

# SnO<sub>2</sub> 기반의 투명 UV 광 검출기

이경남<sup>1,2</sup>, 박왕희<sup>1,2</sup>, 김준동<sup>1,2,a</sup>

<sup>1</sup> 인천대학교 전기공학과

<sup>2</sup> 인천대학교 차세대 융합에너지 중점연구소 광전에너지소자연구실

## SnO<sub>2</sub>-Embedded Transparent UV Photodetector

Gyeong-Nam Lee<sup>1,2</sup>, Wang-Hee Park<sup>1,2</sup>, and Joondong Kim<sup>1,2,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

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

(Received October 17, 2017; Revised October 31, 2017; Accepted November 2, 2017)

**Abstract:** An all-transparent ultraviolet (UV) photodetector was fabricated by structuring p-NiO/n-SnO<sub>2</sub>/ITO on a glass substrate. SnO<sub>2</sub> is an important semiconductor material because of its large bandgap, high electron mobility, high transmittance (as high as 80% in the visible range), and high stability under UV light. For these reasons, SnO<sub>2</sub> is suitable for a range of applications that involve UV light. In order to form a highly transparent p-n junction for UV detection, SnO<sub>2</sub> was deposited onto a device containing NiO as a high-transparent metal conductive oxide for UV detection. We demonstrated that all-transparent UV photodetectors based on SnO<sub>2</sub> could provide a definitive photocurrent density of 4 nA cm<sup>-2</sup> at 0 V under UV light (365 nm) and a low saturation current density of 2.02 nA × cm<sup>-2</sup>. The device under UV light displayed fast photoresponse with times of 31.69 ms (rise-time) and 35.12 ms (fall-time) and a remarkable photoresponse ratio of 69.37. We analyzed the optical and electrical properties of the NiO/SnO<sub>2</sub> device. We demonstrated that the excellent properties of SnO<sub>2</sub> are valuable in transparent photoelectric device applications, which can suggest various routes for improving the performance of such devices.

**Keywords:** SnO<sub>2</sub>, Photodetector, Photo-response, P-NiO, ITO

### 1. 서 론

투명한 광전소자는 미래의 광전소자에 중요한 기술이 되고 있다. 최근 태양전지, 광검출기, 센서, 투명한 디스플레이, 리튬 이온 배터리, 가스 센서 등 광범위한 분야에 큰 잠재력을 가지고 있는 투명 광전소자에 많은 연구가 이루어지고 있다 [1,2].

투명한 광전소자에 활용 가능한 물질로 아연산화물 (ZnO), 인듐산화물(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 주석산화물(SnO<sub>2</sub>), 텅스텐산화물(WO<sub>3</sub>), 티타늄산화물(TiO<sub>2</sub>) 등이 거론되고 있다 [3]. 이 중 SnO<sub>2</sub>는 투명한 광전소자의 n 타입 반도체로서 많은 관심을 끌고 있다. SnO<sub>2</sub>는 충분히 큰 bandgap (3.6~4 eV)를 가지며 가시광(visible) 영역에서 충분한 투과율을 가지고 있기 때문에 투명한 소자의 재료로서 적합한 광학적 특성을 가지고 있으며, 높은 전기 전도도, 열에 대한 안정성, 무독성 그리고 매장량이 풍부하고 비용이 저렴하여 매력적인 물질이라고 할 수 있다 [4-6]. 기존의 연구에서 SnO<sub>2</sub>는 Dye-sensitized solar cells (DSSCs), Gas Sensor 등의 분야에서 많이 활용

a. Corresponding author; [joonkim@incheon.ac.kr](mailto:joonkim@incheon.ac.kr)

Copyright ©2017 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.

