

산화물 반도체 기반의 이종접합 광 검출기

이상은^{1,2}, 이경남^{1,2}, 예상철¹, 이성호¹, 김준동^{1,2,a}

¹ 인천대학교 전기공학과

² 인천대학교 차세대 에너지 융합연구소 광전에너지소재연구실

Metal Oxide-Based Heterojunction Broadband Photodetector

Sang-eun Lee^{1,2}, Gyeong-Nam Lee^{1,2}, Sang-cheol Ye¹, Sung-ho Lee¹, and Joondong Kim^{1,2,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

² Photoelectric and Energy Device Application Lab, Multidisciplinary Core Institute for Future Energies, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

(Received November 14, 2017; Revised December 28, 2017; Accepted December 29, 2017)

Abstract: In this study, double-layered TCO (transparent conductive oxide) films were produced by depositing two distinct TCO materials: SnO₂ works as an n-type layer and ITO (indium-doped tin oxide) serves as a transparent conductor. Both transparent conductive oxide-films were sequentially deposited by sputtering. The electrical and optical properties of single-layered TCO films (SnO₂) and double-layered TCO (ITO/SnO₂) films were investigated. A TCO-embedding photodetector was realized through the formation of an ITO/SnO₂/p-Si/Al layered structure. The remarkably high rectifying ratio of 400.64 was achieved with the double-layered TCO device, compared to 1.72 with the single-layered TCO device. This result was attributed to the enhanced electrical properties of the double-layered TCO device. With respect to the photoresponses, the photocurrent of the double-layered TCO photodetector was significantly improved: 1,500% of that of the single-layered TCO device. This study suggests that, due to the electrical and optical benefits, double-layered TCO films are effective for enhancing the photoresponses of TCO photodetectors. This provides a useful approach for the design of photoelectric devices, including solar cells and photosensors.

Keywords: SnO₂, Photodetector, Photoresponse, P-Si, ITO

1. 서론

TCO (transparent conductive oxide)는 높은 투과율과 전기전도도를 가지는 독특한 물질이다. 가시광선 영역(380~780 nm)에서 투과율이 80%가 넘고 Optical

bandgap은 3.0 eV가 넘으며 10^{-3} ~ 10^{-4} Ω의 비저항을 갖는다. TCO의 이러한 특징은 가시광선 영역의 빛을 전기에너지로 바꾸는 데 효과적이다 [1-4]. 특히 높은 투과율의 측면에서 TCO는 박막태양전지에서 투명전기 접점 또는 전극으로 작용하는 다양한 종류의 감광성 전자 장치의 필수 구성 요소이다 [5,6].

TCO 물질 중 하나인 SnO₂는 n-type 반도체로서 3.6 eV의 넓은 optical band-gap을 가지고 있으며 200°C부터 600°C까지 넓은 온도범위에서 공정이 가능하다. 또한 물리적으로 안정하며 무독성의 성질을 가지고 있고 수급 여건이 좋고 경제적으로도 뛰어나다. 이러한 이점들 때문에 금속산화물들 중에서도 SnO₂와 관련한 많은 연구

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

Sang-eun Lee, Gyeong-Nam Lee, Sang-cheol Ye, and Sung-ho Lee equally contributed to this work.

Copyright ©2018 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.

가 이루어지고 있다 [7]. 투과율 측면에서도 가시광선과 근적외선에 대해서 80% 이상의 높은 투과율을 보인다. 그러나 SnO₂ 단일 구조의 경우 비저항이 높아 투명 전도성 전극으로 사용하기 위해서는 다른 물질과의 접합을 통해 전기전도도를 향상시킬 필요가 있다 [8].

한편 SnO₂ 이외에 많이 사용되고 있는 TCO 재료 중 하나는 ITO (indium tin oxide)이다. ITO는 고도로 축퇴된 n-type 반도체이며, 3.5 eV 이상의 optical band gap을 가지고 있다. ITO의 가장 큰 장점은 높은 투과성을 가짐과 동시에 10⁻⁴ cmΩ의 낮은 저항을 가지고 있다는 점이다 [9-11].

