

MoS₂ 기반의 쇼트키 반도체 광전소자

반동균^{1,2}, 박왕희^{1,2}, 정복만¹, 김준동^{1,2,a}

¹ 인천대학교 전기공학과

² 인천대학교 차세대 융합에너지 중점연구소 광전에너지소자연구실

MoS₂-Embedded Schottky Photoelectric Devices

Dong-Kyun Ban^{1,2}, Wang-Hee Park^{1,2}, Bok-Mahn Jong¹, and Joondong Kim^{1,2,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

² Photoelectric and Energy Device Application Lab, Multidisciplinary Core Institute for Future Energies, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

(Received April 6, 2017; Revised April 25, 2017; Accepted April 25, 2017)

Abstract: A high-performing photoelectric device was realized for the MoS₂-embedded Si device. MoS₂-coating was performed by an available large-scale sputtering method. The MoS₂-layer coating on the p-Si spontaneously provides the rectifying current flow with a significant rectifying ratio of 617. Moreover, the highly optical transmittance of the MoS₂-layer provides over 80% transmittance for broad wavelengths. The MoS₂-embedded Si photodetector shows the sensitive photo-response for middle and long-wavelength photons due to the functional MoS₂-layer, which resolves the conventional limit of Si for long wavelength detection. The functional design of MoS₂-layer would provide a promising route for enhanced photoelectric devices, including photovoltaic cells and photodetectors.

Keywords: MoS₂, p-Si, ITO, Photoelectric device

1. 서론

2차원의 층상구조를 가진 칼코게나이드계의 반도체 물질인 이황화 몰리브덴(molybdenum disulfide, MoS₂)은 현재 유행어로 많이 사용되고 있는 물질로, 자연 상태로 존재하는 물질이다. 이황화 몰리브덴은 두 개의 황 원자들 사이에 몰리브덴이 끼여있는 구조로 그래핀(graphene)과 비슷한 구조 특성을 가지고 있는 물질이다. 물질 특성 또한 그래핀과 유사한데, 우수한 전도성, 신속한 전

자의 이동성, 강철보다 수배 강한 강도, 높은 열전도성 등이 이황화 몰리브덴의 특성이다 [1].

차이점으로는 반도체 사용에 필요한 밴드갭(band gap)이 그래핀에는 없지만 이황화 몰리브덴은 밴드갭이 존재해 트랜지스터의 제작 물질로 활용하여 전자, 전기 디바이스나 태양전지에 널리 사용할 수 있다. 또한 전기 스위칭에 사용되는 실리콘(Si) 트랜지스터의 반응속도보다 수백 배에서 수천 배 빠르다. 세부성질로는 2층 이상 적층돼 있을 경우 빛의 흡수와 방출이 거의 없는 형태지만 단일 층으로 박리되면 직접형 밴드갭(direct band-gap) 특성을 갖게 되며, 흡수율이 백배 정도 증가한다 [2,3].

그래핀을 포함하여 2차원 재료들은 층층이 쌓이면 그 물리적 특성이 사라지는 한계를 갖고 있기 때문에 2차원 소재가 쌓이면 더 이상 2차원이 아닌 3차원 소재가 되어 기능이 바뀌는 현상들이 나타난다. 2차원 재료들은

a. Corresponding author; joonkim@incheon.ac.kr

Dong-Kyun Ban and Wang-Hee Park equally contributed to this work.

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

층상구조를 통해 자연적으로 3차원 형태로 존재하고 한다. 이것을 채취하여 가공하여 이용할 수 있다 [4].

이황화 몰리브덴은 얇아질수록 강하게 발광하는 대표적인 2차원 반도체 물질이다. 이 물질은 단일 겹이 될 때 빛을 흡수하고 방출하는 우수한 발광효과를 보인다 [5].

2. 실험 방법

본 실험에서 이용한 기판은 p-type 실리콘(boron-doped, <100> orientation, resistivity 1-10 Ohm.cm) 기판을 사용하였으며, 연구 진행에 앞서 세정 작업을 수행하였다. Acetone, methanol, pure water 순으로 ultrasonic cleaner를 이용하여 각각 5분씩 세정하였으며 nitrogen blowing으로 건조작업을 수행하였다. 실험 진행에 있어서 필요한 증착 작업을 수행하기 위하여 마그네트론 스퍼터(magnetron sputter)를 이용하였으며, 공정 순서는 그림 1과 같다.

