

MoO_x 기반 실리콘 이종접합 고성능 광검출기

박왕희^{1,2}, 김준동^{1,2,a}

¹ 인천대학교 차세대 융합에너지 중점연구소 광전에너지소자연구실

² 인천대학교 전기공학과

MoO_x/Si Heterojunction for High-Performing Photodetector

Wang-Hee Park^{1,2} and Joondong Kim^{1,2,a}

¹ Photoelectric and Energy Device Application Lab, Multidisciplinary Core Institute for Future Energies, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

² Department of Electrical Engineering, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

(Received July 14, 2016; Revised October 7, 2016; Accepted October 7, 2016)

Abstract : Transparent n-type metal-oxide semiconductor of MoO_x was applied on a p-type Si substrate for high-performing heterojunction photodetector. The formation of MoO_x on Si spontaneously established a rectifying current flow with a high rectification ratio of 1,252.3%. Under light illumination condition, n-type MoO_x/p-type Si heterojunction device provided significantly fast responses (rise time : 61.28 ms, fall time : 66.26 ms). This transparent metal-oxide layer (MoO_x) would provide a functional route for various photoelectric devices, including photodetectors and solar cells.

Keywords: MoO_x, p-type silicon, Photodetector, Photoresponse

1. 서 론

넓은 범위의 파장에서 반응할 수 있는 광전소자는 감지, 영상 및 기타 광전자 어플리케이션에 있어 중요한 구성요소이다. 특히 나노 구조 반도체 기반의 광검출기는 광신호를 검출하는 단일 기능 장치 뿐만 아니라 나노 광전자 시스템의 중요한 구성요소로 동작할 수 있다. 실제 어플리케이션 제작에 있어 이상적인 광검출기는 빠른 광응답 속도와 광응답비가 요구된다. 그렇기 때문에 광검출기의 신규 이종접합 구조를 디자

인함으로써 넓은 범위의 파장에서 작동하는 소자를 만들 수 있고, 그에 따라 광전자 전송 효율이 좋은 물질이 요구된다 [1].

전이 금속 산화물은 유기 태양 전지, OLED (organic light emitting diodes), 유기 박막 트랜지스터, 광검출기 등의 디바이스의 성능과 안정도의 효과적인 향상을 위해 정공 수송 박막으로 광범위하게 연구가 되고 있다 [2]. 그 중에서 GaN, Si, InGaAs와 같이 주요 상업 광검출기 제품들은 UV 영역이나 가시광 영역 혹은 자외선 영역 중 하나의 영역에서만 작동을 하는 단점이 있다 [1].

이를 보완하기 위하여 높은 일함수와 3.2 eV의 밴드갭을 가지는 n-type 산화물 반도체(metal oxide)인 MoO_x를 본 실험에 사용하였다 [3,4]. MoO_x는 정공 수송 박막으로써 정공 주입을 가속화하여 p-n 접합에

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

빛이 조사될 시 광전류가 더 잘 흐를 수 있게 해준다 [5-7]. 이러한 특징으로 인해 태양 전지 제작에 있어 몰리브덴 옥사이드(MoO_{3-x})와 실리콘의 이종접합이 광범위하게 적용되고 있으며, 광검출기에 보다 효과적으로 적용시킬 수 있는 연구도 활발히 진행되고 있다 [1]. 본 실험에서는 MoO_x 를 p-type Si 상부에 증착을 하여 Al/ MoO_x /p-Si/Al 구조의 고성능의 UV 광검출기를 제작하여 전기 및 광학적 특성을 측정하고 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 두께 525 μm 의 p-type Si 기판을 사용했으며, 실험 진행에 앞서 ultrasonic cleaner를 이용하여 acetone, methanol, DI water의 차례로 세정 작업을 각각 5분 동안 진행한 후 nitrogen blowing으로 건조 작업을 수행했다. 본 실험은 금속 및 금속 산화물을 증착하기 위하여 스퍼터링 공정을 이용하여 각 물질들을 증착하였으며 공정 순서는 그림 1에 도식화하였다. P-type Si 기판 후면 전극으로 Al을 증착하였으며, 그 후에 실리콘 기판 윗면에는 MoO_x 를 증착하였다. 마지막으로 쉐도우 마스크(shadow mask)를 이용하여 전면 전극으로 Al을 증착하였다. 본 연구에서는 MoO_x 두께를 관찰하기 위해 전계 방출형 주사 현미경(FE-SEM)을 사용하였고, MoO_x 성분요소를 확인하기 위하여 Raman spectroscopy를 이용하였다. MoO_x 박막의 광학적 특성은 UV-vis spectro photometer (UV-2600)을 이용하여 투과도와 흡수도를 분석을 하였다.

