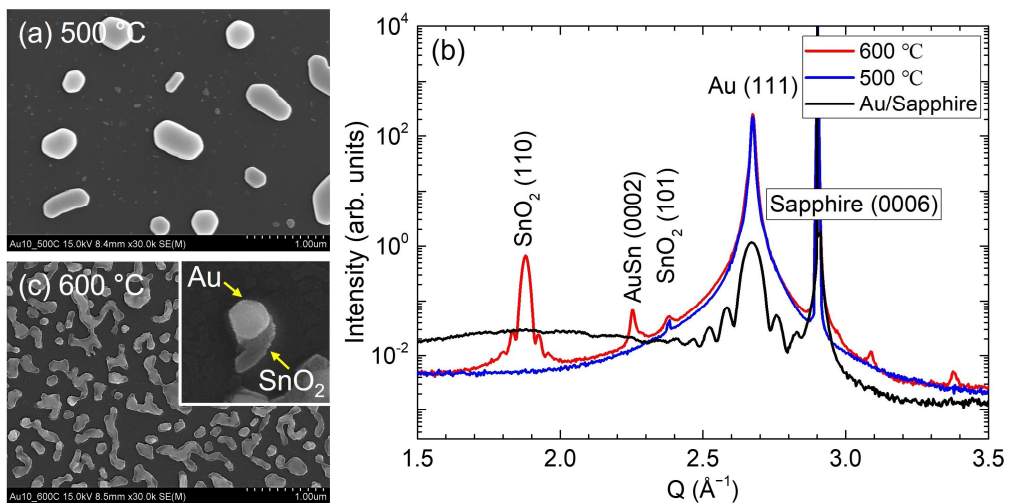


Figure 10. (a) SEM image of a sample grown at 500 °C. Au thin films were transformed into Au nanoparticles by dewetting. (b) XRD profiles of host Au/sapphire and samples grown at 500 and 600 °C. The inset in (c) highlights a binary structure composed of an Au tip and SnO₂ stem.

2. 700 °C 800 °C 성장 mechanism

가. SEM 및 XRD 분석

700 °C와 800 °C에서 성장한 분석 결과는 Fig. 11에 나타내었다. 700 °C에서 성장한 샘플의 SEM 이미지를 보면 bundle 형태의 SnO₂ NWs가 관찰된다(Fig. 11). SnO₂ NW가 in-plane 성장을 하여 기판 표면을 메꿔 out-of-plane 방향으로 vertical 성장을 시작한 모습이다. Fig. 11(b)를 보면 800 °C에서 SnO₂ NWs가 무성하게 성장한 것이 관찰된다. Fig. 11(e)는 700 °C와 800 °C에서 성장한 XRD profile이다. 이는 전형적인 powder XRD 패턴을 나타내며, Rutile tetragonal 구조의 SnO₂(110), (101), (200), (201) Bragg peak가 관찰되었다. Au(111), (200) peak는 700 °C에 비해 800 °C에서 낮은 intensity를 보인다. 이는 SnO₂ NWs가 vertical 성장을 하면서 허공에 있기 때문이다. Fig. 11(c)는 800 °C에서 성장한 단일 NW의 SEM 이미지이다. NW는 Au tip과 SnO₂ stem으로 이루어진 구조임을 확인하였다. NW는 Au의 촉매 작용을 이용하여 VLS 과정을 거치게 된다. VLS 과정에서 Au 박막은 온도를 높였을 때 liquid 상태의 nanoparticles이 되어 NW가 성장하기 위한 seed로서 역할을 한다. Sn과 O vapor가 liquid 상태인 Au nanoparticles 안으로 지속적으로 들어가 과포화 상태가 된다. 이어서 Au와 sapphire 계면 사이에 SnO₂의 핵생성이 시작되고 VLS 과정의 발단이 된다. Sn과 O vapor는 Au catalyst 없이 NW로 성장하는 데 어려움이 있다. 800 °C에서 성장한 SnO₂ NWs의 cross section SEM 이미지는 Fig. 11(d)에 나타내었다. 기판으로부터 SnO₂ NW cotton의 두께는 대략 100 μm 정도이며, 단일 SnO₂ NW의 길이는 대략 200 μm로 측정되었다. 또한, ImageJ 프로그램을 사용하여 SnO₂ NWs의 두께의 분포도를 조사하였으며, 대략 135 nm의 폭을 가진 SnO₂ NW의 수가 가장 많이 측정되었다(Fig. 12(a)). 이 결과를 토대로 SnO₂ NWs의 너비를 histogram으로 나타내었다(Fig. 12(b)). 따라서 800 °C에서 성장하였을 때 NW의 aspect ratio는 1000보다 큰 값으로 측정되었으며, 우수한 표면적 대비 부피 비를 갖기 때문에 sensitivity가 높아 sensor로서 성능이 우수할 것으로 예상된다. 또한, 800 °C는 SnO₂ NWs를 제조하는 데 최적의 조건임을 증명하였다.

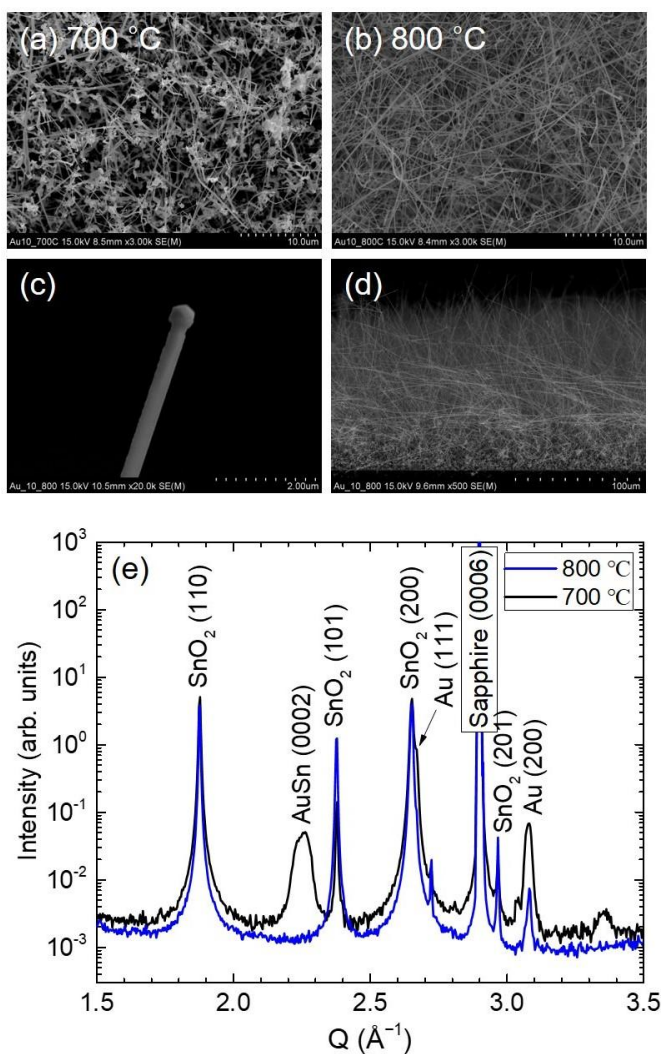


Figure 11. SEM image of samples grown at (a) 700 °C and (b) 800 °C. NW cotton can be clearly observed. (c) The SEM image highlights a vertical SnO₂ NW composed of a tip and stem structure. (d) Cross-sectional SEM image of a sample grown at 800 °C. The thickness of NW cotton was estimated to be approximately 100 μm and the length of an individual NW was estimated to be greater than 200 μm. (e) XRD profiles show several peaks representing the crystalline planes of the rutile SnO₂ phase.

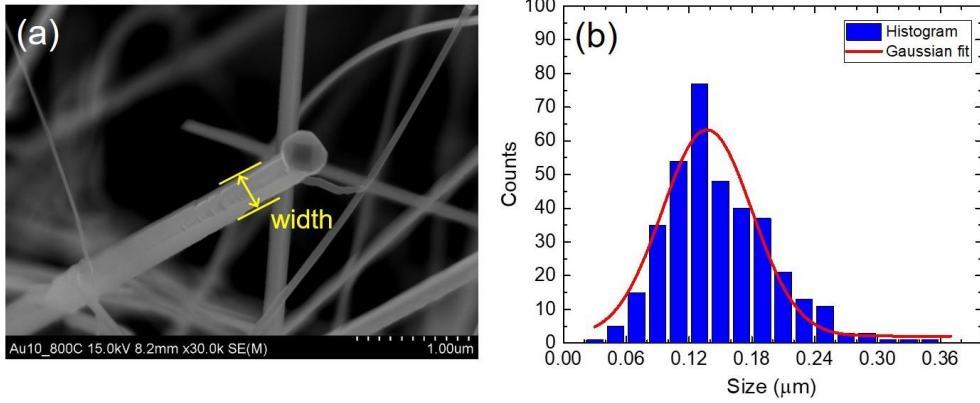


Figure 12. SEM image of SnO₂ NW width of samples grown at (a) 800 °C. (b) The width of the NWs were measured and shown in a histogram. Mean size of NW width is 135 nm.

나. EDX 및 TEM 분석

EDX 분석은 TEM 측정하는 동안 수행되었다. SnO₂ NW의 화학 조성을 분석하기 위해 tip과 tip으로부터 150 nm 정도 떨어진 stem에서 측정하였다. SnO₂ NW의 Tip에서는 Au_M, Au_L에 대응하는 2.15, 9.73 eV의 에너지와 stem에서 O_K와 Sn_L에 대응하는 0.52, 3.46 eV의 에너지가 검출되었다(Fig. 13(a)). E = 8.05 eV의 Cu_K emission은 TEM grid로부터 나온 peak이다. Au, Sn, O 원소의 화학 조성 위치는 Figs. 13(b)-(e)에 EDX mapping 결과로 나타내었다. 단일 NW에서 elemental distribution을 구별하였다. Figs. 13(b)-(e)를 보면 tip은 주로 Au 원소로 구성되어있으며 stem은 Sn과 O 원소로 구성되어있다. Au tip은 SnO₂ NW가 VLS 과정을 거쳐 성장했음을 뒷받침하며 성장 초기에 중요한 역할을 한다는 것을 증명하였다.

Fig. 14에 나타낸 high-resolution TEM 이미지는 잘 정렬된 단일 NW의 원자구조를 보여준다. SnO₂ NW tip에서 (111), (100) 면으로 성장한 Au가 관찰되었다. 또한 NW stem에서는 중간을 가로지르는 수직적으로 정렬된 twin boundary가 관찰되었으며 검은 점선으로 표시하였다(Fig. 14(a)). Fig. 14(b)를 보면 면 간격은 2.37 Å으로 측정되었으며 rutile 구조의 SnO₂ (200)를 갖는다. A_T 영역의 원자 배열은 A 영역과 거울면 대칭 (mirror symmetry)을 한다. Figs. 14(c)-(d)는 twin boundary를 형태의 A와 A_T 영역의 원자 배열을 fast Fourier transform (FFT)을 한 패턴을 보여준다. FFT 패턴에서 zone axis는 [010] 방향이다. Twin boundary는 SnO₂ (20 $\bar{1}$) 면을 따라 이루어졌으며 초록색 점선으로 나타내었다. SnO₂ stem은 Au 결정으로부터 영향을 받았다. SnO₂의 원자 배열과 결정 대칭은 성장 과정에서 Au tip과 SnO₂ stem 사이의 계면에서부터 Au의 결정학적 특성을 받아 생성되었기 때문이다.

SnO₂ NWs는 SnO 분말을 사용하여 제조되었다. 따라서 SnO NWs가 형성될 수 있다. 성장 초기에 산소가 결핍된 환경은 SnO NWs의 핵생성이 가능하다. SnO NWs의 존재 여부는 단일 NW의 TEM 분석으로부터 관찰되었다. 대부분의 NWs는 SnO₂ NW로 구성되었지만 몇몇 NWs는 SnO로 형성되었다. 이는 rutile 구조의 SnO₂와 SnO의 서로 다른 격자 변수로 인해 구별될 수 있다. Rutile 구조의 SnO의 a와 c 격자상수는 각각 3.796, 4.816 Å (JCPDS#85-0712)로 구성되어있으며, rutile 구조의 SnO₂의 a와 c 격자상수는

각각 4.7674, 3.1864 Å (JCPDS#88-0287)이다. SnO stem의 TEM 분석은 Fig. 15에 나타내었다. Fig 15(a)에 표시한 stem 부분을 확대하여 Fig 15(b)에 나타내었고 Zone axis은 [010] 방향이다. 성장 방향은 rutile 구조의 SnO a 축 방향으로 성장하였으며 NW의 옆면은 SnO의 c축 방향을 따라 성장하였다 (Fig. 15(c)). 또한, 단일 SnO NW의 원소 분포는 SnO₂ NW와 비슷하게 관찰되었다.

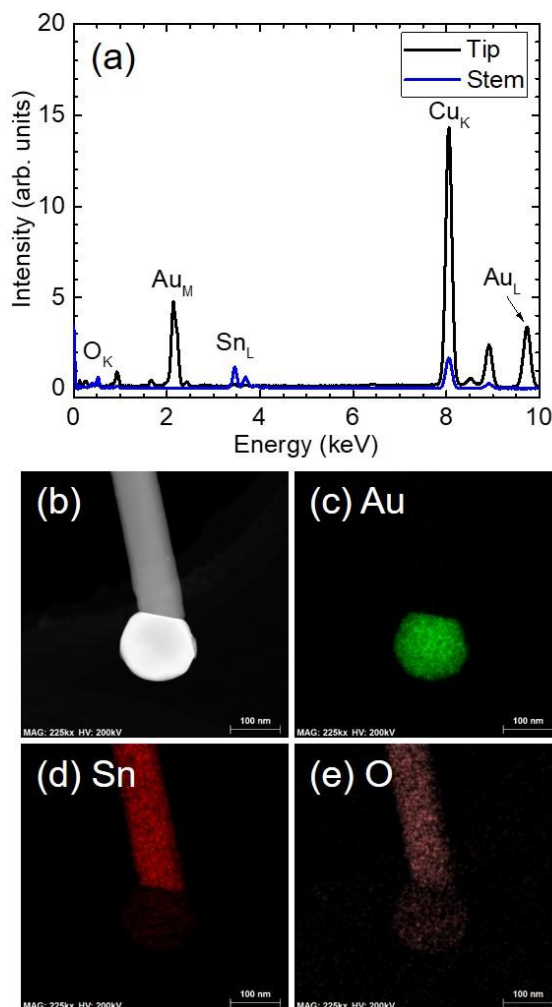


Figure 13. (a) EDX spectra were measured in the regions of the tip and stem. (b)–(e) Scanning TEM image and the corresponding EDX maps of Au, Sn and O atoms of a single SnO₂ NW, respectively. The elemental distributions in a single NW are well distinguishable. The tip mainly consists of Au atoms, whereas the stem is composed of Sn and O atoms.

