RESEARCH ARTICLE

산화물 반도체(NiO/ZnO)기반의 투명 광전 소자 및 역바이어스를 통한 광응답 특성 향상

이준식[1] · Naveen Kumar[2] · Malkeshkumar Patel[2] · 신봉주[3] · 김준동[4†]

[1]인천대학교 전기공학과, 석사과정
[2]인천대학교 전기공학과, 겸임교수
[3]한국에너지기술평가원 수요관리실, 실장
[4]인천대학교 전기공학과, 교수

Enhancement of Metal-oxide (NiO/ZnO) Transparent Photodetector Properties with Bias Tuning

Lee Junsik[1] · Naveen Kumar[2] · Malkeshkumar Patel[2] · Shin Bong-Joo[3] · Kim Joondong[4†]

[1]Master Course, Department of Electrical Engineering, Incheon National University
[2]Assistant Professor, Department of Electrical Engineering, Incheon National University
[3]Head of Department, Demand management Office, Energy Efficiency Division Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP)
[4]Professor, Department of Electrical Engineering, Incheon National University

[†]Corresponding author: joonkim@inu.ac.kr

Abstract

A photodetector is a device that converts a light signal into an electrical signal. Most transparent ultraviolet (UV) photodetectors are composed of metal oxide materials having a wide energy bandgap. Here, we manufactured a high-performance transparent photodetector that specifies the UV region using a heterojunction structure of a metal oxide (n-type ZnO/p-type NiO). In particular, ZnO and NiO are less harmful to the human body, have a chemically stable structure, and are low cost due to abundant reserves. Our device can be applied to various fields of photoelectric devices, including solar cells and photodetectors, and human electronics. Owing to the photovoltaic effect of the ZnO/NiO device, the transparent photodetector can be operated in self-powered mode. To verify the optimum operation, bias tuning was applied to investigate the device's performances of response time and photocurrent. The characteristics of devices and their effects on electrical changes inside the device, including an increase in the depletion region, improvements in carrier collection and carrier velocity, and an increase in the electric field intensity, were analyzed by reverse bias.

Keywords: 투명 광검출기(Transparent Photodetector), NiO/ZnO, 역방향 전압(Reverse bias)

OPEN ACCESS

Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol.42, No.6, pp.41-50, December 2022
https://doi.org/10.7836/kses.2022.42.6.041

pISSN : 1598-6411

eISSN : 2508-3562

Received: 15 September 2022

Revised: 30 October 2022

Accepted: 2 November 2022

Copyright © Korean Solar Energy Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution NonCommercial License which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

광 신호를 전기적인 신호로 바꾸어 주는 광 검출기는 현재 화재 감지기, 자외선 검출기, 환경 센서 등 많은 분야에서 사용되고 있다. 특히 UV 광 검출기는 피부암, 면역 체계 손상,

노화 등 인간의 건강에 심대한 영향을 끼치는 자외선(ultraviolet : UV) 을 감지하는 소자로써 최근 수요가 꾸준하게 증가하고 있다[1-3].

하지만 대부분의 고성능 광 검출기는 고가의 물질을 기반으로 하거나, 제작과정이 어렵고 복잡하여 공정에 많은 비용이 소모되어 단가가 높은 것이 단점이다. 이러한 단점을 해결하고자, 본 연구에서 제작한 투명 UV 광 검출기는 금속 산화물을 사용하여 간단한 나노 구조로 공정 과정을 단축하였다. 또한 금속 산화물은 지구상에 풍부하게 매장되어 있어 비교적 낮은 원재료 가격을 가져 상업적으로 많은 이점을 가진다. 이러한 저렴하고 단순화된 공정을 기반으로 하는 디바이스의 투명한 특성은 대면적 디스플레이, 웨어러블 디바이스, 각종 센서, 창문 등 다양한 곳에 활용될 수 있어 뛰어난 범용성을 가진다[4,5].