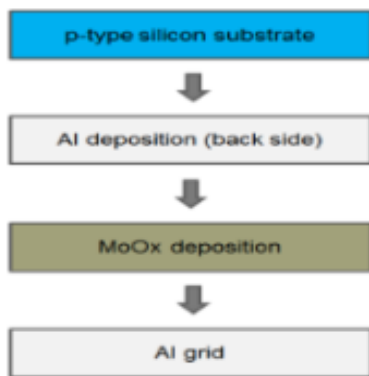


Fig. 1. Fabrication steps of Al/ MoO_x /p-Si/Al heterojunction photoelectric device.

이종접합 소자(n-type MoO_x /p-type Si)의 전기적 특성은 Keithley를 사용하여 I-V 측정을 하였다. 또한 파장대별 광응답을 확인하기 위해 광응답 장비(WonA, ZIVE SP1)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 본 소자의 SEM image로써 p-type Si 위에 증착된 MoO_x 의 단면도를 보여 준다. 본 소자 제작에 사용된 물질과 두께는 하부로부터 Al back electrode (100 nm), p-Si wafer (500 μm), MoO_x 박막층 (15.9 nm 또는 33.8 nm), Al grid (150 nm) 이다.

그림 2(b)는 Al/ MoO_x /p-Si/Al 구조의 도식도이다. 디바이스의 전면 및 후면 전극으로는 가벼우며 전기 전도성이 좋고 산화에 강한 Al 금속을 사용하였다. 전면 전극의 경우에는 쉐도우 마스크(shadow mask)를 사용하여 Al-grid 패턴을 형성하였으며, MoO_x 표면에 보다 많은 양의 빛이 입사할 수 있도록 하는 장점이 있다. P-type Si 기판 위에 MoO_x 를 증착하기 위하여 Mo를 sputtering target으로 하고 증착 시에 Ar가스와 O_2 가스를 동시에 주입하는 reactive sputtering 방식을 이용하여 MoO_x 를 형성하였다.

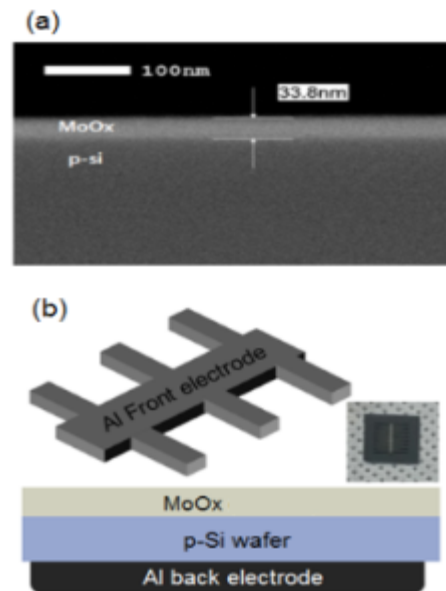


Fig. 2. (a) FE-SEM image of Al/ MoO_x /p-Si/Al and (b) schematics.

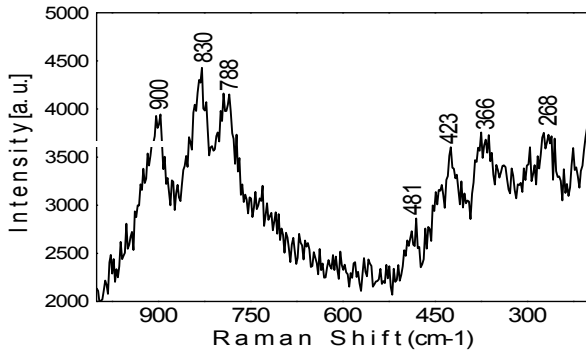


Fig. 3. Raman shift of Al/MoOx/p-Si/Al heterojunction photoelectric device.

그림 3은 본 실험에서 제작한 MoOx의 라만 스펙트럼이며, 여러 가지 peak이 감지되는 것을 확인할 수 있다. 다양한 Moly oxide 계열이 감지되어, Mo₄O₁₁ (900 cm⁻¹, 423 cm⁻¹), MoO₃ (830cm⁻¹, 268cm⁻¹), MoO₂ (788 cm⁻¹, 481 cm⁻¹, 366cm⁻¹)의 다양한 결정형태를 확인할 수 있다 [8].

