Regular Paper Best Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 30, No. 6, pp. 339-344 June 2017
DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.6.339
ISSN 1226-7945(Print), 2288-3258(Online)

AZO 기반의 투명 Cu Oxide 광검출기

이경남[1,2], 박왕희[1,2], 엄성윤[1], 장준민[1], 임솔마루[1], 윤현찬[1], 현성우[1], 김준동[1,2,a]

[1] 인천대학교 전기공학과
[2] 인천대학교 차세대 융합에너지 중점연구소 광전에너지소자연구실

AZO-Embedded Transparent Cu Oxide Photodetector

Gyeong-Nam Lee[1,2], Wang-Hee Park[1,2], Sung-Yun Um[1], Jun-min Jang[1], Sol-Ma-Ru Lim[1], Hyun-Chan Yun[1], Seong-Woo Hyeon[1], 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 February 24, 2017; Revised March 23, 2017; Accepted March 24, 2017)

Abstract: An all-transparent photodetector was fabricated by structuring Cu_2O/ZnO/AZO/ITO on a glass substrate. The visible-range transmittance was as high as 80%, which ensures clear vision forhuman eyes. High-transparency metal conductive oxides (p-type Cu_2O and n-type ZnO) were appliedto form the transparent p/n junction. The functional AZO layer was adopted to improve the transparent photodetector performance between the ZnO and ITO, improving the photoresponses because of its electrical conductivity. To clarify the AZO functionality, a comparator device was prepared without the AZO layer in the formation of Cu_2O/ZnO/ITO/Glass. The Cu_2O/ZnO/AZO/ITO device provided a rectifying ratio of 113.46, significantly better than the 9.44 of the Cu_2O/ZnO/ITO device. In addition, the Cu_2O/ZnO/AZO/ITO device's photoresponses at short wavelengths were better than those of the comparator. The functioning AZO layer provides ahigh-performing transparent Cu oxide photodetector and may suggest a route for the design of efficient photoelectric devices.

Keywords: Cu oxide, Photodetector, Photoresponse, p-Cu_2O, n-ZnO, AZO

1. 서 론

투명 전도성 소재는 빛에 대해 투과성을 가지며, 우수한 전기 전도성을 가지기 때문에 빛과 전기에너지의 교환이 발생하는 광전소자에서 널리 사용되고 있다. 최근에는 Cu를 기반으로 한 연구가 활발히 진행되고 있는데 구리산화물(Cu_xO) 대한 관심이 증가하고 있다. 그 이유로는 저가의 비용을 가진다는 점, 2 eV 정도의 밴드 갭을 가지기 때문에 UV영역부터 가시광선 영역까지 넓은 범위의 빛을 흡수할 수 있다는 점이 있다. 감지, 영상 및 여러 광전자 장치에서 사용되는 광전소자는 넓은 범위의 파장에서 반응이 요구되기 때문에 CuxO의 넓은 범위의 파장에서 높은 흡수율은 큰 장점이 된다 [1]. Cu_xO를 이용한 태양전지의 최대 효율은

a. Corresponding author; joonkim@incheon.ac.kr
Gyeong-nam Lee and Wang-Hee Park equally contributed to this work.

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.

23%로 매우 높은 것으로 보고되었으며, p-Cu_2O/n-ZnO 이종접합(heterojunction) 구조가 가장 활발히 연구 중이다 [1].

이러한 투명 광전소자에는 투명 전도막이 필요한데 주로 ITO (indium tin oxide) 및 FTO (fluorine tin oxide)가 사용되고 있다. 이 물질들은 투명 전도 산화(transparent conductive oxide, TCO) 중 대표적인 물질로 넓은 밴드 갭을 가지며 그 값은 가시광의 광자가 갖는 에너지보다 충분히 크기 때문에 가시광은 투과되고 이 물질은 투명한 특성을 가진다.

TCO 물질은 입사광에서 높은 투과율을 가지고 낮은 비저항을 갖는 특성 때문에 염료 감응형 태양전지, 액정 디스플레이, 터치스크린, 광전지 등 여러 분야에서 사용된다 [2].