광학적인 투과성을 유지하면서 높은 성능의 UV 광 검출기를 제작하기 위해 밴드갭이 넓은 금속 산화물인 NiO/ZnO 이종접합을 구성하였으며 투명 전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide, TCO)인 FTO (Fluorine doped Tin Oxide)를 디바이스 구조의 최하부에 위치시키고 디바이스 최상부에 은 나노와이어(Silver Nanowire : AgNWs)를 사용하여 광전기적으로 생성된 캐리어를 보다 효과적으로 수집할 수 있는 양면 투광형 전극 구조로 구성하였다. 이렇게 제작된 투명 UV 광 검출기는 외부 전압 없이도 광 검출기로서 우수한 성능을 보이나 외부 전압을 인가하면 보다 뛰어난 소자특성을 얻을 수 있다. P-N 접합의 공핍층에 충분한 에너지의 빛이 입사했을 때 전자-정공 쌍(Electron-Hole Pair : EHP)이 형성되고 각 캐리어들은 확산(diffusion)과 소자 내부에 형성된 전계에 의해서 정공은 P-type반도체 쪽으로 전자는 N-type반도체 쪽으로 이동하게 된다. P-N 접합에서 P-type 물질에 양의 전극 N-type 물질에 음의 전극을 연결하여 전압을 인가했을 때 순방향 전압이라 하고 그 반대의 경우를 역방향 전압이라고 한다. 광 검출기에 역방향 전압을 증가시키면 외부 전압에 의해 공핍층의 넓이가 넓어지고 내부 전계의 세기가 증가하게 된다. 공핍층 넓이가 증가하면 보다 많은 빛을 흡수할 수 있으며 내부의 강해진 전계로 인해 캐리어의 이동 속도를 증가시키게 되는데 이는 광 검출기의 전체적인 성능을 향상시키는 원인이 된다[6].

위에서 기술한 이론을 바탕으로 소자에 인가되는 바이어스를 조절하면서 소자 특성을 측정, 분석하여 최적의 외부 전압을 찾아 소자의 성능을 향상시키고자 하였다.

2. 소자 제작 및 실험 방법

본 실험은 유리 기반위에 FTO가 코팅된 FTO-coated glass (735159 Aldrich, sheet resistance 7 Ω/□)를 기판으로 사용하여 NiO, ZnO, AgNWs를 순서대로 증착하여 층을 구성하였다. 증착 공정을 진행하기에 앞서 기판으로 사용될 FTO-coated glass를 세정하기 위해 초음파 세정기를 이용하여 아세톤, 메탄올, 증류수 순서로 각 과정 당 10 분간 세정작업을 진행한 후에 질소가스를 이용하여 건조작업을 진행하여 기판을 준비했다.

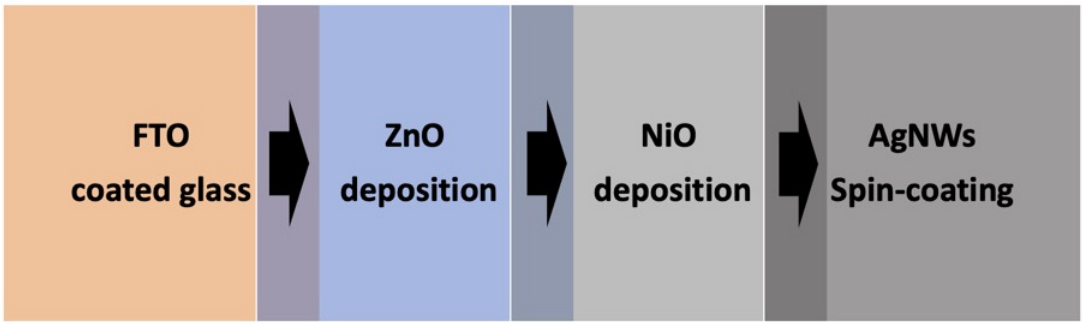

Fig. 1 Fabrication steps of transparent photodetector (FTO/ZnO/NiO/AgNWs)

실험 공정은 Fig. 1에 나타낸 순서로 진행된다. 증착 공정은 Physical Vapor Deposition (PVD) 방식의 Magnetron Sputtering System (SNTEK-12SN048)을 사용하여 진행하였다. 디바이스 제작 과정은 먼저 세정된 FTO-coated glass 위에 ZnO를 RF power 300 W, 공정압력 5 mTorr, Ar 50 sccm 분위기 조건으로 20 분간 증착하였다. 다음으로 Ni을 O_2와 reactive sputtering 하여 NiO층을 구성하기 위해 sputtering system을 이용하여 DC power 55 W, 공정압력 3 mTorr, Ar 20 sccm으로 증착하며 추가적으로 O_2 gas 5 sccm의 분위기를 형성하여 NiO 층을 구성하였다.

