

V₂O₅ 기반의 금속 산화물 투명 광전소자

V₂O₅ Embedded All Transparent Metal Oxide Photoelectric Device

김 상 윤* · 최 유 립* · 이 경 남*** · 김 준 동*
(Sangyun Kim · Yourim Choi · Gyeong-Nam Lee · Joondong Kim)

Abstract : All transparent metal oxide photoelectric device based on V₂O₅ was fabricated with structure of V₂O₅/ZnO/ITO by magnetron sputtering system. V₂O₅ was deposited by reactive sputtering system with 4 inch vanadium target (purity 99.99%). In order to achieve p-n junction, p-type V₂O₅ was deposited onto the n-type ZnO layer. The ITO (indium tin oxide) was applied as the electron transporting layer for effective collection of the photo-induced electrons. Electrical and optical properties were analyzed. The Mott-Schottky analysis was applied to investigate the energy band diagram through the metal oxide layers. The V₂O₅/ZnO/ITO photoelectric device has a rectifying ratio of 99.25 and photoresponse ratios of 1.6, 4.88 and 2.68 under different wavelength light illumination of 455 nm, 560 nm and 740 nm. Superior optical properties were realized with the high transmittance of average 70 % for visible light range. Transparent V₂O₅ layer absorbs the short wavelength light efficiently while passing the visible light. This research may provide a route for all-transparent photoelectric devices based on the adoption of the emerging p-type V₂O₅ metal oxide layer.

Key Words : V₂O₅, Photodetector, Photo-response, ZnO, ITO

1. 서 론

현대에 들어 화석연료 사용에 따른 환경적 문제, 에너지 고갈 등의 문제들이 대두됨에 따라 새로운 에너지원의 개발은 세계적 인 이슈이다. 친환경 에너지원인 풍력, 수력, 바이오매스, 태양광 등의 개발이 중요시되는 이유이다. 태양광 발전은 친환경적이며 특히 다른 신재생 에너지원에 비해 적용범위가 넓다는 장점이 있다. 태양전지는 지금까지 Si를 기반으로 하여 연구되고 상용화 되어 왔으나 불투명하다는 단점 때문에 Roof-Top 태양광 설비와 같이 시각적으로 방해가 되지 않는 장소에 한정되어있다. 최근에는 시각적으로 문제가 되지 않으며 색상을 조절하여 심미적 인 부분까지 장점을 가진 투명 태양전지에 대한 관심이 크게 증 가하였다. 특히 전기적, 광학적 특성이 우수한 금속 산화물 반도체를 이용한 투명 광전소자 연구가 큰 관심을 받고 있다. 금속 산화물 반도체(metal oxide semiconductor)는 일반적으로 독성 이 없고 안정성이 좋은 장점을 가지고 큰 에너지 밴드갭(energy bandgap)으로 인해 가시광선 영역에서 투과성이 우수하고, 금속

과 산소의 이온결합을 통해 높은 전자이동도(10cm²/Vs)를 가져 전기전도성이 우수한 반도체이다[1-3]. 이러한 장점 때문에 미래 투명 광전소자 기술로서 큰 관심을 받고 있다.

V₂O₅(vanadium oxide)는 최근 투명 태양전지의 재료로 주목받 기 시작한 물질로 안정적인 결정구조를 가져서 취급이 용이하고, 에너지 밀도가 높으며 2.2~2.7eV의 에너지 밴드갭을 가지기 때 문에 투과율이 우수한 특성을 지니는 p-type 산화물 반도체이다. V₂O₅는 결정구조가 안정적인 특성을 이용해 현재 나노와이어나 나 노튜브 등과 같은 나노구조를 이용하여 트랜지스터, 센서 등에 사 용되고 있으며, 물리증착법(physical vapor deposition, PVD), 전 자 방사법(electro spinning), 다중 축합(poly-condensation)방식 을 통해 공정이 이루어지고 있다[4-9].

