

2005 年 8 月

教育學碩士(物理傳攻)學位論文

분무열분해법으로 제조한 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$
박막의 구조와 광학적 전기적 특성

朝鮮大學校 教育大學院

物理教育專攻

李 美 羅

분무열분해법으로 제조한 $In_2O_3:Cr$
박막의 구조와 광학적 전기적 특성

Structural, Optical and Electrical Properties of $In_2O_3:Cr$
Films Deposited by Spray Pyrolysis

2005 年 8 月 日

朝鮮大學校 教育大學院

物 理 教 育 專 攻

李 美 羅

분무열분해법으로 제조한 $In_2O_3:Cr$
박막의 구조와 광학적 전기적 특성

指導教授 徐 東 珠

이 論文을 教育學 碩士學位 請求 論文으로 提出함.

2004年 4月 日

朝鮮大學校 教育大學院

物 理 教 育 專 攻

李 美 羅

李美羅의 教育學 碩士學位 論文을 認准함

審查委員長 朝鮮大學校 教授 최성휴 印

審查委員 朝鮮大學校 教授 이상열 印

審查委員 朝鮮大學校 教授 서동주 印

2005年 6月 日

朝鮮大學校 教育大學院

목 차

표목차	iii
그림목차	iv
ABSTRACT	vi
I. 서 론	1
II. 이 론	3
A. 결정구조	3
B. 반도체의 광흡수	6
C. Hall 효과	8
III. 실 험	10
A. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 성장	10
B. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 특성측정	11
1. 박막의 결정 구조	11
2. 박막의 표면형태 및 조성비	12
3. 광흡수 측정	12
4. 박막의 전기적 특성	13
IV. 실험결과 및 고찰	14
A. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 결정 구조	14
B. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 표면형태	20
C. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 화학적 조성	22

D. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 광흡수와 광투과율 특성	24
E. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 전기적 특성	29
V. 결 론	30
참고문헌	32

표 목 차

Table 1. EDS results of $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Cr content. 22

그 램 목 차

Fig. 1. Direct and indirect transition in semiconductor.	
(A) direct transition	(B) indirect transition 7
Fig. 2. The standard geometry for the Hall effect measurement	8
Fig. 3. Spray pyrolysis system for preparing $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films	11
Fig. 4. Block diagram for Hall effect measurement.....	13
Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited at substrate temperatures ranging from 400 °C to 500 °C.....	15
Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited at substrate temperatures ranging from 500 °C to 600 °C.....	16
Fig. 7. X-ray diffraction patterns of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Cr content.....	18
Fig. 8. Variation of grain size of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited with Cr content	19
Fig. 9. Surface morphologies of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Cr content.....	21
Fig. 10. EDS spectra of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films prepared with Cr content of 1.88 at.%.....	23
Fig. 11. Optical absorption spectra of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Cr content.....	25
Fig. 12. Optical band gap of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films prepared at substrat temperatures of 525 °C and Cr content of 1.88 at.%.....	26
Fig. 13. Variation of optical band gap of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Cr content.....	27

Fig. 14. Optical transmittance spectra of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Cr content.....	28
Fig. 15. Variation of resistivity and carrier density of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Cr content.....	29

ABSTRACT

Structural, Optical and Electrical Properties of In₂O₃:Cr Films Deposited by Spray Pyrolysis

Mi-Ra, Lee

Adviser : Prof. Dong Ju Seo, Ph.D

Major in Physics Education,

Graduate School of Education, Chosun University

In₂O₃:Cr (ICO) films were deposited on the glass substrates by spray pyrolysis. Transparent and conducting ICO films prepared with Cr contents [Cr/(Cr+In) atomic ratio] up to 1.88 at.% were identified as Cr -doped In₂O₃ (In₂O₃:Cr) with preferred orientation (222). The ICO lattice is the same as that of the In₂O₃ cubic structure, with Cr⁶⁺ substituting for In³⁺ associated interstitial O²⁻ in the In₂O₃. There are no new compounds in the ICO. The minimum resistivity and the maximum carrier concentration of the ICO films deposited at Cr content of 1.88 at% were $1.28 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, $3.98 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, respectively. The optical transmission of the sample deposited at a Cr content of 1.88 at.% was about 80% in the wavelength range from 300 nm to 800 nm. The optical energy band gap of the ICO films deposited at a Cr content of 1.88 at.% was 3.27 eV. The optical energy band gaps of the ICO films decreased with increasing Cr content of the samples.

I. 서 론

ZnO, SnO₂, In₂O₃:Sn와 같은 투명하고 전도성이 있는 박막은 panel display^[1], 전자발광소자^[2], 박막트랜지스터^[3], 태양전지^[4] 등의 전극물질로서 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 전극 물질을 이용하는 광전자소자의 성능을 개선하기 위해서는 가시광선영역에서 광투과율이 높고, 전기전도도가 좋아야 한다. 투명한 전도성 박막의 특성은 박막의 산화상태와 불순물로 침가된 물질의 양에 의존하고 증착기술, 열처리 등에 따라 달라진다. 최근 ZnO, SnO₂, In₂O₃, MgO, Ga₂O₃등으로 이루어진 3원 또는 다원화합물로 제조된 산화물 박막이 새로운 투명한 전도성 박막으로 많은 관심을 끌고 있다.^[5-7] In₂O₃의 결정구조는 입방정계^[8]와 육방구조^[9] 두 가지가 있으며, Mo나 Cr를 불순물로 침가하여 제조한 박막의 경우, In⁺³와 Cr⁺⁶의 원자가전자 차이 때문에 ZnO:Al, In₂O₃:Sn, SnO₂와 같은 투명한 전도성 박막보다 전도성이 더 좋다고 알려져 있다.^[10]

투명한 전도성 박막인 In₂O₃:Cr 박막을 제조하는 방법에는 진공증착법^[11-13], rf-sputtering법^[14-16], 화학적 방법^[17-22] 등이 이용되고 있는데 진공증착법, rf-sputtering법 등은 화학적 조성을 조절하는 것은 우수하나 고가의 진공장치를 필요로 하며 박막의 성장속도가 느리다는 단점이 있다. 그러나 분무열분해법은 고용체 용액을 가열된 기판 위에 분무하여 반도체 박막 및 황화물 박막을 성장하는 방법으로서 제조단가가 저렴하며, 박막제조 과정이 다른 방법에 비하여 간단하여 상용의 전도성 박막제조 등에 많이 이용되고 있다. 또한 분무열분해법은 용액의 조성을 자유롭게 조정함으로써 화학적 조성이 정확한 혼합물을 분무할 수 있고 기판의 크기나 모양에 제한을 받지 않는다는 장점이 있다. 다만 분무열분해법은 대기압에서 수행되므로 진공에서 공정이 이루어지는 것에 비해 여러 가지 제조변수의 제어가 힘들고 제작시 대기로부터 불순물 유입을 통제할 수 없다는 단점이 있다.

본 실험에서는 분무열분해법으로 가열된 유리기판 위에 분무용액을 분무하여 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막을 성장시켰다. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 결정구조를 규명하게 위하여 X-선 회절분광기(x-ray diffractometer)를 이용하였으며 이때 2θ 의 변화에 따른 X-선 회절무늬를 해석하여 박막의 결정구조를 조사하고, Cr함량에 따른 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 표면과 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다. 시료에 대한 Hall 효과를 van der Pauw법으로 측정하여 비저항, 운반자 농도 등의 전기적 특성을 규명하였다. UV-VIS-NIR spectrophotometer를 이용하여 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막에 입사한 빛의 파장을 변화시키면서 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 광 투과와 광 흡수 스펙트럼을 측정하여 광학적인 특성과 에너지 캡을 구하였다.

