

Strain-free AlGaIn/GaN 자외선 센서용 나노선 소자 연구

안재희 · 김지현[†]

136-701 서울시 성북구 안암로 145
고려대학교 화공생명공학과
(2011년 3월 29일 접수, 2011년 7월 9일 채택)

Strain-free AlGaIn/GaN Nanowires for UV Sensor Applications

Jaehui Ahn and Jihyun Kim[†]

Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, 145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea
(Received 29 March 2011; accepted 9 July 2011)

요 약

Strain-free AlGaIn/GaN 나노선을 기판에 분산시킨 후 E-beam lithography(EBL)를 이용해 단일 나노선 자외선 센서를 제작하였다. 나노선의 구조적, 광학적 특성을 분석하기 위해 focused ion beam(FIB), photoluminescence, micro-Raman spectroscopy를 이용하여 나노선의 strain 및 형태를 조사하였다. 자외선 센서로서의 특성 여부를 확인하기 위하여 빛을 차단 한 조건과 자외선을 조사하는 조건하에서 current-voltage(I-V) 특성을 측정하였으며 각각 9.0 μ S과 9.5 μ S의 전기전도도(conductance)를 얻었다. 자외선 조사 조건하에서 excess carrier의 증가로 인해 전기전도도가 약 5%가 향상되었음을 알 수 있었다. 자외선을 반복적으로 조사하는 과정의 실험을 통해 우수한 포화 시간(saturation time)과 감쇠 시간(decay time)을 얻었다. 따라서 AlGaIn/GaN 나노선은 자외선 센서로서 많은 가능성을 가지고 있음을 확인하였다.

Abstract – In our experiments, strain-free nanowires(NWs) were dispersed on to the substrate, followed by e-beam lithography(EBL) to fabricate single nanowire ultraviolet(UV) sensor devices. Focused-ion beam(FIB), micro-Raman spectroscopy and photoluminescence were employed to characterize the structural and optical properties of AlGaIn/GaN NWs. Also, I-V characteristics were obtained under both dark condition and UV lamp to demonstrate AlGaIn/GaN NW-based UV sensors. The conductance of a single AlGaIn/GaN UV sensor was 9.0 μ S(under dark condition) and 9.5 μ S(under UV lamp), respectively. The currents were enhanced by excess carriers under UV lamp. Fast saturation and decay time were demonstrated by the cycled processes between UV lamp and dark condition. Therefore, we believe that AlGaIn/GaN NWs have a great potential for UV sensor applications.

Key words: GaN, Nanowire, Sensor

1. 서 론

질화갈륨(GaN)은 전계효과 트랜지스터(Field-effect transistor), 발광 소자(light-emitting diodes) 또는 고전력/고주파 전자소자(high power/high frequency electronic devices)에 쓰이는 물질 중 가장 주목 받고 있는 물질중의 하나이다[1-3]. GaN 소자는 많은 연구를 통해 상온에서 기존의 실리콘 소자보다 큰 3.4 eV의 bandgap을 가지며 높은 열전도도(1.3 W/cmK)를 가지는 것이 증명되었으며, LED 등의 광소자 분야에서 이미 산업화를 이루었다[1-3].

기술이 발전됨에 따라 집적화, 소형화, 저전력화가 더욱 중요해지고 있다. 이러한 것들을 가능하게 하는 나노구조체는 그 크기가 작다는 장점 외에도 단결정, 넓은 표면적 그리고 양자제한 효과 등의 나노구조체 특유의 성질 때문에 매우 활발한 연구가 진행되어 왔다

[4,5]. 흥미로운 점은, 나노선, 나노튜브 또는 나노막대 같은 일차원적인 나노구조체들은 그 구조적 특성과 strain-free한 성질로 인해 매우 뛰어난 전기적 특성을 보인다는 것이다. 최근 GaN 나노선의 합성 및 성장기술의 비약적인 발전에 따라 고품질의 나노선을 Vapor-Liquid-Solid(VLS) 방법 또는 metal organic chemical vapor deposition(MOCVD) 공정을 통해 대량으로 생산할 수 있게 되었다[6,7].