V₂O₅와 이종접합(heterojunction)을 형성하기 위해 ZnO(zinc oxide)를 사용하였으며 ZnO는 높은 전기 전도도를 가지며 3.4eV 의 높은 에너지 밴드갭을 갖는 n-type 반도체이다. 경제적으로 저렴하고 인체에 무해한 특성상 안전성이 높다는 장점이 있다 [10-12]. ZnO를 활용한 여러 광전소자가 Kumar, M, Patel, M, Kim H. S & Kim J. D에 의해 많은 연구가 진행되었으며 n-type 반도체로서 우수한 특성을 가지기 때문에 이종접합의 n-type 물질로서 사용되었다[13, 14].

Electron transport 층으로는 ITO (indium tin oxide)가 사 용 되었으며 ITO는 가시광에서 80%이상의 높은 투과율을 가지면서 Fermi level이 Conduction band에 위치하기 때문에 금속과 같이 높은 전기전도도를 가진다. ITO는 투과성을 유지하면서 V₂O₅/ ZnO heterojunction에 의해 생성된 광전자를 외부로 포집하기에 우수한 특성을 가지는 물질이라고 할 수 있다[15,16].

* Corresponding Author : Department of Electrical Engineering, Incheon National University, Korea.

E-mail: joonkim@incheon.ac.kr

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

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

Received : November 11, 2017; Accepted : April 30, 2018

본 연구에서는 물리증착법 중 하나인 sputtering system을 사용하였다. sputtering system은 대면적 증착에 용이하고 안정성이 높은 고품질 금속 산화물 반도체를 간단한 공정으로 증착 가능한 장점을 가지고 있다. glass기판 위에 금속 산화물 반도체인 V₂O₅, ZnO 그리고 ITO를 증착하여 p-V₂O₅/n-ZnO/ITO 이종접합(heterojunction) 투명 광전소자를 제작하고 광학적, 전기적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

증착 전 glass기판은 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), DI water 순으로 10분간 ultra-sonication 공정을 통해 세정하였다.

glass기판 위에 투명 전극으로 사용된 ITO는 ITO target을 사용하여 아르곤(Ar) 30 sccm과 산소(O₂) 0.3 sccm 상태에서 DC sputtering을 통해 100 nm의 두께로 증착하였고 ZnO target을 이용하여 아르곤(Ar) 50 sccm를 상태에서 RF sputtering을 통해 ZnO를 50 nm 두께로 증착하였으며 V₂O₅는 순도 99.99%의 vanadium target을 사용하여 아르곤(Ar) 30sccm과 산소(O₂) 2sccm 주입하여 reactive sputtering을 통해 50nm 두께로 증착하였다. reactive sputtering는 증착 공정 중 산소를 주입하여 금속원자와 산소를 반응시켜 산화물을 생성하는 방법으로 간단한 공정으로 우수한 금속 산화물 반도체를 생성하는 방식이다. 그림 1의 (a),(b)에는 공정 순서와 디바이스의 모식도를 나타내었다.

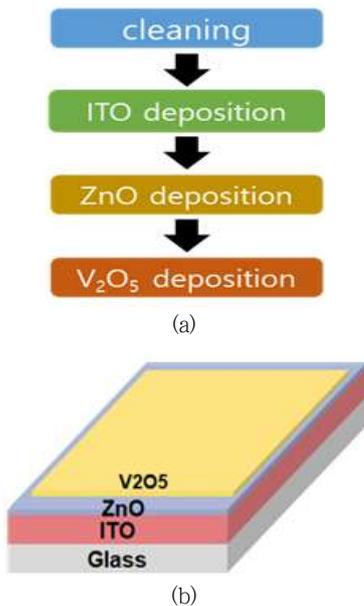


Fig. 1 (a) fabrication step of V₂O₅/ZnO/ITO and (b) schematic of V₂O₅/ZnO/ITO

본 연구의 광전소자 표면과 구조를 가시적으로 확인하기 위해 전계 방출 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 사진을 촬영하였으며, Keighley 2400, UV-

vis-spectrophotometer를 사용하여 광전소자의 전기적, 광학적 특성을 분석하였다. 또한 Potentiostat/galvanostat (ZIVE SP-2, WonA Tech, Korea)를 이용해 에너지 밴드 다이어그램(energy band diagram)을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a), (b)는 V₂O₅/ZnO/ITO/glass구조의 광전소자 표면과 측면을 주사 현미경(FE-SEM)을 통해 촬영한 실제 사진으로 ITO, ZnO, V₂O₅가 각각 100 nm, 50 nm, 50 nm의 두께로 증착되었음을 확인하였다.

