

SnO₂ 기능성 박막을 이용한 ZnO 기반의 투명 UV 광검출기

ZnO Based All Transparent UV Photodetector with Functional SnO₂ Layer

이 경 남* · 이 주 현* · 김 준 동†

(Gyeong-Nam Lee · Joo-Hyun Lee · Joondong Kim)

Abstract - All transparent UV photodetector based on ZnO was fabricated with structure of NiO/ZnO/SnO₂/ITO by using RF and DC magnetron sputtering system. ZnO was deposited with 4 inch ZnO target (purity 99.99%) for a quality film. In order to build p-n junction up, p-type NiO was formed on n-type ZnO by using reactive sputtering method. The indium tin oxide (ITO) which is transparent conducting oxide (TCO) was applied as a transparent electrode for transporting electrons. To improve the UV photodetector performance, a functional SnO₂ layer was selected as an electron transporting and hole blocking layer, which actively controls the carrier movement, between ZnO and ITO. The photodetector (NiO/ZnO/SnO₂/ITO) shows transmittance over 50% as similar as the transmittance of a general device (NiO/ZnO/ITO) due to the high transmittance of SnO₂ for broad wavelengths. The functional SnO₂ layer for band alignment effectively enhances the photo-current to be 15 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (from 7 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ of without SnO₂) with the quick photo-responses of rise time (0.83 ms) and fall time (15.14 ms). We demonstrated the all transparent UV photodetector based on ZnO and suggest the route for effective designs to enhance performance for transparent photoelectric applications.

Key Words : ZnO, SnO₂, NiO, Band alignment, Transparent photodetector

1. 서 론

태양전지, 광검출기 등의 광전소자는 지금까지 Si를 기반으로 하여 디자인되고 개발되어 왔다. 하지만 최근 산화물 반도체와 Transparent conducting oxide (TCO) 물질을 활용한 투명한 광전소자에 대한 관심과 연구가 크게 증가하고 있다. 산화물 반도체와 TCO 물질은 Si 기반 태양전지의 Anti-reflection coating 또는 금속과의 Schottky 접합을 이용한 소자에 국한되어 사용되어 왔지만 현재 투명 태양전지, 투명 전극 그리고 정공 혹은 전자의 이동을 가속화하거나 빛의 흡수를 개선시키는 기능성 박막 등 그 적용범위가 크게 증가하고 있다[1-3].

산화물 반도체와 TCO는 독성이 없고 풍부한 자원량, 경제적 그리고 물질의 안정성이 좋은 장점을 가지고 있기 때문에 미래 광전소자 기술로서 큰 관심을 받고 있다. 산화물 반도체는 일반적으로 낮은 캐리어 농도, 낮은 전도도 등 단점이 존재하지만 p-type 반도체인 Copper oxide (CuO, Cu₂O, Cu₄O₃), NiO 그리고 n-type 반도체 Indium tin oxide (ITO), Fluorine doped tin oxide (FTO), ZnO, TiO₂, SnO₂와 같은 산화물 반도체는 우수한 광학적, 전기적 특성으로 인해 광전소자의 성능을 개선시킬 수 있

는 물질로 여겨지고 있다[4-6]. 현재 UV photodetector는 ZnS, In₂O₃, In₂Se₃, CdS, CdSe, Sb₂Se₃, Ag₂S 등의 물질을 기반으로 하여 생산이 이루어지고 있으나 이 물질들은 비용이 비싸고 독성을 가지고 있다. 또한 생산과정이 복잡하여 UV photodetector 생산에 효율적이라고 할 수 없다[7,8]. 하지만 NiO, ZnO, SnO₂, ITO 같은 물질은 큰 Energy bandgap을 가지고 독성이 없으면서 아니라 경제적이고 안정성이 좋은 특성을 가지기 때문에 UV photodetector의 재료로서 큰 가치를 가지고 있다. 그 중 SnO₂는 현재 Thermal evaporation, Chemical vapor deposition (CVD), Pulsed electron beam deposition, Magnetron sputtering 방식이 주로 사용되고 있으며, 특히 Sputtering 방식은 대면적 증착에 용이하고 고품질의 균일한 박막 증착에 유리하다. 또한 공정 과정이 간단하고 재현성이 좋은 장점을 가지고 있다[9-11].