우수한 특성을 보이는 나노 소자는 센서, 광소자, 트랜지스터 등에 응용되고 있고 소자의 적용 분야가 군사, 생명공학 또는 첨단산업에서 환경감시, 일상생활까지 확대되고 있다. 나노선 LED, 트랜지스터 등은 활발히 연구되고 있으며, 센서분야에서는 가스 DNA 또는 자외선을 검출하는 반도체 박막 또는 나노선 센서가 보고된 바 있다 [8,9]. 그 중에서도 특히 반도체 자외선 센서는 자외선 지수를 측정하고 이를 응용한 살균 및 정화기기의 제어기술의 핵심 부품이며 이를 개발하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다[10-12]. 자외선 검출 기술은 가스 또는 DNA가 반도체 표면에 흡착하여 전류의 변화를 통한

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hyunhyun7@korea.ac.kr

검출 방식과는 달리, 반도체에 빛을 쬌어주면 excess carrier가 생성되어 전류가 증가하는 성질을 이용한 것이다. 이러한 자외선 검출 메커니즘은 매우 즉각적이며 흡, 탈착 과정이 없으므로 반복 사용에 따른 소자의 성능 감소가 거의 없다는 장점이 있다. 최근 군사용 다목적 레이더의 핵심 기술로서 290 nm 이하의 파장을 가지는 자외선에만 반응하는 기술이 요구되어 solar-blind ultra violet(SBUV) sensor에 대한 관심이 집중되고 있다.

GaN는 화학적 내구성이 뛰어나고 전자이동도(mobility)와 전기전도도(conductance)가 우수하기 때문에 차세대 반도체 센서로 매우 적합한 물질이라 할 수 있다. 또한, lattice constant는 내방사선 성능에 반비례하는 성질을 보여주고 있는데, GaN는 lattice constant가 매우 작아서, 다른 일반적인 반도체 물질(Si, GaAs, Ge 등)보다 매우 우수한 내방사선 성능을 보여주었다. 따라서, 우주공간에서의 장기적 안전성을 확보하는 데에 매우 유리하다. 우리는 우수한 전기적 성질을 가지는 GaN 나노선을 자외선 센서에 도입하여 나노 스케일의 단일 나노선 자외선 센서 소자를 제작하였다. 이 소자는 자외선에 즉각적인 반응을 보이며 전기적 특성변화로 동작하기 때문에 기능 저하없이 반영구적으로 사용할 수 있는 반도체 센서 소자의 장점을 그대로 가지고 있으며 초소형 소자이므로 저전력, 경량화, 고집적화가 가능하며 나노선이란 본질적인 특성으로 인해 strain-free 및 dislocation-free한 결정구조를 가지는 장점이 있다. 이번 실험에서 우리는 micro-Raman 분광법을 도입하여 AlGaIn/GaN 나노선의 strain 정도를 분석하였다. 이러한 광학적 분석 방법은 일반적으로 샘플을 비접촉, 비파괴적인 방법으로 결정구조의 특성을 분석하는 장비이며, 측정에 걸리는 시간이 짧고 그 방법이 간편하며 신뢰성 있는 데이터를 얻을 수 있다는 장점이 있어 최근 결정의 strain 및 defect 연구에 많이 사용되고 있다.

2. 실험 내용

AlGaIn/GaN 나노선은 Nickel Nitrate(0.05 M)을 seed로 이용하여 r-plane sapphire 기판 표면에 코팅한 후에, 물을 고온 drying을 통해 제거하였다. 그 후, metal organic chemical vapor deposition reactor에서 성장하였다. 그 후, 물리적인 방법으로 AlGaIn/GaN 나노선을 10 ml의 이소프로필 알코올(iso-propyl alcohol, IPA) 용액에 분산시켰다. Fig. 1은 r-plane sapphire 기판위에 성장된 AlGaIn/GaN 나노선의 SEM 사진이다.