되어 왔다. SnO<sub>2</sub>는 높은 전자 이동도(mobility)와 UV 영역에서 산화에 의한 정공의 생성 억제를 통해 소자의 안정성을 확보하는 역할을 할 수 있다. 또한 SnO<sub>2</sub>의 높은 이동도와 낮은 전도대의 유효 질량을 가지는 특성은 전자의 이동을 가속화시켜 긴 확산 거리, 효율적 전하 수집을 가능하게 한다. 이러한 특징 때문에 SnO<sub>2</sub>는 DSSCs 분야에서 photoanode로 주로 쓰이는 TiO<sub>2</sub>의 대안으로서 거론되고 있다 [7-9]. SnO<sub>2</sub>는 다양한 폭발성 가스, 유독성 가스를 감지해 내는 분야에 사용되는데 가스에 대한 매우 높은 민감도를 가지고 있기 때문이다. 이번 연구에서는 SnO<sub>2</sub>을 p 타입 NiO와 접합하여 P-N 접합을 형성하고 ITO (indium tin oxide)를 투명전극으로 사용하여 투명한 UV 광 검출기를 제작하였다.

NiO는 큰 direct bandgap (3.6~4.3 eV)을 가지고 효과적인 전자의 이동 억제, 정공의 이동을 증가시키는 특성을 가지고 있기 때문에 광 검출기 제작에 적합한 p 타입 물질로 사용하였다 [10].

ITO는 SnO<sub>2</sub>에 인듐(indium) 도핑한 물질로 TCO (transparent conducting oxide)라고 불리는 물질이다. TCO는 투명 전극으로 아주 중요시되는 물질로 광학적으로 투명하며 높은 캐리어 농도와 전도도, 낮은 면저항을 가지는 물질이고 예로는 ITO, FTO (fluorine in oxide), AZO (aluminum doped zinc oxide) 등이 있다. 이 중 ITO는 TCO의 가장 대표적인 물질로 디스플레이, 터치스크린, 태양전지 등에서 이미 많이 사용되고 있다 [11].

본 실험에서는 SnO<sub>2</sub>의 특성 분석과 SnO<sub>2</sub>를 NiO/SnO<sub>2</sub>/ITO/Glass 구조의 UV 광 검출기에 적용하여 제작하고 그 특성을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

증착 공정 전에 유리 기판을 ultrasonic cleaner를 이용하여 에탄올, 메탄올, 증류수 순으로 각 10분간 기판을 세정하였으며 Nitrogen gas를 이용하여 기판의 건조작업을 진행하였다.

모든 물질의 증착 공정은 magnetron sputtering system을 통해 진행되었고 후면전극으로 ITO를 DC sputtering을 이용하여 유리 기판에 증착하였으며 RTP (rapid thermal process)를 이용하여 550°C에서 10분간 열처리를 하여 투과성과 전도도를 개선시켰다. RF sputtering을 통해 SnO<sub>2</sub> 타겟을 이용하여 증착시켰으며

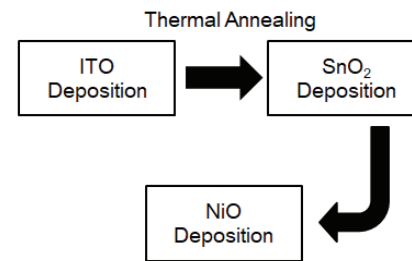


Fig. 1. Fabrication steps of NiO/SnO<sub>2</sub>/ITO/Glass photoelectric device.

