

Thin film growth of ϵ -Ga₂O₃ and photo-electric properties of MSM UV photodetectors

Sang Hun Park, Han Sol Lee, Hyung Soo Ahn and Min Yang[†]

Department of Materials Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received June 24, 2019)

(Revised July 9, 2019)

(Accepted July 16, 2019)

Abstract In this study, we investigated the structural properties of Ga₂O₃ thin films and the photo-electrical properties of metal-semiconductor-metal (MSM) photodetectors deposited by Ti/Au electrodes. Ga₂O₃ thin films were grown at different temperatures using metal organic chemical vapor deposition (MOCVD). The crystal phase of Ga₂O₃ changed from ϵ -phase to β -phase depending on the growth temperature. The crystal structure of ϵ -Ga₂O₃ was confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis and the formation mechanism of crystal structure was discussed by scanning electron microscopy (SEM) images. From the results of current-voltage (I-V) and time-dependent photoresponse characteristics under the illumination of external lights, we confirmed that the MSM photodetector fabricated by ϵ -Ga₂O₃ showed much better photocurrent characteristics in the 266 nm UV range than in the visible range.

Key words ϵ -Ga₂O₃, MOCVD, Structural properties, MSM photodetector, Photo-electric properties

ϵ -Ga₂O₃ 박막 성장 및 MSM UV photodetector의 전기광학적 특성

박상훈, 이한솔, 안형수, 양민[†]

한국해양대학교 전자소재공학과, 부산, 49112

(2019년 6월 24일 접수)

(2019년 7월 9일 심사완료)

(2019년 7월 16일 게재확정)

요약 본 연구에서는 Ga₂O₃ 박막의 구조적 특성과 Ti/Au 전극을 증착하여 제작된 metal-semiconductor-metal (MSM) photodetector 소자의 광학적, 전기적 특성에 대해 연구하였다. 유기 금속 화학 증착법(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)을 이용해 서로 다른 온도에서 Ga₂O₃ 박막을 성장하였다. 성장온도에 따라 Ga₂O₃의 결정상이 ϵ -상에서 β -상으로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD) 결과로 ϵ -Ga₂O₃의 결정구조를 확인하였고, 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 이미지로 결정구조의 형성 메커니즘에 대해 논의하였다. 음극선 발광(Cathode luminescence, CL) 측정으로 Ga₂O₃의 발광성 천이에 관여하는 에너지 준위의 형성 원인에 대해 논의하였다. 제작된 MSM photodetector 소자의 외부 광에 대한 전류-전압 특성과 시간 의존성 on/off 광 응답 특성을 통해 ϵ -Ga₂O₃로 제작한 photodetector는 가시광보다 266 nm UV 파장 영역에서 훨씬 뛰어난 광전류 특성을 보이는 것을 확인하였다.

1. 서론

Ga₂O₃는 넓은 밴드갭을 지닌 반전도성 삼산화물(sesquioxide)로서 물리적 특성과 구조가 다른 α -, β -, γ -, δ -, ϵ -결정상이 존재한다[1]. 다섯 가지 상 중 가장 열적으로 안정적인 β -상이 산화갈륨에 대한 대부분의 연구를 차지한다[2]. 단사정계(monoclinic) 구조를 가진 β -Ga₂O₃

는 4.9 eV에 달하는 밴드갭과 큰 임계장(8 MV/cm) 그리고 높은 열적, 화학적 안정성 같은 뛰어난 물리적 특성을 가졌기 때문에 차세대 전력반도체로 주목받고 있다[3-5]. 뿐만 아니라 직접 천이형 밴드 구조와 넓은 밴드갭으로 인한 자외선 발광 영역 특성 그리고 자연적으로 발생하는 산소공공(oxygen vacancy)에 의한 높은 전도성으로 심자외선 계열의 photo diode, photodetector 같은 광소자로도 주목을 받고 있다[6,7].

한편, 상대적으로 연구 결과들이 많지 않은 ϵ -Ga₂O₃는 β -상 다음으로 안정적인 준안정상으로서, 800°C 이상의

[†]Corresponding author

E-mail: myang@kmou.ac.kr

지속적인 열처리에는 ϵ -상에서 β -상으로 전이를 유발한다는 보고들이 있지만[8,9], 650에서 700°C까지의 온도 범위에서 안정적으로 상을 유지하기 때문에 소자의 제작 및 동작에 있어서 충분한 안정성을 지니고 있다. 그에 따라 4.6 eV의 넓은 밴드갭을 가진 ϵ -Ga₂O₃는 높은 광응답성 또한 지니고 있어 최근에는 심자의 영역의 광소자 응용에 관한 연구들이 진행되기 시작하고 있다[10,11]. ϵ -상은 β -상과 차별되는 특성들이 존재하는데, 마치 육방정계(hexagonal) 구조와 유사한 형태를 이루는 독특한 사방정계(orthorhombic) 구조로 인해 c-sapphire나 GaN 같이 높은 hexagonal 대칭성(symmetry)을 가진 기판에 쉽게 성장하는 장점이 있다[12,13]. 또한 강유전체 물질이기 때문에 큰 자발적인 분극을 형성하고 2차원 전자가스(2DEG)를 생성하는 특성을 가지고 있다[14]. 이와 같이, ϵ -Ga₂O₃는 뛰어난 결정 대칭성과 자발분극에 의한 독특한 물성을 가지고 있음에도 불구하고 아직까지는 소자 제작에 대한 연구가 β -Ga₂O₃에 비해 많지 않은 상황이다.

