creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000264320

2014년 2월
교육학석사(물리교육) 학위논문

분무열분해법으로 성장된 CdO:Li 박막의 구조와 광학적, 전기적 특성

조선대학교 교육대학원

물리교육전공

신 은 영

분무열분해법으로 성장된 CdO:Li 박막의 구조와 광학적, 전기적 특성

Structural, Optical and Electrical Properties of CdO:Li films Deposited by Using Spray Pyrolysis

2014년 2월

조선대학교 교육대학원

물리교육전공

신 은 영

분무열분해법으로 성장된 CdO:Li 박막의 구조와 광학적, 전기적 특성

지도교수 서 동 주

이 논문을 교육학석사(물리교육)학위 청구논문으로 제출함.

2013년 10월

조선대학교 교육대학원

물리교육전공

신 은 영

신은영의 교육학 석사학위 논문을 인준함.

심 사 위 원 장 조선대학교 교수 金 信 (인)

심 사 위 원 조선대학교 교수 趙 光 熙 (인)

심 사 위 원 조선대학교 교수 徐 東 珉 (인)

2013년 12월

조선대학교 교육대학원

목 차

표 목 차 ····· iii
그 림 목 차 ····· 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 ····· 15
A. CdO:Li 박막의 성장 ····· 15
B. CdO:Li 박막의 특성 측정 ····· 17
1. 박막의 구조적 특성 측정 ····· 17
a. 박막의 결정구조 ····· 17
b. 박막의 표면형태 및 화학적 조성 ····· 17
2. 박막의 광학적 특성 측정 ····· 18
3. 박막의 전기적 특성 측정 ····· 18

Ⅳ. 실험결과 및 고찰 ····· 19
A. CdO:Li 박막의 구조적 특성 ····· 19

1. CdO:Li 박막의 결정구조 ····· 19
2. CdO:Li 박막의 표면형태 ····· 27
3. CdO:Li 박막의 화학적 조성 ····· 29
B. CdO:Li 박막의 광학적 특성 ····· 31
1. CdO:Li 박막의 광투과율 ····· 31
2. CdO:Li 박막의 광학적 에너지 간격 ····· 34
C. CdO:Li 박막의 전기적 특성 ····· 40

Ⅴ. 결 론 ····· 45

참고문헌 ····· 47

표 목 차

Table 1. Electrical Properties of CdO:Li films. ····· 41

그 림 목 차

Fig. 1. Direct and indirect transition in semiconductor. ····· 7
Fig. 2. The standard geometry for the Hall effect measurement. ····· 8
Fig. 3. Typical van der Pauw patterns and contact position. ····· 10
Fig. 4. Experimental arrangement for a resistivity measurement using van der Pauw's method. ····· 11
Fig. 5. Generalized Hall effect arrangement. ····· 13
Fig. 6. Spray pyrolysis system for preparing the CdO:Li films. ····· 16
Fig. 7. X-ray diffraction patterns of CdO films deposited at substrate temperatures ranging from 400 ℃ to 520 ℃. ····· 20
Fig. 8. X-ray diffraction patterns of CdO:Li films deposited with Li concentration ranging from 0 to 5.0 at.%. ····· 23
Fig. 9. X-ray diffraction patterns of CdO:Li films deposited with Li concentration ranging from 5.0 to 10.0 at.%. ····· 24
Fig. 10. Lattice constants of CdO:Li films deposited with Li concentration ranging from 1.0 at.% to 10.0 at.%. ····· 25
Fig. 11. Variation of grain size of CdO:Li films with Li concentration. 26
Fig. 12. Surface morphologies of CdO:Li films deposited at substrate temperatures of 450 ℃ and various Li concentration. ····· 28
Fig. 13. EDS Spectra of CdO:Li films prepared with an Li concentration ranging from 0 to 10.0 at.%. ····· 30
Fig. 14. Optical transmittance spectra of CdO:Li films deposited with Li concentration ranging from 0 to 5.0 at.%. ····· 32
Fig. 15. Optical transmittance spectra of CdO:Li films deposited with Li concentration ranging from 6.0 to 10.0 at.%. ····· 33
Fig. 16. Optical energy gap of CdO:Li films prepared with Li concentration of 2 at.%. ····· 35
Fig. 17. Optical energy gap of CdO:Li films prepared with Li concentration of 4 at.%. ····· 36

Fig. 18. Optical energy gap of CdO:Li films prepared with Li concentration of 6 at.%. ····· 37
Fig. 19. Optical energy gap of CdO:Li films prepared with Li concentration of 8 at.%. ····· 38
Fig. 20. Variation of optical band gap of CdO:Li films with Li concentration from 0 to 10.0 at.%. ····· 39
Fig. 21. Variation of resistivity of CdO:Li films with Li concentration from 0 to 10.0 at.%. ····· 43
Fig. 22. Variation of carrier density of CdO:Li films with Li concentration from 0 to 10.0 at.%. ····· 44

ABSTRACT

Structural, Optical and Electrical Properties of CdO:Li films Deposited by Using Spray Pyrolysis.

Shin Eun-yeong
Adviser : Prof. Dong-Ju Seo Ph.D
Major in Physics Education
Graduate School of Education, Chosun University

CdO:Li films were deposited on the glass substrates by spray pyrolysis. The Structure, optical and electrical properties of CdO:Li films had been studied using XRD(X-ray diffractometer), SEM(Scanning electron microscope), EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy), UV-VIS-NIR spectrophotometer and Hall effect experiment.

Transparent and conductive CdO films prepared at substrate temperatures ranging from 400 ℃ to 520 ℃ were identified as CdO with a preferred (111) orientation. The crystal structure of CdO:Li films depositing at 450℃ was cubic structure with lattice constant a_0 = 4.689 Å. XRD pattern intensity of (111) plane of CdO:Li films were decreased with increasing Li concentration. But 2θ(peak position) of (111) plane were not changed. The optical transmission of the sample deposited with Li concentration (0 ~ 10.0 at.%) were 60 ~ 80 % in the wavelength range from 300 nm to 900 nm. Optical transmission of the CdO:Li films decreased with increasing Li concentration. The optical energy band gap of the CdO:Li films deposited with a Li concentration of 4.0 at.% was 2.618 eV. The optical energy band gaps of CdO:Li films has been a noticeable increase up to 8.0 at.%. After which it increases then rapidly decreases. Electric resistivity, carrier concentration, mobility and Hall coefficient of the p-type CdO:Li films deposited with a Li concentration of 8.0 at.% were 1.3933×10^{-4} Ω·cm, 63.632×10^{20} cm^{-3}, 19.811 $cm^2/V\cdot s$, 0.0010 cm^2/C, respectively. Also,

this paper is expected to contribute teaching and learning for new science curriculum of educational viewpoint.

Ⅰ. 서론

CdO(Cadmium Oxide)는 1907년에 Badeker에 의해 보고된 투명 전도성 산화물(Transparent Conducting Oxides ; TCO)의 첫 번째 예 중 하나이다[1]. CdO의 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 eV의 광학적 에너지 띠 간격을 갖는 직접 전이형 반도체이며 광전기적인 특성이 좋아서 최근에 투명한 전극, 태양전지, 광 트랜지스터(photo-transistor), 광 다이오드, 가스센서 등에 많이 이용되고 있다[2-5]. 이러한 응용성 때문에 투명한 전도성 산화물이 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[6]. 또한 CdO 박막의 특성은 시료의 산화상태와 불순물로 첨가된 물질(Ti, F, In, Cr 등)의 양과 원소에 의존하고, 박막성장 조건(기판온도, 분무율, 성장온도, 후열처리 등)과 박막성장법 등의 조건에 따라 성장된 박막의 물리적인 성질이 약간 달라진다고 알려져 있다[1, 7, 8].

TCO 박막을 제조하는 방법에는 진공증착법[9-11], RF-sputtering법[12-14], Chemical Bath Deposition(CBD)과 분무열분해법과 같은 화학적 방법[15-24] 등이 이용되고 있다. 진공증착법이나 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 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.

많은 연구자들은 Ce, Ti, Al, Sn, In, F 등을 불순물로 첨가한 CdO 박막을 성장시켜 구조적, 광학적, 전기적 특성을 향상시키려고 노력해왔다[25]. A. A. Dakhel[26]은 진공증착법을 이용하여 Li이 도핑된 CdO : Li 박막의 구

조적, 광학적, 전기적 특성을 연구하였으며, R. K. Gupta 등[27]은 sol-gel spin coating법을 이용하여 CdO : Li-Al 박막을 성장시켜 구조적 특성과 광학적 특성을 연구하였다.

본 실험에서는 분무열분해법으로 가열된 유리 기판(Cornning 7059) 위에 분무용액을 분무하여 CdO와 CdO:Li 박막을 성장시켰다. Li의 농도 변화에 따른 CdO:Li 박막의 결정구조를 규명하기 위하여 X-선 회절분광기(X-ray Diffractometer)를 이용하였으며, 이 때 2θ의 변화에 따른 X-선 회절무늬를 해석하여 결정구조를 조사하고, Li의 농도에 따른 CdO:Li 박막의 표면과 미세구조는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy ; SEM)을 이용하여 관찰하였다. UV-VIS-NIR Spectrophotometer를 이용하여 CdO:Li 박막에 입사한 빛의 파장 변화에 따른 광투과와 광흡수 스펙트럼을 측정하여 광학적인 특성과 광학적 에너지 간격을 구하였다. 시료에 대한 Hall의 효과는 van der Pauw 법으로 실온에서 측정하여 비저항, 운반자농도 등의 전기적 특성을 규명하였다.

Ⅱ. 이론

A. 결정구조

박막의 내부 미세구조와 결정성을 조사하기 위해 일반적으로 X-선 회절분석법(X-ray diffraction ; XRD)이 많이 이용되고 있다. Laue는 단결정 시료의 원자면에 입사한 단색 X-선은 회절 되고, 회절된 X-선의 방향과 세기는 결정의 구조와 화학적 조성에 기인한다고 보고하였다[28]. X-선을 Bragg 평면에 θ각으로 입사시킬 경우 보강간섭이 일어날 조건, 즉 Bragg 조건은

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

식으로 주어지는데 여기서 d는 두 격자면 간의 거리, θ는 결정면에 입사하는 X-선의 입사각, λ는 X-선의 입사파장, n은 1, 2, 3, · · · 등의 정수이며, 각 θ에서 보강간섭이 일어날 조건들이다.

회절된 X-선이 검출기에 들어오면 하나의 봉우리를 형성하며 산란각 2θ를 변화시키면서 검출기에 들어오는 X-선의 강도를 2θ의 함수로 기록할 때 회절 X-선의 세기 I 는

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

이다. 여기서 $\overrightarrow{\Delta k}$ 는 Bragg Equation이며, $\overrightarrow{G_{hkl}}$ 은 역격자 vector, $\overrightarrow{F_{hkl}}$ 은 기하학적 구조인자, N은 동일한 Bragg angle θ를 갖는 결정면의 수이다[29].

결정체는 결정 특유의 결정구조를 가지고 있으며, 본 실험에서 제조한 CdO:Li 박막은 단위세포가 입방구조를 이루므로 면간거리 d와 격자상수와의 관계식은 다음과 같다.

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

여기서 h, k, l 은 Miller 지수이다. 식 (1)에서 2θ를 알면 d 값을 구할 수 있기 때문에 각각의 회절 peak에 대응하는 면지수(hkl) 값을 식 (3)에 대입하여 CdO:Li 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 $2d\sin\theta\,(=n\lambda)$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 $\Delta\lambda = 0$이며 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 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 통계 처리하는데 θ의 여러 값에 대하여 격자상수를 구하고 $\theta = 90^\circ$에 근접시키는 방법이 사용되며, Nelson-Riley의 보정식[30]을 이용할 수 있다.

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

본 실험에서는 식 (3)을 이용하여 구한 격자상수 값들을 식 (7)을 이용하여 보정하고 최소자승법으로 CdO:Li 박막의 격자상수를 구하였다.

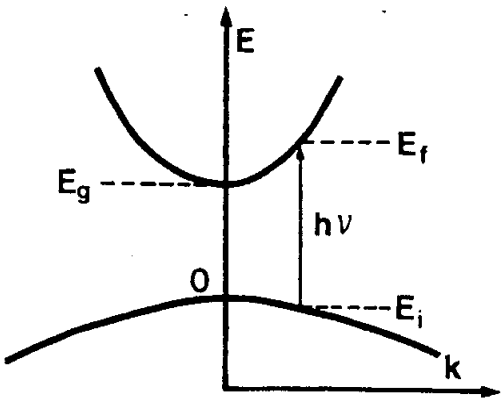
B. 반도체의 광흡수

에너지 띠 간격은 흡수 스펙트럼을 측정하여 구할 수 있다. 반도체에서 광흡수과정[29, 30]은 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 에너지 간격을 결정하는데 이용되며, 에너지 띠 간격은 흡수가 급격하게 일어나는 기초 흡수단으로부터 알 수 있다. 반도체의 에너지 띠 간격은 가전자띠단과 전도띠단 사이의 에너지 차이이다.

