

SnS 기반의 고성능 투명 UV 광검출기

박왕희, 반동균, 김현기, 김홍식, Malkeshkumar Patel, 유정희, 김준동^a

인천대학교 전기공학과 광전에너지소재연구실

SnS-embedded High Performing and Transparent UV Photodetector

Wang-Hee Park, Dong-Kyun Ban, Hyunki Kim, Hong-Sik Kim, Malkeshkumar Patel, Jeong Hee Yoo,
 and Joondong Kim^a

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

(Received April 7, 2016; Revised May 24, 2016; Accepted May 25, 2016)

Abstract: Transparent UV photodetector was achieved by using wide bandgap metal oxide materials. In order to realize transparent heterojunction UV photodetector, n-type ZnO and p-type NiO metal oxide materials were employed. High light-absorbing SnS layer was inserted into the n-ZnO and p-NiO layers. High-performing UV photodetector was realized by ZnO/SnS/NiO/ITO structures to provide extremely fast response times (Fall time: 7 μ s and rise time: 13 μ s) and high rectifying ratio. The use of functional SnS-embedded photodetector would provide a route for high functional photoelectric devices.

Keywords: ITO, AZO, NiO, Absorbance, SnS, Photoresponse ratio

1. 서 론

SnS₂는 크리스탈 구조의 다이렉트 밴드갭이 1.3~1.5 eV, 인다이렉트 밴드 갭이 1.0~1.1 eV의 좁은 밴드 갭을 가진 n타입 반도체이지만, 이를 400°C에서 공정했을 때 기둥 모양의 입자를 가진 p타입 반도체인 SnS가 된다. 이때에 SnS 표면에는 어떠한 균열과 작은 구멍도 관찰되지 않는데, 이것은 태양 전지 및 광전소자 제조 시에 SnS를 이용하면 광 흡수에 있어 매우 유용한 이점을 갖는다는 것을 의미한다 [1].

SnS는 무독성이며 높은 흡수율을 가지며 주석(Sn)

과 황(S)이 저가 범용소(common materials)인 편이므로 최근에 태양 전지 및 광전소자 제작에 있어서 크나큰 이점이 있는 물질로 이용이 될 것이라는 관심을 받고 있다 [2-5]. 기존의 태양 전지 및 광전소자 제조 방법은 가격이 비싸다는 단점이 있는데 이 비용은 소자를 제조 시에 효율을 높이거나 광전 모듈의 제조비용을 줄임으로써 절감할 수 있다 [6].

NiO 물질은 3.6~4 eV의 밴드 갭과 빠른 반응 속도와 민감도가 탁월하고 투과성이 높고 전기전도도가 우수한 p-type 산화물 반도체이며 ZnO 물질은 3.4 eV의 밴드 갭과 높은 전기 전도도와 다른 산화물 반도체에 비해 가격이 낮은 장점을 가진 n-type 산화물 반도체이다. NiO와 ZnO의 이종접합은 매우 안정적이고 빠른 광 응답 속도를 가진다. 이는 투명한 광전소자의 제작에 있어 매우 큰 이점을 지닌다 [7].

본 실험에서는 NiO와 ZnO 층 사이에 매우 높은 흡수 특성을 가진 SnS를 증착하여, ZnO/SnS/NiO/ITO/Quartz 구조의 고성능의 투명 UV 광검출기를 제작하였으며,

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

SnS를 사용하지 않은 ZnO/NiO/ITO/Quartz 소자와 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 방법 및 순서

본 실험에서는 두께 500 μm 의 Quartz 기판을 사용했으며, 실험 진행에 앞서 ultrasonic cleaner를 이용하여 아세톤, 메탄올, 증류수의 차례로 세정작업을 진행한 후 nitrogen blowing으로 건조작업을 마쳤다.