본 실험에서는 비저항이 큰 SnO₂의 단일 구조의 단점을 보완하기 위해 SnO₂에 ITO를 접합시켜 ITO/SnO₂/p-Si/Al 구조의 광전소자를 제작하였으며, 전류-전압 곡선(dark IV)과 광 응답(photo-response)을 측정하여 ITO를 사용하지 않은 단일 TCO 광전소자(SnO₂)와 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 p-Si 기판을 이용하여 공정하였고 초음파 클리너로 아세톤, 메탄올, 증류수 순서로 10분간 세정작업을 진행하고 산화 방지를 막기 위해 nitrogen blowing으로 건조작업을 마쳤다.

공정순서는 그림 1에 도식화하였다. SnO₂는 RF-스퍼터링 기법으로 RF 300 W, Ar (30 sccm) 조건에서 각각 (a) 3분, (b) 6분, (c) 10분간 시간을 달리하여 스퍼터링하였고 100°C에서 열처리를 하였다. 다음으로 ITO를 DC 300 W, Ar (50 sccm), 조건에서 DC-스퍼터링 기법으로 증착하였고 SnO₂와 마찬가지로 각각 시간을 달리하여 스퍼터링하였다. 스퍼터링을 마친 후 RTP (rapid thermal processing) 공정을 통해 500°C로 급속 열처리를 통하여 ITO의 전도도와 투과도를 높였다. 그리고 기판을 뒤집어 후면 전극인 Al을 상온에서 DC-스퍼터링 기법으로 DC 300 W, Ar (30 sccm) 조건에서 10분간 스퍼터링하였다.

본 실험에서는 이중 TCO층(ITO/SnO₂)의 전체 두께를 약 120 nm로 하여 ITO/SnO₂ 각 물질의 스퍼터링 시간을 달리하여 두께를 변화시켰다. 전체 두께의 변화가 있을 경우 이중층의 광학적 특성의 변화가 크기 때문에 이를 최대한 배제하고 ITO와 SnO₂층의 특성을 분석하기 위해 이중층을 120 nm로 유지를 한 상태에서 각 층에 변화를 주었다. Sample 1은 ITO/SnO₂의 두께를

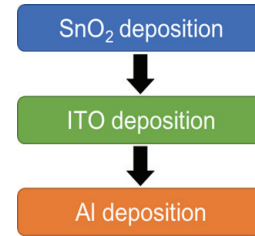


Fig. 1. Fabrication steps of ITO/SnO₂/p-Si/Al photodetector.

40 nm/80 nm, sample 2는 80 nm/40 nm, sample 3은 100 nm/20 nm으로 제작하였으며 이를 단일 SnO₂ (120 nm)층을 이용한 reference 소자와 비교 분석하였다.

전계 방출형 주사 현미경(FE-SEM)을 사용하여 소자의 두께와 구조를 관찰하였고, UV-vis spectro photometer (UV-2600)를 사용하여 투과율과 반사율을 측정하고 광 응답 장비(WonA, ZIVE SP1)를 사용하여 광 응답과 임피던스를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에는 SnO₂의 광학적 특성을 나타내었다. 그림 2(a)에서 SnO₂의 투과율은 400~1,000 nm의 파장에서 증착된 두께 20 nm, 40 nm, 80 nm에 따라 투과율이 각각 90%, 85% 그리고 78%으로 우수한 투과율을 보였다. 그림 2(b)에는 tauc plot을 나타내었으며 photon energy (hv)에 대한 (αhv)²의 함수로 나타난다. 여기서 hv와 흡수계수 α는 아래의 식과 같다.

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

$$hv = \frac{1.24}{\lambda} \quad (2)$$

Tauc plot을 통해 SnO₂의 optical bandgap을 얻을 수 있으며 이번 실험에 사용된 SnO₂ films은 약 3.7~3.9 eV의 optical bandgap을 가지고 있다. SnO₂의 광학적 특성을 표 1에 나타내었다. SnO₂의 광학적 특성으로 인해 입사된 빛의 대부분은 SnO₂ films을 투과하여 흡수층으로 사용된 p-Si에 흡수되게 된다. 그 결과 보다 많은 광전자 생성이 가능하게 된다.

