[UCI]I804:24011-200000232933

2006 年 8 月

敎育學碩士(物理敎育專攻)學位論文

분무열분해법으로 성장된 CdO:Sn 박막의 구조와 광학적 전기적 특성

朝鮮大學校 敎育大學院

物 理 敎 育 專 攻

金 珊

분무열분해법으로 성장된 CdO:Sn 박막의 구조와 광학적 전기적 특성

Structural, Optical and Electrical Properties of CdO:Sn Films Deposited by Spray Pyrolysis

2006 年 8 月

朝鮮大學校 敎育大學院

物 理 敎 育 專 攻

金 珊

분무열분해법으로 성장된 CdO:Sn 박막의 구조와 광학적 전기적 특성

指導敎授　徐　東　珠

이 論文을 敎育學 碩士學位 請求 論文으로 提出함.

2006 年　4 月

朝鮮大學校 敎育大學院

物 理 敎 育 專 攻

金　珊

金 珊의 教育學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 朝鮮大學校 教授 _____ 印

審 査 委 員 朝鮮大學校 教授 _____ 印

審 査 委 員 朝鮮大學校 教授 _____ 印

2006 年 6 月

朝鮮大學校 教育大學院

목 차

표목차 ····· iii
그림목차 ····· iv
ABSTRACT ····· v

Ⅰ. 서 론 ····· 1

Ⅱ. 이 론 ····· 3
A. 결정구조 분석 ····· 3
B. 반도체의 광흡수 ····· 6
C. Hall 효과 ····· 8

Ⅲ. 실 험 ····· 12
A. CdO:Sn 박막의 성장 ····· 12
B. CdO:Sn 박막의 특성측정 ····· 13
1. 박막의 결정 구조 ····· 13
2. 박막의 표면형태 및 조성비 ····· 14
3. 광투과율과 광흡수 측정 ····· 14
4. PL 특성 ····· 14
5. 박막의 전기적 특성 ····· 15

Ⅳ. 실험결과 및 고찰 ····· 16
A. CdO:Sn 박막의 결정 구조 ····· 16
B. CdO:Sn 박막의 표면형태 ····· 21
C. CdO:Sn 박막의 화학적 조성 ····· 23
D. CdO:Sn 박막의 광투과율과 광흡수 특성 ····· 24

E. CdO:Sn 박막의 Photoluminescence ····· 28
F. CdO:Sn 박막의 전기적 특성 ····· 30

V. 결 론 ····· 32

참고문헌 ····· 34

표 목 차

Table 1. EDS results of CdO:Sn films deposited at substrate temperatures of 450 ℃ and various Sn concentration.....23

그 림 목 차

Fig. 1. CdO - SnO_2 - In_2O_3 ternary phase diagram.....5

Fig. 2. Direct and indirect transition in semiconductor.

(A) direct transition (B) indirect transition 7

Fig. 3. Typical van der Pauw patterns and contact positions.....8

Fig. 4. Experimental arrangement for a resistivity measurement using van der Pauw's method.....9

Fig. 5. Generalized Hall effect arrangement.....11

Fig. 6. Spray pyrolysis system for preparing CdO:Sn films.....13

Fig. 7. Block diagram for Hall effect measurement.....15

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of CdO films deposited at substrate temperatures ranging from 400 ℃ to 520 ℃.....17

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of CdO:Sn films deposited with various Sn concentration (0 ~ 4 at.%).....19

Fig. 10. X-ray diffraction patterns of CdO:Sn films deposited with various Sn concentration (5 ~ 10 at.%).....20

Fig. 11. Variation of grain size of CdO:Sn films with Sn concentration 21

Fig. 12. Surface morphologies of CdO:Sn films deposited at substrate temperatures of 450 ℃ and various Sn concentration {(a) 0 at.% (b) 2 at.% (c) 4 at.% (d) 6 at.% (e) 8 at.% (f) 10 at.% } 22

Fig. 13. EDS spectra of CdO:Sn films prepared with a Sn concentration of 2 at.%.....24

Fig. 14. Optical transmittance spectra of CdO:Sn films deposited with various Sn concentration (0 ~ 10 at.%).....25
Fig. 15. Optical absorption spectra of CdO:Sn films deposited with various Sn concentration (0 ~ 10 at.%).....26
Fig. 16. Optical energy gap of CdO:Sn films prepared at a Sn concentration of 3 at.%.....27
Fig. 17. Variation of energy band gap of CdO:Sn films with various Sn concentration.....28
Fig. 18. Photoluminescence spectra of CdO:Sn films with various Sn concentration (room trmperatures).....29
Fig. 19. Photoluminescence spectra of CdO:Sn films with various Sn concentration (measured at 12 K).....30
Fig. 20. Variation of resistivity and carrier density of CdO:Sn films with various Sn concentration.....31

ABSTRACT

Structural, Optical and Electrical Properties of CdO:Sn Films Deposited by Spray Pyrolysis

San , Kim
Adviser : Prof. Dong Ju Seo, Ph.D
Major in Physics Education,
Graduate School of Education, Chosun University

CdO:Sn films were deposited on the glass substrates by spray pyrolysis. Transparent and conducting CdO films prepared at substrate temperatures ranging from 400 ℃ to 520 ℃ were identified as CdO with a preferred (111) orientation. For the sample prepared at a substrate temperature of 450 ℃, the crystal structure of the CdO:Sn film was identified as cubic with lattice constant a_0 = 4.6953 Å. The (200) plane of the CdO:Sn crystal grew more predominantly than the other planes, and its intensity increased with increasing up to 6 at.%, after which it decreased. The optical transmission of the sample deposited at a Sn concentration of 4 at.% was about 70% in the wavelength range form 500 nm to 800 nm. Optical transmission of the CdO:Sn films increased with increasing Sn concentration. The optical energy band gap of the CdO:Sn films deposited at a Sn concentration of 3 at.% was 2.543 eV. The optical energy band gaps of the CdO:Sn films increased with increasing Sn concentration. Electric resistivity, carrier concentration, Hall coefficient and moobility of the CdO:Sn films deposited with a Sn concentration of 2 at.% were 1.21 ×

10^{-4} Ω·cm , 7.47× 10^{20} cm^{-3}, −2.53 × 10^{3} cm^{2}/C, and 2.10 × 10^{4} $cm^{2}/V\cdot s$ respectively.

Ⅰ. 서 론

CdO (Cadmium Oxide)의 결정구조는 입방구조이며, Cd 격자간 결함과 산소 공격자와 같은 주개 결함의 Ⅱ-Ⅳ 반도체로 가시광선 영역에서 광 투과율이 높고 전기적 전도성이 좋은 n-형 박막이다. CdO 박막은 실온에서 2.4 eV 의 광학적 에너지 띠 간격을 갖는다. 또한 CdO 박막은 광전기적인 특성이 좋아서 최근에 투명한 전극, 태양전지, 광 트랜지스터(photo - transister), 광 다이오드, 가스센서 등에 많이 이용되고 있다[1-3].

이러한 응용성 때문에 투명한 전도성 산화물(transparent conducting oxides : TCO)이 광전소자 등에 많이 이용되고 있으며, 광전소자들의 효율과 성능은 TCO 물질의 전기적, 광학적 특성에 의존한다. TCO 물질의 전기적인 특성을 개선하기 위하여 시료에 불순물을 주입하여 시료의 운반자 농도를 증가시키거나 이동도를 증가시켜서 TCO 물질의 전기전도도를 향상 시킬 수 있으며 시료의 광학적 투과율은 운반자 농도에 의존함이 알려져 있다[4]. 또한 CdO 박막의 특성은 시료의 산화상태와 불순물로 첨가된 물질(F, Sn, Cr 등)의 양과 원소에 의존하고, 증착기술 및 열처리 등의 조건에 따라 달라진다고 알려져 있다.

CdO:Sn 박막을 제조하는 방법에는 진공증착법[5-7], rf-sputtering법[8-10], 화학적 방법[11-16] 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 박막제조 과정이 다른 방법에 비하여 간단하여 상용의 전도성 박막제조 등에 많이 이용되고 있다. 또한 분무열분해법은 용액의 조성을 자유롭게 조정함으로써 화학적 조성이 일정한 혼합물을 분무할 수 있고 기판의 크기나 모양에 제한을 받지 않는다는 장점이 있다.

본 실험에서는 분무열분해법으로 가열된 유리기판 위에 분무용액을 분무하여 CdO:Sn 박막을 성장시켰다. CdO:Sn 박막의 결정구조를 규명하기 위하여

X-선 회절분광기(X-ray diffractometer)를 이용하였으며, 이때 2Θ의 변화에 따른 X-선 회절무늬를 해석하여 결정구조를 조사하고, Sn 농도에 따른 CdO:Sn 박막의 표면과 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다. UV-VIS-NIR spectrophotometer를 이용하여 CdO:Sn 박막에 입사한 빛의 파장을 변화시키면서 광투과와 광흡수 스펙트럼을 측정하여 광학적인 특성과 에너지 갭을 구하였다. 시료에 대한 Hall 효과를 van der Pauw법으로 실온에서 측정하여 비저항, 운반자 농도 등의 전기적 특성을 규명하였다.