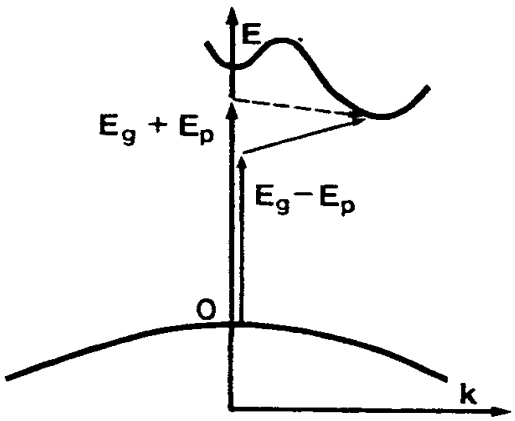
반도체에서 전자의 전이 과정은 그림 1에서 보여주는 바와 같이 전자가 에너지 띠 간격 E_g와 거의 같거나 큰 광자 에너지만을 흡수하여 가전자 띠에서 전도띠로 전이할 때 일어나며, 광자 에너지(photon energy)만을 수반하는 직접 전이(그림 1.A)와 음향양자 에너지(phonon energy) E_p를 함께 수반하는 간접전이(그림 1.B)로 구분된다. 이때 광자는 전이에 필요한 에너지를 전자에 주고 양자는 전이에 필요한 운동량을 전자에 공급한다. 일반적으로 반도체에서 입사한 광자 에너지와 광학적 에너지 띠간격 E_g 사이에는

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

이 성립한다[31]. 여기서 h는 Planck 상수, ν는 시료에 입사한 빛의 진동수, E_g는 반도체의 광학적 에너지 띠 간격이다. 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 1/3 이다. CdO:Li 박막은 직접 허용된 전이형 반도체로서 광학적 에너지 띠 간격은 광자 에너지 대 광흡수 그림으로부터 $(a \cdot h\nu)^2 = 0$인 점을 외삽 하여 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. 그림 2에서와 같이 세로와 가로 방향으로 각각 향하고 있는 전기장 E_x와 자기장 B_z속에서 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.

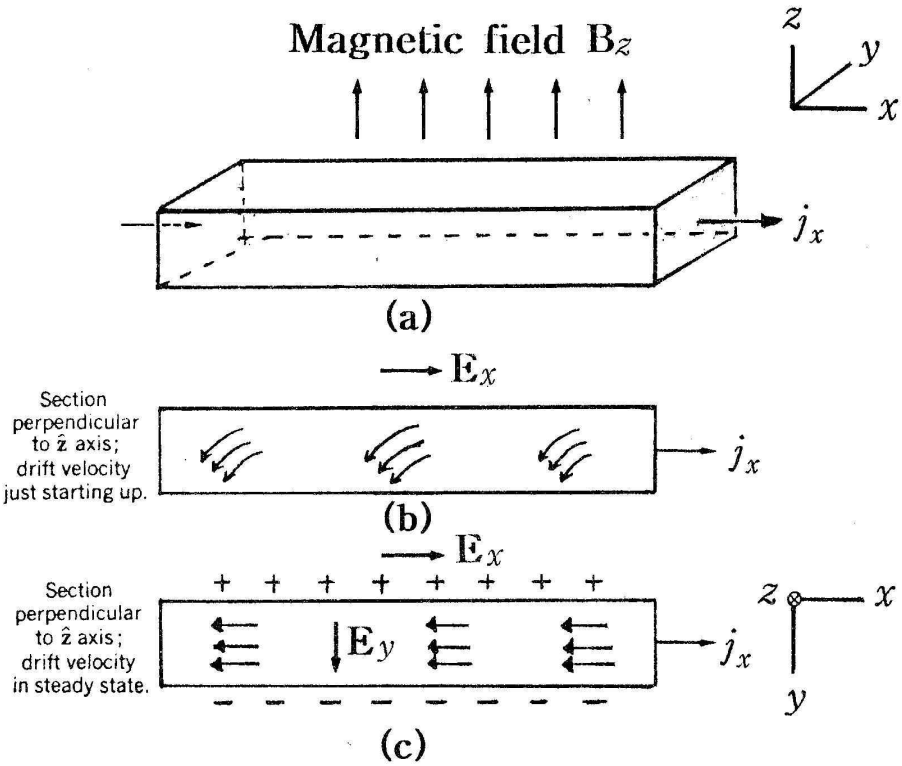


Fig. 2. The standard geometry for the Hall effect measurement.

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

Hall 계수 (R_H)는

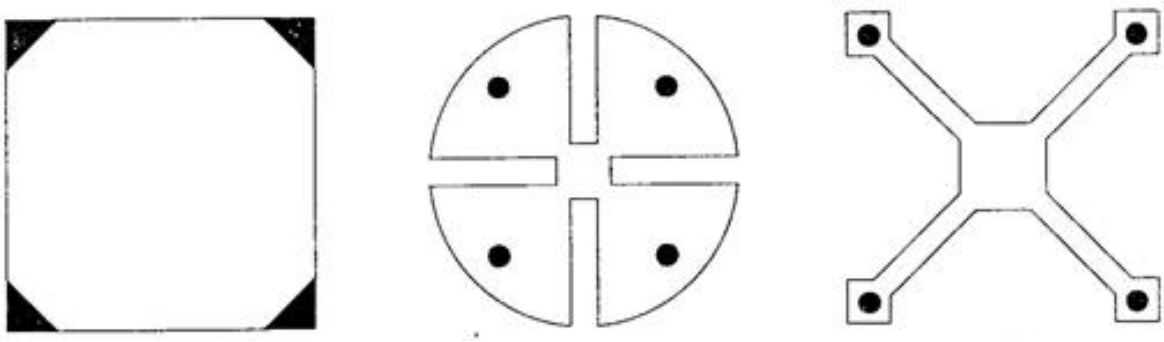
$$R_H = \frac{E_y}{j_x \overrightarrow{B}} \tag{10}$$

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

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

이다. e를 양으로 정의하였으므로 자유전자에 대한 R_H는 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[32]. van der Pauw 방법은 4점의 접합만을 이용하여 임의의 모양을 갖는 시료의 Hall 효과를 측정할 수 있다는 장점이 있다. van der Pauw법을 사용하기 위해서는 샘플 내부가 빈 공간이 없이 균일하고 임의의 모양과 일정한 두께를 가져야 한다는 조건이 있다. 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) (B) (C)

Fig. 3. Typical van der Pauw patterns and contact positions; (A) square, (B) clover-leaf, and (C) Greek cross.

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_{34})을 측정한다. 또한 접점 1, 4에 정 전류(I_{14})를 흘려주고 접점 2, 3사이의 전압(V_{23})을 측정한다. 이 때 시료의 비저항 ρ는

$$\rho = \frac{\pi t}{2\ln 2}\left[\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V23}{I14}\right]F(Q) \qquad (12)$$

으로 주어진다. 여기서 t는 시료의 두께, F와 Q는 시료의 대칭과 보정인자이다.

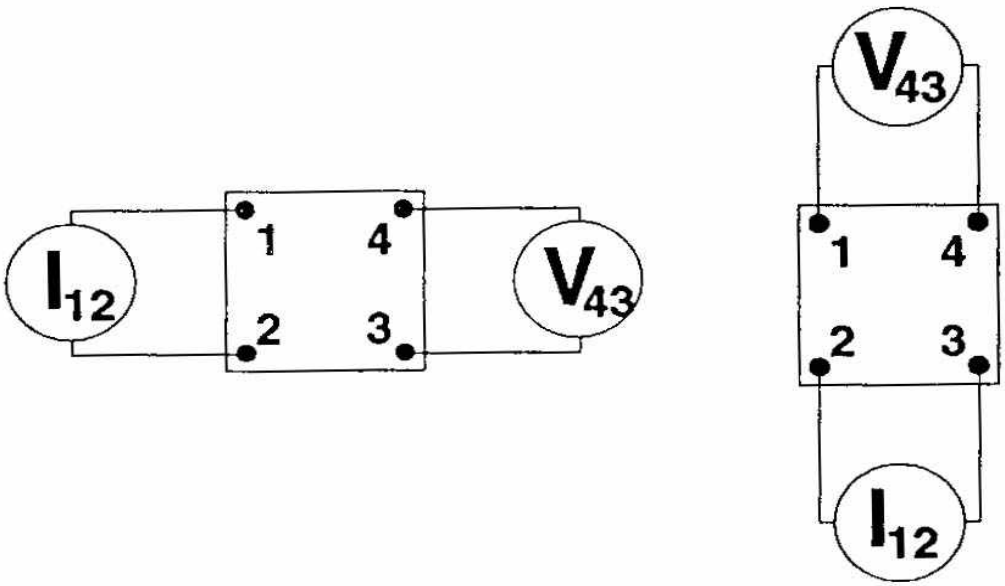


Fig. 4. Experimental arrangement for a resistivity measurement using van der Pauw's method.

van der Pauw법을 이용하여 반도체의 Hall 계수 측정을 위한 시료의 일반적인 배열 (Hall 소자 접점 배열)은 그림 5와 같다. 그림 5에서 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

$$q\overrightarrow{V} \times \overrightarrow{B} = q\overrightarrow{E} \tag{13}$$

이다. 이 때 시료에 흐르는 전류 I 는

$$I = qntWV \tag{14}$$

으로 표현할 수 있다. 여기서 n은 운반자농도, t는 시료의 두께, W는 두 접점사이의 거리이다. 실제로 시료에 있어서 접점 배열은 전류 I 가 전기장과 자기장에 수직하도록 선택한다. 식 (13)과 식 (14)에서 벡터량은 스칼라량으로 대치할 수 있으므로 시료의 Hall 계수 R_H는

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

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

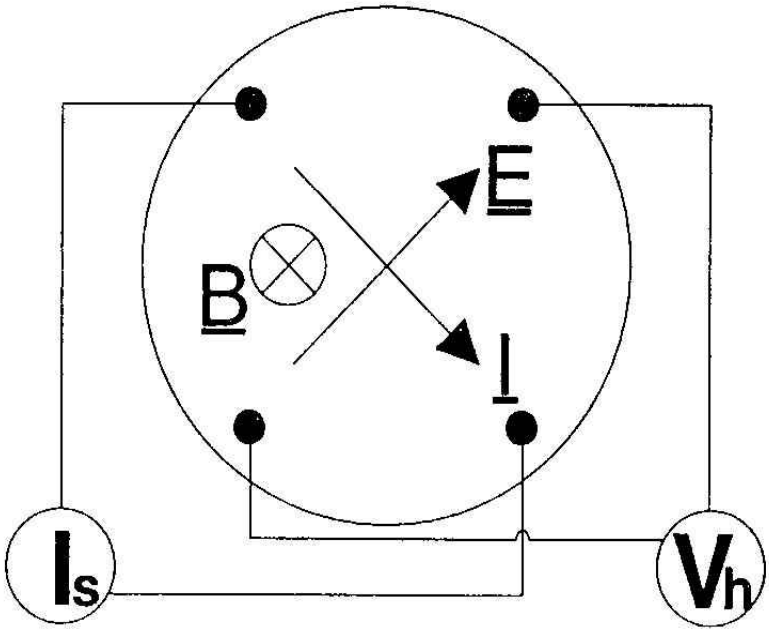


Fig. 5. Generalized Hall effect arrangement.

일반적으로 반도체 시료의 경우 전기비저항 ρ, Hall 이동도 μ_H 및 운반자농도 n사이의 관계는 다음과 같다.

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

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

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

Ⅲ. 실험

A. CdO:Li 박막의 성장

본 실험에서는 유리기판 위에 CdO:Li 박막을 분무열분해법으로 성장시켰다. 그림 6과 같이 제작된 분무열분해장치는 전기로와 자동 온도 조절장치, 분무기, 가스 제어장치로 구성되어 있다. 전기로는 직경 70 mm의 석영관에 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 이중으로 된 노즐이며 석영유리로 제작하였다. 가스 제어장치는 자동 온도 조절장치에 연결되어 있어서 전기로의 온도가 지시한 일정한 온도에 도달하면 운반자 가스가 유입되어 용액이 기판에 분무되도록 하였다.