본 연구에서는 유기 금속 화학 증착법(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)을 이용해 c-sapphire 위에 Ga₂O₃ 박막을 성장하여 결정 성장 조건에 따른 β -Ga₂O₃ 결정상과 ϵ -Ga₂O₃ 결정상의 변화를 확인하였다. 연구 초기 단계에는 ϵ -Ga₂O₃의 결정 구조가 hexagonal 구조라는 주장이 있었으나[14,15], 현재 학계에서는 orthorhombic 결정 구조라는 의견이 주류를 이루고 있다[12,16]. 그러나 ϵ -Ga₂O₃의 외관상 결정 모양이 육각형 형태로 확인되었기 때문에 본 연구에서는 우선 논란의 여지가 있는 ϵ -Ga₂O₃의 결정구조의 육각형 형태의 형성 메커니즘에 대해 논의하였다. 그리고 ϵ -Ga₂O₃ 박막 위에 Ti//Au전극을 형성하여 MSM photodetector를 제작하였고, 백색광원 및 266 nm 심자외선에 대한 전기광학적 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

수평 반응로(reactor) 구조의 home-made MOCVD를 이용해 Ga₂O₃ 박막 성장을 수행하였다. Trimethylgallium (TMG)을 갈륨 전구체로 사용하였고, H₂O를 bubbling 하여 산소 전구체로 사용하였다. 갈륨 전구체의 항온조와 H₂O bubbler는 각각 -10°C와 상온을 유지하였다. 캐리어 가스는 질소(N₂)를 사용하였다. 박막 성장 시 TMG와 H₂O bubbler를 통과하는 캐리어 가스의 유량은 각각 7 sccm(17.05 μ mol/min)과 450 sccm이다. 박막의 성장 온도는 650°C에서 800°C까지 변화를 주었다. c-sapphire 기판을 사용해 성장을 수행하였고 기판의 대칭성이 미치는 영향을 확인하기 위해 500°C에서 3분간 성장한 30

nm 두께의 Ga₂O₃ 저온 버퍼층(buffer layer) 위에 박막 성장을 추가적으로 수행하였다. 모든 Ga₂O₃ 박막은 상압을 유지한 채 30분간 성장되었다. 성장이 완료된 박막에 전자빔 증착기(Electron-beam evaporator)를 사용해 Ti/Au (10/100 nm) 전극을 증착하였다. 그 후, 질소가스 분위기로 500°C에서 10분간 열처리하여 metal-semiconductor-metal (MSM) photodetector 소자를 제작하였다. 전극의 형태는 5000 \times 1000 μ m 크기의 직사각형이며, 외부 광원이 조사되는 두 전극 사이의 간격은 100 μ m이다.

MSM photodetector 제작 전, Ga₂O₃ 박막의 특성을 확인하였다. X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)의 2 θ - ω scan과 Φ scan 모드 측정을 통해 Ga₂O₃ 박막의 구조적 특성을 조사하였고, 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 통해 표면 형상을 분석하였다. 그리고 음극선 발광(cathode luminescence, CL) 측정을 통해 결정상의 형태 및 위치에 따른 발광 특성과 각각의 발광성 천이에 관련된 에너지 준위에 대해 논의하였다. 그리고 결정성 분석이 완료된 Ga₂O₃ 박막 위에 앞서 언급한 형태의 전극을 형성하였고, 백색광원 및 266 nm 심자외선에 대한 전압-전류 특성과 시간 의존성 on/off 광 응답 특성을 확인하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1에는 각 온도 별로 성장한 시료의 XRD 패턴(2 θ - ω scan)을 나타내었다. 41.66°에서 확인되는 피크는 sapphire (0006) 기판 피크이다. 650°C 시료와 700°C 시료에서 확인되는 주된 피크는 19.17°, 38.89°, 59.91°에서 발생한 ϵ -Ga₂O₃ (002), (004), (006) 피크이다. ϵ -상 회절 피크보다 작은 2 θ 각에서 잡음 수준의 β -상 회절이 발생하나 무시해도 될 만한 수치로 판단된다. 750°C 시

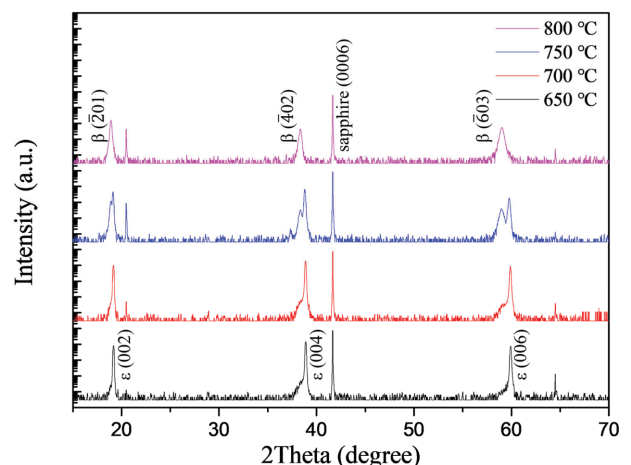


Fig. 1. XRD diffraction curves (2 θ - ω scan) of Ga₂O₃ thin films grown on sapphire.

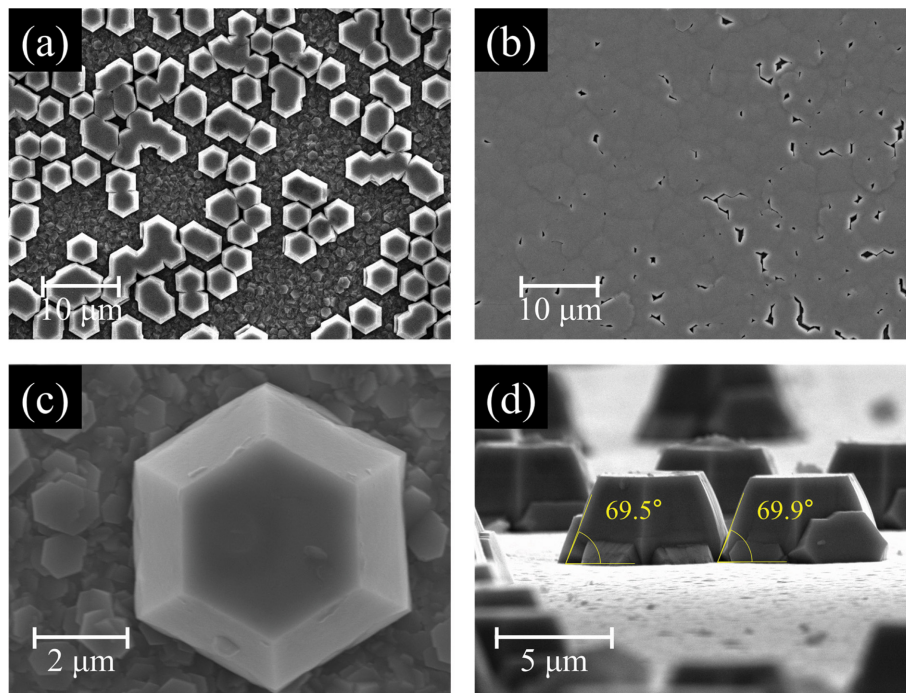


Fig. 2. SEM images showing (a) incomplete merge region, (b) nearly merged region, (c) expanded top view of a single hexagonal island and (d) tilted hexagonal islands on a sample grown at 650°C.