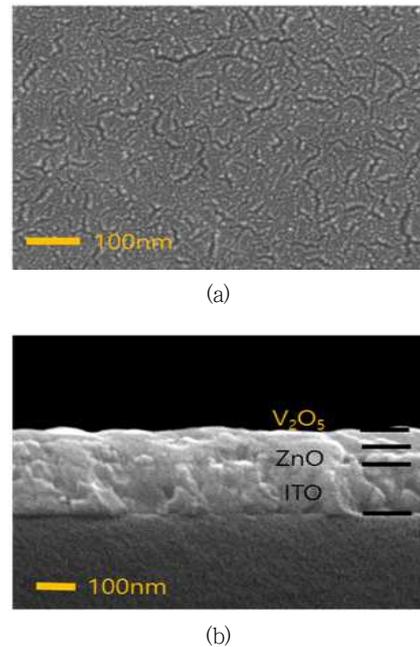
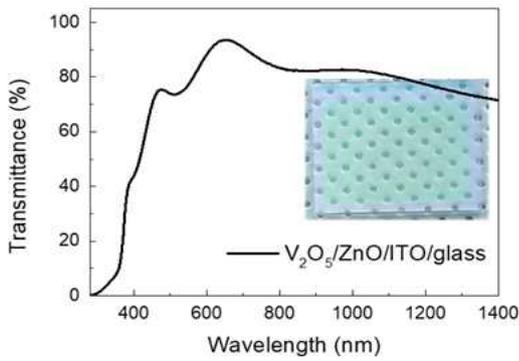


Fig. 2 SEM-images of V₂O₅/ZnO/ITO (a) top-view and (b) cross-sectional

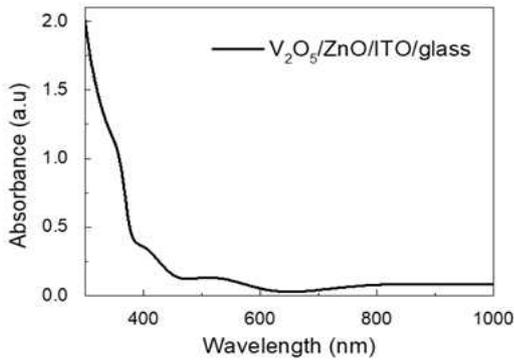
그림 3(a), (b)는 V₂O₅/ZnO/ITO/glass구조의 광전소자의 실제 사진과 그 투과도 그리고 흡수도를 보여준다. 소자의 투명함을 가시적으로 확인할 수 있으며 V₂O₅/ZnO/ITO/glass 소자는 450 nm 이하의 단파장 영역을 제외한 가시광선 영역에서 평균 70% 이상의 높은 투과율을 보인다. 또한 단파장 영역에서 흡수도가 급격히 증가함을 보이고 있다. 이를 통해, V₂O₅가 단파장 영역의 빛을 충분히 흡수하는 흡수층으로서 동작하고 있음을 알 수 있다.

그림 3(c)는 V₂O₅의 Tauc plot을 나타내었다. Tauc plot은 photon energy (hv)에 대한 (αhv)²의 함수로 나타나며 α는 박막의 투과율, 반사율 그리고 두께에 대한 식으로 나타나며 아래 식 (1)과 같다.