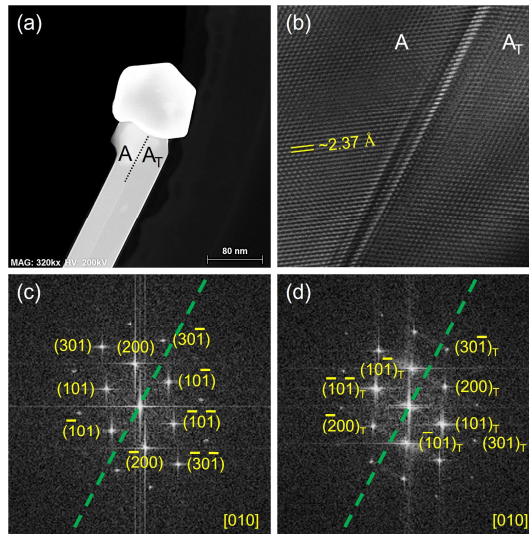


Figure 14. (a) Scanning TEM and (b) high-resolution TEM images of a single SnO_2 NW. The black dotted line in (b) indicates a vertically aligned twin boundary. (c) (d) FFT patterns of the atomic arrangement on the left A and right A_T domains between the twin boundaries, respectively.

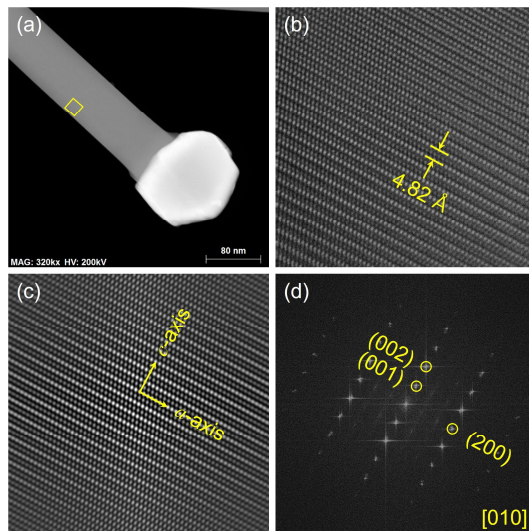


Figure 15. (a) Scanning TEM image of single SnO NW. (b) and (c) High-resolution TEM image of the local area indicated by a yellow square in (a) and the corresponding autocorrelation image, respectively. (d) The FFT pattern of the TEM image clearly illustrates the diffraction patterns corresponding to the rutile SnO phase.

3. 900 °C 성장 mechanism

가. SEM 및 XRD 분석

Fig. 16(a)를 보면 800 °C와 달리 900 °C에서 SnO₂ NWs의 개체수가 확연하게 줄어들었고, vertical 성장이 제한되었다. 900 °C에서 대부분의 SnO₂ NW는 in-plane 성장을 보여준다. 이러한 성장 또한 Au nanoparticle의 촉매 작용을 통한 VLS 과정의 성장 결과이다. 이를 통해 Au nanoparticle은 여전히 VLS 과정에 효과적이라는 것을 보여준다. 하지만 900 °C에서는 Sn과 O의 과포화 상태가 되기에 환경이 맞지 않아 SnO₂ NW가 vertical 성장을 하는데 어려움이 있다. 이는 온도가 너무 높아 대부분의 vapor가 오랜 시간 지속되어 Au nanoparticle에 들어간 것으로 판단된다. 따라서 SnO₂ NWs가 vertical 성장을 하기에 어려운 volume effect를 갖는 것으로 추정된다. Thermal CVD를 하는 동안에 in-plane과 vertical 성장 사이에 경쟁이 발생한다. NW의 in-plane 성장은 In을 도핑한 SnO₂, Si, Ge, GaP, Mg₂SiO₄, GaN 그리고 ZnO와 같은 다양한 재료로 이전에 많이 보고되었다. Metal particle이 없을 때 ion-beam을 활용해 형성된 undulation과 같은 표면 구조를 사용한 surface-directed mechanism은 NW의 in-plane 성장을 이끄는 데 중요한 요소이다. Metal nanoparticle이 포함되어있을 때의 in-plane 성장을 시작하는 원동력은 classical boundary model을 사용하여 설명할 수 있다. NW, 기판 그리고 metal particles 사이의 계면 에너지의 균형은 in-plane 성장에 중요한 요소로 고려된다. 따라서 900 °C 온도에서 나타난 지그재그 형태의 NW는 계면 에너지와 연관이 있으며 동시에 성장 방향의 변화를 이끈다. Fig. 16(b)는 900 °C에서 성장한 XRD profile이다. 800 °C의 XRD 결과와 유사한 powder XRD 패턴이 관찰되었으며 rutile tetragonal 구조의 SnO₂(110), (101), (200), (111), (201) Bragg peak가 관찰되었다.

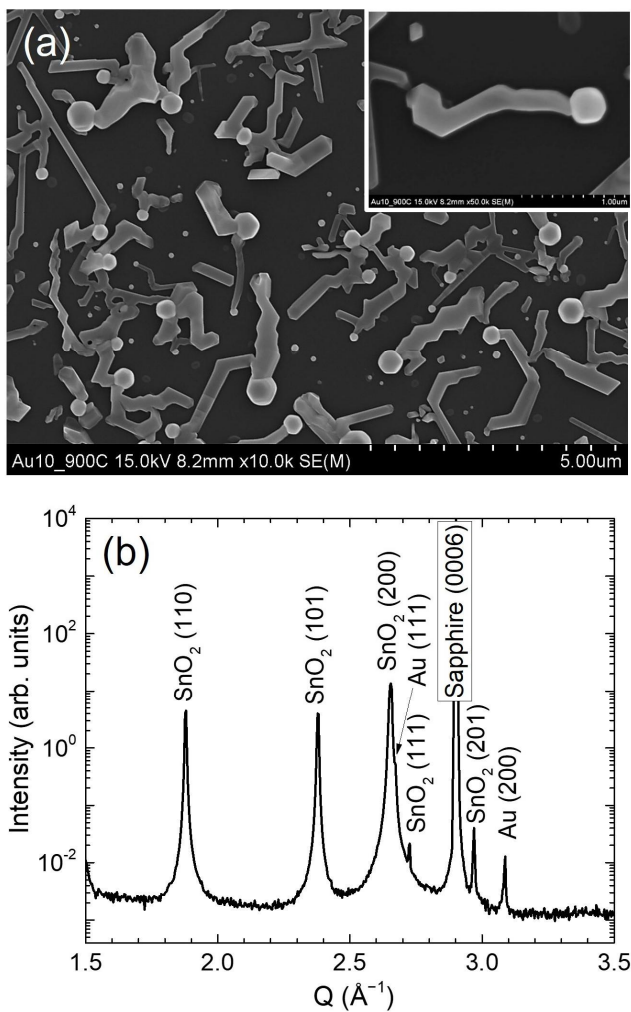


Figure 16. (a) SEM image and (b) XRD profile of a sample grown at 900 °C. Most SnO₂ NWs exhibit in-plane growth guided by Au nanoparticles. The inset in (b) shows a zigzag-shaped in-plane SnO₂ NW.

제 2 절 SnO₂ NW 기반 UVC photodetector 성능

1. I-V curve, responsivity, detectivity 결과 분석

SnO₂ NWs로 구성된 solar-blind UV photodetector의 성능을 규명하기 위해 metal-semiconductor-metal (MSM) 유형의 photodetector를 제작하였다. UV가 입사하여 발생하는 photocurrent response 측정에 사용된 방법의 도식은 Fig. 17(a)에 나타내었다. Fig. 17(b)는 전극 위에 뿌린 SnO₂ NWs를 광학 현미경으로 본 이미지이다. Fig. 18는 SnO₂ NW photodetector의 성능의 결과를 보여준다. 254 nm 파장의 UV를 사용하여 photodetector 성능을 평가하였다. SnO₂ NW photodetector 성능의 균일성을 시험하기 위해 9 개의 MSM 전극을 제작하여 current (I)-voltage (V) curve를 측정하였다. 대표적인 graph 의 8 개의 I-V curve의 측정 결과는 Fig. 19에 나타내었다. 이는 -10 ~ 10 V 범위의 인가전압을 주어 dark current와 photocurrent를 측정하였다. Fig. 18(a)는 I-V curve의 평균을 보여주는 대표적인 graph이다. Photocurrent (I_{UV})와 dark current (I_{dark})는 semi-logarithmic 그래프로 나타내었다. I_{dark} 는 상당히 낮은 값을 보여주는데 -10 V부터 점점 증가하여 10 V에서 1.25×10^{-10} A 값을 갖는다. UV 빛을 노출했을 때, I_{UV} 는 10 V에서 2.72×10^{-4} A까지 도달하였다. 이는 SnO₂ NW photodetector의 광전기적 특성을 명백히 보여준다. 특히, Photo-to-dark-current ratio (PDCR)은 식 (2)

$$PDCR = \frac{I_{UV} - I_{dark}}{I_{dark}} \quad (2)$$

으로 정의되는데, 이는 2.17×10^6 이상의 값이 측정되었다. 이 값은 photodetector의 성능을 보여주며, 이전에 보고된 SnO₂ NW를 기반으로 한 UV photodetectors의 가장 높은 PDCR과 비교할 수 있다. 이전에 보고된 성능과 본 실험에서 측정한 결과는 Table. II에 나타내었다. 추가로, Fig. 18(b)를 보면 인가된 전압에 따른 I_{UV} 거동은 SnO₂ NW photodetector가 symmetric schottky type device라는 것을 보여준다.

Fig. 18(a)의 I-V curve의 10 V값을 이용하여 photoresponsivity와 specific detectivity를 측정하였다. 이는 photodetector의 성능을 평가할 수 있는 척도이다. Responsivity (R)는 식 (3)을 사용하여 측정할 수 있다. P_λ 는 254 nm

$$R = \frac{I_{UV} - I_{dark}}{P_\lambda \times A} \quad (3)$$

파장의 UV lamp의 power를 뜻하며, 본 논문에서 사용한 lamp power는 $36 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 이다. A는 photodetector의 effective area를 나타내며, 전극 위에 SnO_2 NW가 차지한 영역을 의미한다. Effective area는 MSM 전극을 그림으로 저장하여 SnO_2 NW가 걸쳐진 곳의 픽셀 개수를 세어 계산하였다. SnO_2 NW는 샘플당 대략 전극의 전체면적의 10 ~ 15%를 차지한다. 하지만 R의 과대평가를 방지하기 위해서 effective area를 전체면적의 40%로 정의하였다. Fig. 18(c)를 보면, R은 인가전압이 0.1 ~ 10 V에서 4.8 ~ 660 A/W로 선형으로 증가하였다. R은 한 신호당 효율적인 반응을 나타내는데 0.1 V에서 4.8 A/W로 상당히 높은 값을 갖는다.

Specific detectivity (D^*)는 식 (4)를 사용하여 계산할 수 있다. R_λ 는 254

$$D^* = \frac{R_\lambda A^{1/2}}{\sqrt{2 \cdot e \cdot I_{dark}}} \quad (4)$$

nm 파장에서의 responsivity이고, e 은 전하량을 뜻한다. D^* 는 약한 신호를 얼마나 탐지할 수 있는지를 나타낸다. Fig. 18(d)에 D^* 를 나타낸 그래프이다. 인가전압이 0.1 ~ 10 V인 범위에서 $1.55 \times 10^{15} \sim 1.12 \times 10^{16}$ Jones까지 증가하였다. 높은 D^* 는 약한 UV를 탐지할 수 있고, 좋은 성능을 가진 photodetector로 평가될 수 있다. SnO_2 NW photodetector는 $36 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 약한 UV lamp power에서 10^{16} Jones 이상의 D^* 값을 가지며 이는 photodetector로서 높은 성능으로 평가할 수 있다. 또한, Fig. 18(c), (d)에서 보여준 photodetector 성능은 log-log plot에서 linear하게 증가하였다.

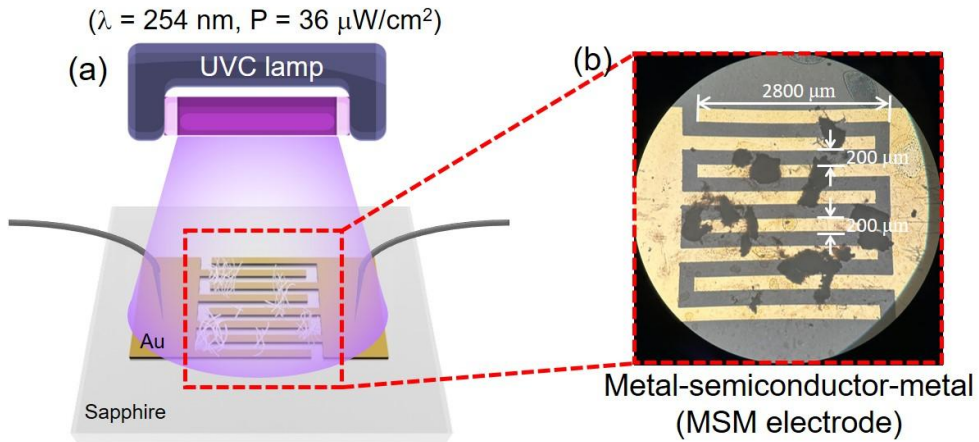


Figure 17. (a) The schematic shows the measurement scheme for the photoresponse characteristics of the SnO₂ NW photodetector. (b) The image under an optical microscope is a nanowire transferred onto an electrode.