본 실험의 공정 순서와 각 물질의 두께는 그림 1에 도식화하였다. Quartz 기판 위에 DC 스퍼터링하여 ITO 필름을 증착하였으며, 그 위에 NiO를 증착하기 위하여 Ni을 O_2 가스와 Ar가스를 동시에 주입하는 reactive 스퍼터링 방식을 이용하여 NiO를 형성하였다. Ni은 반응성이 좋기 때문에 Ni을 증착할 시에 아르곤과 산소를 주입하는 것만으로도 NiO를 형성할 수 있다. 그 후 스퍼터링 타겟을 SnS_2 로 사용하고 400°C 에서 디바이스에 증착을 하여 SnS가 증착이 되도록 수행하였다 [8]. 마지막으로 ZnO를 RF-스퍼터링을 통해 증착했다. 또한, SnS를 제외한 소자를 같은 방식으로 제작하여 비교 분석하였다.

본 실험의 소자의 구조를 관찰하기 위해 전계 방출형 주사 현미경(FE-SEM)을 사용하였고, 광학적 특성을 확인해 보기 위해 UV-vis spectro photometer (UV-1800)을 사용하여 반사율과 투과율을 측정했다. 또한 광 응답을 확인하기 위해 광응답 장비(WonA, ZIVE SP1)를 이용하였다.



Fig. 1. Fabrication steps of n-ZnO/SnS/p-NiO/ITO/Quartz heterojunction photoelectric device.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 ZnO/SnS/NiO/ITO/Quartz 구조의 도식도이며, 그림 2(b)는 SEM image로서 본 소자의 단면도를 보여준다. 각 물질의 두께는 각각 ITO 50 nm, NiO 50 nm, SnS 5 nm, ZnO 120 nm이며 고르고 일정한 좋은 형태의 이종접합을 보여준다.

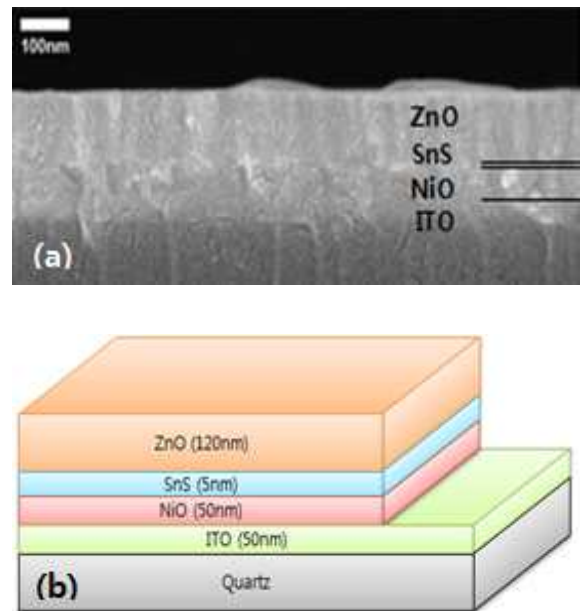


Fig. 2. (a) Schematics and (b) FE-SEM image of ZnO/SnS/NiO/ITO/Quartz.

디바이스의 후면 전극으로는 광학적으로 투명하고 전기적으로 전도성이 좋은 ITO를 이용하였다. Quartz와 p-type 실리콘 기판 위의 ITO를 투명전극으로 사용하기 위해서 NiO를 증착하기 전에 ITO의 노출 부분이 있는 소자를 제작하기 위하여 크립톤 테이프를 ITO 표면 일정 부분에 붙인 후 NiO를 증착하였다.

SnS를 증착하기 위해서는 SnS를 400°C 의 고온에서 스퍼터링을 하여야 하는데 크립톤 테이프는 200°C 이상에서 녹기 때문에 새도우 마스크(shadow mask)를 사용하여 ITO의 투명전극 부분을 가려주고 실험을 진행했다.

투과도와 반사도를 측정하고 비교하기 위하여 UV-1800을 사용하여 두 소자를 비교하였을 때 SnS가 증착된 소자는 220~1,400 nm까지의 모든 파장에서 1% 미만의 매우 낮은 반사율이 측정됐다.