이번 연구에서는 Sputtering system을 사용하여 SnO₂를 NiO/ZnO 이종접합 투명 광검출기에 적용하였으며 Band alignment를 통해 소자의 성능을 개선시키고 적용하지 않은 소자와 비교, 분석하였다. NiO/ZnO 투명 광검출기는 Patel, M., Kim, H. S. & Kim, J. D.에 의해 많은 연구가 이루어 졌으며 SnO₂ 기능성 박막을 이용하여 성능을 개선시키고자 하였다[12].

† Corresponding Author : Dept. of Electrical Engineering, Incheon National University, Korea.
E-mail: joonkim@incheon.ac.kr

* Department of Electrical Engineering, Incheon National University, Korea.

Received : June 1, 2017; Accepted : December 11, 2017

2. 실험과정

증착 공정 전 Ultrasonic cleaner를 이용하여 에탄올, 메탄올, 증류수 순으로 각 15분간 Glass substrate를 세정하였다. 물질의

증착 공정은 Magnetron sputtering system (SNTEK, Korea)을 이용하여 진행되었다. 후면전극으로 ITO를 DC sputtering을 이용하여 증착 후 Rapid thermal process (RTP)를 이용하여 500 °C에서 후 열처리를 하여 투과율과 전기 전도도를 개선하였으며 RF sputtering을 통해 SnO₂를 증착 시간을 달리하여 40 nm, 80 nm, 150 nm, 300 nm의 두께로 증착하였다. 그 후 ZnO, NiO 순으로 증착하였다. X-ray diffraction (XRD) 분석을 통해 SnO₂의 결정구조와 결정면을 분석하였으며, UV-vis spectrophotometer (UV-2600, Shimadzu)와 Potentiostat/Galvanostat (ZIVE SP2, Wona Tech, Korea)을 이용하여 광학적 특성과 전기적 특성 그리고 Mott-schottky 분석을 진행하였다. 그림 1에는 소자의 제작 과정을 나타내었다.

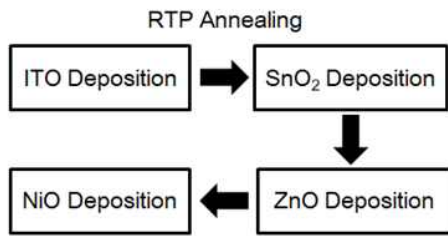
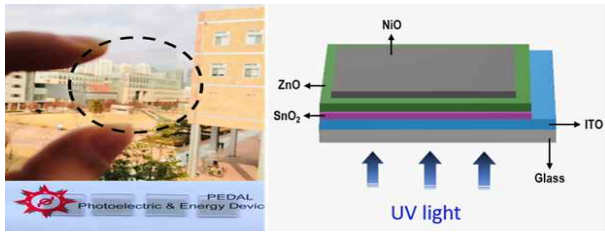
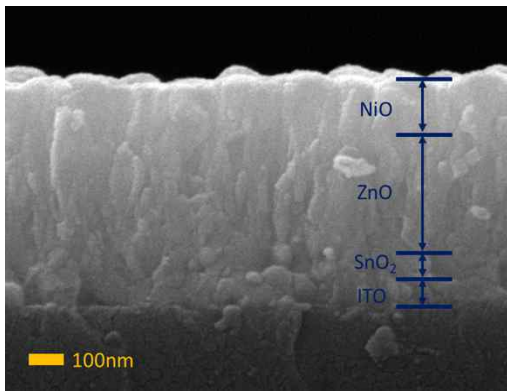


그림 1 NiO/ZnO/SnO₂/ITO 구조의 UV 광검출기 제작과정
 Fig. 1 Fabrication steps of NiO/ZnO/SnO₂/ITO UV photodetector



(a)



(b)

그림 2 (a) UV 광검출기 이미지와 모식도 (b) SnO₂의 두께가 80nm인 UV 광검출기 FE-SEM 이미지

Fig. 2 (a) Photographic image and schematics of UV photodetector (b) FE-SEM image of UV photodetector

