

MoO_x 기반의 고성능 투명 광검출기

박왕희^{1,2}, 이경남^{1,2}, 김준동^{1,2,a}

¹ 인천대학교 차세대 융합에너지 중점연구소 광전에너지소자연구실

² 인천대학교 전기공학과

MoO_x-Windowed High-Performing Transparent Photodetector

Wang-Hee Park^{1,2}, Gyeongnam Lee^{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 February 22, 2017; Revised March 21, 2017; Accepted March 21, 2017)

Abstract: A high-performing all-transparent photodetector was created by configuring a MoO_x/NiO/ZnO/ITO structure on a glass substrate. The ITO bottom layer was applied as a back contact. To achieve the transparent p/n junction, p-type NiO was coated on the n-type ZnO layer. Reactive sputtering was used to spontaneously form the ZnO or NiO layer. In order to improve the transparent photodetector performance, the functional MoO_x window layer was used. Optically, the MoO_x window provided a refractive index layer ($n=1.39$) lower than that of NiO ($n=2$), increasing the absorption of the incident light wavelengths (λ s). Moreover, the MoO_x window can provide a lower sheet resistance to improve the carrier collection for the photoresponses. The MoO_x/NiO/ZnO/ITO device showed significantly better photoresponses of 877.05 (at $\lambda=460$ nm), 87.30 ($\lambda=520$ nm), and 30.38 ($\lambda=620$ nm), compared to 197.28 ($\lambda=460$ nm), 51.74 ($\lambda=520$ nm) and 25.30 ($\lambda=620$ nm) of the NiO/ZnO/ITO device. We demonstrated the high-performing transparent photodetector by using the multifunctional MoO_x window layer.

Keywords: MoO_x, Photodetector, Photoresponse, ZnO, NiO, ITO

1. 서론

오늘날 우주관측, 야간열화상고글의 스캐닝 이미지, 가스 누출 감지, 철도 안전, 보안 모니터 등과 같은 군사 및 일반적 목적을 위한 광검출기(photodetector)가 점점 더 많이 생기고 있다. 그 중에도 투명한 광검출기가 보통의 광검출기에 비해 보다 많은 주목을 받고

있다 [1]. 그 이유는 상업시장의 광범위한 영역에 엄청난 잠재력을 갖으며 상업적인 효과를 지니는 투명 디스플레이, 센서, 플렉서블한 핸드폰, 커브드 디지털 카메라, 접을 수 있는 대면적 디스플레이 등과 같은 다양한 기기에 적용이 가능하기 때문이다. 이러한 광검출기의 실질적인 제작에 있어 이상적인 광검출기는 고감도와 고속반응을 모두 만족해야 한다. 또한 광기전력에 의해 작동하는 광검출기는 외부 바이어스 없이도 동작해야 한다. 즉 감지 대상 파장의 빛의 에너지를 이용하여 광검출이 가능한 자발적(self-bias) 동작이 구현되어야 한다.

현재까지 결정질 접합을 이용한 광검출기와 그래핀,

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

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.

MoS₂, 흑린(black phosphorus), SnS₂ 등의 반도체 기반의 접합을 이용한 다양한 신규 광검출기들이 연구되었다 [2]. 하지만 이러한 대부분의 광검출기들은 물질 자체가 고가이거나, 복잡한 제조 공정에 의해 비용이 많이 드는 문제가 있다. 이를 해결하기 위하여 산화몰리브덴(molybdenum oxide, MoO_x)와 같은 전이 금속 산화물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 [3], 이를 이용한 디바이스는 안정성과 성능이 상당히 향상되고 있다. 결과적으로 이러한 광전자 전송 효율이 좋은 신규 물질을 이용한 새로운 접합 연구가 요구되며 이를 이용하여 간단한 나노 구조의 광검출기를 제작할 수 있어야 한다. 이러한 광검출기는 광범위의 파장에서 반응하고, 제작비용이 적게 들며, 성능이 향상될 수 있는 장점을 가지고 있다 [4].