증착 공정을 통해 형성된 각 층의 두께는 ZnO는 250 nm, NiO 50 nm이다.

상부 전극을 구성하기 위해 AgNWs를 마이크로 피펫을 이용하여 샘플 상부에 떨어뜨려 2500 rpm의 속도로 스핀 코팅하였다.

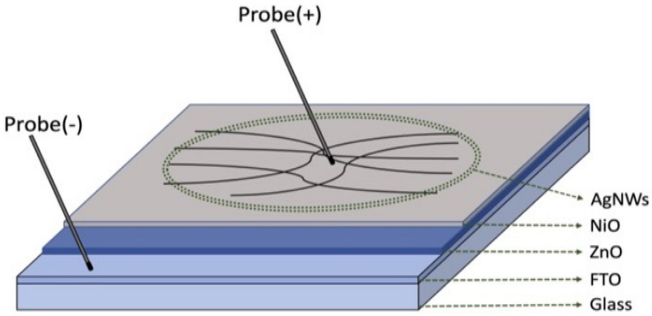

Fig. 2 Schematics diagram of FTO/ZnO/NiO/ AgNWs device

위의 과정을 통하여 Fig. 2와 같은 형태로 제작된 소자를 전계 방출형 주사 현미경(FE-SEM, Field emission scanning electron microscopy)을 이용하여 소자를 구성하는 박막물질의 구조를 확인하였고 광학적 특성을 알아보기 위해서 분광 광도계(UV-Vis Spectro photometer) (UV-2600)를 이용하여 투과율을 측정하였다. 또한 소자의 광 응답 특성 및 성능을 분석하기위해 (Potentiostat/galvanostat (PGStat, ZIVE SP2, WonA Tech))을 이용하여 Fig. 2에 도식화 한 내용처럼 AgNWs 층에 +전극을, FTO층에 -전극을 접촉시켜 -0.5 V부터 0.4 V

까지 외부전압 을 인가하며 50 Hz 주파수의 UV light (365 nm wavelength, 1.2 mW/cm^2)를 소자에 조사시키며 광전류를 측정했다.

3. 결과 및 토의

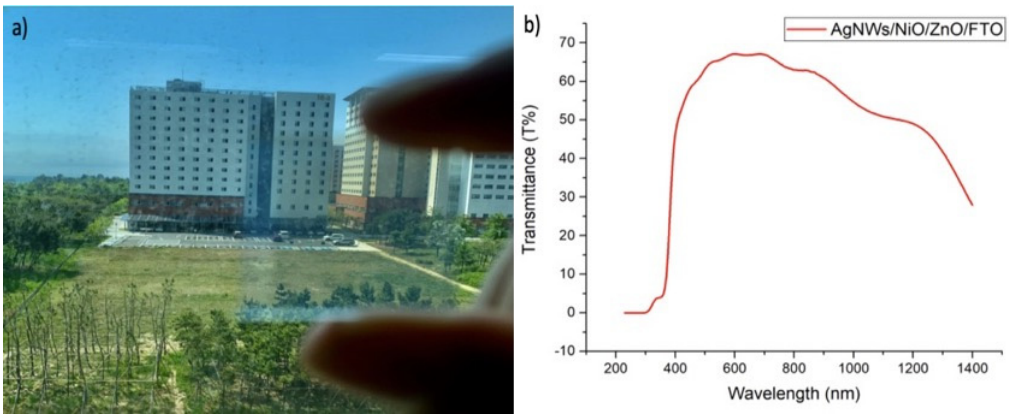

Fig. 3 (a) Photograph and (b) transmittance of FTO/ZnO/NiO/AgNWs

Fig. 3(a)는 실제 디바이스의 사진을 나타낸 내용으로 건물 외관을 디바이스와 함께 촬영 하여 디바이스의 높은 투과성을 육안으로 확인 할 수 있다. 다음으로 Fig. 3(b)는 분광 광도계(UV-Vis spectro photometer, UV-2600)를 이용하여 디바이스의 투과율을 측정하여 얻은 데이터를 나타낸 그래프이다. 디바이스의 투과율은 인간의 눈이 가장 높은 감도로 감지할 수 있는 550 nm 파장대의 빛에서 65.47%의 높은 투과율을 나타내어 시인성이 좋은 소자로 사용될 수 있음이 증명되었다. 또한 400 nm 이하의 파장대를 가진 자외선 영역에서는 투과율이 매우 낮아 빛이 거의 투과하지 못하는 것을 알 수 있으므로 UV영역의 빛을 효과적으로 차단, 흡수하고 있음을 확인할 수 있다.