3. 결과 및 고찰

그림 2에는 NiO/ZnO/SnO₂/ITO/Glass UV 광검출기의 이미지와 모식도 그리고 FE-SEM 이미지를 나타내었다. FE-SEM을 통해 각 층의 두께를 확인하였다. 각 층의 두께는 ITO가 100 nm, SnO₂가 80 nm가 증착됨을 확인하였고 ZnO와 NiO는 약 400 nm, 200 nm가 증착되었음을 확인하였다. UV 광검출기의 실제 이미지에서 알 수 있듯이 충분히 투명하여 시각적으로 방해가 되지 않는다는 것을 알 수 있다.

3.1 XRD 분석

그림 3에서는 SnO₂의 X-ray diffraction (XRD) peak을 나타내었으며 26.64°, 37.8°, 51.82°에서 가장 높은 Intensity를 보였으며 그 결정면은 (1 1 0), (2 0 0) 그리고 (2 1 1) 방향임을 보여주고 있다. XRD 분석은 JCPDS21-1250을 기준으로 하였으며, XRD 분석을 통해 결정성이 우수한 SnO₂ 필름이 성장되었음을 확인하였다.

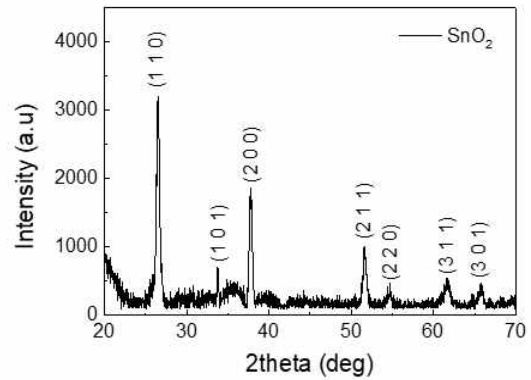


그림 3 SnO₂ 필름에 대한 XRD 분석

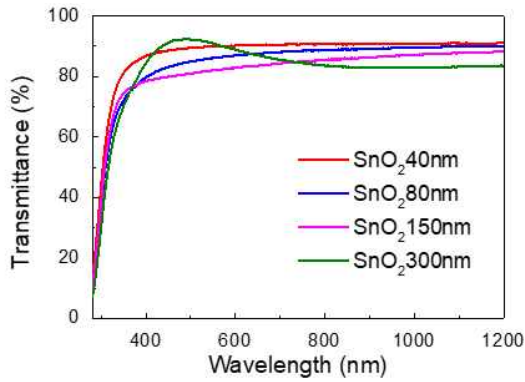
Fig. 3 XRD analysis of the SnO₂ film

3.2 SnO₂ 광학적 특성

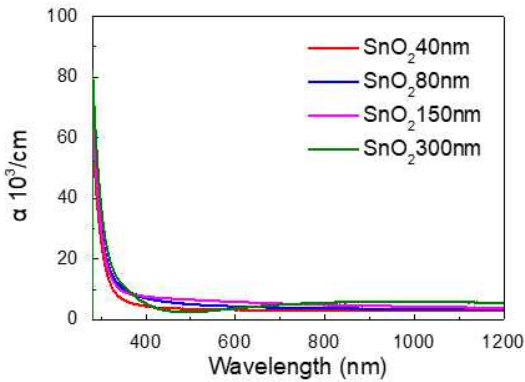
그림 4는 SnO₂의 광학적 특성 분석결과이다. 그림 4(a),(b)에서 SnO₂는 가시광(400 nm ~ 800 nm)에서 85% 이상의 높은 투과율을 보여주고 있으며 absorption coefficient α 는 단파장 (<400 nm)를 제외하고 0에 근접하고 있다. 그림 4(c)에는 SnO₂의 Tauc plot을 나타내었고 Photon energy (h ν)에 대한 ($\alpha h\nu$)²의 함수로 나타난다. α 는 박막의 두께와 투과율 그리고 반사율과 관계가 있으며 아래 식 (1)과 같다[13].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (1)$$

