[UCI]I804:24011-200000231736

2007年 2月
敎育學碩士(物理專攻)學位論文

# 분무열분해법으로 성장시킨 CdO : In 박막의 구조와 광학적 전기적 특성

朝鮮大學校 敎育大學院
物 理 敎 育 專 攻
白 慶 媛

# 분무열분해법으로 성장시킨 CdO : In 박막의 구조와 광학적 전기적 특성

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

2007年 2月 日

朝鮮大學校 敎育大學院

物 理 敎 育 專 攻

白 慶 媛

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

100373489 2007-04-09

# 분무열분해법으로 성장시킨 CdO : In 박막의 구조와 광학적 전기적 특성

指導敎授 徐 東 珠

이 論文을 敎育學 碩士學位(物理專攻) 請求
論文으로 提出함.

2006年 10月 日

朝鮮大學校 敎育大學院

物 理 敎 育 專 攻

白 慶 媛

# 白慶媛의 教育學 碩士學位 論文을 認准합니다

審査委員長　朝鮮大學校 教授 崔聖林

審 査 委 員 朝鮮大學校 教授 徐東珠

審 査 委 員 朝鮮大學校 教授 金炫九

2006年　12月　　日

朝鮮大學校 教育大學院

# 목 차

Ⅰ. 서 론 ····· 1

Ⅱ. 이 론 ····· 3

A. 결정구조 ····· 3

B. 반도체의 광흡수 ····· 6

C. Hall 효과 ····· 7

Ⅲ. 실 험 ····· 13

A. CdO : In 박막의 성장 ····· 13

B. CdO : In 특성 측정 ····· 14

1. 박막의 결정 구조 ····· 14

2. 박막의 표면형태 및 조성비 ····· 15

3. 광투과율과 광흡수 측정 ····· 15

4. 박막의 전기적 특성 ····· 16

Ⅳ. 실험결과 및 고찰 ····· 17

A. CdO : In 박막의 결정 구조 ····· 17

B. CdO : In 박막의 표면형태 ····· 22

C. CdO : In 박막의 화학적 조성 ····· 23

D. CdO : In 박막의 광투과율과 광흡수 특성 ····· 25

E. CdO : In 박막의 전기적 특성 ····· 30

Ⅴ. 결 론 ····· 32

참고문헌 ····· 34

# 표 목 차

Table 1. EDS results of CdO : In films deposited at substrate temperatures of 450 ℃ and various In concentration. ····· 27

# 그 림 목 차

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

Fig. 2. Direct and indirect transition in semiconductor..... 7

(A) direct transition. (B) indirect transition

Fig. 3. The standard geometry for the Hall Effect measurement..... 8

Fig. 4. Typical van der Pauw patterns and contact positions..... 10

Fig. 5. Experimental arrangement for a resistivity measurement using van der Pauw's method..... 11

Fig. 6. Generalized Hall effect arrangement..... 13

Fig. 7. Spray pyrolysis system for preparing the CdO : In films..... 15

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of CdO films deposited at substrate temperatures ranging from 400 ℃ to 520 ℃..... 19

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of CdO : In films deposited with In concentration ranging from 0 to 3.75 at.%..... 21

Fig. 10. X-ray diffraction patterns of CdO : In films deposited with In concentration ranging from 5 to 10 at.%..... 22

Fig. 11. Variation of grain size of CdO : In films with In concentration..23

Fig. 12. Surface morphologies of CdO : In films deposited at substrate temperatures of 450 ℃ and various In concentration..... 25

Fig. 13. EDS spectra of CdO:In films prepared with an In concentration of 10 at%..... 26

Fig. 14. Optical transmittance spectra of CdO : In films deposited with In concentration ranging from 0 to 3.75 at.%..... 28

Fig. 15. Optical transmittance spectra of CdO : In films deposited with In concentration ranging from 5 to 10 at.%..... 29
Fig. 16. Optical absorption spectra of CdO : In films deposited with In concentration ranging from 0 to 3.75 at.%..... 30
Fig. 17. Optical absorption spectra of CdO : In films deposited with In concentration ranging from 5 to 10 at.%..... 31
Fig. 18. Optical energy gap of CdO : In films prepared with an In concentration of 8.75 at.%..... 32
Fig. 19. Variation of optical band gap of CdO : In films with In concentration(0~10 at.%)..... 34
Fig. 20. Variation of resistivity and carrier density of CdO : In films with In concentration (0~10 at.%)..... 36

## ABSTRACT

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

**Kyung-won Baek**

**Adviser : Prof. Dong Ju Seo, Ph.D**

**Majer in Physics Education,**

**Graduate School of Education, Chosun University**

CdO : In 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 orientation of (111) and (200). For the sample prepared at a substrate temperature of 450 ℃, the crystal structure of the CdO : In film was identified as cubic with lattice constant $a_0 = 4.695$ Å. The (111) plane of the CdO : In intensity increased with decreasing up to 3.75 at.%, after which it increased. The optical transmission of the sample deposited with In concentration (0~10 at.%) were 50 ~ 70 % in the wavelength range from 300 nm to 500 nm. Optical transmission of the CdO : In films increased with increasing In concentration. The optical energy band gap of the CdO : In films deposited with an In concentration of 8.75 at.% was 2.779 eV. The optical energy band gaps of the CdO : In films increased with increasing In concentration. Electric resistivity, carrier concentration, Hall coefficient and mobility of the CdO : In films deposited with an In

concentration of 3.75 at.% were $3.745 \times 10^{-4}\,\Omega \cdot cm$, $7.0307 \times 10^{20}\,cm^{-3}$, $-1.1492 \times 10^{2}\,cm^{2}/C$ and $30.708\,cm^{2}/V \cdot s$ respectively.

# Ⅰ. 서 론

산화물인 CdO (Cadmium Oxide)의 결정구조는 입방구조이며, Cd 격자간 결함과 산소 공격자와 같은 주개 결함의 Ⅱ-Ⅳ 반도체로 가시광선 영역에서 광투과율이 높고 전기적 전도성이 좋은 n-형 박막이다. CdO 박막은 실온에서 2.2~2.8 eV 의 광학적 에너지 띠 간격을 갖는다고 알려져 있다[1]. 또한 CdO 박막은 광전기적인 특성이 좋아서 최근에 투명한 전극, 태양전지, 광 트랜지스터(photo - transistor), 광 다이오드, 가스센서 등에 많이 이용되고 있다[2-4]. 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 향상시킬 수 있으며 시료의 광학적 투과율은 운반자 농도에 의존함이 알려져 있다[5]. 또한 CdO 박막의 특성은 시료의 산화상태와 불순물로 첨가된 물질(F, In, Cr 등)의 양과 원소에 의존하고, 증착기술 및 열처리 등의 조건에 따라 달라진다고 알려져 있다[6, 7].

TCO 박막을 제조하는 방법에는 진공증착법[8-10], rf-sputtering법[11-13], chemical bath deposition(CBD)와 분무열분해법과 같은 화학적 방법[14-23] 등이 이용되고 있는데, 이러한 방법은 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 성장시키는 방법으로서 박막제조 과정이 다른 방법에 비하여 간단해 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 : In 박막을 성장시켰다. 성장된 박막의 결정구조를 규명하기 위하여 X-선 회절분광기(X-ray diffractometer)를 이용하였으며, 이때 2Θ의 변화에 따른 X-선 회절무늬를 해석하여 결정구조를 조사하고, In의 농도에 따른 CdO : In 박막의 표면과 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron micro-scopy)을 이용하여 관찰하였다. UV-VIS-NIR spectrophotometer를 이용하여 CdO : In 박막에 입사한 빛의 파장을 변화시키면서 광투과와 광흡수 스펙트럼을 측정하여 광학적인 특성과 에너지 간격을 구하였다. 시료에 대한 Hall의 효과를 van der Pauw법으로 실온에서 측정하여 비저항, 운반자 농도 등의 전기적 특성을 규명하였다.

## 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[24]. X-선을 Bragg 평면에 Θ각으로 입사시킬 경우 보강간섭이 일어날 조건, 즉 Bragg 조건은

$$2\,d\,\sin\Theta = n\,\lambda \tag{1}$$

식으로 주어지는데 여기서 d는 두 격자면 간의 거리, λ는 입사 X-선의 파장, Θ 는 결정면에 입사하는 X-선의 입사각, n은 1, 2, 3, · · 등의 정수이며, 각 Θ 에서 보강간섭이 일어날 조건들이다. 회절된 X-선이 검출기에 들어오면 하나의 봉우리를 형성하며 산란각 2Θ 를 변화시키면서 검출기에 들어오는 X-선의 강도를 2Θ 의 함수로 기록할 때 회절 X-선 세기 I는

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

이다. 여기서 $\overrightarrow{G_{hkl}}$ 은 역격자 vector이며, $\overrightarrow{\Delta k}$ 는 Bragg Equation, N은 동일한 Bragg angle Θ 를 갖는 결정면의 수, $\overrightarrow{F_{hkl}}$ 은 기하학적 구조인자이다[25]. 결정체는 결정 특유의 결정구조를 가지고 있으며, 본 실험에서 제조한 CdO : In 박막은 단위세포가 입방구조를 이루므로 면간거리 d와 격자상수와의 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 $2\Theta$ 를 알면 d값을 구할 수 있기 때문에 각각의 회절 peak에 대응하는 면지수( $hkl$ )값을 식 (3)에 대입하여 CdO : In 박막의 격자상수를 계산할 수 있다. 이 때, 격자상수 값은 $\Theta$ 값에 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 $2d\sin\Theta(=n\lambda)$로 나누면

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

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

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

(6)

따라서 $\Theta$ 가 90°에 가까워짐에 따라 $\cot\Theta$ 가 0에 가까워지므로 $\Delta d/d$ 가 0에 근사되어 $\Theta = 90°$ 부근에서의 반사에 의해 얻어진 봉우리들로부터 격자상수를 계산하면 오차를 줄일 수 있다. 그러나 실제로는 $\Theta = 90°$ 에서는 측정이 불가능하므로 통계 처리하는데 $\Theta$ 의 여러 값에 대하여 격자상수를 구

하고 $\Theta = 90^{\circ}$ 에 근접시키는 방법이 사용되며, Nelson-Riley의 보정식[26]을 이용할 수 있다.

$$\frac{\cos^{2}\Theta}{2}\left(\frac{1}{\sin\Theta}+\frac{1}{\Theta}\right) \tag{7}$$

식 (3)을 이용하여 구한 격자상수 값들을 식 (7)을 이용하여 보정하고 최소자승법으로 CdO와 CdO : In 박막의 격자상수를 구하였다.