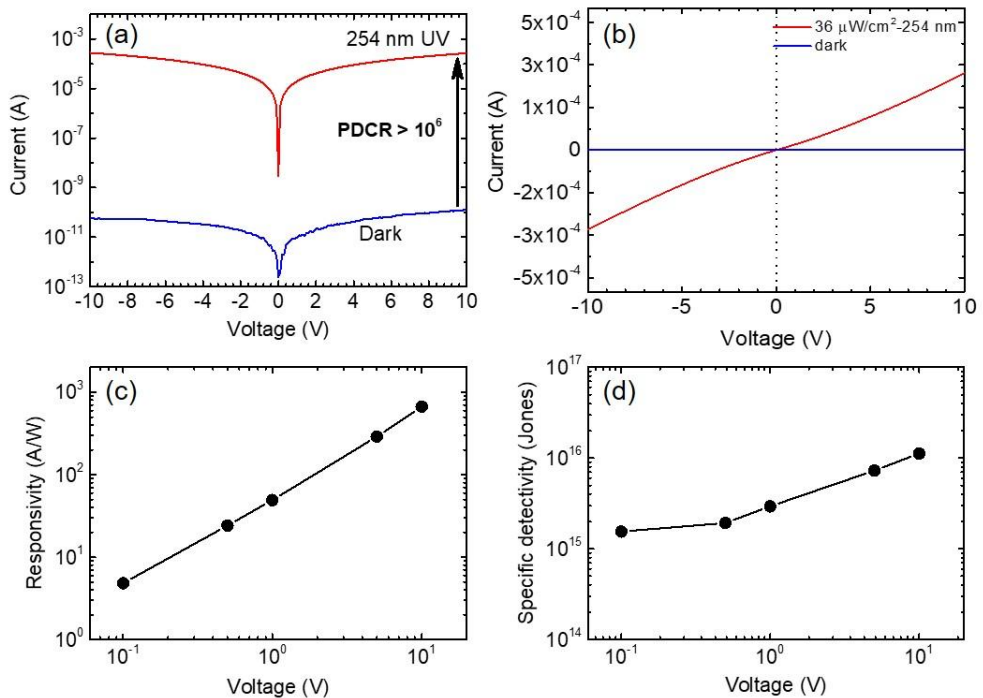


Figure 18. The performance of a MSM-type photodetector composed of SnO₂ NW networks. (a) I_{UV} and I_{dark} . The inset in (b) is I_{UV} and I_{dark} with linear scale, indicating that the SnO₂ NW photodetector is a symmetric schottky type device. (c) R and (d) D^* as a function of applied bias.

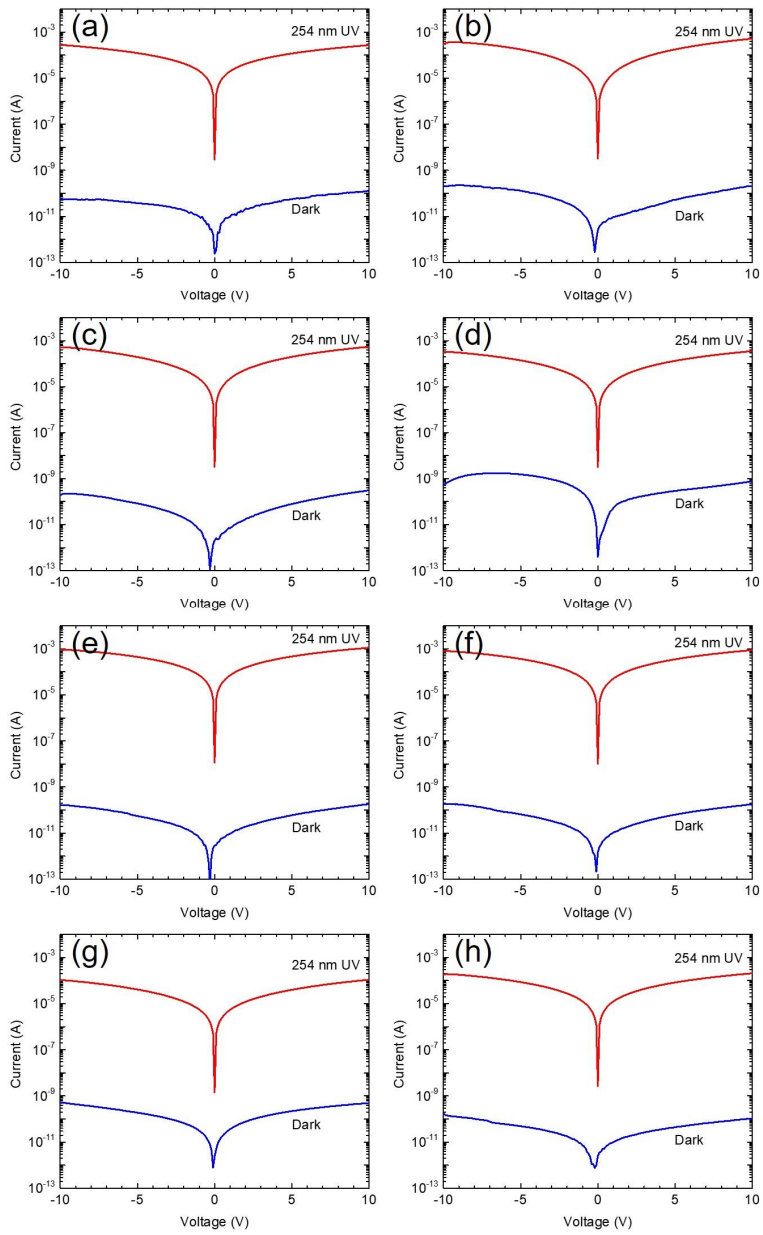


Figure 19. To evaluate the performance uniformity of the SnO₂ NW photodetectors, nine MSM devices were fabricated and the current (I)-voltage (V) curves were measured.

Table II. Comparison of the performance parameters of the SnO₂ NW photodetector with those of reported SnO₂ NW based UV photodetectors.

Material	λ (nm)	PDCR	Responsivity (A/W)	Detectivity (Jones)	Self-powered photocurrent	Ref.
SnO ₂ NW array	370	6.018	3.6×10^{-4}	3.02×10^9	0.125 nA	[19]
SnO ₂ NW array	300	~5	2.58 (-2 V)	6.413×10^{11}		[20]
SnO ₂ NW with optical tweezer	275	2.99×10^5	4.3×10^4 (-5 V)	2.32×10^{13}		[21]
Sb-doped SnO ₂ NW	254	5×10^5	6.25×10^3 (-1 V)			[22]
Sn/SnO ₂ nanobelt	300	2.75×10^3	56 (10 V)			[23]
Single SnO ₂ NW	335	10^2	10^4 (20 V)			[24]
Single SnO ₂ NW	254	20.2	4.6×10^5 (0.01 V)		17.3 nA	[25]
SnO ₂ NW networks	254	2.17×10^6	660 (10 V)	1.12×10^{16}	1.23 nA	This work

2. Spectral response, photoresponse time, self-powered 특성 분석

SnO₂의 band gap은 3.6 eV이며, band-edge absorption은 345 nm에 위치한다. 이는 SnO₂ NW photodetector의 cutoff response 파장이 345 nm 주위에 있다는 것을 의미한다. SnO₂ NW photodetector의 spectral response를 조사하기 위하여 10 nm의 파장 간격으로 200 ~ 400 nm 범위에서 파장별 I-V curve를 측정하였다. 그 결과는 Fig. 20(a)에 나타내었다. Fig. 20(b)는 SnO₂ NW photodetector의 spectral responsivity를 나타낸 graph이며, Fig. 20에 나타낸 I-V curve의 10 V 값을 사용하여 파장별 responsivity를 구하였다. UVC 영역인 270 nm의 파장에서 대략 1100 A/W으로 responsivity의 최대값이 측정되었다. Cutoff edge 파장은 responsivity의 최대값의 1%로 정의하였으며, 350 nm에서 나타났다. 따라서 SnO₂ NWs를 기반으로 한 photodetector는 350 nm 파장의 cutoff edge를 갖는 deep-UV photodetection에 적합하다는 것을 증명하였다.

시간에 따른 photoresponse curve는 UV lamp를 켜고 끄를 반복하여 측정하였고 인가전압 0.1, 1, 5, 10 V에서 결과를 얻었다(Fig. 21(a)). Rise time과 decay time은 2개의 지수함수를 포함하는 식 (5)를 사용하여 sensing curve

$$I = I_0 + A_1 e^{-(t-t_0)/\tau_1} + A_2 e^{-(t-t_0)/\tau_2} \quad (5)$$

를 fitting 하였다. I_0 은 background current, t 는 시간, A_1 과 A_2 는 진폭을 의미한다. Fig. 22에 나타낸 rise time의 τ_{r1} , decay time의 τ_{d1} 은 NW 안의 lattice를 통한 electron hole pair (EHP)의 생성과 재결합의 시간을 나타내며 빠른 반응을 보인다. τ_{r2} 과 τ_{d2} 는 defect로 인해 shallow level과 deep level에 트랩된 도너 전자의 여기와 이완 과정을 나타내며 느린 반응을 한다. 결과는 rise time은 0.52, 3.27 s이고, decay time은 0.2, 2.49 초로 측정되었다. NW 안에 있는 lattice를 통한 전자 수송은 비교적 빠른 반응을 보였지만 V_0 로 인해 생성된 도너 전자의 여기와 이완 과정으로 느린 반응을 하였다. 또한, SnO₂ NW 간의 접합을 통한 전자 수송은 photodetector의 response time을

느리게 한다(Fig. 23). NW 간의 연결은 grain-boundary model과 유사하게 접합 사이에 침투 경로가 형성되는 것을 의미한다. Decay time의 느린 반응의 속도를 향상시키기 위해 annealing을 진행하였으며 O_2 분위기에서 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 그리고 그 결과는 Fig. 24에 나타내었다. 이를 통해 느린 반응 속도가 V_0 의 환원 반응을 통해 향상된 것을 볼 수 있다.

SnO_2 NWs photodetector의 self-powered 성능에 대해서 분석하였다. 시간에 따른 photocurrent curve를 0 V 에서 측정하였다. 이는 SnO_2 NWs photodetector의 광기전력 효과를 보여준다. 그 결과는 Fig. 21(b)에 나타내었다. UV 빛이 입사되었을 때 I_{UV} 는 1.23 nA 까지 증가하였다. 1 nA 이상의 photocurrent 값은 성능이 우수하다고 평가되고 있다. UV를 조사하지 않은 후에는 I_{UV} 가 dark background 수치만큼 감소하였다.

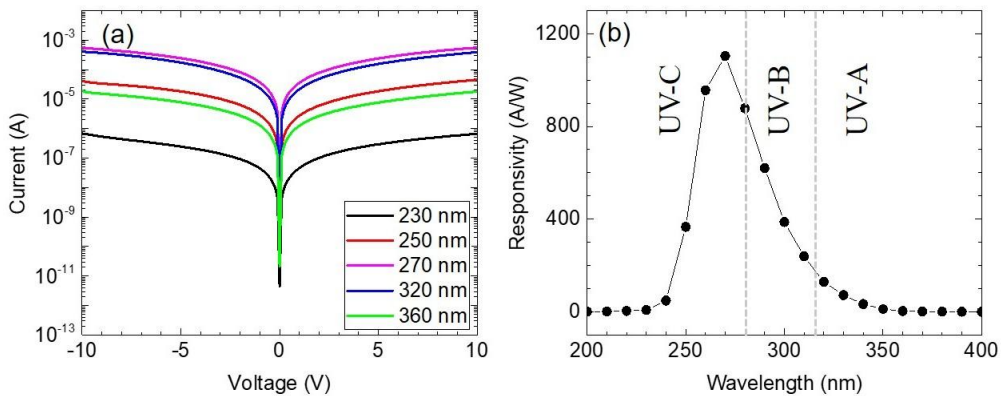


Figure 20. (a) The wavelength-dependent I-V curves of SnO_2 NW photodetector. (b) Variation of responsivity as a function of wavelength. The cutoff edge wavelength appeared around 350 nm , which is defined as the wavelength exhibiting 1% of maximum responsivity.

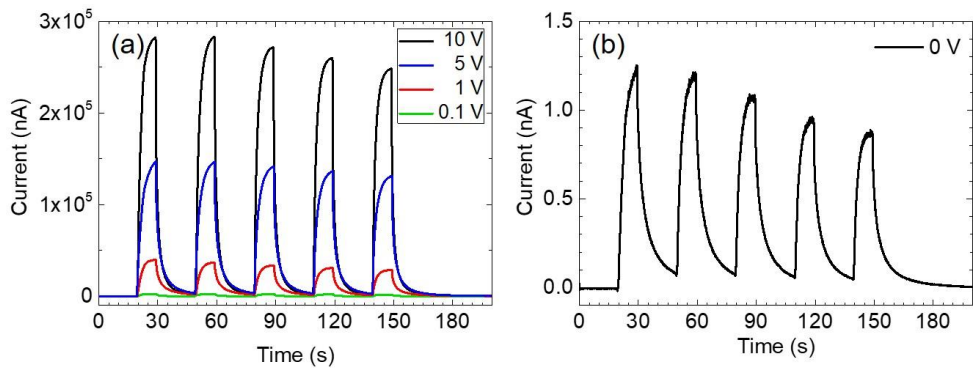


Figure 21. (a) The time-dependent photoresponse curves of the SnO₂ NW photodetector with a UV light cyclically turned on and off. (b) Self-powered feature for the photovoltaic effect measured at a nominal zero bias.

