



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)

2006 年 2月  
碩士學位 論文

분무열분해법으로 성장된 SnO<sub>2</sub>:Li  
박막의 구조와 광학적 전기적 특성

朝鮮大學校 大學院  
科學教育學科  
金秀蘭

분무열분해법으로 성장된 SnO<sub>2</sub>:Li  
박막의 구조와 광학적 전기적 특성

Structural, Optical and Electrical Properties of SnO<sub>2</sub>:Li  
Films Deposited by Spray Pyrolysis

2006年 2月 日

朝鮮大學校 大學院  
科學教育學科  
金秀蘭

분무열분해법으로 성장된 SnO<sub>2</sub>:Li  
박막의 구조와 광학적 전기적 특성

指導教授 徐 東 珠

이 論文을 理學碩士 學位申請 論文으로 提出함

2005年 10月 日

朝鮮大學校 大學院  
科學教育學科  
金 秀 蘭

金 秀 蘭의 碩士學位 論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 \_\_\_\_\_

委 員 朝鮮大學校 教授 \_\_\_\_\_

委 員 朝鮮大學校 教授 \_\_\_\_\_

2005年 11月 日

朝鮮大學校 大學教

# 목 차

표 목 차

그 립 목 차

ABSTRACT

I. 서 론 .....	1
II. 이 론 .....	3
A. 결정구조 .....	3
B. 반도체의 광흡수 .....	6
C. Hall 효과 .....	8
III. 실 험 .....	10
A. SnO <sub>2</sub> :Li 박막의 성장 .....	10
B. SnO <sub>2</sub> :Li 특성측정 .....	11
1. 박막의 결정구조 .....	11
2. 박막의 표면형태 및 조성비 .....	12
3. 광투과율과 광흡수율 측정 .....	12
4. 박막의 전기적 특성 .....	13

IV. 실험결과 및 고찰 .....	14
A. SnO <sub>2</sub> :Li 박막의 결정 구조 .....	14
B. SnO <sub>2</sub> :Li 박막의 표면 형태 .....	20
C. SnO <sub>2</sub> :Li 박막의 화학적 조성 .....	22
D. SnO <sub>2</sub> :Li 박막의 광투과율와 광흡수 특성 .....	24
E. SnO <sub>2</sub> :Li 박막의 전기적 특성 .....	29
V. 결 론 .....	30
참고문헌 .....	32

## 표 목 차

Table 1. EDS result of SnO<sub>2</sub>:Li films deposited at substrate temperature of 525 °C

---

22

## 그림 목 차

Fig. 1. Direct and indirect transition in semiconductor.	
(A) direct transition    (B) indirect transition	..... 7
Fig. 2. The standard geometry for the Hall effect measurement.	..... 8
Fig. 3. Spray pyrolysis system for preparing SnO <sub>2</sub> :Li films.	..... 11
Fig. 4. Block diagram for Hall effect measurement.	..... 13
Fig. 5. X-ray diffraction patterns of SnO <sub>2</sub> :Li films deposited at substrate temperatures (400 °C to 575 °C).	..... 15
Fig. 6. X-ray diffraction patterns of SnO <sub>2</sub> :Li films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Li concentration(0 ~ 12.5 wt %)	... 17
Fig. 7. X-ray diffraction patterns of SnO <sub>2</sub> :Li films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Li concentration(15 ~ 25 wt. %).	... 18
Fig. 8. Variation of grain size of SnO <sub>2</sub> :Li films with Li concentration	..... 19
Fig. 9. Surface morphologies of SnO <sub>2</sub> :Li films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Li concentration.	..... 21
Fig. 10. EDS spectra of SnO <sub>2</sub> :Li films prepared with a Li concentration of 15 wt. %	... 23
Fig. 11. Optical transmittance spectra of SnO <sub>2</sub> :Li films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Li concentration.	..... 24
Fig. 12. Optical absorption spectra of SnO <sub>2</sub> :Li films deposited at substrate	

temperatures of 525 °C and various Li concentration (0~12.5 wt% ). ..... 26

Fig. 13. Optical band gap of SnO<sub>2</sub>:Li films prepared at a substrate temperatures  
of 525 °C and Li concentration of 17.5 wt%. ..... 27

Fig. 14. Variation of optical band gap of SnO<sub>2</sub>:Li films with Li concentration. 28

Fig. 15. Variation of resistivity and carrier density of SnO<sub>2</sub>:Li films with Li con-  
..... 29