Ⅱ. 이 론

A. 결정구조 분석

일반적으로 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절법이 많이 이용되고 있다. Laue는 단결정 시료의 원자 면에 입사한 단색 X-선은 회절 되고, 회절 된 X-선의 방향과 세기는 결정의 구조와 화학적 조성에 기인한다고 보고하였다 [17]. 원자 면에 X-선을 Θ의 각으로 입사시킬 경우 보강간섭이 일어날 조건, 즉 Bragg 조건은

$$2\,d\sin\Theta = n\lambda \qquad (1)$$

식으로 주어지는데 여기서 d는 두 격자면 간의 거리, λ는 입사 X-선의 파장, Θ는 결정면에 입사하는 X-선의 입사각, n은 1, 2, 3, · · · · 등의 정수이며 각 Θ에서 보강간섭이 일어날 조건들이다. 회절 된 X-선이 검출기에 들어오면 하나의 봉우리를 형성하며 산란 각 2Θ를 변화시키면서 검출기에 들어오는 X-선의 강도를 2Θ의 함수로 기록할 때 회절 X-선 세기 I는

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

이다. 여기서 $\overrightarrow{G_{hkl}}$ 은 역격자 vector 이며, $\overrightarrow{\Delta k}$ 는 Bragg Equation, N은 동일한 Bragg angle Θ를 갖는 결정면의 수, $\overrightarrow{F_{hkl}}$ 은 기하학적 구조인자이다 [18]. 모든 결정체는 결정체 특유의 결정구조를 가지고 있으며 본 실험에서 제조한 CdO:Sn 박막은 단위세포가 입방구조를 이루므로 면간거리 d와 격자 상수와의 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \tag{3}$$

여기에서 h, k, l 은 Miller 지수이다. 식 (1)에서 2Θ를 알면 d값을 구할 수 있기 때문에 각각의 회절 peak에 대응하는 면지수(hkl)값을 식 (3)에 대입하여 CdO:Sn 박막의 격자상수를 계산할 수 있다. 이 때, 격자상수 값은 Θ값에 따라서 보정해야 하며 식 (1)의 양변을 미분하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta\lambda = 2\Delta d \sin\Theta + 2d\cos\Theta\Delta\Theta \tag{4}$$

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

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} - \cot\Theta \cdot \Delta\Theta \tag{5}$$

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

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\Theta \cdot \Delta\Theta \tag{6}$$

따라서 Θ가 90° 에 가까워짐에 따라 $\cot\Theta$가 0에 가까워지므로 Δd/d 가 0 에 근사되어 Θ= 90° 부근에서의 반사에 의해 얻어진 봉우리들로부터 격자상수를 계산하면 오차를 줄일 수 있다. 그러나 실제로는 Θ= 90° 에서는 측정이 불가능하므로 통계 처리하는데 Θ의 여러 값에 대하여 격자상수를 구하고 Θ= 90° 에 근접시키는 방법이 사용되며 Nelson-Riley의 보정식[19]을 이용할 수 있다.

(7)

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

CdO - SnO_2 - In_2O_3 계의 3원 화합물에 대한 phase diagram은 Kammler 등[20]에 의하여 연구되었는데 phase diagram은 그림 1과 같다. CdO 구조는 암염구조이며, Cd 격자간 결함과 산소 공격자와 같은 주개 결함의 Ⅱ-Ⅳ반도체이다.

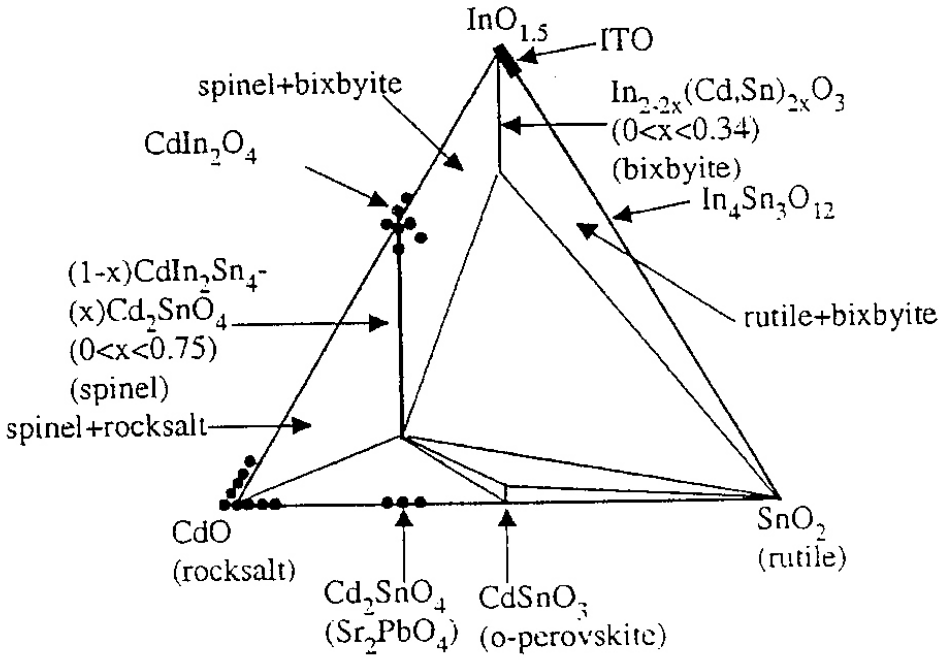


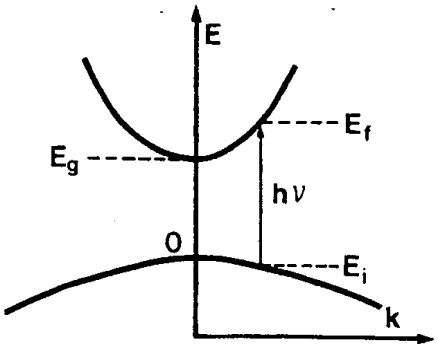
Fig. 1. CdO - SnO_2 - In_2O_3 ternary phase diagram

B. 반도체의 광흡수

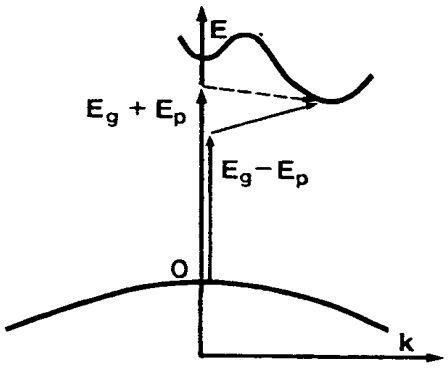
에너지 띠 간격은 흡수 스펙트럼을 측정하여 구할 수 있다. 반도체에서 광흡수[18,19] 과정은 반도체 내의 전자가 조사된 광자 에너지 $h\nu$ 에 의해 여기 되어 보다 높은 에너지 준위로 전이하게 됨에 따라 일어난다. 이러한 전이가 같은 종류의 띠 사이에서 일어나면 띠내 전이(intraband transition)라고 하고, 다른 종류의 띠 사이에서 일어나면 띠간 전이(interband transition)라고 한다. 띠간 전이는 반도체의 energy band gap을 결정하는데 이용되며, 에너지 띠 간격은 흡수가 급격하게 일어나는 기초 흡수 단 으로부터 알 수 있다. 반도체의 에너지 띠 간격은 가전자 띠 단과 전도 띠 단 사이의 에너지 차이이다. 반도체에서 전자의 전이 과정은 그림 2 에서 보여주는 바와 같이 전자가 에너지 띠 간격 E_g와 거의 같거나 큰 광자 에너지만을 흡수하여 가전자 띠에서 전도띠로 전이할 때 일어나며, 광자 에너지(photon energy)만을 수반하는 직접전이(그림 2.A)와 포논 에너지(phonon energy) E_p를 함께 수반하는 간접전이(그림 2.B)로 구분된다. 이때 광자는 전이에 필요한 에너지를 전자에 주고 포논은 전이에 필요한 운동량을 전자에 공급한다. 일반적으로 반도체에서 입사한 광자 에너지와 광학적 에너지 띠 간격 E_g 사이에는

$$(\alpha \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \tag{8}$$

이 성립한다.[21] 여기서 h는 Planck 상수, ν는 시료에 입사한 빛의 진동수, E_g는 반도체의 광학적 에너지 띠 간격이다. 또 n은 광학적 전이에 의존하며 직접 허용된 전이의 경우 2, 직접 금지된 전이의 경우 2/3, 간접 허용된 전이의 경우 1/2, 간접 금지된 전이의 경우 1/3이다. CdO:Sn 박막은 직접 허용된 전이 형 반도체로서 광학적 에너지 띠 간격은 광자에 에너지 대 광흡수 그래프로부터 외삽 하여 구할 수 있다.



(A)



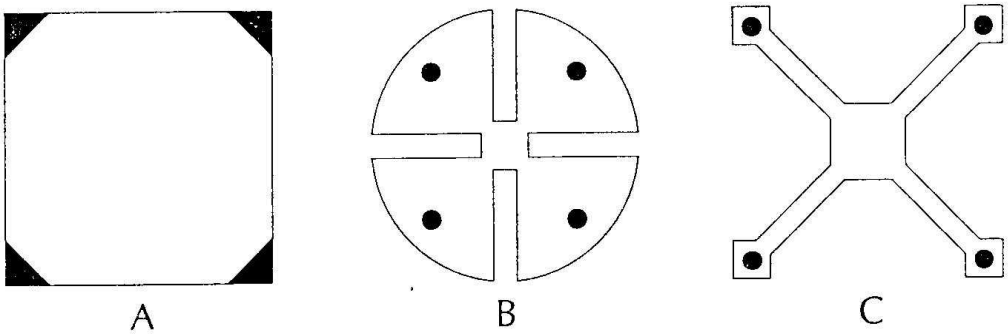
(B)

Fig. 2. Direct and indirect transition in semiconductor.

(A) direct transition. (B) indirect transition

C. *Hall*효과

Hall 효과 측정은 van der Pauw 방법을 이용하였다[22]. Van der Pauw 방법은 임의의 모양을 갖는 시료에 대하여 비저항을 측정하는 방법인데 일반적으로 시료의 접점은 그림 3과 같이 사각형 모형, 클로버 잎 모형, X자 모형 등이 많이 이용되고 있으며, 본 연구에서는 사각형 모형으로 시료의 비저항을 측정하였다.



A: square; B: clover-leaf; C: Greek cross.

Fig. 3. Typical van der Pauw patterns and contact positions.