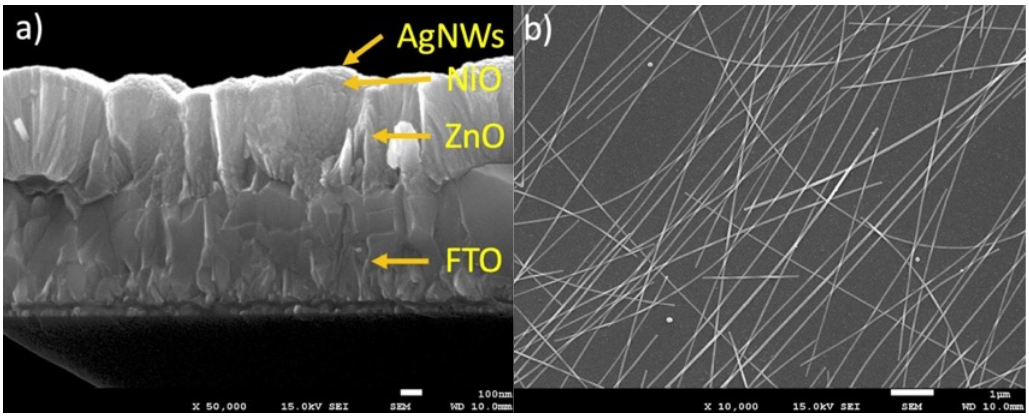

Fig. 4 FE-SEM images of FTO/ZnO/NiO/AgNWs (a) Cross section (b) Surface

Fig. 4는 전계 방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, JEOL JSM-7001F)을 통해 소자를 촬영한 사진이다. (a)는 50,000배 확대를 통해 디바이스의 단면을 볼 수 있는 이미지이다. 단면 사진을 통해 FTO, ZnO, NiO 층이 각각 500 nm, 250 nm, 50 nm 크기로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. (b)는 10,000배 확대를 통해 표면에 스핀 코팅된 AgNWs를 촬영한 사진이다. 사진에서 높은 전도성을 가진 수많은 은 나노와이어가 서로 얽혀 네트워크를 구성하고 있다. 이와 같이 조밀한 AgNWs 네트워크로 인해 소자의 표면저항(sheet resistance)이 12.6 Ω/□로 낮게 측정 되어 표면의 전도성이 매우 높은 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 와이어 사이의 공간으로 높은 투과성을 확보하는 동시에 전기적인 통로로 AgNWs가 사용되고 있음을 알 수 있다.