II. 이 론

A. 결정구조

일반적으로 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절법이 많이 이용되고 있다. Laue는 단결정 시료의 원자면에 입사한 단색 X-선은 회절되고, 회절된 X-선의 방향과 세기는 결정의 구조와 화학적 조성에 기인한다고 보고하였다.^[23] 원자면에 X-선을 Θ 의 각으로 입사시킬 경우 보강간섭이 일어날 조건, 즉 Bragg 조건은

$$2 d \sin\Theta = n \lambda \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

식으로 주어지는데 여기서 d 는 두 격자면 간의 거리, λ 는 입사 X-ray의 파장, Θ 는 결정면에 입사하는 X-선의 입사각, n 은 1, 2, 3, . . . 등의 정수이며 각 Θ 에서 보강간섭이 일어날 조건들이다. 회절 된 X-ray가 검출기에 들어오면 하나의 봉우리를 형성하며 산란 각 2Θ 를 변화시키면서 검출기에 들어오는 X-선의 강도를 2Θ 의 함수로 기록할 때 회절 X-선 세기 I 는

$$I \simeq \delta (\overrightarrow{\Delta k} - \overrightarrow{G_{hkl}}) |\overrightarrow{F_{hkl}}|^2 \cdot N \left(\frac{1 + \cos^2\Theta}{\sin 2\Theta \sin \Theta} \right) \quad \dots \dots \quad (2)$$

이다. 여기서 $\overrightarrow{G_{hkl}}$ 은 역격자 vector이며, $\overrightarrow{\Delta k}$ 는 Bragg Equation, N 은 동일한 Bragg angle Θ 를 갖는 결정면의 수, $\overrightarrow{F_{hkl}}$ 은 기하학적 구조인자이다.^[24] 모든 결정체는 결정체 특유의 결정구조를 가지고 있으며 본 실험에서 제조한 $In_2O_3:Cr$ 박막은 단위세포가 입방구조를 이루므로 면간거리 d 와 격자상수와의 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

여기에서 h, k, l 은 Miller 지수이다. 식 (1)에서 2θ 를 알면 d값을 구할 수 있기 때문에 각각의 회절 peak에 대응하는 면지수(hkl)값을 식 (3)에 대입하여 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 격자상수를 계산할 수 있다. 이 때, 격자상수 값은 Θ 값에 따라서 보정해야 하며 식 (1)의 양변을 미분하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta\lambda = 2\Delta d \sin\theta + 2d \cos\theta \Delta\theta \quad \dots \quad (4)$$

여기서 양변을 $2 d \sin \theta (=n\lambda)$ 로 나누면

이 되고 사용된 X-선 파장은 단일 파장이므로 $\Delta\lambda=0$ 이고 식 (5)는 다음과 같이 된다.

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \cdot \Delta \theta \quad \dots \quad (6)$$

따라서 Θ 가 90° 에 가까워짐에 따라 $\cot\Theta$ 가 0에 가까워지므로 $\Delta d/d$ 가 0에 근사되어 $\Theta=90^\circ$ 부근에서의 반사에 의해 얻어진 봉우리들로부터 격자상수를 계산하면 오차를 줄일 수 있다. 그러나 실제로는 $\Theta=90^\circ$ 에서는 측정이 불가능하므로 통계처리 하는데 Θ 의 여러 값에 대하여 격자상수를 구하고 $\Theta=90^\circ$ 에 근접시키는 방법이 사용되며 Nelson-Riley의 보정식^[25]을 이용할 수 있다.

$$\frac{-\cos^2\theta}{2} \left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta} \right) \quad \dots \quad (7)$$

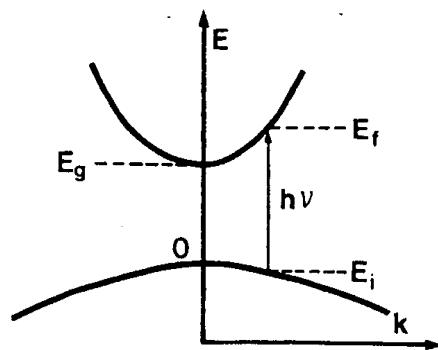
식 (3)을 이용하여 구한 격자상수 값들을 식 (7)을 이용하여 보정하고 최소자승법으로 격자상수를 구하였다.

B. 반도체의 광흡수

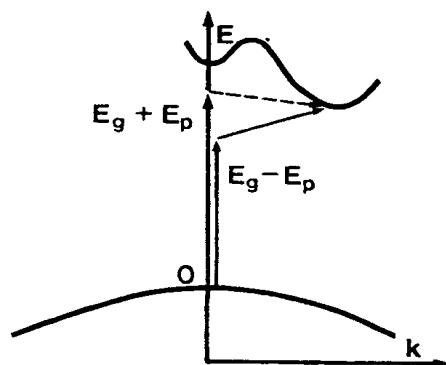
에너지 띠 간격은 흡수 스펙트럼을 측정하여 구할 수 있다. 반도체에서 광흡수^[26-27] 과정은 반도체 내의 전자가 조사된 광자 에너지 $h\nu$ 에 의해 여기되어 보다 높은 에너지 준위로 전이하게 됨에 따라 일어난다. 이러한 전이가 같은 종류의 띠 사이에서 일어나면 띠내 전이(intraband transition)라고 하고, 다른 종류의 띠 사이에서 일어나면 띠간 전이(interband transition)라고 한다. 띠간 전이는 반도체의 energy band gap을 결정하는데 이용되며, 에너지 띠 간격은 흡수가 급격하게 일어나는 기초 흡수단으로부터 알 수 있다. 반도체의 에너지 띠 간격은 가전자띠단과 전도띠단 사이의 에너지 차이이다. 반도체에서 전자의 전이 과정은 그림 1에서 보여주는 바와 같이 전자가 에너지 띠 간격 E_g 와 거의 같거나 큰 광자 에너지만을 흡수하여 가전자띠에서 전도띠로 전이할 때 일어나며, 광자에너지(photon energy)만을 수반하는 직접전이(그림 1.A)와 포논 에너지(photon energy) E_p 를 함께 수반하는 간접전이(그림 1.B)로 구분된다. 이때 광자는 전이에 필요한 에너지를 전자에 주고 포논은 전이에 필요한 운동량을 전자에 공급한다. 일반적으로 반도체에서 입사한 광자 에너지와 광학적 에너지 띠간격 E_g ^[26]사이에는

$$(\alpha \cdot h\nu) \sim (h\nu - E_g)^n \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

이 성립한다. 여기서 h 는 Planck 상수, ν 는 시료에 입사한 빛의 진동수, E_g 는 반도체의 광학적 에너지 띠 간격이다. n 은 광학적 전이에 의존하며 직접 허용된 전이의 경우 1/2, 직접 금지된 전이의 경우 3/2, 간접 허용된 전이의 경우 2, 간접 금지된 전이의 경우 3이다. $In_2O_3:Cr$ 박막은 직접 허용된 전이형 반도체로서 광학적 에너지 띠 간격은 광자에 에너지 대 광흡수 그래프로부터 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 외삽하여 구할 수 있다.



(A)



(B)

Fig. 1. Direct and indirect transition in semiconductor.