니켈 전극이(100 nm) 미리 패터닝된 SiO₂/Si(300 nm/500 μm) 웨이퍼에 AlGaIn/GaN 나노선 분산액을 떨어뜨려 용액을 제거한 후 기판위에 올려진 나노선을 EBL을 이용하여 Ni/Au 전극을 20/100 nm

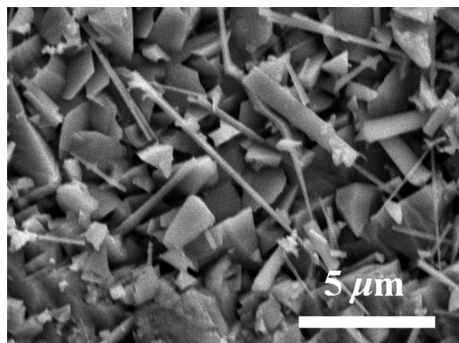


Fig. 1. SEM image of AlGaIn/GaN NWs grown on r-plane sapphire.

두께로 패터닝하였다. 연결된 나노선을 probe-station에 연결된 Agilent 4155C parameter analyzer를 이용하여 I-V 특성을 분석하였으며 500 °C에서 30초간 어닐링 후(MILA-3000) 다시 측정하였다. 그 후 UV light의 반응도를 알아보기 위해 수은 전구 자외선 램프를 이용하였다. 램프는 샘플로부터 3 cm 위치에 고정되었으며 빛을 차단한 조건과 자외선 조사 조건하에서 각각 I-V 특성을 분석하였다. 소자의 반응속도 및 재현성을 알아보기 위해 빛의 차단과 자외선의 조사를 반복하여 시간에 따른 전류 데이터를 얻었다. 추가로 나노선 결정의 strain 정도를 알아보기 위해 micro-Raman spectroscopy를 상온 backscattering geometry 조건에서 수행하였다. 본 실험에 사용된 Raman 장비는 (OMICRON single-mode DPSS laser) 532 nm 파장의 레이저 광원을 가지며 25 mW의 power를 가진다. 레이저의 파워는 현미경의 entrance port에서 측정된 수치이다. PL 측정을 위해서는 325 nm 파장을 가지는 HeCd 레이저(Kimmon Koha Co.)를 사용하였다. 전자 현미경을 (Hitachi S4700)을 이용해 single NW UV detector의 형태를 관찰하였으며, 전극이 잘 연결되어 있음을 확인하였다. 마지막으로 AlGaIn/GaN 나노선의 결정 모양을 관찰하기 위해 FIB(Nova 200, FEI company)를 이용해 0.1 nA 빔 전류, 30 kV 가속 전압 조건으로 나노선을 잘라 낸 후 단면을 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 나노선의 PL intensity data이며 일반적인 GaN의 peak 형태를 가지고 있음을 확인할 수 있다. 390 nm 근처의 파장은 도핑된 GaN의 일반적인 peak이며 548 nm 근처의 파장은 vacancy나 O 분자에 의한 defect으로 인해 나오는 peak이다[13].

Fig. 3은 r-plane sapphire위에 길러진 AlGaIn/GaN의 Raman spectroscopy data이다. 위 데이터의 A₁(TO), E₁(TO), E₂(high)의 peak는 각각 533 cm⁻¹, 559 cm⁻¹, 567 cm⁻¹로서 문헌 값과 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있다[14]. 각 phonon의 위치가 매우 정확한 것으로 보아 우리가 제작한 AlGaIn/GaN 나노선 결정의 질이 매우 우수하며 E₂(high) 포논의 위치로 보아 strain이 거의 없음을 알 수 있다.