MoO_x는 높은 일함수와 3 eV 이상의 넓은 밴드갭을 가지는 n-type의 전이 금속 산화물이다 [5-7]. MoO_x는 흡을 수집하는 흡수물질이기 때문에 보통 유기 태양 전지와 유기 발광 다이오드 등에서 정공 수송 박막으로 사용되고 있다 [8-10]. 이러한 MoO_x의 정공 수송 효율은 높은 일함수와 관련있다 [11].

산화니켈(nikel oxide, NiO)은 3.6~4 eV의 높은 밴드갭을 갖는 p-type 산화물 반도체로써 빠른 반응 속도, 우수한 민감도와 전기전도성, 높은 투과성, 낮은 가격 등의 장점을 갖는다. 산화아연(zinc oxide, ZnO)은 3.3~3.4 eV의 높은 밴드갭을 갖는 n-type 산화물 반도체로써 자연에 풍부하고 낮은 가격, 우수한 전기전도성, 무독성 등의 장점을 갖는다 [12,13]. 이러한 특징들로 인해서 NiO와 ZnO 사이의 p-n 이종접합은 매우 안정적이고 빠른 광 응답 속도를 가진다 [14,15].

본 실험에서는 스퍼터를 이용하여 유리 기판 위에 후면 전극 ITO, n-type ZnO, p-type NiO, n-type MoO_x의 순서로 각 물질을 증착하여 투명한 광검출기를 제작하여 광학적/전기적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 투명한 유리 기판이 사용됐으며, 각 물질의 증착 공정을 하기 전에 ultrasonic cleaner를 사용하여 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 세정 작업을 각각 10분 동안 진행한 후 Nitrogen blowing으로 유리 기판 위에 남아있는 아세톤, 메탄올, 증류수를 제

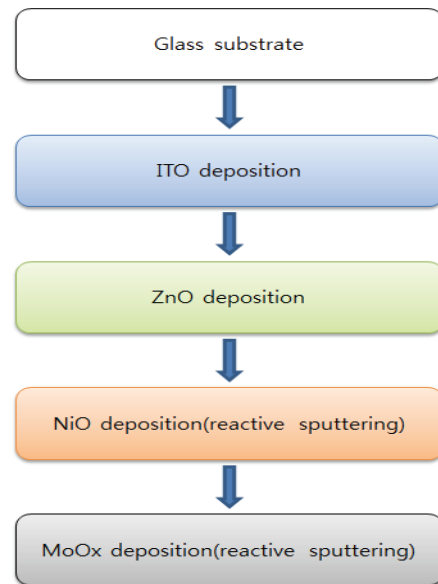


Fig. 1. Fabrication steps of MoO_x/NiO/ZnO/ITO photodetector.

거하여 건조 작업을 수행했다. 본 실험의 공정 순서는 그림 1에 도식화하였다.

본 실험의 광검출기는 각 물질들을 증착하기 위하여 magnetron sputtering system을 이용하여 증착하였다.

광검출기의 후면 전극으로는 표면 저항이 낮아 전기 전도성이 좋고 습기 및 온도에 내구성이 좋으며 광학적으로 투명한 ITO를 증착한 후 급속열처리(rapid thermal annealing) 공정을 행하였다. ZnO를 증착하기에 앞서 캡톤 테이프(kapton tape)를 사용하여 ITO의 일부분을 가려주었다. 이는 ITO의 후면전극을 보존하기 위한 과정으로, 투명 광전소자의 배면 접합을 이루게 된다. 그 후에 산화니켈(NiO)을 증착하고 마지막으로 산화몰리브덴(MoO_x)을 증착하여 반투명한 광검출기를 제작하였다. 또한 MoO_x 층(layer)의 존재 유무에 대한 효과를 확인하기 위해 MoO_x가 증착되지 않은 NiO/ZnO/ITO 형태의 반투명한 광검출기를 제작하여 각 특성을 비교하였다. 이러한 스퍼터링 공정 단계에서 NiO와 MoO_x의 경우에는 reactive 스퍼터링 방식을 이용하여 증착하였는데, 이는 산소 gas와 아르곤 gas를 동시에 주입하여 금속이 산소와 반응하며 증착되는 방식이다. 순수 니켈(Ni) 타겟 혹은 몰리브덴(Mo) 타겟을 이용하여, NiO와 MoO_x의 산화물 반도체를 형성하게 된다. 전계 방출형 주사 현미경(FE-SEM)을 사용하여 본 실험에서 증착된 물질들의 두께를 관찰하였고,