그림 3(a)에서 소자 구조의 모식도와 실제 소자 사진을 나타내었다. 그림 3(b)는 전계 방출형 주사 현미

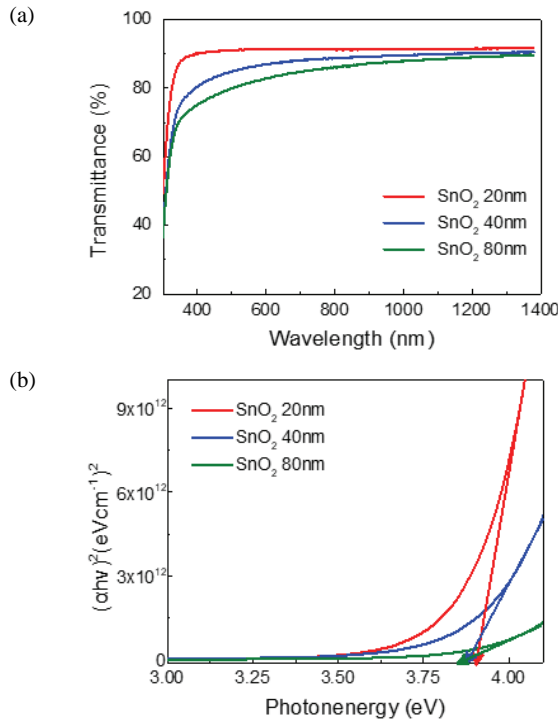


Fig. 2. Optical properties of SnO₂ (a) transmittance and (b) tauc plot.

Table 1. Optical properties of SnO₂.

| Thickness (nm) | Transmittance (%) | Optical bandgap (eV) |
|----------------|-------------------|----------------------|
| 20 | 90 | 3.81 |
| 40 | 85 | 3.78 |
| 80 | 78 | 3.75 |

경(FM-SEM)을 이용하여 촬영한 ITO/SnO₂/p-Si/Al 소자의 표면과 단면도이다. FE-SEM을 이용하여 p-Si 위에 SnO₂와 ITO가 증착되었음을 확인하였고 FE-SEM을 이용한 단면도에서 sample 1은 ITO/SnO₂의 두께가 40 nm/80 nm, sample 2는 80 nm/40 nm, sample 3은 100 nm/20 nm으로 증착된 것을 나타내고 있다.

그림 4에서는 ITO/SnO₂/p-Si/Al photodetector의 I-V 특성(a) 그리고 ITO/SnO₂/p-Si의 반사율(b)과 ITO 층만 사용한 경우의 반사율(c)을 나타내었다. P-Si과 SnO₂의 접합의 quality를 결정하기 위해 rectification ratio(정류비) 수치를 사용하였으며 그 값은 아래 식에서 얻을 수 있다.

$$Rectification\ ratio = \frac{I_{at+0.5V}}{I_{at-0.5V}} \quad (3)$$

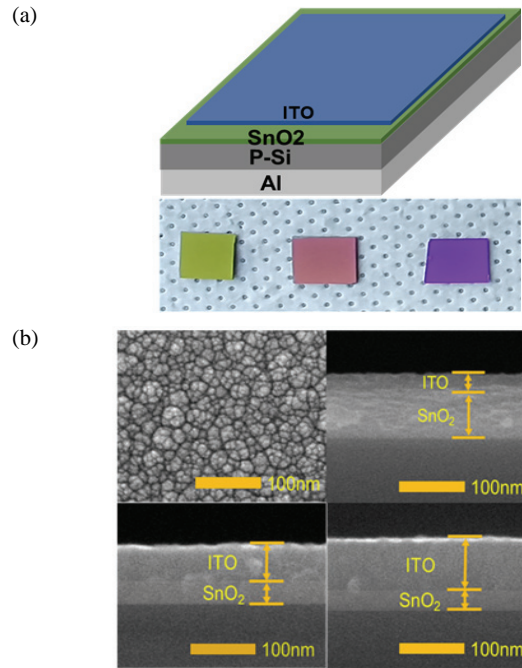


Fig. 3. (a) Schematic and photographic images of ITO/SnO₂/p-Si/Al photodetector and (b) SEM images: top-view and cross-section.