세정을 마친 p-type 실리콘 하부에 Ni (nickel)과 Al 금속을 증착하였다. 실리콘의 상부에는 O₂ 분위기에서 RTP (rapid thermal processing)를 이용한 어닐링 (annealing) 공정을 거쳐 SiO₂ 막을 형성하여 주었다. 이러한 RTP 공정은 후면 금속의 전기접합 특성을 향상시킨다. 그리고 그 위에 MoS₂ layer를 증착하였고, 그 이후 ITO를 증착하였다. 이 실험 과정에 따른 디바이스의 접합구조는 그림 2와 같다.

전체적 디바이스의 구조와 증착물의 두께를 관찰하기 위해 전계 방출 주사 전자 현미경(field emission scanning

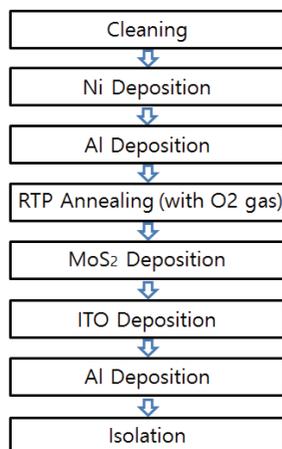


Fig. 1. Fabrication steps of devices.

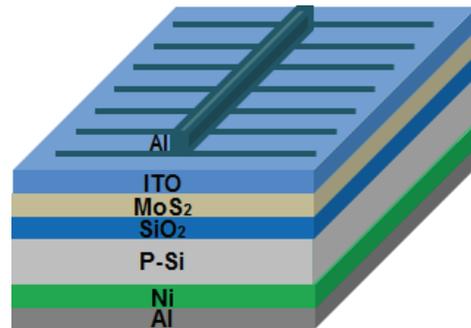


Fig. 2. Schematics of devices.

electron microscope, FE-SEM)을 이용하였다. 또한, 전기적 특성을 알아보기 위하여 소스미터기(Keithley, 2400)를 이용하여 I-V 특성을 측정하였고, 외부의 전압 바이어스 인가 없이, 다양한 400 nm, 600 nm, 900 nm, 1,100 nm의 파장에 대해 디바이스의 광 응답을 측정하였으며, 디바이스의 투과도를 측정하여 보기 위하여 UV-vis spectrophotometer (Shimadzu, UV-1800)을 이용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 제작된 디바이스의 접합 구조는 그림 2에서와 같이 Al-front metal/ITO/MoS₂/SiO₂/p-Si/Ni/Al-back metal의 구조를 가진다. 본 연구의 모든 층의 형성은 스퍼터링 방식으로 증착하여 대면적 공정이 가능하며 SiO₂의 형성을 위하여 RTP를 이용한 열처리 공정을 진행하였다. 더불어 이러한 마그네트론 스퍼터를 이용하여 제작한 광전소자는 공정상의 용이성의 장점을 가지며 대면적 공정이 가능하다는 장점을 가진다.

본 연구에서는 p-type Si을 기반으로 하부에는 스퍼터의 타겟 물질로 Ni을 사용하고 실온(room temperature, RT)에서 Ar (argon) 가스를 50 sccm 공급하면서 DC power를 50 W로 인가하고 공정압력 5 mTorr에서 3분간 스퍼터링 공정을 수행하여 제조되는 10 nm 두께의 박막을 증착하여 접촉저항(contact resistance)을 개선시켜 주었으며, 상부에는 O₂ 분위기에서 RTP (rapid thermal processing)를 이용하여 500°C에서 10분간 어닐링(annealing) 공정을 거쳐 3 nm 두께의 SiO₂ 막을 형성하여 주었다. 제작된 SiO₂층은 junction quality의 향상과 이후 증착되는 MoS₂의 Si으로의 diffusion을