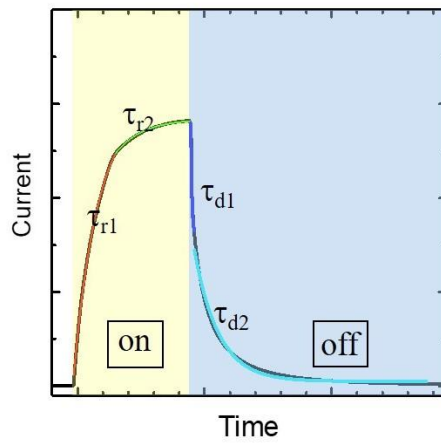


Figure 22. Photoresponse time factors of sensing curve of the SnO₂ NWs photodetector.

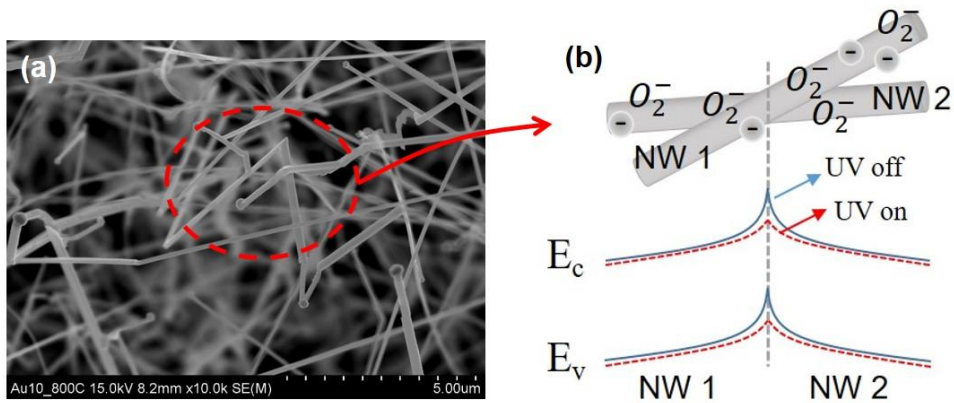


Figure 23. (a) SEM image of the junctions between SnO₂ NWs grown at 800 °C. (b) Schematic illustration of a junction barrier for the electron transport. The oxygen ion on the surface of SnO₂ NW formed by the adsorption of oxygen molecules in the air works in the photoelectric current gain.

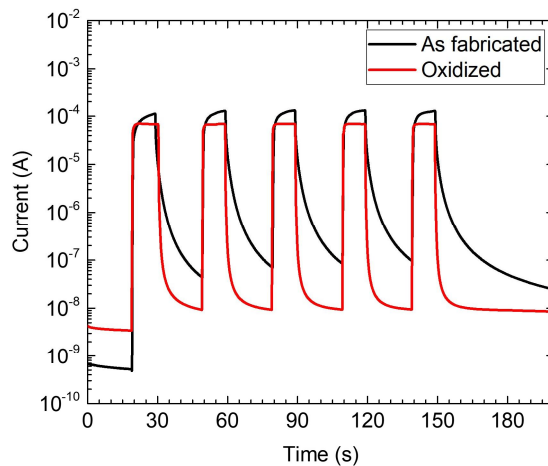


Figure 24. The SnO₂ NWs photodetector annealed at 600 °C in an oxygen atmosphere were improved the slow response speed.

3. Charge carrier transport mechanism

앞서 언급된 Fig. 18(b)를 보면 SnO₂ NWs와 Au 전극은 symmetric schottky contact 한 것을 알 수 있다. 금속의 페르미 준위 (E_{Fm})가 n형 반도체의 페르미 준위 (E_{Fs})보다 더 낮으며 n형 반도체 전자들이 금속으로 확산되어 n형 반도체가 아래로 휘게 된다. Dark current는 conduction band 준위 바로 아래에 있는 shallow donor의 전이와 관련이 있다. Dark current는 Fig. 25(a)에 나타내었다. SnO₂ NW는 일반적으로 산소가 결핍된 비화학양론적 상태를 갖는다. 그리고 V_o 는 shallow와 deep level에 트랩된 도너 전자의 source이다. 전압을 가했을 때 shallow level에 있는 도너 전자들이 conduction band로 여기되어 전류가 흐르게 된다. 따라서 shallow donor의 농도를 줄이는 것이 낮은 dark current 값을 얻을 수 있다. Fig. 25(b)는 광에너지를 주었을 때의 photocurrent를 나타내었다. SnO₂ NW photodetector에 UVC를 노출하면 valence band에 있는 전자들이 conduction band로 전자가 전이하면서 photocurrent가 흐르게 된다. SnO₂ NW의 lattice에 있는 전자가 광여기가 되어 electron-hole pairs가 발생하며 photodetector의 광전기적 거동을 하게 된다. UV 빛을 쬐었을 때 conduction band에 있는 전자들이 valence band로 이완되며 재결합 과정을 하게 된다. 이는 decay time에서 τ_{d1} 에 해당되며 빠른 반응을 보인다. 하지만 V_o 로 인해 deep level에 트랩된 도너 전자의 이완 과정으로 τ_{d2} 에서 느린 반응을 보인다. 따라서 광반응 속도는 광전자의 E_V 에서 E_C 로 전이가 주로 결정짓는다. 하지만 bulk state에 묶여있는 V_o 의 deep donor는 상대적으로 느린 반응 속도에 기여한다. 광기전력 효과는 0 V에서 조사하였고 1.25 nA로 우수한 성능을 증명하였다.

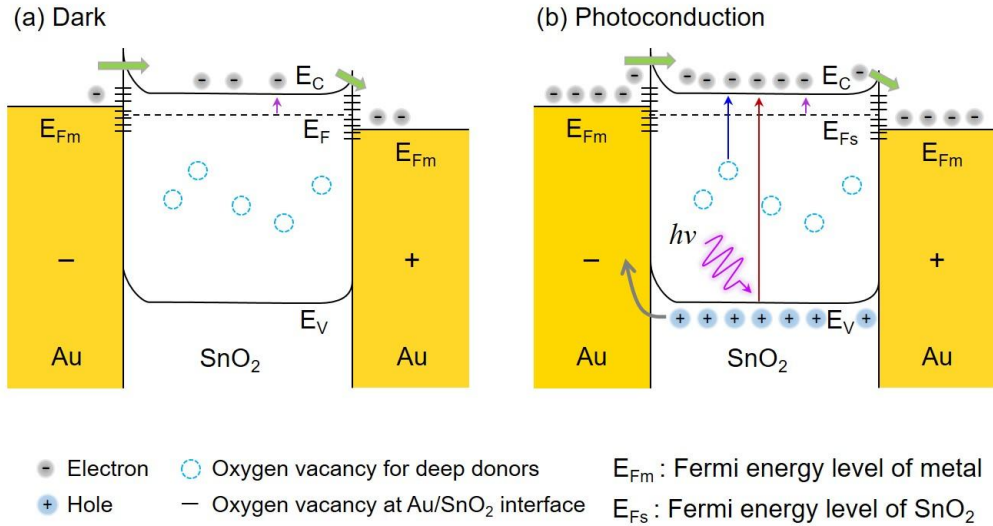


Figure 25. Schematic diagram of the energy band of the SnO₂ NW photodetector of an MSM type. Energy alignment between Au and SnO₂ for a symmetric schottky contact. (a) The dark current is related to excitation process of donor electrons at shallow level. (b) The photocurrent is related to the generation and recombination of EHP. Due to V_o and other levels within the band gap, the charges were trapped and released.

제 3 절 Ar 분위기에서 성장한 SnO₂ 박막 특성 및 photodetector의 성능

SnO₂ 박막은 두께가 두꺼워질수록 metallic property를 띄어 높은 dark current를 갖는다. Photodetector의 평가 기준 중 PDCR의 값이 클수록 성능이 우수하므로 낮은 dark current를 가져야 유리하다. 따라서 낮은 dark current 값을 갖기 위해 Ar 분위기에서 2 s 증착하여 2 nm 두께의 SnO₂ 박막을 제조하여 SnO₂ 박막 photodetector를 제작하였다. Fig. 26(a)를 보면 as-grown의 PDCR은 10⁶ 이상으로 측정되었으며 sensitivity가 우수하다. 하지만 Fig. 27의 as-grown의 photoresponse curve의 decay time을 보면 매우 느린 반응이 관찰된다. Θ -rocking curve에서 diffuse scattering을 보면 broad component가 거의 없음에도 불구하고 decay time이 느린 반응을 하였다(Fig. 29). 이는 V₀의 원인이며 이를 메꾸기 위해 rapid thermal annealing (RTA)를 사용하여 air 분위기에서 300, 500, 700 °C로 진행하였다. Fig. 28를 보면 RTA한 온도가 높을수록 V₀가 채워지면서 원자들이 재배열하였으며 결정성이 향상되었다. 또한, Fig. 29을 보면 RTA를 진행한 300, 500, 700 °C 모두 sharp한 peak들이 관찰되었으며 domain이 잘 정렬되어있음을 확인하였다. diffuse component가 관찰되지 않았다. 따라서 PDCR도 줄어들었다. I-V 측정 결과를 보면 RTA를 한 온도가 높아질수록 I_{UV}가 낮아졌다(Fig. 26). 이는 박막 표면에 diffusion이 일어나 산화 반응을 하는데 온도가 높게 진행될수록 산화막의 두께가 증가한다. 이로 인해 I_{UV}에 참여하는 전자의 수가 적어진다. Sensing curve를 보면 300 °C에서 700 °C로 갈수록 decay time scale이 개선되었다. 이는 deep state에 있는 도너 전자가 V₀가 메꿔지면서 shallow state로 옮겨졌기 때문이다. 하지만 current가 10³ 이상 낮아지면서 sensor로서의 가치가 떨어졌다. 또한, decay time scale이 빨라졌지만, 성능이 우수하진 않았다. 따라서 Ar 분위기에서 V₀를 메꾸기에 한계가 있으며 O₂ 분위기에서 SnO₂ 박막 photodetector를 제작하게 되었다.

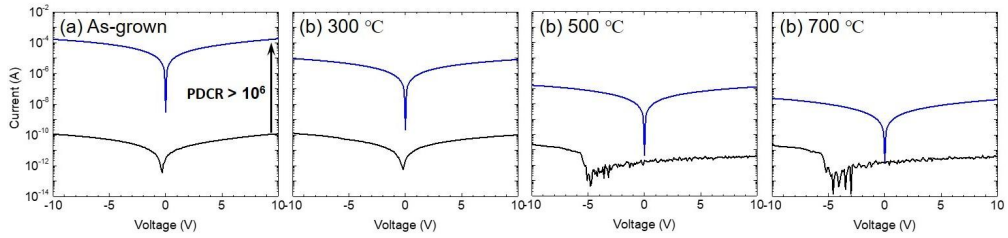


Figure 26. The performance of a MSM-type photodetector based SnO_2 thin films. The I_{dark} and I_{UV} gradually decreased from 300 °C to 700 °C. Therefore, PDCR was also reduced.

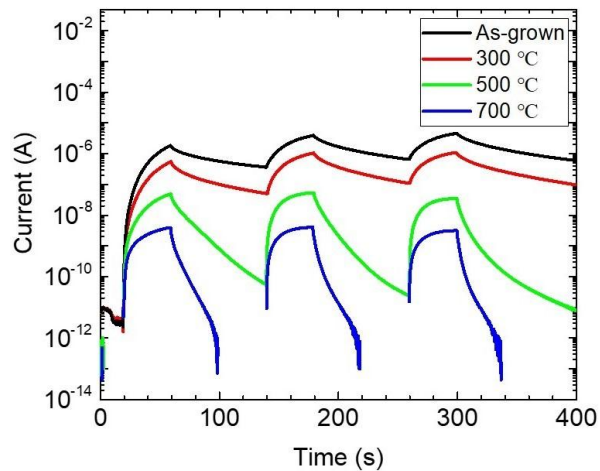


Figure 27. The time dependent photoresponse time curve of the SnO_2 thin film photodetector annealed at 300, 500, 700 °C in an oxygen atmosphere. The oxygen vacancy on the SnO_2 thin film surface was filled, speeding up the decay time.

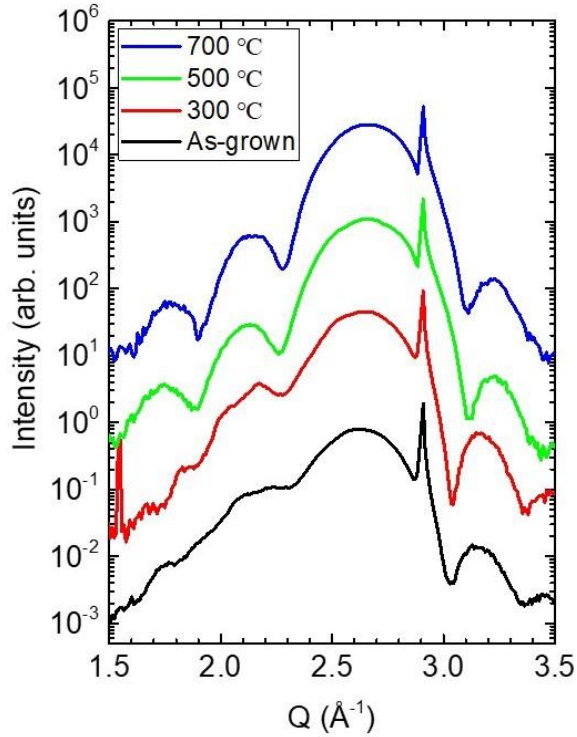


Figure 28. The annealing was carried out at 300, 500, 700 °C. The higher the progressed temperature, the atoms were rearranged. Interference patterns also were observed.