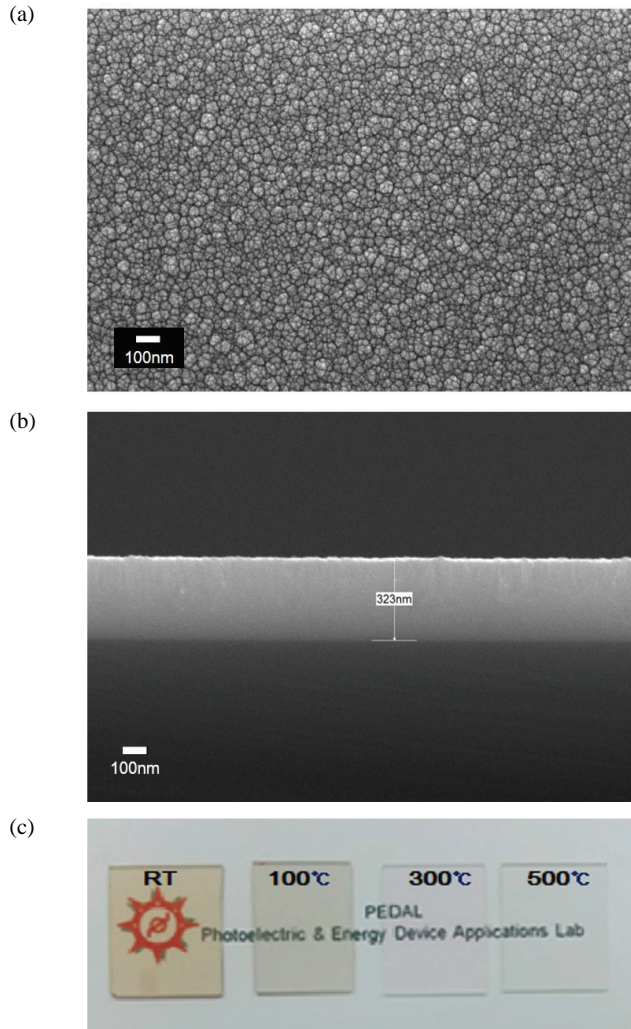
며 증착 조건은 고순도의 Ar (30 sccm), substrate 온도 조건을 상온, 100°C, 300°C, 500°C의 조건에서 30분간 약 300 nm의 두께로 진행하였다. DC sputtering을 통해 NiO를 15분간 증착시켰으며 Ar (30 sccm), O<sub>2</sub> (5 sccm)을 동시에 주입하여 증착시키는 reactive sputtering 방식을 통해 NiO를 생성하였다. Reactive sputtering 방식은 증착 시 산소를 주입하여 금속과 산소가 반응하여 산화물을 생성하는 방식이다.

Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)을 이용하여 증착된 물질을 확인하였고, UV-vis spectrophotometer (UV-2600)을 사용하여 SnO<sub>2</sub>의 광학적 특성을 분석하였다. 또한 Potential stat과 UV (365 nm), Blue (460 nm), Green (520 nm), Red (620 nm) LED를 이용하여 광 검출기의 Dark I-V 특성 및 광 응답, 광 응답 속도를 측정하고 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2(a), (b)는 Glass 기판에 증착된 SnO<sub>2</sub>의 FE-SEM 이미지와 실제 사진 이미지로 약 300 nm 두께로 SnO<sub>2</sub>가 증착되었다는 것을 알 수 있다. SnO<sub>2</sub> single layer를 사용하여 SnO<sub>2</sub> 광학적 특성을 분석하였다.

그림 3에서 SnO<sub>2</sub>의 광학적인 특성과 Tauc plot을 이용한 optical bandgap을 보여준다. 그림 3(a), (b)에서 SnO<sub>2</sub>는 단파장인 UV 영역을 제외하고 평균 80%의 높은 투과율을 가지고 있으며 공정과정의 Substrate 온도의 증가에 따라 투과도가 증가하는 것을 알 수 있고 고온 공정을 통해 UV 영역과 나머지 영역에서의 흡수도의 차이가 명확해지는 것을 알 수 있다. 이는 UV 광 검출기 제작에 SnO<sub>2</sub>가 적합한 광학적 특성을 가진다는 것을 알 수 있다. 그림 3(c)는 Tauc plot을 이용하여 SnO<sub>2</sub>의 optical bandgap을 구한 그래프이