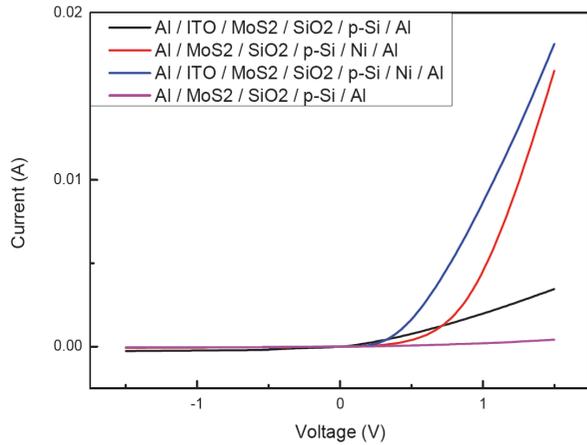


Fig. 3. Comparison I-V characteristics with various contact formation.

감소시켜 주기에 탁월하다. 이후 그 위에 스퍼터의 타겟 물질로 MoS₂를 사용하여 실온에서 Ar 가스를 50 sccm 공급하며 RF power를 50 W 인가하고 공정압력 6 mTorr에서 2분간 스퍼터링 공정하여 6 nm의 얇은 두께의 박막층을 증착하였다. 그리고 마지막으로, ITO를 50 ccm의 Ar 분위기의 실온에서 DC power를 300 W로 인가하여 2분간 50 nm의 두께로 증착하였다. 이 ITO는 TCO의 대표물질로 디바이스의 면저항(sheet resistance) 감소시켜 주어 캐리어(carrier) 수집능력을 향상시키는데 탁월하며, 반사 방지막(anti-reflection coating)으로서의 역할을 수행한다.

그림 3은 본 디바이스와 ITO를 증착하지 않은 것, Ni을 증착하지 않은 것, ITO와 Ni을 모두 증착하지 않은 것을 비교하여 증착된 Ni이 접촉저항을 개선시켜 주어 디바이스의 전류 전압 특성 그래프가 향상된 것과 증착된 ITO가 면저항을 감소시켜 주어 캐리어 수집능력을 향상시키는데 탁월한 역할을 하였음을 볼 수 있다 [6,7]. 이는 MoS₂ 기반 소자의 전기 특성을 능동적으로 조절할 수 있으므로 향후 최적의 연구를 진행할 예정이다.

그림 4(a)는 Al metal을 전면과 후면 전극으로 가지고 있는 ITO/MoS₂/SiO₂/p-Si/Ni 층이 차례로 접합된 실제 디바이스의 사진과 투과도를 나타낸다.

그림 4(b)에서는 디바이스 전면에 있는 ITO/MoS₂ 층에 대한 광투과도 특성을 측정하였다. 가시광 영역에서 투과도가 80% 이상으로 확보되는 반면 자외선 영역은 효과적으로 차단되고 있음을 알 수 있다.

이 디바이스에서 p-type Si과 그 위에 증착된 MoS₂, ITO의 구조는 FE-SEM을 이용하여 표면과 단면을 관찰

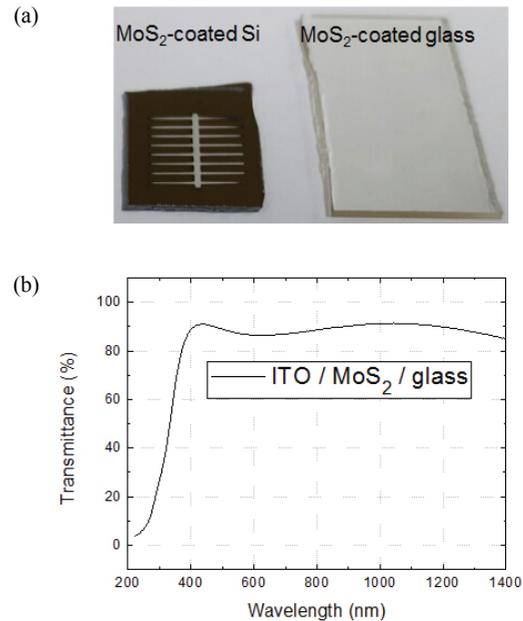


Fig. 4. (a) Image of devices and (b) transmittance of devices.