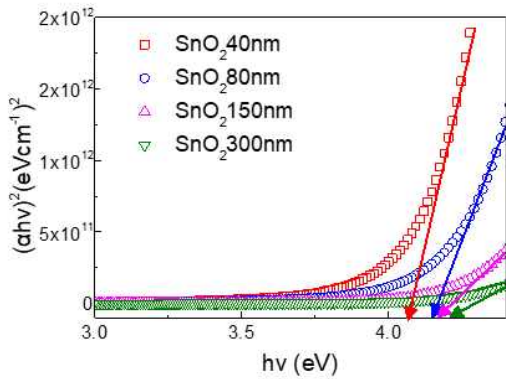
SnO₂의 Optical bandgap은 Tauc plot에 의해 계산되었으며 SnO₂의 두께에 따라 4.01 eV (40 nm), 4.14 eV (80 nm), 4.23 eV (150 nm) 그리고 4.3 eV (300 nm)이다. SnO₂는 충분히 큰



(a)



(b)



(c)

그림 4 SnO₂ 광학적 특성 (a) 투과율 (b) 흡수도 (c) tauc plot
Fig. 4 SnO₂ optical properties (a) transmittance (b) absorption coefficient (c) tauc plot

Bandgap을 가지기 때문에 대부분의 가시광을 투과시킬 수 있다는 특성을 가지고 이는 투명 광전소자의 재료로서 좋은 광학적 특성을 가진다고 할 수 있다. 표 1에는 SnO₂의 광학적 특성을 나타내었다.

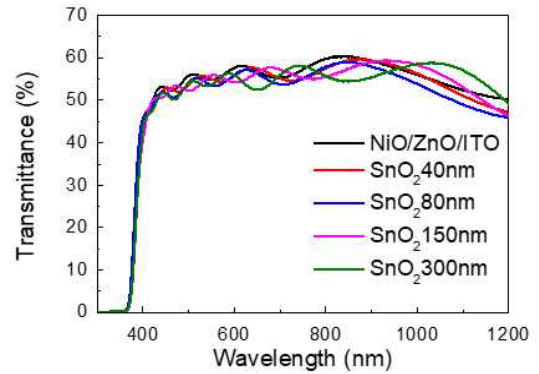
3.3 UV 광검출기 광학적, 전기적 특성

그림 5(a)는 UV 광검출기의 투과율을 보여주며 가시광(400

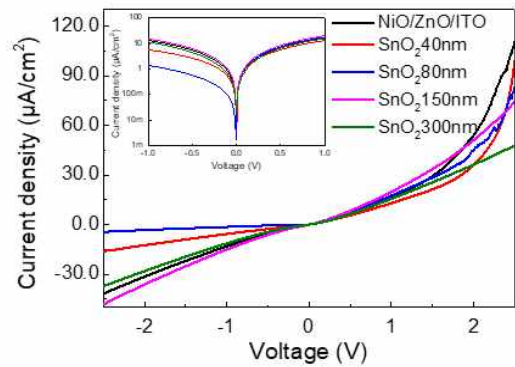
표 1 SnO₂ 광학적 특성

Table 1 Optical properties of SnO₂

Optical properties of SnO ₂		
thickness (nm)	transmittance (%) (λ: 400-800nm)	energy bandgap (eV)
40	89.84	4.01
80	88.11	4.14
150	85.49	4.23
300	84.13	4.3



(a)



(b)

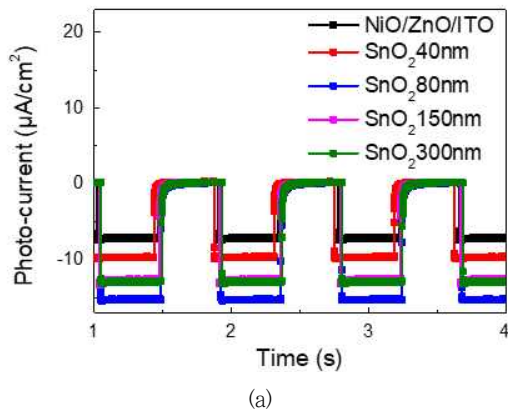
그림 5 (a) UV 광검출기의 SnO₂ 두께에 따른 투과도 (b) UV 광검출기의 SnO₂ 두께에 J-V 특성