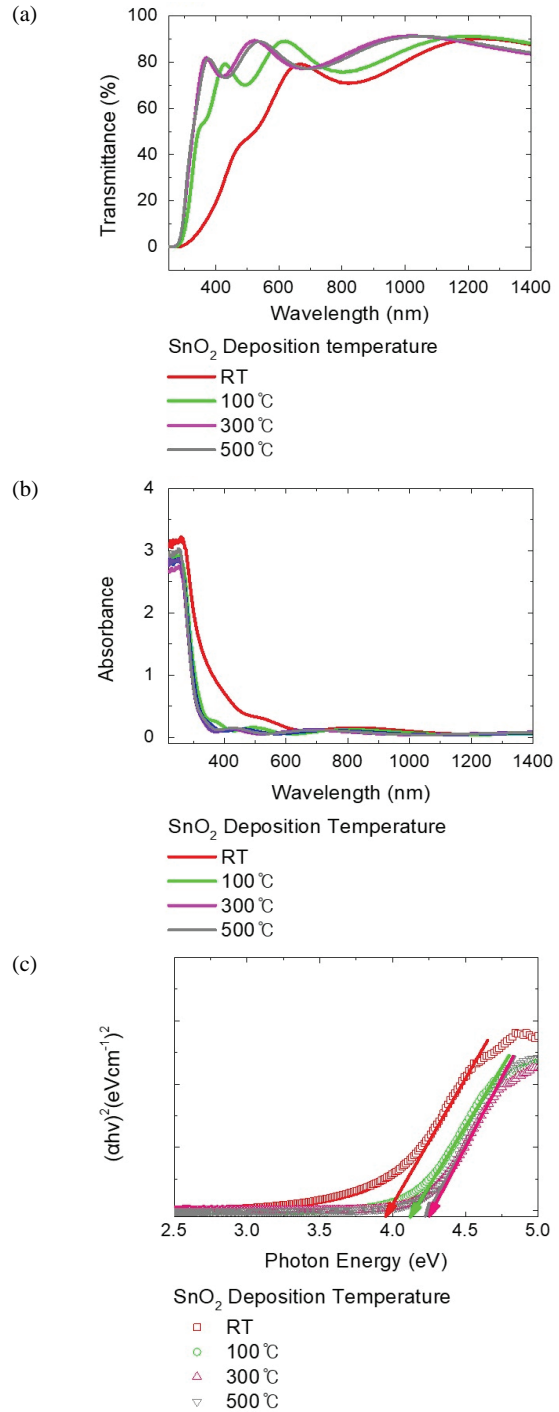


**Fig. 2.** SEM-images of SnO<sub>2</sub> (a) top-view, (b) cross-sectional, and (c) photograph.

다. Tauc plot은 photon energy( $h\nu$ )에 대한  $(\alpha h\nu)^2$ 의 값으로 나타낸다. 흡수계수  $\alpha$ 와 photon energy ( $h\nu$ )는 아래의 식 (1)과 같다.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right), \quad h\nu = \frac{1.24}{\lambda} \quad (1)$$

여기서  $d$ 는 증착 두께,  $T$ 는 투과율,  $R$ 는 반사율,  $h$ 는 플랑크 상수,  $\nu$ 는 광자의 진동수,  $\lambda$ 는 파장( $\mu\text{m}$ )을 의미한다 [10]. 계산된 SnO<sub>2</sub> films의 optical bandgap은 3.9 eV (RT), 4.1 eV (100°C), 4.24 eV (300°C), 4.26 eV (500°C)의 수치를 보여주고 있다. 온도의 증가에 따라 optical bandgap이 증가하는 경향을 보인다.