그러나 ITO의 경우 수소 또는 산소의 플라즈마 상태에 노출될 경우 금속으로 환원되어 저항이 급 상승하게 된다. 또한 원재료인 In의 가격상승에 따른 공급 불안과 In의 독성에 대한 심각한 공해문제가 지적되고 있다. FTO 박막은 주로 PVD 혹은 CVD 방법으로 제작하고 있어 제작 비용이 높고 기술이 매우 복잡한 편이다 [3,4].

효율을 증가시키고 장기적으로 ITO, FTO를 대체 할 물질로서 ZnO에 3가 물질인 Al을 도핑하여 만들어지는 AZO (aluminium-doped ZnO)를 본 실험에 사용하였다. AZO는 3.3 eV의 에너지 밴드갭, 4.95 eV의 큰 일함수를 갖는 N형 반도체이다. 또한 AZO는 높은 투과율, 낮은 전기 비저항을 갖는 전기적, 광학적 특성이 우수한 물질이다. 또한 AZO 박막은 저온성장이 가능하며 생산단가가 낮고, 매끄러운 표면을 갖기 때문에 태양전지와 디스플레이 분야에 기대가 되는 물질이다 [4].

이러한 특성으로 인해 AZO는 광전자의 이동을 더욱 가속화시켜 결과적으로 광전류의 생성을 증가시키고 V_{oc} (open circuit voltage)와 *FF* (fill factor), 광 응답(photo-response)을 개선시킬 수 있다 [5,6]. Cu oxide 물질은 CuO, Cu_2O, Cu_4O_3 등의 조성이 가능하며, 다양한 광전소자(photoelectric device)에 적용이 가능한 것으로 보고되었다 [7-12].

본 실험에서는 AZO를 n-ZnO와 ITO 사이에 삽입하여 Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass 구조의 광검출기를 제작하고 전기적, 광학적 특성을 측정하고 분석하였다.

2. 실험 방법

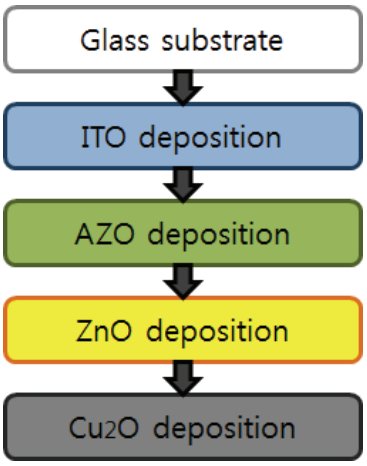

Fig. 1. Fabrication steps of Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass photoelectric device.

본 실험에서는 glass 기판을 사용하여 공정을 진행하였으며 진행에 앞서 세정 작업을 하였다. Ultrasonic cleaner를 이용하여 아세톤, 메탄올, 증류수의 차례로 각각 10분 동안 세정 작업을 진행한 후 nitrogen blowing으로 건조작업을 마쳤다.

실험의 공정 순서는 그림 1과 같이 도식화 하였으며 각 물질들을 증착하기 위하여 magnetron sputtering system을 이용하여 증착하였다. Glass 기판위에 DC-Sputtering 기법으로 DC 300 W, Ar (30 sccm)/O_2 (0.3 sccm) 조건에서 ITO-film을 증착한 후 500℃ 급속열처리(rapid thermal annealing)공정을 통해 ITO의 전도성, 내구성, 투명성 등의 특성을 향상시켰다. 다음으로 AZO를 RF-Sputtering 기법으로 RF 300 W, Ar (50 sccm) 조건에서 증착하였으며 그 후 ZnO를 같은 방식으로 증착하였다. 마지막으로 Cu를 target으로 하여 DC 100 W, Ar (15 sccm)과 O_2 (3 sccm)조건에서 reactive sputtering을 통해 Cu_2O를 증착하였다.