(A) direct transition. (B) indirect transition

C. Hall 효과

전류밀도 \vec{j} 가 자기장 \vec{B} 와 교차되어 흐를 때, 도체의 두 면 사이에 $\vec{j} \times \vec{B}$ 방향으로 나타나는 전기장이 Hall 장(field)이다. 그럼 2에서와 같이 세로와 가로 방향으로 각각 향하고 있는 전기장 E_x 와 자기장 B_z 속에서 막대 모양의 시료를 생각하자. 전류가 시료로부터 y 방향으로 훌러나오지 못한다면 $\delta v_y = 0$ 이어야하며, 이는 아래와 같이 표시되는 가로 방향의 전기장이 있을 경우에만 가능하다는 것을 알 수 있다.

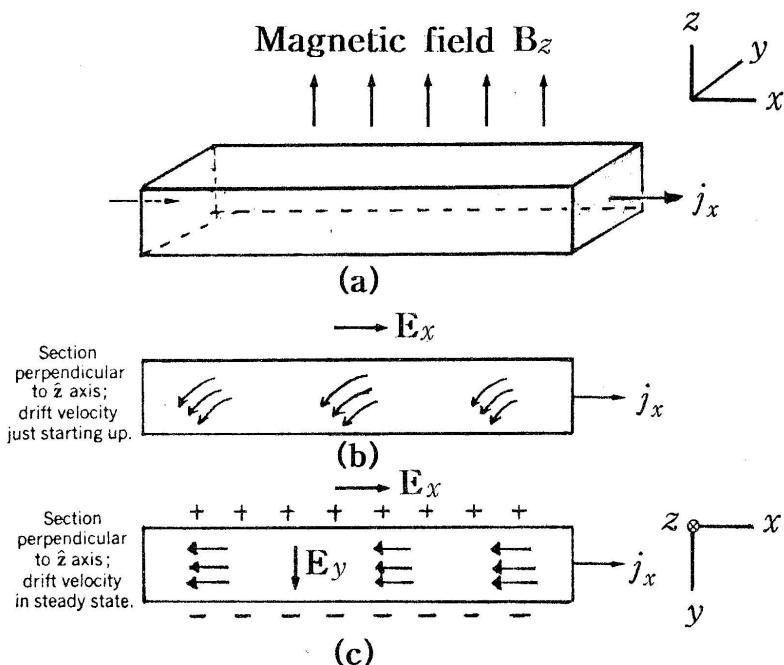


Fig. 2. The standard geometry for the Hall effect measurement.

$$E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{e \vec{B} \tau}{m} E_x \quad \dots \quad (9)$$

Hall 계수 (R_H)는

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} \quad \dots \quad (10)$$

로 정의된다. $j_x = n e^2 \tau E_x / m$ 을 이용하여 Hall 계수를 구하면

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad \dots \quad (11)$$

이다. e 를 양으로 정의하였으므로 자유전자에 대한 R_H 는 음의 값을 갖는다. 운반자 농도가 낮을수록 Hall 계수는 큰 값을 가지며 Hall 계수의 측정은 운반자 농도를 측정하는 중요한 방법의 하나이다. 시료의 전기비저항 ρ , Hall 이동도 μ_H 및 운반자 농도 n 사이의 관계는 다음과 같다.

$$\rho = \frac{1}{n} \quad \dots \quad (12)$$

$$\mu_H = R_H \sigma \quad \dots \quad (13)$$

$$n = \frac{1}{-R_H \cdot \sigma} \quad \dots \quad (14)$$

III. 실험

A. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 성장

본 실험에서는 그림 3과 같은 분무열분해장치를 제작하여 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막을 제조하였다. 분무열분해장치는 전기로, 자동 온도 조절장치, 분무기, 가스 제어장치로 구성되어 있다. 전기로는 석영관(직경 70 mm)에 칸탈선을 감고 내화벽돌과 고온용 석면으로 절연 및 차폐한 원통형으로 외부는 stainless steel로 되어 있다. 자동 온도 조절장치는 프로그램화하여 일정시간 동안 전기로의 온도를 ± 1 °C 이내에서 일정하게 유지되도록 설계되었다. 분무기는 노즐이 이중으로 되어 있고 석영유리로 제작하였으며 가스 제어장치는 자동 온도 조절장치에 연결되어 있어서 전기로의 온도가 지시한 일정한 온도에 도달하면 운반자 가스가 유입되어 분무용액이 기판에 분무되도록 하였다. 기판의 청결도는 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 성장과 특성에 중요한 변수로 작용하기 때문에 세심한 주의를 하여야 하며 기판으로 사용된 유리기판(Corning 2948)을 초음파 세척기를 이용하여 세척한 후 건조하여 사용하였다. 이와 같이 깨끗이 세척된 유리기판 위에 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막을 성장시키기 위해 사용한 시약은 InCl_3 , CrCl_2 와 이차 중류수이며, 이차중류수에 녹여 0.02 mole의 수용액을 만든 후 중류수를 혼합하여 분무용액을 만들어 사용하였다. 분무시 기판과 분무기 사이의 거리는 25 cm로 일정하게 유지하였고, 기판의 온도는 400 °C~600 °C 영역에서 25 °C씩 변화시키면서 분무용액을 매 분당 약 2 cc/min의 분무율로 가열된 유리기판 위에 분무한 다음 서서히 냉각시키면 유리기판 위에 투명한 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막이 성장되었고 성장된 박막은 균일하고 기판에 잘 부착됨을 확인할 수 있었다.



Fig. 3. Spray pyrolysis system for preparing the $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films.

B. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 특성 측정

1. 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판위에 성장된 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 결정구조와 격자 상수를 조사하기 위해 X-ray diffractometer (XRD, PANalytical X'pert pro mpd, Netherlands)를 사용하였다. 이 때 X선은 $\text{CuK}\alpha$ 선 ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$)이고, 가속 전압은 50 kV, 필라멘트 전류는 50 mA, scanning speed는 $2^\circ/\text{min}$, 측정 각도 범위는 2θ 를 $10^\circ\sim70^\circ$ 까지 변화 시키면서 X-선 회절무늬의 세기를 기

록

하였다. X-선 회절무늬는 실온에서 측정하였으며 각 Θ 에 따른 면간격 d 와 Miller 지수(hkl)로부터 $In_2O_3:Cr$ 박막의 격자상수를 구하여 Nelson-Riley의 보정식을 이용하여 보정하였고, 결정구조를 확인하였다.

2. 박막의 표면형태 및 조성비

시료의 성장온도의 변화에 따른 $In_2O_3:Cr$ 박막의 표면과 미세구조는 주사 전자현미경 (JEOL, JSM 840-A, Japan)의 브라운관 (CRT)에 부착된 컴퓨터를 이용하여 시료의 표면을 8000배로 관찰하고 EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy)로 시료의 화학적 조성을 확인하여 정성·정량 분석하였다.

3. 광흡수 측정

분무열분해법으로 제조된 $In_2O_3:Cr$ 박막의 광흡수 및 투과 특성 측정은 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3051, Japan)를 이용하여 200~1200 nm 영역에서 측정하였고, 광 흡수 스펙트럼으로부터 박막에 입사한 빛 에너지 (hv)에 대응하는 광 흡수계수 (α)를 측정하였다. 광자에너지 대 광흡수 그래프로부터 $(\alpha \cdot hv)^2 = 0$ 인 점을 외삽하여 $In_2O_3:Cr$ 박막의 직접전이 에너지 띠 간격을 구하였다.

4. 박막의 전기적 특성

박막을 1cm x 1cm크기로 절단한 후 은선($\Phi = 0.09\text{ mm}$)을 전도은수지로 고착하여 측정용 시료로 사용하였다. 시료의 전기비저항과 운반자농도, 이동도는 van der Pauw법으로 실온에서 측정하였고, 이 때 인가된 자기장의 세기는 0.51 T였다.