## ABSTRACT

### Structural, Optical and Electrical Properties of SnO<sub>2</sub>:Li Films Deposited by Spray Pyrolysis

**Kim Soo-Ran**

**Advisor : Prof. Dong Ju Seo Ph. D.**

**Department of Science Education**

**Graduate School of Chosun University**

SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>:Li films were deposited on the glass substrates by the spray pyrolysis. SnO<sub>2</sub>:Li films were deposited at a substrate temperature of 525 °C using an spray solution consisted of tin chloride and lithium chloride. Transparent and conducting SnO<sub>2</sub>:Li films deposited at a substrate temperature of 525°C were identified as tetragonal structure with preferred (110) and (200) plane and with lattice constant  $a = 4.737 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.186 \text{ \AA}$ . The optical transmission of the sample deposited with a Li concentration of 17.5 wt.% was about 80% in the wavelength range from 600 nm to 1200 nm. The optical energy band gap of the SnO<sub>2</sub>:Li film prepared with a Li concentration of 17.5 wt.% was 3.78 eV. SnO<sub>2</sub>:Li films were confirmed a p-type semiconductors from the results of the Hall effect measurement. The resistivity and the carrier concentration of the SnO<sub>2</sub>:Li films deposited at Li

concentration of 17.5 wt.% were  $1.18 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ ,  $1.19 \times 10^{19} cm^{-3}$ , respectively.

## I. 서론

투명하고 전도성이 있는 박막은 transparent heat-reflecting films[1,2], 이중접합 태양전지(heterojunction solar cells)[3,4], gas sensors[5,6], 보호막(protective coating)[7,8], 고출력 레이저 응용(high power laser application)[9] 등의 전극물질로서 폭넓게 사용되고 있다.  $\text{SnO}_2\text{:F}$ ,  $\text{ZnO}$ [10] 등과 같은 대부분 투명한 전도성 박막은 n-형 반도체이다. 그러나 요즘은  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ [11] 와 같은 p-형 박막의 물성과 그 응용가능성이 증가하고 있다.

n-형 반도체인  $\text{SnO}_2$ 는 6개의 산소에 의해 Sn 원자가 8면체에 둘러싸여 있는 rutile 구조를 하고 있다.  $\text{SnO}_2$ 는 에너지 갭이 3.6 eV이고, 원자가 띠는 몇개의 Sn 상태와 혼합된 산소  $2s^2-2p^2$  상태의 꼭 차있는 각(shell)이다. 전도띠는  $0.3m_0$ 의 유효질량을 갖고  $\Gamma$ 점에 비어있는 Sn 5s 각으로 구성되었다[12]. 투명한 전도성 박막의 특성은 박막의 산화상태와 불순물로 첨가된 물질의 양에 의존하고 증착기술, 열처리 등에 따라 달라진다.  $\text{SnO}_2$ 에 Li을 소량 첨가하여 성장시킨  $\text{SnO}_2\text{:Li}$  박막은 광학적 에너지 띠간격이 상온에서 약 3.78 eV로써, 가시광선 영역에서 광투과율이 높고 전도성이 좋은 p-형 반도체 박막[13] 으로 알려져 있다.

투명한 전도성박막인  $\text{SnO}_2\text{:Li}$  박막을 제조하는 방법에는 진공 증착법[14-16], rf-sputtering법[17-19], 화학적방법[20-25] 등이 이용되고 있는데 진공증착법, rf-sputtering 법 등은 화학적 조성을 조절하는 것은 우수하나 고가의 진공장치를 필요로 하며 박막의 성장속도가 느리다는 단점이 있다. 그러나 분무열분해법은 고용체 용액을 가열된 기판 위에 분무하여 반도체 박막을 제조하는 방법으로서 제조단가가 저렴하며, 박막제조 과정이 다른 방법에 비하여 간단하여 상용의 전도성 박막제조 등에 많이 이용되고 있다.

본 실험에서는 분무열분해법으로 유리기판 위에 SnO<sub>2</sub>:Li 박막을 성장시켰다. SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 결정구조를 규명하게 위하여 X-ray 회절분광기(x-ray diffractometer)를 이용하였으며 이때 2θ의 변화에 따른 X-ray 회절무늬를 해석하여 결정구조를 조사하고, Li 농도에 따른 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 표면과 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다. UV-VIS-NIR spectrophotometer를 이용하여 SnO<sub>2</sub>:Li 박막에 입사한 빛의 파장을 변화시키면서 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 광 투과와 광 흡수 스펙트럼을 측정하여 광학적인 특성과 에너지 갭을 구하였다. 시료에 대한 Hall 효과를 van der Pauw법으로 측정하여 비저항, 운반자 농도 등의 전기적 특성을 규명하였다.

## II. 이 론

### A. 결정구조

일반적으로 결정구조를 분석하기 위해 X-ray 회절법이 많이 이용되고 있다. Laue는 단결정 시료의 원자면에 입사한 단색 X-ray는 회절되고, 회절된 X-ray의 방향과 세기는 결정의 구조와 화학적 조성에 기인한다고 보고하였다.<sup>[26]</sup> 원자면에 X-ray를  $\theta$ 의 각으로 입사시킬 경우 보강간섭이 일어날 조건, 즉 Bragg 조건은

