

# MoS<sub>2</sub> 두께 변화에 따른 MoS<sub>2</sub>/p-Si 광센서 특성 연구

김흥식 · 김준동\*

광전소자연구실, 인천대학교, 인천광역시, 22012

## MoS<sub>2</sub> Thickness-Modulated MoS<sub>2</sub>/p-Si Photodetector

Hong-Sik Kim · Joondong Kim\*

Department of Electrical Engineering and Photoelectric And Energy Device Application Lab (PEDAL),  
Incheon National University; 119 Academy Rd. Yeosu, Incheon 22012, Korea

Received June 26, 2017; Revised September 27, 2017; Accepted December 6, 2017

**ABSTRACT:** Transition metal dichalcogenides (TMDs) have attracted much attention because of their excellent optical and electrical properties, which are the applications of next generation photoelectric devices. In this study, MoS<sub>2</sub>, which is a representative material of TMDs, was formed by magnetic sputtering method and surface changes and optical characteristics were changed with thickness variation. In addition, by implementing the photodetector of MoS<sub>2</sub>/p-Si structure, it was confirmed that the change of the electrical properties rather than the change of the optical properties according to the thickness change of MoS<sub>2</sub> affects the photoresponse ratio of the photodetector. This result can be used to fabricate effective photoelectric devices using MoS<sub>2</sub>.

**Key words:** MoS<sub>2</sub>, Photodetector, 2D Materials, Molybdenum disulfide

### 1. 서론

층상 구조를 갖는 2차원 구조 물질인 그래핀이 높은 전기적 특성과 기계적 특성으로 인해 오랜 시간 동안 많은 관심과 연구가 진행되어 왔으나<sup>1,2</sup>, 밴드갭의 한계로 인해 광소자로 응용하기에 어려움이 있었다. 최근에 이러한 밴드갭 문제를 해결할 수 있는 물질로 전이 금속 칼코겐 화합물(Transition metal dichalcogenides, TMDs)이 많이 연구되고 있으며, 이것은 광소자 및 광전소자로서 다양하게 활용될 수 있다<sup>3-6</sup>. TMDs의 대표적인 물질로는 MoS<sub>2</sub>와 WS<sub>2</sub>가 있으며 반 데르 발스(van der Waals) 힘을 통해 상호 작용하는 적층된 분자층에 의해 형성된다. 분자층 사이에 작용하는 반 데르 발스 힘은 크기가 약하고 표면에 덩글 본드(dangle bond)가 없어 화학적인 방법이나 기계적인 방법으로 단일 또는 소수 층으로 박리가 가능하며 이렇게 분리된 층은 그 수에 따라 상이한 물리적 특성을 갖는다<sup>7-10</sup>.

이러한 TMDs의 대표적인 특징은 단일층에서는 직접전이형 밴드갭을 가지고 여러층 또는 벌크 형태에서는 접전이형 밴드갭을 갖는다<sup>11,12</sup>. TMDs의 연구는 초기 MoS<sub>2</sub>를 중심으로 이루어지다 점차 MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> 등으로 다양한 물질로 확대해 나가고 있다. 본 연구에서 사용된 MoS<sub>2</sub>는 높은 열적 안정성으로 인

해 동작하는 온도가 넓고, 층상 구조에 따라 밴드갭을 1.3에서 2.1eV까지 조절이 가능하다. 하지만 MoS<sub>2</sub>를 균일하게 대면적으로 형성하는 연구는 초기단계에 머물러 있어 활용하는 데 한계가 있다. MoS<sub>2</sub>를 대면적으로 형성하는 방법으로는 화학적 또는 기계적으로 벌크 형태에서 박리를 시키는 방법과 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition)을 이용하여 성장시키는 법, 스퍼터(sputter)를 이용하여 증착하는 방법 등 다양한 방법이 있다. 그러나 웨이퍼 크기의 대면적으로 단일층이 형성 방법은 최근에 일부 보고되었다. 벌크 형태의 대면적 증착방법으로는 스퍼터를 이용하는 방법이 가장 공정이 단순하고 빠르게 증착할 수 있으며 재현성이 우수하다<sup>13,14</sup>. 이러한 장점을 가진 스퍼터를 이용하여 MoS<sub>2</sub>를 형성하고 이것을 활용한 MoS<sub>2</sub>/p-Si 구조의 헤테로 접합(heterojunction) 광전소자에 대하여 연구하였다.