CdO:Li 박막의 성장과 특성에 기판의 청결도는 중요한 변수로 작용하기 때문에 본 실험에 사용된 유리 기판(Corning 7059) 표면에 분자 이온 혹은 원자 상태로 존재하는 유기불순물이나 무기불순물을 제거하기 위해 화학적 세척, 증류수 세척을 한 후 건조하여 사용하였다. 이와 같이 깨끗이 세척된 유리기판 위에 Cadmium acetate(Aldrich, 99.9%), Lithium chloride(Aldrich, 99.9%) 시약을 사용하여 CdO:Li 박막을 성장시켰다. 이들 시약을 이차증류수에 녹여 0.02 mole의 수용액을 만든 후 증류수를 혼합하여 분무용액을 만들어 사용하였다. 분무시 기판과 분무기 사이의 거리는 25 cm로 일정하게 유지하였고, 분무용액을 매 분당 약 2 mL/min의 분무율로 450 ℃로 일정하게 유지된 유리기판 위에 분무한 다음 전기로 내에서 서서히 냉각시키면 유리기판 위에 투명한 CdO:Li 박막이 성장된다[24].

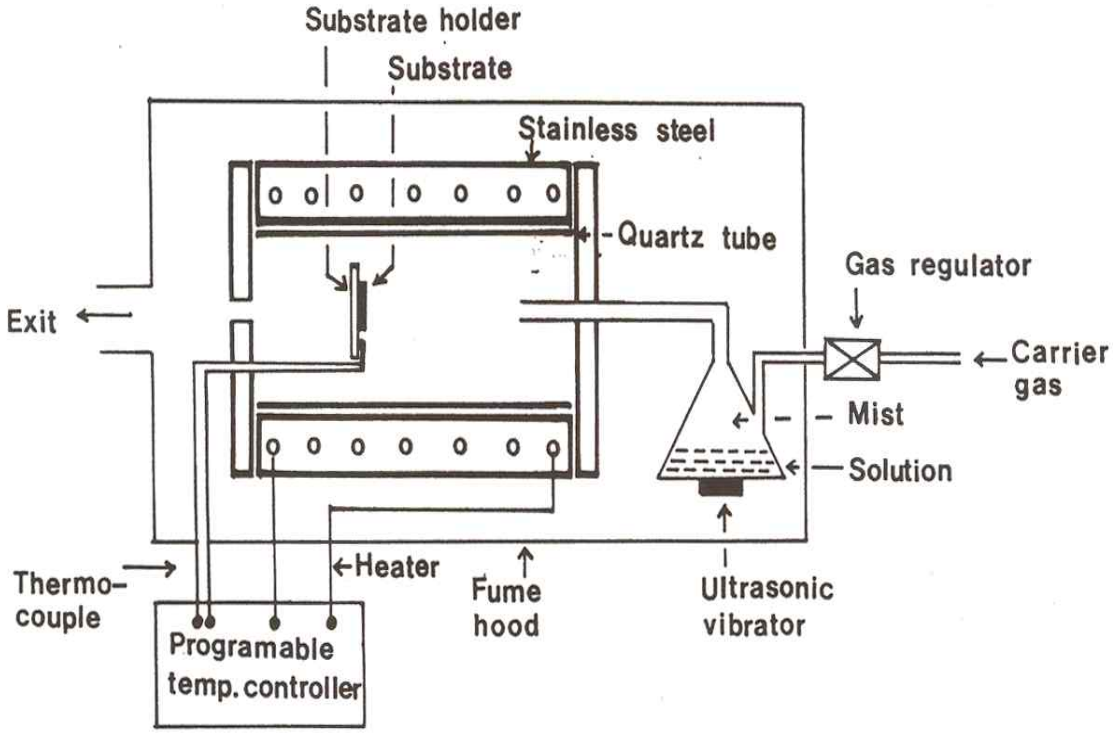


Fig.6. Spray pyrolysis system for preparing the CdO:Li films.

B. CdO:Li 박막의 특성 측정

1. 박막의 구조적 특성 측정

a. 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장된 CdO 및 CdO:Li 박막의 결정구조와 격자상수를 조사하기 위해 X-선 회절분광기 (XRD, PANalytical, X'pert PRO MPD, Netherlands)를 사용하였다. 이 때 X-선은 Cu K_{α}선 ($\lambda = 1.5406$ Å) 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 2θ에 따른 면 간격 d와 Miller 지수 (hkl)로부터 CdO:Li 박막의 격자상수를 구한 후 Nelson-Riley의 보정식[30]을 이용하여 결정구조를 확인하였다.

b. 박막의 표면형태 및 화학적 조성

불순물로 첨가한 Li 농도에 따른 CdO:Li 박막의 표면과 미세구조는 주사 전자현미경 (Hitachi, FE-SEM S-4800, Japan)를 이용하여 시료의 표면을 50,000배로 관찰하고, 시료의 화학적 조성은 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Horiba, 7593-H, UK)을 이용하여 시료를 구성하고 있는 각각의 원소로부터 방출되는 특성 X-선의 피크와 면적을 환산하여 정성·정량 분석하였다.

2. 박막의 광학적 특성 측정

분무열분해법으로 성장된 CdO 및 CdO:Li 박막의 광학적 특성을 측정하기 위하여 광투과 특성 및 광흡수 측정을 하였다. CdO 및 CdO:Li 박막의 광투과율과 광흡수율은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (Hitachi, U-3501, Japan)을 이용하여 300 ~ 900 nm 영역에서 측정하였고, 광흡수 스펙트럼으로부터 박막에 입사한 빛 에너지 $(h\nu)$에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 측정하였다. 또한 광자에너지 대 광흡수 그림으로부터 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 외삽 하여 CdO:Li박막의 직접전이 에너지 띠 간격을 구하였다.

3. 박막의 전기적 특성

CdO:Li 박막의 전기적 특성 조사를 위해 Hall 효과 분석법을 이용하여 박막의 전기적 비저항, 전하 운반자 농도 그리고 Hall 이동도 등을 계산하여 비교 분석하였다. 시료를 1 cm × 1 cm 크기로 절단한 후 Hall 효과 측정 장치 (Bio-Rad Microscience HL5500 Hall System, UK)를 이용하여 CdO:Li 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 운반자 농도, 이동도를 실온에서 측정하였다. Hall 효과를 측정하는 방법에는 Conventional 방법과 van der Pauw 법이 있는데 van der Pauw법[32]를 이용하였으며, 시료에 인가된 자기장의 세기는 0.51 T 이었으며 전류의 세기는 0.1 A 이었다.

Ⅳ. 실험결과 및 고찰

A. CdO:Li 박막의 구조적 특성

1. CdO:Li 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 CdO 박막의 성장온도 변화에 따른 X-선 회절무늬는 그림 7과 같다. 그림 7에서의 (a) ~ (h)는 기판의 온도를 각각 400 ℃, 420 ℃, 440 ℃, 450 ℃, 460 ℃, 480 ℃, 500 ℃, 520 ℃로 성장한 시료의 X-선 회절무늬이다. 성장시킨 박막의 경우 그 결정구조는 입방구조이며, CdO 결정의 (111), (200), (220), (311), (222) 면이 뚜렷하게 성장된 다결정형태로 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_0는 4.6953 Å 이었다. 이 값은 JCPDS 카드(05-0640)의 bulk CdO의 격자상수와 잘 일치하였다[33]. 성장된 CdO 박막의 결정면 중에서 특히 (111)면의 세기가 450 ℃에서 최대였으며, 그 이상의 기판 온도에서는 (111)면의 세기가 감소하여 본 실험에서 CdO 박막 성장온도는 450 ℃가 적당하다고 판단된다.

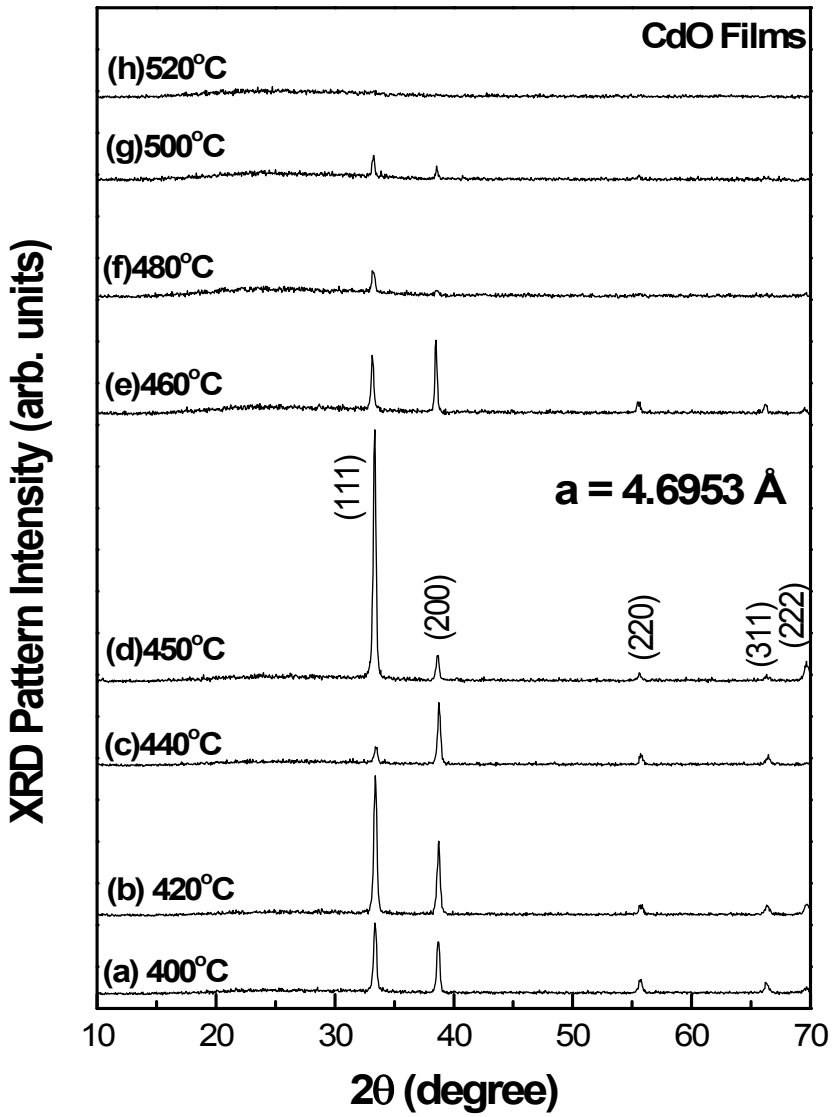


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of CdO films deposited at substrate temperatures ranging from 400 ℃ to 520 ℃.

분무열분해법으로 기판의 온도를 450 ℃로 일정하게 유지하면서 불순물로 첨가한 Li의 농도에 따른 CdO:Li 박막의 X-선 회절무늬는 그림 8, 그림 9와 같다. 그림 8에서 (a) ~ (f)는 Li 농도를 0 ~ 5.0 at.%로 변화시키면서 성장시킨 CdO:Li 박막의 X-선 회절무늬이며, 그림 9는 불순물로 첨가한 Li의 농도를 6.0 ~ 10.0 at.%로 변화시키면서 성장시킨 CdO:Li 박막의 X-선 회절무늬를 나타낸 그림이다. 그림 8과 그림 9에 나타난 바와 같이 불순물로 첨가한 Li의 농도 변화에 따라 X-선의 회절무늬 세기는 미세하게 변하지만 CdO 격자의 봉우리의 위치(2θ)는 변화하지 않으므로 Li을 첨가한 CdO 박막의 결정구조는 거의 변화하지 않음을 확인할 수 있다.

X-선 회절무늬로부터 확인한 Miller 지수(hkl)와 면 간격 d로부터 격자상수를 계산한 다음 Nelson-Riley의 보정식을 이용하여 Li의 농도에 따른 CdO:Li 결정의 격자상수를 구하였다. 불순물로 첨가한 Li의 농도변화에 따른 CdO:Li 박막의 격자상수 변화는 그림 10과 같으며 CdO:Li의 격자상수 a_0 = 4.689 Å 이었다. 이 값은 CdO의 격자상수와 비교적 유사하였다.