UV-vis spectro photometer (UV-2600)를 사용하여 투과율, 반사율, 흡수도를 측정하여 광검출기의 광학적 특성 및 MoO_x의 굴절률을 확인하였다. 또한, 4-point probe를 이용하여 광검출기의 표면저항을 측정하였으며, Keithly와 파장별 LED를 이용하여 광응답 및 광응답 속도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

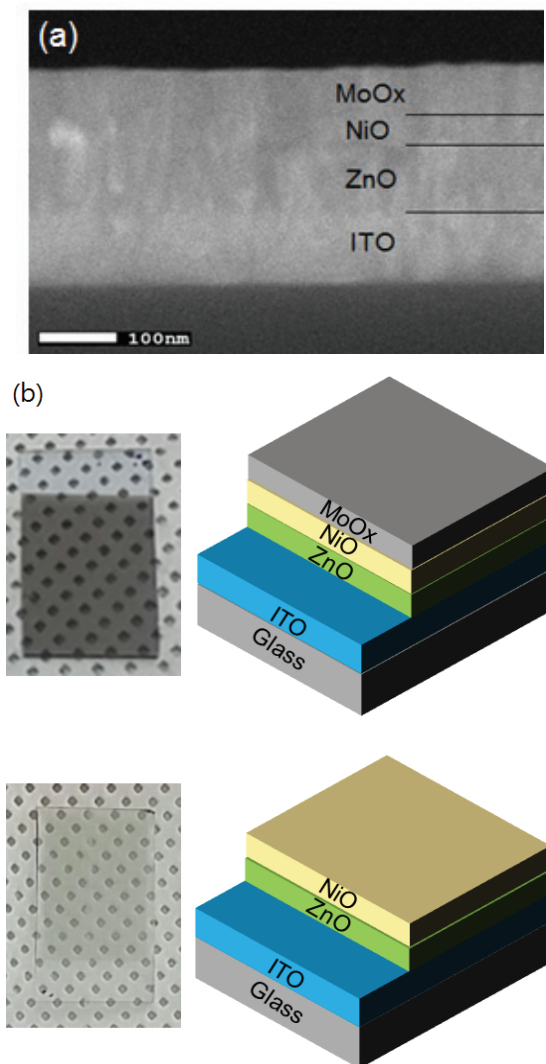


Fig. 2. (a) FE-SEM image and (b) schematics and photograph of MoO_x/NiO/ZnO/ITO photodetector and NiO/ZnO/ITO photodetector.