CdO - $In_2O_3$ -$SnO_2$ 3원의 상도표(ternary phase diagram)는 Kammler 이후 여러 사람에 의하여 연구되었는데 이 상도표는 그림 1과 같고, CdO 구조는 암염구조이며, Cd 격자간 결함과 산소 공격자와 같은 주개 결함의 Ⅱ-Ⅳ반도체이다[27].

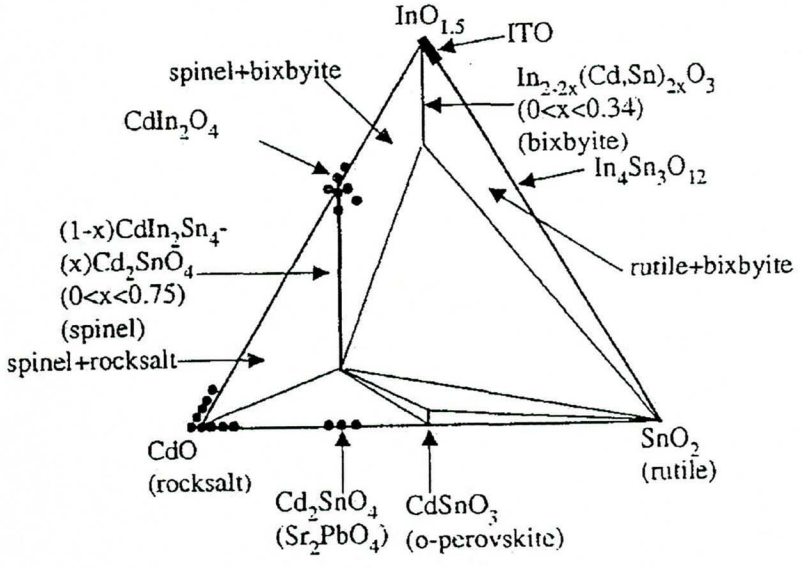



Fig. 1. CdO - $SnO_2$ - $In_2O_3$ ternary phase diagram

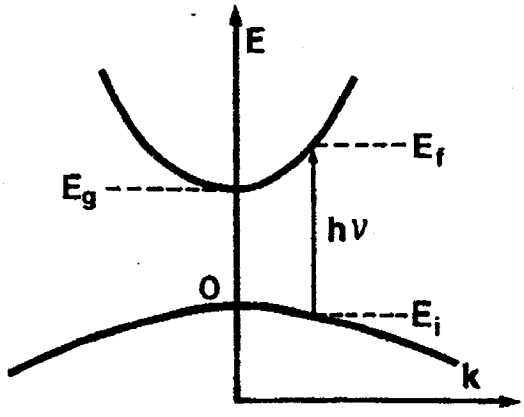
## B. 반도체의 광흡수

에너지 띠 간격은 흡수 스펙트럼을 측정하여 구할 수 있다. 반도체에서 광흡수과정[25, 26]은 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 에너지 간격을 결정하는데 이용되며, 에너지 띠 간격은 흡수가 급격하게 일어나는 기초 흡수단으로부터 알 수 있다. 반도체의 에너지 띠 간격은 가전자띠단과 전도띠단 사이의 에너지 차이이다.

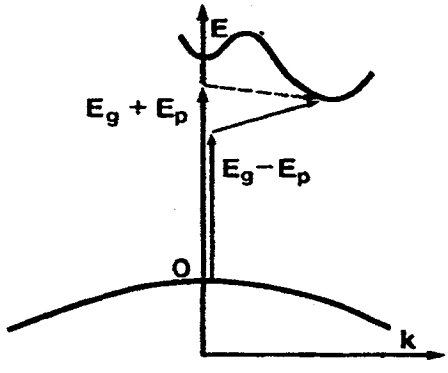
반도체에서 전자의 전이 과정은 그림 1에서 보여주는 바와 같이 전자가 에너지 띠 간격 $E_g$와 거의 같거나 큰 광자 에너지만을 흡수하여 가전자띠에서 전도띠로 전이할 때 일어나며, 광자 에너지(photon energy)만을 수반하는 직접전이(그림 2.A)와 음양자 에너지(phonon energy) $E_p$를 함께 수반하는 간접전이(그림 2.B)로 구분된다. 이때 광자는 전이에 필요한 에너지를 전자에 주고 양자는 전이에 필요한 운동량을 전자에 공급한다. 일반적으로 반도체에서 입사한 광자 에너지와 광학적 에너지 띠간격 $E_g$ 사이에는

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

이 성립한다[28]. 여기서 $h$는 Planck 상수, $\nu$는 시료에 입사한 빛의 진동수, $E_g$ 는 반도체의 광학적 에너지 띠 간격이다. n은 광학적 전이에 의존하며 직접 허용된 전이의 경우 2, 직접 금지된 전이의 경우 3/2, 간접 허용된 전이의 경우 1/2 이다. CdO : In 박막은 직접 허용된 전이형 반도체로서 광학적 에너지 띠 간격은 광자 에너지 대 광흡수 그림으로부터 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 외삽하여 구할 수 있다




(A)




(B)

Fig. 2. 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. 그림 3에서와 같이 세로와 가로 방향으로 각각 향하고 있는 전기장 $E_x$와 자기 장 $B_z$속에서 막대 모양의 시료를 생각하자. 전류가 시료로부터 y 방향으로 흘러나오지 못한다면 $\delta v_y = 0$ 이어야 하며, 이는 아래와 같이 표시되는 가로 방향의 전기장이 있을 경우에만 가능하다는 것을 알 수 있다.

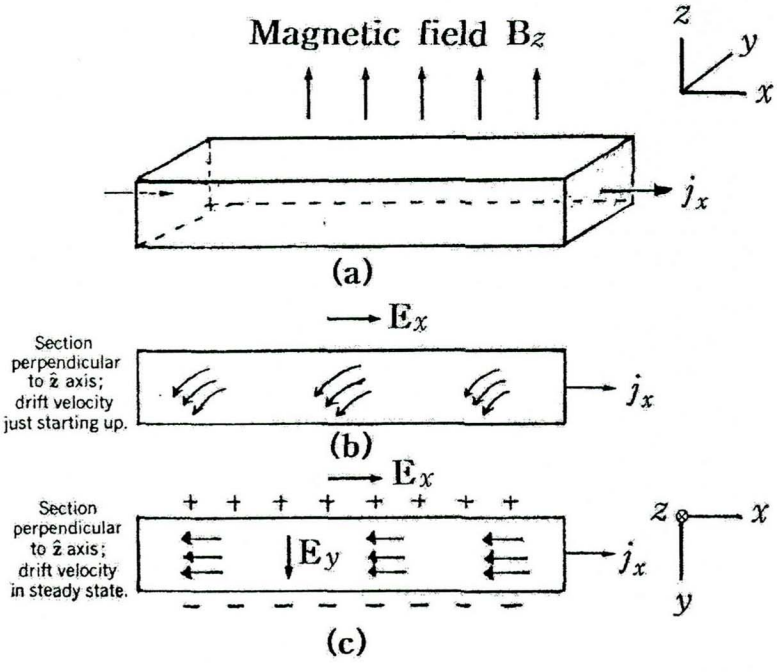



Fig. 3. The standard geometry for the Hall effect measurement.

$$E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{e\vec{B}\tau}{m} E_x \tag{9}$$

Hall 계수 ( $R_H$)는

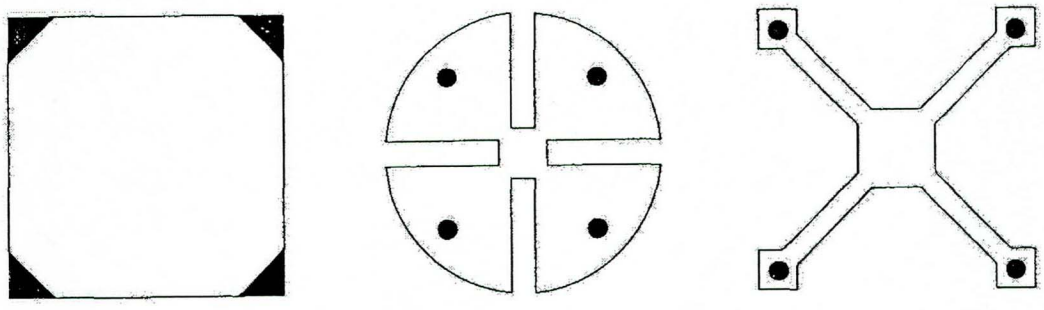
$$R_H = \frac{E_y}{j_x \vec{B}} \tag{10}$$

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

$$R_H = -\frac{1}{ne} \tag{11}$$

이다. e를 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.

Hall 효과 측정은 van der Pauw 방법을 이용하였다[29]. Van der Pauw 방법은 임의의 모양을 갖는 시료에 대하여 비저항을 측정하는 방법인데 일반적으로 시료의 접점은 그림 4와 같이 사각형 모형, 클로버 잎 모형, X자 모형 등이 많이 이용되고 있으며, 본 연구에서는 사각형 모형으로 시료의 비저항을 측정하였다.