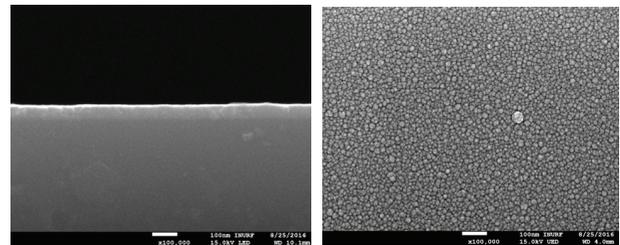


Fig. 5. FE-SEM images.

하였으며 그림 5는 FE-SEM 촬영 이미지이다. SEM 이미지를 보면 본 디바이스의 구성 MoS₂와 ITO층의 두께는 각각 6 nm, 50 nm으로 형성되어 있다.

이 MoS₂ 기반의 금속 반도체 광전소자 디바이스의 전류-전압 특성(I-V curve)을 측정한 결과 그림 6과 같은 그래프를 제공한다. 광전소자의 접합에 대한 품질은 주로 정류 특성에 의하여 결정된다. 이 정류 특성은 -1 V에서의 전류 값과 그리고 +1 V에서의 전류 값의 상대비로 디바이스의 정류비(rectifying ratio)를 알 수 있다.

$$Rectifying\ ratio = \frac{I_{at+1V}}{I_{at-1V}} \quad (1)$$

이 디바이스는 뚜렷한 정류 특성을 보였으며, 약 617의 정류비 값으로 전하 캐리어의 수집이 비교적 효과적

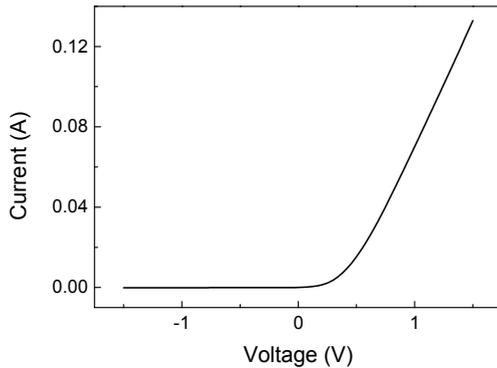


Fig. 6. I-V characteristics of MoS₂-embedded device.

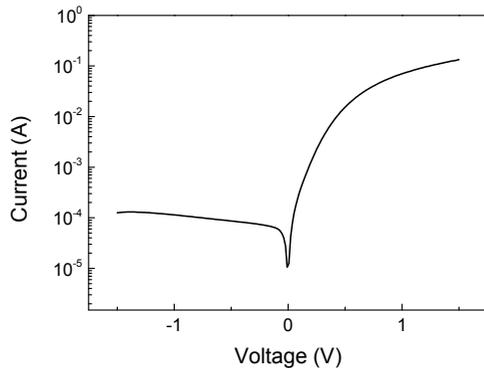


Fig. 7. Ideality factor of MoS₂-embedded device.

임을 나타낸다. 이는 전기전도성이 우수하며 광학적으로 투과도가 높은 MoS₂를 이용한 기능성 전면 접합이 태양 전지에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

인가한 전압 구간별로 이상적인 다이오드의 특성과 대비하여 어느 정도 벗어나는지를 지시하는 데이터를 이상계수(ideality factor)라고 한다. 빛이 없는 상태에서 발생하는 누설전류는 그 정도가 상당히 작아 로그 스케일로 도식하였다. 본 디바이스의 ideality factor의 경우 1.14로 그림 7과 같은 그래프를 제공한다. 암상태 즉 빛이 없는 상태에서 소자에 전압 변화를 실시하여 전류의 흐름 거동을 측정하는 것이 암전류 측정이다. 이것은 디바이스가 다이오드(diode) 성능을 얼마나 잘 보이고 있는가를 보여준다. 즉, 개방전압 전까지 전류가 흐르지 않다가 개방전압에 다다르면 급상승하는 전류의 크기를 보는 것으로 pn 접합이 잘될수록 내부에 전하 확산에 의한 공핍층 즉, 역전류가 미세하게 흐르는 물리적인 거리의 길이가 잘 생성되었다는 것을 의미한다 [8].