료는 18.91°, 38.34°, 59.00°에서 발생한 β -Ga₂O₃ ($\bar{2}01$), ($\bar{4}02$), ($\bar{6}03$) 피크와 19.12°, 38.78°, 59.77°에서 발생한 ϵ -Ga₂O₃ (002), (004), (006) 피크가 확인되어 혼합상 ($\epsilon + \beta$)이 형성된 것을 알 수 있다. 이처럼 ϵ -Ga₂O₃ 박막에 β -Ga₂O₃가 쉽게 형성되는데 이에 대한 원인으로 두 가지를 들 수 있다. 하나는 ϵ -Ga₂O₃는 β -Ga₂O₃와 유사한 자유에너지를 가지고 있어 혼합상이 쉽게 형성되기 때문이고[17], 다른 하나는 기판과 박막 사이 계면에서 격자 부정합으로 인해 불가피하게 ϵ -Ga₂O₃가 형성되기 때문이다[18]. 800°C에서 성장한 시료는 순수한 β -Ga₂O₃만 확인되었다.

650°C에서 성장한 Ga₂O₃ 박막의 표면 형상을 Fig. 2에 나타내었다. 기판의 대부분 영역은 투명하고 평평한 박막 형태를 보였으나, 기판의 가장자리 영역에 원료 가스의 공급이 원활하지 않아 결정핵들이 성장하면서 병합(coalescence)되지 않았다. 따라서 완전한 2차원적 박막이 형성되지 못하고 독립된 hexagonal island를 다수 확인할 수 있게 되었다. 모든 island는 일정한 배향으로 정렬되어 있는데 이는 기판 대칭성의 영향에 기인한 것으로 추측된다. 일정한 배향에 관한 논의는 뒤에서 자세히 다루도록 하겠다. 박막의 가장자리에서 중앙으로 가면서 island들이 병합되어 비교적 매끄러운 2차원 박막 구조가 형성되는 것을 Fig. 2(b)를 통해 알 수 있다. 단일 hexagonal island를 확대한 이미지(Fig. 2(c))에서 island의 가장자리는 수직이 아닌 경사진 결정면으로 나타나는 데 바닥면과의 경사각을 확인한 결과 약 70°를 이루는

것으로 확인되었다. XRD 분석 상으로 χ 각이 70°인 지점에서 회절이 발생하는 면은 (121) 면이므로 island의 가장자리는 {121} 면에 해당하는 것으로 판단할 수 있다. 일반적인 결정 성장 과정에서 단위면적당 미만족 결합(dangling bond) 밀도가 낮으면 결정 성장 속도가 느리며, 그에 따라서 최종적으로 노출되는 결정면으로 형성되는 경향이 있다. 본 연구에서 병합이 완전히 이루어진 평평한 영역에서 (001) 면만 나타나기 때문에 (121) 면보다 (001) 면의 결정 성장 속도가 더 느리고 미만족 결합 밀도도 낮은 것을 알 수 있다.

ϵ -Ga₂O₃의 결정구조가 hexagonal 구조(공간군: P63mc)[15]라는 주장과 orthorhombic 구조(공간군: Pna21)[17]라는 주장이 대립해 결정구조 확립에 어려움이 있었다. Kracht 등이 ϵ -Ga₂O₃ (122) 반사에 대한 XRD Φ scan 결과를 바탕으로 ϵ -Ga₂O₃의 결정구조가 hexagonal이 아닌 orthorhombic 구조임을 밝혔다[19]. Fig. 2에서 ϵ -Ga₂O₃는 hexagonal과 유사한 형태가 확인되었으나, ϵ -Ga₂O₃ (122) 결정면에 대한 XRD Φ scan(Fig. 3(a))을 진행한 결과 회절 피크는 12개가 발생하였다. 이에 근거하여, 본 연구에서 성장한 ϵ -Ga₂O₃도 orthorhombic 구조를 형성한 것을 확인할 수 있다. 추가적으로, ϵ -Ga₂O₃ (131) 또는 (201), ϵ -Ga₂O₃ (022) 또는 (112), sapphire (1011) 결정면들에 대한 XRD Φ scan 결과로부터 결정면 상호 관계(in-plane orientation)를 확인하였다. Sapphire (10 $\bar{1}0$)은 ϵ -Ga₂O₃ (110), (020)과 평행하고 ϵ -Ga₂O₃ (130), (200)과 30° 차이가 나는 방향으로 정렬되어 있다. (13□)

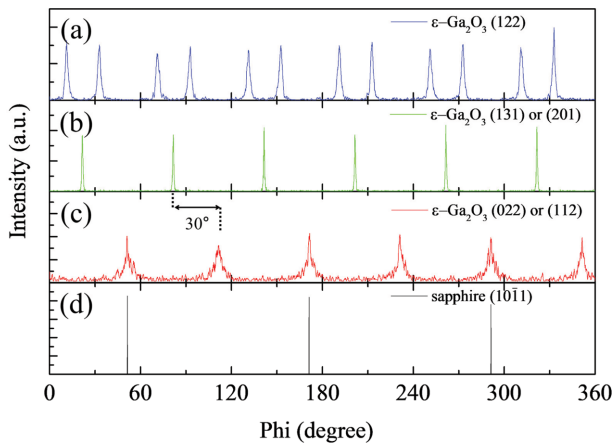


Fig. 3. XRD Φ scan results on different crystal plane of ϵ - Ga_2O_3 ; (a) (122), (b) (131) or (201), (c) (022) or (112) and (1011) of sapphire.

와 (20□) 반사 그리고 (02□)와 (11□) 반사는 회절이 발생하는 2θ 와 χ 각이 일치하기 때문에 구별하는 어려움이 있으나 앞으로 논의할 three rotational domain과 밀접한 관련이 있다.