정류비는 ITO와 SnO₂를 각각 40 nm, 80 nm의 두께로 증착한 sample 1에서 400.64, 80 nm, 40 nm로 증착한 sample 2에서 15.36, 100 nm, 20 nm로 증착한 sample 3에서 9.57을 보였으며 SnO₂만을 120 nm로 증착한 reference에서 1.72가 계산되었다. SnO₂를 단일 층으로 사용한 소자에 비해 ITO를 이용하였을 때 정류비는 전체적으로 향상된 수치를 보였으며 특히 sample 1에서 크게 향상되었다. 반사율은 sample 1에서 평균 2.77%, sample 2에서 5.55% 그리고 sample 3에서 4.99%를 보였으며 이 값들은 bare Si의 평균적인 반사율인 38.55%과 ITO 단일 층이 Si 위에 증착된 경우와 비교해 크게 저감된 수치이다. 이는 refractive index matching에 의해 큰 반사를 저감을 얻었다고 할 수 있다. 표 2에는 각 소자의 정류비와 반사율을 나타내었다.

빛은 굴절률(refractive index)이 큰 물질을 만나면 투과하지 못하고 반사되게 되는데 이때 큰 굴절률을 가지는 물질과 1의 굴절률을 가지는 공기 사이에 작은 굴절률의 물질을 사용하면 반사율을 줄일 수 있다. 각 층의 굴절률은 아래의 식과 같이 얻을 수 있다.

$$R = \left(\frac{n_s^2 - n_1 n_2}{n_s^2 + n_1 n_2} \right)^2 \quad (4)$$

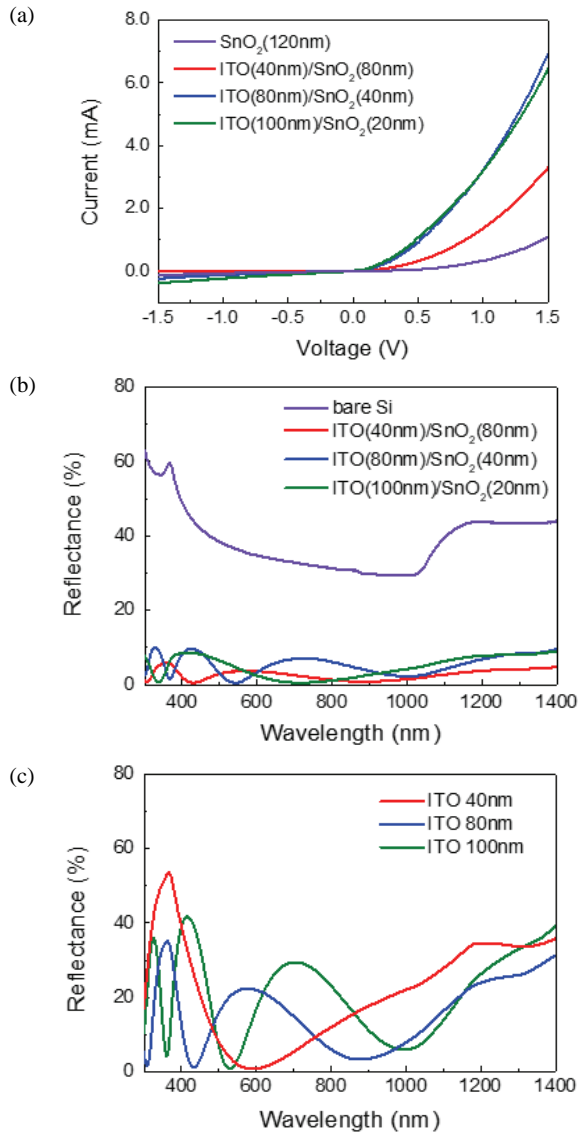


Fig. 4. (a) I-V characteristic of ITO/SnO₂/p-Si/Al photodetector, (b) reflectance of ITO/SnO₂/p-Si/Al photodetector, and (c) reflectance of ITO/p-Si.

여기서 R 은 반사율, n_s 는 증착된 물질의 굴절률, n_1 은 공기의 굴절률($n_1 = 1$), n_2 는 기판의 굴절률이다. 기판의 굴절률과 공기의 굴절률인 1의 중간 값이 반사율을 최대한 저감시킬 수 있는 이상적인 굴절률이며 이 값은 실리콘 기판의 반사율로부터 계산된 굴절률의 값과 1의 중간 값으로 계산되었다. 식 (4)에 의해 단일 ITO층과 ITO/SnO₂층의 굴절률을 계산하였으며 이상적인 굴절률과 비교하였다. 굴절률은 455 nm, 560 nm, 740 nm, 980 nm 파장에서 계산되었으며 그 값은 표