Fig. 4는 EBL을 수행한 단일 나노선 자외선 센서의 (a) top view와 (b) FIB를 이용하여 자른 cross-section의 전자현미경 사진이다. 본 실험에서 사용된 strain-free 나노선은 삼각 뿔 형태를 가지고 있으며 대체로 50 μm 근처의 길이를 가지고 있다. 와이어들은 기판이 없이 성장되기 때문에 dislocation-free 및 strain-free한 단결정을 얻기에 유

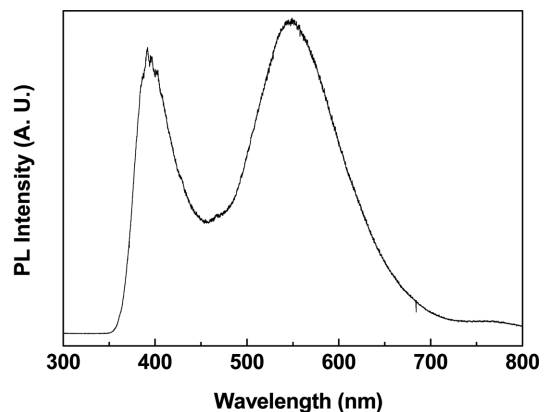


Fig. 2. Room temperature PL spectrum of AlGaIn/GaN NWs grown on r-plane sapphire.

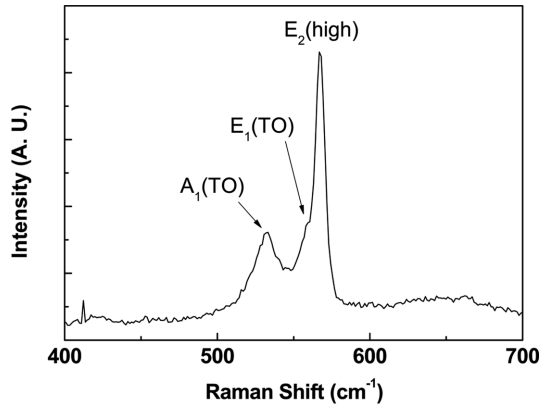


Fig. 3. Micro-Raman spectrum of AlGaIn/GaN NWs grown on r-plane sapphire.

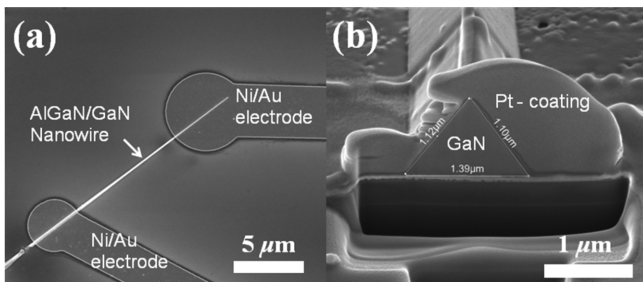


Fig. 4. SEM images of the processed single AlGaIn/GaN NW UV sensor device (a) top view (b) cross-sectional SEM image cut by FIB after Pt-coating.

리하다. 일반적인 GaN 박막은 SiC나 사파이어 기판위에 성장되는데, 기판사이의 lattice mismatch 로 인하여 GaN 박막은 높은 biaxial strain 을 포함하고 있다. Fig. 4(b)는 이등변 삼각형의 형태를 가지고 있는 나노선의 단면이다. 여러 논문에서 연구되어 보고된 것처럼 삼각형의 아래 변은 (0001) 면이며 빗변은 각각 {1-10-1}과 {-110-1} 면이다. 일반적으로 일반적으로 (0001)면이 (000-1)면보다 성장속도가 빠른 것으로 알려져 있다[15,16].

패터닝된 AlGaIn/GaN 나노선의 strain 정도를 알아 보기 위해 back scattering 형식의 micro-Raman spectroscopy를 상온에서 수행 하였으며 그 데이터는 Fig. 5에 나타내었다. GaN의 $E_2(\text{high})$ 피크는 566.9 cm^{-1} 로 일반적으로 보고된 strain-free GaN의 $E_2(\text{high})$ 의 값인 567 cm^{-1} 에 매우 근접하다. Fig. 3에 나타낸 Raman spectroscopy 결과와 일치함을 알 수 있으며 제작된 UV sensor 소자의 나노선에 strain은 거의 없다는 것을 보여준다. 일반적으로 샘플의 strain은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta\omega = 6.2\sigma \quad (1)$$

여기서 $\Delta\omega$ 는 Raman peak shift의 변화량이며 6.2와 σ 는 각각 압력 계수와 GaN의 기가파스칼(GPa) 단위의 스트레스이다. 따라서 이 실험에서 사용된 AlGaIn/GaN 나노선의 스트레스는 거의 없음을 알 수 있다[17].