(A) (B) (C)

Fig. 4. Typical van der Pauw patterns and contact positions.

(A) square, (B) clover-leaf, and (C) Greek cross

그림 5와 같이 시료의 임의의 곳에 연속적으로 접점 1, 2, 3, 4를 갖는 평면시료에 정 전류($I_{12}$)를 접점 1, 2에 흘려주고, 접점 3, 4 에서 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 $\rho$는

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

으로 주어진다. 여기서 $t$는 시료의 두께, Q와 F는 시료의 대칭과 보정인자이다.

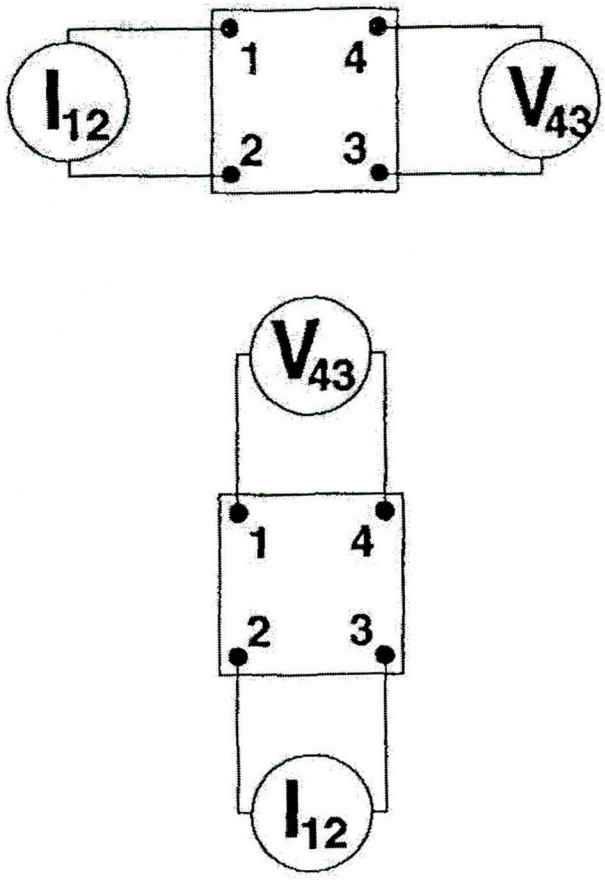



Fig. 5. Experimental arrangement for a resistivity measurement using van der Pauw's method.

van der Pauw법을 이용하여 반도체의 Hall 계수 측정을 위한 시료의 일반적인 배열 (Hall 소자 접점 배열)은 그림 6과 같다. 그림 6에서 일정한 세기의 전류 $I$가 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

$$qV \times B = qE \tag{13}$$

이다. 이 때 시료에 흐르는 전류 $I$는

$$I = q\ n\ t\ W\ V \tag{14}$$

으로 표현할 수 있다. 여기서 $n$은 운반자농도, $t$는 시료의 두께, $W$는 두 접점사이 거리이다. 실제로 시료에 있어서 접점 배열은 전류 $I$가 전기장과 자기장에 수직하도록 선택한다. (13)식과 (14)식에서 벡터량은 스칼라량으로 대치할 수 있으므로 시료의 Hall 계수 $R_H$는

$$R_H = \frac{1}{qn} = \frac{V_h \cdot t}{I \cdot B} \tag{15}$$

이 된다. 여기서 $V_h$는 측정된 Hall 전압($V_h = E \cdot W$)이다. (15)식에서 Hall 산란인자는 1로 가정하였다. 또한 접점이 유한한 크기를 갖기 때문에 자기장을 인가하지 않고 부가적으로 전압을 측정하여 보정하여야 한다.

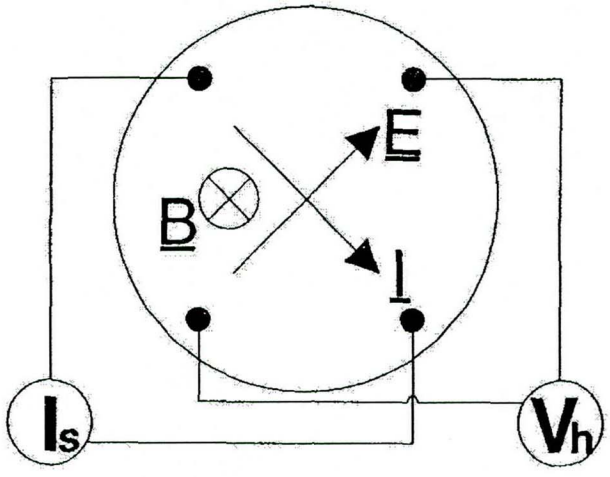



Fig. 6. Generalized Hall effect arrangement

일반적으로 반도체 시료의 경우 전기비저항 ρ, Hall 이동도 $\mu_H$ 및 운반자 농도 n 사이의 관계는

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \tag{16}$$

$$\mu_H = R_H \sigma \tag{17}$$

$$n = \frac{1}{-R_H \cdot e} \tag{18}$$

와 같다.

## Ⅲ. 실험

### A. CdO : In 박막의 성장

본 실험에서는 그림 7과 같은 분무열분해장치를 제작하여 CdO : In 박막을 유리기판 위에 성장시켰다. 분무열분해장치는 전기로와 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 ℃ 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 용액이 기판에 분무되도록 하였다. 기판의 청결도는 CdO : In 박막의 성장과 특성에 중요한 변수로 작용하기 때문에 세심한 주의를 하여야 하며 본 실험에 사용된 유리기판 (Corning 2948)을 화학세척, 증류수, 초음파 세척 후 건조하여 사용하였다. 이와 같이 깨끗이 세척된 유리기판 위에 CdO : In 박막을 성장시키기 위해 사용한 시약은 cadmium acetate(Aldrich, 99.9%) indium acetate(Aldrich, 99.9%)이다. 이차 증류수에 이들 시약을 녹여 0.02 mole의 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 mL/min의 분무율로 가열된 유리기판 위에 분무한 다음 서서히 냉각시키면 유리기판 위에 투명한 CdO : In 박막이 성장되었고, 가능한 화학반응식은 다음과 같다[23].

$$Cd(CH_3COO)_2 + In(CH_3COO)_2 + 3H_2O$$
$$\rightarrow \quad CdO:In(film) + CH_4\uparrow + 3CO_2\uparrow + 4H_2\uparrow \qquad (19)$$

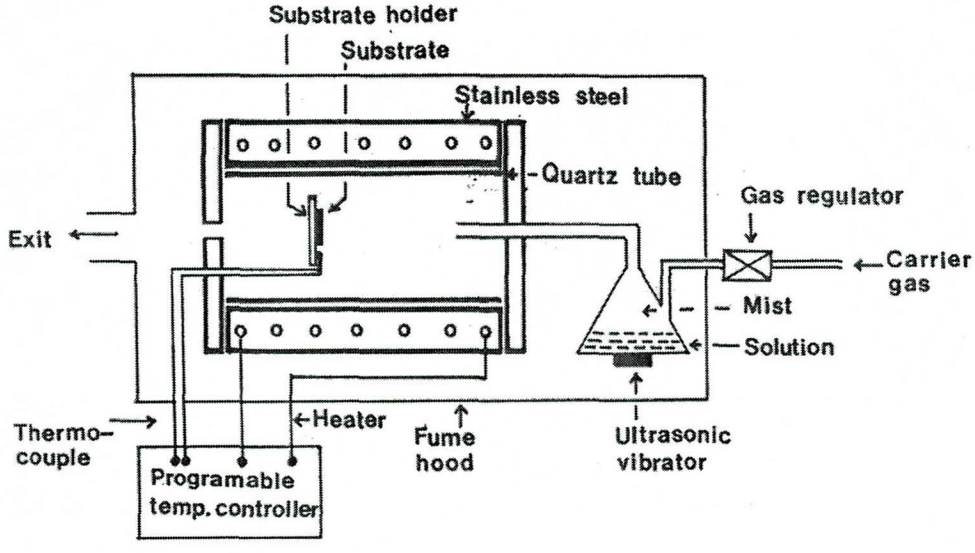



Fig. 7. Spray pyrolysis system for preparing the CdO : In films.

## B. CdO : In 박막의 특성 측정

### 1. 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판위에 성장된 CdO : In 박막의 결정구조와 격자 상수를 조사하기 위해 X-선 회절분광기 (XRD, PANalytical, X'pert PRO MPD, Netherlands)를 사용하였다. 이 때 X-선은 $CuK_{\alpha}$선 ($\lambda$ = 1.5418Å) 이고, 가속 전압은 40 kV, 필라멘트 전류는 30 mA, scanning speed는 2 °/min, 측정각도 범위는 2Θ를 10° ~ 70° 까지 변화 시키면서 X-선 회절무늬의 세기를 기록하였다. X-선 회절무늬는 실온에서 측정하였으며, 시료에 대한 X-선 회절각 2Θ 에 따른 면 간격 d와 Miller 지수(hkl)로부터 CdO : In 박막의 격자 상수를 구하여 Nelson-Riley의 보정식[26]을 이용하여 구하였고, 결정구조를 확인하였다.

### 2. 박막의 표면형태 및 조성비

불순물로 첨가한 In농도에 따른 CdO : In 박막의 표면과 미세구조는 주사전자현미경 (Hitachi, FE-SEM S-4800, Japan)을 이용하여 시료의 표면을 10,000배로 관찰하고, 시료의 화학적 조성은 EDS (energy dispersive X-선 spectroscopy, Horiba, 7593-H, UK)을 이용하여 시료를 구성하고 있는 각각의 원소로부터 방출되는 특성 X-선의 피크와 면적을 환산하여 정성· 정량 분석하였다.