본 연구에서는 스퍼터를 이용하여 벌크형태의 MoS<sub>2</sub>를 형성하고 MoS<sub>2</sub>의 두께에 따른 표면 형태와 광학적 특성을 분석하였으며 MoS<sub>2</sub>/p-Si 구조의 광센서를 제작하여 광응답을 확인하였다. MoS<sub>2</sub>/p-Si 구조의 광센서는 외부의 추가 전력이 필요없이 제로 전압에서 동작하였으며 특히 55 nm 두께의 MoS<sub>2</sub>를 이용한 MoS<sub>2</sub>/p-Si 광센서는 블루에서 레드까지의 넓은 파장에서의 광응답과 620 nm에서 300.32의 높은 광응답비를 나타내었다. 따라서 MoS<sub>2</sub>/p-Si 구조는 효과적인 광센서의 하나의 설계 방안이 될 수 있다.

\*Corresponding author: joonkim@inu.ac.kr

## 2. 실험 방법

500 μm 두께, 비저항 1~10 Ω · cm인 p형 실리콘웨이퍼를 기판으로 사용하여 두께에 따른 MoS<sub>2</sub>의 표면 상태를 확인하였다. MoS<sub>2</sub> 층은 MoS<sub>2</sub> 99.99%의 스퍼터 타겟을 이용하여 아르곤 가스 50 sccm, RF 파워 25 W, 기판 온도 400°C 분위기에서 30분, 45분, 60분씩 각각 증착하였다. 각각의 MoS<sub>2</sub> 층의 두께는 약 55 nm, 82 nm, 110 nm 정도 증착되었다. MoS<sub>2</sub> 층의 표면 상태는 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL JSM 7001F)을 이용하여 확인하였다. MoS<sub>2</sub> 구조가 제대로 형성되었는지를 확인하기 위해 X-ray 회절분석법(XRD)과 X-ray 광전자 분석법(XPS)을 진행하였으며 동일한 조건으로 유리 기판에도 MoS<sub>2</sub> 층을 증착하여 투과율 및 흡수율을 UV-VIS 분광광도계(UV-2600, 동일시마즈)를 이용하여 측정하였다. MoS<sub>2</sub>/p-Si 구조의 광센서는 먼저 Si 기판을 아세톤, 메탄올, DI Water를 이용하여 클리닝을 진행한 후, 스퍼터를 이용하여 뒷면에 알루미늄을 약 200 nm (스퍼터 타겟: 알루미늄 99.999%, Ar 50 sccm, 10분) 두께로 증착하였다. 이후 MoS<sub>2</sub>를 실리콘 표면에 스퍼터를 이용하여 형성한 후 뒷면의 알루미늄과 동일한 조건으로 알루미늄 그리드를 형성하였다. 이렇게 제작된 광센서는 키슬리 2440 소스미터를 이용하여 전류-전압 곡선을 측정하고 함수발생기(MFG-3013A, MCH Instruments)와 LED 455 nm, 520 nm, 620 nm를 이용하여 광응답을 측정하였다.

## 3. 실험 결과

Fig. 1(a)를 보면 MoS<sub>2</sub>의 형태가 수직 성장된 형태이며 증착 시간이 증가할수록 결정의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 수직 성장된 형태는 초기에는 MoS<sub>2</sub> 조각으로 성장되었다가 증착이 진행됨에 따라 MoS<sub>2</sub> 조각들 사이에서 발생하는 압축과 압출의 힘에 의해 형성된다<sup>15,16</sup>. 수직 성장된 형태는 기판의 온도가 가장 큰 영향을 미치며<sup>17</sup> 증착시간의 증가는 단지 동일한 형태에서의 결정 크기만 크게 변화시킨다. Fig. 1(b)에서의 XRD 결과를 보면 13.42도에서 (002) 방향의 얇은 회절 피크를 확인할 수 있다. (002) 방향의 회절 피크는 MoS<sub>2</sub>가 (002) 방향을 따라 잘 적층되어 성장하였음을 의미한다<sup>18</sup>. 또한 일반적인 JDPDS의 MoS<sub>2</sub> 박막의 (002) 회절 피크의 위치(JDPDS 75-1539, 14.13도에서 (002) 회절 피크)보다 낮은 2θ 갖는 것은 성장된 MoS<sub>2</sub> 층이 벌크 형태임을 의미한다<sup>19,20</sup>. Fig. 1(c)에서 Mo의 229.8eV와 233.0eV의 결합에너지는 Mo 3d<sub>5/2</sub>와 Mo 3d<sub>3/2</sub>와 연관된 것이며, S의 162.2eV와 163.8eV의 결합에너지는 S 2p<sub>3/2</sub>와 S 2p<sub>1/2</sub>와 연관이 있으며 Mo와 S의 원자 비율은 약 1:1.8로 계산된다. S의 화학량론적으로 예상되는 값인 2와 차이가 발생하는 원인은 236eV 근처에서 발생하는 작은 피크로 설명될 수 있다. 이것은 MoS<sub>2</sub>의 산화로 인해 발생하는 피크이며