그림 4와 같이 시료의 임의의 곳에 연속적으로 접점 1, 2, 3, 4를 갖는 평면시료에 정 전류(I_{12})를 접점 1, 2에 흘려주고, 접점 3, 4에서 전압(V_{43})을 측정한다. 또한 접점 1, 4에 정 전류(I_{14})를 흘려주고 접점 2, 3사이의 전압(V_{23}) 측정 한다. 이 때 시료의 비저항 ρ는

$$\rho = \frac{\pi t}{2\ln 2}\left[\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}}\right]F(Q) \tag{9}$$

으로 주어진다. 여기서 t는 시료의 두께, Q와 F는 시료의 대칭과 보정인자이다.

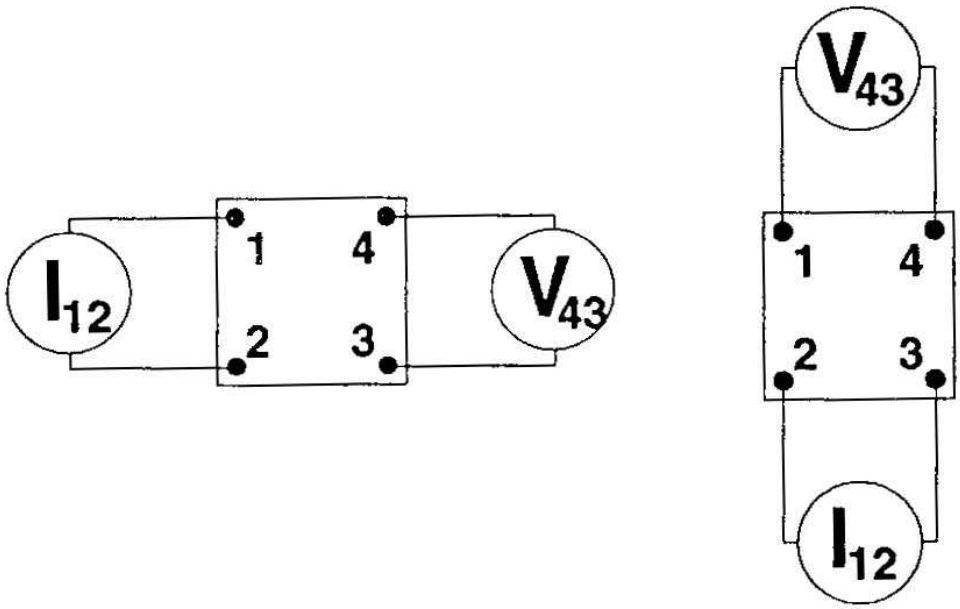


Fig. 4. Experimental arrangement for a resistivity measurement using van der Pauw's method.

van der Pauw법을 이용하여 반도체의 Hall 계수 측정을 위한 시료의 일반적인 배열 (Hall 소자 접점 배열)은 그림 4와 같다. 그림 5에서 일정한 세기의 전류 I가 화살표 방향의 대각선 방향으로 흐를 때 나머지 대각선 두 접점 사이의 전위차, 즉 Hall 전압을 측정한다. 이 때 시료에 수직인 방향으로 자기장 B가 인가되어 있다. 움직이는 전하에 작용하는 힘이 평형을 이룰 때 자기력과 정전기력은

$$qV \times B = qE \tag{10}$$

이다. 이 때 시료에 흐르는 전류 I는

$$I = q\ n\ t\ \ W\ V \tag{11}$$

으로 표현할 수 있다. 여기서 n은 운반자농도, t는 시료의 두께, W는 두 접점사이 거리이다. 실제로 시료에 있어서 접점 배열은 전류 I가 전기장과 자기장에 수직하도록 선택한다. (10)식과 (11)식에서 벡터량은 스칼라량으로 대치할 수 있으므로 시료의 Hall 계수 R_H는

$$R_H = \frac{1}{qn} = \frac{V_h \cdot t}{I \cdot B} \tag{12}$$

이 된다. 여기서 V_h는 측정된 Hall 전압($V_h = E \cdot W$)이다. (12)식에서 Hall 산란인자는 1로 가정하였다. 또한 접점이 유한한 크기를 갖기 때문에 자기장을 인가하지 않고 부가적으로 전압을 측정하여 보정하여야 한다.

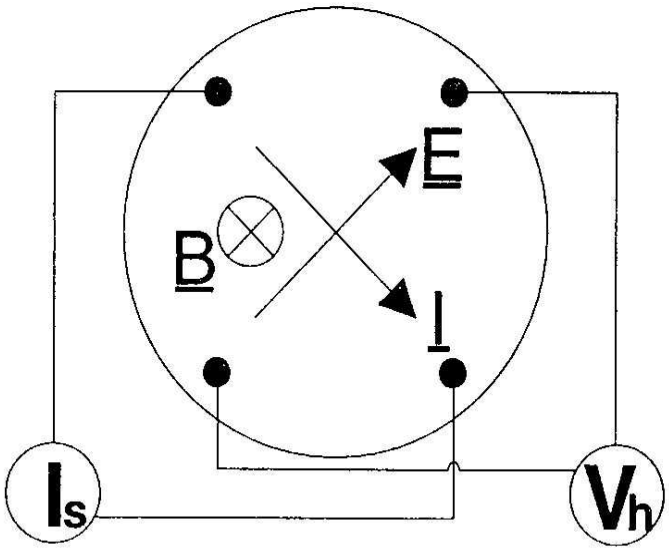


Fig. 5. Generalized Hall effect arrangement

자유전자에 대한 R_H는 음의 값을 갖는다. 운반자 농도가 낮을수록 Hall 계수는 큰 값을 가지며 Hall 계수의 측정은 운반자 농도를 측정하는 중요한 방법의 하나이다. 또한 시료의 전기비저항 ρ, Hall 이동도 μ_H 및 운반자 농도 n 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \tag{13}$$

$$\mu_H = R_H \sigma \tag{14}$$

$$n = \frac{1}{R_H \cdot e} \tag{15}$$

Ⅲ. 실험

A. CdO:Sn 박막의 성장

본 실험에서는 그림 6 과 같은 분무열분해장치를 제작하여 CdO:Sn 박막을 유리기판위에 성장 시켰다. 분무열분해장치는 전기로, 자동 온도 조절장치, 분무기, 가스 제어장치로 구성되어 있고 그림 6과 같다. 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 ℃ 이내에서 일정하게 유지되도록 만들었다. 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 청결 도는 CdO:Sn 박막의 성장과 특성에 중요한 변수로 작용하기 때문에 기판으로 사용된 유리기판(Corning 2948)을 화학세척, 증류수, 초음파 세척한 후 건조하여 사용하였다. 깨끗이 세척된 유리기판 위에 CdO:Sn 박막을 성장시키기 위해 사용한 시약은 cadmium acetate, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$와 이차 증류수이며, 0.02 몰의 수용액을 만든 후 증류수를 혼합하여 분무용액을 만들어 사용하였다. 분무 시 기판과 분무기 사이의 거리는 25 cm로 일정하게 유지하였고, 기판의 온도는 400 ~ 520 ℃영역에서 20 ℃씩 변화시키면서 분무용액을 매 분당 약 2 cc/min의 분무 율로 가열된 유리기판 위에 분무한 다음 서서히 냉각시키면 유리기판 위에 투명한 CdO:Sn 박막이 성장되었고 성장된 박막은 균일하고 기판에 잘 부착됨을 확인 할 수 있었다.

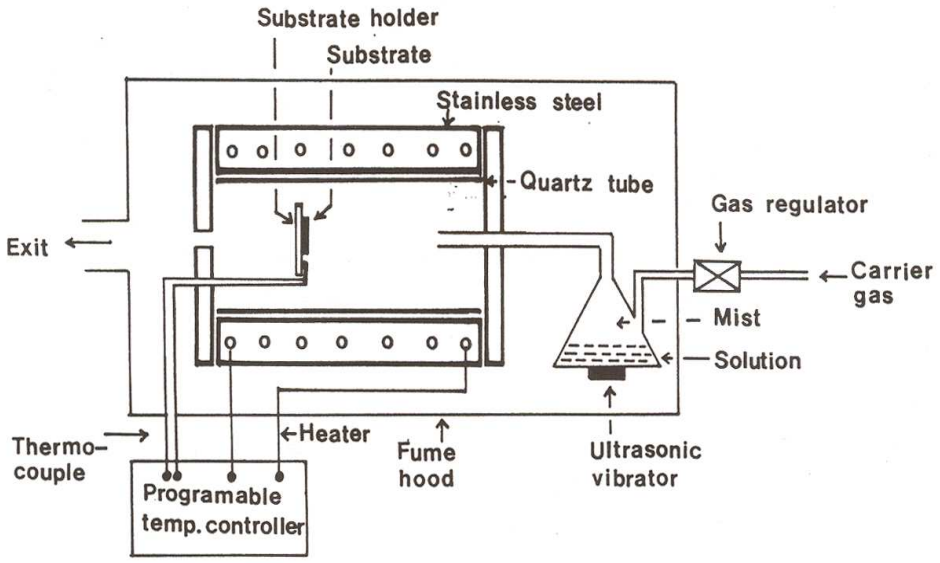


Fig. 6. Spray pyrolysis system for preparing the CdO:Sn films.

B. CdO:Sn 박막의 특성 측정

1. 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판위에 성장된 CdO:Sn 박막의 결정구조와 격자상수를 조사하기 위해 X-선 회절분광기 (XRD, PANalytical, 구Philips. X'pert PRO MPD, Netherlands)를 사용하였다. 이 때 X선은 CuK_{α}선 (λ = 1.5418Å) 이고, 가속 전압은 40 ㎸, 필라멘트 전류는 30 ㎃, scanning speed는 2 °/min, 측정각도 범위는 2θ를 10° ~ 70° 까지 변화 시키면서 X-선 회절무늬의 세기를 기록하였다. X-선 회절무늬는 실온에서 측정한 후 시료에 대한 X-선 회절각 2θ에 따른 면 간격 d와 Miller 지수(hkl)로부터 CdO:Sn 박막의 격자상수를 구하여 Nelson-Riley의 보정식을 이용하여 구하였고, 결정구조를 확인하였다.