Fig. 5 (a) UV photodetector transmittance in the different thickness of SnO₂ (b) UV photodetector J-V characteristic in the different thickness of SnO₂

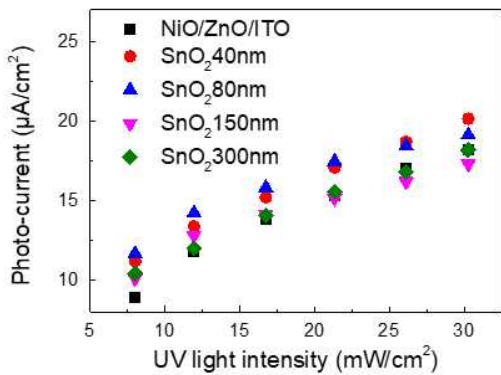
nm ~ 800 nm)에서 약 55%의 수치를 보여주고 있다. 이 수치는 SnO₂를 적용하지 않은 광검출기와 비교하여 거의 차이가 없으며 SnO₂의 적용이 광검출기의 투명성에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다. 그림 5(b)는 UV 광검출기의 J-V 특성을 보여준다. 비교 샘플인 NiO/ZnO/ITO 광검출기와 비교하여 SnO₂층을 적용한 광검출기에서 Band alignment효과에 의해 역방향으로의

정공 이동을 막아주기 때문에 누설전류가 줄어드는 결과를 얻을 수 있다. 누설전류는 SnO₂의 두께가 40 nm ~ 300 nm로 증가함에 따라 3.05, 1.72, 33.7, 21.2 nA·cm⁻²의 수치를 보여주고 있으며 40 nm, 80 nm 두께에서의 수치는 SnO₂를 적용하지 않은 소자의 누설전류 8.14 nA·cm⁻²와 비교하여 크게 개선되었다. SnO₂의 두께가 증가함에 따라 오히려 누설전류가 증가한 것은 캐리어의 이동거리가 증가하면서 전자와 정공의 재결합이 더 많이 일어나게 되고 누설전류를 증가시키는 결과를 낳는다고 분석된다 [14].

소자의 정류 특성을 알아보기 위한 정류비 (rectification ratio) 수치는 -1.5, 1.5 V에서의 전류비로 계산되었으며 그 수치는 SnO₂의 두께에 따라 2.41(40 nm), 12.6(80 nm), 1.35(150 nm), 1.32(300 nm)로 SnO₂를 적용하지 않은 광검출기의 정류비 1.34와 비교하여 향상되었음을 확인하였다. 특히 80 nm 두께로 SnO₂를 증착한 광검출기에서는 약 940%의 상승을 보였다. 정류비는 일반적으로 반도체 접합의 특성을 알 수 있는 수치로 SnO₂를 적용함으로써 광검출기의 접합 특성이 개선되었다.



(a)



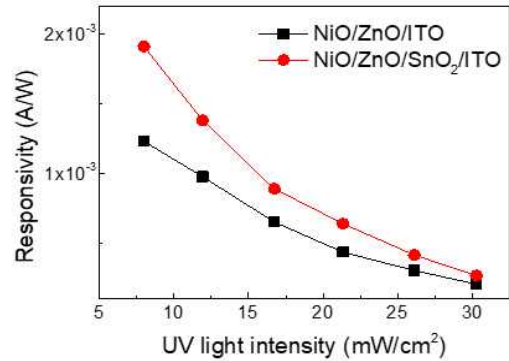
(b)

그림 6 (a) UV 광검출기의 SnO₂ 두께에 따른 광응답 (b) UV 광검출기의 UV LED의 세기에 따른 SnO₂ 두께별 광전류

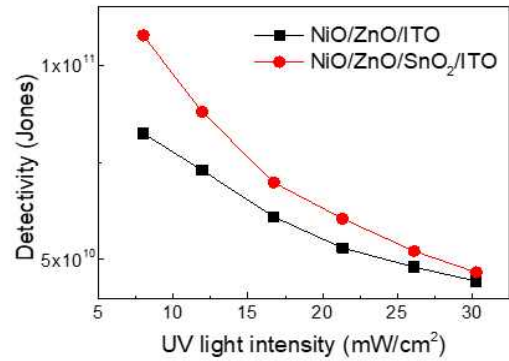
Fig. 6 (a) Photo-response of UV photodetector in the different thickness of SnO₂ (b) photo-current of UV photodetector under the different UV light intensity