Table 2. Rectification ratio and reflectance of ITO/SnO₂/p-Si/Al photodetector.

| | Rectification ratio | Reflectance (%) |
|-----------|---------------------|-----------------|
| Sample 1 | 400.64 | 2.77 |
| Sample 2 | 15.36 | 5.55 |
| Sample 3 | 9.57 | 4.99 |
| Reference | 1.72 | - |
| Bare Si | - | 38.55 |

Table 3. Refractive index of ITO and ITO/SnO₂ in wavelength of 455 nm, 560 nm, 740 nm, and 980 nm.

| | 455 nm | 560 nm | 740 nm | 980 nm |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|
| ITO (40 nm) | 4.41 | 2.33 | 2.95 | 4.01 |
| ITO (80 nm) | 3.21 | 4.46 | 3.21 | 2.70 |
| ITO (100 nm) | 5.78 | 2.84 | 4.93 | 2.65 |
| Sample 1 | 2.46 | 2.63 | 2.32 | 2.13 |
| Sample 2 | 2.92 | 2.27 | 2.85 | 2.33 |
| Sample 3 | 3.3 | 2.66 | 2.1 | 2.44 |
| Ideal refractive index | 2.66 | 2.39 | 2.23 | 2.1 |

3에 나타내었다. ITO/SnO₂ 이중층은 단일 ITO층과 비교하여 넓은 파장에서 이상적인 굴절률과 가까운 값을 보여주고 있으며 이는 ITO/SnO₂ 이중층이 refractive index matching으로서 더 적합하고 더 낮은 반사율을 보여주는 그림 4(b), (c)의 결과와 일치한다고 할 수 있다.

그림 5(a)는 ITO/SnO₂/p-Si/Al photodetector의 임피던스를 보여주고 있으며 임피던스 값은 그림 5(b)의 등가회로를 모델링하여 구하였다. 각 sample의 series 저항 R_s 는 123 Ω (sample 1), 145 Ω (sample 2) 그리고 18.62 Ω (sample 3)이며 389 Ω (reference)에 비해 크게 줄어들었다. 또한 shunt 저항의 경우 sample 1에서 20.18 k Ω 으로 14.46 k Ω 인 reference와 비교하여 증가하였고 sample 2에서는 유사한 값을 보였다. 다만 sample 3에서 1.81 k Ω 으로 크게 줄어들었는데 이는 얇은 SnO₂의 두께의 영향이라고 볼 수 있다. 전자의 재결합까지 걸리는 시간 life time (τ)은 13.1 ms (sample 1), 10.7 ms (sample 2) 그리고 1.2 ms (sample 3)이고 reference에서 10.3 ms이다. τ 는 shunt 저항과 capacitance의 값에서 계산되었으며 아래의 식과 같이 표현된다.

$$\tau = RC \quad (5)$$

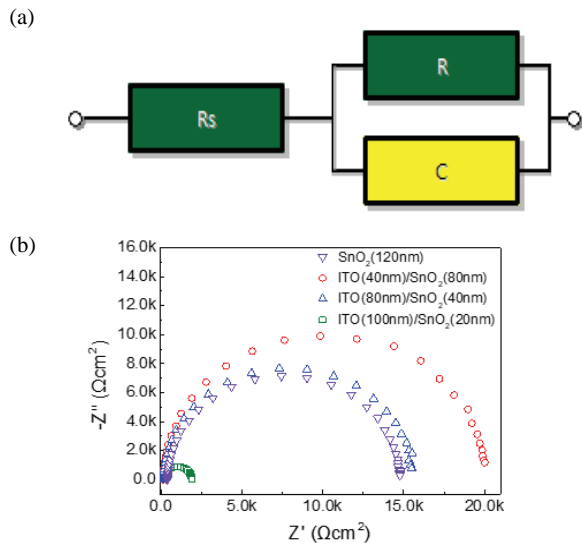


Fig. 5. (a) Equivalent circuit showing junction capacitance C, shunt resistance R and series resistance Rs and (b) impedance analysis of ITO/SnO₂/p-Si/Al photodetector.