2. 박막의 표면형태 및 조성비

불순물로 첨가한 Sn 농도에 따른 CdO:Sn 박막의 표면과 미세구조는 주사전자현미경 (Hitachi, FE-SEM S-4800, Japan)의 브라운관 (CRT)에 부착된 컴퓨터를 이용하여 시료의 표면을 10,000배로 관찰하고 EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy, Horiba, 7593-H, UK)로 시료의 화학적 조성을 확인하여 정성・정량 분석하였다.

3. 광투과율과 광흡수 측정

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

4. PL 특성

He-Cd 레이저(325 nm)로 박막을 여기하여 CdO:Sn 박막으로 부터 방출되는 PL 스펙트럼 측정은 300 ~900 nm 영역에서 실온(293 K)과 저온(12 K)에서 각각 측정하였다.

5. 박막의 전기적 특성

박막을 1 cm x 1 cm크기로 절단한 후 Hall 효과 측정장치 (Bio-Rad Microscience, HL5500 Hall system)를 이용하여 CdO:Sn 박막의 비저항과 홀 계수를 측정하였다. 전극의 접촉은 시료와 탐침봉(금) 사이의 I-V 곡선을 이용하여 옴성 접촉(Ohm contact)을 확인하였다. 시료의 전기비저항과 운반자 농도, 이동도는 van der Pauw법으로 실온에서 측정하였고, 이 때 인가된 자기장의 세기는 0.51 T였다.

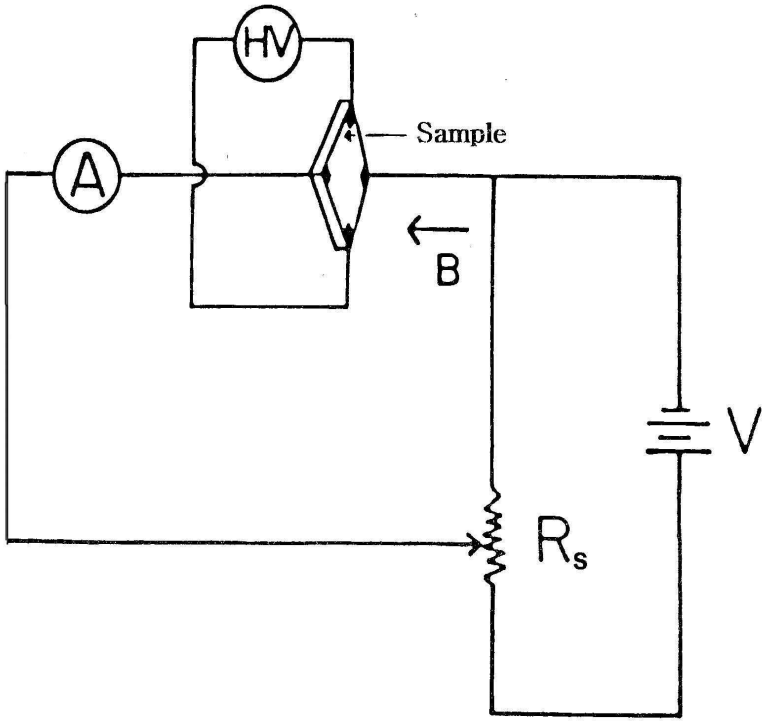


Fig. 7. Block diagram for Hall effect measurement.

Ⅳ. 실험결과 및 고찰

*A. CdO*와 *CdO:Sn* 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 CdO 박막의 성장온도 변화에 따른 X-선 회절무늬는 그림 8과 같다. 그림 8에서 (a) ~ (h)는 기판의 온도를 각각 400 ℃, 420 ℃, 440 ℃, 450 ℃, 460 ℃, 480 ℃, 500 ℃, 520 ℃ 성장한 시료의 X-선 회절무늬이다. 450 ℃에서 성장시킨 박막의 경우 그 결정구조는 입방구조이며, CdO 결정의 (111), (200), (220), (311), (222) 면이 뚜렷하게 성장됨을 알 수 있다. CdO 결정의 격자상수는 X-선 회절무늬로부터 확인한 Miller 지수(hkl)와 면 간격 d로부터 계산한 다음 Nelson-Riley의 보정식을 이용하여 구한 CdO 결정의 격자상수는 a = 4.6953 Å 이었다. 이 값은 JCPDS 카드(05-0640)의 bulk CdO의 격자상수와 잘 일치하였다[23]. CdO 박막 성장시 기판의 온도가 증가함에 따라 CdO 결정의 (111)면의 세기가 450 ℃까지는 증가 하였고, 그 이상의 기판온도에서는 감소하여 본 실험에서 CdO 박막 성장온도는 450 ℃가 적당하다고 판단된다.

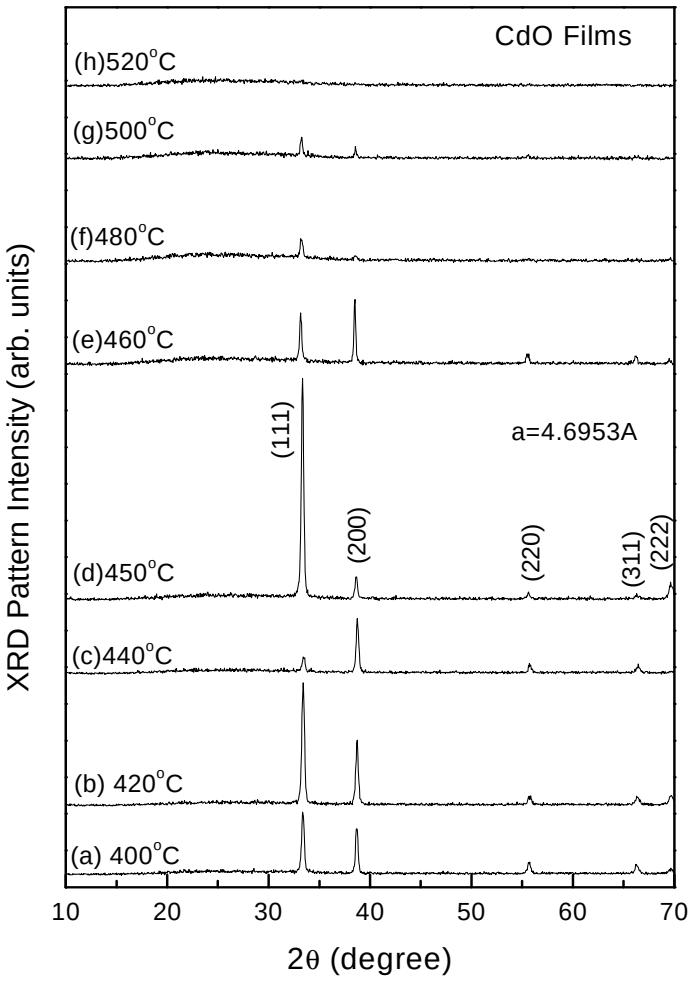


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of CdO films deposited at substrate temperatures ranging from 400 ℃ to 520 ℃

기판의 온도를 450 ℃ 로 일정하게 유지하면서 불순물로 첨가한 Sn 의 농도에 따른 CdO:Sn 박막의 X-선 회절무늬는 그림 9, 10과 같다. 그림 9 에 나타낸 바와 같이 (a) ~ (f)는 Sn 농도가 0 ~ 4 at.%로 변화시키면서 제조한 CdO:Sn 박막의 X-선 회절무늬로서 봉우리의 위치 (2Θ)는 변화하지 않았지만 (200)면의 봉우리 세기는 Sn 농도가 증가함에 따라 증가한 뒤 감소함을 알 수 있다. 그림 10은 Sn 의 농도를 5 ~ 10 at.%로 변화시키면서 제조한 CdO:Sn 박막의 X-선 회절무늬로서 본 실험에서 불순물로 첨가한 Sn 농도의 범위 내에서 Sn 의 농도가 증가하여도 시료의 결정구조는 거의 변화하지 않음을 확인할 수 있었다. CdO:Sn 박막의 미세한 결정립의 크기는 Debye-Scherrer 식[15]을 사용하여 CdO:Sn 박막의 (200)면 X-선 회절무니 세기와 반치폭 (FWHM) 으로부터 계산할 수 있다.

$$t = \frac{0.9\,\lambda}{B\cos\Theta_B} \tag{16}$$

여기서 t는 결정입자의 크기, B는 X-선 회절무늬 피크의 최대강도의 1/2이 되는 곳에서 측정한 회절선의 반치폭, λ는 X-선 파장, Θ_B 는 회절무늬 피크의 위치이며, Sn 농도에 따른 CdO:Sn 박막의 결정의 크기는 그림 11과 같다. 그림 11에 나타낸바와 같이 CdO:Sn 박막의 결정립의 크기는 35 ~ 65 nm 이었다.