**Fig. 3.** Optical properties of SnO<sub>2</sub> (a) transmittance, (b) absorbance, and (c) tauc plot.

3.9~4.2 eV의 에너지를 가지는 파장은 약 320 nm 정도로 그림 3(a), (b)에서 300~350 nm 사이의 파장에서 투과율이 급격히 감소하고 흡수도가 급격히 증가하

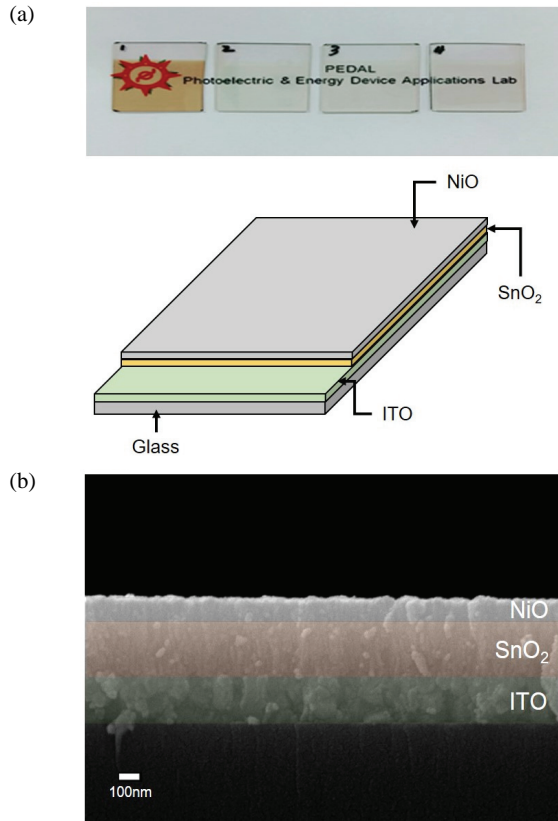


Fig. 4. (a) Photographic image and Schematic of NiO/SnO<sub>2</sub>/ITO/Glass and (b) SEM-image of NiO/SnO<sub>2</sub>/ITO/Glass.

는 그래프와 비교해 봤을 때 계산된 optical bandgap의 수치가 적절한 수치라고 할 수 있다.

그림 4에서 NiO/SnO<sub>2</sub>/ITO 광 검출기의 이미지와 모식도, FE-SEM 이미지를 보여준다. 아래부터 ITO (100 nm), SnO<sub>2</sub> (300 nm), NiO (50 nm) 순으로 증착된 것을 확인할 수 있으며 육안으로 광 검출기가 충분히 투명하다는 것을 알 수 있다.

그림 5에서는 광 검출기의 Dark J-V 특성과 그 log-scale curve를 보여준다. SnO<sub>2</sub> 증착 온도가 100°C 일 때 명확한 정류 특성을 보여주고 있으며 정류비는 6.5이다. 그 외의 조건에서는 비정류 특성을 보여주고 있다. 또한 빛이 없는 상태에서 누설전류는 100°C의 조건에서 2.02 nA로 가장 적은 수치를 보여준다. 소자의 정류 특성은 일반적으로 rectification ratio (정류비)라는 수치를 통해 확인할 수 있으며 아래의 식 (2)와 같다.