Fig. 6은 나노선의 자외선 조사 조건과 차단 조건에서의 전류 변화를 나타낸 데이터이다. 일반적으로 자외선을 소자에 조사하면 excess carrier가 형성되어 소자의 전류량을 증가시키게 된다. 수은(Hg) 램프에서 강하게 나오는 254 nm 파장의 자외선은 4.88 eV의 photon energy를 가지고 있으며 이것은 3.4 eV의 bandgap을 가지고 있는

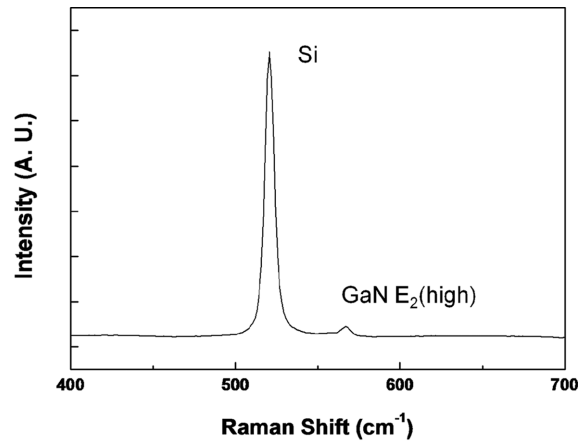


Fig. 5. Micro-Raman Spectroscopy result of the processed single AlGaIn/GaN NW UV sensor.

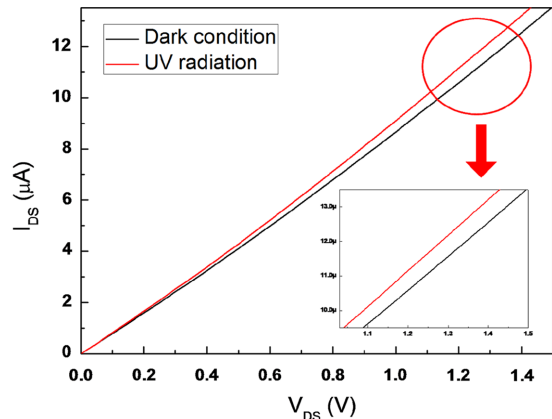


Fig. 6. I-V characteristics of single AlGaIn/GaN NW UV sensor device.

AlGaIn/GaN 나노선의 전자를 들뜬상태로 만들기에는 충분하다. 붉은 색 선이 자외선을 조사하였을 때의 데이터이며 자외선으로 인해 excess carrier가 생성되어 전기전도도가 증가하였음을 알 수 있다. 자외선 조사 전후로 저항은 111 kΩ에서 105 kΩ으로 약 5%가 감소되었음을 알 수 있다. Fig. 6에 삽입된 그림은 붉은색 원 부분을 확대한 것이다.

센서의 가장 중요한 요구 조건에는 재현성과 즉각적인 반응도 포함된다. 이번 실험에서 만들어진 자외선 센서를 상온에서 반복적인 자외선 조사 조건에 노출시킨 후 시간에 따른 전류의 변화를 측정하였다. Fig. 7은 자외선 조사에 따른 나노선의 전기전도도 증가가 매우 즉각적임을 보여준다. 자외선을 조사한 후 전기전도도가 포화상태에 이르기까지 약 30초가 소모되며 saturation된 후 자외선을 차단해 주면 원상태로 돌아오는 데 약 80초 정도 소요된다. 나노선 자외선 센서의 재현성을 알아보기 위해 동일한 실험을 수십 회 수행하였으며 실험 수행 동안 반응 속도와 포화 전류값이 기능 저하 없이 작동하였다.