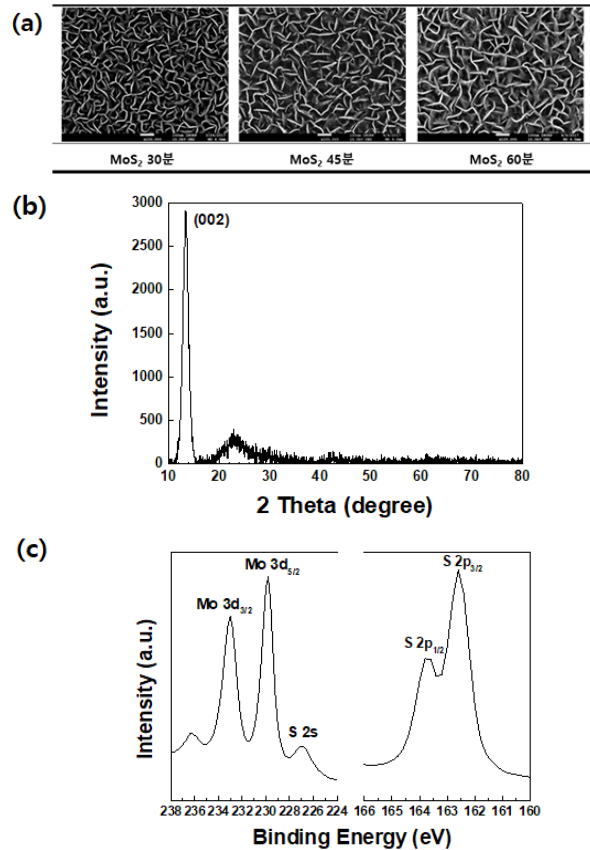


Fig. 1. (a) SEM Image of MoS<sub>2</sub> surface, (b) XRD profile of MoS<sub>2</sub>, (c) XPS spectra of MoS<sub>2</sub>

이것으로 인해 S의 원자비율이 2보다 낮게 나타난다<sup>21,22</sup>.

Fig. 2(a), (b)를 보면 약 600 nm 이하의 파장에서는 MoS<sub>2</sub>의 두께가 증가할수록 투과율은 감소, 흡수율은 증가하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 600 nm 이상의 파장에서는 MoS<sub>2</sub>를 60분간 증착하였을 경우(두께 약 110 nm)가 투과율은 증가하고 흡수율은 감소되는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 MoS<sub>2</sub>의 두께에 따라 에너지밴드갭이 바뀌는 것에 기인한다. 이전에 보고된 연구결과를 보면 MoS<sub>2</sub>가 벌크형태로 성장되었을 때는 MoS<sub>2</sub> 내부에는 직접천이형 밴드갭과 간접천이형 밴드갭을 모두 갖는다<sup>23</sup>. 일반적으로 TMDs 물질은 벌크형태일 때 간접천이형 밴드갭을 가지는 것으로 알려져 있지만 Fig. 2(b)에서 보이는 400 nm 근처의 흡수 피크는 직접천이형 밴드갭을 나타낸다<sup>23</sup>. Fig. 2(c), (d)에서 MoS<sub>2</sub> 두께 변화에 따른 직접천이형 밴드갭은 30분, 45분, 60분 증착하였을 때 각각 2.1, 2.25, 2.3eV를 나타내고 간접천이형 밴드갭은 각각 1.2, 1.3, 1.5eV를 나타낸다. 결과적으로 MoS<sub>2</sub>의 두께가 증가할수록 에너지밴드갭이 커지는 것을 확인하였다. 각각의 에너지 밴드는 다음의 수식을 이용하여 계산하였다.