### 3. 광투과율과 광흡수 측정

분무열분해법으로 제조된 CdO : In 박막의 투과특성 및 광흡수 측정은

UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3501, Japan)를 이용하여 200 ~1200 nm 영역에서 측정하였고, 광 흡수 스펙트럼으로부터 박막에 입사한 빛 에너지 ($h\nu$)에 대응하는 광 흡수계수 ($\alpha$)를 측정하였다. 또한 광자에너지 대 광흡수 그림으로부터 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 외삽하여 CdO : In 박막의 직접전이 에너지 띠 간격을 구하였다.

### 4. 박막의 전기적 특성

시료의 전기적 특성을 분석하기 위하여 Hall 효과 측정장치 (Bio-Rad Microscience HL5500 Hall system, UK)를 이용하여 CdO : In 박막의 비저항과 홀 계수를 측정하였다. 또한 전극의 접촉은 시료와 탐침봉(금) 사이의 I-V 곡선을 이용하여 옴성 접촉 (Ohmic contact) 여부를 확인한 다음 시료의 비저항과 운반자농도, 이동도를 실온에서 측정하였다. 이 때 van der Pauw법 [29]을 이용하였으며, 시료에 인가된 자기장의 세기는 0.51 T이었다.

## Ⅳ. 실험결과 및 고찰

### A. CdO와 CdO : In 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 성장된 다결정형태로 박막이 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 격자상수 a = 4.695 Å 이었다. 이 값은 JCPDS 카드(05-0640)의 bulk CdO의 격자상수와 잘 일치하였다[30]. 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.

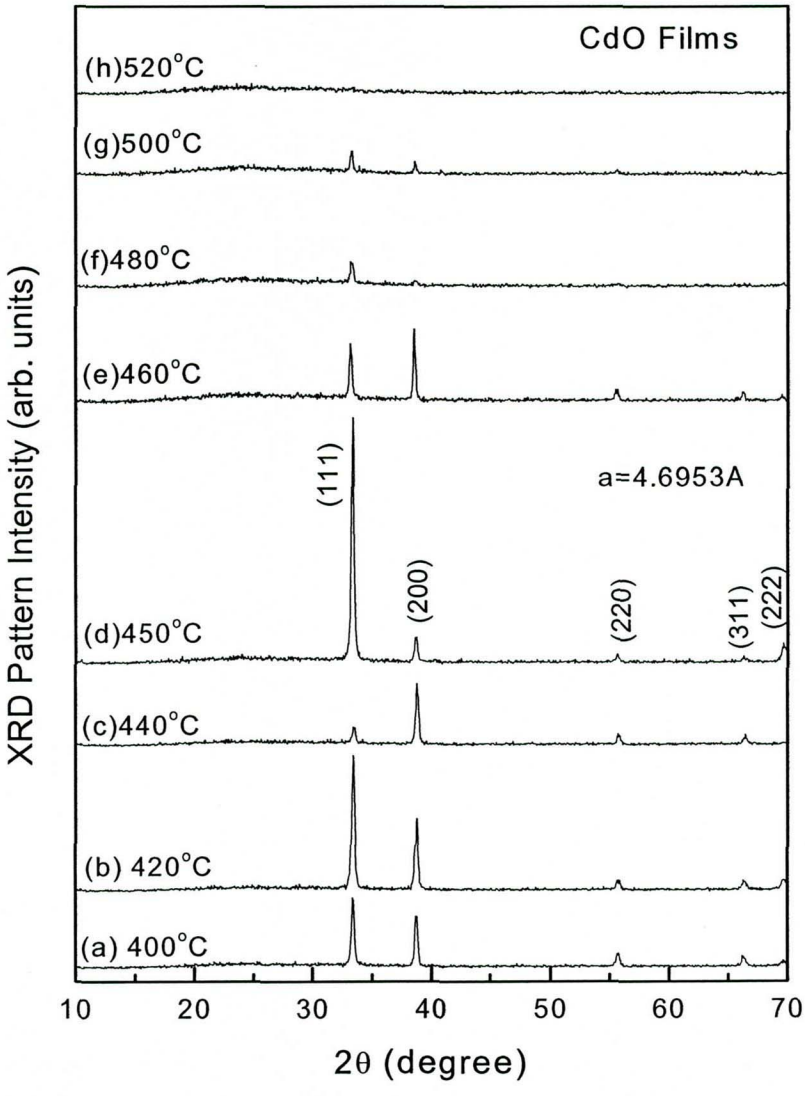



Fig. 8. X-ray diffraction patterns of CdO : In films deposited at substrate temperatures ranging from 400 ℃ to 520 ℃.

기판의 온도를 450 ℃ 로 일정하게 유지하면서 불순물로 첨가한 In의 농도에 따른 CdO : In 박막의 X-선 회절무늬는 그림 9, 10과 같다. 그림 9 에 나타낸 바와 같이 (a) ~ (d)는 In 농도가 0 ~ 3.75 at.%로 변화시키면서 제조한 CdO : In 박막의 X-선 회절무늬로서 봉우리의 위치 (2Θ)는 변화하지 않았지만 (111)면의 봉우리 세기는 In 농도가 증가함에 따라 감소하고, (200)면의 봉우리 세기는 In 농도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 그림 10은 In의 농도를 5.0 ~ 10.0 at.%로 변화시키면서 제조한 CdO : In 박막의 X-선 회절무늬로서 본 실험에서 불순물로 첨가한 In 농도의 범위 내에서는 In 의 농도가 증가하여도 시료의 결정구조는 거의 변화하지 않음을 확인할 수 있었다. CdO : In 박막의 미세한 결정립의 크기는 Debye-Scherrer 식[24]을 사용하여 CdO : In 박막의 (111)면 X-선 회절무늬 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, $\Theta_B$ 는 회절무늬 피크의 위치이며, In 농도에 따른 CdO : In 박막의 결정의 크기는 그림 11과 같다. 그림 11에 나타낸 바와 같이 본 실험에서 불순물로 첨가한 In의 농도 변화에 관계없이 CdO : In 박막의 결정의 크기는 약 33 nm로 유리기판 위에 균일하게 성장됨을 알 수 있다.

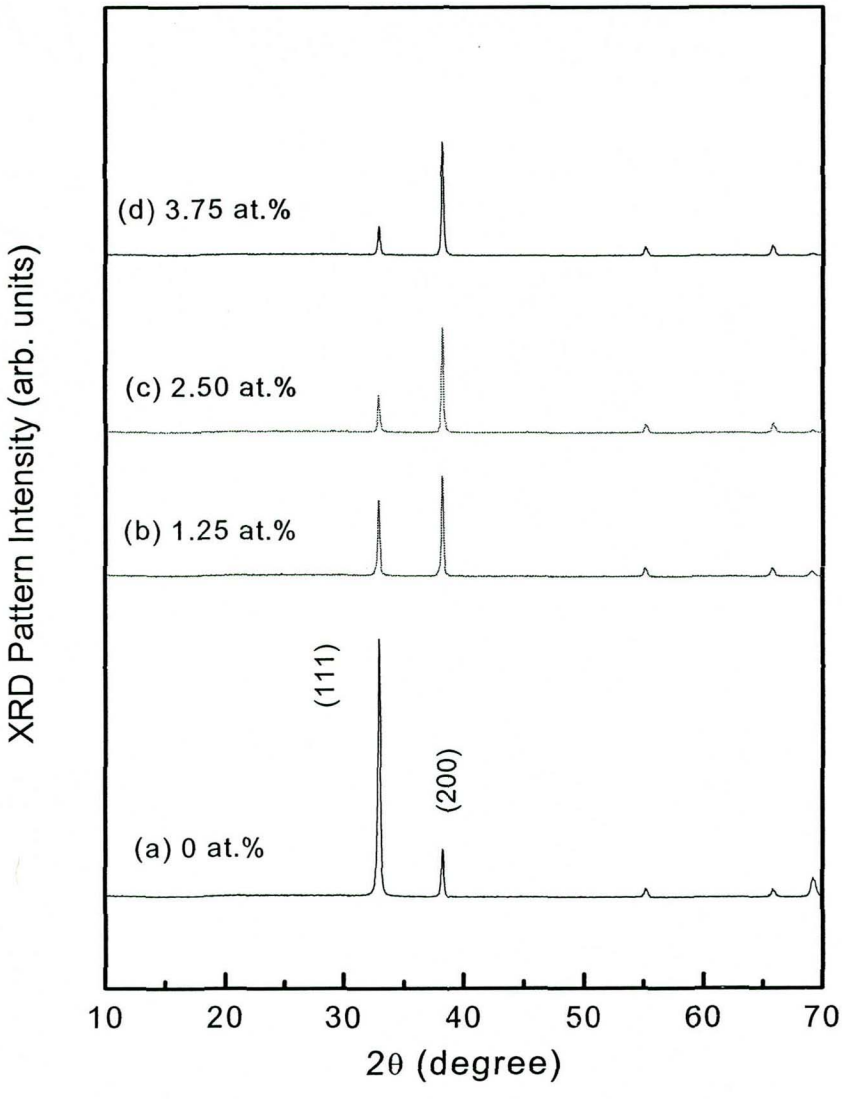



Fig. 9. X-ray diffraction patterns of CdO : In films deposited with In concentration ranging from 0 to 3.75 at.%