그림 2(a)는 광검출기의 주사 현미경(FE-SEM)의 사

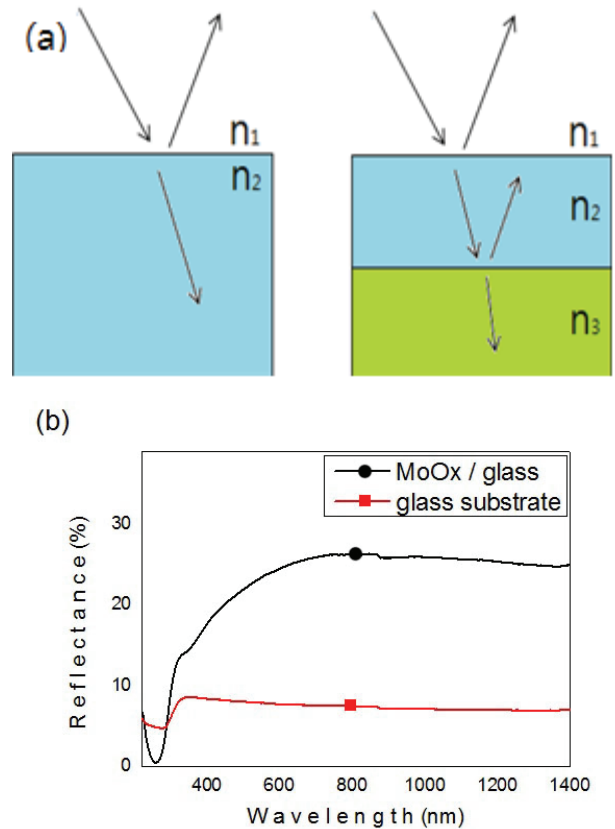


Fig. 3. (a) Refractive index for two and three layers and (b) reflectance of MoO_x (60 nm) and glass substrate.

진으로써, 본 실험의 MoO_x/NiO/ZnO/ITO 투명 광전소자의 구조 단면도를 보여주며 그림 2(b)는 실제 사진과 도식도이다. 본 소자에 기판으로 사용된 유리 기판으로부터 ITO (100 nm), ZnO (100 nm), NiO (30 nm), MoO_x (60 nm)의 순서로 증착이 된 것을 확인할 수 있다.

빛은 굴절률이 다른 물질을 통과할 때 투과, 흡수, 반사가 된다. 그림 3(a)는 굴절률이 서로 다른 두 물질 혹은 세 물질에 빛이 조사 될 때의 투과, 반사, 굴절을 보여준다. 공기의 굴절률은 1이고, 이 때의 각 물질의 굴절률은 아래와 같은 수식으로 구할 수 있다.

$$n_2 = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}, n_3 = \frac{\sqrt{(1 + \sqrt{R}) \cdot n_2}}{1 - \sqrt{R}} \quad (1)$$

이 수식에서의 반사율은 본 실험에서 사용된 유리 기판과 MoO_x의 반사율을 측정했을 때 가장 낮은 반사

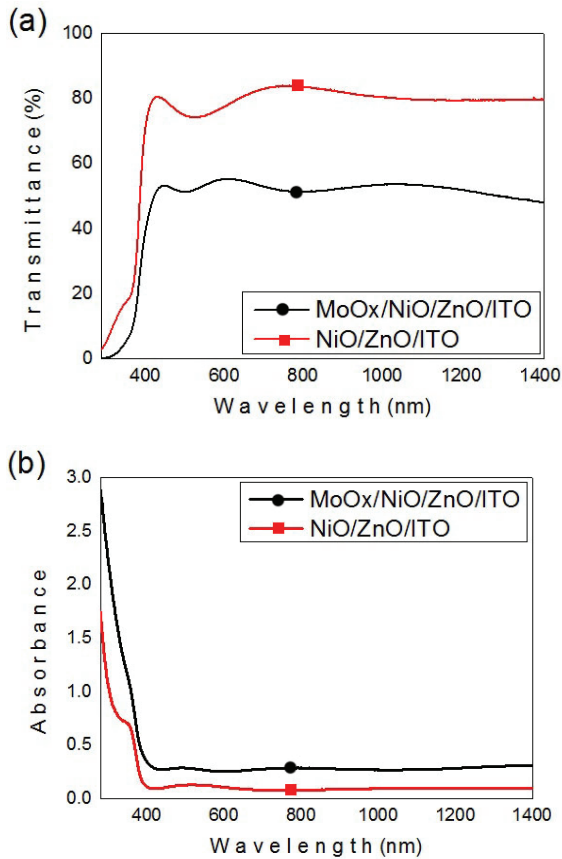


Fig. 4. (a) Transmittance and (b) absorbance of $(\text{MoO}_x)/\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ photodetector.