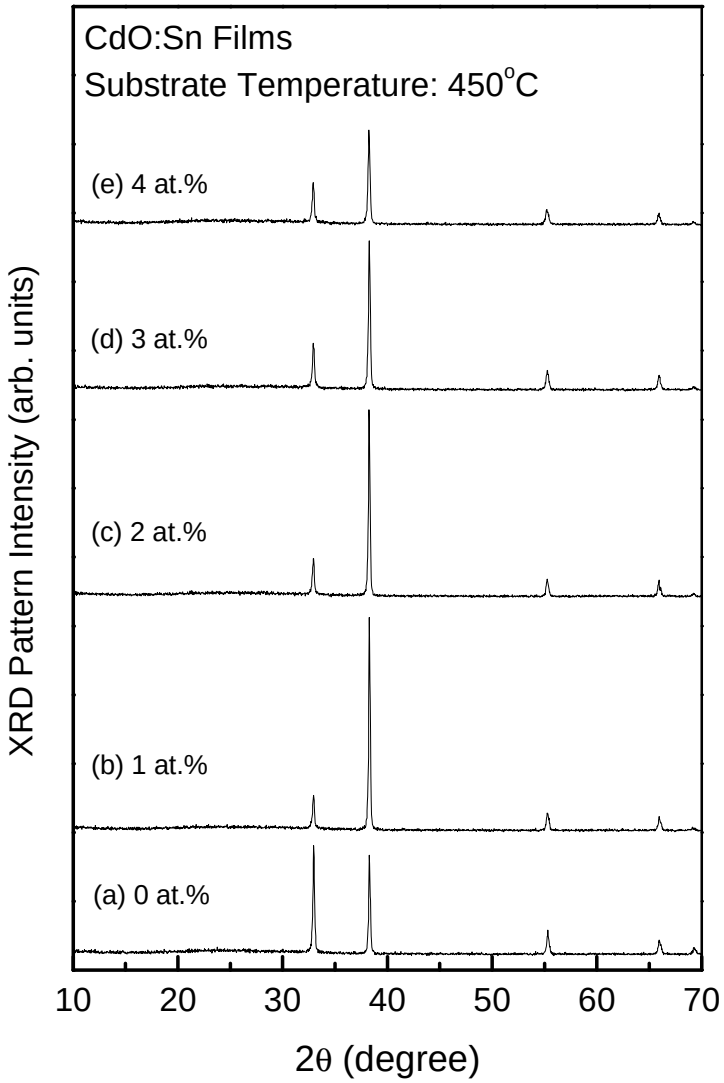


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of CdO:Sn films deposited with various Sn concentration (0 ~ 4 at.%)

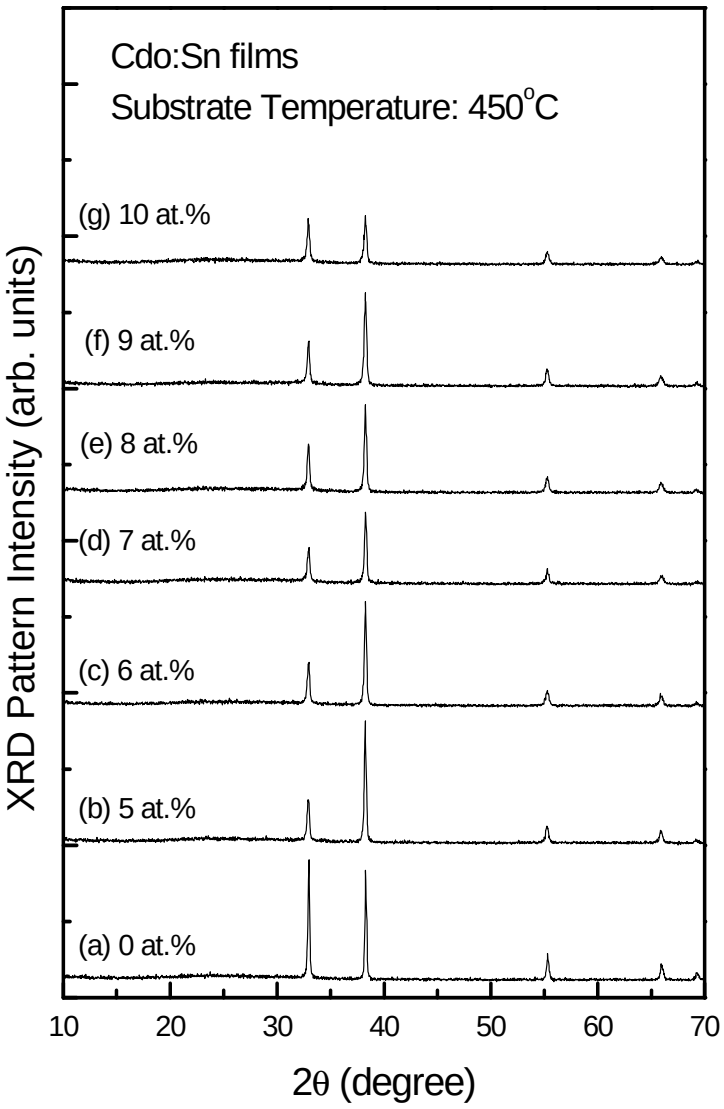


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of CdO:Sn films deposited with various Sn concentration (5 ~ 10 at.%)

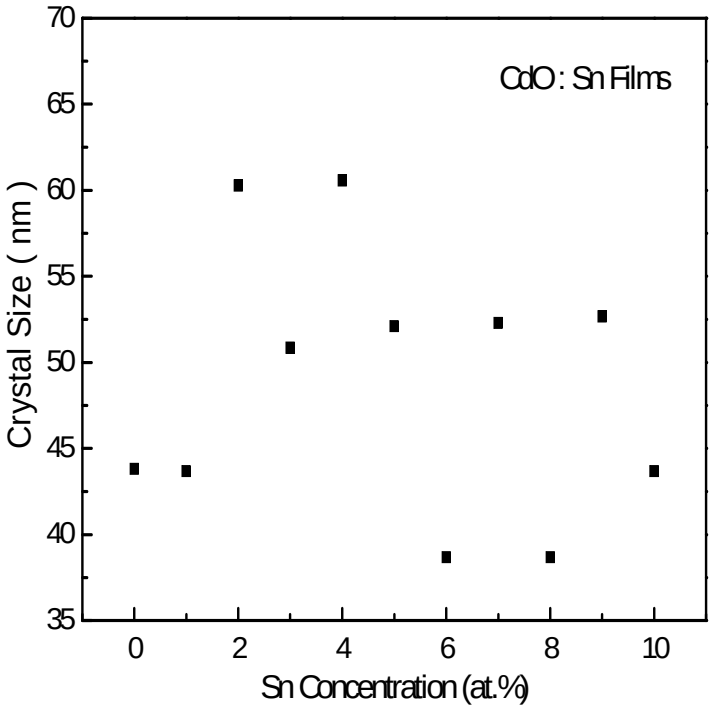


Fig. 11. Variation of grain size of CdO:Sn films with Sn concentration

B. CdO:Sn 박막의 표면형태

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 CdO:Sn 박막의 Sn 농도에 따른 표면형태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과는 그림 12와 같다. 그림 12에 나타낸 바와 같이 (a), (b), (c), (d), (e), (f)는 기판의 성분비를 0 at.%, 2 at.%, 4 at.%, 6 at.%, 8 at.%, 10 at.%로 유지하면서 성장시킨 CdO:Sn 박막의 표면사진으로서 CdO:Sn 박막이 유리기판 위에 균일하게 성장됨을 알 수 있다.

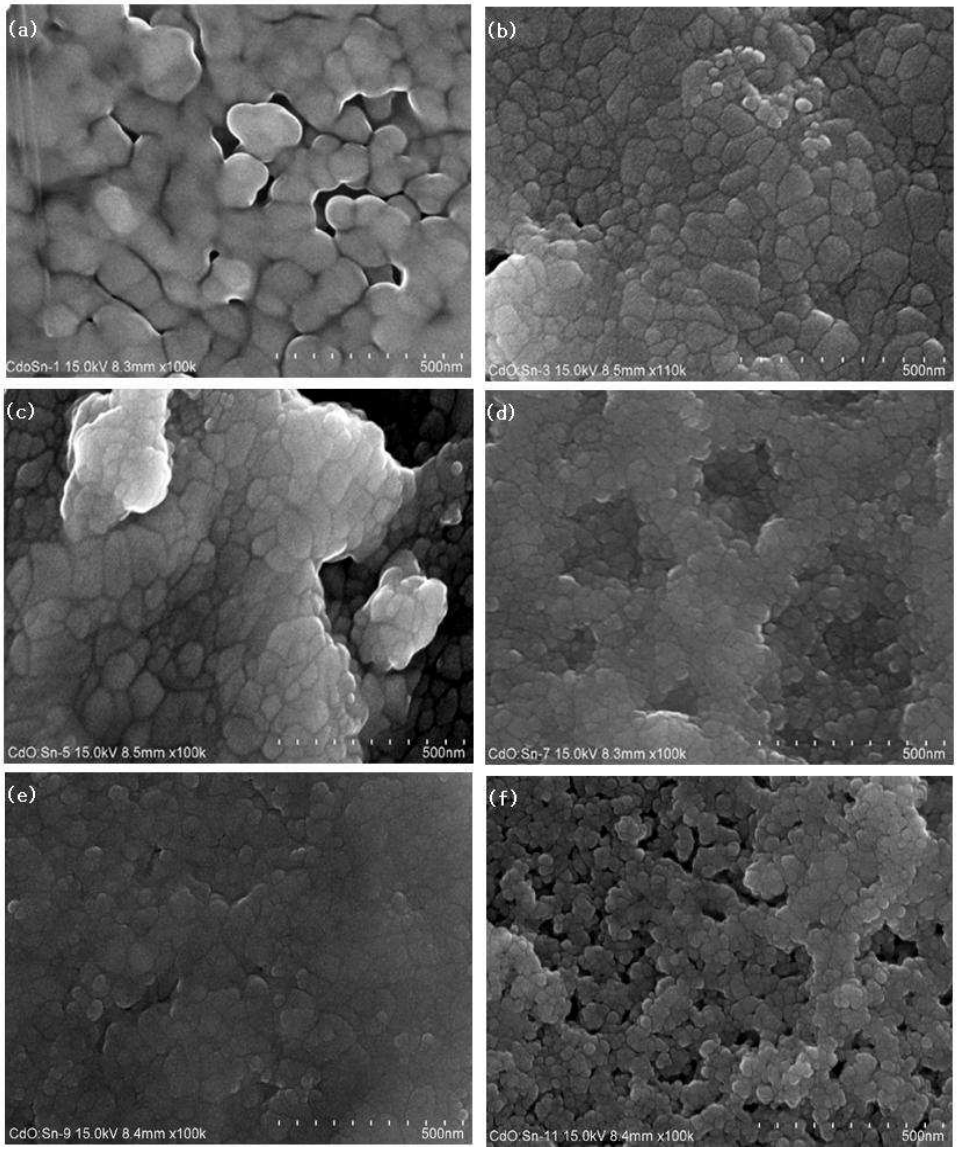


Fig. 12. Surface morphologies of CdO:Sn films deposited at substrate temperatures of 450 ℃ and various Sn concentration

(a) 0 at.% (b) 2 at.% (c) 4 at.% (d) 6 at.% (e) 8 at.% (f) 10 at.%

C. CdO:Sn 박막의 화학적 조성

CdO:Sn 박막 성장 시 Sn함량을 2 at.% 로, 기판의 온도를 450℃로 일정하게 유지하면서 제조한 CdO:Sn 박막의 EDS 스펙트럼은 그림 13과 같다. 표준시료로서 산소의 K-line (quartz), 주석의 L-line, 카드뮴의 L-line (Cd)을 사용하여 CdO:Sn 박막의 각 원소에서 방출되는 특성 X-선 피크의 면적을 환산하여 시료를 구성하고 있는 각 원소를 정량 분석하였고 요약하면 표 1과 같다. 표 1에 나타낸바와 같이 CdO:Sn 박막의 Sn 농도는 분무용액 속에서 Sn 농도와 오차 범위 내에서 거의 일치하였다.