일반적으로 광전 소자의 접합 성능은 I-V 특성에 의해 결정되는데 정류비는 다음 수식과 같이 -0.5 V의 역바이어스 전압을 걸었을 때의 전류 값(86.2 μA)과 +0.5 V의 정바이어스 전압을 걸었을 때의 전류 값(1.08 mA)의 비로 계산할 수 있다.

$$\text{Rectifying ratio} = \frac{I_{at+0.5V}}{I_{at-0.5V}} \quad (1)$$

그림 4는 본 실험에서의 p-type Si와 MoOx의 헤테로 접합 디바이스의 dark I-V 특성을 나타내며 이때 MoOx의 두께가 15.9 nm, 33.8 nm일 때 각각의 정류비는 약 1,252.3%, 137.09%를 갖는다. MoOx의 두께가 15.9 nm인 디바이스는 명확한 정류 특성을 보였으며 이는 p-type Si와 MoOx의 p-n 접합에서의 캐리어 수집이 매우 효과적인 것을 알 수 있다.

그림 5(a)와 (b)는 Al/MoOx(15.9 nm)/p-Si/Al 소자의 MoOx의 흡광도와 투과율에 특성을 보이고 있다. 흡광도 그래프에서 자외선영역에서 흡광도가 급격히 상승하고, 투과도 특성은 크게 저하된다. 이는 빛의 자외선 영역은 MoOx 박막에서 흡수가 되고 가시광 및 적외선 영역은 MoOx 박막을 투과하여 n-MoOx와 p-Si의

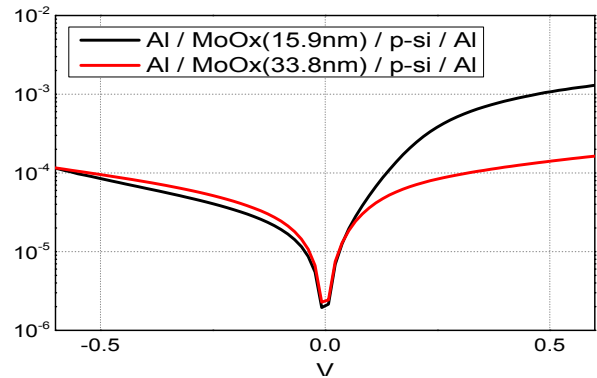


Fig. 4. Dark I-V profiles of Al/MoOx/p-Si/Al heterojunction photoelectric device.

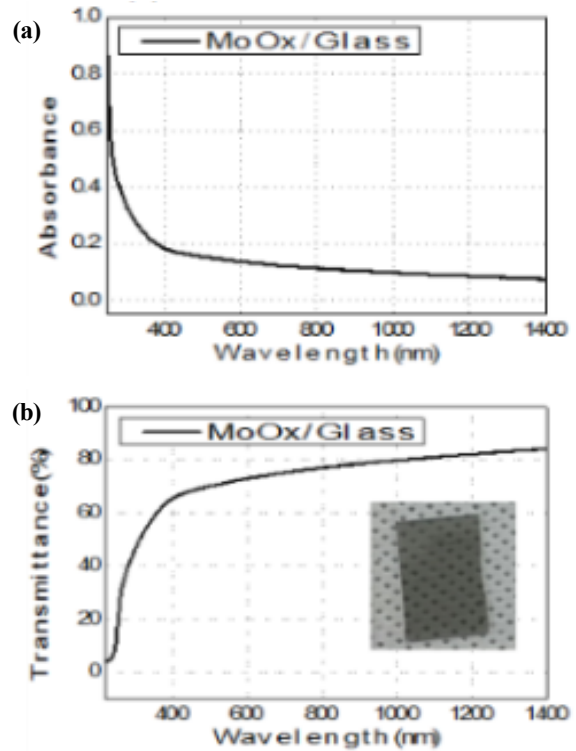


Fig. 5. (a) Absorbance and (b) transmittance of Al/MoOx/p-Si/Al heterojunction photoelectric device.

p-n 접합부에 빛이 조사되는 것을 의미한다. 따라서 자외선 영역을 제외한 파장의 빛에 의해 n-MoOx/p-Si 소자에서 광검출 작동을 하게 되는 것이다.