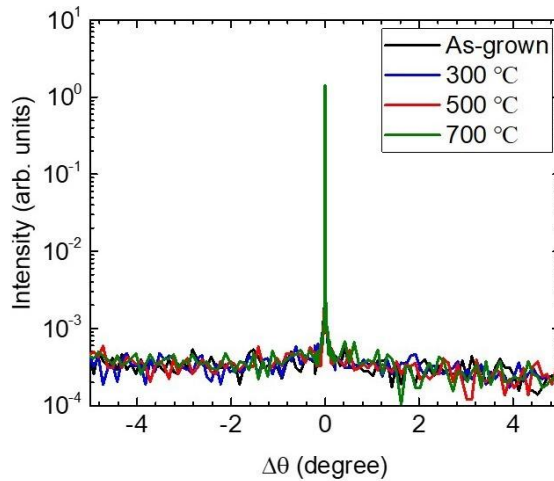


Figure 29. Θ -rocking curve of SnO_2 thin films. The sharp peak indicates that the domains are well aligned. Diffuse components were rarely observed.

제 4 절 O₂ 분위기에서 성장한 SnO₂ 박막 특성

1. X-ray reflectometry 분석

Ar 분위기에서 성장한 SnO₂ 박막은 V_o가 많이 발생하여 time-dependent photoresponse curve의 decay time이 느린 반응을 하는 데 영향을 준다. 이를 개선하기 위해 O₂ 분위기에서 SnO₂ 박막을 성장시켰다. SnO₂ 박막의 두께별 UV photodetector의 성능을 분석하기 위해서 증착 시간을 50, 90, 180, 300 s로 하여 성장시켰다. 두께에 따라 박막의 구조 변수가 달라질 수 있으며 이는 물리적 특성에 기여한다. SnO₂ 박막의 두께는 X-ray reflectometry (XRR)를 통해 분석하였다. XRR 분석은 단층 또는 다층 구조 물질의 밀도, 표면 거칠기, 두께의 특성 분석에 사용된다[6]. XRR의 원리는 Fig. 30에 나타내었다. X-선을 박막에 조사하였을 때 박막의 임계각 (critical angle, θ_c)을 기준으로 X-선이 입사된 각도에 따라 반사와 굴절이 일어나며 반사율을 임계각 주변에서 측정한다. 입사각이 임계각보다 작을 때 전반사가 일어나고 크면 굴절과 반사되면서 반사율이 급격히 줄어든다. 박막 표면에서 반사한 X-선과 박막과 기판의 경계에서 반사한 X-선이 보강간섭이 일어나는데 이를 측정하여 XRR profile에 나타낸다. O₂ 분위기에서 성장시킨 SnO₂ 박막 XRR profile은 Figs. 31(a) ~ (d)에 나타내었다. 이 X-선의 간섭으로 만들어진 진동 주기와 임계각을 통해 박막의 두께, 밀도, 표면 거칠기 등을 구할 수 있다. 전반사에 대한 임계각은 밀도와 관련 있고, 반사율 감소 기울기는 표면 거칠기, fringe의 주기는 두께에 연관되어있다. O₂ 분위기에서 증착한 박막의 두께를 측정하기 위해 XRR 분석을 하였다. Fig. 31(a)를 보면 두께는 식 (1) $t = \frac{2\pi}{\Delta Q}$ 으로 정의된다. 두께가 두꺼울수록 짧은 주기로 생성된다. 증착 시간 50, 90, 180, 300 s로 성장시킨 박막의 두께는 각각 2.5, 4.4, 8.8, 14.2 nm로 측정되었다. 박막의 두께는 증착 시간과 비례하여 성장하였다.

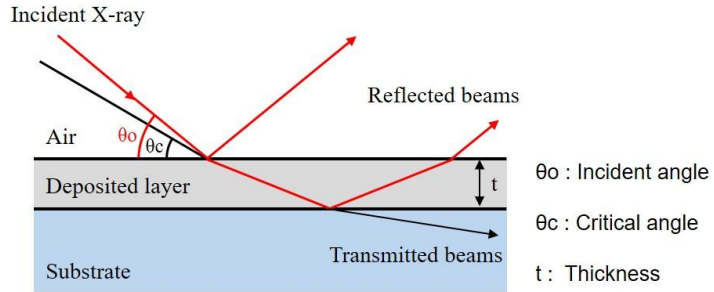


Figure 30. Schematic diagram of XRR principle of measuring refraction and reflection of X-rays incident on the surface of a thin film.

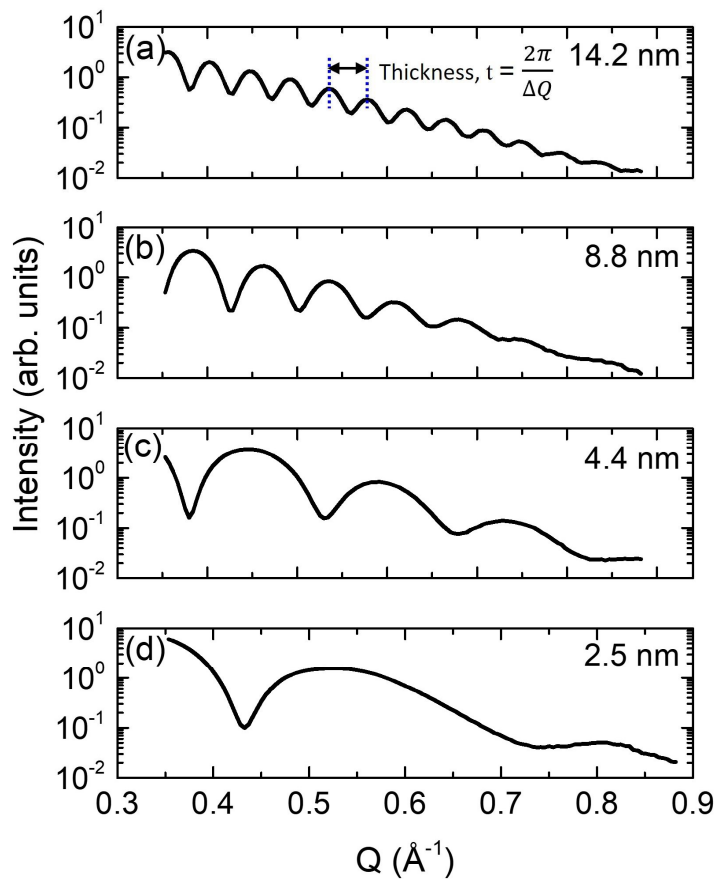


Figure 31. XRR profiles of SnO₂ thin film deposited for 50, 90, 180, 300 s. (a), (b), (c) and (d) were measured at 2.5, 4.4, 8.8 and 14.2 nm, respectively. As the thickness of thin film increases, the period of the fringe narrows.

2. XRD 및 AFM 분석

두께에 따른 SnO₂ 박막의 구조적 특성을 분석하기 위해 XRD와 AFM (atomic force microscopy)을 측정하였다. 두께별 박막의 XRD profile은 Fig. 32에 나타내었다. 모든 두께의 박막에서 SnO₂ (200)과 Sapphire (0006) peak가 관찰되었다. $Q = 2.9012 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 관찰된 Sapphire (0006) peak를 제외하고, SnO₂는 rutile 구조인 (200) 방향으로만 성장하였다. 4.4 nm의 박막 XRD 패턴을 보면 SnO₂(200) peak 주변에 interference fringe가 관찰되었다. 이를 통해 SnO₂ 박막이 sapphire 격자 방향에 따라 hetero epitaxial growth를 한 것으로 판단된다[7]. 이는 SnO₂ 박막과 c-plane sapphire 기판의 격자 불일치 (lattice mismatch, f)가 적기 때문이다[8]. 격자 불일치는 식 (7)로 계산된다.

$$f = \frac{a_s - a_f}{a_s}$$

a_s , a_f 는 각각 기판과 박막 구조의 격자상수를 의미한다. 박막의 in-plane 방향에서 rutile 구조 SnO₂의 [010] 방향과 c-plane sapphire 기판의 [1120] 방향 사이의 격자 불일치는 0.4%이다. 기판과 박막의 격자 불일치가 9% 미만일 때 pseudomorphic growth를 한다. 이는 기판과 박막의 격자가 거의 동일하게 성장한 것을 의미한다. 따라서 c-plane sapphire는 SnO₂ 박막이 성장하기에 이상적인 기판이며 대부분 epitaxial로 성장할 가능성이 크다. 또한, 높은 결정질의 SnO₂ 박막을 얻을 수 있다. 반면에 8.8과 14.2 nm에서는 interference fringe가 관찰되지 않는다. 박막의 두께가 증가할수록 즉 volume effect가 증가할수록 표면 거칠기가 높아지기 때문이다.

Fig. 33는 noncontact 모드를 이용해 측정한 SnO₂ 박막의 AFM 분석 결과이다. AFM 이미지는 $1 \times 1 \mu\text{m}$ 의 조건에서 측정하였다. Figs. 33(a) ~ (d)를 비교하였을 때 Fig. 33(d)는 입자가 거의 보이지 않았으며 박막의 두께가 두꺼워질수록 circular 입자의 크기가 점차 증가하였다. 이는 SnO₂ 박막이 columnar structure로 성장했다는 사실을 뒷받침한다. 또한, 입자의 명암이 밝아질수록 수직으로 성장했다는 것을 의미한다. 두께가 증가할수록 입자의 크기가 커지고 표면 거칠기가 늘어났다. 표면 거칠기는 제곱평균제곱근을 이

용한 R_q 값을 이용하여 비교하였다. 2.5, 4.4, 8.8, 14.2 nm 박막의 표면 거칠기는 0.82, 2.02, 3.29, 3.34 Å으로 측정되었으며 두께가 두꺼워질수록 값이 증가하였다. AFM data의 3차원 이미지는 Figs. 33(e) ~ (h)에 나타내었다. SnO₂ 박막은 epitaxial growth를 하면서 vertical columnar structure로 성장하였다. Fig. 33(g)를 보면 각각의 columnar structure의 높이가 비슷하게 관찰된다. 하지만 Fig. 33(f)와 (e)를 비교해보았을 때 columnar structure의 높이가 차이가 드러난다. 두께가 두꺼워질수록 표면이 균일하게 성장하지 않아 기복 (undulation)이 발생한다[8]. 본 실험의 SnO₂ 박막은 AFM 분석을 함으로써 두께가 증가하면서 두께별로 구조의 차이가 있다는 점을 발견하였다.

Fig. 33(d), (h)를 보면 2.5 nm의 SnO₂ 박막에서 step terrace가 관찰된다. Step terrace는 2.5 nm 박막에서 약 62 nm 정도의 너비를 가지며 균일하게 잘 정렬되어있다. Terrace 결함은 표면 결함 중 하나이다. 박막은 외부 표면에 있는 원자들이 내부에 있는 원자들과 다르게 인접한 원자의 수가 적어 화학적 결합이 끊겨있다. 그래서 높은 표면 에너지를 가지고 있어 표면이 불안정하다. 열역학적으로 안정한 상태가 되기 위해 자발적 반응을 하여 높은 에너지 상태를 최소화하려고 한다. 이에 따라 표면 재배열을 하게 된다. 노출되는 면적을 작게 만들거나 원자의 재결합 (reconstruction) 또는 표면층 간격이 줄어 relaxation 되는 등 표면 에너지를 낮추면서 결함이 발생한다. 모든 두께에 terrace 결함을 갖고 있으며 이는 XRD profile의 intensity에 영향을 준다. SnO₂ 박막은 두께가 두꺼워지면 표면이 거칠어지면서 step terrace 구조가 흐트러진다. 그래서 8.8와 14.2 nm의 박막에서 SnO₂ (200) peak는 비대칭의 형태를 띠는 것으로 추정된다. 이는 SnO₂ (200) peak와 SnO₂ 박막의 흐트러진 step terrace 결함에서 나온 peak가 섞여 있는 것으로 판단된다. 더불어 이 결함은 θ -rocking curve에서 diffuse scattering에 관여한다.

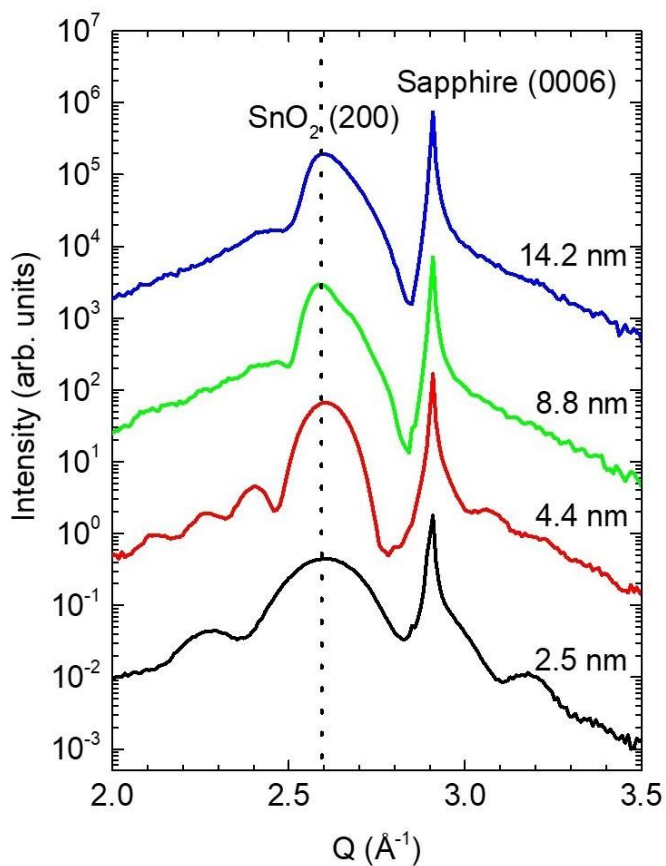


Figure 32. Out-of-plane XRD profiles of SnO₂ thin films grown in the SnO₂ (200) direction. The asymmetric of SnO₂ (200) peak in thin films of 8.8 nm and 14.2 nm caused by the step terrace defect. The interference fringes around the SnO₂ (200) peak indicate well aligned atomic planes along the surface normal direction.