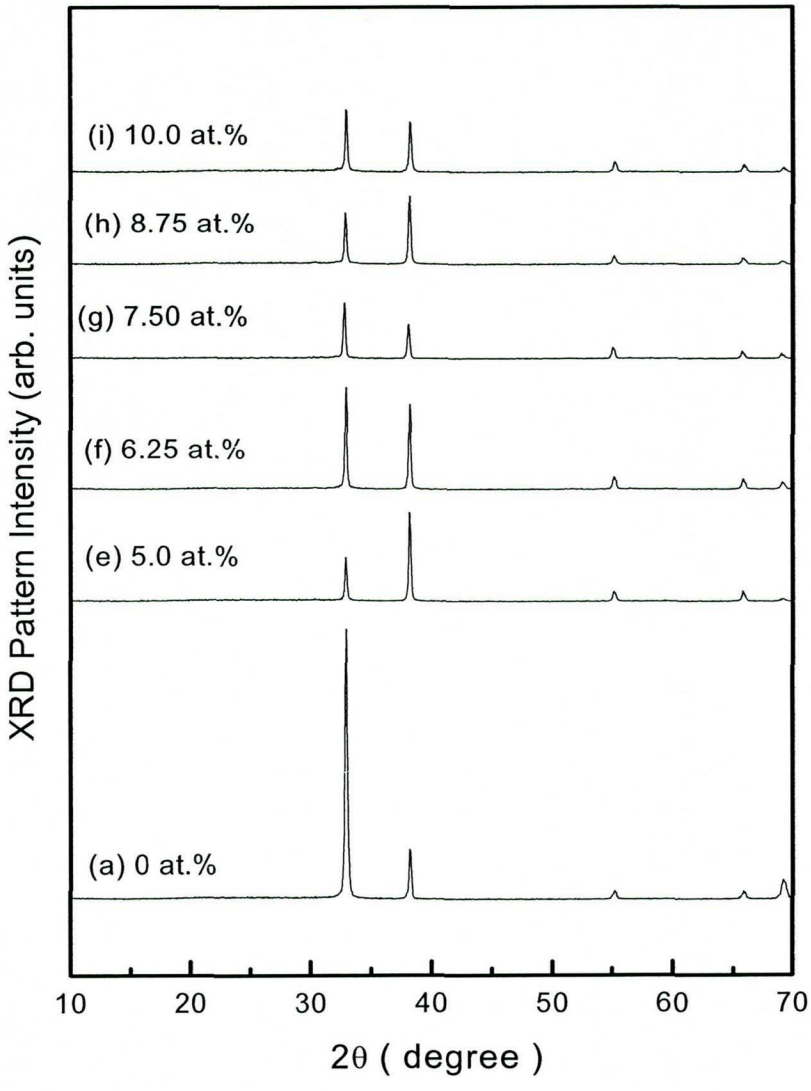



Fig. 10. X-ray diffraction patterns of CdO : In films deposited with In concentration ranging from 5 to 10 at.%.

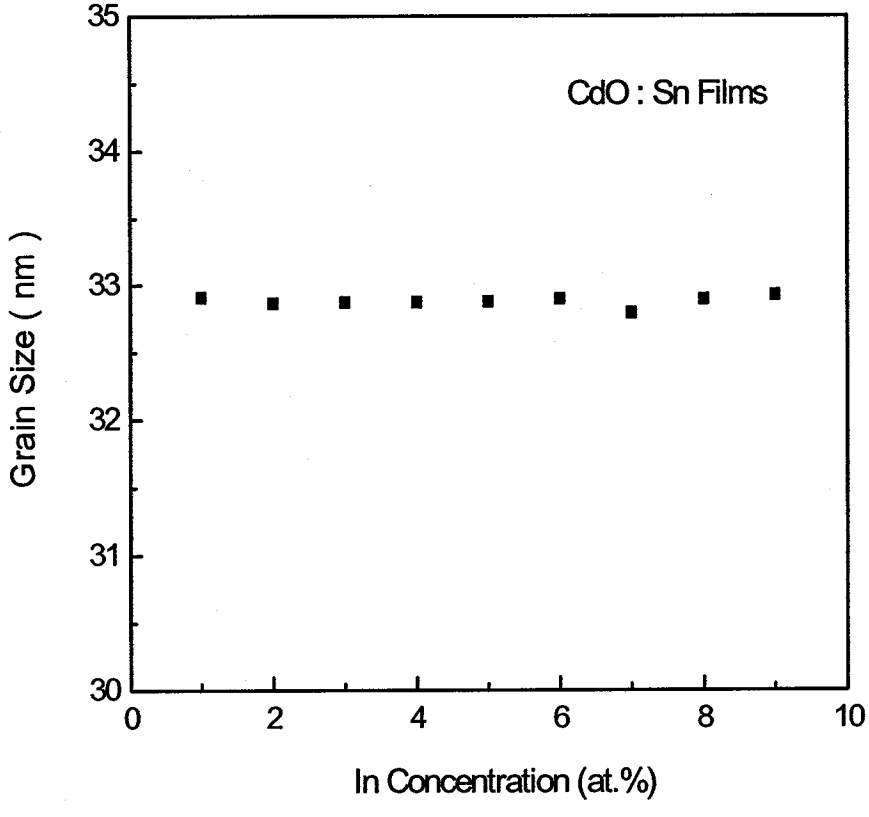



Fig. 11. Variation of grain size of CdO : In films with In concentration.

### B. CdO : In 박막의 표면형태

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 CdO : In 박막의 In 농도에 따른 표면형태를 주사전자현미경을 이용하여 100,000배로 관찰한 결과는 그림 12와 같다. 그림 12에 나타낸 바와 같이 (a), (b), (c), (d)는 In의 농도를 0 at.%, 2.5 at.%, 5.0 at.%, 7.5 at.%로 유지하면서 성장시킨 CdO : In 박막의 표면사진으로서 CdO : In 박막이 유리기판 위에 낱알 형태로 조밀하고 균일하게 성장됨을 알 수 있다. 또한 Cdo : In박막의 In농도 변화에 따른 표면의 형태는 거의 변화하지 않았고, CdO : In 결정입자의 크기는 평균 30~40nm 이었는데 이 결과는 Debye-Scherrer 식을 사용하여 CdO : In 박막의 (111)면 X-선 회절무늬의 세기와 반치복(FWHM)으로부터 계산하여 구한 결정입자의 크기와 일치함을 알 수 있다

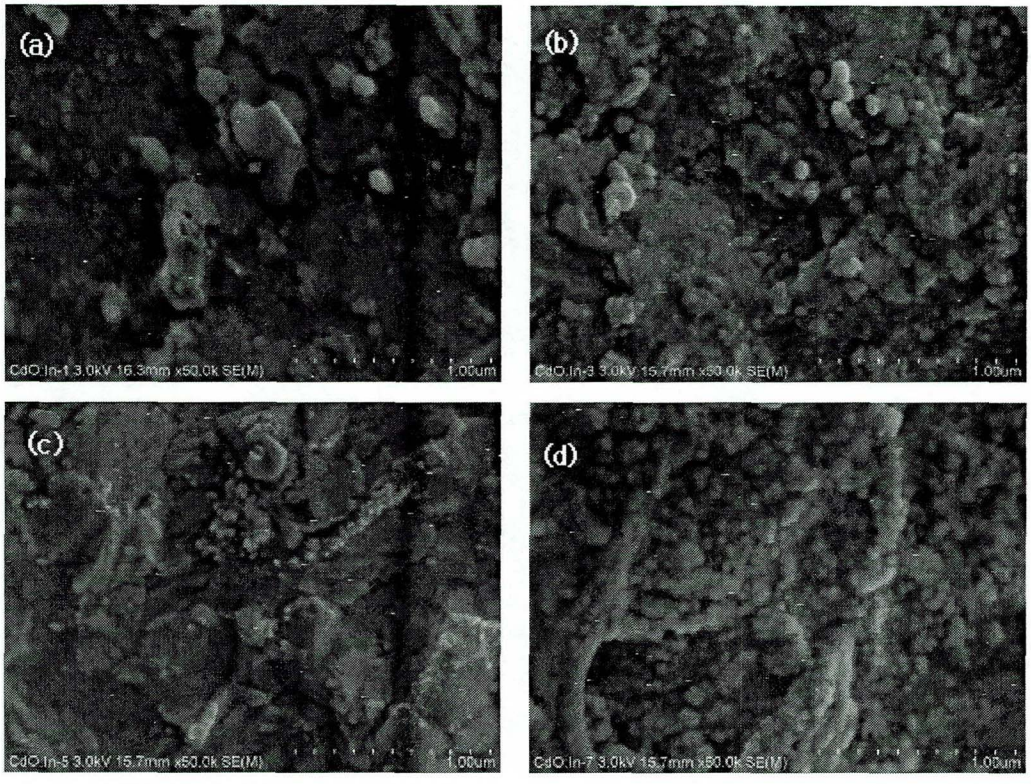



Fig. 12. Surface morphologies of CdO : In films deposited at substrate temperatures of 450 ℃ and various In concentration
(a) 0 at.% (b) 2.5 at.% (c) 5.0 at.% (d) 7.5 at.%

### C. CdO : In 박막의 화학적 조성

기판의 온도를 450℃로 일정하게 유지하면서 In 1.25 at.% 첨가하여 성장시킨 CdO : In 박막의 EDS 스펙트럼은 그림 13과 같다. 표준시료로서 산소(O)의 K-line (quartz), 인듐(In)의 L-line, 카드뮴(Cd)의 L-line 사용하여

CdO : In 박막의 각 원소에서 방출되는 특성 X-선 피크의 면적을 환산하여 시료를 구성하고 있는 각 원소를 정량 분석하였고, 요약하면 표 1과 같다. 표 1에 나타낸 바와 같이 CdO : In 박막의 In 농도는 분무용액 속에서 In 농도와 오차 범위 내에서 거의 일치하였다. 이 때 산소 피크의 분석은 CdO : In 박막과 유리기판으로부터 방출되는 산소의 특성 X-선을 구분할 수 없어서 시료의 정량분석에서는 제외하였다.