Fig. 8은 20초 간격으로 소자를 자외선에 노출과 차단을 반복한 데이터이다. 여러 번의 수행에도 즉각적인 반응을 보이며 특성을 유지하고 있으며 전류 값이 줄어들지 않고 유지되는 것을 보여준다.

본 실험에서 포함되지는 않았지만, UV 조사로 인해 공기중에 오존이 생성될 수 있다. 이러한 오존이 NW에 흡착되어 전류량에 변화를 가져올 수 있는 가능성이 있다. 이 실험에서 제작된 단일 AlGaIn/

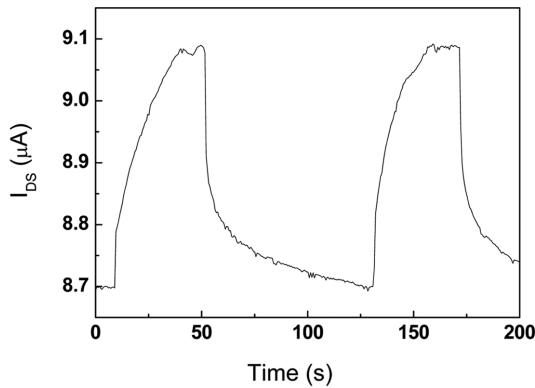


Fig. 7. Current-time data under dark or UV condition.

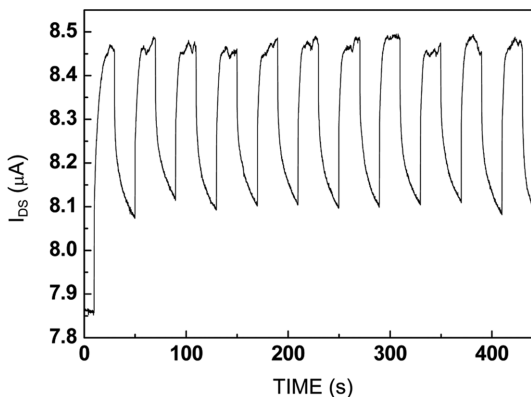


Fig. 8. Reproducibility result when UV exposure and dark condition were cycled.

GaN 나노선 자외선 센서는 매우 빠른 응답속도와 뛰어난 재현성을 가진다. 이러한 결과는 소형화와 집적화가 빠르게 진행되는 현 시점에서 나노소자의 발전에 크게 기여할 것으로 예상된다. 또한 감지체를 교체해 줄 필요가 없는 반도체 센서는 기타 전자기기에 이식성이 높다는 장점과 시너지를 이루어 환경 감시 및 생활 기기에 중요한 역할을 하게 될 것으로 예상된다.

4. 결 론

이 실험에서 단일 AlGaIn/GaN 나노선 센서를 제작하여 자외선 센서로서의 특성을 분석하였다. 우리가 기른 AlGaIn/GaN 나노선은 strain-free와 dislocation-free 등 우수한 전기적 물리적 특성을 가진다. 하나의 나노선으로 제작된 초소형 소자가 자외선하에서 carrier의 증가로 인해 전기전도도가 변화하면서 자외선 센서로 작동함을 보였다. 단일 AlGaIn/GaN 나노선 자외선 센서는 매우 빠른 속도로 반응하며 반복적인 노출에도 성능저하 없이 유지함을 증명한다. 또한 자외선 감지체인 AlGaIn/GaN 나노선의 소모나 열화가 없기 때문에 교체가 필요 없으며 반도체 소자라는 본질적인 특성으로 인해 다른 기기와의 연결이 매우 용이하므로 미래의 센서 산업에 매우 중요한 역할을 할 것으로 예상된다.

감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것입니다(2010-0008242).