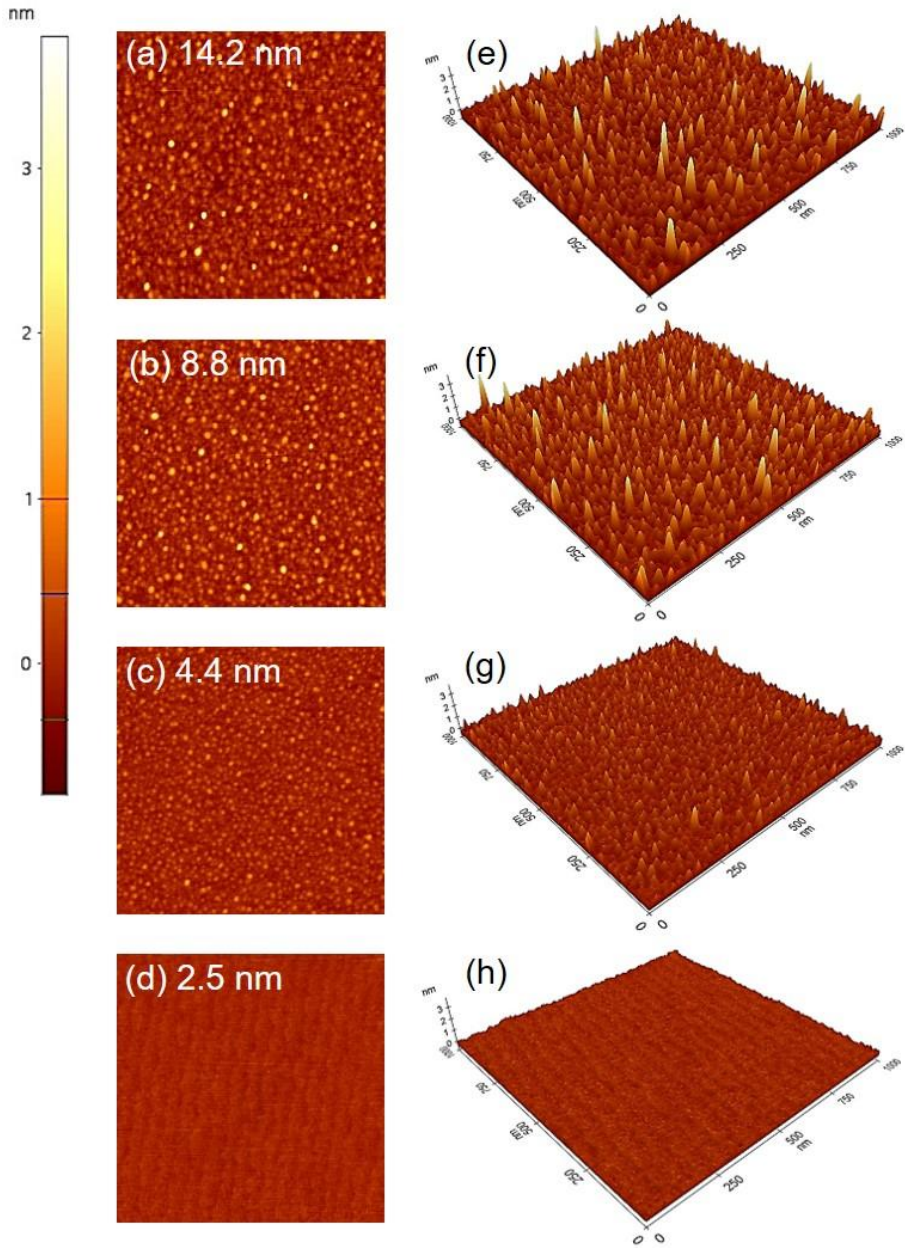


Figure 33. (a)-(d) AFM 2D image and (e)-(h) 3D topography to analyze surface roughness of the SnO₂ thin films. (e), (f) AFM 3D image indicates the columnar growth of SnO₂ thin films.

3. Θ -rocking curve 분석

SnO_2 박막의 mosaic 구조 분포도를 알아내기 위해 Θ -rocking curve를 측정하였다. Fig. 34에 두께별 SnO_2 박막의 Θ -rocking curve 분석 결과를 나타내었다. Θ -rocking curve는 specular scattering과 diffuse scattering으로 이루어져 있다. 먼저 specular scattering은 잘 정렬되어있는 domain을 뜻하며 peak가 sharp하고 full width at half maximum (FWHM)이 작을수록 smooth surface를 갖고 있음을 알 수 있다. Diffuse scattering은 domain이 어긋난 정도를 알 수 있으며 broad component로 나타내고 rough surface인지 확인할 수 있다.

Fig. 34을 보면 모든 두께의 박막에서 sharp한 peak를 가진 specular scattering이 관찰된다. 이는 SnO_2 박막이 (200) 방향으로 잘 정렬되었다는 것을 알 수 있다. 이 peak의 FWHM 값은 Fig. 34(b)에 line profile로 나타내었다. 두께가 증가할수록 FWHM 값이 4.4 nm와 8.8 nm에서 6° , 14.2 nm에서 6.6° 로 조금 늘어났다. 이를 통해 박막이 out-of-plane 방향으로 SnO_2 (200) 원자면이 잘 성장한 것으로 판단된다. Diffuse scattering을 보면 두께가 두꺼워질수록 broad component가 증가하였다. 2.2 nm 박막에서는 diffuse component가 거의 관찰되지 않았다. SnO_2 박막의 두께가 얇을 때는 sapphire 기판에 방향에 따라 epitaxial growth을 하여 표면이 잘 정렬되었지만, 두께가 증가할수록 SnO_2 가 columnar structure로 성장하게 되면서 박막의 표면이 거칠어지고 epitaxial 영향을 덜 받게 되었다. 따라서 Fig. 34(b)에 나타내었듯이 diffuse scattering의 intensity 값이 늘어났다. SnO_2 박막은 모든 두께에서 smooth한 표면을 갖고 있으며 두께가 두꺼워질수록 rough surface 증가하였다.

SnO_2 박막의 두께가 얇을수록 diffuse scattering의 intensity가 낮았다. 뒤에서 자세하게 설명하겠지만 4.4 nm 박막의 time dependent photoresponse time scale이 가장 우수한 결과를 보였다. 하지만 박막이 얇아 photocurrent에 참여하는 전자의 수가 낮아 intensity가 낮았다. 이로 인해 2.5 nm 박막의 photodetector의 성능은 평가하지 않았다. 하지만 2.5 nm 박막의 time scale 또한 우수할 것으로 예상하며 추후 실험 계획 중에 있다.

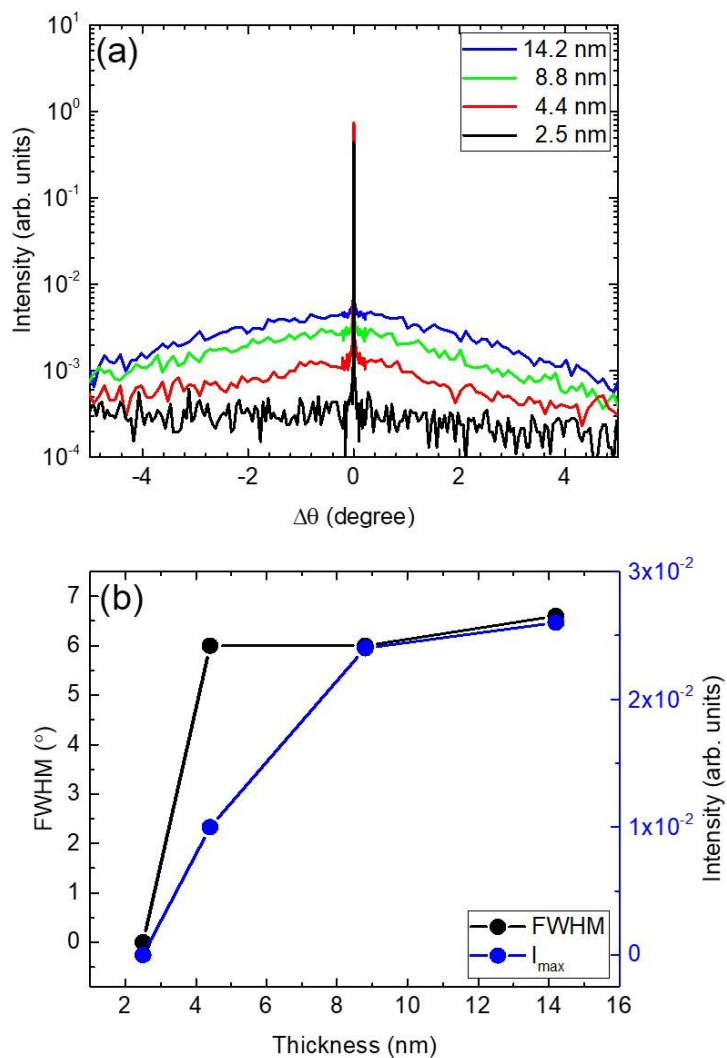


Figure 34. θ -rocking curve measurement of SnO₂ thin films with 2.5, 4.4, 8.8, 14.2 nm. (a) Specular scattering indicates the sharp widths. (b) The FWHM of sharp peak was measured similarly at all thicknesses at 6°. The diffuse component increased as the thickness increased.

제 5 절 SnO₂ 박막 기반 UV photodetector 특성 분석

1. I-V curve, responsivity, detectivity 결과 분석

SnO₂ 초박막을 기반으로 한 solar-blind UV photodetector의 성능을 시험하였다. 본 실험에서는 interdigital electrode를 사용하여 MSM 유형의 photodetector를 제작하였다. Fig. 35(a)는 sapphire 기판 위에 성장시킨 SnO₂ 박막 기반 MSM 유형의 photodetector를 광학현미경으로 관찰한 이미지이다. SnO₂의 밴드갭 에너지보다 충분한 광에너지를 가진 빛을 조사하면 가전자대에 있는 전자가 방출되면서 광전효과가 일어나며 electron-hole-pairs (EHP)가 발생한다. 이때 SnO₂ 박막의 전도성이 증가하고 이 광전류를 측정하는 것이다. Fig. 35(b)는 SnO₂ 박막에 UV를 조사하였을 때의 I-V curve를 linear scale로 나타낸 그래프이다. 이는 O₂ 분위기에서 성장시킨 SnO₂ 박막과 Au electrode가 symmetric schottky contact을 한 것으로 알 수 있다.

SnO₂ 박막 기반의 photodetector는 증착 시간을 변수로 하여 두께별로 증착하였으며 photodetector의 성능을 분석하였다. Fig. 36는 박막의 두께별 I-V curve 분석 결과이다. I-V curve는 전압이 -10 ~ 10 V 범위에서 측정되었고, semi-logarithmic 그래프로 나타내었다. 14.2 nm 두께의 박막은 photocurrent (I_{UV})가 10 V에서 1.43×10^{-5} A, 8.8 nm 두께는 9.72×10^{-6} A 그리고 4.4 nm 두께의 박막은 9.8×10^{-7} A로 측정되었다. 두께가 두꺼울수록 conductivity가 더 높게 나왔다. 이는 박막이 두꺼우면 전기전도도에 참여하는 전자들이 더 많아지기 때문이다. 또한, 14.2 nm 박막의 dark current (I_{dark})는 3.38×10^{-11} A, 8.8 nm 박막은 1.62×10^{-11} A 그리고 4.4 nm 박막은 1.33×10^{-11} A로 측정되었다. 마찬가지로 I_{dark} 는 14.2 nm 박막에서 가장 높았고, 전반적으로 낮은 값을 보였다. Fig. 37는 8.8 nm 박막의 10 V에서 current 값을 기준으로 선을 그어 육안으로 비교할 수 있도록 하였다. PDCR은 4.4, 8.8, 14.2 nm 박막 순으로 각각 3×10^4 , 7×10^4 , 2×10^4 의 값을 갖는다. SnO₂ 박막은 얇음에도 불구하고 sensitivity가 우수하며 photodetector로서 좋은 성능을 보여준다. 이전에 보고된 SnO₂ 박막 성능은 Table. III에

나타내었다.

다음은 O₂에서 성장시킨 SnO₂ 박막의 photoresponsivity와 specific detectivity 성능을 분석하였다. Photoresponsivity와 detectivity의 수식은 제 4 장 제 2 절 1에서 언급하였다. A는 photodetector의 effective area를 뜻하고 0.096 cm²의 값을 갖는다. UV lamp power는 36 μW/cm²이다. Fig. 37을 보면 0.1, 0.5, 1, 5, 10 V의 인가전압에서 photoresponsivity는 모든 두께에서 선형으로 증가하였다. Responsivity는 10 V에서 14.2 nm 박막에서 가장 높게 측정되었으며, 4.4, 8.8, 14.2 nm 박막 순으로 4.2, 31.8, 44.8 A/W의 값을 갖는다. Specific detectivity는 수식에서 R_{λ} 는 254 nm 파장에서의 responsivity이고, e 은 전하량을 뜻한다. Specific detectivity는 10 V에서 4.4, 8.8, 14.2 nm 박막 순으로 1.07×10^{14} , 4.4×10^{14} , 2.84×10^{14} Jonse으로 나타났다. Detectivity는 PDCR이 높았던 8.8 nm 박막에서 가장 높은 값을 갖는다. Fig. 37(a), (b)는 log-log plot으로 나타내었으며 선형으로 증가하였다.