을 이용하여 구한다. 그림 3(b)의 그래프에서 유리 기판의 경우에는 276 nm의 파장에서 4.273%의 반사율을 보였으며, MoO_x 의 경우에는 258 nm의 파장에서 0.49%의 반사율을 보였다. 이를 위의 수식에 대입하여 각각 구한 굴절률은 유리 기판의 경우 1.56, MoO_x 의 경우 1.39이다. NiO 의 경우에는 일반적으로 2정도의 굴절률을 갖기 때문에 1.39의 굴절률은 갖는 MoO_x 에 비해서 빛이 공기에서 NiO 로 조사될 때 상대적으로 많은 빛이 반사가 된다. 따라서 MoO_x 가 증착된 $\text{MoO}_x/\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 구조의 광검출기는 상대적으로 더 많은 빛을 흡수하게 된다.

그림 4(a)와 (b)는 본 실험의 $\text{MoO}_x/\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 및 $\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 광검출기 소자의 투과율와 흡수도이다. 본 실험에서의 투과율은 대략 300~1,400 nm의 파장의 빛이 광검출기의 전면부터 후면까지 어느 정도의 빛이 투과되었는지를 나타낸 것이며, 흡수도는 해당파

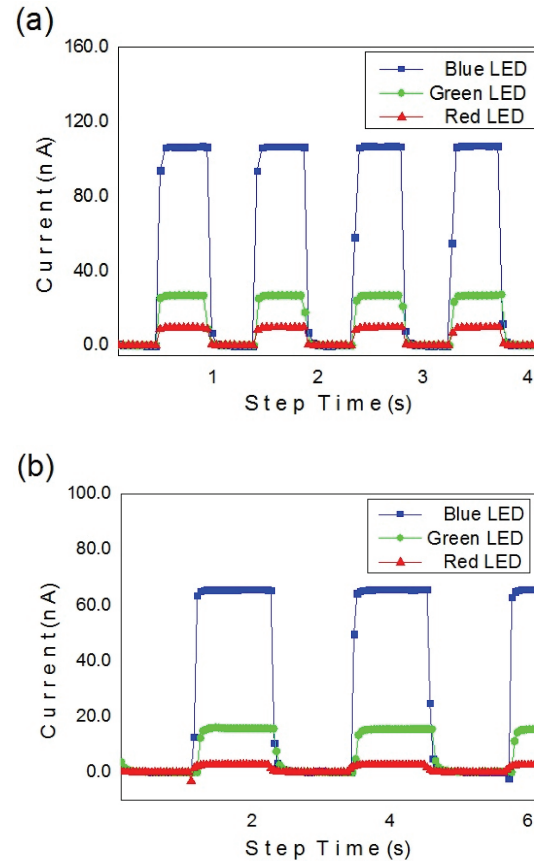


Fig. 5. Photoresponses for visible regions (a) $\text{MoO}_x/\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ photodetector and (b) $\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ photodetector.

장의 빛이 광검출기 내부에서 흡수됐는지 상대적으로 나타낸 것이다. 그림 5(a)의 그래프에서 확인할 수 있듯이 산화몰리브덴(MoO_x)이 증착된 광검출기는 가시광 영역에서 약 52.38%의 투과율을 보인다. 이는 본 디바이스가 반투명한 디바이스라는 것을 나타낸다. 그림 5(b)의 그래프에서 MoO_x 가 증착된 광검출기는 증착되지 않은 광검출기에 비하여 모든 파장의 빛을 상대적으로 많이 흡수한다. 이는 앞서 언급한 MoO_x 의 굴절률이 NiO 의 굴절률보다 상대적으로 낮아 더 많은 빛이 조사가 되고 이에 따라 더 많은 빛을 흡수하기 때문이다. 따라서 이 파장 영역에서 더 높은 광전효율을 보여 주어 보다 높은 광전류가 흐르게 된다.