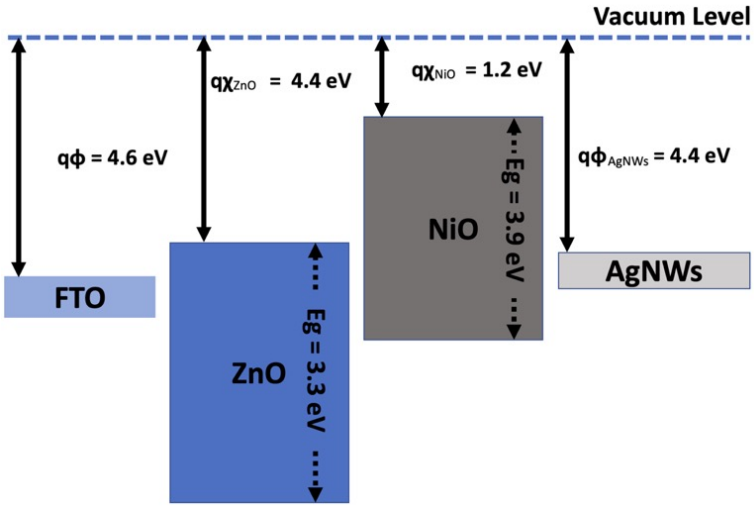

Fig. 5 Energy diagram of FTO/ZnO/NiO/AgNWs

실험에서 제작된 소자는 위에서 나타낸 Fig. 5에서 나타낸 것과 같은 에너지 특성을 가진다. 또한 ZnO와 NiO는 각각 3.3 eV, 3.9 eV의 에너지 밴드갭을 가지고 있어 매우 우수한 광학적 투과율을 나타낸다. 이러한 높은 밴드갭을 가지는 물질로 이종 접합을 구성하면 높은 Exciton binding energy로 인해 가시광선 영역은 디바이스를 투과하고 UV 영역을 특정하여 흡수해서 발전할 수 있는 디바이스가 된다. 두 개의 층이 접합하며, 다수 캐리어(major carriers)의 이동으로 전계를 발생하게 된다. 즉 전자(electrons)가 다수 캐리어인 n-type 물질인 ZnO의 전자가 p-type NiO 쪽으로 이동한다. 이러한 전자의 이동과 함께, p-type 물질인 NiO의 다수 캐리어인 정공(holes)이 n-type ZnO 쪽으로 이동하게 된다. 이러한 접합 초기의 캐리어 이동에 의해서 전계(electric field)가 공핍층(Space charge region, SCR)에 형성된다.

이렇게 형성된 공핍층에는 전자와 정공이 밀집되어 전자-정공 쌍을 이루고 있다. 공핍층에 전자-정공 쌍의 결합 에너지 이상의 충분한 에너지를 가진 빛이 입사되었을 때 결합이 깨지면서 형성된 전계에 따라 캐리어가 이동하여 전류가 흐르게 된다[7,8].

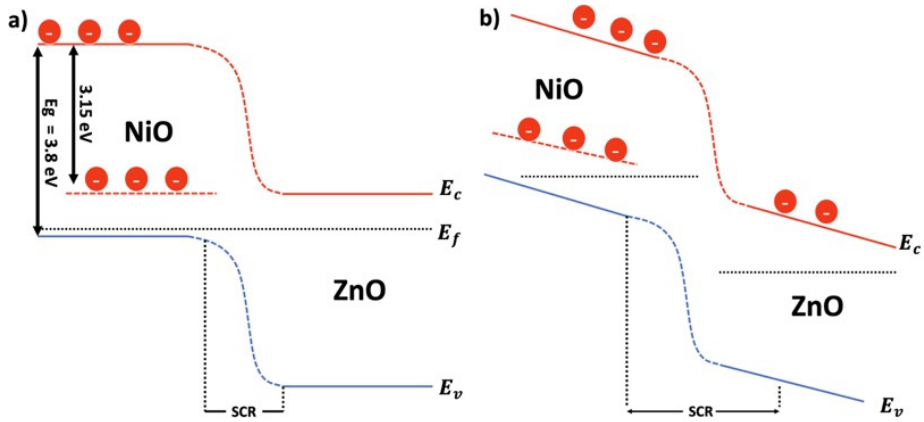

Fig. 6 Energy diagram of NiO/ZnO in (a) equilibrium state (b) Reverse biased condition

Fig. 6(a)는 NiO와 ZnO가 평형 상태인 에너지 다이어그램을 나타내고 (b)에서는 역방향 전압(reverse bias) 상태의 에너지 다이어그램을 나타낸다. 평형 상태에서는 정공을 다수 캐리어로 가지는 NiO와 전자를 다수 캐리어로 가지는 ZnO 사이에서 두 물질의 에너지가 평형상태를 이루어 공핍층과 에너지 장벽이 형성된 모습을 볼 수 있다. 외부 전압이 없는 평형상태에서는 내부에 형성된 공핍층으로 인한 전계만 형성되어 캐리어의 이동속도에 영향을 주기 때문에 광전효과로 생성된 캐리어는 충분한 속도를 가지지 못한다. 그에 반해 역방향 전압 상태에서는 소자에 가해진 외부 전압으로 생겨나는 전계가 기존에 형성된 전계에 더해져서 보다 강한 전계가 NiO 층 쪽으로 형성되기 때문에 광전효과로 생성된 캐리어의 이동속도가 증가하게 된다. 더불어 공핍층의 영역도 증가하여 전자-정공 쌍의 수가 늘어나기 때문에 빛 흡수에 따른 광 발생 캐리어(photogenerated carriers) 발생량이 많아져서 생성되는 광전류도 크게 향상된다. 따라서 역방향 전압으로 인한 에너지 다이어그램 변화는 전체적인 소자 특성 향상에 크게 기여한다는 것을 알 수 있다[9].