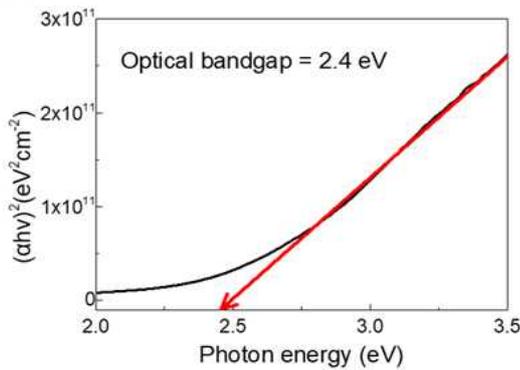
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (1)$$



(a)



(b)

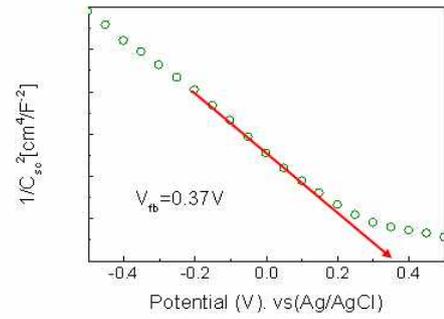


(c)

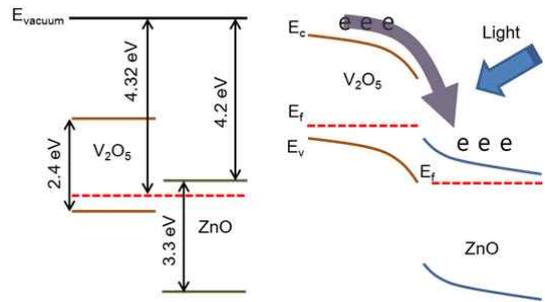
Fig. 3 Optical properties of $V_2O_5/ZnO/ITO$ (a) transmittance and (b) absorbance and (c) tauc plot

V_2O_5 의 optical bandgap은 Tauc plot을 통해 얻어졌으며 50 nm 두께에서 수치는 2.4 eV와 같다.

그림 4(a), (b)에는 V_2O_5 의 Mott-Schottky plot과 energy band diagram을 나타내었다. Mott-Schottky 분석은 Ag/AgCl (KCl, 1M)을 기준전극으로 사용하여 측정하였으며 V_2O_5 의 flat band potential (V_{fb})는 약 0.37 V로 work function은 약 4.32 eV로 계산되었다. V_2O_5 의 V_{fb} 를 통해 다수 캐리어가 정공이고 이는 V_2O_5 가 p-type 반도체로 동작함을 의미한다. ZnO의 electron affinity는 약 4.2 eV이며 그림 4(b)에 나타내었다. 그림 4(b)와



(a)



(b)

Fig. 4 (a) Mott-Schottky plot for V_2O_5 (b) energy band diagram

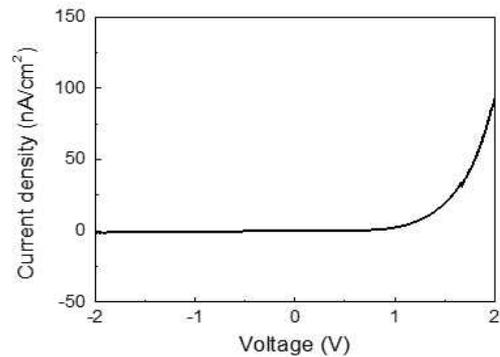


Fig. 5. Dark I-V characteristics of $V_2O_5/ZnO/ITO/glass$ device

같이 빛이 흡수될 때 V_2O_5 와 ZnO 사이에 band edge가 형성되고 광전자는 ZnO로 이동하게 된다. 이동한 광전자는 ITO 전극을 통해 포집되어 외부로 이동한다.