참고문헌

1. Ponece, F. A. and Bour, D. P., "Nitride-based Semiconductors for Blue and Green Light-emitting Devices," *Nature*, **386**, 351-359(1997).
2. Watanabe, K., Taniguchi, T. and Kanda, H., "Direct-bandgap Properties and Evidence for Ultraviolet Lasing of Hexagonal Boron Nitride Single Crystal," *Nature Materials* **3**, 404-409(2004).
3. Horiuchi, N., "Light-emitting Diodes: Natural White Light," *Nature Photonics* **4**, 738-738(2010).
4. Huang, Y., Duan, X. F., Cui, Y. and Lieber, C. M., "Gallium Nitride Nanowire Nanodevices," *Nano Lett.*, **2**, 101-104(2002).
5. Simpkins, B. S., Pehrsson, P. E. and Laracuente, A. R., "Electronic Conduction in GaN Nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 072111(2006).
6. Hersee, S. D., Sun, X. and Wang, X., "The Controlled Growth of GaN Nanowires," *Nano Lett.*, **6**, 1808-1811(2006).
7. Gottschalch, V., Wagner, G., Bauer, J., Paetzelt, H. and Shirnow, M., "VLS Growth of GaN Nanowires on Various Substrates," *J. Cryst. Growth* **310**, 5123-5128(2008).
8. Parish, G., Keller, S., Kozodoy, P., Ibbetson, J. P., Marchand, H., Fini, P. T., Fleischer, S. B., Denbaars, S. P. and Mishra, U. K., "High-performance (Al,Ga)N-based Solar-blind Ultraviolet p-i-n Detectors on Laterally Epitaxially Overgrown GaN," *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 247-249(1999).
9. Waltereit, P., Brandt, O., Trampert, A., Grahn, H. T., Menniger, J., Ramsteiner, M., Reiche, M. and Ploog, K. H., "Nitride Semiconductors Free of Electrostatic Fields for Efficient White Light-emitting Diodes," *Nature* **406**, 865-868(2000).
10. Adivarahan, V., Tamulaitis, G., Srinivasan, R., Yang, J., Khan, M. A., Shur, M. S., Gaska, R. and Simin, G., "Indium-silicon Co-doping of High-aluminum-content AlGaIn for Solar Blind Photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1903-1905(2001).
11. Lee, J. W., Moon, K., J., Ham, M. H. and Myoung, J. M., "Dielectrophoretic Assembly of GaN Nanowires for UV Sensor Applications," *Solid State Communications* **148**, 194-198(2008).
12. Pau, J. L., Anduaga, J., Rivera, C., Navarro, A., Alava, I., Redondo, M. and Munoz, E., "Optical Sensors Based on III-nitride Photodetectors for Flame Sensing and Combustion Monitoring," *Appl. Optics* **45**, 7498-7503(2006).
13. Chin, A. H., Ahn, T. S., Li, H., Vaddiraju, S., Bardeen, C. J., Ning, C.-Z. and Sunkara, M. K., "Photoluminescence of GaN Nanowires of Different Crystallographic Orientations," *Nano Lett.*, **7**, 626-631(2007).
14. Weber, W. H., "Raman Scattering in Materials Science," Springer, Berlin(2000).
15. Li, Y., Xiang, J., Qian, F., Gradeak, S., Wu, Y., Yan, H., Blom, D. A. and Lieber, C. M., "Dofant-free GaN/AlN/AlGaIn Radial Nanowire Heterostructures as High Electron Mobility Transistors," *Nano Lett.*, **6**, 1468-1473(2006).
16. Qian, F., Li, Y., Gradeak, S., Wang, D., Barrelet, C. J. and Lieber, C. M., "Gallium Nitride-Based Nanowire Radial Heterostructures for Nanophotonics," *Nano Lett.*, **4**, 1975-1979(2004).
17. Kisielowski, C., Kruger, J., Ruvimov, S., Suski, T., Ager, J. W., Jones, E., Liliental-Weber, Z., Rubin, M., Weber, E. R., Bremser, M. D. and Davis, R. F., "Strain-related Phenomena in GaN Thin Films," *Phys. Review B*, **54**, 17745-17753(1996).