Nishinaka 등은 orthorhombic 구조인 ϵ - Ga_2O_3 가 hexagonal 구조처럼 형성되는 원인으로 three rotational domain을 도입하였다[16]. Three rotational domain은 orthorhombic single unit cell이 120° 씩 회전하는 형태로서 (130) 결정면과 (100) 결정면이 평행하고 (110) 결정면과 (010) 결정면이 평행한다. 이러한 domain이 형성

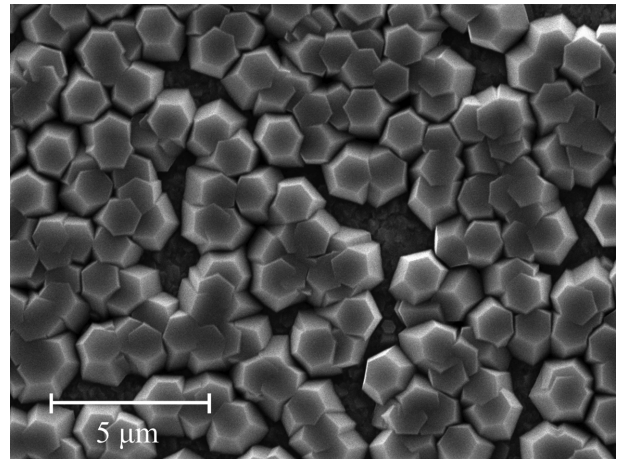


Fig. 4. SEM image of ϵ - Ga_2O_3 hexagonal islands grown with low temperature buffer layer.

가능하도록 하는 두 가지 메커니즘을 제시하였는데, 하나는 orthorhombic domain이 자발적으로 120° 씩 회전하며 형성되는 것과 다른 하나는 기판의 대칭성으로부터 유도되어 형성되는 것이다. 두 가지 가능성을 명확히 규명하기 위해 기판의 영향을 배제한 비정질 Ga_2O_3 버퍼층 위에 ϵ - Ga_2O_3 박막을 성장한 뒤 특성을 평가하였다. 박막의 표면을 SEM 이미지(Fig. 4)를 통해 확인한 결과 hexagonal island가 형성되었으나 sapphire에 성장한 island와 달리 일정하지 않은 배향을 지닌 채 형성되었다. ϵ - Ga_2O_3 박막 성장 시 기판의 영향을 배제하게 되면 자

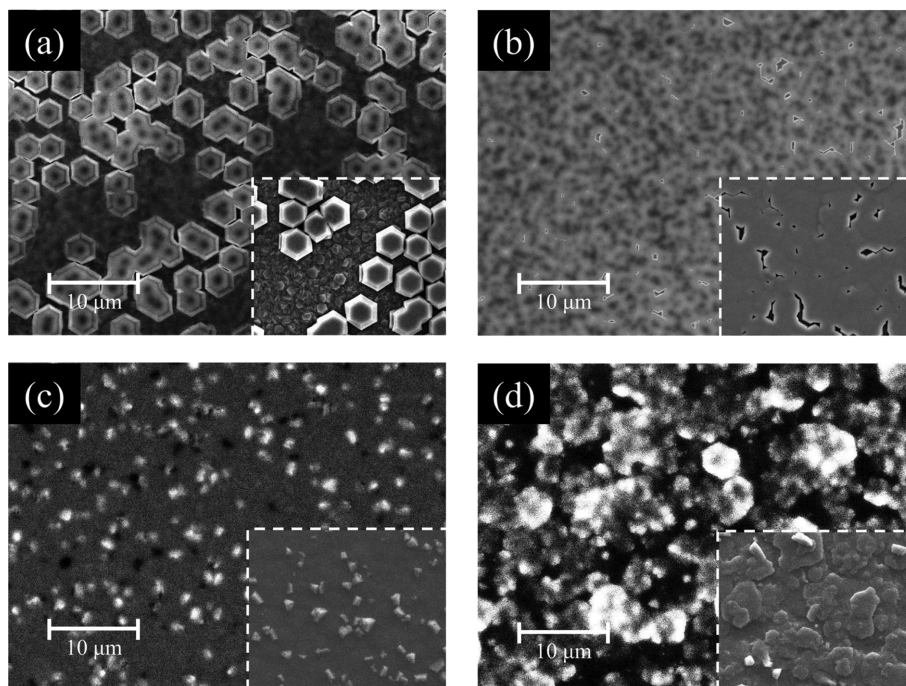


Fig. 5. CL panchromatic and SEM (inset) images showing different regions ((a) incomplete merge region, (b) nearly merged region) of a sample grown at 650°C and images of a sample grown at (c) 750°C and (d) 800°C .

발적으로 120° 회전하면서 orthorhombic이 hexagonal 형태를 띠는 것으로 추측할 수 있다. 따라서, ϵ -Ga₂O₃의 three rotational domain은 하나의 메커니즘이 독립적인 원인으로 작용하는 것이 아니라 두 메커니즘이 동시에 작용하여 하부 기판의 영향으로 인해 전체적인 배향이 정렬된 채로 orthorhombic single unit cell이 자발적으로 회전하면서 hexagonal domain을 형성하는 결론을 내릴 수 있다.

Fig. 5에는 ϵ -상, 혼합상, β -상 Ga₂O₃ 박막의 CL panchromatic 이미지를 나타내었다. 650°C 시료에서 보이는 hexagonal island의 가운데 검은 영역은 핵생성이 일어나는 부분으로 확인된다. 핵생성 영역을 따라 관통 전위가 c축 방향으로 진행되었고 높은 결합 밀도로 인해 가운데 영역은 검게 나타났다. 밝게 나타난 다른 영역은 epitaxial lateral overgrowth(ELO) 원리와 연결 지어 논의할 수 있다. 결정성장속도 차이로 인해 횡 방향 성장이 진행되어 결합 밀도가 낮아 발광효율이 높은 것으로 판단된다. Hexagonal island가 병합된 박막에서 단위면적당 검은 반점의 수를 측정함으로써 핵생성 밀도가 약 0.46/ μm^2 임을 추정할 수 있다. 한편, 750과 800°C 시료의 표면에 2차원 박막구조와 더불어 불규칙한 모양의 3차원 grain이 높은 밀도로 발견되었다. 800°C 시료의 경우 2차원 구조의 발광효율은 특히 낮은 것으로 평가되는데 이는 β -Ga₂O₃를 성장하기에 800°C가 낮은 온도로서 박막의 품질이 우수하지 못하기 때문으로 추정된다. 두 시료 모두 2차원 구조보다 grain의 발광효율이 더 높은 것으로 확인되는데, 이에 대한 원인을 2차원 구조와 grain의 전위 밀도(dislocation density) 차이에 의한 것으로 들 수 있다. 3차원 grain은 기판의 영향을 받지 않은 채 기판 위에서 자발적으로 성장하는 반면, 2차원 박막은 기판과의 격자부정합에 의한 관통전위(threading dislocation)를 포함한 다양한 종류의 결정 결함을 갖게 된다. 이러한 원인에 의해서 3차원 grain이 2차원 박막 구조보다 발광효율이 높은 것으로 판단된다.