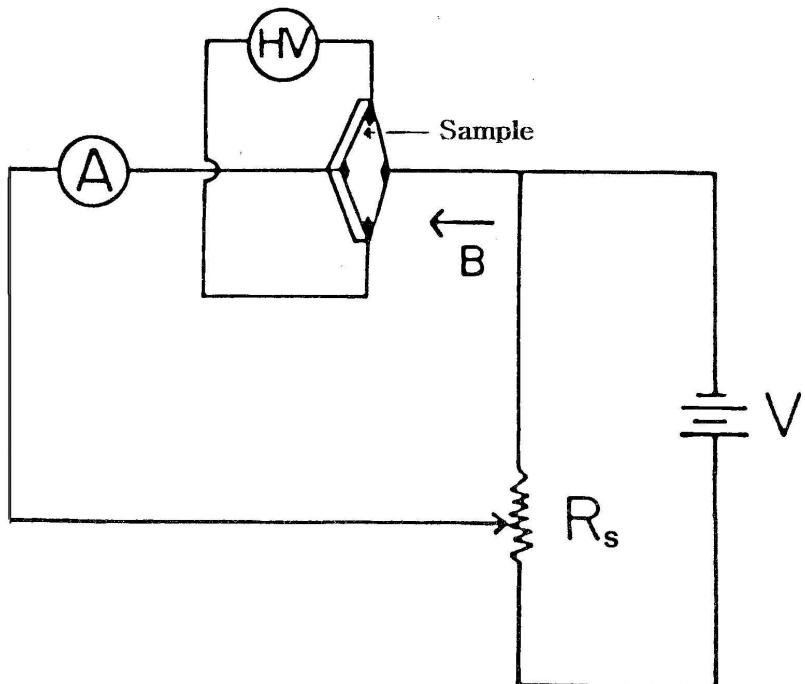


Fig. 4. Block diagram for Hall effect measurement.

IV. 실험결과 및 고찰

A. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 성장온도 변화에 따른 X-선 회절무늬는 그림 5, 6 와 같다. 그림 5에서 (a)-(e)는 기판의 온도를 각각 $400\text{ }^\circ\text{C}$, $425\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$, $475\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 성장한 시료의 X-선 회절무늬이며, 그림 6에서 (a)-(e)는 기판의 온도를 각각 $500\text{ }^\circ\text{C}$, $525\text{ }^\circ\text{C}$, $550\text{ }^\circ\text{C}$, $575\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 성장한 시료의 x-선 회절무늬이다. $525\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 성장시킨 박막의 경우 In_2O_3 의 (211), (222), (400), (332), (431), (400), (622), (444) 면이 뚜렷하게 성장되었고, 성장온도 변화에 따른 시료의 결정구조는 변화하지 않음을 확인할 수 있다. 성장된 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 격자상수는 X-선 회절무늬의 Miller 지수 (hkl)와 면간격 d 로부터 계산하였고, Nelson-Riley의 보정식을 이용하여 구한 격자상수는 $a = 10.111\text{\AA}$ 임을 알 수 있었다.

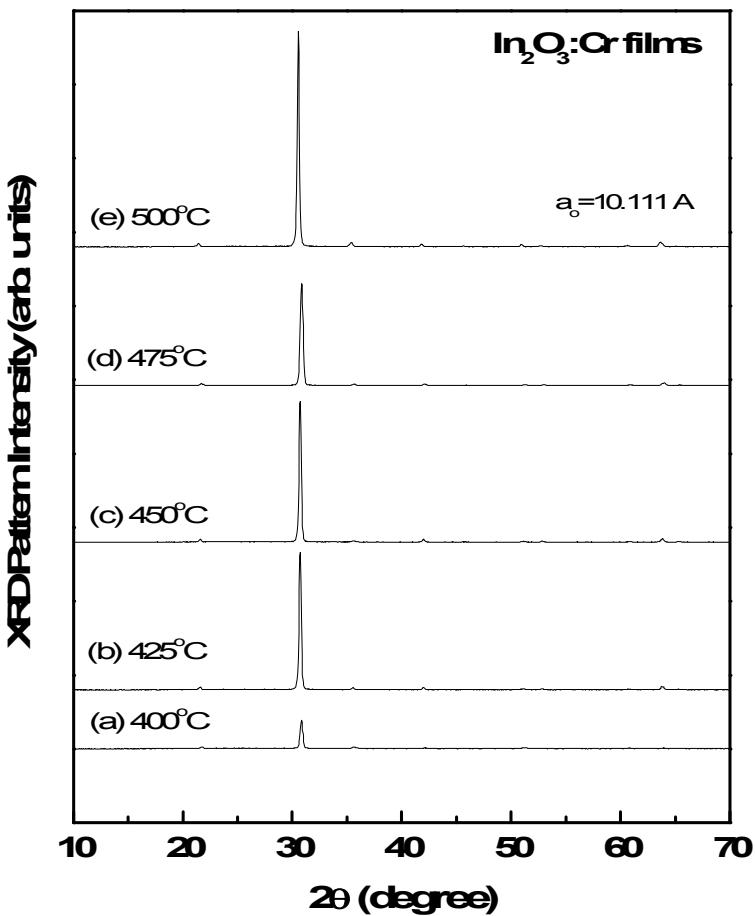


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of In₂O₃:Cr films deposited at substrate temperatures ranging from 400 °C to 500 °C.

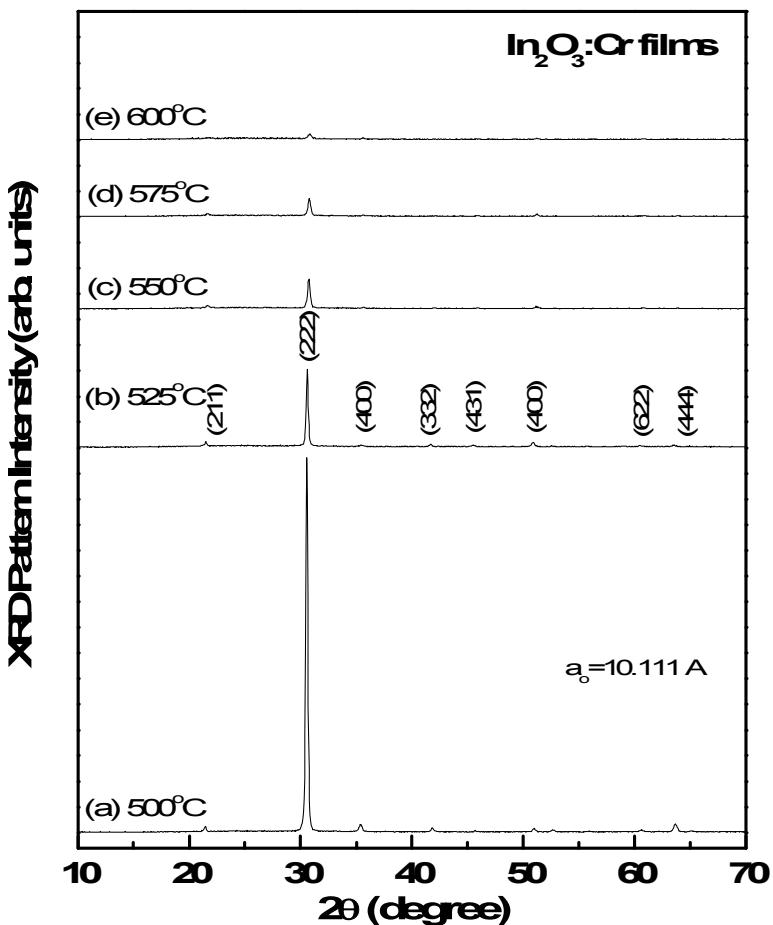


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of In₂O₃:Cr films deposited at substrate temperatures ranging from 500 °C to 600 °C.