$$Rectifying\ ratio = \frac{I_{at+0.5V}}{I_{at-0.5V}} \quad (2)$$

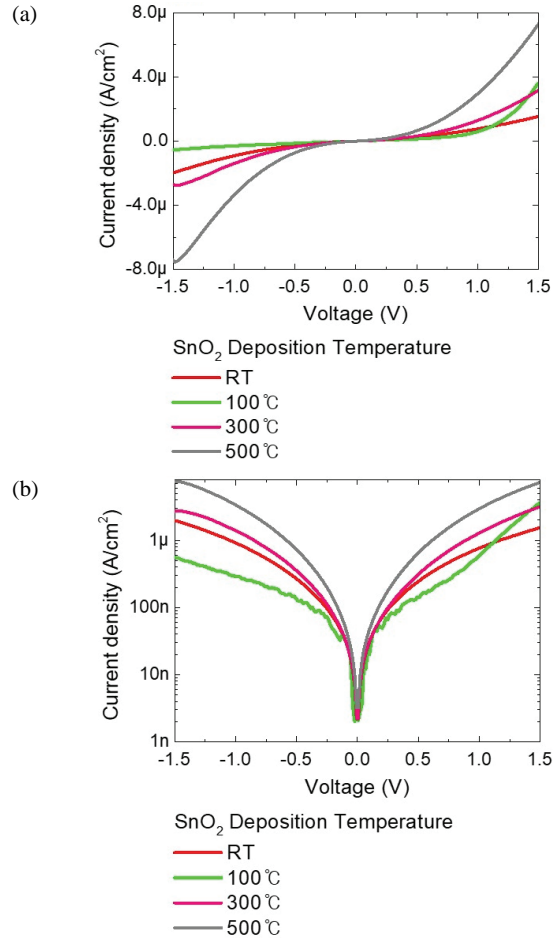


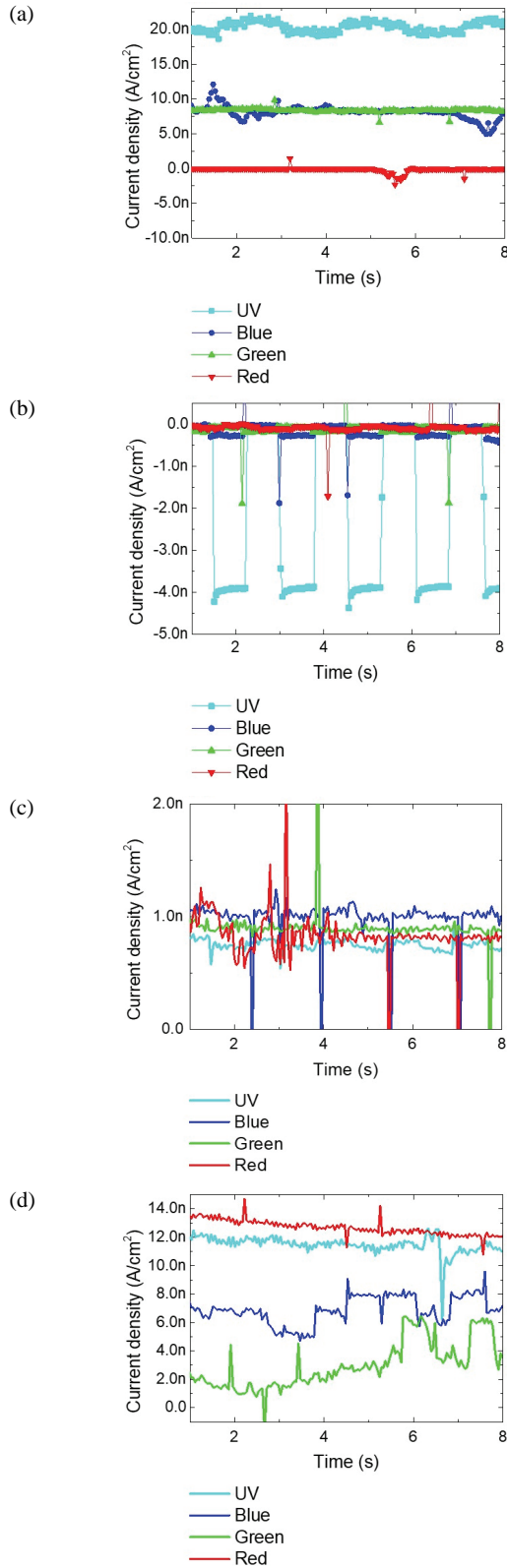
Fig. 5. (a) Dark I-V characteristic of NiO/SnO<sub>2</sub>/ITO/Glass and (b) log-scale of dark I-V characteristic.

Table 1. Rectifying ratios and saturation current of NiO/SnO<sub>2</sub>/ITO/Glass device.