전계 방출형 주사 현미경(FE-SEM)을 사용하여 본 실험에서 증착된 물질들의 두께를 관찰하였고, UV-vis spectro photometer (UV-2600)를 사용하여 투과율, 반사율, 흡수도를 측정하여 광 검출기의 광학적 특성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

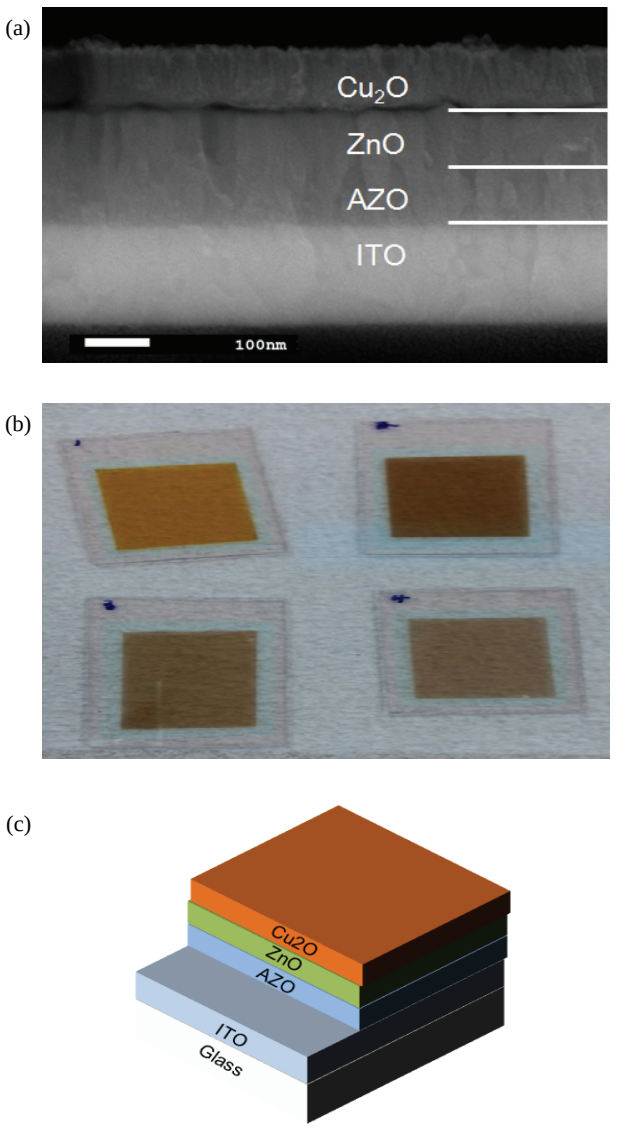

Fig. 2. (a) Cross-sectional SEM-image, (b) photograph, and (c) the schematics of Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass photodetector.

그림 2(a)는 Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass구조의 광 검출기의 주사 현미경(FE-SEM) 실제 이미지이고 (b)는 실제 광전 소자의 사진과 그 모식도를 보여주고 있다. (a)에서 Glass기판으로부터 ITO (200 nm), AZO (100 nm), ZnO (100 nm), Cu_2O (100 nm)의 순서로 물질이 증착된 것을 확인할 수 있다.

그림 3(a)와 (b)는 Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass의 투과율와 흡수도이다. 투과율은 약 300~1,400 (nm) 파장의 빛이 광 검출기에 흡수되거나 반사되지 않고 필름을 투과한 정도를 나타내는 지표이고, 흡수도는 어느 정도의 빛이 광 검출기 내부에 흡수가 되었는지를 상대적으로 나타내는 지표이다.