Fig. 6에는 각 시료들에 대한 CL spectrum 결과들을 나타내었다. 650°C 시료의 CL intensity는 가장 높은 반면 800°C 시료의 CL intensity는 매우 낮은 결과가 나타나는데 앞서 평가한 CL 발광 이미지에 의한 발광효율 결과와 일치한다. Gaussian deconvolution을 통해 CL spectrum을 분류하면 short blue, green 1, green 2, red 범위의 중심파장을 갖는 방출로 나뉘어진다. ϵ -Ga₂O₃의 CL 방출의 원인은 아직까지 명확하게 알려지지 않았다. 연구가 비교적 많이 진행된 β -Ga₂O₃의 데이터를 통해 원인을 추정해보면, CL intensity가 가장 강한 short blue 방출은 Ga₂O₃ 성장 중 일반적으로 발생하는 산소 공공에 의한 donor 밴드에서 가전자대 최상단(VBM)까지의 천이가 가장 유력한 원인이다[20]. Green 방출은 donor

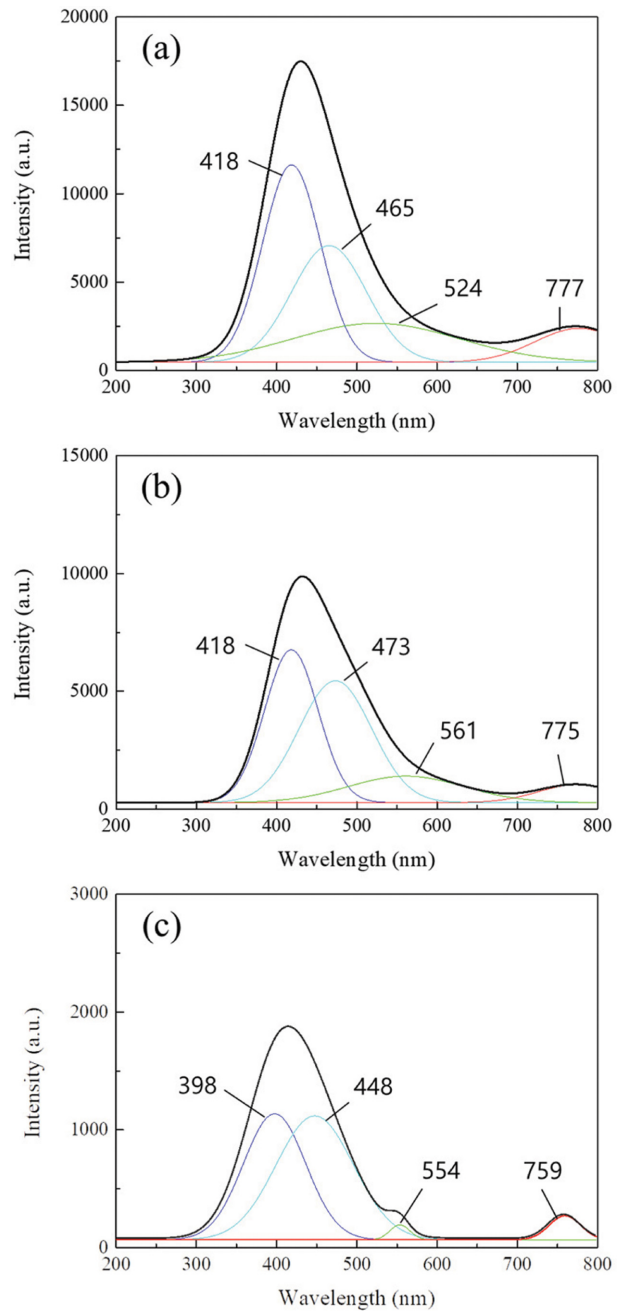


Fig. 6. CL spectra of Ga₂O₃ thin films grown at (a) 650°C, (b) 750°C and (c) 800°C.

밴드에서 Ga 공공 준위까지의 천이가 원인으로 추정되고 red 방출은 donor 밴드에서 N₂ 가스로 인해 형성된 deep acceptor 준위까지의 천이에 의해 발생한 것으로 추정된다[21,22]. 산소공공으로 인한 donor 밴드가 주요하게 작용하면서 전도대 최하단(CBM)에서 가전자대 최상단(VBM)에 해당하는 4.6 eV, 4.9 eV의 방출은 발생하지 않았다. 650°C 시료의 경우 피크의 중심파장은 418, 465, 524, 777 nm(2.96, 2.67, 2.37, 1.60 eV)에서 나타났다. 전구체를 TMG와 H₂O로 사용하고 캐리어 가스를