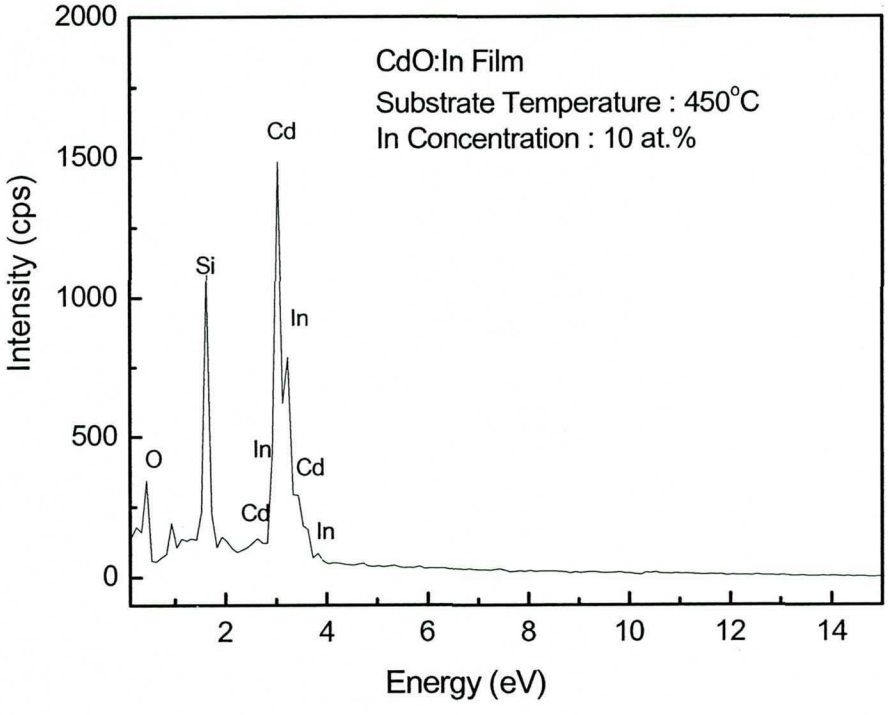



Fig. 13. EDS spectra of CdO : In films prepared with an In concentration of 10 at%.

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

| Sample | ration of metal ion in spray solution (mole %) | Atomic Ratio of Samples (at.%) | |
|---|---|---|---|
| | | Cd | In |
| CdO:In-1 | 0 | 99.40 | 0.60 |
| CdO:In-3 | 2.5 | 97.46 | 2.54 |
| CdO:In-5 | 5.0 | 92.43 | 7.57 |
| CdO:In-7 | 7.5 | 90.82 | 9.18 |
| CdO:In-9 | 10.0 | 89.75 | 10.25 |

### D. CdO : In 박막의 광투과율과 광흡수 특성

CdO : In 박막의 광투과율 스펙트럼은 UV-VIS-NIR spectrophotometer를 사용하여 실온에서 측정하였으며, 불순물로 첨가한 In 농도 변화에 따른 시료의 광투과율은 그림 14, 15와 같다. 그림 14는 In의 농도를 0 ~ 3.75 at.% 첨가하여 성장시킨 시료의 광투과율로서 CdO : In 박막의 광투과율은 In 농도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있고, 400-800 nm 파장영역에서 광투과율은 50 ~ 60 %이었다. 그림 15는 In을 5 ~ 10 at.% 불순물로 첨가하여 성장시킨 시료들의 광투과율로서 CdO : In 박막의 광투과율은 In 농도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있고, 400 ~ 800 nm 파장영역에서 광투과율은 60 ~ 75 %이었다.

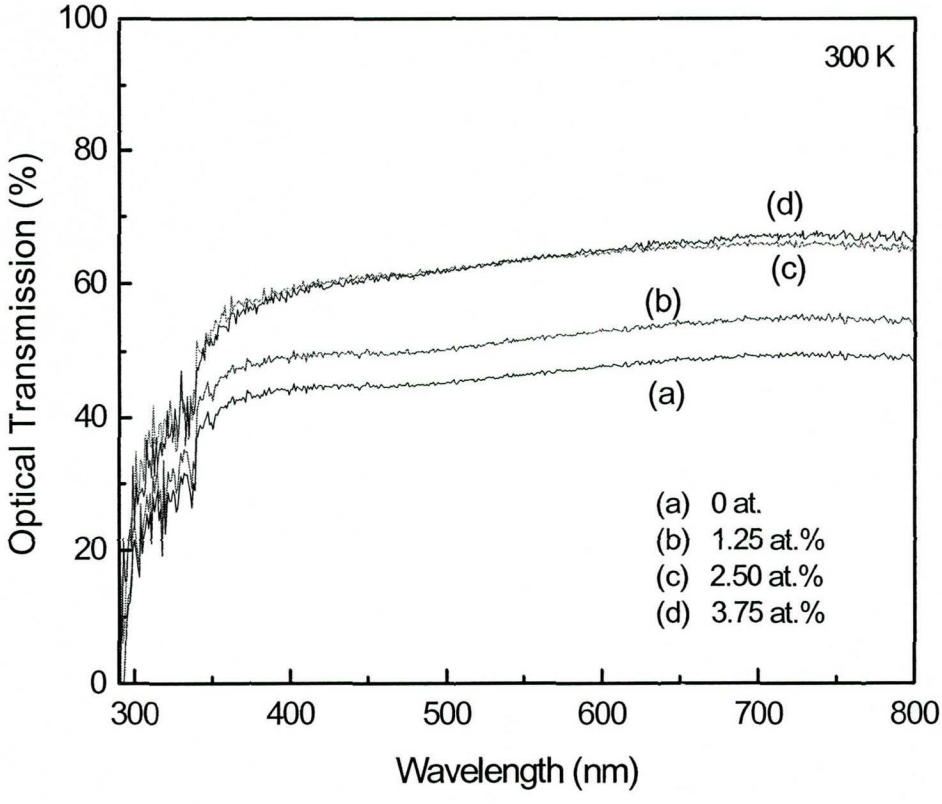



Fig. 14. Optical transmittance spectra of CdO : In films deposited with In concentration ranging from 0 to 3.75 at.%.

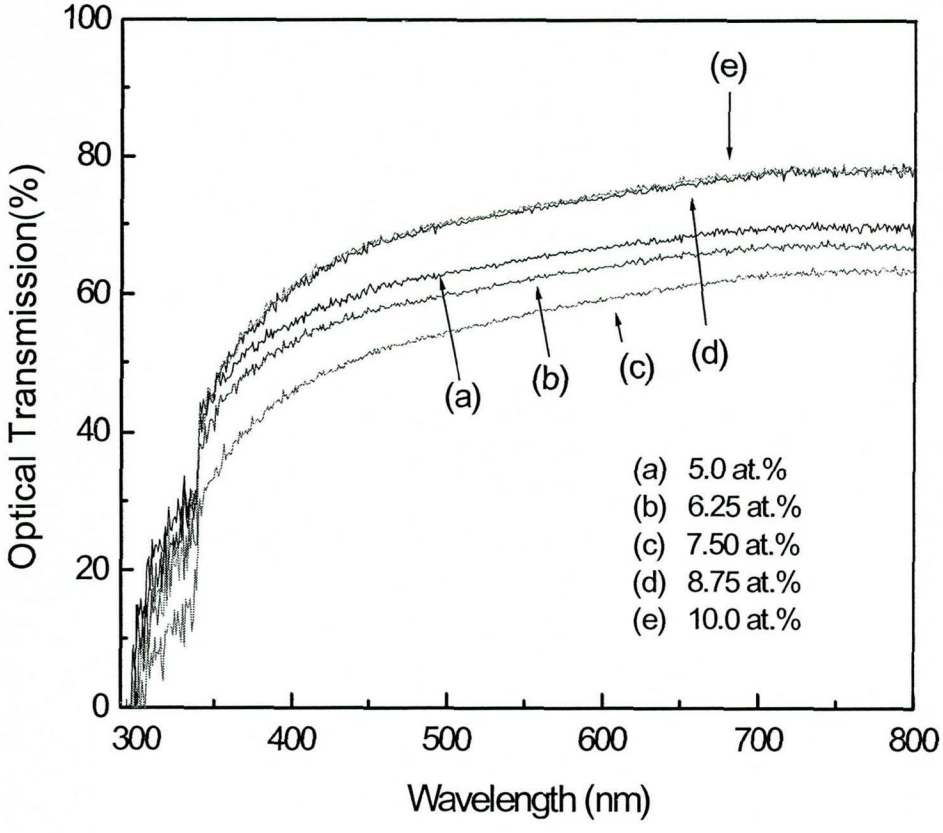



Fig. 15. Optical transmittance spectra of CdO : In films deposited with In concentration ranging from 5 to 10 at.%..

UV-VIS-NIR spectrophotometer를 이용하여 CdO : In 박막에 입사한 빛의 파장의 변화에 따른 박막의 광흡수 스펙트럼은 그림 16, 17과 같다. 그림 16, 17에 나타낸 바와 같이 실온에서 측정한 CdO : In 박막의 광흡수 스펙트럼은 기초흡수단이 300 nm 영역 근처에서 급격히 증가하였다. In 의 농도가

증가함에 따라 CdO : In 박막의 기초흡수단이 단파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다.