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 Cr 함량에 따른 X-선 회절무늬는 그림 7과 같다. 그림 7에 나타낸 바와 같이 (a)~(g)는 기판의 온도를 525°C 일정하게 유지하면서 Cr 함량이 $0\sim1.88$ at.%로 변화시키면서 제조한 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 X-선 회절무늬이다. 본 실험에서 불순물로 첨가한 Cr 함량의 범위 내에서 Cr의 농도가 증가하여도 시료의 결정구조는 거의 변화하지 않았다. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 미세한 결정립의 크기는 Debye-Scherrer 식[15]을 사용하여 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 (222)면 X-선 회절무늬 세기와 반치폭(FWHM)으로부터 계산할 수 있다.

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \Theta_B} \quad \text{---(15)}$$

여기서 t 는 결정입자의 크기, B 는 X-선 회절무늬 피크의 최대강도의 $1/2\alpha$ 되는 곳에서 측정한 회절선의 반치폭, λ 는 X-선 파장, Θ_B 는 회절무늬 피크의 위치이며, Cr 함량에 따른 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 결정의 크기는 그림 8과 같다. 그림 8에 나타낸바와 같이 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 결정의 크기는 $60\sim80$ nm 이었다.

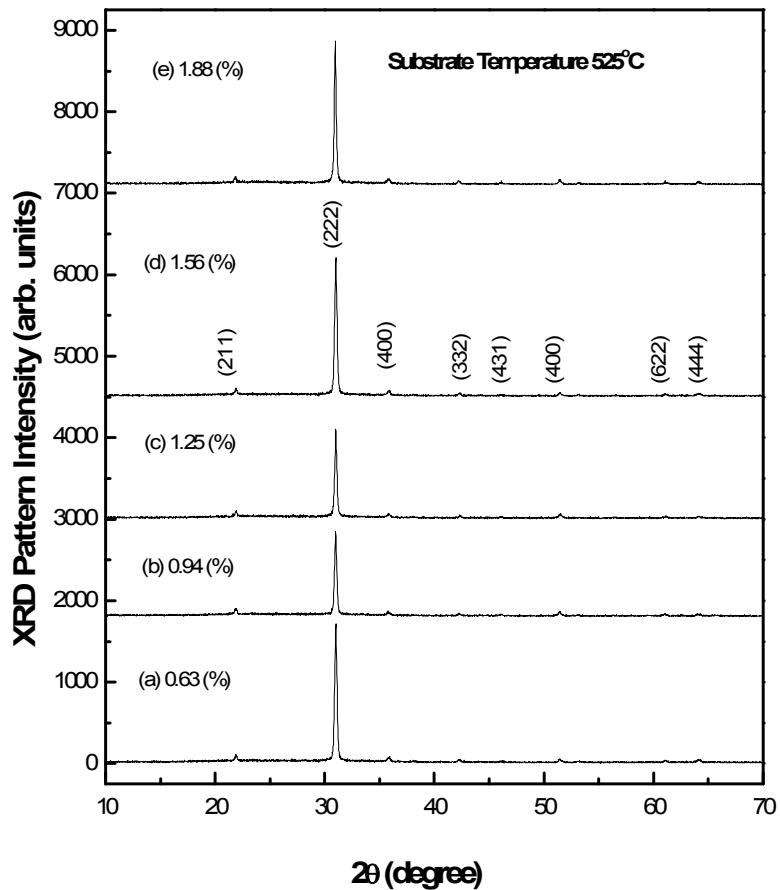


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Cr content.

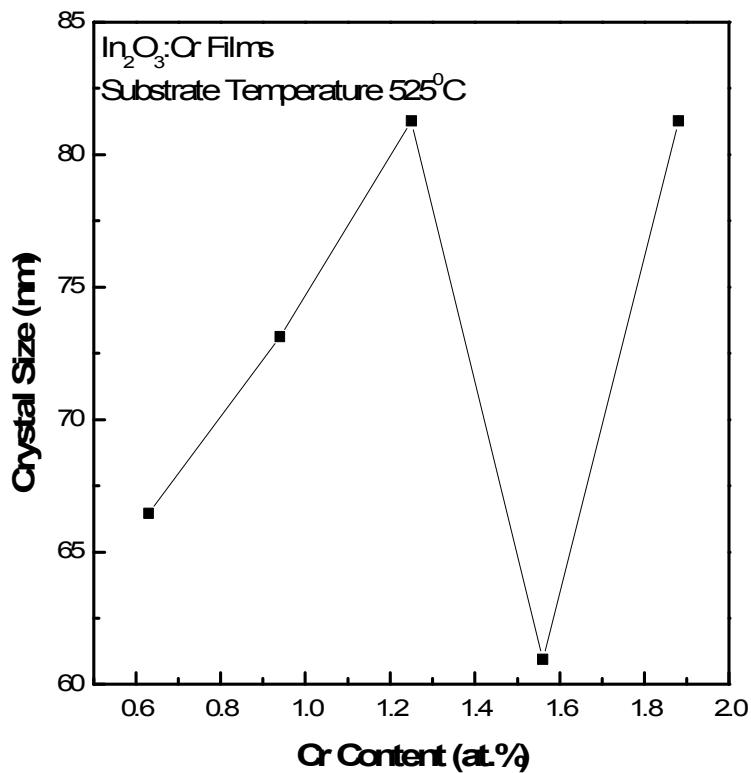
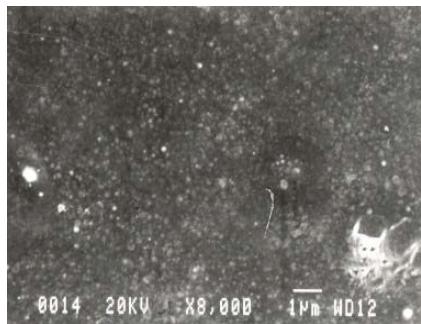


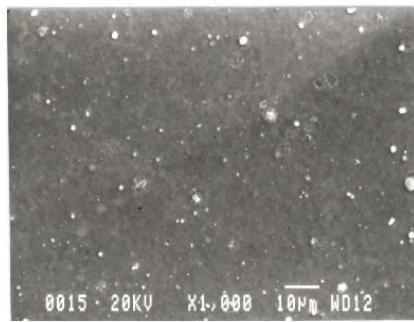
Fig. 8. Variation of grain size of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited with various Cr content.

B. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 표면 형태

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 Cr 함량에 따른 표면형태를 주사전자현미경 (JEOL, JSM 840-A, Japan)으로 관찰한 결과는 그림 9와 같다. 그림 9에 나타낸 바와 같이 (a), (b), (c), (d)는 기판의 성분비를 0.63 at.%, 0.94 at.%, 1.25 at.%, 1.56 at.%, 1.88 at%로 유지하면서 성장시킨 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 표면사진으로서 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ grain이 유리기판 위에 균일하게 성장됨도 알 수 있고, 박막의 Cr 함량이 증가함에 따라 grain의 크기가 증가하였다.