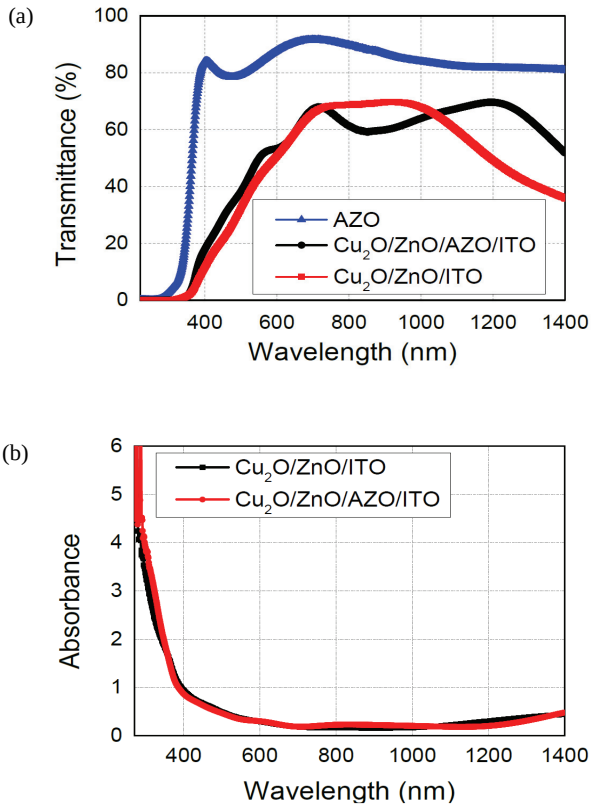

Fig. 3. (a) Transmittance for Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass, Cu_2O/ZnO/ITO/glass and AZO/glass and (b) absorbance for Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass and Cu_2O/ZnO/ITO/glass.

그림 3(a)에서 알 수 있듯이 AZO는 약 400 nm 이하의 단파장을 제외한 모든 영역에서 80%가 넘는 투과율을 갖고, AZO가 증착된 광 검출기는 가시광에서 약 51%의 투과율을 가지는데 AZO가 증착되지 않은 광 검출기와 비교해서 그 차이가 거의 없다는 것을 알 수 있다. 결과적으로 이 소자는 50% 이상의 투과율을 가지는 반투명한 소자라고 할 수 있다.

그림 3(b)에서 AZO가 증착된 소자와 그렇지 않은 소자 흡수도에서 차이가 거의 없다는 것을 알 수 있다. 이는 AZO의 증착이 소자의 광학적인 특성은 저하시키지 않으면서 광전자의 이동을 원활하게 만들어 주어 보다 큰 광전류를 생성하는 박막으로서 작용하는 것으로 볼 수 있다.