본 디바이스의 광응답 특성에 대해서 알아보기 위하

여 외부의 전압 바이어스는 없이 3 mW/cm^2 의 전력밀도를 가지는 다양한 특정 파장에 대하여 펄스형태로 디바이스에 조사(illumination)하였고, 온-오프 되는 빛에 대한 전류를 측정하였다.

그림 8은 각각 파장 400 nm, 600 nm, 900 nm, 1,100 nm의 펄스형태의 빛에 노출 시에 디바이스에서 의 광전류 응답 특성이다. 측정된 광전류 반응 상승 시간과 하강 시간은 각각 600 nm 파장에서 60.84 ms와 68.65 ms, 900 nm 파장에서 39.17 ms와 49 ms, 1,100 nm 파장에서 55.97 ms와 59 ms을 보였으며 900 nm의 파장에서 가장 신속한 상승, 하강시간을 볼 수 있었다. 단파장인 400 nm에서의 노이즈가 심한 이유는 400 nm 파장의 높은 에너지(>3 eV)와 관련 있다. 높은 에너지를 갖는 단파장의 빛은 높은 흡수 계수(absorption coefficient)를 갖으며, 흡수 깊이(absorption depth)는 작다. Si 물질의 밴드갭 에너지(band gap energy) 대역폭 1.12 eV를 고려하면, 400 nm 파장의 에너지는 상대적으로 몹시 크며, 400 nm 파장에 대한 Si에서의 흡수 깊이는 약 100 nm으로 매우 작다. 다시 말해, 단파장 400 nm의 흡수는 Si의 100 nm의 깊이에서 모두 흡수되어 쉽게 재결합(recombination)으로 손실된다. 반면 적색 파장의 600 nm와 근적외선 파장 900 nm에서는 Si에서 완전한 흡수가 이루어지며 입사한 파장에 의하여 발생하는 캐리어의 포집도 효과적으로 이루어 그 결과 광전소자가 해당 파장에서 높은 감응도와 적은 노이즈 보이게 되었다 [9].

광전류는 빛을 온-오프함으로써 신속한 상승과 하강과 높은 광응답비를 보여준다. 도시된 그래프를 통하여 광응답비를 구할 수 있는데 광응답비를 구하는 식은 다음과 같다.

$$\text{Photoresponse ratio} = \frac{I_{\text{light-on}}}{I_{\text{light-off}}} \quad (2)$$

광응답비(photoresponse ratio)는 600 nm의 파장에서 4.31, 900 nm의 파장에서 8.31, 1,100 nm의 파장에서 1.18을 보이며, 400 nm의 단파장에서는 디바이스의 상부층인 ITO, MoS₂ 층에서의 흡수가 높아서 실제로 Si에 흡수되는 광량(photon)이 제한적이게 될 것이다. 또한 Si의 흡수 깊이는 매우 짧다. 이러한 이유로 단파장에서의 반응도는 낮아지게 된다. 1,100 nm의 장파장에서 광응답비가 낮은 이유는 광자 에너지(photon