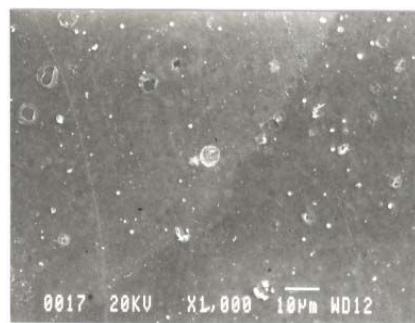
(a) 0.63 at.%



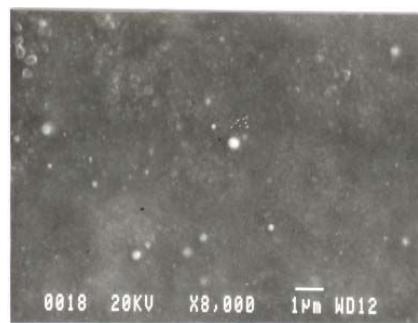
(b) 0.94 at.%



(c) 1.25 at.%



(d)_1.56 at.%



(e) 1.88 at.%

Fig. 9. Surface morphologies of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Cr content.

C. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 화학적 조성

Cr 함량을 1.88 at.% 유지하면서, 525 °C 기판온도로 유리기판 위에 성장한 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 EDS 스펙트럼은 그림 10과 같다. 표준시료로서 O K-line (quartz), Cr K-line (Cr), In L-line (InAs)을 사용하여 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 각 원소에서 방출되는 특성 X-선의 면적을 환산하여 각 원소를 정량 분석하였고 요약하면 표 1과 같다. 표 1에 나타낸바와 같이 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 Cr 함량은 분무용액 속에서 Cr 함량과 오차 범위 내에서 거의 일치하였다.

Table 1. EDS results of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Cr content.

Sample	Solution $\text{CrCl}_2/(\text{CrCl}_2+\text{InCl}_3)(\%)$	Atomic Ratio of Samples			
		O	Cr	In	Cr/(Cr+In) ratio(%)
ICO-14	0.63	58.24	0.21	46.74	0.44
ICO-15	0.94	62.29	0.30	37.41	0.79
ICO-16	1.25	66.42	0.38	33.20	1.13
ICO-17	1.56	69.59	0.43	29.98	1.41
ICO-18	1.88	71.64	0.51	27.86	1.79

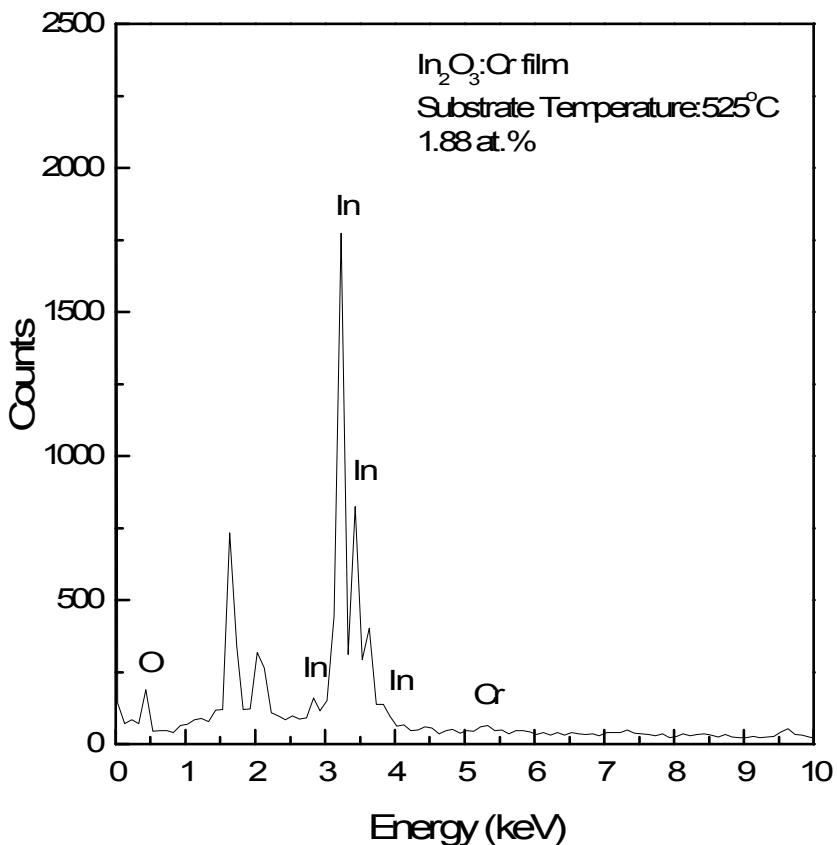


Fig. 10. EDS spectra of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films prepared with Cr content of 1.88 at. %.

D. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 광투과율과 광흡수 특성

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 광흡수 스펙트럼은 UV-VIS-NIR spectrophotometer 흡수 스펙트럼을 측정하였으며, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막에 입사한 빛의 파장의 변화에 따른 박막의 광흡수 스펙트럼은 그림 11과 같다. 그림 11에 나타낸 바와 같이 실온에서 측정한 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 광흡수 스펙트럼은 기초흡수단이 340 nm 영역에서 급격히 증가하였다. Cr의 함량이 증가함에 따라 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 기초흡수단이 장파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 반도체 시료의 경우 광흡수 스펙트럼으로부터 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 광흡수계수(α)와 시료에 입사한 빛의 에너지와의 관계식^[26]

$$(\alpha \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \dots \dots \dots \quad (16)$$

으로부터 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구할 수 있다. 여기서 A는 상수이고, $h\nu$ 는 시료에 입사한 빛의 에너지, E_g 는 시료의 광학적 에너지 띠 간격, 직접전이인 경우 $n = 2$, 간접전이인 경우 $n = 1/2$ 이다. 직접전이의 경우 525 °C에서 Cr 함량을 1.88 at.% 유지하면서 성장시킨 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막에 입사한 빛의 에너지의 변화에 대한 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 의 관계를 나타내면 그림 12와 같다. 그림 12에 나타낸 바와 같이 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점의 직선부분을 외삽하여 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구한 결과 그 값은 3.27 eV이었다. 기판의 온도를 525 °C로 일정하게 유지하면서 시료내의 Cr 함량을 변화시키면서 제조한 시료의 광학적 에너지 띠 간격을 그림 12와 동일한 방법으로 구하였는데 그 결과는 그림 13과 같다. 그림 13에 나타낸 바와 같이 시료의 Cr 함량이 증가함에 따라 광학적 에너지 띠 간격이 감소함을 알 수 있는데 이것은 축퇴된 산화물 반도체에서 Fermi 에너지의 증가 또는 감소에 기인한다고 할 수 있다.^[28]

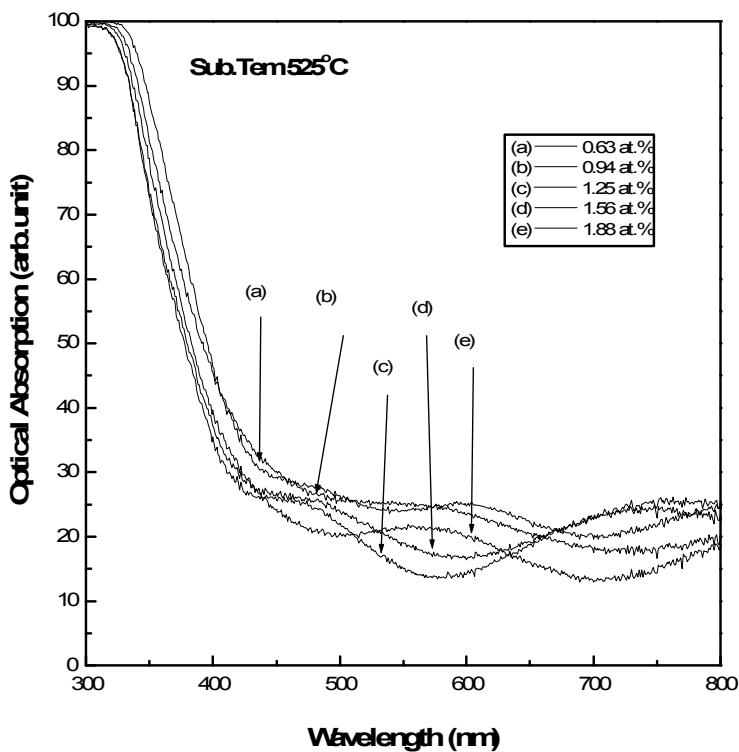


Fig. 11. Optical absorption spectra of In₂O₃:Cr films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Cr content.