Table 1. EDS results of CdO:Sn films deposited at substrate temperatures of 450 ℃ and various Sn concentration

Sample	Solution $SnCl_2 \cdot 2H_2O/(SnCl_2 \cdot 2H_2O+CdAcetate)$(at.%)	Atomic Ratio of Samples (at.%)		
		O	Sn	Cd
CdO:Sn-1	0	50	0	50
CdO:Sn-3	2	51.03	2.06	46.92
CdO:Sn-5	4	51.11	2.21	46.68
CdO:Sn-7	6	52.06	4.12	43.82
CdO:Sn-9	8	52.44	4.88	42.68
CdO:Sn-11	10	52.49	4.97	42.54

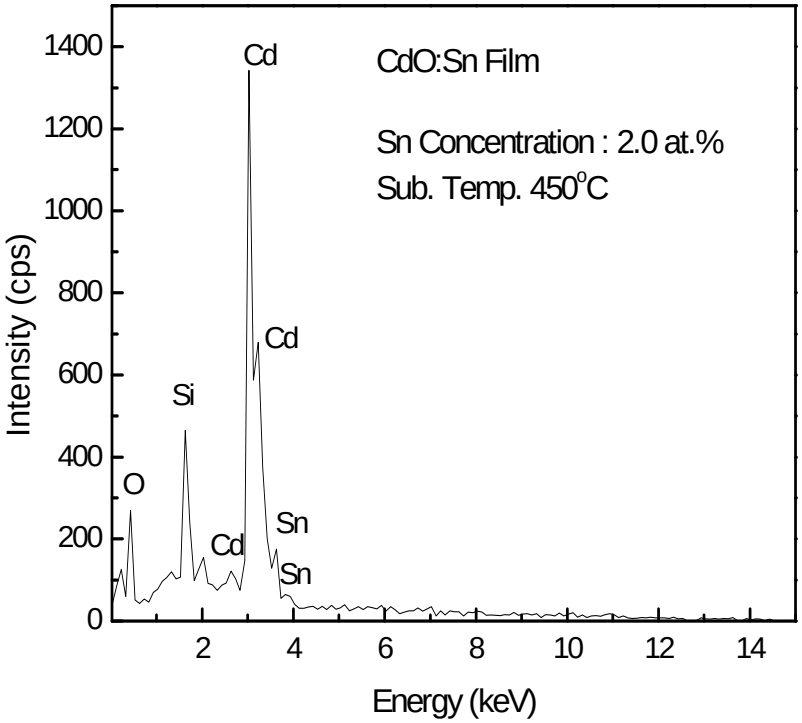


Fig. 13. EDS spectra of CdO:Sn films prepared with a Sn concentration of 2 at.%.

D. CdO:Sn 박막의 광투과율과 광흡수 특성

CdO:Sn 박막의 광투과율 스펙트럼은 UV-VIS-NIR spectrophotometer를 사용하여 측정하였으며, 유리기판의 온도를 450 ℃로 일정하게 유지하고 분무용액의 불순물 Sn 농도를 변화 시키면서 유리기판 위에 성장시킨 시료의 광투과율은 그림 14와 같다. 그림 14에서 나타낸 바와 같이 CdO:Sn 박막의 광투과율은 Sn 농도를 0 at.% 일 때는 70% 정도였으며, 2 at.% 일 때는 광투과

율이 90% 정도였으나. 4 at.%이상 첨가하여 제조한 시료의 경우 광투과율이 50 ~70% 정도였다.

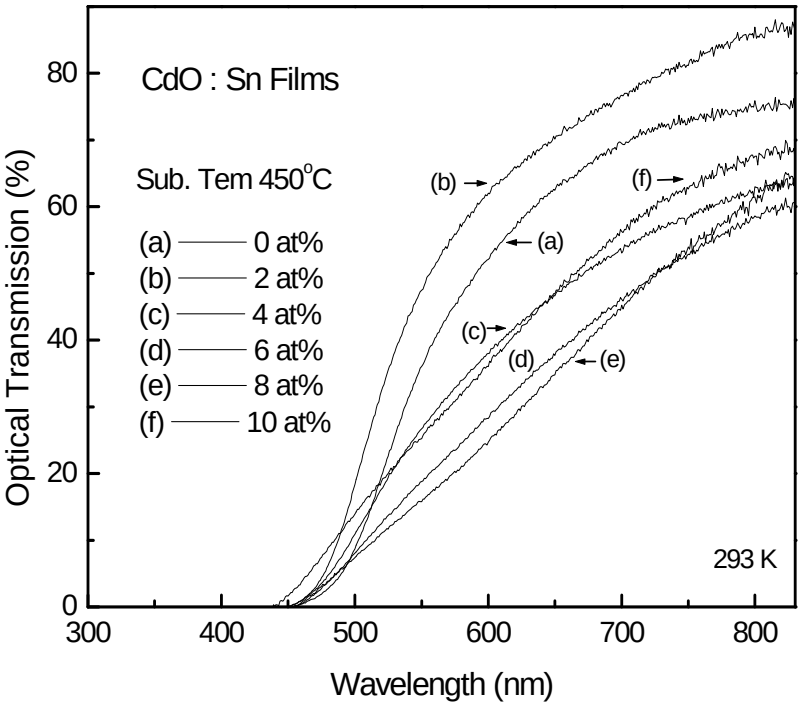


Fig. 14. Optical transmittance spectra of CdO:Sn films deposited with various Sn concentration (0 ~ 10 at.%)

CdO:Sn 박막의 광흡수 스펙트럼은 UV-VIS-NIR spectrophotometer 흡수 스펙트럼을 측정하였으며, CdO:Sn 박막에 입사한 빛의 파장의 변화에 따른 박막의 광흡수 스펙트럼은 그림 15와 같다. 그림 15에 나타낸 바와 같이 실온에서 측정한 CdO:Sn 박막의 광흡수 스펙트럼은 기초흡수단이 500 nm 영역에서 급격히 증가하였다. Sn 의 농도가 증가함에 따라 CdO:Sn 박막의 기초흡수단이 단파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다.

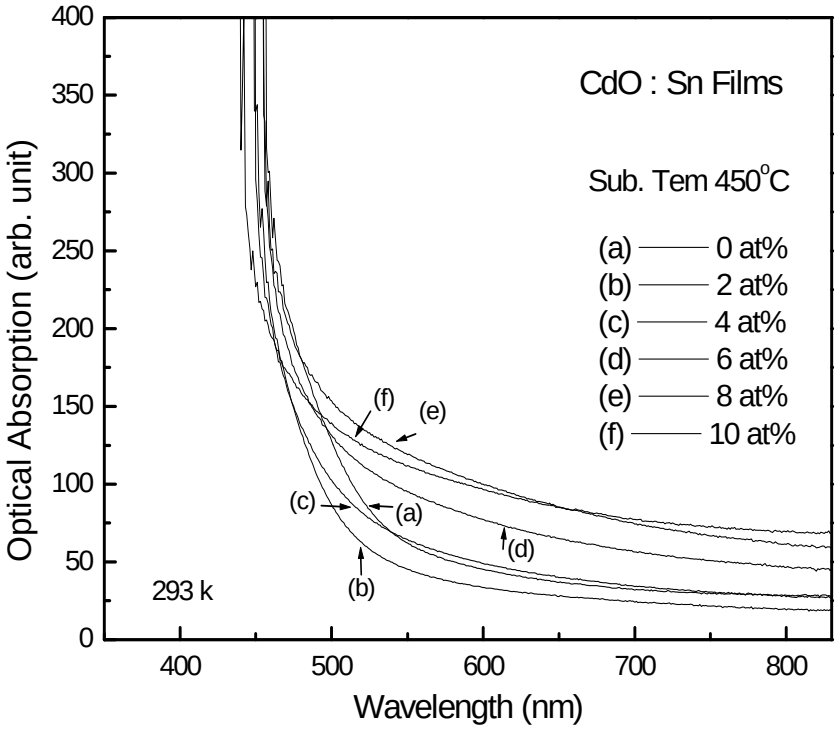


Fig. 15. Optical absorption spectra of CdO:Sn films deposited with various Sn concentration (0 ~ 10 at.%)

반도체 시료의 경우 광 흡수 스펙트럼으로부터 CdO:Sn 박막의 광흡수계수(α)와 시료에 입사한 빛 에너지와의 관계식(8)로부터 CdO:Sn 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구할 수 있다. 직접전이의 경우 450 ℃에서 Sn 농도를 3 at.% 유지하면서 성장시킨 CdO:Sn 박막에 입사한 빛 에너지의 $h\nu$ 와 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 의 관계를 그리면 그림 16과 같다. 그림 16에 나타낸 바와 같이 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$인 점의 직선부분을 외삽 하여 CdO:Sn 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구한 결과 그 값은 2.543 eV이었다.