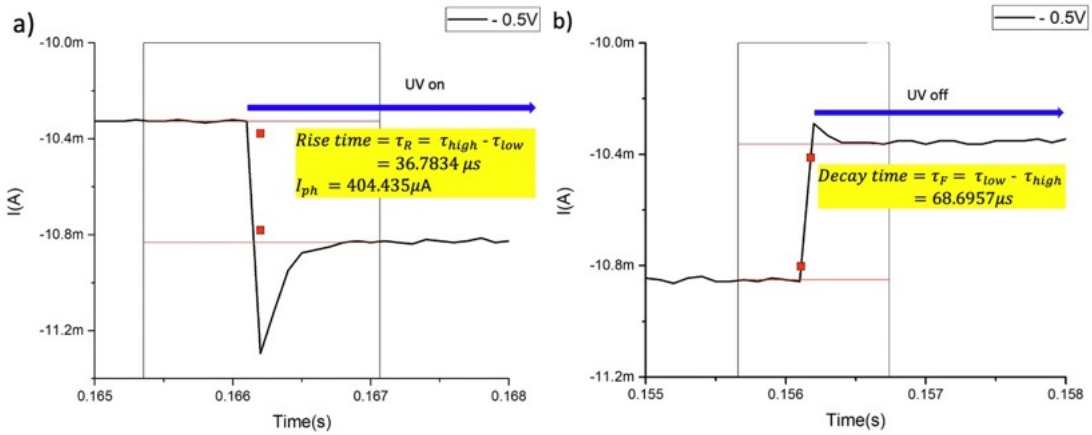

Fig. 7 UV LED (a) on (b) off response of FTO/ZnO/NiO/AgNWs

투명한 광전소자의 광응답 특성(photoresponses)을 분석하기 위해서, UV LED (1.2 mW/cm^2, 파장 365 nm)를 광원으로 50 HZ의 주파수로 UV를 조사하여 광전류를 측정하였다 Fig. 7(a)는 어두운 상황에서 UV LED를 켠 후 정상상태에 도달한 전류를 나타내고 (b)에서는 UV LED OFF 상태에서 다시 어두운 상황으로 전환했을 때 정상 상태까지 도달하는 상태를 나타낸다. 전류의 상승시간(τ_R)과 하강시간(τ_F)의 계산은 정상 상태에 도달한 전류 값을 기준으로 10%와 90%가 되는 지점의 시간을 측정하여 두 시간의 차이를 계산해서 구하였다. 광전류는 위 측정과 동일하게 UV가 켜진 상태와 꺼진 상태에서 정상 상태까지 도달한 전류 값의 차이를 계산하여 구하였다.

위 방식을 통하여 −0.5 V부터 0.4 V까지 디바이스에 인가되는 전압에 따라 발생하는 광 응답 특성을 분석하여 Table 1을 구성하였다.

Table 1 Analysis of photo response of transparent photodetector (FTO/ZnO/NiO/AgNWs)

Bias (v)	Rise time (μs)	Fall time (μs)	Photocurrent (μA)
-0.5	36.8	68.7	404.3
-0.4	41.7	60.2	316.4
-0.3	87.0	79.5	286.4
0	69.2	49.3	316.2
0.3	54.4	113.4	173.3
0.5	181.4	1,824.0	98.7

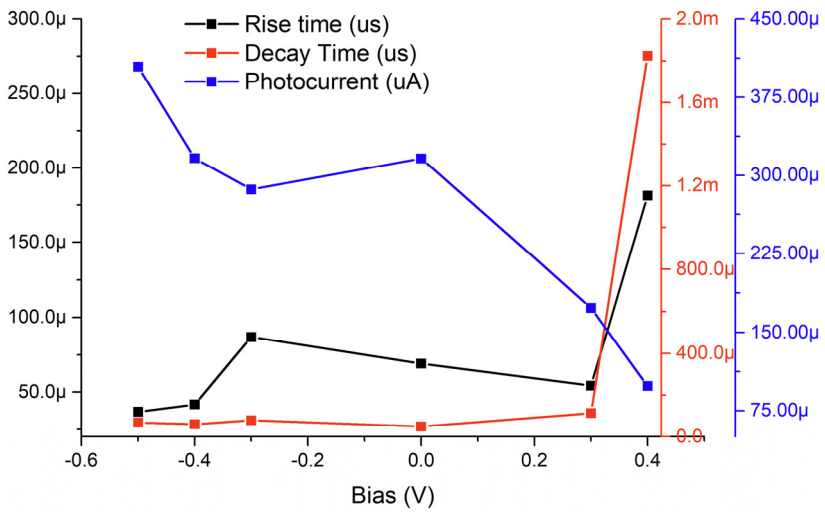

Fig. 8 Bias-dependent photoelectric performances of rise time, decay time, and photocurrent of transparent photodetector