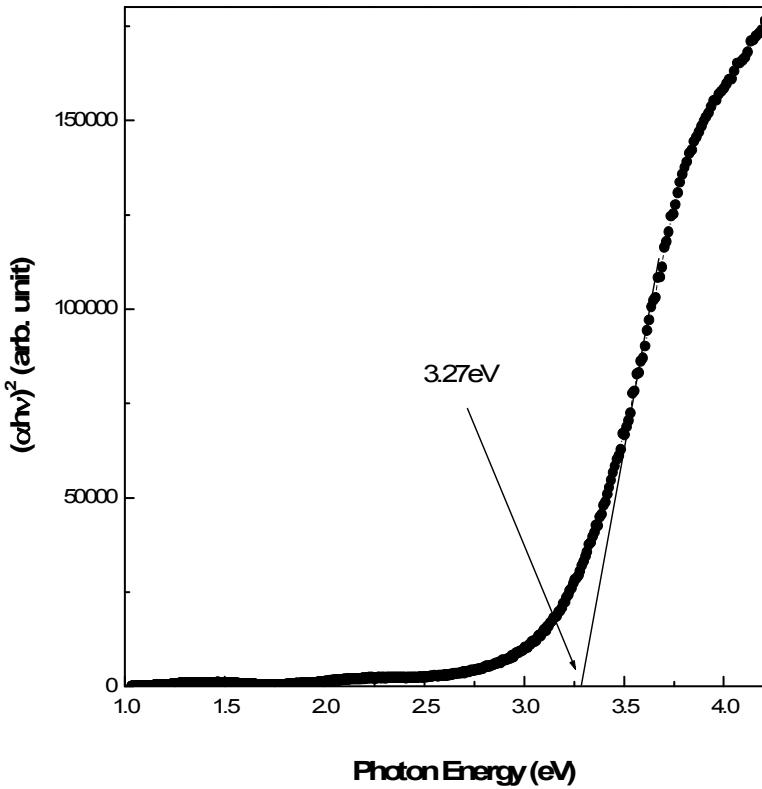


Fig. 12. Optical band gap of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films prepared at substrate temperatures of 525 °C and Cr content of 1.88 at.%.

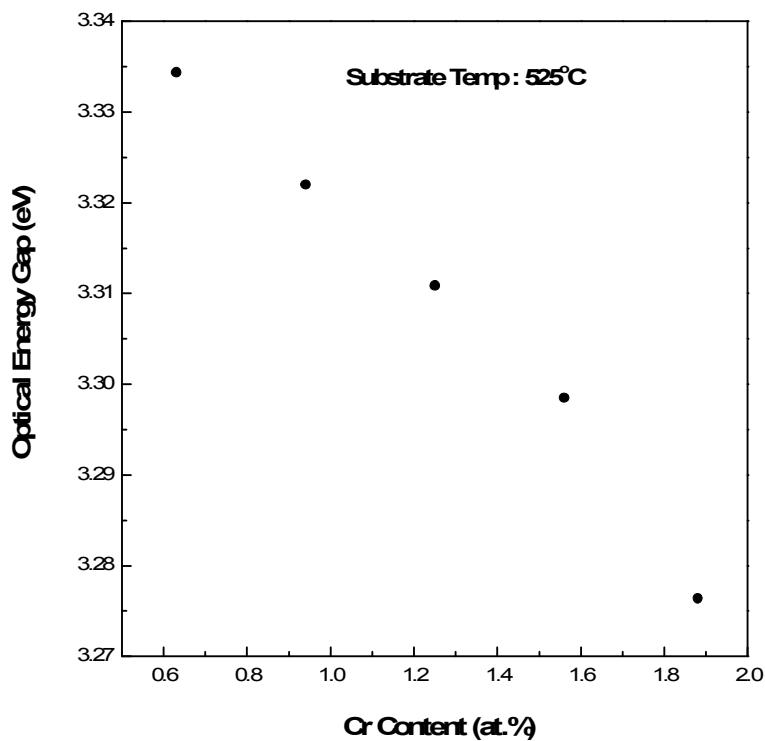


Fig. 13. Variation of optical band gap of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Cr content.

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 광투과율 스펙트럼은 UV-VIS-NIR spectrophotometer 투과 스펙트럼을 측정하였으며, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막에 입사한 빛의 파장의 변화에 따라 온도를 525 °C로 일정하게 유지하면서 제조한 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 Cr 함량에 따른 광투과율은 그림 14와 같다. 그림 14에서 나타낸 바와 같이 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 광투과율은 Cr 함량을 0.63 at.%, 0.94 at.% 일 때는 광투과율이 70 % 정도였으나, 1.24 at.% 이상 첨가하여 제조한 시료의 경우 광투과율이 80% 이상이었다.

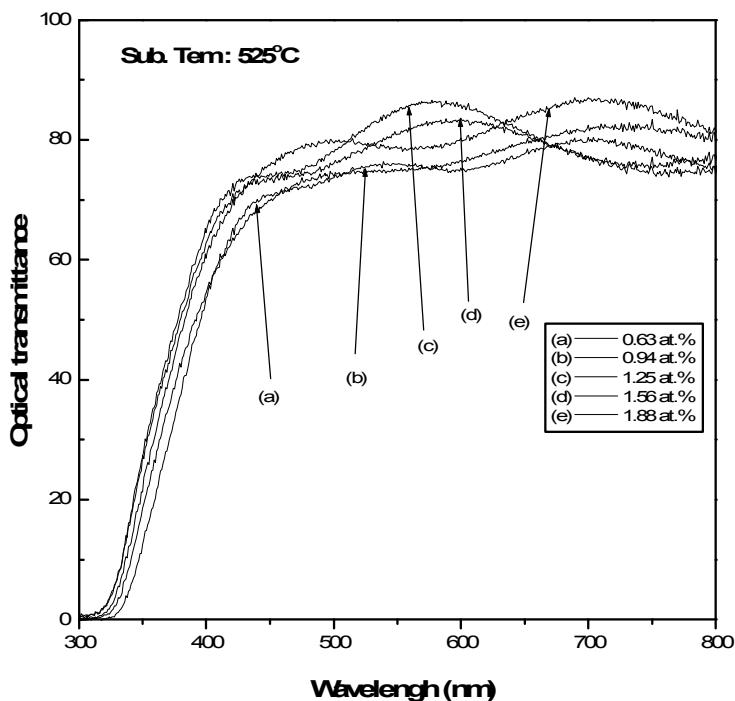


Fig. 14. Optical transmittance spectra of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films deposited at substrate temperature of 525 °C and various Cr content.

E. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 전기적 특성

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 Hall 효과를 이용하여 n형 반도체임을 알 수 있었으며, Cr 함량에 따른 비저항과 운반자 농도는 그림 15와 같다. 그림 15에서 나타낸 바와 같이 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 Cr 함량이 증가할수록 비저항은 감소하고 운반자 농도는 증가함을 알 수 있다. 기판의 온도 525°C , Cr 함량을 1.88 at.%로 유지지하면서 제조한 시료의 경우 전기적인 특성이 가장 좋았으며, 최소 비저항과 최대 운반자 농도는 각각 $1.28 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, $3.98 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 이었다.