$$(ah\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

여기서 α는 흡수 계수, hν는 입사광자 에너지, A는 상수, n은 지

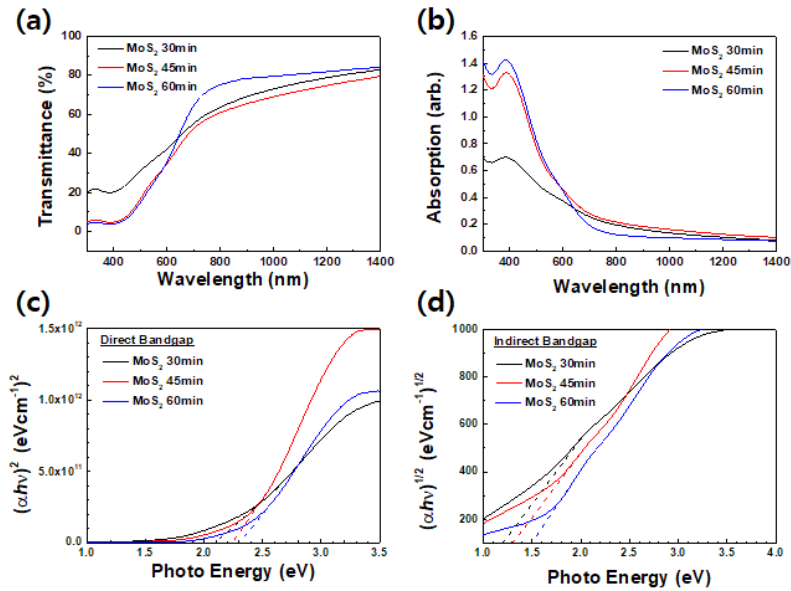


Fig. 2. (a) Transmittance, (b) Absorption, (c) direct bandgap, (d) Indirect bandgap of MoS<sub>2</sub>

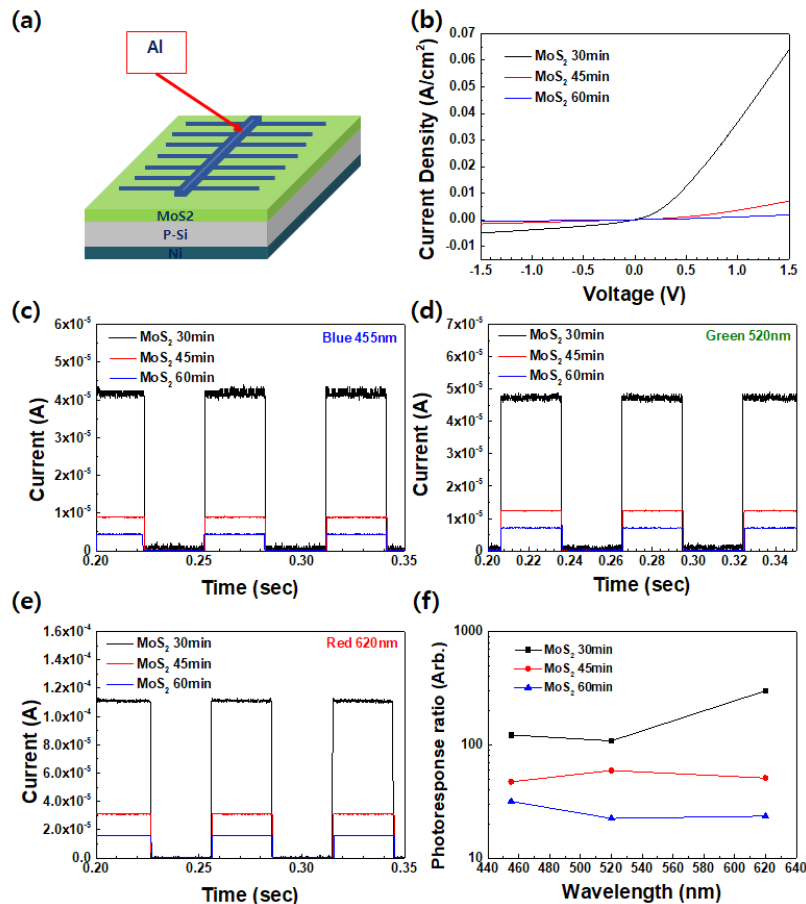


Fig. 3. Schematic of MoS<sub>2</sub>/p-Si photodetector, (b) Current-Voltage curve, Photoresponse at (c) 455 nm LED, (d) 520 nm LED, (e) 620 nm LED, (f) Photoresponse ratio