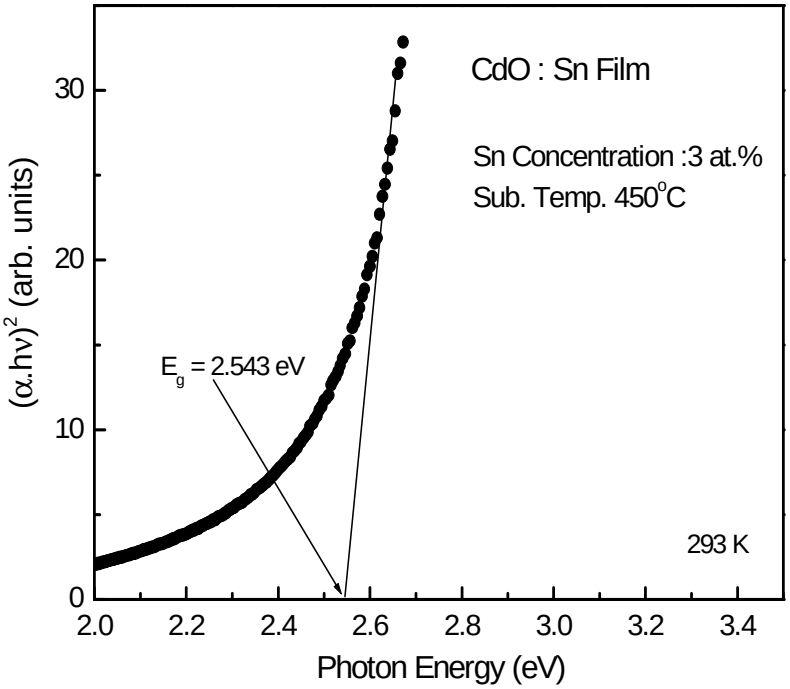


Fig. 16. Optical energy gap of CdO:Sn films prepared at a substrate temperatures of 450 ℃ and a Sn concentration of 3 at.%.

기판의 온도를 450 ℃로 일정하게 유지하면서 시료내의 Sn 농도를 변화시키면서 제조한 시료의 광학적 에너지 띠 간격을 그림 16과 동일한 방법으로 구하였는데 그 결과는 그림 17과 같다. 그림 17에 나타낸 바와 같이 시료의 Sn 농도가 0 at.%에서 7 at.%까지는 Sn의 농도가 증가함에 따라 CdO:Sn 박막의 광학적 에너지 띠 간격은 2.536 eV에서 2.905 eV로 증가함을 알 수 있고 Sn의 농도가 7 at% 이상 첨가하여 성장시킨 시료의 경우 광학적 에너지 띠 간격이 2.664 eV까지 감소하였다. 이 결과는 M. Yan 등이 MgO(111) 단결정

기판위에 성장 시킨 CdO:Sn 박막의 광학적 에너지 띠 간격과도 잘 일치함을 알 수 있다[24]. 또한 이것은 CdO:Sn 박막의 산소 결함과 불순물로 첨가한 Sn에 의하여 생성된 축퇴된 전자에 기인한 것으로 판단된다.[21]

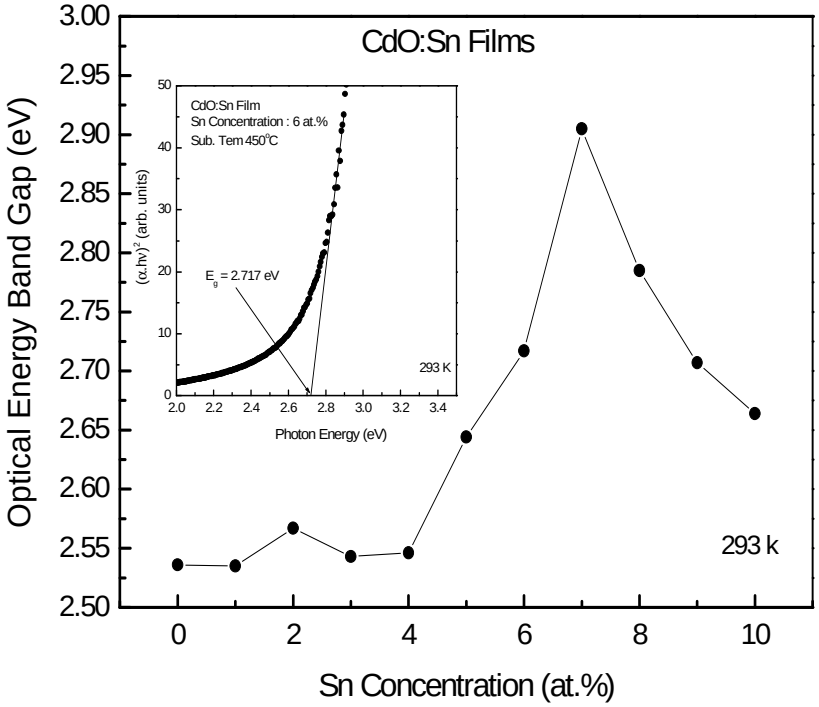


Fig. 17. Variation of optical band gap of CdO:Sn films with various Sn concentration

E. CdO:Sn 박막의 *Photoluminescence*

유리기판의 온도를 450℃로 일정하게 유지하고 불순물로 첨가한 Sn의 농도를 변화 시키면서 성장한 CdO:Sn 박막의 PL 스펙트럼을 실온(293 K)과 저온(12 K)에서 측정 결과는 그림 18, 19와 같다. 그림 18에서 (a), (b), (c)는

Sn의 농도가 0 at.%, 5 at.%, 10 at.%인 시료의 PL 스펙트럼으로서 Sn의 농도가 증가함에 따라서 PL 세기가 증가함을 알 수 있다.

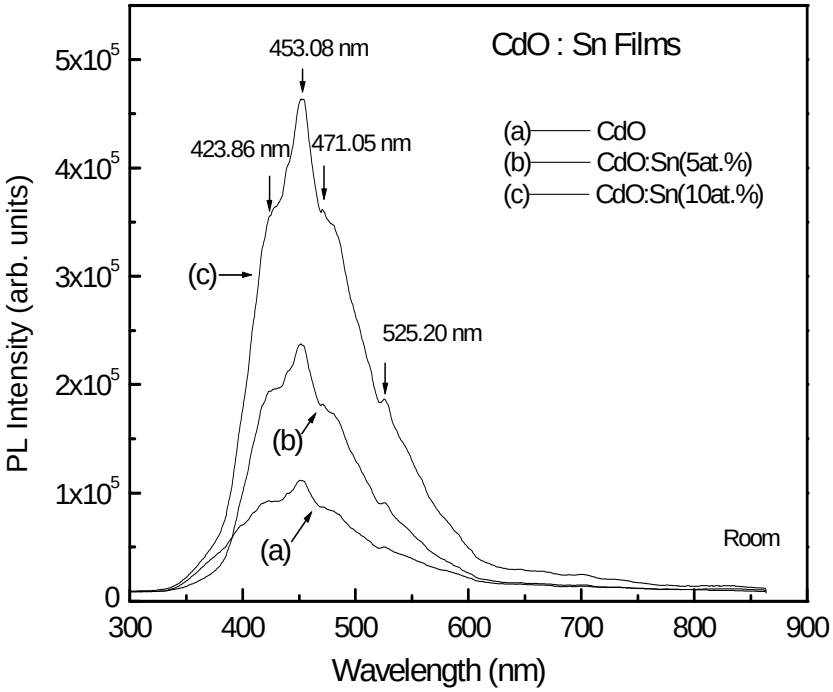


Fig. 18. Photoluminescence spectra of CdO:Sn films with various Sn concentration (room trmperatures)

그림 19는 같은 시료를 저온에서 측정한 PL 스펙트럼으로서 실온에서 나타나지 않았던 불순물 (Cd 격자간 결함, O 공격자, Sn 불순물)에 기인한 피크임을 확인 할 수 있고 시료의 PL 스펙트럼은 두 부분으로 구분할 수 있다. 주 피크(453.08 nm)는 주개준위에 속박된 엑시톤에 기인한 피크이며, 다른 하나는 가시광선의 적색영역에 위치한 불순물에 기인한 광방출 현상에 의한

피크로, Sn 농도가 증가함에 따라서 700 ~ 800 nm영역에서 불순물에 기인한 피크의 세기가 증가함을 확인할 수 있다[25,26].