3.4 UV 광검출기 성능 분석

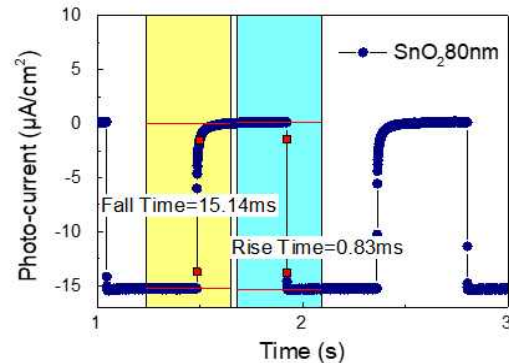
NiO/ZnO/SnO₂/ITO UV 광검출기의 광응답은 UV(365 nm) LED를 이용하여 측정하였다. 외부전압을 가하지 않은 상태에서 UV 광검출기에 1Hz의 주파수로 LED를 on-off를 반복하여 광응답을 측정하였으며 광전류의 수치는 그림 6(a)와 같다. SnO₂를



(a)



(b)



(c)

그림 7 (a) UV 광검출기의 반응도 (b) UV 광검출기의 검출감도 (c) UV 광검출기의 응답속도

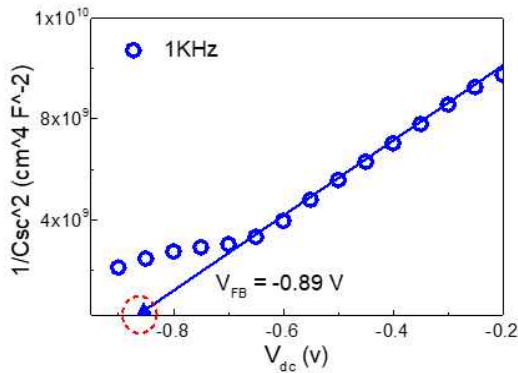
Fig. 7 (a) Responsivity of UV photodetector (b) detectivity of UV photodetector (c) photo-response time of UV photodetector

적용한 광검출기는 비교 샘플보다 광전류 수치가 크게 향상되었으며 특히 SnO₂를 80 nm의 두께로 증착시킨 경우 7 μA·cm⁻²에서 15 μA·cm⁻²으로 가장 큰 폭의 증가를 보였다. 그림 6(b)는 UV LED Intensity에 따른 광전류 수치를 보여준다. 광전류의 수치가 Light intensity가 증가함에 따라 선형적인 특성에 가깝게 증가하고 있으며 이는 광검출기의 신뢰성을 평가하는 중요한 특성이라고 할 수 있다.

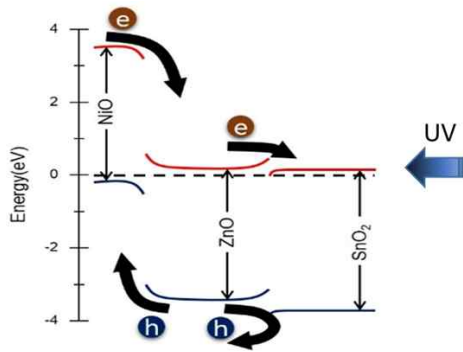
그림 7(a), (b)에서 Responsivity와 Detectivity는 SnO₂를 80 nm 두께로 적용한 광검출기에서 계산되었고 UV light intensity는 8 mW·cm⁻²에서 30.25 mW·cm⁻²이다. 두 수치는 아래의 식 (2), (3)과 같다.