이러한 이유는 본 실험에 쓰인 두께 60 nm MoO_x 의 굴절률(1.39)이 NiO 의 굴절률(2)보다 낮기 때문이다. 또한 MoO_x 의 전도성이 광전소자의 특성을 향상한 것으로 판단된다. 4 point probe를 이용하여 각 광검

Table 1. Photoresponses, rise time, and fall time of MoO_x/NiO/ZnO/ITO photodetector and NiO/ZnO/ITO photodetector.

MoO _x /NiO/ZnO/ITO photodetector			
Wavelength (nm)	460	520	620
Photoresponse (%)	87705	8730	3038
Rise time(ms)	46.61	36.55	52.49
Fall time(ms)	36.89	63.67	37.59
NiO/ZnO/ITO photodetector			
Wavelength (nm)	460	520	620
Photoresponse (%)	19728	5174	2530
Rise time (ms)	61.86	69.52	102.54
Fall time (ms)	79.29	96.06	166.67

출기의 표면저항을 측정하였는데 MoO_x/NiO/ZnO/ITO 구조의 광검출기의 표면저항은 11.22 Ω/□로 NiO/ZnO/ITO 구조의 광검출기의 표면저항 694.4 kΩ/□에 비해서 현저히 낮았다. 결과적으로 MoO_x의 증착으로 인한 표면저항 감소와 낮은 굴절률로 인하여 MoO_x/NiO/ZnO/ITO 구조의 광검출기의 성능이 향상된다.

일반적으로 광검출기의 성능은 광응답비의 크기와 광응답 속도가 얼마나 빠른지에 따라 평가된다. 광응답비는 다음과 같이 빛이 조사되어 광전류가 흐를 때의 전류와 빛이 조사되지 않았을 때의 누설전류의 비로 구할 수 있다. 즉, 누설전류가 적게 흐르고 광전류가 많이 흐르는 광검출기가 성능이 뛰어난 것이다. 광응답 속도는 보통 상승 시간과 하강 시간이 얼마나 짧은 지로 판단한다. 상승 시간은 펄스파가 최소값에서 최대값으로 가는 기간 중 최대값의 10~90%가 되는 사이의 시간이며 하강 시간은 펄스파가 최대값에서 최소값으로 가는 기간 중 최대값의 90~10%가 되는 사이의 시간이다.

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

그림 5(a), (b)는 MoO_x/NiO/ZnO/ITO 구조의 광검출기 및 NiO/ZnO/ITO 구조의 광검출기의 가시광 영역(Blue : 460 nm, Green : 520 nm, Red : 620 nm)에서의 광응답을 나타낸 그래프로 광응답비, 상승 시간, 하강 시간은 표 1에 나타났다.

산화물 반도체의 접합으로 투명한 광전소자를 구현하

였으며, 이는 p-type NiO와 n-type ZnO junction에 기반을 둔다. 이중 투명 산화물 p/n 접합으로 공핍층이 계면에 형성되며, 여기에는 강한 전계(electric field)가 존재한다 [16,17]. 빛이 입사하게 되면, 공핍층에서 광반응 형성 전자를 발생하고, 공핍층에 있는 전계에 의해 포집하게 된다. 모든 가시광 영역에서 MoO_x가 증착된 광검출기가 광응답비와 광응답속도가 향상된 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 언급한 MoO_x의 굴절률로 인한 모든 파장에서의 흡수율이 향상된 것과 낮은 MoO_x의 면저항으로 인한 것이다. 광학적으로 투과성이 좋으며, 전기 전도성이 높은 MoO_x층을 사용하여, 투명 광전소자의 성능을 크게 확인할 수 있음을 확인하였다.

4. 결론

본 실험에서는 magnetron sputtering system을 이용하여 후면 전극으로 ITO, n-type의 ZnO와 p-type의 NiO를 유리 기판에 증착하여 고성능의 투명 광검출기를 제작하였다.