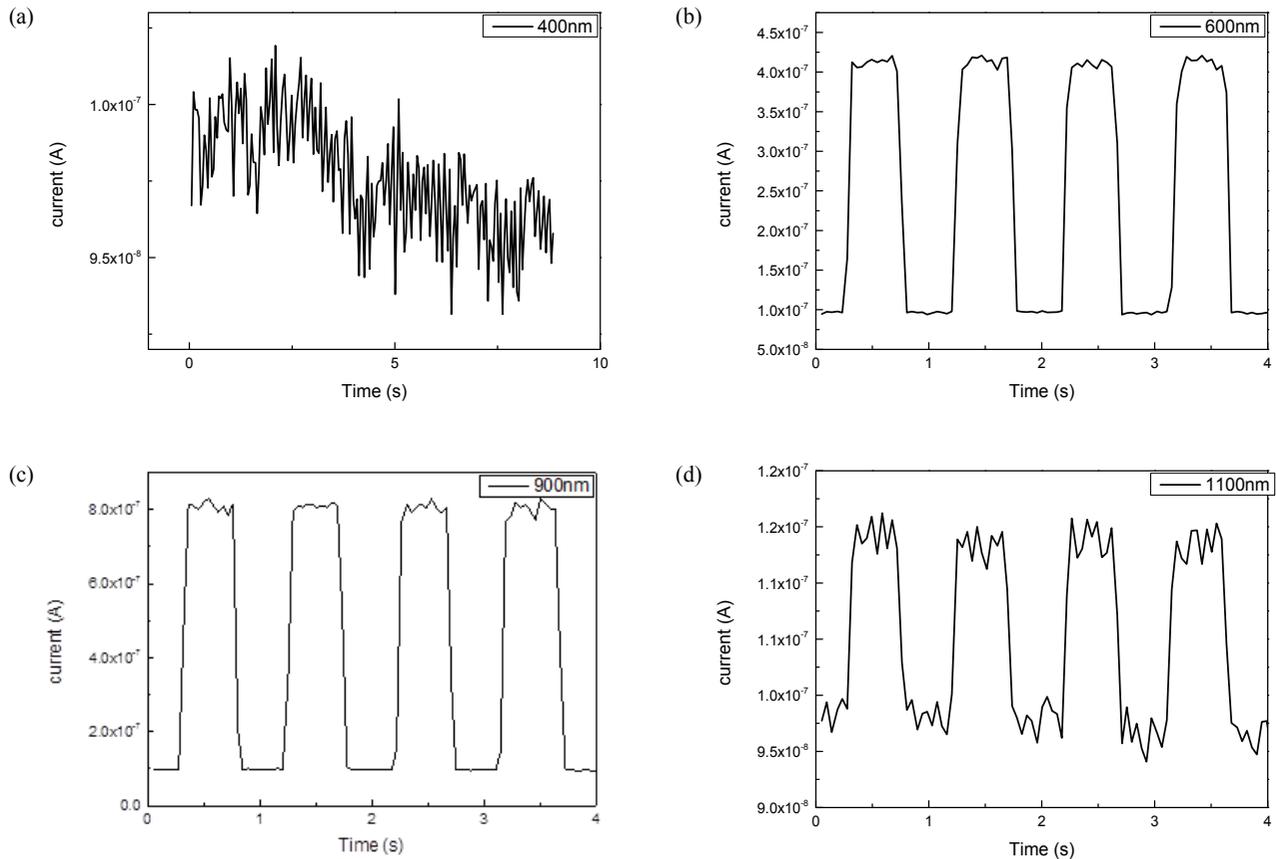


Fig. 8. Light on/off response of device at (a) 400 nm, (b) 600 nm, (c) 900 nm, and (d) 1,100 nm wavelength.

energy)를 발생시키는 광생성 캐리어(photo-generated carriers)가 상대적으로 Si 웨이퍼의 깊은 부분에서 발생하고, 이러한 광생성 캐리어가 전극에 포집되기까지의 거리가 길기 때문에 재결합(recombination)이 증가하고 광생성 전류는 감소하며 감소광 응답비는 감소하게 된다 [10].

900 nm의 파장에서 가장 큰 광응답비가 나타난다. 이는 금속 산화물 MoS₂ 도전 층의 전기 우수성을 증명하는 것이다. 실질적으로 이 파장 영역은 Si 재료 소자에서 매우 중요하다. 따라서 MoS₂ 도전 층은 Si 태양 전지 응용에 크게 기인할 것이다. 기존의 쇼트키 접합 반도체를 이용한 광센서에 비하여 본 연구에서의 디바이스는 매우 신속한 광응답 특성을 보이는데, MoS₂ 기반의 신개념 p-n 금속 이종접합 반도체의 제작과 특성에 대한 결과 또한 기존의 결과에 비하여 광학적, 전기적 특성을 향상하며 광전소자, 광검출기(photodetector) 등 다양한 광전 관련 디바이스에 새로운 기술을 제공할 수 있을 것으로 판단된다 [11-14].

4. 결론

본 연구에서는 대면적 적용이 가능한 스퍼터링과 RTP만을 이용하여 디바이스를 제작하였으며, p-Si 하부에는 Ni를 증착하고, p-Si 상부에는 RTP를 이용하여 어닐링을 통한 SiO₂를 형성한 후 MoS₂를 증착한 다음 ITO층을 TCO로서 증착시킨 헤테로 접합 광전소자를 제작하였다.