CdO:Li 박막의 미세한 결정립의 크기는 Debye-Scherrer 식[28]을 사용하여 CdO:Li 박막의 (111)면 X-선 회절무늬 세기와 반치폭(Full Width Half Maximum ; FWHM)으로부터 계산할 수 있다.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \tag{19}$$

여기서 t는 결정입자의 크기이고, B는 X-선 회절무늬 피크의 최대강도의 1/2이 되는 곳에서 측정한 회절선의 반치폭, λ는 X-선의 파장, θ_B는 회절무늬 피크의 위치이며, Li의 농도에 따른 CdO:Li 박막의 결정 크기는 그림 11과 같다. 그림 11에 나타낸 바와 같이 본 실험에서 불순물로 첨가한 Li의 농도가 3.0 at.%, 6.0 at.%, 9.0 at.%인 경우 CdO:Li 박막의 결정의 크기는 약 0.8 nm로 유리기판 위에 성장되었지만, 그 외의 경우 (Li의 농도가 1.0 at.%, 2.0 at.%, 4.0 at.%, 5.0 at.%, 7.0 at.%, 8.0 at.%, 10.0 at.%인 경우)에는 약 0.93 nm의 결정 크기로 유리기판 위에 균일하게 성장되었음을 알 수 있다. 이것은 Cd^{2+} 자리로 치환하는 Li^{+}의 이온반경 (0.76 Å)이 Cd^{2+}

의 이온반경(0.95 Å)보다 작기 때문에 일어나는 현상으로서 Li^{+}의 농도를 3.0 at.%, 6.0 at.%, 9.0 at.%로 첨가하여 성장시킨 CdO:Li 박막의 경우 더 많은 Li^{+}이 Cd^{2+} 자리로 치환하고 있다는 것을 의미한다[34, 35]. 이 결과는 주사전자현미경으로 관찰한 CdO:Li 박막의 결정의 크기와도 잘 일치함을 알 수 있다.(Fig. 12 Rf.)

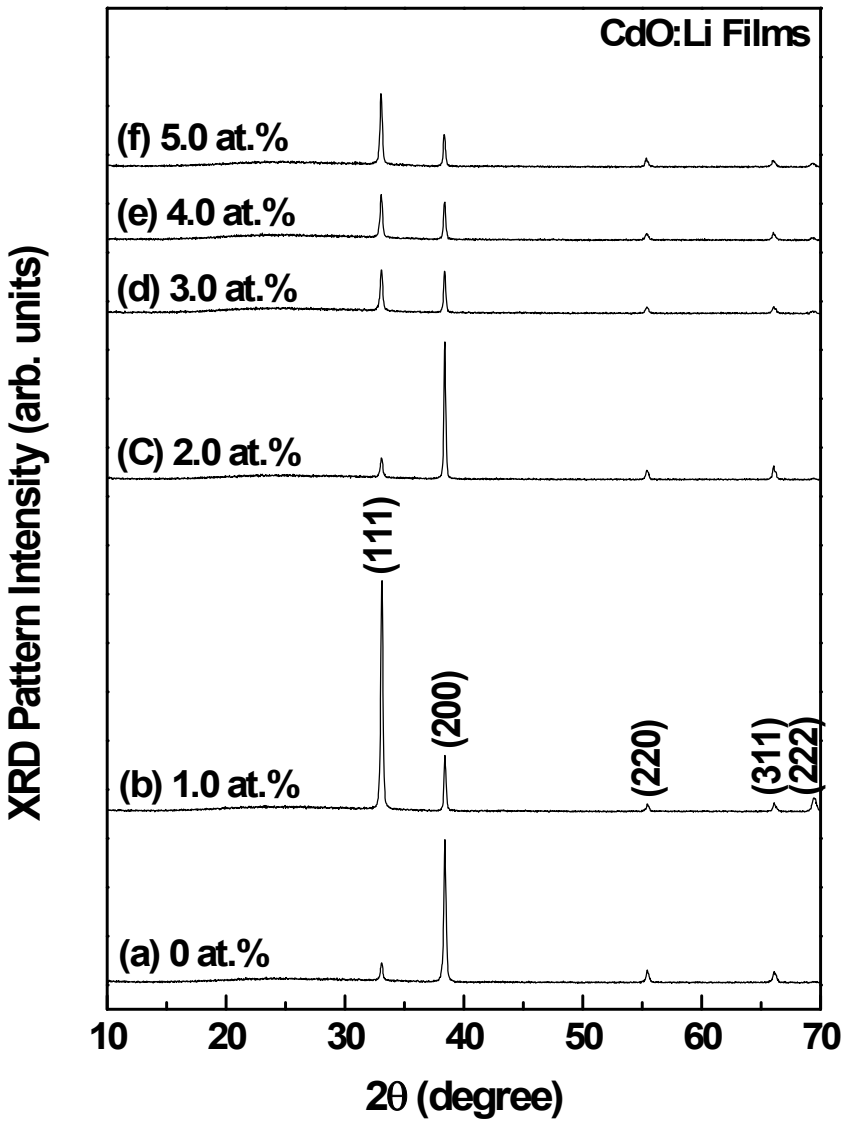


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of CdO:Li films deposited with Li concentration ranging from 0 to 5.0 at.%.

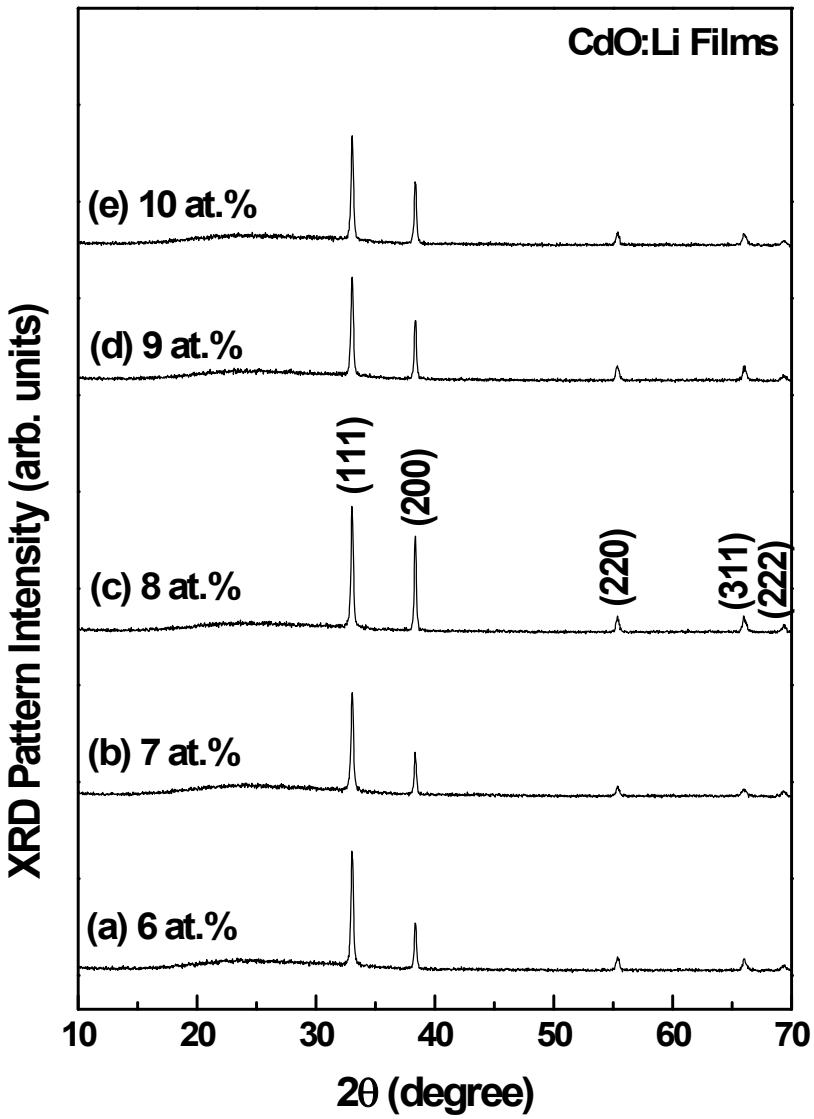


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of CdO:Li films deposited with Li concentration ranging from 6.0 to 10.0 at.%.

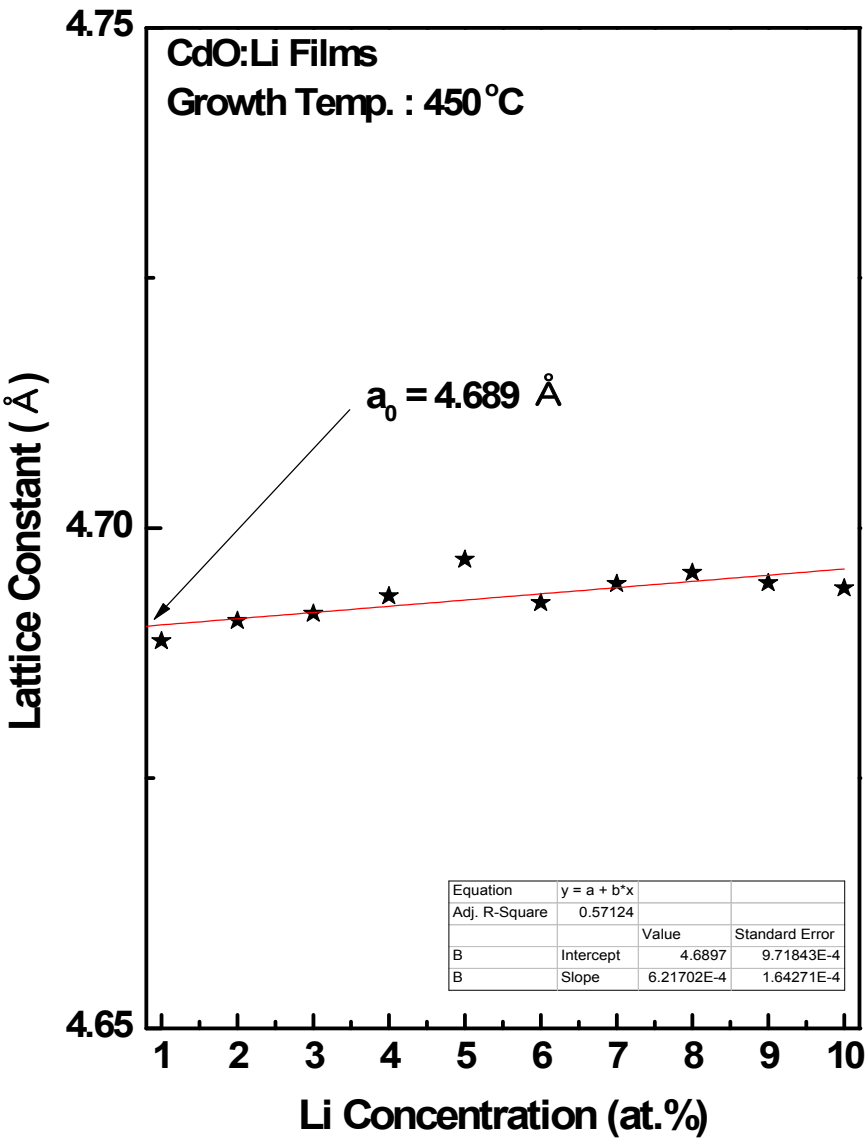


Fig. 10. Variation of lattice constant of CdO:Li films with Li concentration.