Fig. 8은 Table 1에서 나타낸 응답특성을 그래프로 나타낸 내용이다. 디바이스에 가해진 외부전압이 −0.5 V부터 0.4 V까지 증가함에 나타난 특성으로 먼저 광전류는 역방향 전압으로 증가할수록 전류의 크기가 증가하는

것을 파악할 수 있다. 동일한 세기의 빛이 디바이스에 입사되었음에도 다음과 같은 특성을 나타내는 것은 외부 전압에 의해서, 공핍층의 영역이 확대되어 광흡수를 향상시켰음을 알 수 있다. 다음으로 응답 속도를 의미하는 상승 시간과 Decay time 또한 역방향 전압이 강해질수록 시간이 짧아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 특성은 디바이스 내부에 역방향 전압으로 인해 더해진 전계가 캐리어 이동속도를 증가시켜 반응속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 또한 이러한 산화물 기반 투명 광전소자(FTO/ZnO/NiO/AgNWs)는 외부 전압의 인가 없이도, 상당한 정도의 광반응을 측정하는 특성을 보이고 있다. 이러한 자가발전소자로 동작 가능한 것은 산화물 p/n 접합(n-ZnO/p-NiO)에서 광전소자의 기능을 가지는 것에 기인하며, 무전력 작동 소자에 유용하게 쓰일 수 있는 특장점이 된다.

빛의 특정 파장에서 검출기의 효율성을 나타내는 중요한 지표인 다음과 같이 정의되는 반응도(responsivity)를 통하여 디바이스의 특성을 파악할 수 있다[10].

$$R^* = I_{ph}/P_{in} \tag{1}$$

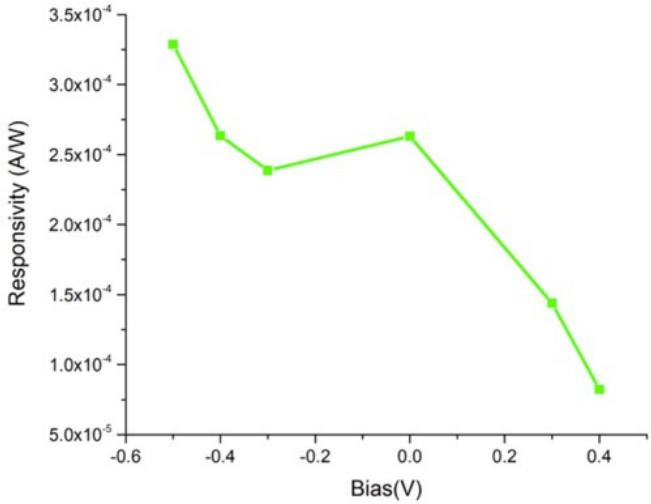

Fig. 9 Responsivity of FTO/ZnO/NiO/AgNWs

여기서, I_{ph}는 광전류를 나타내며, P_{in}은 전력 파워에 해당한다. 식(1)에 따라 반응도는 Fig. 9에서와 같이 나타난다. 광 검출기의 성능은 −0.5 V의 외부 전압을 디바이스에 인가했을 경우 가장 우수한 성능을 보이고 있으며 순방향 전압을 향해 전압을 변화시킴에 따라 광 검출 반응도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 산화물 기반 투명한 광전소자는 외부전원 없이도 스스로 동작하는 특성을 가지고 있으며, 외부 바이어스 조율에 의해 크게 향상될 수 있는 것을 확인하였다. 이러한 투명 광전소자는 인간의 시각을 방해하지 않으면서도 스스로 구동하는 특징을 가지고 있으므로, 향후 IoT 제품응용 분야와 휴먼 일렉트로닉스 등 다양하게 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서 스퍼터링 시스템을 사용하여 P-type NiO와 N-type ZnO 이종접합 구조의 UV 광검출기(UV photodetector)를 구성하고 인가전압을 조절하면서 디바이스의 특성을 파악하였다. 투명한 n-ZnO/p-NiO 소자는 광전 효과에 의해 무전력 작동이 가능하다. 아울러, 다이오드 특성이 사라지게 되는 항복전압(breakdown voltage) 보다 낮은 전압에서 역방향 전압을 인가했을 때 전압의 세기를 증가시켜 감에 따라 응답속도, 하강속도, 광전류의 세기 모든 측면에서 특성이 향상되는 것을 확인했다.