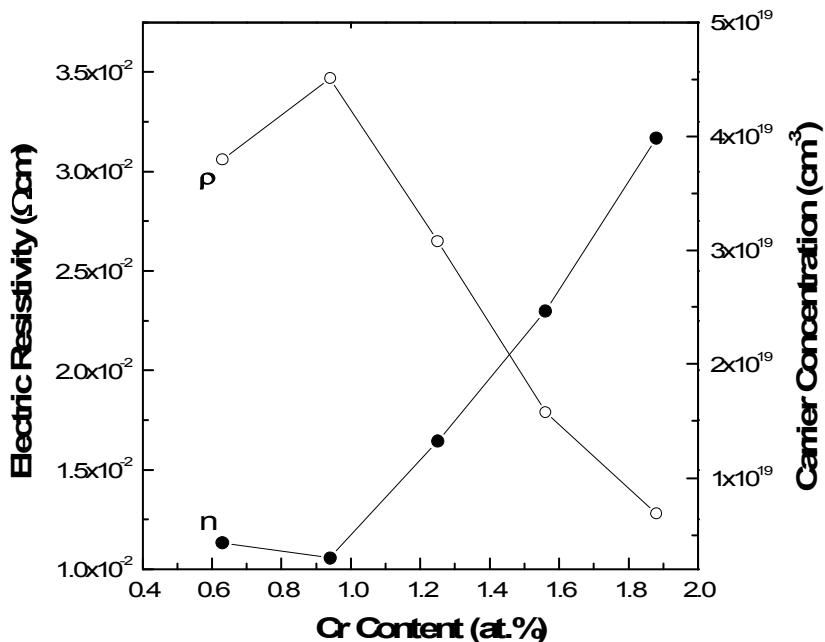


Fig. 15. Variation of resistivity and carrier density of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ films

deposited at substrate temperatures of 525°C and various Cr content.

V. 결 론

분무열분해법으로 유리기판 (Corning 2948)위에 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막을 성장시켰다. 박막의 성장온도와 Cr 함량에 따른 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 결정구조, 박막의 표면형태와 미세구조를 조사하고, UV-VIS-NIR spectrophotometer로 박막의 광흡수를 측정하였으며, 상온에서 박막의 Hall 효과를 van der Pauw 법으로 측정하여 전기적 특성을 조사한 결과, 결론은 다음과 같다.

1. 기판의 온도를 400 °C에서 600 °C까지 25 °C의 간격을 유지하면서 성장시킨 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 결정구조는 입방구조이었고, 525 °C에서 성장한 시료의 경우 격자상수 $a = 10.111 \text{ \AA}$ 이었다.
2. 기판의 온도를 525 °C로 일정하게 유지하면서 Cr 함량의 변화에 따른 X-선 회절무늬는 Cr의 농도가 증가하여도 시료의 결정구조는 변화하지 않았다.
3. 기판의 온도를 525 °C로 일정하게 유지하면서 Cr 함량을 0~1.88 at.% 변화시키면서 관찰한 박막의 표면은 대체적으로 균일하게 성장하였다.
4. 293 K에서 측정한 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 광흡수 스펙트럼은 340 nm영역 부근에 기초 흡수단이 형성되었고, Cr 함량이 1.88 at.%로 제조한 시료의 광학적 에너지 캡은 $E_g=3.27 \text{ eV}$ 였고, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 광학적 에너지 캡은 Cr 함량이 증가함에 따라 감소하였다.

5. Hall 효과를 이용하여 n형 반도체임을 알 수 있었으며, 최소 비저항과 최대 운반자 농도를 갖는 시료는 Cr 함량을 1.88 at.% 첨가하여 제조한 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 경우였는데, 그 값은 각각 $1.28 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, $3.98 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 이였다.
6. 분무열분해법으로 가시광선 영역에서 광투과율이 높고 전기 전도성이 좋은 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 박막의 제조가 가능하여 태양전지와 광전소자의 전극으로 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

참고문헌

- [1] H. P. Paruska, T. Parodos, N. M. Kalkhoraud and W. D. Halverson, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 345 269 (1994).
- [2] T. Myata, T. Minami, K. Saikai and S. Takata, J. Lumin. 60/61 926 (1994).
- [3] T. Toyama, M. Yoshimi, T. Tachi, K. Hi-ratsuka, H. Okamoto and Y. Hamakawa, OP-DET 9 401 (1994).
- [4] Y. Matsmuto, G. A. Hirata, H. Takakura, H. Okamoto and Y. Hamakawa, J. Appl. Phys. 67 6538 (1990).
- [5] N. Ueda, T. Omada, N. Hikuma, K. Ueda and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 61 1954 (1992).
- [6] T. Omata, U. Ueda, N. Hikuma, K. Ueda and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 62 499 (1993).
- [7] T. Ninami, H. Sonohara, T. Kakumu and S. Takada Jpn J. Appl. Phys. 34 L971 (1995).
- [8] JCPDS 06-416
- [9] JCPDS 21-0406
- [10] D. Ginley, B. Roy, A. Ode C. Warmsigh, Y. Yoshida, P. Parilla, C. Teplin, T. Kaydanova, A. Meidaner, C. Curtis, A. Martinson, T. Coutts, D. Readey, H. Hosono, J. Perkins, Thin Solid Films 445 193 (2003).
- [11] Y. Y. Ma and R. H. Bube, J. Electrochem. Soc. 131 2 (1957).
- [12] A. Azens, M. Kitenberg, U. Kanders, Vacuum 46 745 (1995).
- [13] J.-G. Zhang, C.E. Tracy, D.K. Benson, S.K. Deb, J. Mater. Res. 8 2649 (1993).
- [14] H. Gerischer, Electroanal. Chem. and Inter. Electrochem. 58 263 (1976).
- [15] T. Nanba, T. Takahashi, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, I. Yasui, A.

- Kishimoto, T. Kudo, J. Non-Cryst. Solids 178 233 (1994).
- [16] T. Nanba, T. Takahashi, S. Takada, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, T. Kudo, I. Yasui, Jpn. J. Ceram. Soc. 103 222 (1995).
- [17] A. Proth and D. F. Willians, J. Appl. Phys. 52 6685 (1981).
- [18] K.H. Heckner, A. Rothe, proc. Soc. Photo-Opt. Instr. Eng. 2255 305 (1994).
- [19] M. Morita, Macromol. Chem. Phys. 195 609 (1994).
- [20] A. Pennisi, F. Simone, Appl. Phys. A 57 13 (1993).
- [21] A. Pennisi, F. Simone, Solar Energy Mater. Solar Cells 39 333 (1995).
- [22] S. J. Visco, M. Liu, M. M. Doeffer, Y. P. Ma, C. Lampert, L.C. De Jonghe, Solid State Ionics 60 175 (1993).
- [23] B. D. Cullity, “Elements of X-ray Diffraction”, (2nd Edition, 반도출판사, 1990) Chapter 5 and 6.
- [24] Elizabeth A.Wood "Crystal Orientation Manual" Columbia University Press. 11-13 (1956).
- [25] J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc. 57, 160 (1945).
- [26] J. I. Pankove, “Optical Process in Semiconductors” (Dover Pub. Inc. New York, 1971) Chapter 3.
- [27] I. Aksenov, T. Yasuda, Y. Segawa and K. Sato ; J. Appl. Phys. 74 2106 (1993).
- [28] T. Minami, T. Kakumu and S. Takata, J. Vac. Sci. Technol. A14 689 (1996).