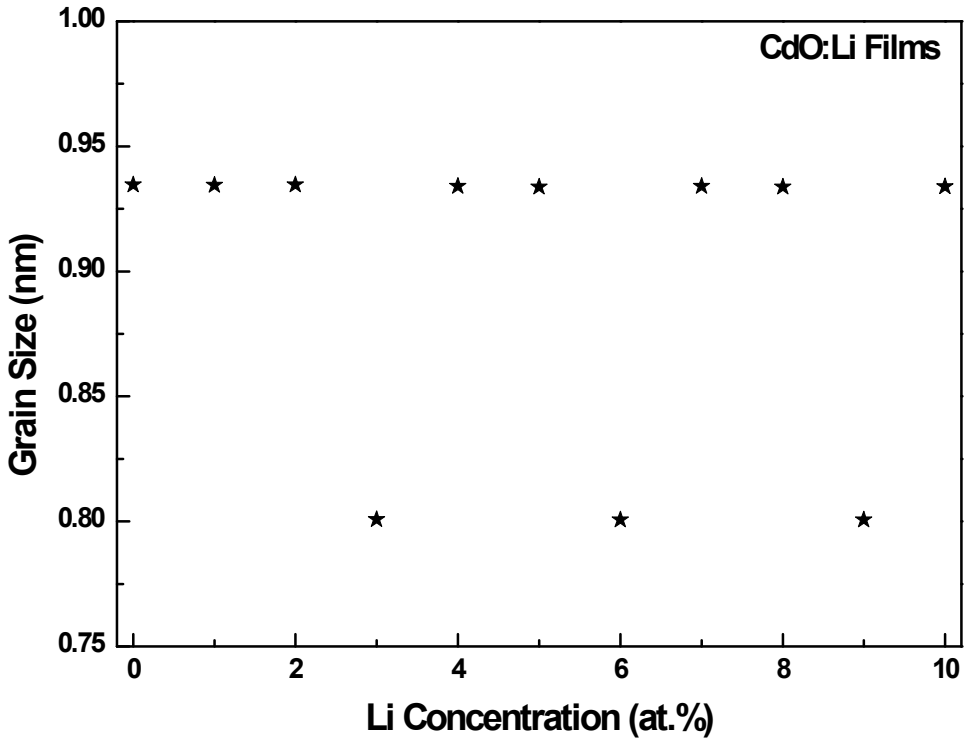
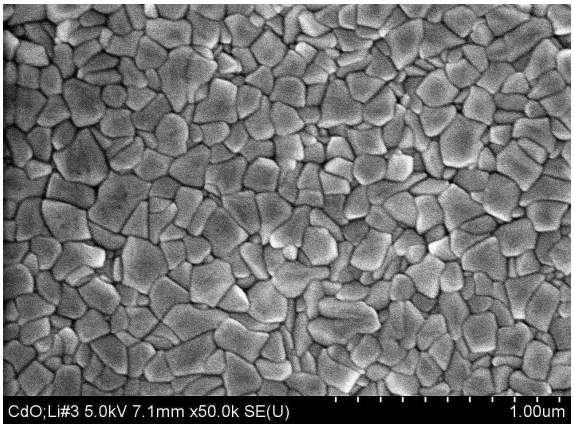


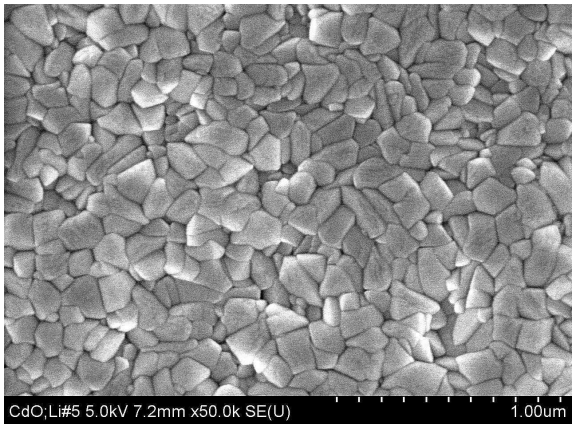
Fig. 11. Variation of grain size of CdO:Li films with Li concentration.

2. CdO:Li 박막의 표면형태

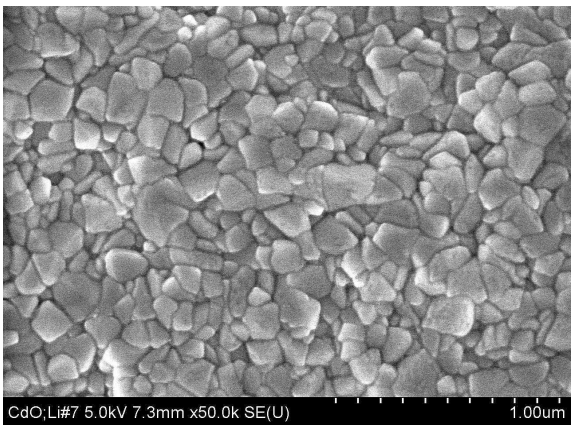
분무열분해법을 이용하여 유리기판 위에 성장시킨 CdO:Li 박막의 Li 농도에 따른 표면형태를 주사전자현미경을 이용하여 50,000배로 관찰한 결과는 그림 12와 같다. 그림 12에 나타낸 바와 같이 (a), (b), (c), (d), (e)는 Li의 농도를 2.0 at.%부터 10.0 at.%까지 2.0 at.% 씩 변화하면서 성장시킨 CdO:Li 박막의 표면사진으로서 CdO:Li 박막의 유리기판 위에 낱알 형태의 작은 결정입자들이 표면에 균일하게 성장됨을 알 수 있다. Li의 농도에 따른 CdO:Li 박막의 표면 형태는 거의 변화하지 않았지만 Debye-Scheerer 식을 사용하여 CdO:Li 박막의 (111)면 X-선 회절무늬의 세기와 반치폭(FWHM)으로부터 계산하여 구한 결정입자의 크기와 그림 12의 SEM 사진에서 나타나는 결정입자의 크기는 다소 차이를 보인다. 이것은 SEM 사진에서 한 개로 보이는 결정입자가 실제로는 그보다 작은 결정입자들의 모임일 수 있기 때문에 SEM 사진의 결정입자가 XRD 결과로 구한 값보다 크게 보인다[36]. 그림 12의 (c)와 (e)에서는 작은 결정입자들의 모습을 확인할 수 있다.



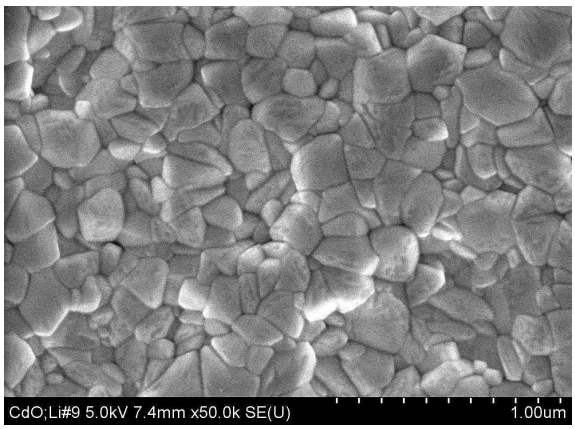
(a)



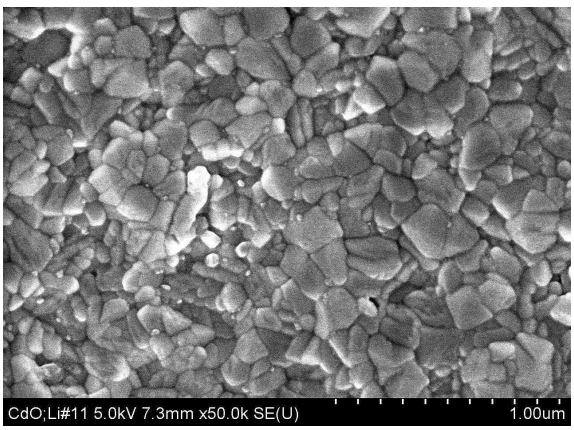
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 12. Surface morphologies of CdO:Li films deposited at substrate temperatures of 450 ℃ and various Li concentration;
(a) 2.0 at.%, (b) 4.0 at.%, (c) 6.0 at.%, (d) 8.0 at.%, (e) 10.0 at.%.

3. CdO:Li 박막의 화학적 조성

기판의 온도를 450 ℃로 일정하게 유지하면서 Li 농도를 변화시켜 유리기판 위에 성장시킨 CdO:Li 박막의 EDS 스펙트럼은 그림 13과 같다. 표준시료로서 산소(O)의 K-line (quartz), 규소(Si)의 K-line, 카드뮴(Cd)의 L-line을 사용하여 CdO:Li 박막의 각 원소에서 방출되는 특성 X-선 피크의 면적을 환산하여 시료를 구성하고 있는 각 원소를 정량 분석하였다. 그림 13에 나타난 바와 같이 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 는 불순물로 첨가한 Li의 농도를 0 at.%, 2.0 at.%, 4.0 at.%, 6.0 at.%, 8.0 at.%, 10.0 at.%로 성장시킨 CdO:Li 박막의 원자로부터 방출되는 EDS 스펙트럼으로서 Cd의 원자의 비와 박막 성장시 사용한 분무용액의 금속 이온의 비와 거의 일치하였고, Si 봉우리는 유리 기판의 성분으로 판단된다. 이 때 EDS 분해능으로는 가벼운 원소인 Li을 검출할 수 없기 때문에 불순물로 첨가한 Li은 검출되지 않았다.

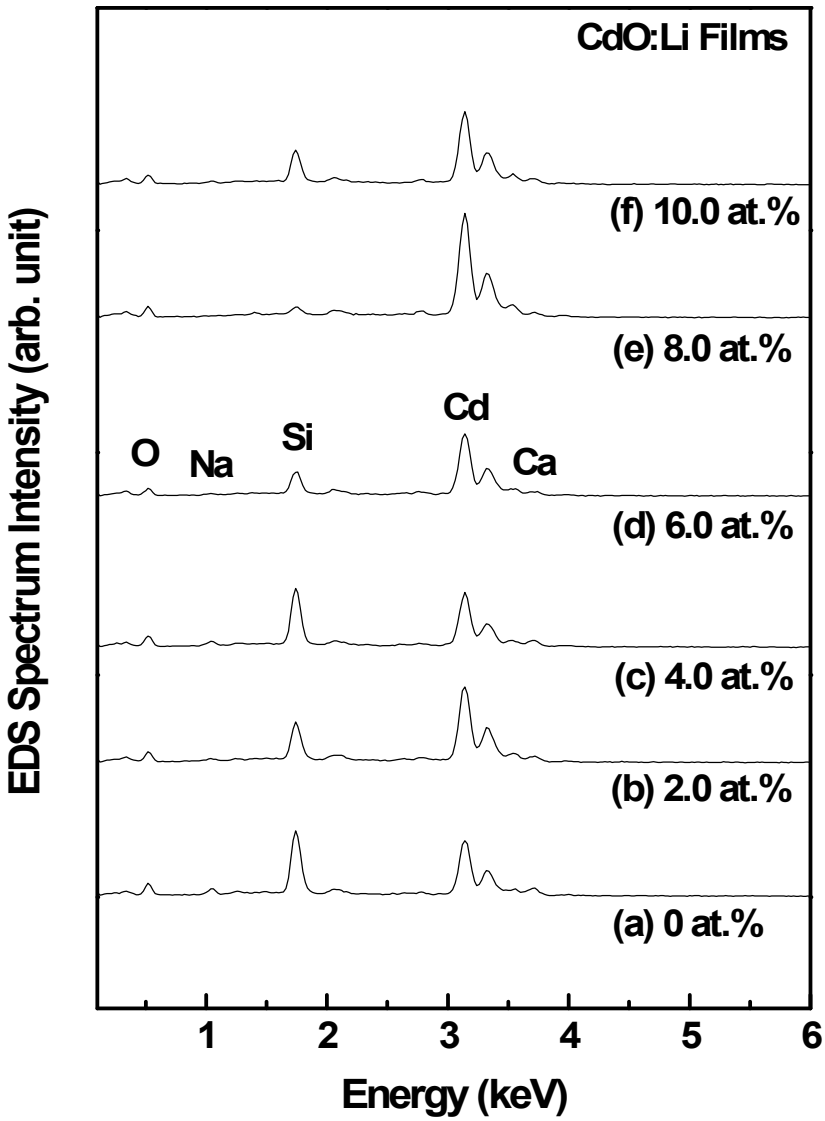


Fig. 13. EDS Spectra of CdO:Li films prepared with an Li concentration ranging from 0 to 10.0 at.%.

B. CdO:Li 박막의 광학적 특성

1. CdO:Li 박막의 광투과율

CdO:Li 박막의 광투과율 스펙트럼은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer를 사용하여 실온에서 측정하였다. 불순물로 첨가한 Li의 농도를 0 at.% 부터 10.0 at.%까지 1.0 at.% 씩 증가시키면서 성장시킨 CdO:Li 박막의 광투과율은 그림 14, 15와 같다.

그림 14는 Li의 농도가 0 at.% 에서부터 5.0 at.%로 1.0 at.%씩 변하는 경우의 CdO:Li 박막의 광투과율이며, Li의 농도가 증가함에 따라 시료의 광투과율이 증가함을 알 수 있다. 그림 15는 Li을 6.0 at.%부터 10.0 at.%까지 1.0 at.%씩 불순물로 첨가하여 성장시킨 시료들의 광투과율을 나타낸 그림이다. CdO:Li 박막의 광투과율은 불순물로 첨가한 Li의 농도에 관계없이 600 ~ 900 nm 영역에서 약 60 ~ 80 % 이었으며, 기초흡수단은 400 ~ 500 nm 영역 부근에서 형성되었다. 또한 실온에서 측정한 CdO:Li 박막의 광투과 스펙트럼은 Li의 농도가 증가함에 따라 기초흡수단이 대체적으로 단파장 쪽으로 이동함도 알 수 있다.