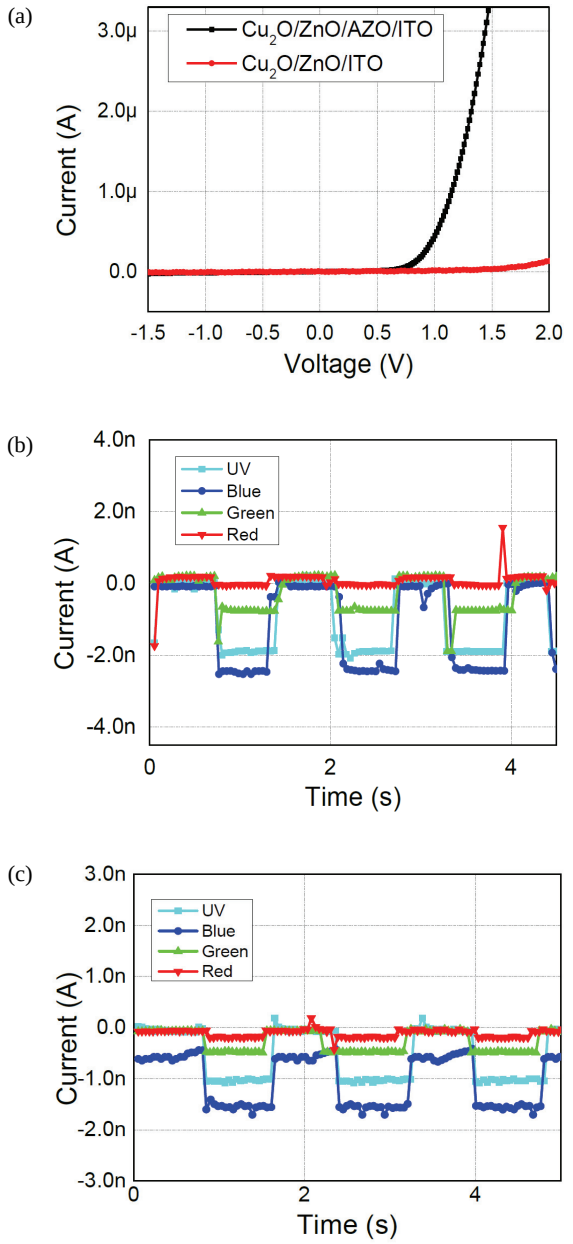

Fig. 4. (a) Dark I-V characteristics of Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass device and Cu_2O/ZnO/ITO/glass device, (b) Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass device, and (c) Cu_2O/ZnO/ ITO/Glass device.

그림 4(a)는 Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/Glass구조와 AZO가 없는 구조의 Dark I-V 특성 곡선이다. 그래프에서 보이는 것과 같이 Cu_2O/ZnO/ITO 소자에서는 정류특성이 없이 매우 작은 값의 전류가 흐르는 반면, AZO를 삽입한 구조에서는 명확한 정류 특성을 확인할 수 있다.

Table 1. Rectifying ratios of Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass device and Cu_2O/ZnO/ITO/glass device.

	Rectifying ratio
Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass	113.46
Cu_2O/ZnO/ITO/glass	9.44

소자의 정류 특성과 p-n접합의 품질은 일반적으로 rectifying ratio (정류비)라는 수치를 통해 알 수 있는데 다음과 같은 수식으로 정의 된다.

$$Rectifying\ \ ratio = \frac{I_{at+0.5\,V}}{I_{at-0.5\,V}} \tag{1}$$

본 실험의 광 검출기 rectifying ratio는 표 1에 나타내었다.

바이어스에 대하여 접합특성은 정류 특성과 비정류적(ohmic)특성으로 나눠질 수 있는데 정류비란 정류특성을 가지는 소자의 역방향 바이어스의 전류값의 절대치와 정방향 바이어스에서의 전류값의 비라고 정의할 수 있다.

일반적으로 광 검출기에 있어서 가장 중요한 지표는 광 응답비(photoresponse ratio)이다. 광 응답비는 빛이 조사되어 광전류가 흐를 때의 전류와 빛이 조사되지 않을 때 누설전류의 비로 얻을 수 있다. 즉 광전류의 수치가 크고 누설되는 전류가 작을수록 광 검출기의 성능이 뛰어나다고 할 수 있다. Photoresponse ratio는 다음과 같다.

$$Photoresponse\ \ ratio = \frac{I_{Light_On}}{I_{Light_Off}} \tag{2}$$

그림 4(b)는 빛이 조사되었을 때와 그렇지 않을 때의 Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass구조의 전류-광응답을 보여주고 있다. 응답파장은 가시광 영역(Blue : 460 nm, Green : 520 nm, Red : 620 nm)과 UV (300 nm)이다. 표 2는 Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass구조와 Cu_2O/ZnO/ITO/glass구조의 파장별 광 응답비를 나타낸다.

그림 4(b)와 표 2에서 두 device의 광전류, 광 응답비를 보면 AZO를 삽입한 구조에서 광전류 수치의 증가를 확인할 수 있고 특히 UV, blue와 같은 단파장에서는 확연하게 광전류 수치가 향상되었다. 광 응답비

Table 2. Photoresponse ratios of Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass device and Cu_2O/ZnO/ITO/glass device.

Cu_2O/ZnO/AZO/ITO/glass Device				
Wavelength(nm)	300	460	520	620
Photoresponse ratio	354.59	38.38	4.26	5.71
Cu_2O/ZnO/ITO/glass Device				
Wavelength(nm)	300	460	520	620
Photoresponse ratio	76.03	12.89	5.94	3.28

또한 UV와 blue 영역에서 향상되었다.