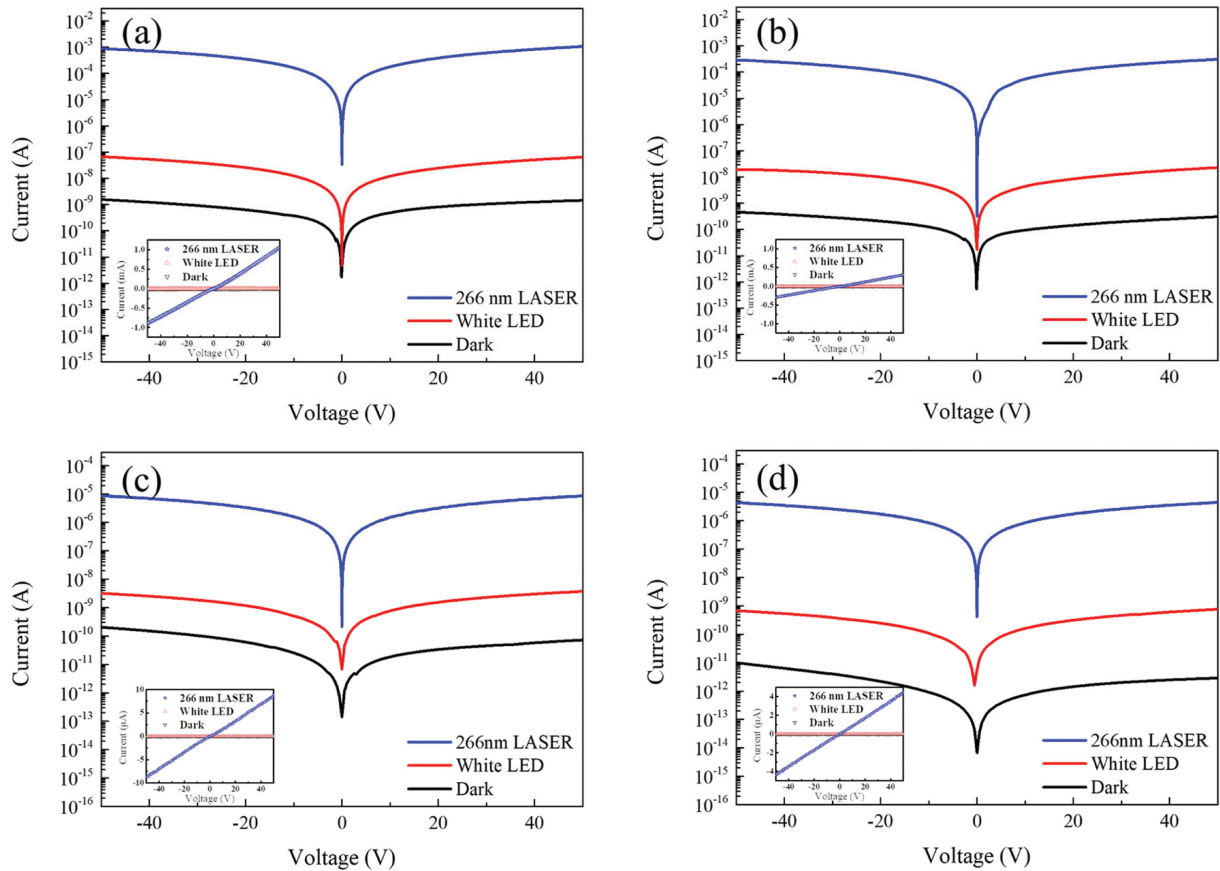


Fig. 7. I-V characteristic curves of the photodetector grown at (a) 650°C, (b) 700°C, (c) 750°C and (d) 800°C under dark and illumination of white LED and 266 nm laser.

수소(H₂)로 사용한 다른 연구결과에 따르면 red 방출 밴드는 발견되지 않았고 green 방출밴드는 2.67, 2.37 eV에서 발생하였다[10]. 이를 통해 red 방출밴드의 형성은 질소(N₂) 가스로 인한 deep acceptor 준위가 원인으로 작용한다는 추측의 설득력을 높일 수 있다. 750°C 시료의 경우 피크의 중심파장은 418, 473, 561, 775 nm (2.96, 2.66, 2.37, 1.60 eV)에서 나타나는데, 혼합상이지만 ε-상 시료의 중심파장과 거의 일치하는 결과를 보였다. 800°C 시료의 경우 피크의 중심파장은 398, 448, 554, 759 nm (3.12, 2.77, 2.24, 1.63 eV)에서 나타났다. 다른 시료에 비해서 피크들의 중심파장이 짧는데 이는 결정상에 따른 밴드갭 차이를 원인으로 볼 수 있다.

광학적 특성 분석을 마친 박막에 전극을 증착하여 제작한 MSM photodetector의 전류-전압 특성곡선을 Fig. 7에 나타내었다. 266 nm 레이저와 백색 LED 광원을 이용해서 측정한 광전류와 광원이 없는 경우의 암전류를 각각 표시하였다. 20 V의 전압을 인가한 경우, detector에서 측정된 광(UV)전류는 각각 386, 115, 3.24, 1.71 μA 그리고 광(UV)전류/광(white)전류 비는 각각 15708, 13594, 2104.8, 5489.9로 나타났다. ε-Ga₂O₃ 기반 detector가 가장 높은 수치를 나타낸 것을 보았을 때, ε-Ga₂O₃ 박막의 UV

응답도(responsivity)가 가장 높고 가시광 영역에 비해 UV 영역의 응답도가 높아 solar-blind UV 탐지 능력이 좋은 것을 알 수 있다. 이와 같은 수치가 성능을 확인하기 위한 절대적인 수치가 될 수는 없으나 β-상 시료에 대한 상대적인 비교를 통해 ε-Ga₂O₃가 광소자로서 높은 가능성을 지닌 것을 확인할 수 있다. 정량적인 photodetector의 응답도는 다음 식으로 계산할 수 있다[23].

$$R_{\lambda} = (I_{\lambda} - I_d) / P_{\lambda} S$$

여기서 I_{λ} 는 광전류, I_d 는 암전류, P_{λ} 는 광원의 세기, S 는 유효 수광 면적을 의미이다. 20 V에서, ε-Ga₂O₃ 기반 detector의 응답도는 2.59 A/W으로 확인되었다. 추가적으로 다음 식으로 계산한 외부양자효율(EQE)은 1207%로 나타났다.

$$EQE = hcR_{\lambda} / (e\lambda)$$

이는 최근에 Cai 등이 발표한 Sn으로 도핑된 ε-Ga₂O₃ 박막을 이용한 photodetector의 결과($R = 3.74$ A/W, EQE = 1825%)와 비교해 보았을 때, 양호한 결과임을 알 수 있다[24].