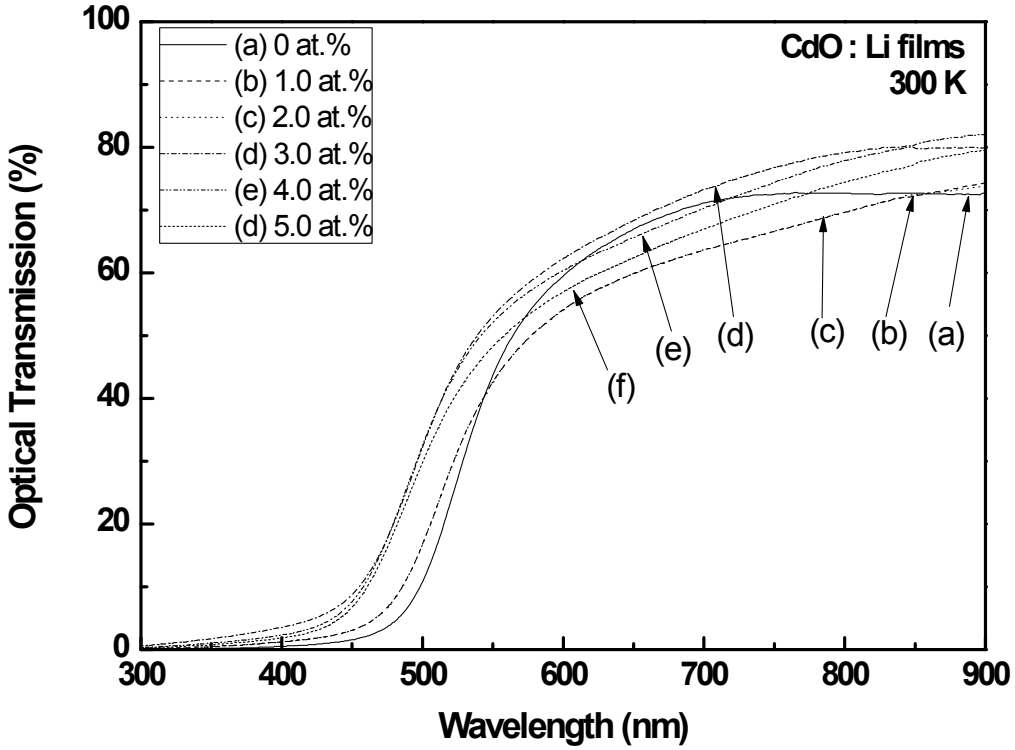


Fig. 14. Optical transmittance spectra of CdO:Li films deposited with Li concentration ranging from 0 to 5.0 at.%.

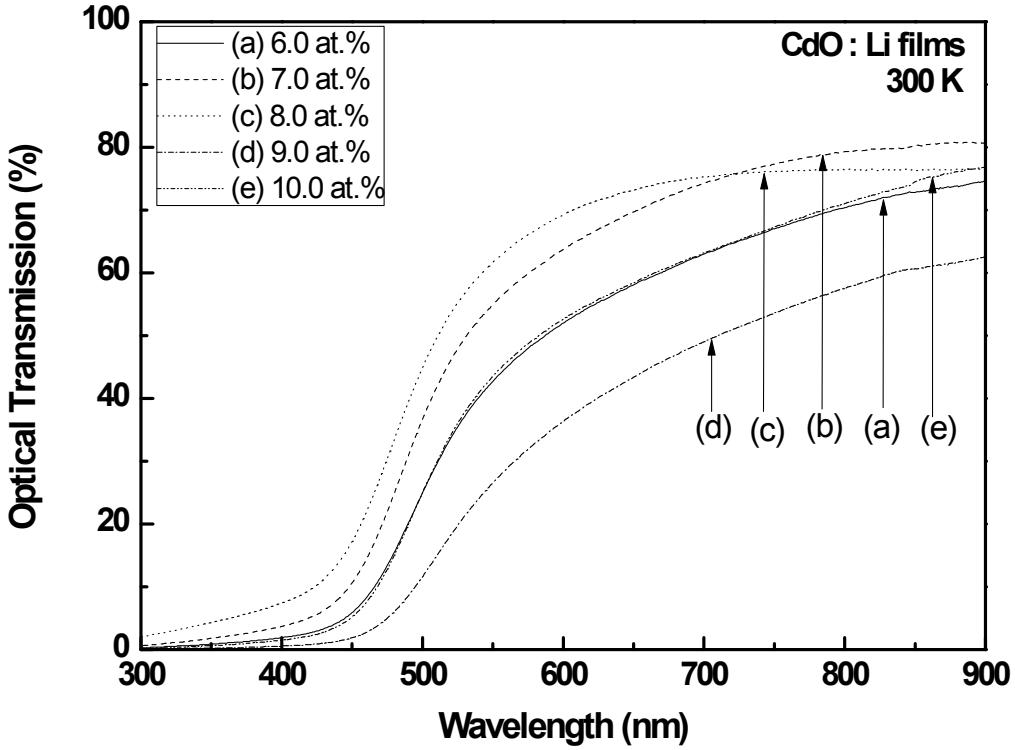


Fig. 15. Optical transmittance spectra of CdO:Li films deposited with Li concentration ranging from 6.0 to 10.0 at.%.

2. CdO:Li 박막의 광학적 에너지 간격

CdO:Li 박막의 광투과율과 반사율로부터 환산한 광흡수계수(α)와 시료에 입사한 빛 에너지(hv)와의 관계식 (8)로부터 CdO:Li 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구할 수 있다. 450 ℃에서 Li의 농도를 2 at.%, 4 at.%, 6 at.%, 8 at.%으로 변화시키면서 성장시킨 CdO:Li 박막은 직접전이의 경우에 해당하므로 $n = 2$ 인 값을 갖는다. 입사한 빛 에너지의 $h\nu$와 $(\alpha \bullet h\nu)^2$의 관계를 그리면 그림 16, 17, 18, 19와 같다. 그림에서 나타낸 바와 같이 $(\alpha \bullet h\nu)^2 = 0$인 점의 직선부분을 외삽 하여 CdO:Li 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구한 결과 그 값은 각각 2.538 eV, 2.618 eV, 2.602 eV, 2.508 eV이었다. Li 농도 변화에 따른 CdO:Li 박막의 광학적 에너지의 변화는 그림 20과 같다. 그림 20에 나타낸바와 같이 CdO:Li 박막에서 Li 농도가 7.0 at.%까지는 광학적 에너지 띠 간격이 대체적으로 증가하다가 8.0 at.% 이후에는 감소함을 알 수 있다. 이와 같이 Li의 농도가 0 at.%부터 7.0 at.%까지 증가함에 따라 CdO:Li 박막의 에너지 띠 간격이 증가하는 현상은 Burstein-Moss 효과로 설명될 수 있다. 즉 운반자 농도가 Moss 밀도 이상 증가하면 전도띠 바닥을 채우게 되고 시료의 유효 에너지 띠 간격이 증가한다[2].

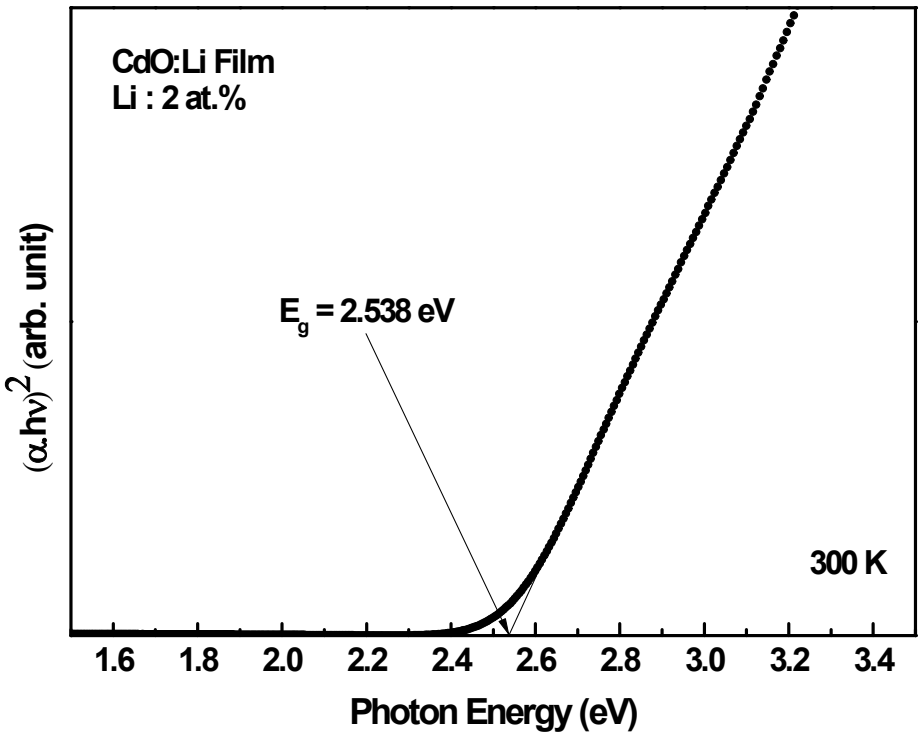


Fig. 16. Optical energy gap of CdO:Li films prepared with Li concentration of 2 at.%.

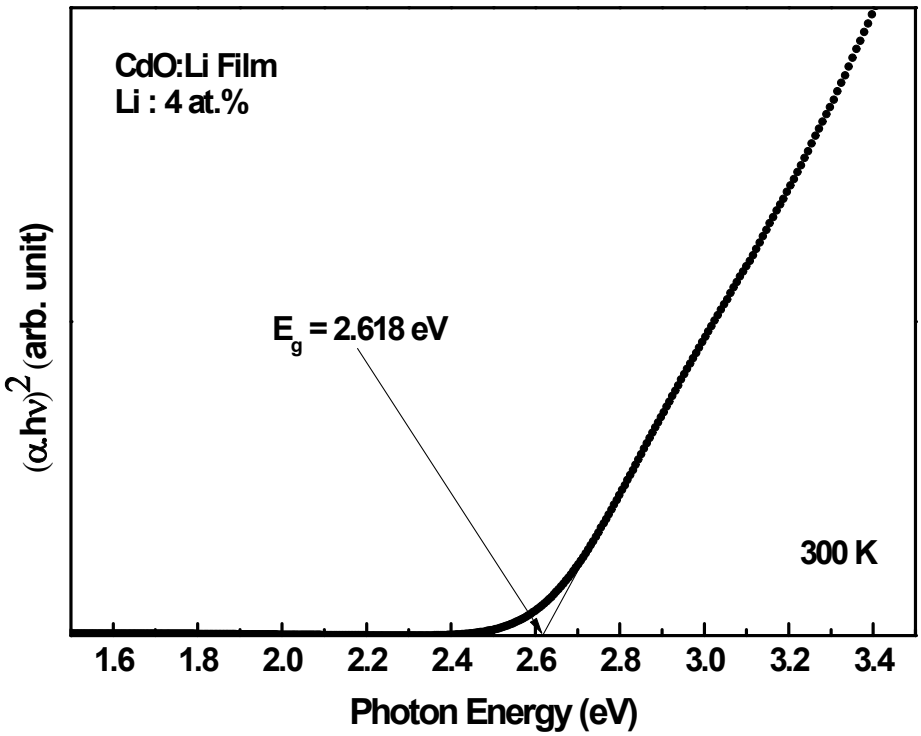


Fig. 17. Optical energy gap of CdO:Li films prepared with Li concentration of 4 at.%.