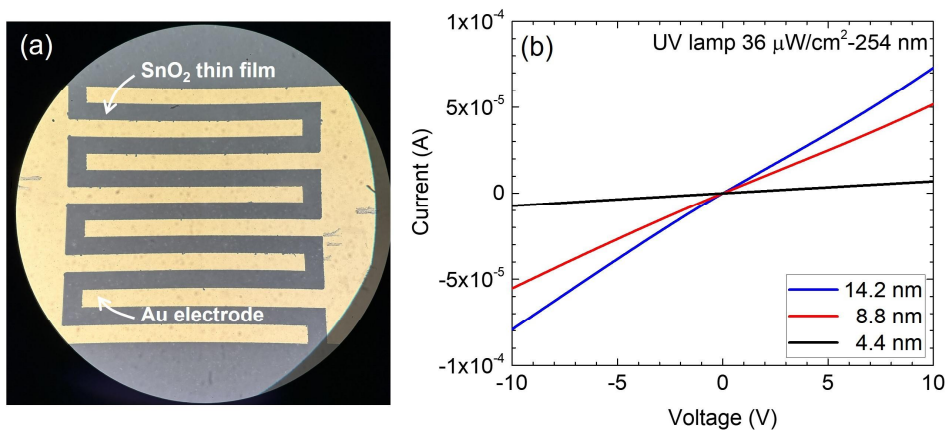


Figure 35. (a) The image is a SnO₂ thin film photodetector of MSM type under an optical microscope. (b) is I_{UV} and I_{dark} with linear scale, indicating that the SnO₂ thin films photodetector is a symmetric Schottky type device.

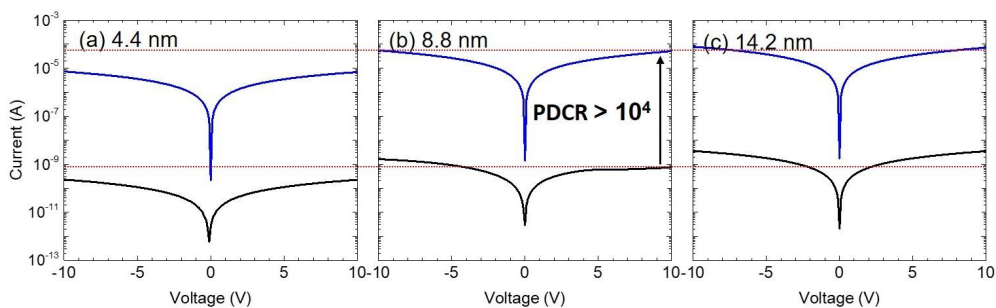


Figure 36. The PDCR was found to be 10^4 or more in all thicknesses and has excellent sensitivity performance. The current is marked with a red line based on a thin film of 8.8 nm.

Table III. Comparison of the performance parameters of the SnO₂ thin film photodetector with those of reported SnO₂ thin films based UV photodetectors.

Material	λ (nm)	PDCR	Responsivity (A/W)	Detectivity (Jones)	Self-powered photocurrent	Ref.
SnO ₂ 850 nm thin film	300	20	2×10^{-3} (2 V)			[10]
SnO ₂ film with PTFE cap	280	2.75×10^3	28.4×10^{-3} (5 V)			[11]
SnO ₂ :Ag composite film	340		1.8×10^{-5} (5 V)			[12]
SnO ₂ 589 nm thin film	276	0.0452	0.003 (0.01 V)	4.5×10^7		[13]
SnO ₂ 14.2 nm thin film	254	2.07×10^4	44.8 (10 V)	2.84×10^{14}	0.18 nA	This work
SnO ₂ 8.8 nm thin film	254	7.02×10^4	31.8 (10 V)	4.4×10^{14}	0.7 nA	This work
SnO ₂ 4.4 nm thin film	254	3.07×10^4	4.2 (10 V)	1.07×10^{14}	0.2 nA	This work

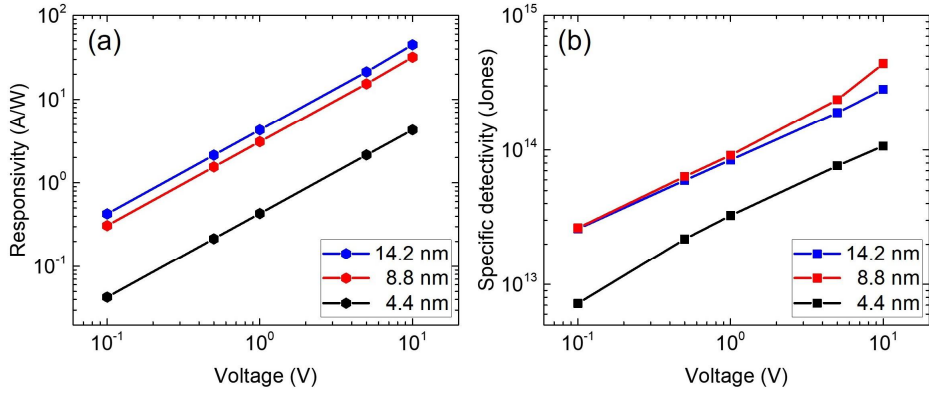


Figure 37. (a) Responsivity of SnO₂ thin films. (b) Specific detectivity of SnO₂ thin films. (a), (b) exhibits linearity on log-log plot.

2. Spectral response, Time-dependent photoresponse curve 결과 분석

O₂ 분위기에서 성장시킨 SnO₂ 박막의 spectral response를 조사하였다. UV는 200 ~ 400 nm 범위에서 10 nm씩 파장을 증가시키면서 I-V curve를 측정하였다. SnO₂ 박막은 4.4, 8.8 nm 두께의 박막을 사용하였으며, 결과는 Fig. 38(a)에 나타내었다. Fig. 38(b)는 SnO₂ 박막의 spectral responsivity를 나타내었다. 파장에 따라 측정된 I-V curve의 10 V 값을 이용하여 responsivity를 구하였다. SnO₂ NW photodetector와 다르게 8.8 nm 박막은 260 nm 파장에서 49.19 A/W로 가장 높은 responsivity를 갖는다. Cutoff edge는 responsivity의 최대값의 1%로 정의하였다. SnO₂ 박막의 cutoff edge는 대략 350 nm 파장에서 나타났으며, responsivity는 0.49 A/W로 측정되었다. 결과적으로 O₂ 분위기에서 증착한 SnO₂ 박막은 350 nm 파장에서 cutoff edge를 갖는 UVC 영역에 적합한 photodetector인 것을 증명하였다.

Fig. 39는 두께별 SnO₂ 박막의 time-dependent photoresponse를 측정한 결과이다. 인가전압은 10 V를 주었고, UV는 solar-blind 영역인 254 nm 파장을 사용하였다. UV lamp의 켜고 끄는 10 s 단위로 반복하면서 측정하였다. 박막에 UV 빛을 10 s 조사했을 때 14.2 nm 박막이 가장 높은 photocurrent 값이 나왔으며 4.4, 8.8, 14.2 nm 박막 차례로 7.8×10^{-6} , 5.4×10^{-5} , 8.3×10^{-5} 에 도달하였다. 하지만 UV를 켜고 끄는 8.8, 14.2 nm 박막은 decay time이 느린 것을 확인할 수 있다. 4.4 nm 박막은 UV를 끄고 10 s 후 초기 I_{dark} 값의 근처로 빠르게 안정화되었다.

Photoresponse time scales은 식 (5) $I = I_0 + A_1 e^{-(t-t_0)/\tau_1} + A_2 e^{-(t-t_0)/\tau_2}$ 를 통해 Fig. 39를 fitting하여 구하였다. 4.4 nm 박막에 UV가 입사되었을 때 rise time은 0.38, 2.64 s이고, 8.8 nm 박막은 0.79, 4.4 s, 14.2 nm 박막은 2.11, 15.2 s이다. UV를 끄고 난 후 4.4 nm 박막의 decay time은 0.19, 1.17 s이며 8.8 nm 박막은 0.37, 2 s, 14.2 nm 박막은 0.69, 3.87 s이다. 14.2 nm 박막의 photoconductivity 성능은 우수하지만, decay time에서 가장 느린 반응을 하였다. Fig. 40에 (a) linear scale과 (b) semi-logarithmic graph에 sensing curve 결과를 나타내었다. 박막이 두꺼울수록 얇은 박막에 비해서 interfacial

layer가 상대적으로 얇아 기판의 영향을 많이 받지 않으며, lattice에서 여기되는 전자들이 많다. 따라서 기판에 묶여 있는 원자들이 적어 14.2 nm 박막은 photocurrent가 높다. 반면에 4.4 nm 박막은 interfacial layer가 비교적 넓어 낮은 photocurrent에 영향을 준다. 또한, 박막이 얇아 전기전도도에 참여하는 전자의 수가 적다. Photoresponse time curve의 decay time은 14.2 nm 박막이 가장 느리다. 이는 SnO₂ 박막의 columnar structure가 vertical 방향으로 성장하면서 columnar structure 간의 grain boundary로 인해 전자들이 빠르게 이동하지 못하여 느린 반응에 기여한 것으로 추정된다. 또한, AFM을 통해 14.2 nm 박막 표면 거칠기가 가장 높은 것을 확인하였다. 표면의 기복이 심할수록 박막의 표면적이 넓어 기체 분자의 흡착, 탈착 반응이 많이 발생한다. 이를 surface state effect라고 하며, decay time의 느린 반응에 기여한다. 따라서 photocurrent가 적당히 높으며 빠른 decay time을 갖는 8.8 nm 박막이 photodetector로서 가장 적합하다.

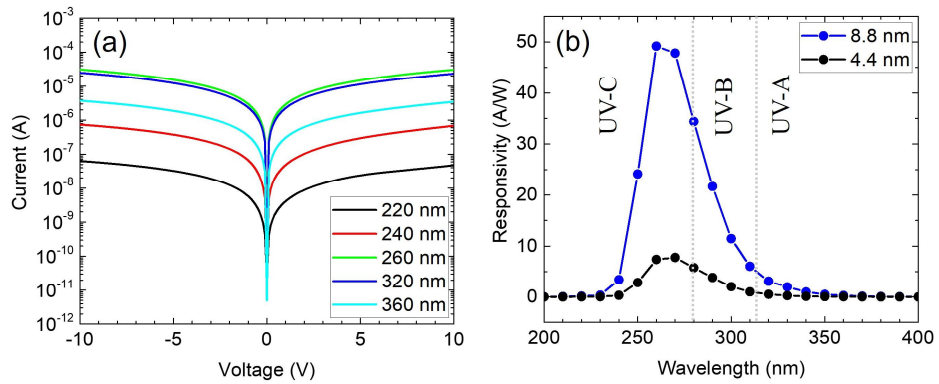


Figure 38. (a) The wavelength-dependent I-V curves of SnO₂ thin film photodetector. (b) Variation of responsivity as a function of wavelength. A maximum responsivity was estimated at 260 nm. The cut off edge wavelength of 4.4, 8.8 nm thin film appeared about 350 nm.

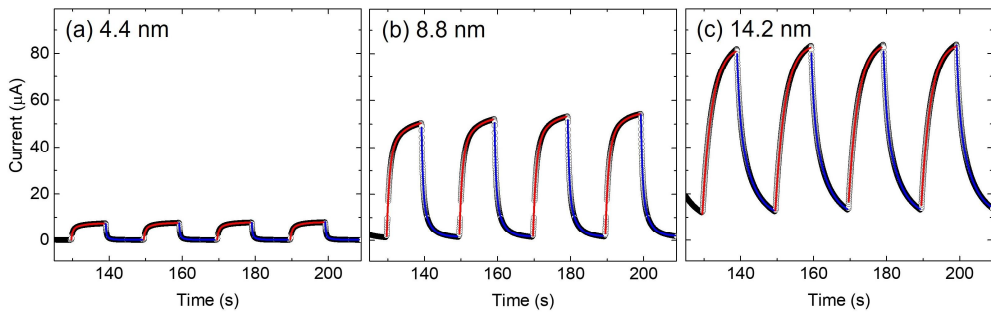


Figure 39. The time-dependent photoresponse curves of the SnO₂ thin films photodetector. The time scale was excellent in the 4.4 nm thin film, and the photocurrent was measured the highest in the 14.2 nm thin film.

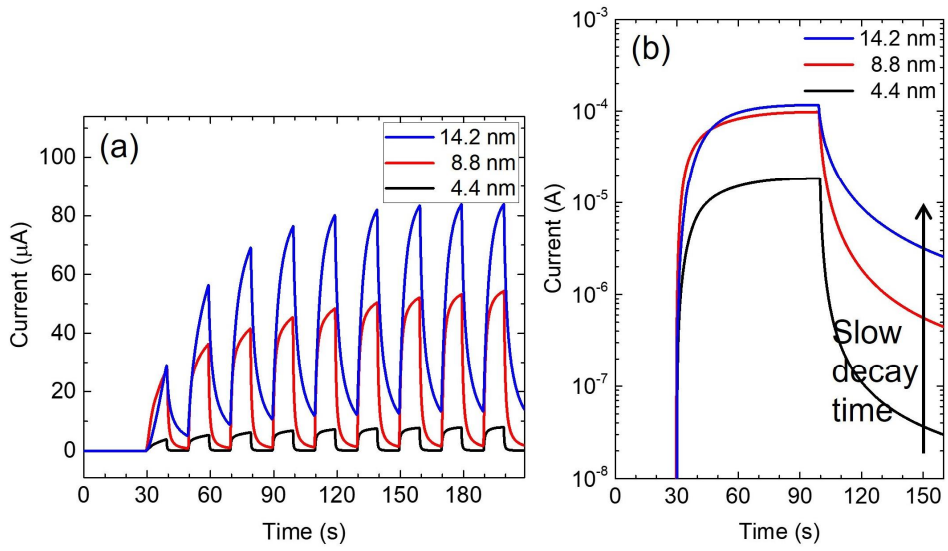


Figure 40. (a) The sensing curve of linear scale (b) The sensing curve of semi-logarithmic graph. The 14.2 nm thin film indicates that decay time performed slow response speed.