수값을 의미하며 직접천이형 밴드갭에서는  $n=0.5$ , 간접천이형 밴드갭에서는  $n=2$  값을 가진다.

Fig. 3(a)는 MoS<sub>2</sub>/p-Si의 구조의 광센서에 대한 개략도를 나

타낸 것이다. p-Si 기판이 p형 반도체, MoS<sub>2</sub> 층이 n형 반도체로 동작하여 PN 접합을 형성하고 외부의 빛을 받아들여 전자와 정공 쌍을 생성하여 전류가 흐르는 구조이다. Fig. 3(b)는 MoS<sub>2</sub> 두

께에 따른 전류-전압 곡선을 나타낸 것으로서 두께가 증가할수록 순방향 및 역방향 전압에서의 전류가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 각각의 두께에 대한 정류비를 계산하면 12.7, 4.4, 2.7로 나타나며 두께가 증가할수록 정류비가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 각각의 정류비는 다음의 수식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{정류비} = \frac{+1.5 \text{ V에서의 전류밀도}}{-1.5 \text{ V에서의 전류밀도}}$$

MoS<sub>2</sub>/p-Si 구조의 다이오드 특성을 확인하기 위해 다음의 수식을 이용하여 이상계수(ideality factor)와 포화전류를 계산하였다.

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln J)}$$

여기서  $\frac{q}{kT}$ 는 열전압,  $\frac{dV}{d(\ln J)}$ 는 낮은 순방향 전압에서의 기울기를 의미하며 계산된 이상계수는 MoS<sub>2</sub>의 두께 55 nm, 82 nm, 110 nm에 대하여 각각 1.01, 1.31, 0.88를 나타내었다. 이것은 MoS<sub>2</sub> 두께가 증가함에 따라 소수 캐리어에 의한 재결합뿐 아니라 추가적인 재결합 현상이 발생하는 것을 의미한다.

$$J = J_0 (\exp(\frac{qV}{nkT}) - 1)$$

여기서 J<sub>0</sub>는 포화전류를 의미하며 MoS<sub>2</sub>의 두께 55 nm, 82 nm, 110 nm에 대하여 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, 0.015 mA/cm<sup>2</sup>, 0.004 mA/cm<sup>2</sup>로 두께가 증가할수록 포화전류는 감소하였다. 이것은 두께가 증가할수록 계면에서의 재결합 손실은 감소함을 의미한다. 결과적으로 MoS<sub>2</sub> 두께 변화에 의한 재결합 손실은 MoS<sub>2</sub> 층 내부에서 발생함을 의미한다.

MoS<sub>2</sub> 층은 층상 구조로 이루어져 있으며 각각의 분자층 사이의 결합이 반 데르 발스 힘으로 약하게 이루어져 저항이 높다. 따라서 MoS<sub>2</sub> 두께가 증가할수록 광흡수가 증가하더라도 MoS<sub>2</sub>의 분자층 사이의 저항으로 인해 생성된 전자, 정공쌍이 빠져나오지 못해 광응답의 크기가 감소할 수 있다. Fig. 3(c), (d), (e)는 455 nm, 520 nm, 620 nm에서 MoS<sub>2</sub> 두께 변화에 따른 광응답을 나타낸 것이다. 동일한 빛의 세기에서 발생하는 광응답 크기는 MoS<sub>2</sub> 두께가 증가할수록 감소하고 있으며 이것은 MoS<sub>2</sub>의 저항 증가에 의한 현상이다. 다음의 수식을 이용하여 각각의 광응답비를 계산하여 정리하면 Fig. 3(f)로 나타낼 수 있다.