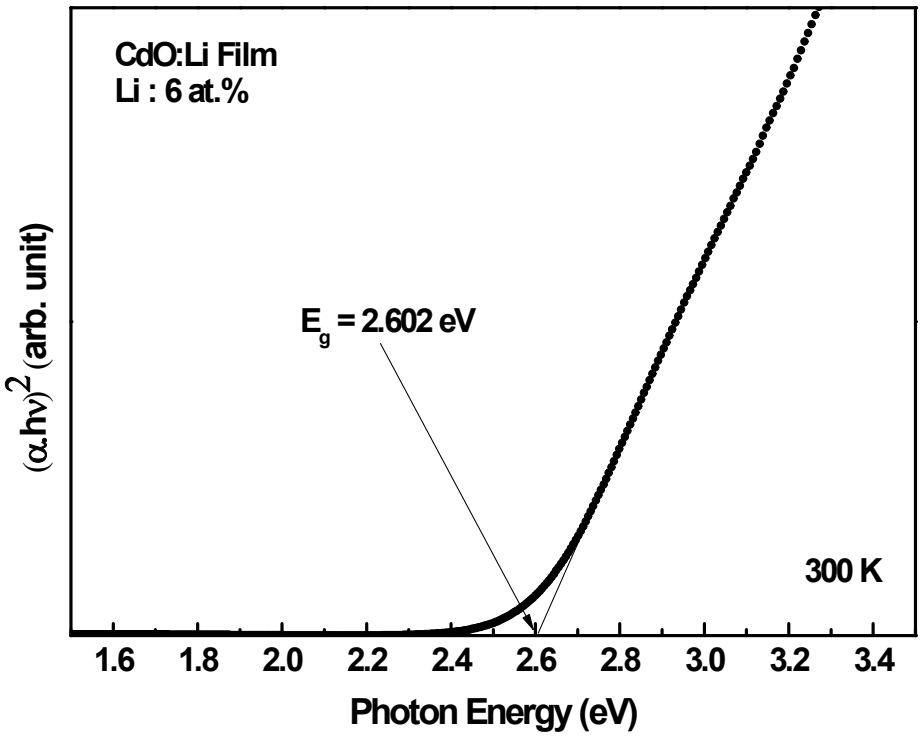


Fig. 18. Optical energy gap of CdO:Li films prepared with Li concentration of 6 at.%.

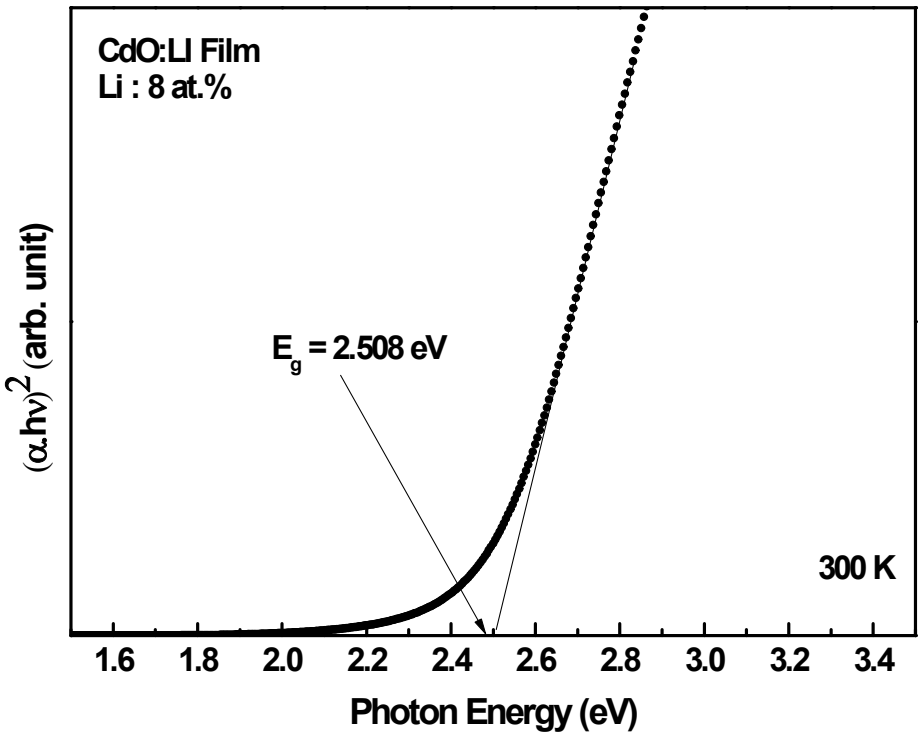


Fig. 19. Optical energy gap of CdO:Li films prepared with Li concentration of 8 at.%.

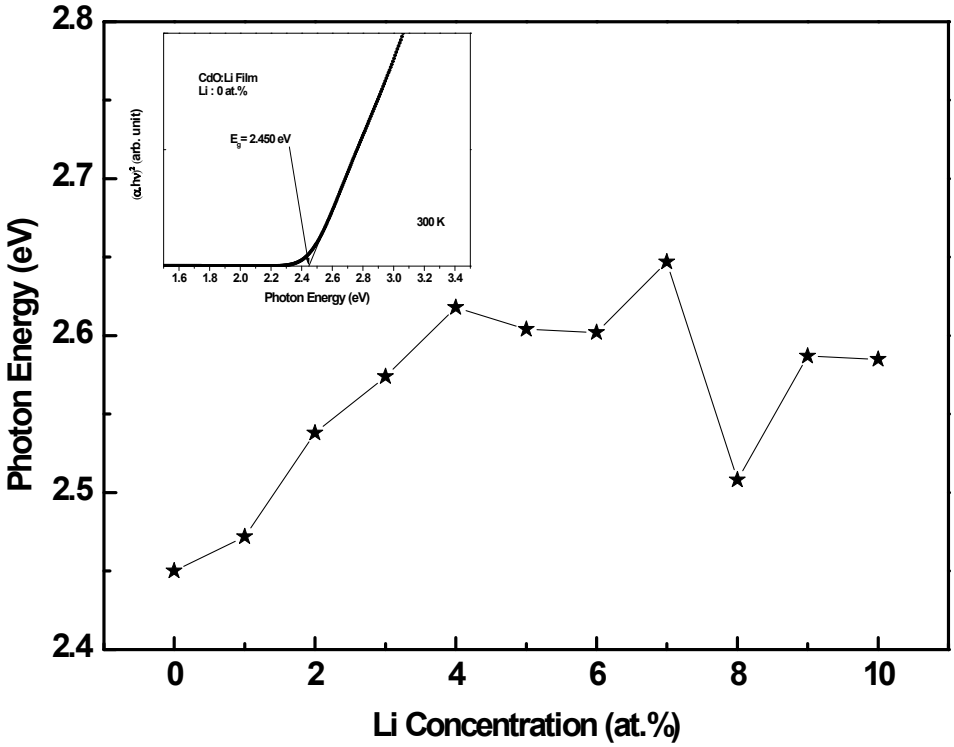


Fig. 20. Variation of optical band gap of CdO:Li films with Li concentration from 0 to 10.0 at.%.

C. CdO:Li 박막의 전기적 특성

Hall 효과 측정으로부터 CdO:Li 박막에 불순물로 첨가한 Li의 농도 변화에 따른 전기적 특성을 요약하면 표 1과 같다. 일반적으로 반도체 시료의 경우 Hall 효과 측정으로부터 계산한 홀 계수의 값이 음의 값을 나타내면 n-형 반도체를, 양의 값을 나타내면 p-형 반도체라 정의한다. 표 1에 나타낸바와 같이 Li의 농도가 0 at.% ~ 4.0 at.%인 시료의 경우 CdO:Li 박막에 전자의 농도가 홀의 농도보다 커서 n-형 전도성이, Li을 5.0 at.% ~ 8.0 at.%로 첨가한 시료의 경우 전자의 농도보다 홀의 농도가 커서 p-형 전도성을 나타내고 있다. 이 결과는 더 많은 Li^{+}이 Cd^{2+} 자리로 치환하고 있다는 것을 의미한다 [34, 35]. 9.0 at.% ~ 10.0 at.%로 Li을 첨가한 시료의 경우 CdO:Li 박막 내 Li이 불순물로 존재하고 전자의 농도가 홀의 농도보다 다시 증가하여 n-형 전도성을 나타내고 있다고 해석할 수 있다. 또한 불순물로 Li를 첨가하여 성장시킨 CdO:Li 박막의 전기적인 특성은 대부분 CdO 박막에 비해 비저항은 감소, 운반자 농도와 이동도는 증가한 것을 알 수 있다.

Table 1. Electrical Properties of CdO:Li films

Li concentration [at. %]	Resistivity [10^{-4} Ω·cm]	Carrier concentration [10^{20} cm^{-3}]	Mobility [cm^2/V·s]	Hall coefficient [cm^2/C]
0	2.5954	2.018	119.189	-0.0309
1	1.0550	11.561	600.213	-0.0054
2	1.6832	0.935	418.297	-0.0667
3	1.0399	0.878	1684.6	-0.0712
4	0.9712	1.631	374.480	-0.0383
5	2.0043	4.544	13.821	0.0137
6	1.4527	15.906	1.993	0.0039
7	2.5306	6.363	33.710	0.0098
8	1.3933	63.632	19.811	0.0010
9	6.0572	1.273	314.636	-0.0491
10	1.2407	1.136	252.916	-0.0549

Li의 농도에 따른 CdO:Li 박막의 비저항과 운반자 농도를 그래프로 나타내면 그림 21, 그림 22와 같다. 그림 21에서 나타낸 바와 같이 CdO:Li 박막의 Li 농도가 증가할수록 비저항은 감소와 증가를 반복하다가 Li의 농도가 9.0 at.%인 경우 가장 큰 비저항 값을 나타냈다. 그림 22를 보면 Li의 농도가 8.0 at.%까지 운반자 농도가 점차 증가한 후 급격히 감소함을 알 수 있다. 불순물인 Li의 농도를 8.0 at.%로 첨가하여 성장시킨 시료의 경우 작은 비저항 값과 큰 운반자 농도, 이동도 값을 나타내며 가장 좋은 p-type 전도특성을 나타냄을 확인 할 수 있다. 이 시료의 경우 비저항(ρ), 운반자농도(n), 이동도(μ), 홀 계수(R_H)는 각각 1.3933×10^{-4} Ω·cm, 63.632×10^{20} cm^{-3}, 19.811 $cm^2/V\cdot s$, 0.0010 cm^2/C 이었다. 이 결과는 A. A. Dakhel이 진공증착법으로 유리기판위에 성장시킨 CdO:Li 박막의 전기적인 특성과 잘 일치함을 알 수 있다[26].

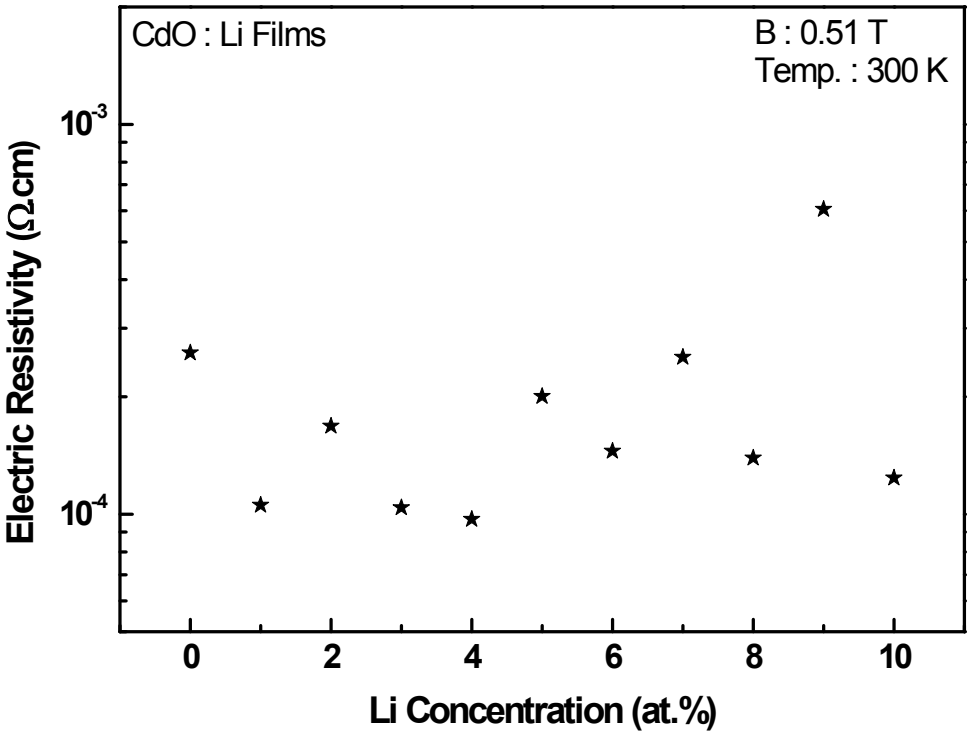


Fig. 21. Variation of resistivity of CdO:Li films with Li concentration from 0 to 10.0 at.%.