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{in}} \quad (2)$$

$$D = \frac{R}{(2qJ_d)^{1/2}} \quad (3)$$



(a)



(b)

그림 8 (a) SnO₂ Mott-schottky 분석 (b) UV 광검출기의 에너지 다이어그램

Fig. 8 (a) Mott-schottky analysis of SnO₂ (b) energy band diagram of UV photodetector

여기서 P_{in}과 I_{ph}는 입사된 빛의 Intensity와 광전류, J_d는 Background current density, q는 Electron charge이다[15]. 일반적으로 Responsivity와 Detectivity는 광검출기의 성능을 평가하는 중요한 지표로 여겨진다. UV 광검출기는 낮은 Light intensity에서 더욱 민감한 특성을 보여주고 있으며 가장 높은 Responsivity와 Detectivity 수치는 1.4×10⁻³ A·W⁻¹ 그리고 1.08×10¹¹ Jones로 1.1×10⁻³ A·W⁻¹, 8.2×10¹⁰ Jones의 NiO/ZnO/ITO 광검출기와 비교하여 높은 민감도와 감지능력을 가진다고 할 수 있다. 그림 7(c)는 UV 광검출기의 Rise time과 Fall time을 나타내고 있다. Rise time과 Fall time은 광전류 수치가 빛이 없는 상태의 전류 사이의 90% ~ 10% 지점까지 걸리는 시간으로 얻어진다. SnO₂를 적용한 UV 광검출기는 rise time (0.83 ms), fall time (15.14 ms)로 빠른 동작 속도를 보여주고 있다.

3.5 Mott-schottky 분석

NiO/ZnO/SnO₂/ITO UV 광검출기의 Energy band diagram을 분석하기 위해 Mott-schottky 분석을 하였으며 그림 8(a)는 SnO₂의 Flat band potential (V_{FB})을 나타낸다. Mott-schottky 분석은 Ag/AgCl (KCl, 1M)을 기준전극으로 사용하여 진행되었다. SnO₂의 V_{FB}는 약 -0.89 eV로 Work function은 약 5.1 eV (측정값)을 가진다. Band alignment는 물질의 Work function에 직접적인 영향을 받기 때문에 적절한 Work function을 가진 물질의 선택이 아주 중요하다[16-18]. NiO와 ZnO는 약 5.2 eV[12], 4.4 eV[19]의 Work function을 가진다. 그림 8(b)는 소자의 Energy band diagram을 보여준다. ZnO보다 큰 Work function을 가지는 SnO₂는 ZnO와 접합하여 전자의 이동을 원활히 하고 정공의 이동을 막아주는 역할을 할 수 있다. 그러므로 광전류의 증가를 가져오고 누설전류의 수치를 감소시키는 기능성 박막으로서 적당한 물질이라고 할 수 있다.

4. 결 론

이번 연구는 SnO₂를 기능성 박막으로 사용하여 NiO/ZnO/ITO 광검출기에 적용하고 그 성능을 개선시키는데 그 목적이 있다. 모든 물질은 Sputtering system을 이용하여 공정을 진행하였으며 광학적 특성과 전기적 특성 그리고 Energy band diagram을 통해서 광검출기의 성능을 비교, 분석하였다. 투명 UV 광검출기는 SnO₂의 적용으로 광전류가 15 μA·cm⁻²으로 크게 증가하였고 누설전류 또한 1.72 nA·cm⁻²으로 SnO₂를 적용하지 않은 광검출기와 비교하여 크게 줄어들었다. 이는 SnO₂의 Work function이 ZnO와 비교하여 더 큰 값을 가지기 때문에 Band alignment 효과에 기인한 것으로 캐리어의 이동을 효과적으로 제어함으로써 성능의 큰 향상을 가져올 수 있다. 이러한 기능성 박막을 이용한다면 앞으로 투명 광전소자뿐만 아니라 Si 기반의 태양전지의 효율 향상에 효과적인 방식이 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).