본 연구에서는 스스로 동작하는 투명 광전소자에 대한 작동을 포함하여, 외부 전압의 조율(tuning)을 통해서 더 높은 효율을 낼 수 있는 고성능 광 검출기를 구성할 수 있게 되었다. 투명한 특성과 바이어스 조율을 통해 저전력-고성능 디바이스로 사용될 수 있는 이점으로 인하여 웨어러블 디바이스, 온-디스플레이 디바이스, 건물 유리창, 휴면 일렉트로닉스 등 광 검출 센서를 필요로 하는 산업 전반에 고성능 광 검출기로써 사용될 수 있을 것이다.

후 기

The authors acknowledge the financial support of the Basic Science Research Program through the National Research Foundation (NRF-2020R1A2C1009480) by the Ministry of Education of Korea and Brain Pool Program funded by the Ministry of Science and ICT (NRF2020H1D3A2A02085884 and NRF-2020H1D3A2A02096147).

REFERENCES

1. Tian, W., Lu, H., and Li, L., Nanoscale Ultraviolet Photodetectors Based Ononedimensional Metal Oxide Nanostructures, Nano Research, Vol. 8, No. 2, pp. 382-405, 2015.
2. Xing, J., Wei, H., Guo, E. J., and Yang, F. Highly Sensitive Fast-response UV Photodetectors Based on Epitaxial TiO_2 Films, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 44, No. 37, 375104, 2011.
3. Al-Hardan, N. H., Abdullah, M. J., Ahmad, H., Aziz, A. A., and Low, L. Y., Investigation on UV Photodetector Behavior of RF-sputtered ZnO by Impedance Spectroscopy, Solid. State. Electron., Vol. 55, No. 1, pp. 59-63, 2011.
4. Chrissanthopoulos, A., Baskoutas, S., Bouropoulos, N., Dracopoulos, V., Poulopoulos, P., and Yannopoulos, S. N., Synthesis and Characterization of ZnO/NiO p-n Heterojunctions: ZnO Nanorods Grown on NiO Thin Film by Thermal Evaporation, Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications, Vol. 9, No. 2, pp. 132-139, 2011.
5. Ban, D. K., Patel, M., Nguyen, T. T., and Kim, J., All-Transparent Oxide Photovoltaics: AZO Embedded ZnO/NiO/AgNW Band Selective High-Speed Electric Power Window, Advanced Electronic Materials, Vol. 5, No. 10, 1900348, 2019.
6. Patel, M., Kim, H. S., and Kim, J. D., All Transparent Metal Oxide Ultraviolet Photodetector, Advanced Electronic Materials, Vol. 1, No. 11, 1500232, 2015.

7. Patel, M. and Kim, J. Transparent NiO/ZnO Heterojunction for Ultra-performing Zero-bias Ultraviolet Photodetector on Plastic Substrate, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 729, pp. 796-801, 2017.
8. Jeong, I. S., Kim, J. H., and Im, S., Ultraviolet-enhanced Photodiode Employing n-ZnO/p-Si Structure, Applied Physics Letters, Vol. 83, pp. 2946-2948, 2003.
9. Chen, J. Z., Chen, T. H., Lai, L. W., Li, P. Y., Liu, H. W., Hong, Y. Y., and Liu, D. S., Preparation and Characterization of Surface Photocatalytic Activity with NiO/TiO_2 Nanocomposite Structure, Materials, Vol. 8, No. 7, pp. 4273-4286, 2015.
10. Salunkhe, P., Bhat, P., and Kekuda, D., Performance Evaluation of Transparent Self-Powered n-ZnO/p-NiO Heterojunction Ultraviolet Photosensors, Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 345, 113799, 2022.