$$\text{광응답비} = \frac{\text{광전류 (Photocurrent)}}{\text{암전류 (Darkcurrent)}}$$

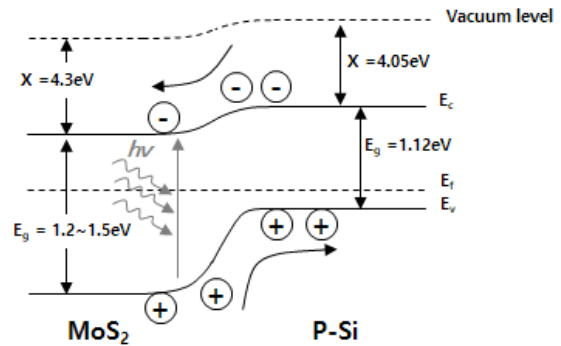


Fig. 4. Energy band diagram of MoS<sub>2</sub>/p-Si

MoS<sub>2</sub>의 투과율 및 흡수율과 광응답비를 매칭시켜 확인하면 MoS<sub>2</sub> 층의 투과율 및 흡수율 크기가 서로 바뀌는 600 nm 전후에서의 광응답비가 두께가 증가할수록 모두 감소하고 있으며 이것은 MoS<sub>2</sub>/p-Si 구조의 광센서에서 광학적 특성보다는 전기적 특성(저항)이 광응답비에 좀 더 커다란 영향을 끼치고 있음을 확인할 수 있다.

두께가 증착된 MoS<sub>2</sub> 층은 대부분 벌크로 이루어져 Fig. 2(d)와 같이 간접천이형 밴드갭인 1.2~1.5 eV를 갖는다. 또한 벌크로 성장된 MoS<sub>2</sub>는 매우 작은 홀 계수를 가진 고유 반도체로 페르미 에너지 준위는 에너지 밴드의 중간에 가깝게 위치한다<sup>24)</sup>. 이에 따라 MoS<sub>2</sub>/p-Si 구조의 에너지 밴드 다이어그램은 Fig. 4와 같이 나타나며 빛이 들어오면 MoS<sub>2</sub> 층과 p-Si 사이에서 전자, 정공 생성되고 전기장에 의해 분리된 전자는 MoS<sub>2</sub> 층 방향으로, 정공은 p-Si 방향으로 이동하여 MoS<sub>2</sub>/p-Si 구조가 광센서로 동작을 하게 된다.

#### 4. 결론

내용을 요약하면, 본 연구에서는 MoS<sub>2</sub> 증착 두께의 변화에 따라 결정의 크기 변화, 광학적 밴드갭의 변화를 확인하고, MoS<sub>2</sub>/p-Si 구조의 광센서를 구현함으로써 MoS<sub>2</sub>의 증착 두께가 광센서에 미치는 영향을 확인하였다. MoS<sub>2</sub>의 두께가 55 nm, 82 nm, 110 nm로 증가함에 따라 이상계수의 변화는 추가적인 재결합 손실이 발생함을 의미하였으며, 포화전류의 감소는 계면에서 발생하는 재결합 손실이 아니라 MoS<sub>2</sub> 자체에서 발생하는 재결합 손실임을 확인시켜 주었다. 광학적 특성과 전기적 특성을 매칭시켜 파장에 따른 광응답비의 결과를 비교하면 MoS<sub>2</sub>/p-Si 구조의 광센서에서는 광학적 특성보다 전기적 특성(MoS<sub>2</sub>의 저항)이 광응답에 좀 더 커다란 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 이러한 연구 결과는 MoS<sub>2</sub>를 이용한 효과적인 광센서 제작에도움이 될 것으로 기대한다.

## 후 기

The authors acknowledge the financial support the Basic Science Research Program through the National Research Foundation (NRF) of Korea by the Ministry of Education (NRF-2015R1D1A1A01059165) and Incheon National University.