References

- [1] H. S. Kim, M. D. Kumar, W. H. Park, M. Patel, and J. Kim, "Cu₄O₃-based all metal oxides for transparent photodetectors," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 253, pp. 35-40, 2017.
- [2] H. S. Kim, J. H. Yun, H. H. Park, M. David Kumar, and J. Kim, "Three-dimensional nanodome-printed transparent conductors for high-performing Si photodetectors," *Mater. Lett.*, vol. 148, pp. 174-177, 2015.
- [3] M. Kim, J. Kim, H. Kim, Y. C. Park, K. Ryu, and J. Yi, "Emitter controlled SiN_x-free crystalline Si solar cells with a transparent conducting oxide film," *Mater. Lett.*, vol. 79, pp. 284-287, 2012.
- [4] T. Ito, H. Yamaguchi, K. Okabe, and T. Masumi, "Single-crystal growth and characterization of Cu₂O and CuO," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 3555-3566, 1998.
- [5] P. Tiwana, P. Docampo, M. B. Johnston, H. J. Snaith, and L. M. Herz, "Electron mobility and injection dynamics in mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ films used in dye-sensitized solar cells," *ACS Nano*, vol. 5, no. 6, pp. 5158-5166, 2011.
- [6] W. Tian et al., "Low-cost fully transparent ultraviolet photodetectors based on electrospun ZnO-SnO₂ heterojunction nanofibers," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 33, pp. 4625-4630, 2013.
- [7] T. Zhai, L. Li, X. Wang, X. Fang, Y. Bando, and D. Golberg, "Recent developments in one-dimensional inorganic nanostructures for photodetectors," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 24, pp. 4233-4248, 2010.
- [8] L. Peng, L. Hu, and X. Fang, "Low-dimensional nanostructure ultraviolet photodetectors," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 37, pp. 5321-5328, 2013.
- [9] D. Davazoglou, "Optical properties of SnO₂ thin films grown by atmospheric pressure chemical vapour deposition oxidizing SnCl₄," *Thin Solid Films*, vol. 302, no. 1-2, pp. 204-213, 1997.
- [10] S. H. Luo et al., "Vacuum electron field emission from SnO₂ nanowhiskers synthesized by thermal evaporation," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 11, pp. 1424-1427, 2004.
- [11] J. Montero, J. Herrero, and C. Guillén, "Preparation of reactively sputtered Sb-doped SnO₂ thin films: Structural, electrical and optical properties," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 3, pp. 612-616, 2010.
- [12] M. Patel, H. S. Kim, and J. Kim, "All Transparent Metal Oxide Ultraviolet Photodetector," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 11, pp. 1-9, 2015.
- [13] J. F. Muth et al., "Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 18, pp. 2572-2574, 1997.
- [14] W.-H. Park and J. Kim, "Transparent and conductive multi-functional window layer for thin-emitter Si solar cells," *Mater. Express*, vol. 6, no. 5, pp. 451-455, 2016.
- [15] D. Y. Kim, J. Ryu, J. Manders, J. Lee, and F. So, "Air-stable, solution-processed oxide p-n heterojunction ultraviolet Photodetector," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 1370-1374, 2014.
- [16] A. Klein et al., "Transparent conducting oxides for photovoltaics: Manipulation of fermi level, work function and energy band alignment," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 11, pp. 4892-4914, 2010.
- [17] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, "Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces," *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 8, pp. 605-625, 1999.
- [18] W. Salaneck, "The electronic structure of polymer-metal interfaces studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 34, no. 3, pp. 121-146, 2001.
- [19] M. Patel et al., "Excitonic metal oxide heterojunction (NiO/ZnO) solar cells for all-transparent module integration," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 170, no. April, pp. 246-253, 2017.

저 자 소 개



이 경 남 (Gyeong-Nam Lee)

1991년 8월 7일생. 2017년 인천대학교 전기공학과 졸업. 2017년~현재 동 대학원 전기공학과 석사과정

E-mail : rudska8741@gmail.com



이 주 현 (Joo-Hyun Lee)

1996년 7월 30일생. 2015년~현재 인천대학교 전기공학과 재학

E-mail : j28j1@naver.com



김 준 동 (Joondong Kim)

2006년 University at Buffalo, The State University of New York (박사), 2001년 Rensselaer Polytechnic institute (석사), 1999년 광운대학교 (학사)

2013년~현재 인천대학교 전기공학과 교수, 2012년~2013년 군산대학교 전기공학과 교수, 2006년~2012년 한국기계연구원, 선임연구원

E-mail : joonkim@incheon.ac.kr