Table 4. Impedance and life time of ITO/SnO₂/p-Si/Al photodetector.

| | Rs (Ω) | R (kΩ) | C (nF) | τ (ms) |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| Sample 1 | 123 | 20.18 | 648 | 13.1 |
| Sample 2 | 145 | 15.28 | 701.5 | 10.7 |
| Sample 3 | 18.62 | 1.81 | 651.8 | 1.2 |
| Reference | 389 | 14.46 | 714.2 | 10.3 |

표 4에는 각 소자들의 임피던스와 τ를 나타내었다.

그림 6(a)~(d)는 빛이 조사되었을 때와 그렇지 않을 때의 ITO/SnO₂/p-Si/Al 광 검출기의 광 응답을 보여 주고 있다. 응답파장은 자외선(365 nm), 가시광선 영역 (Blue: 455 nm, Green: 560 nm, Red: 740 nm), 적외선(980 nm)이다. 표 5에는 각 소자의 파장별 광전류 수치를 나타내었다. Sample 1의 경우 365~980 nm의 전 파장에서 reference sample과 비교하여 평균 200%의 큰 상승을 보였고 단파장에서는 약 1,500%의 증가를 보였다. 이는 ITO에 의해 소자의 series 저항이 크게 감소하였고 sample 1의 경우 τ의 수치가 13.1 ms로 단일 SnO₂ 소자의 10.3 ms와 비교하여 향상되었기 때문이라고 할 수 있다. 하지만 sample 2와 sample 3의 경우 오히려 광전류의 수치가 감소하였다. ITO에 의해 저항이 줄어들었지만 SnO₂의 두께 감소로 인해 접합의 quality가 낮아졌기 때문이라고 볼 수 있다. 즉 접

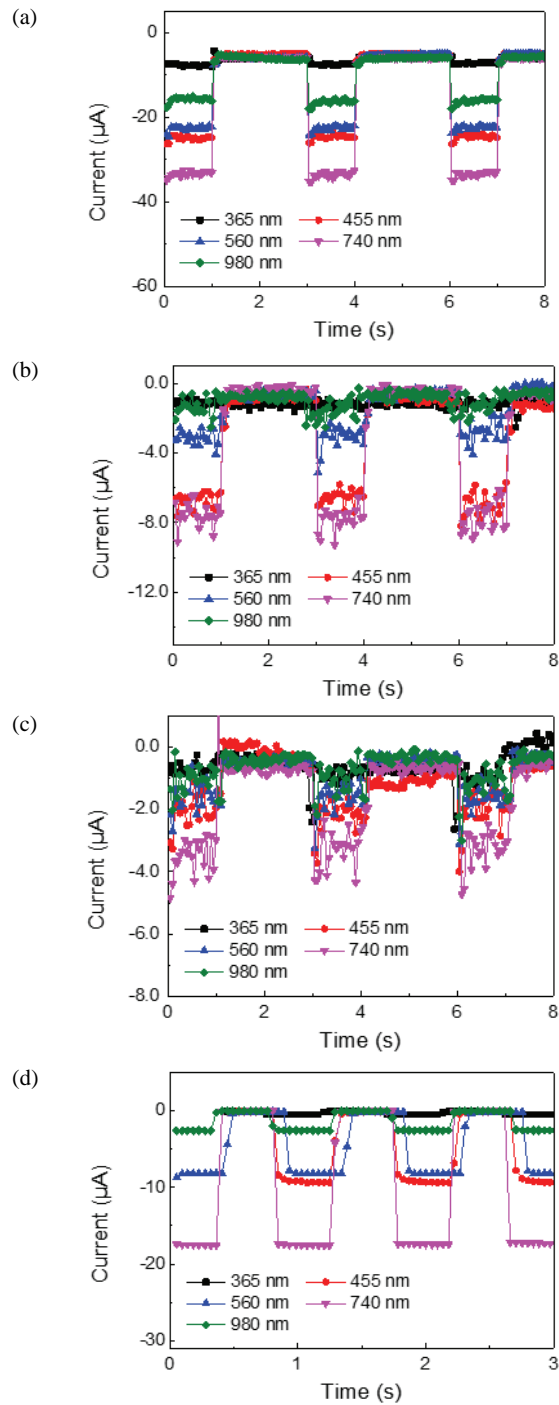


Fig. 6. Photo-response of ITO/SnO₂/p-Si/Al photodetector (a) ITO (40 nm)/SnO₂ (80 nm), (b) ITO (80 nm)/SnO₂ (40 nm), (c) ITO (100 nm)/SnO₂ (20 nm), and (d) SnO₂ (120 nm).