## References

1. I. S. I. Web, S. This, H. Press, M. Science, N. York, and A. Nw, "Graphene : Status and Prospects," vol. 1530, no. 2009, 2012.
2. F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, "Graphene Photonics and Optoelectronics," vol. 4, no. August, pp. 611-622, 2010.
3. L. Wang et al., "MoS<sub>2</sub>/Si heterojunction with vertically standing layered structure for ultrafast, high-detectivity, self-driven visible-near infrared photodetectors," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 19, pp. 2910-2919, 2015.
4. D. S. Tsai et al., "Few-layer MoS<sub>2</sub> with high broadband photogain and fast optical switching for use in harsh environments," *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 3905-3911, 2013.
5. C. Lan et al., "Highly responsive and broadband photodetectors based on WS<sub>2</sub>-graphene van der Waals epitaxial heterostructures," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, pp. 1494-1500, 2017.
6. H. Tan, Y. Fan, Y. Zhou, Q. Chen, W. Xu, and J. H. Warner, "Ultrathin 2D Photodetectors Utilizing Chemical Vapor Deposition Grown WS<sub>2</sub> with Graphene Electrodes," *ACS Nano*, vol. 10, no. 8, pp. 7866-7873, 2016.
7. K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, "Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 13, pp. 2-5, 2010.
8. C. M. Guédon, H. Valkenier, T. Markussen, K. S. Thygesen, J. C. Hummelen, and S. J. van der Molen, "Observation of quantum interference in molecular charge transport," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 5, pp. 305-309, 2012.
9. H. S. S. Ramakrishna Matte et al., "MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> analogues of graphene," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 24, pp. 4059-4062, 2010.
10. G. Eda, T. Fujita, H. Yamaguchi, D. Voiry, M. Chen, and M. Chhowalla, "Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer MoS<sub>2</sub>," *ACS Nano*, vol. 6, no. 8, pp. 7311-7317, 2012.
11. L. Yuan and L. Huang, "Exciton dynamics and annihilation in WS<sub>2</sub> 2D semiconductors," *Nanoscale*, vol. 7, no. 16, pp. 7402-7408, 2015.
12. W. Zhao et al., "Origin of Indirect Optical Transitions in Few-Layer MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 11, pp. 5627-5634, 2013.
13. L. Zeng et al., "High-responsivity UV-Vis Photodetector Based on Transferable WS<sub>2</sub> Film Deposited by Magnetron Sputtering," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. October 2015, p. 20343, 2016.
14. Y. Koçak, Y. Akaltun, and E. Gür, "Magnetron sputtered WS<sub>2</sub>; optical and structural analysis," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 707, p. 12028, 2016.
15. H. Li, H. Wu, S. Yuan, and H. Qian, "Synthesis and characterization of vertically standing MoS<sub>2</sub> nanosheets," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 21171, 2016.
16. L. Fei et al., "Direct TEM observations of growth mechanisms of two-dimensional MoS<sub>2</sub> flakes," *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 12206, 2016.
17. J. Qian, Z. Peng, P. Wang, and X. Fu, "Bulk Fabrication of WS<sub>2</sub> Nanoplates: Investigation on the Morphology Evolution and Electrochemical Performance," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 26, pp. 16876-16884, 2016.
18. W. Wang et al., "Erratum: Corrigendum: MoS<sub>2</sub> memristor with photoresistive switching," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 33107, 2016.
19. S. Patil, A. Harle, S. Sathaye, and K. Patil, "Development of a novel method to grow mono-/few-layered MoS<sub>2</sub> films and MoS<sub>2</sub>-graphene hybrid films for supercapacitor applications," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 47, pp. 10845-10855, 2014.
20. B. Lei, G. R. Li, and X. P. Gao, "Morphology dependence of molybdenum disulfide transparent counter electrode in dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 11, p. 3919, 2014.
21. R. Morrish, T. Haak, and C. A. Wolden, "Low-Temperature Synthesis of n-Type WS<sub>2</sub> Thin Films via H<sub>2</sub>S Plasma Sulfurization of WO<sub>3</sub>," *Chem. Mater.*, vol. 26, pp. 3986-3992, 2014.
22. X. Wang, H. Feng, Y. Wu, and L. Jiao, "Controlled Synthesis of Highly Crystalline MoS<sub>2</sub> Flakes by Chemical Vapor Deposition," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 14, pp. 5304-5307, 2013.
23. N. Saha et al., "Highly active spherical amorphous MoS<sub>2</sub>: facile synthesis and application in photocatalytic degradation of rose bengal dye and hydrogenation of nitroarenes," *Rsc Adv.*, vol. 5, no. 108, pp. 88848-88856, 2015.
24. L. Hao et al., "Electrical and photovoltaic characteristics of MoS<sub>2</sub>/Si p-n junctions," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, pp. 114502, 2015.