3. charge carrier transport mechanism

두께별로 성장시킨 SnO₂ 박막의 I-V curve는 Fig. 35(b)에 linear scale로 나타내었다. 이는 O₂ 분위기에서 성장한 SnO₂ 박막과 Au 전극은 symmetric schottky contact을 하는 것을 의미한다. 금속의 페르미 준위가 n형 반도체의 페르미 준위보다 더 낮아 band bending이 일어나며 n형 반도체가 아래로 휘게 된다.

SnO₂ 박막은 V_o가 생성되며 불안정한 박막 표면에서 산소의 화학적 흡착이 발생한다. 이들은 전자 수송 과정에서 donor 역할을 하며, conduction band 아래 shallow level과 밴드갭 중간에 위치한 deep level에 trapping 된다. O₂ 분위기에서 두께별로 증착한 SnO₂ 박막에 인가전압을 가하여 Dark current를 측정하였을 때 14.2 nm 박막이 가장 높게 나왔다. 이는 14.2 nm 박막의 표면 거칠기가 크고 표면적이 넓은 원인으로 산소의 화학적 흡착과 V_o가 비교적 많이 발생한다. 전압을 가했을 때 Shallow level에 위치하는 donor electron가 conduction band에 여기되면서 dark current가 흐르게 된다 (Fig. 41(a)). 4.4 nm 박막은 smooth한 표면으로 인해 defect가 적어 낮은 dark current를 갖는다.

UVC 영역에 해당하는 254 nm 파장을 SnO₂ 박막에 조사하여 photocurrent를 측정하였다. UV를 조사하였을 때 valence band에 있는 전자가 conduction으로 여기되며 valence band에는 정공이 생긴다. 따라서 shallow level과 deep level에 트랩된 donor electron과 EHP가 광전도에 참여하게 된다. UV lamp를 켜주었을 때 14.2 nm 두께의 박막은 photocurrent는 높지만, rise time과 decay time은 느린 반응의 속도를 보인다. 이는 deep level에 트랩된 electron이 천천히 여기와 이완 과정을 거치기 때문이다. Fig. 41(b)는 산소의 탈착반응을 나타내었다. EHP가 발생했을 때 valence band에 생성된 정공이 밴드갭 사이에 트랩된 산소이온들과 만나 탈착이 일어난다. 이때 전기전도도가 향상되며 높은 current 값을 갖게 한다. 따라서 상대적으로 표면적이 넓은 14.2 nm 박막에서 photocurrent가 가장 높았다. 반면에 4.4 nm 두께의 박막은 빠른 반응을 하며 flat top을 형성한다. 이는 defect가 상대적으로 많지 않고 느린 반응에 기여하는 deep level에 위치한 electron이 적기 때문이다. UV

를 켜 있을 때 lattice에서 광여기 되었던 전자들의 recombination 과정이 일어난다. 14.2 nm의 박막은 deep level의 electron으로 인해 decay time이 느리며 4.4 nm 박막은 비교적 적은 defect로 인해 빠른 이완 과정을 거치게 된다.

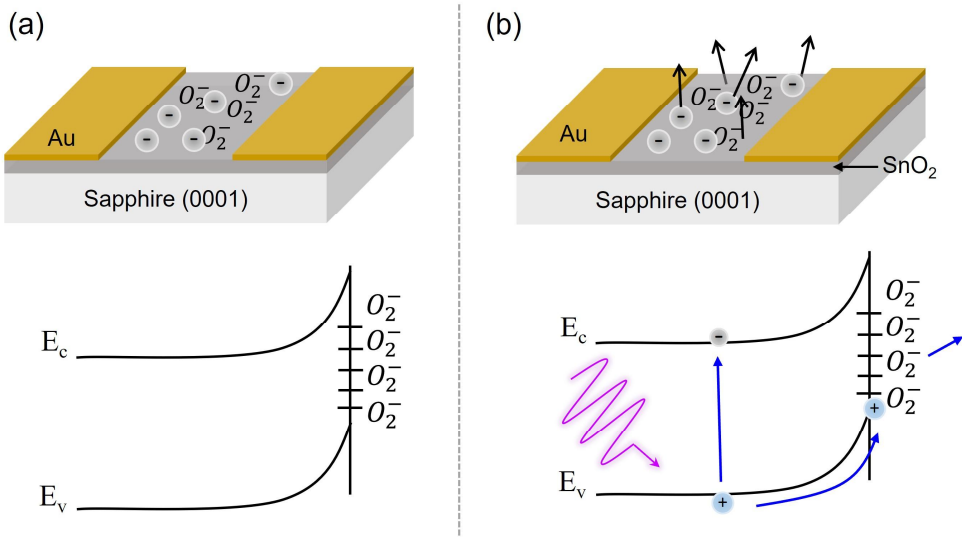


Figure 41. (a) Oxygen-chemisorption on the SnO₂ thin film in dark. (b) Oxygen-desorption process on the SnO₂ thin film in photocurrent upon UV light.

제 5 장 결론

본 연구에서는 SnO powder를 원재료로 사용하여 thermal CVD를 통해 high quality의 SnO₂ NWs를 제조하였다. SnO₂ NW의 성장 거동과 구조분석은 XRD, SEM, TEM 그리고 EDX를 통하여 분석하였다. 초기에 Au thin film이 nanoparticle로 dewetting 되었고, Au nanoparticle과 기판 계면에 nucleation이 발생하였다. 이는 SnO₂ NW의 in-plane 성장을 하도록 이끌었다. 성장 방향은 VLS 과정을 통해 vertical 성장으로 바뀌었다. 또한, SnO₂ powder 대신 SnO powder를 사용하였다. 이렇게 함으로써 환원제 없이 효율적으로 SnO₂ NW를 제조할 수 있었다. MSM 유형의 SnO₂ NW photodetector의 성능은 254 nm 파장의 UV를 조사하여 평가하였다. 성능 중 PDCR은 2.17×10^6 , R은 660 A/W, D*는 1.12×10^{16} Jones로 측정되었으며 보고된 논문과 비교했을 때 우수한 결과를 얻었다. 또한 self-powered 성능은 1.25 nA의 결과를 갖는다. 파장별 responsivity의 최대값 1100 A/W는 270 nm 파장에서 측정되었으며, cutoff edge는 350 nm 파장 근처에서 나타났다. 결과적으로 SnO₂ NW photodetector는 self-powered solar-blind UV photodetector로서 적합하다는 것을 규명하였다. 하지만 NWs의 재현성이 힘들어 실용적인 문제로 photodetector로서 적절하지 않다. 이를 개선하기 위해 SnO₂ 박막을 기반으로 한 photodetector를 제작하였다.

RF sputtering을 이용하여 Ar 분위기에서 SnO₂ 박막을 제조하였다. 박막의 특성은 XRD, θ -rocking curve를 통해 분석하였다. SnO₂ 박막은 diffuse component가 거의 관찰되지 않았지만, SnO₂ 박막 photodetector의 성능 평가 중 time-dependent photoresponse curve에서 느린 반응의 decay time을 보였다. 이는 V_o로 인한 반응이며 이를 메꾸기 위해 O₂ 분위기에서 박막을 제조하였다. O₂ 분위기에서 증착한 SnO₂ 박막은 XRR, XRD, θ -rocking curve 그리고 AFM로 특성 분석하였다. SnO₂ 박막은 두께가 두꺼워질수록 columnar structure로 성장하였으며 표면 거칠기 또한 늘어났다. 이는 θ -rocking curve에서도 관찰이 되는데 두께가 증가할수록 diffuse component의 intensity가 늘어났다. O₂ 분위기에서 성장한 SnO₂ 박막 photodetector의 성능 측정 결과 14.2 nm 박막에서는 columnar structure간의 grain boundary와 V_o같은

defect로 인해 느린 반응의 time scale을 보였다. 또한, 4.4 nm 박막의 time scale이 가장 빠른 반응을 보였지만 photocurrent의 intensity 값이 저조하였다. 이는 lattice에서 나오는 전자의 수가 적기 때문이다. 결과적으로 SnO₂ 박막 photodetector는 10 nm 이하 두께의 박막이 적당하며, 8.8 nm 박막 photodetector가 UVC에 적합한 SnO₂ 박막 photodetector임을 증명하였다.

참고문헌

- [1] L. Xiong, Review on the Application of SnO₂ in Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1802757, [10.1002/adfm.201802757](https://doi.org/10.1002/adfm.201802757)
- [2] S. Das, SnO₂ : A comprehensive review on structures and gas sensors, *Prog Mater Sci.* 66 (2014) 112–255, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.003>
- [3] M. Periyasamy, A. Kar, Modulating the properties of SnO₂ nanocrystals, *J. Mater. Chem.* 8 (2020) 4604–4635, [10.1039/c9tc06469a](https://doi.org/10.1039/c9tc06469a)
- [4] D. Kaur, A strategic review on gallium oxide based deep-ultraviolet photodetectors: Recent progress and future prospects, *Adv Opt Mater.* 9 (2021), [10.1001/adom.202002160](https://doi.org/10.1001/adom.202002160)
- [5] K. Kim, Growth of Amorphous SiO_x Nanowires by Thermal Chemical Vapor Deposition Method, *Journal of Convergence for Information Technology.* 7 (2017) 123–128 <http://doi.org/10.22156/CS4SMB.2017.7.5.123>
- [6] M. Yasaka, X-ray thin-film measurement techniques, *The Rigaku Journal.* 26 (2010)
- [7] D. Ham, S. Oh, H. C. Kang, Competing phases in epitaxial SnO₂ thin films deposited on sapphire(0001) substrates using radio-frequency powder sputtering, *Ceram Int.* 48 (2022) 28396–28403, <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.150>
- [8] J.E. Dominguez, L. Fu, and X. Q. Pan, Epitaxial nanocrystalline tin dioxide thin films grown on (0001) sapphire by femtosecond pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 614 - 616, [10.1063/1.1386406](https://doi.org/10.1063/1.1386406).
- [9] S. Bansal, D K. Pandya, S C. Kashyap, Effect of growth parameters on defect structure and optical properties of ultrathin SnO₂ films, *Physica E* 135 (2022) 114965, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114965>
- [10] A.D. Mahapatra, D. Basak, Investigation on sub-band gap defects aided UV to NIR broad-band low-intensity photodetection by SnO₂ thin film, *Sensors and Actuators A* 321 (2020) 112168, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112168>
- [11] Q. Zheng, H. Li, High performance UV-B photodetector based on

- highly (200)-oriented SnO₂ film with a hydrophobic PTFE passivation layer, IEEE. 21 (2021) 8, 10.1109/JSEN.2021.3057929
- [12] J. Zhao, Y. Li, Photoresponse enhancement in SnO₂-based ultraviolet photodetectors via coupling with surface plasmons of Ag particles, J. Alloys. Compd. 748 (2018) 398 - 403. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.180>
- [13] W. Lee, I. Park, Persistent photoconductivity control in Zn-doped SnO₂ thin films for the performance enhancement of solar-blind ultraviolet photodetectors, ACS Photonics. 10 (2023) 3901-3914, <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.3c00687>
- [14] V. Zwiller, J. Motohisa, Optics with single nanowires, C. R. Physique. 9 (2008) 804-815, 10.1016/j.crhy.2008.10.016
- [15] H. Shu, W. Lu, Preferential adsorption of gallium on GaAs(111)B surfaces during the initial growth of Au-assisted GaAs nanowires, Physics Letters A 374 (2010) 3247-3253, 10.1016/j.physleta.2010.06.008
- [16] B. Wacaser, L. Samuelson, Preferential interface nucleation: An Expansion of the VLS growth mechanism for nanowires, Advanced Materials. 21 (2009) 153-165, <https://doi.org/10.1002/adma.200800440>
- [17] Y. Zou, H. Gu, Ultraviolet detectors based on wide bandgap semiconductor nanowire : A review, Sensors. 18 (2018) 2072, 10.3390/s18072072
- [18] J. Xu, F. Huang, Gallium oxide solar-blind ultraviolet photodetectors : A review, J. Mater. Chem. 7 (2019) 8753-8770, 10.1039/c9tc02055a
- [19] J. Wallentin, M.T. Borgström, Au-seeded growth of vertical and in-plane III - V nanowires on graphite substrates, Nano Lett. 14 (2014) 1707 - 1713, <https://doi.org/10.1021/nl403411w>.
- [20] Z. Zhang, T. Wu, Self-assembled in-plane growth of Mg₂SiO₄ nanowires on Si substrates catalyzed by Au nanoparticles, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 2511 - 2518, <https://doi.org/10.1002/adfm.201000442>.
- [21] D. Tsivion, E. Joselevich, Guided growth of millimeter-long horizontal nanowires with controlled orientations, Science 333 (2011) 1003, <https://doi.org/10.1126/science.1208455>.

- [22] B. Nikoobakht, J. Shi, Scalable synthesis and device integration of self-registered one-dimensional zinc oxide nanostructures and related materials, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 342, <https://doi.org/10.1039/c2cs35164a>.
- [23] P. Chetri, J.C. Dhar, Self-powered UV detection using SnO₂ nanowire arrays with Au Schottky contact, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 100 (2019) 123 - 129, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.05.003>.
- [24] Y. Cheng, J. Ye, L. Lai, S. Fang, D. Guo, Ambipolarity regulation of deep-UV photocurrent by controlling crystalline phases in Ga₂O₃ nanostructure for switchable logic applications, *Adv. Electron. Mater.* 9 (2023), 2201216, <https://doi.org/10.1002/aelm.202201216>.
- [25] C. Wu, F. Wu, H. Hu, C. Ma, J. Ye, S. Wang, H. Wu, J. Wang, A. Liu, D. Guo, Work function tunable laser induced graphene electrodes for Schottky type solar-blind photodetectors, *Appl. Phys. Lett.* 120 (2022), 101102, <https://doi.org/10.1063/5.0080855>.