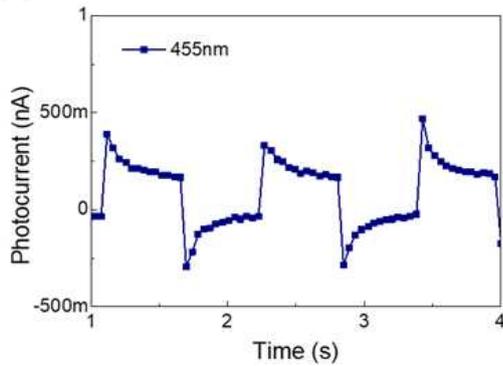
그림 5에는 $V_2O_5/ZnO/ITO/glass$ dark I-V 특성을 나타내었으며 뚜렷한 정류 특성을 보여준다. 광전소자의 접합에 대한 품질은 정류비(rectifying ratio)에 의해서 결정이 되고, -1V에서의 전류 값과 +1V에서의 전류 값의 상대비로 결정된다. 정류비는 아래 식 (2)와 같으며 표 1에는 소자의 정류비를 나타내었다.

$$Rectifying\ ratio = \frac{I_{at+1V}}{I_{at-1V}} \quad (2)$$

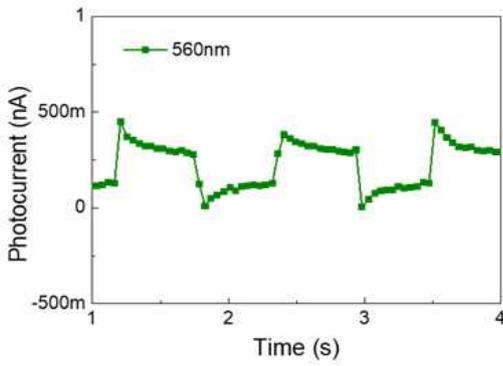
Table 1. Rectifying ratio of V₂O₅/ZnO/ITO/glass device

| Rectifying ratio | |
|------------------|----------|
| I _{+1V} | 24.23 nA |
| I _{-1V} | 0.244 nA |
| Rectifying ratio | 99.25 |

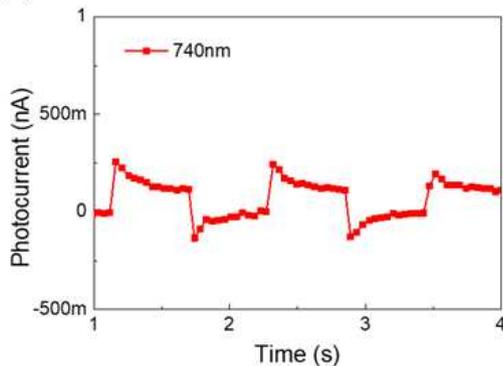
정류비는 99.25로 소자가 뚜렷한 다이오드 특성을 보여줌을 알 수 있고 이는 V₂O₅와 ZnO 사이의 P-N 접합이 형성되었음을 나타낸다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 Photo-response of device at (a) 455nm (b) 560nm and (c) 740nm

그림 6에서는 455 nm, 560 nm, 740 nm의 파장의 LED를 이용하여 외부전압을 가하지 않은 상태에서 1Hz의 주파수로 on-off를 반복하여 광응답을 측정하였다. V₂O₅/ZnO/ITO/glass 구조의 광전소자는 세가지 파장에서 모두 동작함을 확인하였고 455 nm, 560 nm, 740 nm의 파장에서 각각 0.25 nA, 0.33 nA, 0.17 nA의 광전류 수치를 보였고, 광응답비는 각각 1.6, 4.88, 2.68의 수치를 보였다. 광응답비는 광전류와 dark 상태에서의 전류의 비로 아래 식 (3)과 같이 나타낸다.

$$Photoresponse\ ratio = \frac{I_{light-on}}{I_{light-off}} \quad (3)$$

광전소자의 광전류가 크고 dark 상태에서의 누설전류가 작을 때 성능이 우수하다고 할 수 있다. 이번 연구에서 V₂O₅/ZnO/ITO/glass 구조의 광전소자는 전류의 수치는 매우 작지만 소자의 동작을 확인하였고 추후 저항 개선, 물질의 결정성 개선, selective contact과 같은 연구를 진행하여 성능 개선이 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서 모든 공정은 sputtering system을 이용하여 후면 전극으로 ITO를 증착하고, 그 위에 ZnO, V₂O₅를 증착해서 광전소자를 제작했다.