입사광 측면에 굴절률이 다른 MoO_x (굴절률 1.39)와 NiO (굴절률 2) 물질을 조합하여 더 많은 양의 빛이 투명 소자 내부로 인가될 수 있게 설계되었다. MoO_x/NiO/ZnO/ITO 구조의 광검출기의 투과율은 52.38%로 반투명하였으며, 4 point probe를 이용하여 표면저항을 측정한 결과 표면저항은 11.22 Ω/□로 NiO/ZnO/ITO 구조의 광검출기(694.4 kΩ/□)에 비하여 아주 낮은 표면저항을 보였다. MoO_x가 적용된 광검출기의 성능은 대폭 향상되어, 가시광 내의 파장인 460 nm, 520 nm, 620 nm의 파장에서 각각 87,705, 8,730, 3,038%의 광응답비와 평균 45.22 ms의 상승시간과 46.05 ms의 하강시간의 빠른 광응답 속도를 보였다. 결과적으로 MoO_x 층은 광학적으로 입사광의 유입을 증대시키고, 전기적으로 저항을 낮추는 다기능성을 제공하여 투명 광전소자의 특성을 향상시킬 수 있는 것으로 확인되었으며 향후 투명 광검출기 및 태양전지 설계에 있어 매우 큰 이점을 제공할 것이다.

감사의 글

The authors acknowledge the financial support of

the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning by the Ministry of Knowledge 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] N. Liu, H. Tian, G. Schwartz, T. Ren, and Z. Bao, *Nano Lett.*, **14**, 3702 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl500443j>]
- [2] 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>]
- [3] W. H. Park and J. D. Kim, *Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 720 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.11.720>]
- [4] W. Tian, T. Zhai, C. Zhang, S. Li, X. Wang, F. Liu, D. Liu, X. Cai, K. Tsukagoshi, D. Golberg, and Y. Bando, *Adv. Mater.*, **24**, 4625 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201301828>]
- [5] M. Bivour, J. Temmler, H. Steinkemper, and M. Hermle, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, **142**, 34 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.05.031>]
- [6] J. Bullock, A. Cuevas, T. Allen, C. Battaglia, J. Bullock, A. Cuevas, T. Allen, and C. Battaglia, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 232109 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4903467>]
- [7] J. Geissbühler, J. Werner, S. M. De Nicolas, L. Barraud, A. Hessler-wyser, S. Nicolay, A. Tomasi, B. Niesen, S. De Wolf, C. Ballif, B. Niesen, S. De Wolf, and C. Ballif, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 081601 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4928747>]
- [8] 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>]
- [9] 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>]
- [10] W. Du, R. Takabe, M. Baba, H. Takeuchi, K. O. Hara, K. Toko, and N. Usami, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 122104 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4916348>]
- [11] N. Oka, H. Watanabe, Y. Sato, H. Yamaguchi, N. Ito, H. Tsuji, and Y. Shigesato, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **28**, 2 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.3328822>]
- [12] H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, and M. Kamiya, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1029 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1598624>]
- [13] R.K.Ā. Gupta, K. Ghosh, and P. K. Kahol, *Phys. E*, **41**, 617 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2008.10.013>]
- [14] H. Long, G. Fang, H. Huang, X. Mo, W. Xia, B. Dong, X. Meng, H. Long, G. Fang, and X. Mo, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 013509 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3176440>]
- [15] W. H. Park, D. K. Ban, H. S. Kim, M. Patel, J. H. Yoo, and J. Kim, *Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 445 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.7.445>]
- [16] M. Patel, H. S. Kim, H. H. Park, and J. Kim, *Sci. Rep.*, **6** (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep25461>]
- [17] M. Patel, H. S. Kim, and J. Kim, *Adv. Electron. Mater.*, **1** (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aelm.201500232>]