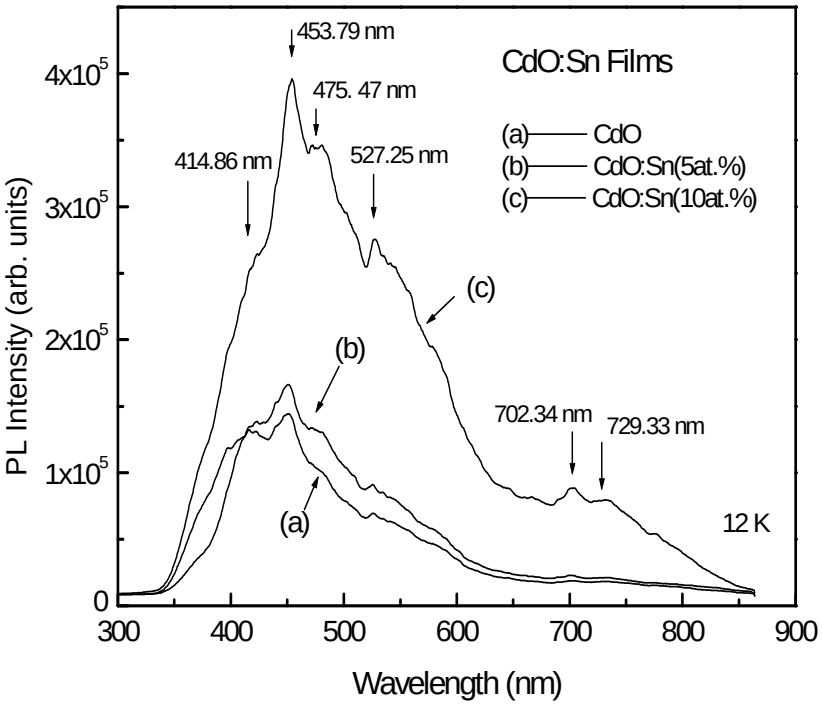


Fig. 19. Photoluminescence spectra of CdO:Sn films with various Sn concentration (measured at 12 K)

F. CdO:Sn 박막의 전기적 특성

CdO:Sn 박막의 Hall 효과 측정으로부터 n형 반도체임을 알 수 있었으며, Sn 농도에 따른 비저항과 운반자 농도는 그림 20과 같다. 그림 20에서 나타낸 바와 같이 CdO:Sn 박막의 Sn 농도가 증가할수록 비저항은 감소하고 운반자 농도는 증가함을 알 수 있다. 기판의 온도 450 ℃, Sn 농도를 2 at.%로 유지지하면서 제

조한 시료의 경우 전기적인 특성이 가장 좋았으며, 비저항(ρ)과 운반자 농도(n), 홀계수(R_H), 이동도(μ_H)는 1.21 × 10^{-4} Ω·cm, 7.47 × 10^{20} cm^{-3}, -2.53 × 10^3 cm^2/C, 2.10 × 10^4 cm^2/V·s 이였다. 이 결과는 이 결과는 M. Yan 등이 MgO(111) 단결정 기판위에 성장 시킨 CdO:Sn 박막의 전기적인 특성과도 잘 일치하였다[24].

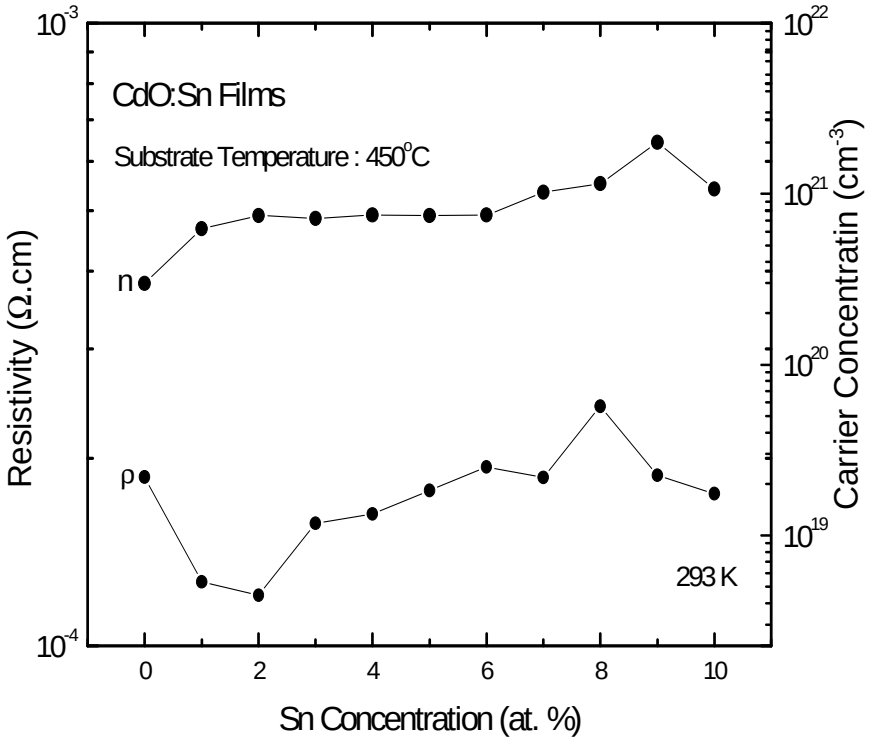


Fig. 20. Variation of resistivity and carrier density of CdO:Sn films with various Sn concentration (0 ~ 10 at.%)

V. 결 론

CdO:Sn 박막을 분무열분해법으로 유리기판위에 성장시켰다. CdO:Sn 박막의 성장온도 변화와 불순물로 첨가한 Sn 농도에 따른 CdO:Sn 박막의 결정구조, 박막의 표면형태와 미세구조를 조사하였고, 시료에 대한 박막의 광투과율과 광흡수를 측정하여 광학적 에너지 띠 간격을 구하였고, PL 특성을 조사하였으며, 시료에 대한 Hall 효과를 van der Pauw 법으로 측정하여 전기적 특성을 조사한 결과, 결론은 다음과 같다.

1. 450 ℃에서 성장한 CdO 박막은 (200)면 방향으로 뚜렷하게 성장된 다결정 박막이었고, 결정구조는 입방구조이며 격자상수 a = 4.6953 Å이었고 불순물로 첨가한 Sn 농도에 따른 시료의 결정구조는 변하지 않았다.

2. 불순물로 첨가한 Sn 농도에 따른 CdO:Sn 시료의 결정의 크기는 35~65 nm이었고, 표면은 대체적으로 균일하게 성장하였다.

3. 불순물로 첨가한 Sn 농도에 따른 CdO:Sn 박막의 광투과율은 500 ~800 nm 영역에서 50 ~ 90 % 이었다.

4. CdO:Sn 박막의 기초흡수단은 500 nm 부근에서 형성되었고, 불순물로 첨가한 Sn 농도에 따라 시료의 기초흡수단이 단파장 쪽으로 이동함을 알 수 있었고 광학적 에너지 띠 간격은 불순물 농도가 증가함에 따라 증가 한 뒤 감소하였다.

5. 시료의 PL 스펙트럼의 주 피크는 주개준위에 속박된 엑시톤에 기인한 피크이며, 729 nm 영역의 약한 피크는 불순물에 기인한 광 방출 현상임을 확인할 수 있다.

6. Sn을 2 at.% 첨가하여 성장 시킨 시료의 경우 전기적 특성이 가장 좋았는데, 이 시료의 비저항(ρ), 운반자 농도(n), 홀계수(R_H), 이동도(μ_H)는 각각 $1.21 \times 10^{-4}\Omega\cdot cm$, $7.47 \times 10^{20} cm^{-3}$, -2.53×10^{3} cm^2/C, 2.10×10^{4} $cm^2/V\cdot s$ 이였다.

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] X. Wu, T. J. Coutts, W. P. Mulligan, J. Vac. Sci Technol. *A 15* 1057(1997)

[5] Y. Y. Ma and R. H. Bube, J. Electrochem. Soc. *131*, 2 (1957).

[6] A. Azens, M. Kitenbergs, U. Kanders, Vacuum *46*, 745 (1995).

[7] J.-G. Zhang, C.E. Tracy, D.K. Benson, S.K. Deb, J. Mater. Res. *8*, 2649 (1993).

[8] H. Gerischer, Electroanal. Chem. and Inter. Electrochem. *58*, 263 (1976).

[9] T. Nanba, T. Takahashi, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, I. Yasui, A. Kishimoto, T. Kudo, J. Non-Cryst. Solids *178*, 233 (1994).

[10] T. Nanba, T. Takahashi, S. Takada, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, T. Kudo, I. Yasui, Jpn. J. Ceram. Soc. *103*, 222 (1995).

[11] A. Proth and D. F. Willians, J. Appl. Phys. *52*, 6685 (1981).

[12] K.H. Heckner, A. Rothe, Proc. Soc. Photo-Opt. Instr. Eng. *305*, 2255 (1994).

[13] M. Morita, Macromol. Chem. Phys. *195*, 609 (1994).

[14] A. Pennisi, F. Simone, Appl. Phys. *A 57*, 13 (1993).

[15] A. Pennisi, F. Simone, Solar Energy Mater. Solar Cells *39*, 333 (1995).

[16] S. J. Visco, M. Liu, M. M. Doeff, Y. P. Ma, C. Lampert, L.C. De Jonghe, Solid State Ionics *60*, 175 (1993).

[17] B. D. Cullty, "Elements of X-ray Diffraction", (2nd Edition, 반도출판사, 1990) Chapter 5 and 6.

[18] Elizabeth A.Wood "Crystal Orientation Manual" Columbia University Press. 11-13 (1956).

[19] J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc. *57*, 160(1945).

[20] D. R. Kammler, B. J. Harder, N. W. Harbe, N.M. McDonald, G. B. González, D. A. penake, T. O. Mason, J. Am. Ceram. Soc. *85*, 2345 (2002).

[21] J. I. Pankove, "Optical Process in Semiconductors" (Dover Pub. Inc. New York, 1971) Chapter 3.

[22] J. Vander Pauw, Philips Res. Rep. *13*, 1 (1958).

[23] JCPDS, No. 05-0640.

[24] M. Yan, M. Lane, C. R. Kannewurf, T. O. Mason, R. P. H. Chang, Appl. Phys. Lett. *78* 2342(2001)

[25] B. J. Jin, H. S. Woo, S. Im, S. H. Bae and S. Y. Lee, Appl. Surf. Sci. *169-170*, 521 (2001)

[26] N. Niehl, J. Lumin. *24-25*, 335 (1981)

[27] I. Aksenov, T. Yasuda, Y. Segawa and K. Sato, J. Appl. Phys. *74*, 2106 (1993).

[28] E. J. J. Martin, M. Yan, M. Lane, J.Ireland, C. R. Kannewurf, R. P. H. Chang, Thin Solid Films *461*, 309 (2004).

[29] Dong Ju Seo, Journal of the Korean Phys. Soc. *45*, 6 1575-1579 (2004).

[30] Dewei Ma, Zhizhen Ye, Lei Wang, Jingyun Huang, Binghui Zhao, Mater Letters *58*, 128 (2003).