한편, 비교적 양호한 광전류 특성에도 불구하고, 20 V

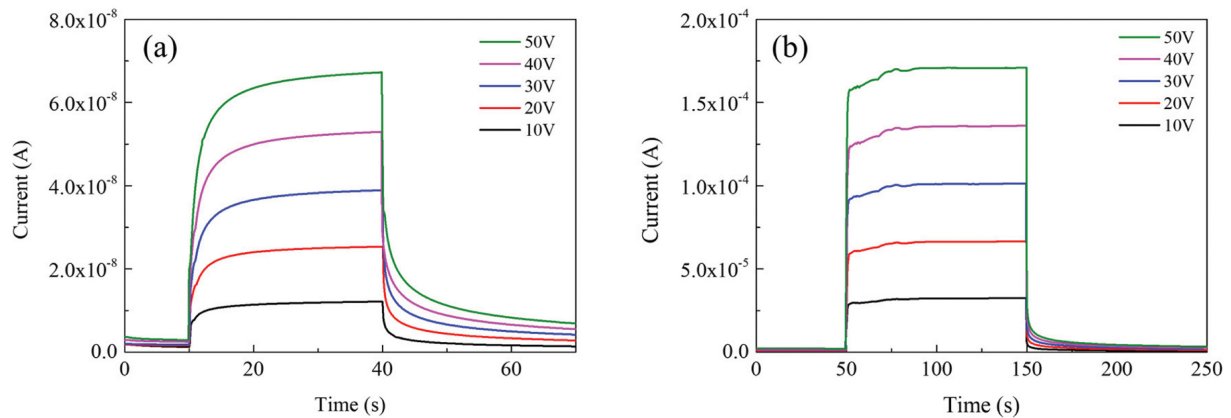


Fig. 8. Time-dependent photoresponse of ϵ -Ga₂O₃ based photodetector under (a) white LED and (b) 266 nm laser by on/off switching under varied applied bias.

에서 암전류 값은 각각 816, 144, 33.6, 1.43 nA로 ϵ -Ga₂O₃ 기반 detector의 암전류 값이 가장 높게 나타났다. 높은 암전류는 앞서 언급한 관통전위와 island가 병합되어 형성되는 전위가 주요한 원인으로 작용한다. 그렇지만, 최적화되지 않은 박막 결정임에도 불구하고, 앞에서 언급한 정도의 비교적 우수한 광전류 특성을 나타낸 것으로 미루어 볼 때, 박막 성장 조건 최적화를 통해 결합전위 밀도를 낮추게 된다면, ϵ -Ga₂O₃를 이용해 고성능 solar-blind UV photodetector 소자 제작이 가능할 것으로 예상된다.

시간 의존성 on/off 광 응답 특성(Fig. 8)을 통해 ϵ -Ga₂O₃ 기반 detector의 전기적 특성을 추가적으로 확인하였다. 광 응답 특성은 앞서 사용한 두 광원을 이용하였고, 인가 전압의 변화를 주면서 응답 특성을 확인하였다. 고전압인 경우에 광전류가 상승하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 인가된 외부 전압이 클수록 전자-정공 쌍을 잘 분리시키고 캐리어 이동을 빠르게 하기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 광원에 따라 광 응답 시간이 명백히 차이 나는 것을 볼 수 있는데, 광 응답시간을 구체적으로 비교하기 위해 bi-exponential relaxation equation으로 피팅(fitting)하였다.

$$I = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

위의 식에서 광전류의 감쇠 시간 상수를 빠른 응답 성분(fast-response component, τ_1)과 느린 응답 성분(slow-response component, τ_2)으로 구분할 수 있다. 50 V의 전압을 인가한 조건에서 백색 LED 광원의 경우에는 $\tau_1 = 0.294$ s와 $\tau_2 = 6.85$ s의 결과를 얻었고, 266 nm 레이저 광원의 경우에는 $\tau_1 = 9.93$ μ s와 $\tau_2 = 8.44$ s의 결과를 각각 얻었다. 일반적으로 빠른 응답 성분은 on/off 전환으로 인한 캐리어 농도의 빠른 변화가 원인이고 느린 응답 성분은 산소공공에 의한 캐리어 재결합을 방해하는 carrier

trapping/releasing이 원인인 것으로 알려져 있다[25]. 266 nm 파장(solar blind 영역)의 UV 광원을 사용한 경우, 백색 광원을 사용한 경우에 비해서 약 3×10^4 배의 매우 짧은 빠른 응답 성분을 가진 것으로 확인되었으며, 이러한 결과로부터 ϵ -Ga₂O₃ 박막을 기반으로 solar blind 영역에서 고속 스위칭이 가능한 우수한 성능의 photodetector 제작이 가능함을 확인하였다.

4. 결 론

MOCVD를 이용해 서로 다른 온도에서 Ga₂O₃ 박막을 성장하였다. 상대적인 저온인 650°C에서 ϵ -상 Ga₂O₃ 박막이 형성되었다. 성장온도가 상승함에 따라 β -상 비율이 상승하였고, 800°C에서 순수한 β -상 Ga₂O₃ 박막이 형성되었다. XRD 분석 결과를 통해 ϵ -Ga₂O₃의 결정구조가 orthorhombic인 것을 확인하였고, 이러한 결정구조가 형성되는 메커니즘에 대해 논의한 결과 하부 기판이 미치는 영향과 orthorhombic single unit cell의 자발적 회전은 동시에 작용한 것으로 결론지었다. 그렇기 때문에 고품질 ϵ -Ga₂O₃ 성장을 위해서 hexagonal 대칭성이 높은 기판이 필수적으로 여겨진다. CL 측정으로 박막의 발광효율과 방출밴드의 형성을 확인하였고, 방출밴드의 형성 원인을 제시하였다. 산소공공으로 인한 donor 밴드 형성으로 전도대 최하단(CBM)에서 가전자대 최상단(VBM)에 해당하는 천이는 발생하지 않았고 short blue 방출이 주로 나타났다. 모든 Ga₂O₃ 박막에 Ti/Au 전극을 사용한 MSM photodetector를 제작하여 광전류 특성을 평가하였다. ϵ -Ga₂O₃ 기반 detector가 상대적으로 UV 광전류가 높았으며 전류비를 비교한 solar-blind 특성도 준수하게 나타났다. 또한 시간 의존 on/off 광응답 특성 비교를 통해 가시광보다 UV의 응답이 매우 빠른 것으로 확인되었다. 이를 통해, 결정성이 최적화된 ϵ -Ga₂O₃,

를 이용한다면 고성능 solar-blind UV photodetector 소자 제작이 가능할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 수송기기 특화조명 핵심기술개발 전문인력양성사업(과제번호: N0001363, 조선·해양플랜트·해양환경 LED융합조명 핵심기술개발 전문인력양성) 으로 지원된 연구입니다.