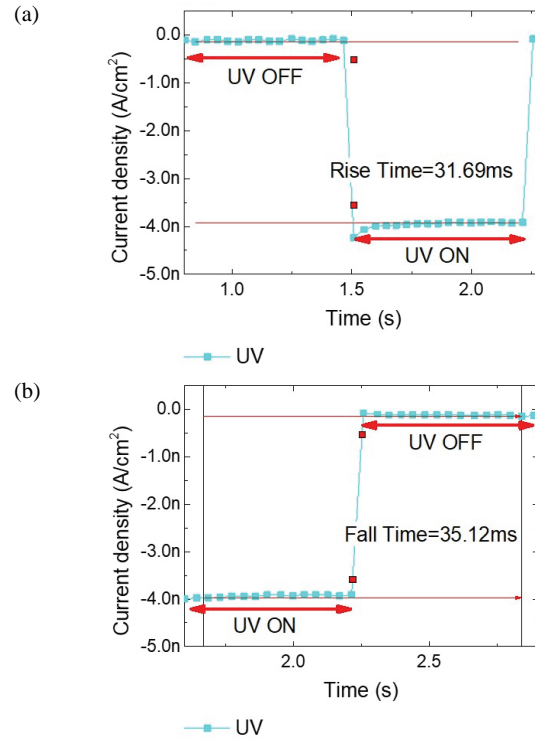
Deposition temperature	Rectification ratio	Saturation current (nA)
RT	0.83	2.3
100°C	6.5	2.02
300°C	1.06	2.31
500°C	0.96	3.23

본 실험의 광 검출기 rectifying ratio와 saturation current는 표 1에 나타내었다.

광 검출기에서 가장 중요한 지표는 광 응답비(photo-response ratio)와 광 응답 속도라고 할 수 있다. 광 응답비는 소자에 빛이 조사되었을 때 생성되는 광전류



**Fig. 6.** Photo-response in each SnO<sub>2</sub> deposition temperature (a) RT, (b) 100°C, (c) 300°C, and (d) 500°C.



**Fig. 7.** Photo-response time (a) rise time and (b) fall time.

와 빛이 조사되지 않을 때의 누설전류의 비로 아래 식 (3)과 같다.

$$\text{Photoresponse ratio} = \frac{I_{\text{Light-On}}}{I_{\text{Light-Off}}} \quad (3)$$

즉 누설전류와 광전류의 차이가 명확할수록 성능이 뛰어나고 민감도와 신뢰성이 좋은 광 검출기라고 할 수 있다. 그리고 또 다른 중요한 지표로 광 응답 속도가 있다. 광 응답 속도는 광전류 최대값의 10%와 90%로 수치까지 소요되는 시간을 의미하는 것으로 시간이 짧을수록 광 검출기의 성능이 좋다고 할 수 있다.

그림 6에는 SnO<sub>2</sub>의 증착 온도조건에 따른 광 응답 (photo-response)을 보여준다. 본 실험에는 SnO<sub>2</sub>의 증착 substrate 온도가 100°C일 때 광 응답을 보였으며 특히 UV 영역에서 응답이 명확하게 나타났다. 이는 Dark I-V 특성에서 100°C의 증착 조건을 제외한 모든 조건에서 ohmic 특성을 보여준 것과 일치한다고 볼 수 있다. 상온과 고온의 증착 조건에서는 SnO<sub>2</sub>와 NiO의 p-n junction이 이루어지지 않았다고 볼 수 있다. 그 결과 I-V 특성뿐만 아니라 100°C의 증착 조

**Table 2.** Photo-response ratio of NiO/SnO<sub>2</sub>/ITO/Glass device.

Wavelength (nm)	SnO <sub>2</sub> deposition temperature (100 °C)			
	365	460	520	620
Photo-response ratio	69.3	7.47	3.85	3.20

건을 제외한 나머지 경우에는 광 응답이 나타나지 않았다. 이는 SnO<sub>2</sub>와 NiO를 이용한 이종 접합(hetero-junction) device에서 SnO<sub>2</sub>의 최적 온도조건이 100 °C 라는 것을 알 수 있다. 이때 광 응답비는 UV 영역에서 69.3 나머지 영역에서 5 내외의 수치를 보여준다. 이는 SnO<sub>2</sub> 기반의 소자가 UV 광 검출기로서 높은 신뢰도를 가진다고 할 수 있다. 그림 7에서는 UV 영역에서 광 응답 속도를 보여주고 있으며 그 수치는 31.69 ms (rise time), 35.12 ms (fall time)으로 좋은 응답 속도를 보여주고 있다.