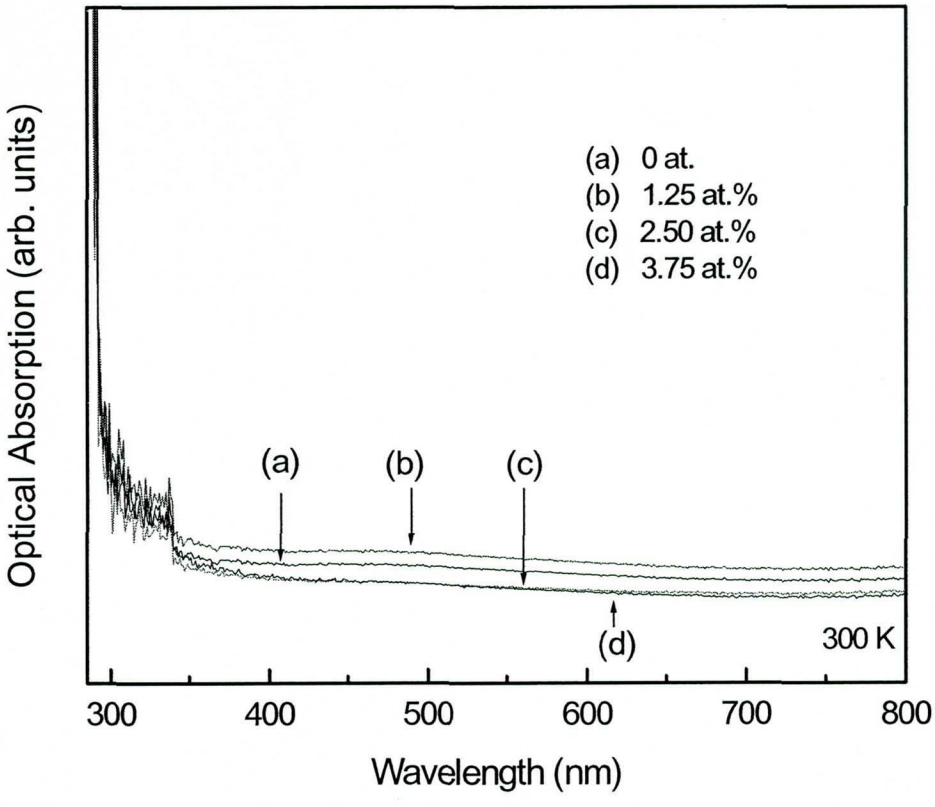



Fig. 16. Optical absorption spectra of CdO : In films deposited with In concentration ranging from 0 to 3.75 at.

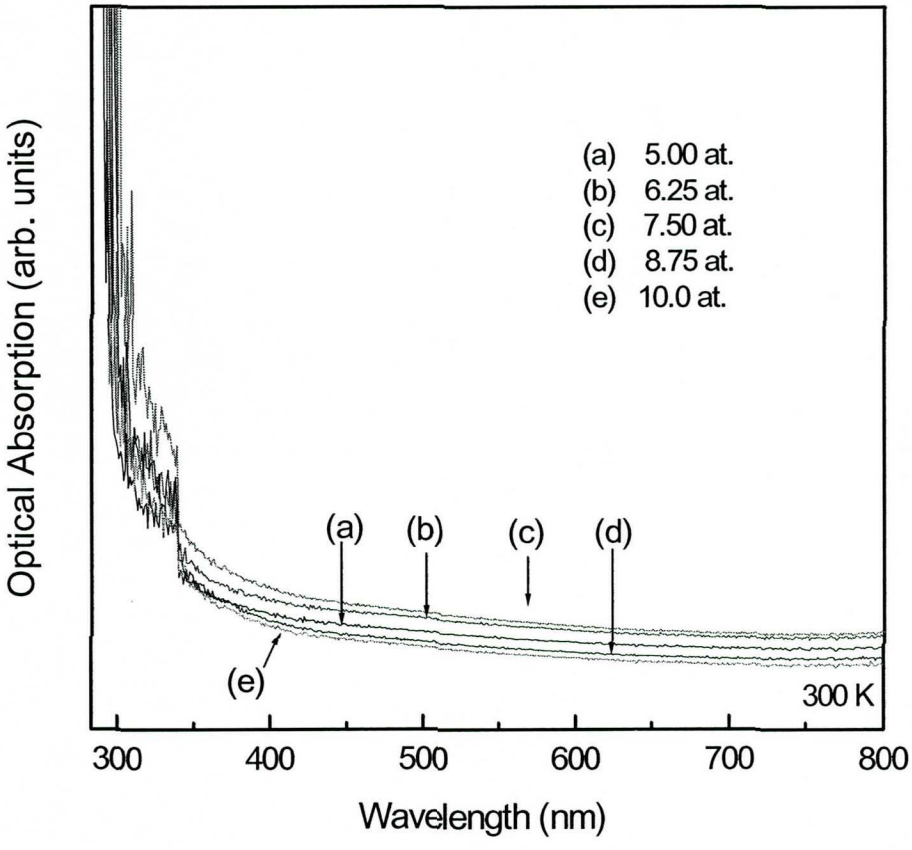



*Fig. 17. Optical absorption spectra of CdO* : In films deposited with In concentration ranging from 5 to 10 at.%.

반도체 시료의 경우 광흡수 스펙트럼으로부터 CdO : In 박막의 광흡수계수 (α)와 시료에 입사한 빛 에너지와의 관계식 (8)로부터 CdO : In 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구할 수 있다. 직접전이의 경우 450 ℃에서 In 농도를

8.75 at.% 유지하면서 성장시킨 CdO : In 박막에 입사한 빛 에너지의 $h\nu$와 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 의 관계를 그리면 그림 18과 같다. 그림 18에 나타낸 바와 같이 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$인 점의 직선부분을 외삽하여 CdO : In 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구한 결과 그 값은 2.779 eV이었다.

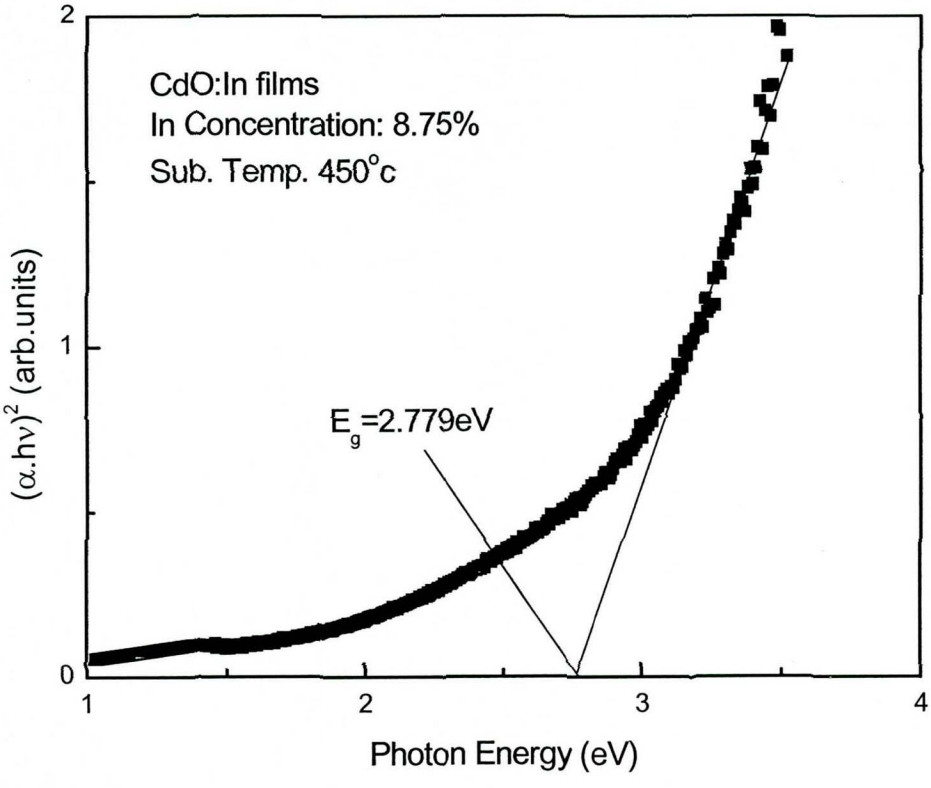



Fig. 18. Optical energy gap of CdO : In films prepared with an In concentration of 8.75 at.%.

불순물로 첨가한 In 농도 변화에 따른 CdO : In 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 그림 18과 동일한 방법으로 구하였고, 그 결과는 그림 19와 같다. 그림 19에 나타낸 바와 같이 시료의 In 농도가 증가함에 따라 CdO : In 박막의 광학적 에너지 띠 간격은 2.359 eV에서 2.828 eV로 증가한다. 이와 같이 In 농도가 증가함에 따라 CdO : In 박막의 에너지 띠 간격이 증가하는 현상은 Moss-Burstein 효과로 설명될 수 있는데, 이것은 시료의 운반자 농도가 Moss 밀도 이상 증가하면 전도띠 바닥을 채우게 되고 시료의 유효 에너지 띠간격이 증가한다[1]. 이 결과는 M. Yan 등이 MgO(111) 단결정기판위에 성장 시킨 CdO : In 박막의 광학적 에너지 띠 간격과도 잘 일치함을 알 수 있다[32]. 또한 이것은 CdO : In 박막의 산소 결함과 불순물로 첨가한 In에 의하여 생성된 축퇴된 전자에 기인한 것으로 판단된다[28].

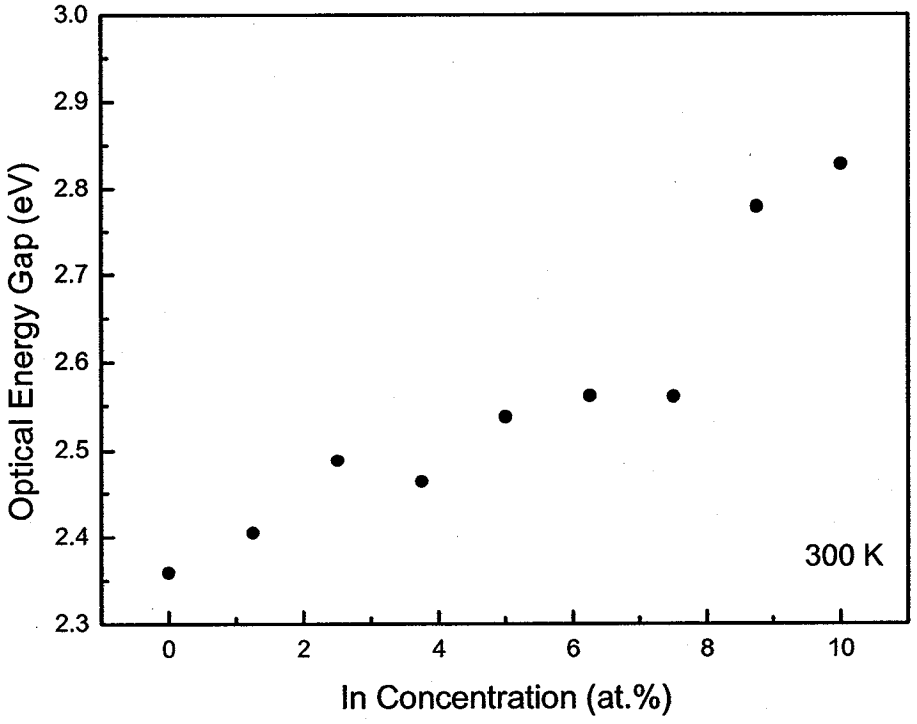



Fig. 19. Variation of optical band gap of CdO : In films with In concentration (0~10 at.%).