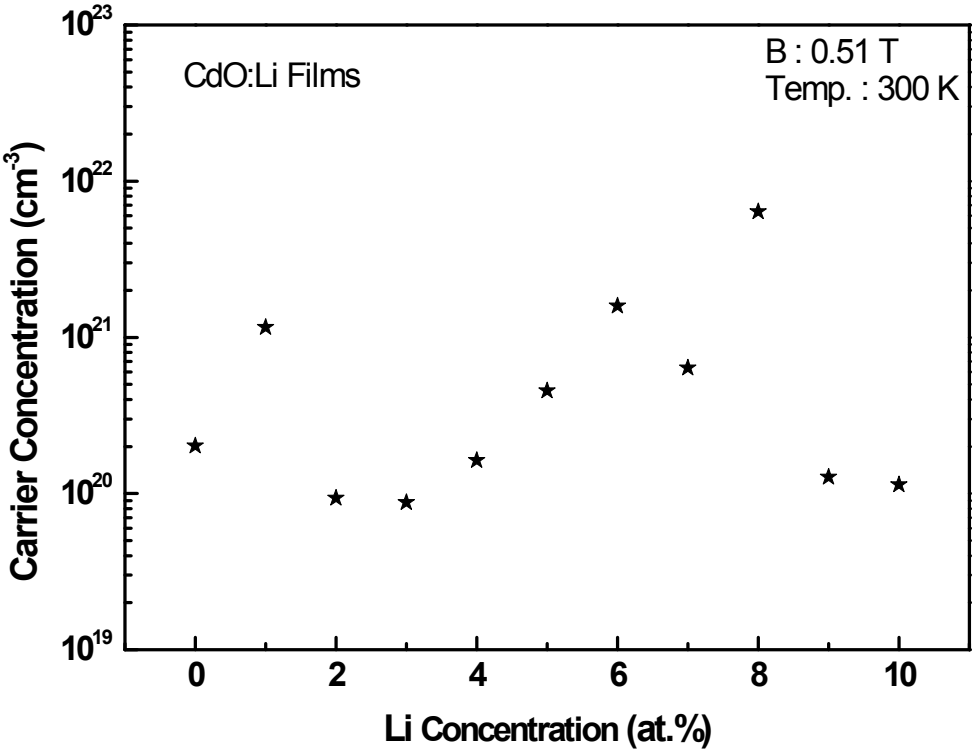


Fig. 22. Variation of carrier density of CdO:Li films with Li concentration from 0 to 10.0 at.%.

Ⅴ. 결론

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

1. 분무열분해법으로 450 ℃에서 성장시킨 CdO:Li 박막은 (111), (200)면이 뚜렷하게 성장한 다결정 박막이었고, 결정구조는 입방구조이며, 격자상수 a_0 = 4.689 Å 이었다. 불순물로 첨가한 Li의 농도범위 내에서 X-선 회절무늬의 봉우리 세기는 변하지만 봉우리의 위치(2θ)는 변화가 없어 본 실험에서 성장시킨 CdO:Li 박막의 결정구조는 변하지 않음을 확인하였다. 불순물로 첨가한 Li의 농도에 따른 CdO:Li 박막의 결정 크기는 0.8 ~ 0.93 nm 이었고, CdO:Li 박막의 표면 형태는 낱알 형태의 작은 결정 입자들이 표면에 균일하게 성장됨을 알 수 있다. CdO:Li 박막의 화학적 조성을 분석 결과 분무용액의 금속 이온 비와 거의 일치하였다.

2. 불순물로 첨가한 Li의 농도에 따른 CdO:Li 박막의 광투과율은 600 ~ 900 nm 영역에서 약 60 ~ 80 % 이었다. CdO:Li 박막의 기초흡수단은 400 ~ 500 nm 영역에서 형성되었고, 불순물로 첨가한 Li의 농도에 따라 시료의 기초흡수단이 단파장 쪽으로 이동함을 알 수 있었으며, 광학적 에너지 띠 간격은 불순물 농도가 증가함에 따라 증가하다가 Li의 농도가 8.0 at.%이후 감소함을 알 수 있었다.

3. Li의 농도를 8.0 at.%로 첨가하여 성장시킨 시료의 경우 p-형 전도성이 가장 좋았고, 이 때 시료의 비저항(ρ), 운반자농도(n), 이동도(μ)와 홀 계수(R_H)는 각각 1.3933×10^{-4} Ω·cm, 63.632×10^{20} cm^{-3}, 19.811 $cm^2/V\cdot s$, 0.0010 cm^2/C 이었다.

4. 본 연구는 교육적 관점에서 새 과학과 교육과정에 따른 교수학습에 기여할 것으로 기대된다. 2009 개정 과학과 물리 교육과정에 따르면 고등학교 '과학'의 '정보통신과 신소재'와 관련이 있다. 구체적으로 보면 "고체에 대한 에너지 띠구조를 바탕으로 도체, 부도체, 반도체의 차이를 이해하고, 초전도체와 액정 등 새로운 소재의 물리적 원리를 이해한다."는 내용이 교육과정 문서에 명시되어 있다. 또 물리Ⅰ에서는 '물질과 전자기장'의 단원 중 물질의 구조와 성질에서 "에너지띠 이론을 정성적으로 이해하고, 불순물 첨가한 반도체를 이용하여 PN접합의 원리와 반도체 소자인 다이오드, LED, 트랜지스터 등의 작동원리를 이해한다. 초전도체, 유전체, 액정 등 다양한 신소재의 기본 성질과 작동 원리를 이해한다."라는 영역별 내용이 제시되어있다[37]. 본 연구에서는 p-형 CdO:Li 박막을 유리기판 위에 성장시켜 구조적, 광학적, 전기적 특성을 연구하였는데, 이 연구과정 및 결과는 학생들에게 반도체와 관련된 내용을 설명하고 소개하는 소재로 활용될 수 있다. 또 본 연구에서는 XRD, SEM, EDS, UV-VIS Spectrophotometer, Hall 효과 측정 등과 같은 개념과 관련 기계들을 사용하였는데 이는 물리Ⅱ에서 미시세계와 양자현상의 단원 내용을 배운 학생들에게 실제적인 활용 사례로 수업에 활용될 수 있다. 이를 통해 반도체 관련된 개념의 이해를 돕고 나아가서 학생의 진로교육에도 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

[1] Z. Zhao, D. L. Morel, C. S. Ferekides, Thin Solid Films **413**, 203 (2002).

[2] R. Ferro, J. A. Rodriguez, Thin Solid Films **347**, 295 (1999).

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

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

[5] T. Toyama, M . Yoshimi,` T. Tachi, K. Hi-ratsuka, H. Okamoto and Y. Hamakawa, OP-DET **9**, 401 (1994).

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

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

[8] 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).

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

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

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

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

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

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

[15] T. L. Chu, S. Chu, Shirley, Electron. Master. **19**, 1002 (1990).

[16] A. J. Vakey, A. F. Fort, Thin Solid Films **239**, 211 (1994).

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

[18] K.H. Heckner, A. Rothe, Proc. Soc. Photo-Opt. Instr. Eng. 305, 2255 (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. Doeff, Y. P. Ma, C. Lampert, L.C. De Jonghe, Solid State Ionics 60, 175 (1993).
[23] E. J. J. Martin, M. Yan, M. Lane, J.Ireland, C. R. Kannewurf, R. P. H. Chang, Thin Solid Films 461, 309 (2004).
[24] Dong Ju Seo, Journal of the Korean Phys. Soc. 45, 1575 (2004).
[25] R. Chandiramouli, B. G. Jeyaprakash, Solid State Sciences 16, 102-110 (2013).
[26] A. A. Dakhel, Solid State Sciences 13, 1000-1005 (2011).
[27] R. K. Gupta, Z. Serbetci, F. Yakuphanoglu, Journal of Alloys and Compounds 515 96-100 (2012).
[28] B. D. Cullty, Elements of X-ray Diffraction(2nd Edition, 반도출판사, 1990) Chapter 5 and 6.
[29] Elizabeth A.Wood "Crystal Orientation Manual" Columbia University Press. 11-13 (1956).
[30] J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc. 57, 160(1945).
[31] J. I. Pankove, "Optical Process in Semiconductors" (Dover Pub. Inc. New York, 1971) Chapter 3.
[32] J. Vander Pauw, Philips Res. Rep. 13, 1 (1958).
[33] JCPDS, No. 05-0640.
[34] S. Y. Tsai, M. H. Hon, Y. M. Lu, J. Cryst. Growth 326 85-89 (2011).
[35] C. L. Tsai, M. S. Wang, Y. H. Chen, H. C. Chang4, C. J. Liu, C. T. Lee, Y. T. Shih, H. J. Huang, and Y. J. Apply. Phys. 107, 113717 (2010).
[36] T. Y. Ma and I. C. Lee, J. Mater. Sci, ; Mater, in Electronics. 15(12) 75-780 (2004).
[37] 교육과학기술부 고시 제 2011-361호 [별책 9] 과학과 교육과정.

감사의 글

논문을 위하여 실험을 시작하던 때가 엊그제 같은데 벌써 감사의 글을 쓰게 되니 감회가 새롭습니다. 저에게 감사의 글이란 해가 바뀌어도 쓰기 어려울 것만 같았는데……. 이렇게 쓸 수 있기까지 그 동안 많은 분들의 도움이 있었습니다. 이 감사의 글을 통해서 조금이나마 저의 마음을 전할 수 있었으면 좋겠습니다.

먼저 늘 부족함 많은 저에게 변함없는 믿음과 가르침, 끊임없는 격려를 해주신 지도교수 서동주 교수님께 진심으로 감사의 마음을 표하며 지금처럼 늘 건강하시길 기원합니다. 논문이 완성되기까지 작은 부분 하나까지 놓치지 않으시고 뜨거운 조언과 격려를 통해 좋은 논문을 만들 수 있게 해주신 김현구 교수님, 조광희 교수님 감사드립니다. 또한 많은 격려와 조언을 해주신 하미순 교수님과 홍광준 교수님을 비롯한 물리학과 교수님들께도 감사드립니다.

대학원에 들어와서 첫 1년을 함께 보내며 많은 것을 알려주시고 신경써주신 조선대 법의학교실의 김윤신 교수님, 홍정원 선생님, 차민욱 선생님을 비롯한 여러 선생님들도 감사합니다. 덕분에 정말 많은 것을 배웠고 알게 되었으며 제 좁았던 견해를 넓히는 기회가 되었습니다.

논문을 쓰는 동안 많은 조언을 해주었던 혜정언니, 승석이 오빠, 기정언니에게도 감사드립니다. 같이 수업 듣고 고민을 나누었던 용희오빠, 명곤이 오빠, 주연언니, 윤주에게도 감사합니다. 남은 학기동안 더 열심히 공부하고 좋은 논문 만들어 졸업하시길 바랍니다.

힘들 때나 기쁠 때나 한결같이 옆에 있어주는 선희, 우정이, 나라, 예지, 보라, 자비, 신영이, 훈이, 동운이를 비롯한 제 친구들에게도 고맙다고 전하고 싶습니다. 동생이지만 언니 같은 지수와 소영 쌤에게도 감사드립니다. 미래에 대한 불안감과 논문에 대한 스트레스를 받을 때마다 아낌없는 격려와 위로를 통해 힘을 실어준 고마운 친구들이 많았습니다. 덕분에 또 한 번 기운 낼 수 있는 계기가 되었습니다.

한 해 동안 여러모로 많은 도움을 주었던 리라언니와 인혜, 진강 쌤에게도 감사드립니다. 덕분에 논문에 집중할 수 있었습니다.

마지막으로 낳아주시고 길러주신 부모님께도 항상 감사드립니다. 아직 많이 모자란 저에게 기운을 낼 수 있도록 힘이 되어주는 조언과 때로는 혹독한 조언까지 해주신 덕분에 이렇게 성장할 수 있었습니다. 앞으로도 저에게 많은 조언과 가르침 부탁드립니다. 잔소리 많고 저보다 더 맏이 같은 책임감 강한

주연이, 때론 친구같이 고민을 들어주고 힘이 되어주는 미소와 철없는 막내지만 누구보다도 섬세하고 자상한 진욱이에게도 항상 고맙고 미안하다는 말을 전하고 싶습니다. 가족들이 있어서 힘이 납니다. 조카인 저를 딸처럼 챙겨주시는 친가, 외가 가족 분들께도 항상 감사드리며 늘 건강하시길 기원합니다. 외할머니, 하루빨리 건강이 좋아지시길 바랍니다. 항상 감사드리며 사랑합니다.

그 밖에도 감사 인사를 드려야 할 분들이 너무 많습니다만 일일이 감사를 표하지 못하더라도 베풀어주신 따뜻한 성원과 격려에 깊은 감사를 느끼고 있음을 전하고 싶습니다. 앞으로도 더욱 발전된 모습을 보여드리기 위해 노력하겠습니다.

2013 년 12 월

신 은 영 드림