#### 4. 결론

이번 연구는 산화물 반도체인 SnO<sub>2</sub>, NiO의 p-n junction을 이용한 투명한 UV 광 검출기 제작에 그 목적이 있다. SnO<sub>2</sub>와 NiO의 큰 energy bandgap은 투명한 UV 광 검출기 제작에 있어 매우 중요한 요소이다. 각 물질들은 sputtering 공정을 통해 진행되었으며 glass 기판에 ITO를 후면전극으로 증착한 후 n-SnO<sub>2</sub>와 p-NiO를 증착하여 p-n 이종 접합 광 검출기를 제작하였다. SnO<sub>2</sub>는 visible 영역에서 약 80%의 투과율을 가지고 약 4 eV의 bandgap 그리고 전자의 이동도가 좋은 등 n 타입 반도체로서 좋은 특성을 가지고 있다. 그리고 이를 p 타입 반도체 NiO에 적용하여 제작한 광 검출기는 UV 영역에서 좋은 광 응답비와 응답속도(31.69 ms)를 보여주었다. 이는 SnO<sub>2</sub>/NiO 광 검출기가 좋은 민감도와 신뢰도를 가진다고 말할 수 있다. 이번 연구는 SnO<sub>2</sub>/NiO p-n junction 광전소자를 기초로 하여 광전소자 개발에 다양한 응용과 발전을 제공할 수 있다는 점에서 큰 의미를 가지고 있다고 할 수 있다. 이와 같은 산화물 반도체 연구가 앞으로 큰 잠재력을 가지고 있는 투명 광전소자 개발에 많은 이점을 제공할 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] W. Tian, T. Zhai, C. Zhang, S. L. Li, X. Wang, F. Liu, D. Liu, X. Cai, K. Tsukagoshi, D. Golberg, and Y. Bando, *Adv. Mater.*, **25**, 4625 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201301828>]
- [2] K. Ravichandran, B. Sakthivel, and P. Philominathan, *Cryst. Res. Technol.*, **45**, 292 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.200900594>]
- [3] J. Bandara, C. M. Divarathne, and S. D. Nanayakkara, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **81**, 429 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2003.11.027>]
- [4] A. Kar and A. Patra, *Trans. Indian Ceram. Soc.*, **72**, 89 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1080/0371750X.2013.828990>]
- [5] J. M. Ni, X. J. Zhao, and J. Zhao, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **22**, 21 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10904-011-9619-y>]
- [6] S. Shao, X. Qiu, D. He, R. Koehn, N. Guan, X. Lu, N. Bao, and C. A. Grimes, *Nanoscale*, **3**, 4283 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c1nr10678c>]
- [7] J. Gong, H. Qiao, S. Sigdel, H. Elbohy, N. Adhikari, Z. Zhou, K. Sumathy, Q. Wei, and Q. Qiao, *AIP Adv.*, **5**, 067134 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4922626>]
- [8] C. Prasittichai and J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1611 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jz100361f>]
- [9] H. Peelaers, E. Kioupakis, and C. G. Van De Walle, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 011914 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3671162>]
- [10] S. H. Yu, C. H. Jia, H. W. Zheng, L. H. Ding, and W. F. Zhang, *Mater. Lett.*, **85**, 68 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.108>]
- [11] M. Patel, H. S. Kim, and J. Kim, *Adv. Electron. Mater.*, **1**, 1500232 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aeml.201500232>]