광응답 비는 다음 수식과 같이 빛이 조사되지 않았을 때의 전류($I_{Light-off}$)와 빛이 조사됐을 때의 전류

($I_{Light-on}$)의 비로 구할 수 있다.

$$Photoreponse\ ratio = \frac{I_{Light_On}}{I_{Light_Off}} \quad (2)$$

그림 6(a), (b), (c)는 빛의 파장(λ)이 각각 600 nm, 900 nm, 1,100 nm일 때의 광응답을 나타낸 그래프로 광응답, 상승 시간, 하강 시간은 아래 표 1에 정리하였다.

MoOx의 두께가 15.9 nm의 디바이스는 두께가 33.8 nm인 디바이스와 비교 했을 때 1,100 nm의 파장에서도 상대적으로 명확한 광반응을 보인다. 이 소자는 앞서 언급한 자외선 영역을 제외한 단파장, 가시광선, 장파장, 적외선 영역에서 광반응 한다는 것을 의미한다. 또한 이 영역에서의 평균 상승 시간은 61.28 ms, 하강 시간은 66.26 ms로 상당히 빠른 광응답 속도를 보인다. 900 nm 파장에서는 MoOx의 두께에 따른 광응답비가 비슷하지만, 600 nm 파장에서는 두꺼운 MoOx 소자에서 더 높은 광응답 특성을 구할 수 있다. 이는 파장에 따른 빛의 입사 깊이와 관련이 있다 [9].

반도체의 접합에 의해 공핍층(space charge region, SCR)이 발생하며, 이 공핍층은 입사광에 의해 발생하는 캐리어(photo-generated carriers)의 포집에 매우 효과적이며, 이상적으로는 100%의 양자효율을 갖게 된다. 즉 MoOx 박막층의 두께를 조율하면 표면으로부터의 SCR의 위치를 제어할 수 있으며, 해당되는 빛에 대한 반응도도 함께 변화시킬 수 있는 것을 확인할 수 있다.

MoOx 박막층의 두께는 공핍층의 위치를 가변하고, 이에 따른 전기성능도 함께 변화시키는 요소이다. MoOx 박막층의 두께 변화에 따른 전기 및 광학적 측면을 동시에 고려하여 최적조건을 연구하면, 향후 소자의 특성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

Table 1. Photoresponse ratios of n-type MoO_x/p-type Si device.

MoOx thickness [nm]	Wave length [nm]	Photoresponse ratio [%]	Rise time [ms]	Fall time [ms]
15.9 nm	600	122.42	56.52	65.59
	900	424.18	64.85	61.95
	1,100	373.06	62.47	71.24
33.8 nm	600	335.46	56.48	61.18
	900	625.5	65.19	36.6
	1,100	146.51	61.72	71.28