References

- [1] R. Roy, V. Hill and E. Osborn, "Polymorphism of Ga_2O_3 and the System $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ", *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 719.
- [2] Y. Li, A. Trinchì, W. Włodarski, K. Galatsis and K. Kalantar-zadeh, "Investigation of the oxygen gas sensing performance of Ga_2O_3 thin films with different dopants", *Sens. Actuators B: Chem.* 93 (2003) 431.
- [3] S. Geller, "Crystal structure of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ", *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 676.
- [4] H. Tippins, "Optical absorption and photoconductivity in the band edge of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ", *Phys. Rev.* 140 (1965) A316.
- [5] M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitsu, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, "Recent progress in Ga_2O_3 power devices", *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016) 034001.
- [6] K. Sasaki, D. Wakimoto, Q. Thieu, Y. Koishikawa, A. Kuramata, M. Higashiwaki and S. Yamakoshi, "First demonstration of Ga_2O_3 trench MOS-type schottky barrier diodes", *IEEE Electron Device Lett.* 38 (2017) 783.
- [7] Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo and S. Nakagomi, "Sol-gel prepared $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films for ultraviolet photodetectors", *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 031912.
- [8] Y. Oshima, E. Villora, Y. Matsushita, S. Yamamoto and K. Shimamura, "Epitaxial growth of phase-pure $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ by halide vapor phase epitaxy", *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 085301.
- [9] X. Xia, Y. Chen, Q. Feng, H. Liang, P. Tao, M. Xu and G. Du, "Hexagonal phase-pure wide band gap $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films grown on 6H-SiC substrates by metal organic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* 108 (2016) 202103.
- [10] M. Pavesi, F. Fabbri, F. Boschi, G. Piacentini, A. Baraldi, M. Bosi, E. Gombia, A. Parisini and R. Fornari, " $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ epilayers as a material for solar-blind UV photodetectors", *Mater. Chem. Phys.* 205 (2018) 502.
- [11] Y. Qian, D. Guo, X. Chu, H. Shi, W. Zhu, K. Wang, X. Huang, H. Wang, S. Wang, P. Li, X. Zhang and W. Tang, "Mg-doped p-type $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin film for solar-blind ultraviolet photodetector", *Mater. Lett.* 209 (2017) 558.
- [12] I. Cora, F. Mezzadri, F. Boschi, M. Bosi, M. Čaplovičová, G. Calestani, I. Dódoný, B. Pécz and R. Fornari, "The real structure of $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and its relation to κ -phase", *CrystEngComm* 19 (2017) 1509.
- [13] F. Boschi, M. Bosi, T. Berzina, E. Buffagni, C. Ferrari and R. Fornari "Hetero-epitaxy of $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ layers by MOCVD and ALD", *J. Cryst. Growth* 443 (2016) 25.
- [14] F. Mezzadri, G. Calestani, F. Boschi, D. Delmonte, M. Bosi and R. Fornari, "Crystal structure and ferroelectric properties of $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films grown on (0001)-sapphire", *Inorg. Chem.* 55 (2016) 12079.
- [15] H. Playford, A. Hannon, E. Barney and R. Walton, "Structures of uncharacterised polymorphs of gallium oxide from total neutron diffraction", *Chem. - A European J.* 19 (2013) 2803.
- [16] H. Nishinaka, H. Komai, D. Tahara, Y. Arata and M. Yoshimoto, "Microstructures and rotational domains in orthorhombic $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 115601.
- [17] S. Yoshioka, H. Hayashi, A. Kuwabara, F. Oba, K. Matsunaga and I. Tanaka, "Structures and energetics of Ga_2O_3 polymorphs", *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 346211.
- [18] Y. Zhuo, Z. Chen, W. Tu, X. Ma, Y. Pei and G. Wang " $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ versus $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Control of the crystal phase composition of gallium oxide thin film prepared by metal-organic chemical vapor deposition", *Appl. Surf. Sci.* 420 (2017) 802.
- [19] M. Kracht, A. Karg, J. Schörmann, M. Weinhold, D. Zink, F. Michel, M. Rohnke, M. Schowalter, B. Gerken, A. Rosenauer, P. Klar, J. Janek and M. Eickhoff, "Tin-assisted synthesis of $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ by molecular beam epitaxy", *Phys. Rev. Appl.* 8 (2017) 054002.
- [20] C. Ho, C. Tseng and L. Tien, "Thermoreflectance characterization of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin-film nanostrips", *Opt. Express* 18 (2010) 16360.
- [21] G. Pozina, M. Forsberg, M. Kaliteevski and C. Hemmingsson, "Emission properties of Ga_2O_3 nano-flakes: effect of excitation density", *Sci. Rep.* 7 (2017) 42132.
- [22] Y. Song, H. Zhang, C. Lin, Y. Zhu, G. Li, F. Yang and D. Yu, "Luminescence emission originating from nitrogen doping of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires", *Phys. Rev. B* 69 (2004) 075304.
- [23] B. Zhao, F. Wang, H. Chen, L. Zheng, L. Su, D. Zhao and X. Fang, "An ultrahigh responsivity (9.7 mA W^{-1}) self-powered solar-blind photodetector based on individual $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ heterostructures", *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1700264.
- [24] Y. Cai, K. Zhang, Q. Feng, Y. Zuo, Z. Hu, Z. Feng, H. Zhou, X. Lu, C. Zhang, W. Tang, J. Zhang and Y. Hao, "Tin-assisted growth of $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ film and the fabrication of photodetectors on sapphire substrate by PLD", *Opt. Mater. Express* 8 (2018) 3506.
- [25] D. Guo, Z. Wu, Y. An, X. Guo, X. Chu, C. Sun, L. Li, P. Li and W. Tang, "Oxygen vacancy tuned Ohmic-Schottky conversion for enhanced performance in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ solar-blind ultraviolet photodetectors", *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 023507.