이러한 쇼트키(schottky) 접합 금속 반도체의 광전소자는 전 파장 영역에서 투과도가 80% 이상으로 확보되며 반응시간이 기존의 결과보다 매우 빠른 광감응(photoresponse)을 구현할 수 있는 것으로 확인함으로써 광검출기(photodetector)로 활용하였으며 [13], 이는 p-Si와 헤테로 접합한 n-MoS₂와 그리고 TCO로서의 ITO가 광전소자의 품질을 효과적으로 증대시켰다는 것에 기인한다 [14].

이러한 2차원의 층상구조를 가진 칼코게나이드계의

반도체 물질인 n-type MoS₂의 구조 특성을 이용한 Ni/p-Si/SiO₂/n-MoS₂/ITO 구조의 금속 반도체 광전 소자의 개발은 전 파장영역의 투과성이 높고 우수한 전도성, 신속한 전자의 이동성, 강철보다 수배 강한 강도, 높은 열전도성을 갖춘 고성능 광전소자에 적용될 수 있는 근간기술이 될 것으로 예상된다.

감사의 글

The authors acknowledge the financial support of Basic Science Research Program through the National Research Foundation (NRF) of Korea by the Ministry of Education (NRF-2015R1D1A1A01059165) and the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning by the Ministry of Knowledge Economy (KETEP-20168520011370) and Incheon National University.

REFERENCES

- [1] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, and A. Kis, *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 497 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.100>]
- [2] D. Kufer and G. Konstantatos, *Nano Lett.*, **15**, 7307 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02559>]
- [3] Y. Yu, C. Li, Y. Liu, L. Su, Y. Zhang, and L. Cao, *Sci. Rep.*, **3**, 1866 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep01866>]
- [4] G. R. Bhimanapati, Z. Lin, V. Meunier, Y. W. Jung, J. Cha, S. Das, D. Xiao, Y. W. Son, M. S. Strano, V. R. Cooper, L. Liang, S. G. Louie, E. Ringe, W. Zhou, S. S. Kim, R. R. Naik, B. G. Sumpter, H. Terrones, F. Xia, Y. Wang, J. Zhu, D. Akinwande, N. Alem, J. A. Schuller, R. E. Schaak, M. Terrones, and J. A. Robinson, *ACS Nano*, **9**, 11509 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05556>]
- [5] J. H. Ryu, G. W. Baek, S. J. Yu, S. G. Seo, and S. H. Jin, *IEEE Electron Device Lett.*, **38**, 67 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2016.2633479>]
- [6] S. J. Jeong, S. M. Kim, Y. M. Kang, H. S. Lee, and D. H. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **26**, 422 (2016). [DOI : <https://doi.org/10.3740/MRSK.2016.26.8.422>]
- [7] L. Zhang, C. Liu, A. B. Wong, J. Resasco, and P. Yang, *Nano Res.*, **8**, 281 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0673-y>]
- [8] H. S. Kim, M. Patel, H. H. Park, A. Ray, C. Jeong, and J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 8662 (2016). [DOI : <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12732>]
- [9] K. M. Kang, J. H. Yun, Y. C. Park, and J. D. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 276 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.5.276>]
- [10] M. D. Kumar, K. K. Kim, and J. D. Kim, *Sens. Actuators, A*, **223** (2015).
- [11] L. Yang, K. Majumdar, H. Liu, H. Wu, M. Hatzistergos, P. Y. Hung, R. Tieckelmann, W. Tsai, C. Hobbs, and P. D. Ye, *Nano Lett.*, **14**, 6275 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl502603d>]
- [12] L. Cheng, W. Huang, Q. Gong, C. Liu, Z. Liu, Y. Li, and H. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 7860 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201402315>]
- [13] M. Patel, H. S. Kim, and J. D. Kim, *Adv. Electron. Mater.*, **1**, 1500232 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201500232>]
- [14] E. L. Warren, S. W. Boettcher, J. R. McKone and N. S. Lewis, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* (California, USA, 2010) p. 77701.