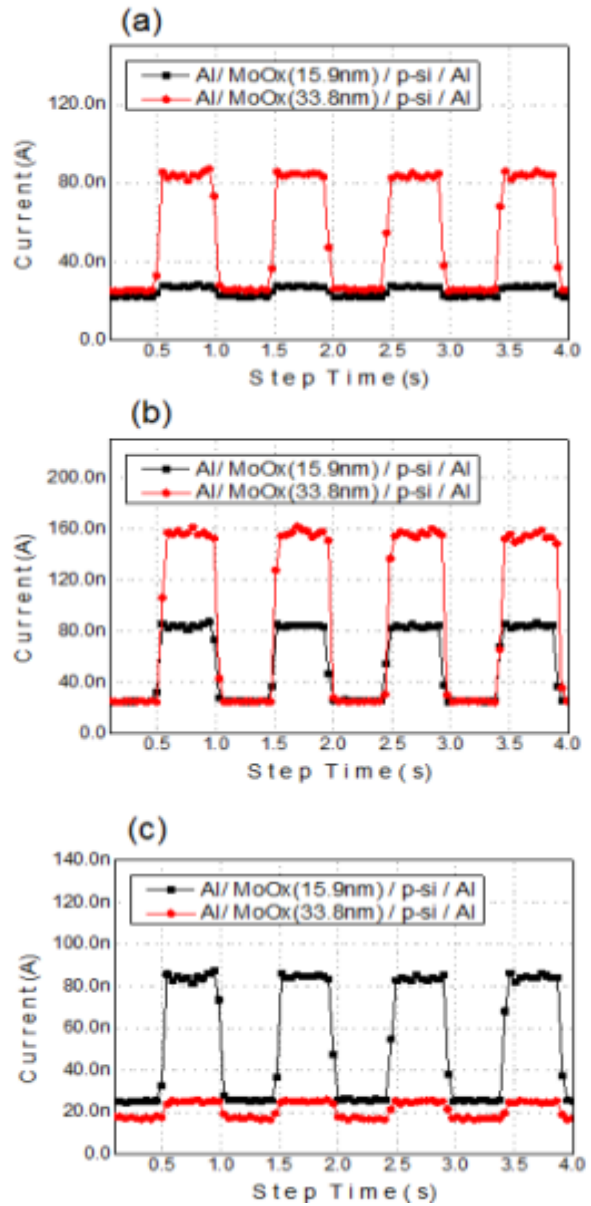


Fig. 6. Photoresponse from Al/MoO_x/p-Si/Al heterojunction photoelectric device (a) $\lambda = 600$ nm, (b) $\lambda = 900$ nm, and (c) $\lambda = 1,100$ nm.

4. 결론

본 연구에서는 magnetron sputtering system을 이용하여 n-type의 MoO_x와 p-type 실리콘의 p-n 접합을 이용한 광 검출기를 제작하고 MoO_x의 물질적 특성과 광소자의 전기 및 광학적 특성을 분석하였다.

UV-2600을 이용하여 디바이스에 사용된 MoO_x의 흡수율과 투과율을 측정해보았을 때 대부분의 빛이 적외선 및 가시광 영역에서는 투과가 되며 자외선 영역에서는 흡수된다. 이것은 빛의 자외선 영역은 MoO_x 박막에서 대부분 흡수가 되고 자외선 및 가시광 영역에서는 투과가 되어 n-type의 MoO_x와 p-type 실리콘의 p-n 접합에 조사가 되는 것을 의미한다.

MoO_x의 두께가 15.9 nm인 Al/MoO_x/p-Si/Al 형태의 디바이스는 파장이 600 nm일 때의 광 응답은 122.42%, 900 nm일 때의 광 응답은 424.18%, 1,100 nm일 때의 광 응답은 374.06%로 가시광 및 적외선 영역에서 우수한 광응답을 보이며, 이 영역에서의 평균 상승시간은 61.28 ms, 하강 시간은 66.26 ms로 상당히 빠른 광응답 속도를 보인다. 또한 정류비가 1,252.3%로 명확한 정류특성을 갖는다. 이러한 전기 및 광학적 특성들로 보아 MoO_x를 이용한 태양 전지 및 광검출기 제작에 있어 고성능 광전소자 기반 기술이 될 것이다.

감사의 글

The authors acknowledge the financial support of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning, in a grant funded by the Ministry of Knowledge and Economy (KETEP-20133030011000) and Basic Science Research Program through the National Research Foundation (NRF) of Korea by the Ministry of Education (NRF-2015R1D1A1A01059165).

REFERENCES

- [1] C. Zhao, Z. Liang, M. Su, P. Liu, W. Mai, and W. Xie, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 25981 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b09492>]
- [2] C. Battaglia, X. Yin, M. Zheng, I. D. Sharp, T. Chen, S. McDonnell, A. Azcatl, C. Carraro, B. Ma, R. Maboudian, R. M. Wallace, and A. Javey, *Nano Lett.*, **14**, 967 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl404389u>]
- [3] D. Mutschau and K. Holzner, *Sensors and Actuators*, **36**, 320 (1996). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80089-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80089-5)]
- [4] M. Bivour, J. Temmler, H. Steinkemper, and M. Hermle, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **142**, 34 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.05.031>]
- [5] S. Tokito, K. Noda, and Y. Taga, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **29**, 2750 (1996). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/29/11/004>]
- [6] H. You, Y. Dai, Z. Zhang, and D. Ma, *J. Appl. Phys.*, **101**, 026105 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2430511>]
- [7] J. Bullock, D. Yan, A. Cuevas, Y. Wan, and C. Samundsett, *Energy Procedia*, **77**, 446 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.063>]
- [8] M. Dieterle and G. Mestl, *Phys. Chem. Phys.*, **4**, 822 (2002). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b107046k>]
- [9] J. G. Kim and J. Kim, *Sens. Actuators A*, **217**, 183 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2014.07.013>]