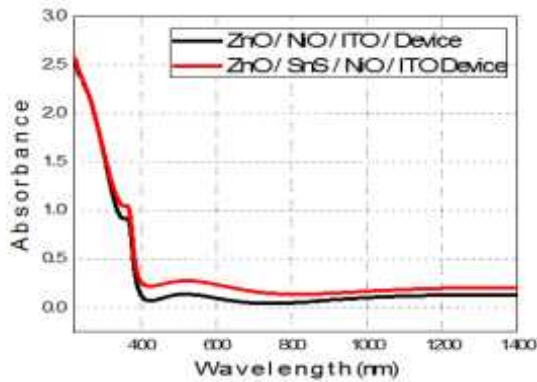


Fig. 3. Absorbance for ZnO/SnS/NiO/ITO and ZnO/NiO/ITO device.

그림 3에서 볼 수 있듯이 SnS가 증착되지 않은 소자와 비교와 보았을 때는 높은 흡수율을 가지는 SnS에 의해서 모든 영역의 파장 영역에서 더 높은 흡수율을 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한 자외선 영역에서의 흡수율이 가시광 영역과 적외선 영역에 비해 상당히 높은 것을 확인할 수 있는데, 이는 UV 광검출기 제작에 있어 높은 효율을 보인다는 것을 의미한다.

광응답 비는 다음과 같은 수식으로 정의되어 있다.

$$\text{Photoresponse ratio} = \frac{I_{\text{Light-On}}}{I_{\text{Light-Off}}}$$

그림 4(a)는 각 소자의 광응답을 나타내는데 이 수식을 이용하면 SnS가 증착되지 않은 소자의 광응답 비는 2357%이고, SnS가 증착된 소자의 광응답 비는 6643%으로 보다 높은 광응답 비를 갖는 것을 확인할 수 있다. 이러한 이유는 앞서 언급한 SnS가 증착된 소자가 모든 파장에서 반사율이 1% 미만으로 낮고(그림 4(c)) SnS가 없는 소자에 비해 높은 흡수율을 가지기 때문에 상대적으로 더 많은 광자를 흡수하여 더 많은 전자가 생성되고 그에 따라 전류가 더 많이 흐르기 때문이다. 또한 SnS가 증착된 소자는 130 μs 의 상승시간과 71 μs 의 하강시간의 광응답 속도를 갖는 것을 확인했다. 기존의 ZnO 기반 광검출기들의 광반응 속도는 수초 단위의 매우 낮은 결과 (Al/ZnO/NiO/ITO/Glass의 경우 1.7~1.9 s, Al/ZnO/NiO/ITO/Quartz의 경우 1.4~6.4 s)를 가지므로 기존 광검출들에 비해 매우 빠른 상승 시간과 하강 시간을 갖는다 [9]. SnS 물질은 저온공정이 가능하며 [10], 후열처리 기법 [11]과 도핑공정 [12]을