### E. CdO : In 박막의 전기적 특성

CdO : In 박막의 Hall 효과 측정으로부터 n형 반도체임을 알 수 있었으며, In 농도에 따른 비저항과 운반자 농도는 그림 20과 같다. 그림 20에서 나타낸 바와 같이 CdO : In 박막의 In 농도가 증가할수록 비저항은 감소 후 증가하나 다시 급격히 감소하고, 운반자 농도는 증가함을 알 수 있다. 이 결과는 CdO : In 박막의 Cd 이온의 과잉이나 주개로 작용하는 산소 공격자에 기인하는 것으로 볼 수 있다. In을 3.75 at.% 불순물로 첨가하여 성장시킨 시료의 경우 전기적인 특성이 가장 좋았으며, 비저항( $\rho$ )과 운반자 농도( $n$ ), 홀계수 ( $R_H$ ), 이동도( $\mu_H$ )는 $3.7423 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$, $7.0307 \times 10^{20} cm^{-3}$, $-1.1492 \times 10^{2} cm^{2}/C$ , $30.708 cm^{2}/V \cdot s$ 이였다. 이 결과는 M. Yan 등이 MgO(111) 단결정 기판위에 성장 시킨 CdO : In 박막의 전기적인 특성과도 일치하였다[31].

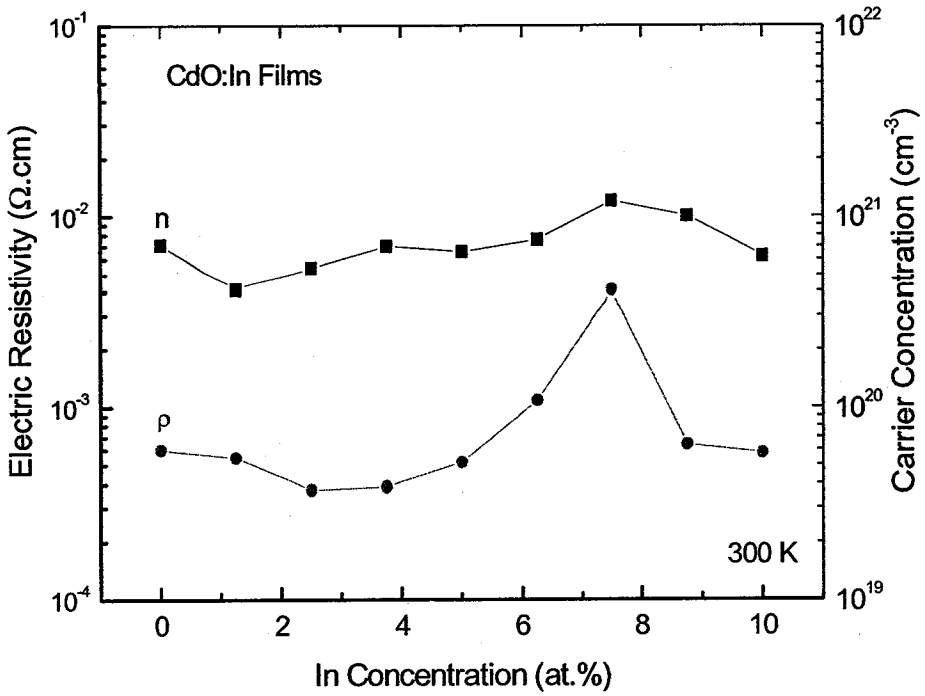



Fig. 20. Variation of resistivity and carrier density of CdO : In films with In concentration (0~10 at.%).

# V. 결 론

CdO : In 박막을 분무열분해법으로 유리기판위에 성장시켰다. CdO : In 박막의 성장온도변화와 불순물로 첨가한 In 농도 변화에 따른 CdO : In 박막의 결정구조, 박막의 표면형태와 미세구조를 조사하였고, 시료에 대한 박막의 광투과율과 광흡수를 측정하여 광학적 에너지 띠 간격을 구하였다. 상온에서 시료에 대한 Hall 효과를 van der Pauw 법으로 측정하여 전기적 특성을 조사한 결과, 결론은 다음과 같다.

1. 기판의 온도 450℃에서 성장한 CdO : In 박막은 (111), (200)면이 뚜렷하게 성장한 다결정 박막이었고, 결정구조는 입방구조이며, 격자상수는 a = 4.695 Å이었다. 이때, 불순물로 첨가한 In의 농도범위 내에서 시료의 결정구조는 변하지 않았다.

2. 불순물로 첨가한 In의 농도에 따른 CdO : In 시표의 결정의 크기는 33 nm이었고, 표면은 대체로 낱알형태로 균일하게 성장하였다.

3. 불순물로 첨가한 In의 농도에 따른 CdO : In 박막의 광투과율은 300 ~ 800 nm 영역에서 50 ~ 75 % 이였다.

4. CdO : In 박막의 기초흡수단은 300 nm 부근에서 형성되었고, 불순물로 첨가한 In농도에 따라 시료의 기초흡수단이 단파장쪽으로 이동함을 알 수 있었으며, 광학적 에너지 띠 간격은 불순물 농도가 증가함에 따라 증가하였다.

5. In을 3.75 at.% 첨가하여 성장시킨 시료의 경우 전기적 특성이 가장 좋았는데, 이 시료의 비저항( $\rho$ )과 운반자 농도( $n$ ), 홀계수( $R_H$ ), 이동도( $\mu_H$ )는 $3.7423 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot cm$, $7.0307 \times 10^{20}\ cm^{-3}$, $-1.1492 \times 10^{2}\ cm^{2}/C$, $30.708\ cm^{2}/V \cdot s$ 이였다.

## 참고문헌


[1] R. Ferro, J. A. Rodriguez, Thin Solid Films ***347*** : 295, 1999.

[2] H. P. Paruska, T. Parodos, N. M. Kalkhoraud and W. D. Halverson, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. ***345*** : 269, 1994.

[3] T. Myata, T. Minami, K. Saikai and S. Takata, J. Lumin. ***60/61*** : 926, 1994.

[4] T. Toyama, M . Yoshimi,' T. Tachi, K. Hi-ratsuka, H. Okamoto and Y. Hamakawa, OP-DET ***9*** : 401, 1994.

[5] X. Wu, T. J. Coutts, W. P. Mulligan, J. Vac. Sci Technol. ***A 15*** : 057, 1997

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

[7] 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.

[8] Y. Y. Ma and R. H. Bube, J. Electrochem. Soc. ***131*** : 2, 1957.

[9] A. Azens, M. Kitenbergs, U. Kanders, Vacuum ***46*** : 745, 1995.

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

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

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

[13] A. Proth and D. F. Willians, J. Appl. Phys. ***52*** : 6685, 1981.

[14] T. L. Chu, S. Chu, Shirley, Electron. Master. ***19*** : 1002, 1990.

[15] A. J. Vakey, A. F. Fort, Thin Solid Films ***239*** : 211, 1994.

[16] K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, C. Balasubramamian, Phys. Status Solid A ***143*** : 85, 1994.

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

[18] M. Morita, Macromol. Chem. Phys. ***195*** : 609, 1994.

[19] A. Pennisi, F. Simone, Appl. Phys. ***A 57*** : 13, 1993.

[20] A. Pennisi, F. Simone, Solar Energy Mater. Solar Cells ***39*** : 333, 1995.

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

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

[23] Dong Ju Seo, Journal of the Korean Phys. Soc. ***45*** : 1575, 2004.

[24] B. D. Cullty, 『Elements of X-ray Diffraction』, 2nd Edition, 반도출판사, 1990, Chapter 5 and 6.

[25] Elizabeth A.Wood 『Crystal Orientation Manual』, Columbia University Press. pp11-13, 1956.

[26] J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc. ***57*** : 160, 1945.

[27] 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.

[28] J. I. Pankove, 『ptical Process in Semiconductors』, Dover Pub. Inc. New York, 1971, Chapter 3.

[29] J. Van der Pauw, Philips Res. Rep. ***13*** : 1. 1958.

[30] JCPDS, No. 05-0640.

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

# 감사의 글

3년 동안 지도해주시고 가르쳐주신 지도교수 서동주 교수님께 깊은 감사의 인사를 드립니다. 제가 학교에 없어도 항상 건강하세요~
사범대학 물리교육학부 이수일 교수님, 이관교 교수, 그리고 김현구 교수님과 자연과학대학 물리학과의 여러 교수님들께도 감사의 인사를 드립니다.
수란, 산이언니, 상미언니, 지웅오빠와 인영오빠 그리고 선영선생님을 비롯한 이름을 언급하지는 않았지만 학교를 다니면서 만난 많은 이들 모두들 고맙습니다.

마지막으로 지켜봐주신 아빠, 엄마, 언니, 형부, 오빠, 영아언니 그리고 꼬맹이들 모두들 감사합니다.

2006년 12월
SAM실험실에서 백경원