이러한 결과를 바탕으로 AZO 삽입을 통해 device의 투과도를 유지하면서 광전류의 생성이 향상됨을 보였다. 투명한 device는 앞으로 광전소자 제작에 있어 그 활용도가 매우 다양하며, 투명성을 확보한 전기소자는 태양전지, 광센서 등의 광전소자에서 널리 활용될 수 있으며, 소자의 활용에 따라 AZO와 같은 특성층을 이용하여, 성능을 크게 증대시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 실험에서는 magnetron sputtering system을 이용해서 후면전극으로 ITO를 증착한 후 그 위에 AZO, n-ZnO, p-Cu_2O 순으로 증착하여 광 검출기를 제작하여 여러 특성을 측정하였고 AZO를 적용하지 않았을 때와 비교하여 AZO 적용의 잇점을 분석하였다. I-V 특성 그래프에서 정류비(113.46)가 증가하였고 이는 P-N junction의 품질이 향상되었다는 것을 알 수 있다. 또한 photoresponse 그래프에서 광전류가 Cu_2O/ZnO/AZO/ITO 구조에서 증가하여, 실제적인 광전소자의 성능향상으로 발현되었다.

광 응답비의 수치는 특히 단파장(λ=300 nm, λ=300 nm) 영역에서의 이득이 매우 두드려지며, AZO특성화층을 이용하지 않은 소자의 성능보다 매우 큰 광반응을 보였다.

Cu_2O/ZnO/AZO/ITO device는 평균 51.4%의 투과율을 가지는 반투명한 소자였으며, 이는 Cu_2O/ZnO/ITO device의 평균 투과율 53.7%와 큰 차이를 보이지 않았다. AZO는 약 400 nm 이하의 단파장을 제외한 영역에서 80% 이상의 투과율을 가지기 때문에 AZO의 증착 유무가 광 검출기의 투과율에 거의 영향을 미치지 않았다. 또한 AZO를 적용한 광 검출기와 그렇지 않은 광 검출기의 흡수도를 측정한 결과 거의 차이가 없었다.

결과적으로 AZO는 광 검출기에 광학적인 특성을 저하시키지 않으면서 전기적 특성을 향상시키기 때문에 광 검출기의 성능을 증가시켰다. 이러한 AZO의 적용은 향후 광 검출기 제작에 있어 많은 이점을 제공해 줄 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 the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning by the Ministry of Knowledge Economy (KETEP-20168520011370).

REFERENCES

[1] Y. Ievskaya, R.L.Z. Hoye, A. Sadhanala, K. P. Musselman, and J. L. MacManus-Driscoll, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, **135**, 43 (2015). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.09.018]

[2] J. Zhang, W. Que, P. Zhong, and G. Zhu, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 7473 (2010). [DOI: https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2875]

[3] B. Oregan and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991). [DOI: https://doi.org/10.1038/353737a0]

[4] T. Kogo, S. Hayase, T. Kaiho, and M. Taguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, K166 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1149/1.2955722]

[5] A. L. Yang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **25**, 3643 (2015). [DOI: https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15) 64005-5]

[6] Y. Tsai, C. Chiu, and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 24611 (2013). [DOI: https://doi.org/10.1039/c5cp05470b]

[7] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, and H. Huang, *Prog. Mater. Sci.*, **60**, 208 (2014). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003]

[8] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blasing, A. Krost, S. Shokovets, C. Muller, and C. Ronning, *Phys. Status Solidi.*, **1509**, 1487 (2012). [DOI: http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201248128]

[9] C. Y. Chiang, J. Epstein, A. Brown, J. N. Munday, J. Culver, and S. H. Ehrman, *Nano Lett.*, **12**, 6005 (2012). [DOI: http://dx.doi.org/10.1021/nl303579z]

[10] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, J. F. Pierson, and P. Krüger, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 10232 (2012). [DOI: http://dx.doi.org/10.1021/jp303096m]

[11] M. Heinemann, B. Eifert, and C. Heiliger, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **87**, 3 (2013). [DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115111]

[12] Y. S. Lee, D. Chua, R. E. Brandt, S. C. Siah, J. V Li, J. P. Mailoa, S. W. Lee, R. G. Gordon, and T. Buonassisi, *Adv. Mater.*, **26**, 4704 (2014). [DOI: http://dx.doi.org/10.1002/adma.201401054]