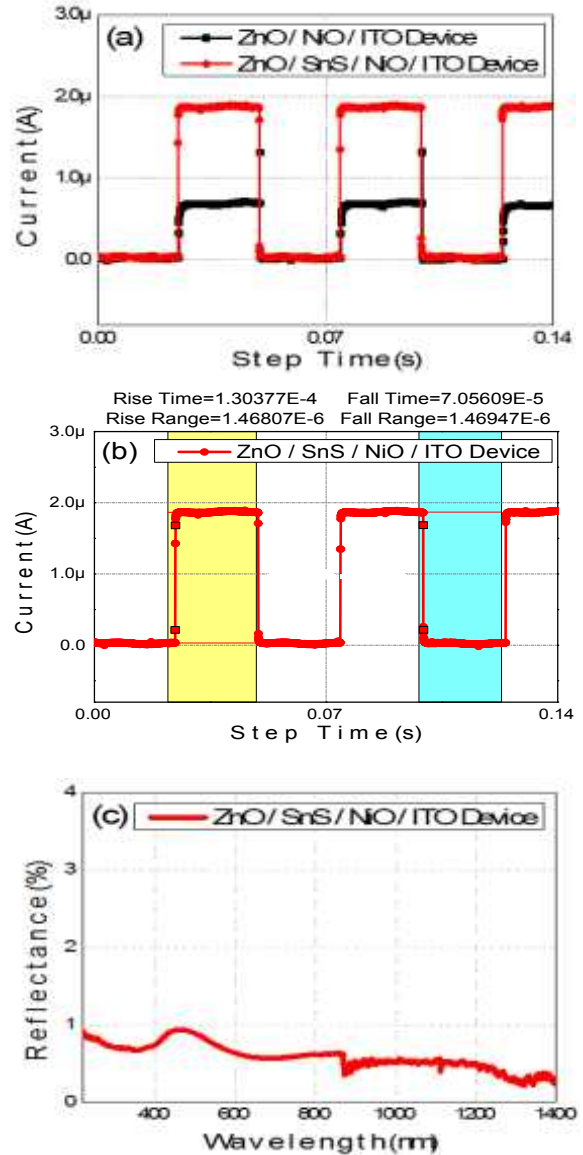


Fig. 4. (a), (b), (c) photoresponse, photoresponse time, reflectance for ZnO/SnS/NiO/ITO device.

이용하여 특성을 가변할 수 있는 장점이 있어서, 향후 고성능 광전소자 및 태양전지 분야에 적용될 수 있는 가능성이 매우 높은 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 스퍼터링법을 이용하여 n-type의 ZnO와 p-type의 NiO 층 사이에 SnS를 증착시킨 광검출기를 제작하여 광학적 특성을 분석하였다.

UV-1800을 이용하여 SnS가 증착되지 않은 소자와 비교했을 때 모든 파장에서 더 높은 흡수율을 보였으며, 1% 미만의 반사율을 보였다. 또한 광자측정시스템을 이용하여 광응답이 6643%로 상대적으로 높은 광응답과 130 μ s의 상승시간과 71 μ s의 하강시간의 광응답 속도를 갖는다는 것을 확인했다.

이러한 광학적 특성들과 무독성, 저가인 이점을 갖는 SnS를 이용하면 고성능의 투명한 광 검출기와 태양 전지의 제작에 있어 차세대 고성능 광전소자 기반 기술이 될 것으로 판단된다.

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), Basic Science Research Program through the National Research Foundation (NRF) of Korea by the Ministry of Education (NRF-2015R1D1A1A01059165) and Korea Research Fellowship Program through the NRF by the Ministry of Science, ICT and Future Planning (NRF-2015H1D3A1066311).

REFERENCES

- [1] F. Ran, Z. Xiao, Y. Toda, H. Hiramatsu, and H. Hosono, *Sci. Rep.*, **5**, 10428 (2015).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep10428>]
- [2] M. Sharon and K. Basavaswara, *Sol. Cells*, **25**, 97 (1988).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6787\(88\)90015-4](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6787(88)90015-4)]
- [3] M. Ristova and M. Ristov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **53**, 95 (1988).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00011-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00011-7)]
- [4] M. Ristov, G. Sinadinovski, M. Mitreski, and M. Ristova, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **69**, 17 (2001).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00355-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00355-X)]
- [5] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, and S. Das, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 1099 (2008).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2008.03.016>]
- [6] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, and S. Das, *Semicond. Sci. Technol.*, **24**, 025024 (2009).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/24/2/025024>]
- [7] H. Kim, H. Kim, M. Patel, and J. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 808 (2015).
- [8] T. Hirano, T. Shimizu, K. Yoshida, and M. Sugiyama, *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC)* (Seattle, USA, 2011) p. 001280.
- [9] M. Patel, H. S. Kim, and J. D. Kim, *Adv. Electron. Mater.*, **1**, 1500232 (2015).
- [10] Y. Sun, Z. Sun, S. Gao, H. Cheng, Q. Liu, and F. Lei, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1300611 (2014).
- [11] M. Patel, I. Mukhopadhyay, and A. Ray, *Opt. Mater. (Amst)*, **35**, 1693 (2013).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2013.04.034>]
- [12] M. Patel and A. Ray, *RSC Adv.*, **4**, 39343 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA06219A>]

[1] F. Ran, Z. Xiao, Y. Toda, H. Hiramatsu, and H. Hosono,