광전소자의 투과도는 가시광에서 평균 70% 이상의 수치를 보였고 가시적으로도 투명함이 보였다. 흡수도 또한 단파장에서 급격히 증가함을 확인하였고 V₂O₅가 단파장 흡수층으로서 역할을 한다는 것을 보였다. 또한 I-V특성 그래프에서 정류비가 99.25이므로 뚜렷한 정류 특성을 지닌 광전소자임을 알 수 있고, 빛의 파장에 따른 전류응답 그래프를 통해서 넓은 파장 영역에 대한 광전소자의 감도가 우수하다는 것이 보였다.

V₂O₅/ZnO/ITO/glass 구조의 투명 광전소자의 광전류의 수치가 nA 단위의 매우 작은 수치를 보였지만 추후 연구를 통해 광전류의 수치와 더 나아가 전압의 수치를 개선시킨다면 투명 광전소자로서 충분한 가치를 가질 것으로 보인다. 우수한 광학적 특성을 가지는 V₂O₅기반의 광전소자는 향후 투명 광전소자의 개발에 있어서 기초 기술로서 많은 이점을 제공할 것으로 예상된다.

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-20168520011370).

References

- [1] A. Takagi, K. Nomura, H. Ohta, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Thin Solid Films*, 486, 38, 2005. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.223>]
- [2] C. J. Kim, S. W. Kim, J. H. Lee, J. S. Park, S. I. Kim, J. C. Park, E. H. Lee, J. C. Lee, Y. S. Park, J. H. Kim, S. T. Shin, and U. I. Chung, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 252103, 2009. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3275801>]
- [3] H. S. Kim, M. Patel, H. K. Kim, J. Y. Kim, M. K. Kwon, and J. D. Kim, *Mater. Lett.*, 160, 305, 2015. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.142>]
- [4] J. Liu, X. Wang, Q. Peng, and Y. Li, *Adv. Mater.* 17, 764, 2005. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400993>]
- [5] D. Barreca, L. Armelao, F. Caccavale, V. Di Noto, A. Gregori, G. Rizzi, and E. Tondello, *Chem. Mater.* 12, 98, 2000. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm991095a>]
- [6] H. Y. Yu, B. H. Kang, U. Pi, C. Park, S. Choi, and G. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 86, 253102, 2005. [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1954894>]
- [7] R. Ostermann, D. Li, Y. Yin, J. McCann, and Y. Xia, *Nano Lett.* 6, 1297, 2006. [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl060928a>]
- [8] Y. Wang, H. Zhang, W. Lim, J. Lin, and C. Wong, *J. Mater. Chem.* 21, 2362, 2011. [DOI: <https://doi.org/10.1039/C0JM02727H>]
- [9] D. Su and G. Wang, *ACS Nano* 7, 11218, 2013. [DOI: <https://doi.org/10.1021/nm405014d>]
- [10] V. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, and I. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, 65, 2963, 1994. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.112478>]
- [11] W. I. Park, J. S. Kim, G. C. Yi, M. H. Bae, and H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 5052, 2004. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1821648>]
- [12] Kumar, M., Patel, M., Lee, G.-N., Kim, J., *ACS Appl. Nano Mater.* 2017. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acsanm.7b00172>]
- [13] Kim, H. S., Kumar, M. D., Park, W. H., Patel, M., Kim, J., *Sensors Actuators, A Phys.* 253, 35, 2017. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2016.11.020>]
- [14] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.*, 86, 6451, 1999. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.371708>]
- [15] T. Karasawa and Y. Miyata, *Thin Solid Films*, 223, 135, 1993. [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90737-A](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(93)90737-A)]
- [16] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota, and K. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8, 1403, 1990. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.576890>]

저 자 소 개

**김 상 윤 (Sang-yun Kim)**

1993년 2월 12일생 2012년~현재 인천대학교 전기공학과 재학

E-mail : sykim2023@naver.com

**최 유 립 (You-rim Choi)**

1996년 6월 10일생 2015년~현재 인천대학교 전기공학과 재학

E-mail : fladbchl@naver.com

**이 경 남 (Gyeong-Nam Lee)**

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

E-mail : rudska8741@gmail.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@inu.ac.kr