합의 quality 저하를 피하기 위해 최소 약 80 nm의 두께가 필요하다.

Table 5. Photocurrent of ITO/SnO₂/p-Si/Al photodetector.

| | Photocurrent (μA) | | | | |
|-----|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 365 nm | 455 nm | 560 nm | 740 nm | 980 nm |
| S.1 | 7.45 | 24.8 | 22.6 | 33.5 | 16.0 |
| S.2 | 1.16 | 6.75 | 2.95 | 7.56 | 1.34 |
| S.3 | 0.81 | 2.13 | 1.46 | 3.74 | 1.08 |
| Ref | 0.49 | 9.00 | 7.44 | 16.9 | 2.43 |

4. 결론

본 연구에서는 스퍼터링 공정을 이용하여 SnO₂의 광학적 특성을 분석하고 p-Si 기판에 SnO₂와 ITO를 이용한 이중층 TCO를 제작하여 ITO를 적용하지 않은 단일 SnO₂ 소자와 성능을 비교, 분석하였다.

I-V 특성 그래프에서 단일 TCO층(SnO₂)보다 이중층 TCO인 ITO/SnO₂를 이용한 소자에서 정류비가 크게 향상되었다. 또한 ITO/SnO₂/p-Si/Al 구조에서 확산 광전류의 증가를 보였으며, 실제적인 광전소자의 성능이 향상되었음을 알 수 있다. Sample 1에서 광전류 수치는 각 파장에 대해 전체적으로 향상되었으며 특히 자외선(365 nm), 적외선(980 nm) 영역에서의 이득이 매우 두드러졌다. 이는 ITO에 의한 series 저항의 감소와 life time의 증가 그리고 ITO/SnO₂층의 낮은 반사율에 의한 결과로 분석된다. 결과적으로 ITO/SnO₂ 이중 TCO층은 단일 SnO₂와 비교하여 광 검출기의 성능을 증가시켰다.

이번 연구는 SnO₂와 p-Si의 single junction을 이용한 광전소자의 제작과 ITO층을 이용한 성능 향상에 그 목적이 있다. 이는 향후 Si 기반의 광전소자 개발에 있어 보다 다양한 방식을 제시할 수 있을 것이다.

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 Incheon National University.

REFERENCES

- [1] J. George, R. Haley, B. Pate, S. Rozeveld, M. Krafft, M. T. Bernius, and S. Yeung, *Proc. 2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* (IEEE, Philadelphia, USA, 2009), p. 000440.
- [2] D. W. Kang, S. H. Kuk, K. S. Ji, H. M. Lee, and M. K. Han, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 138 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.04.068>]
- [3] D. J. Lee, J. Kim, G. E. Fernandes, J. H. Kim, C. M. Bledt, K. B. Kim, and J. Xu, *Proc. 2015 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)* (IEEE, San Jose, USA, 2015) p. 1.
- [4] R.E.I. Schropp, J. K. Rath, and L. T. Yan, *Proc. 2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Seattle, USA, 2011) p. 000274.
- [5] C. Guillén and J. Herrero, *Thin Solid Films*, **520**, 1 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.06.091>]
- [6] J. H. Yun and J. Kim, *Mater. Lett.*, **70**, 4 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.053>]
- [7] P. S. Kolhe, P. M. Koinkar, N. Maiti, and K. M. Sonawane, *Phys. B*, **524**, 90 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.056>]
- [8] M. Batzill and U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.*, **79**, 47 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>]
- [9] M.F.B.M. Nasir and M. H. Mamat, *Proc. 2016 IEEE Student Conference on Research and Development (SCoReD)* (IEEE, Kuala Lumpur, Malaysia, 2016) p. 1.
- [10] B. He, Z. Q. Ma, J. Xu, L. Zhao, N. S. Zhang, F. Li, C. Shen, L. Shen, X. J. Meng, C. Y. Zhou, Z. S. Yu, and Y. T. Yin, *Superlattices Microstruct.*, **46**, 664 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2009.04.013>]
- [11] S. S. Shinde and K. Y. Rajpure, *Mater. Res. Bull.*, **46**, 1734 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.05.032>]