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

식으로 주어지는데 여기서  $d$ 는 두 격자면 간의 거리,  $\lambda$ 는 입사 X-ray의 파장,  $\theta$ 는 결정면에 입사하는 X-ray의 입사각,  $n$ 은 1, 2, 3,  $\dots$  등의 정수이며 각  $\theta$ 에서 보강간섭이 일어날 조건들이다. 회절된 X-ray가 검출기에 들어오면 하나의 봉우리를 형성하며 산란각  $2\theta$ 를 변화시키면서 검출기에 들어오는 X-ray의 강도를  $2\theta$ 의 함수로 기록할 때 회절 X-ray 세기  $I$ 는

$$I \approx \delta (\vec{\Delta k} - \vec{G}_{hkl}) |\vec{F}_{hkl}|^2 \cdot N \left( \frac{1 + \cos^2\theta}{\sin 2\theta \sin \theta} \right) \quad (2)$$

이다. 여기서  $\vec{G}_{hkl}$ 은 역격자 vector 이며,  $\vec{\Delta k}$ 는 wave vector,  $N$ 은 동일한 Bragg angle  $\theta$ 를 갖는 결정면의 수,  $\vec{F}_{hkl}$ 은 기하학적 구조인자이다.<sup>[27]</sup> 모든 결정체는 결정체 특유의 결정구조를 가지고 있으며 본 실험에서 제조한  $\text{SnO}_2:\text{Li}$  박막은 단위세포가 정방구조를 이루므로 면간거리  $d$ 와 격자상수와 관계식은 다음과 같다.

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

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

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

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

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} - \cot\theta \cdot \Delta\theta \quad (5)$$

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

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

따라서  $\theta$ 가  $90^\circ$ 에 가까워짐에 따라  $\cot\theta$ 가 0에 가까워지므로  $\Delta d/d$  가 0에 근사되어  $\theta = 90^\circ$ 부근에서의 반사에 의해 얻어진 봉우리들로부터 격자상수를 계산하면 오차를 줄일 수 있다. 그러나 실제로는  $\theta = 90^\circ$ 에서는 측정이 불가능하므로 통계처리하는데  $\theta$ 의 여러 값에 대하여 격자상수를 구하고  $\theta = 90^\circ$ 에 근접시키는 방법이 사용되며 Nelson-Riley의 보정식<sup>[28]</sup>을 이용할 수 있다.

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

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

## B. 반도체의 광흡수

에너지 띠 간격은 흡수 스펙트럼을 측정하여 구할 수 있다. 반도체에서 광흡수 [27,28] 과정은 반도체 내의 전자가 조사된 광자 에너지( $h\nu$ )에 의해 여기되어 보다 높은 에너지 준위로 전이하게 됨에 따라 일어난다. 이러한 전이가 같은 종류의 띠 사이에서 일어나면 띠내 전이(intraband transition)라고 하고, 다른 종류의 띠 사이에서 일어나면 띠간 전이(interband transition)라고 한다. 띠간 전이는 반도체의 energy band gap을 결정하는데 이용되며, 에너지 띠 간격은 흡수가 급격하게 일어나는 기초 흡수단으로부터 알 수 있다. 반도체의 에너지 띠 간격은 가전자띠단과 전도띠단 사이의 에너지 차이이다.

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

$$(\alpha \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (8)$$

이 성립한다. 여기서  $h$ 는 Planck 상수,  $\nu$ 는 시료에 입사한 빛의 진동수,  $E_g$ 는 반도체의 광학적 에너지 띠 간격이다.  $n$ 은 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.  $\text{SnO}_2:\text{Li}$  박막은 직접 허용된 전이형 반도체로서 광학적 에너지 띠 간격

은 광자에 에너지 대  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  그래프로부터 구할 수 있다.

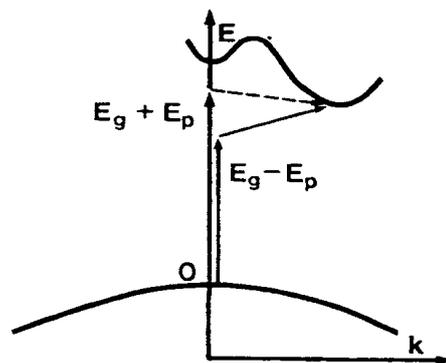
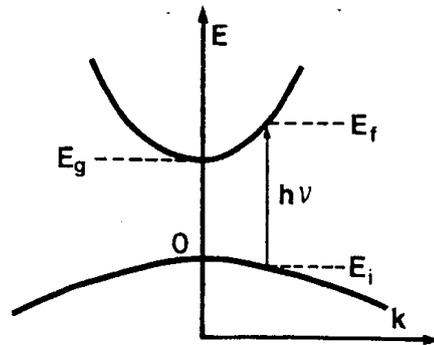


Fig. 1. Direct and indirect transition in semiconductor.

(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 2 에서와 같이 세로와 가로 방향으로 각각 향하고 있는 전기장  $E_x$  와 자기장  $B_z$  속에서 막대 모양의 시료를 생각하자. 전류가 시료로부터 y 방향으로 흘러나오지 못한다면  $\delta v_y$ 이어야하며, 이는 아래와 같이 표시되는 가로 방향의 전기장이 있을 경우에만 가능하다는 것을 알 수 있다.

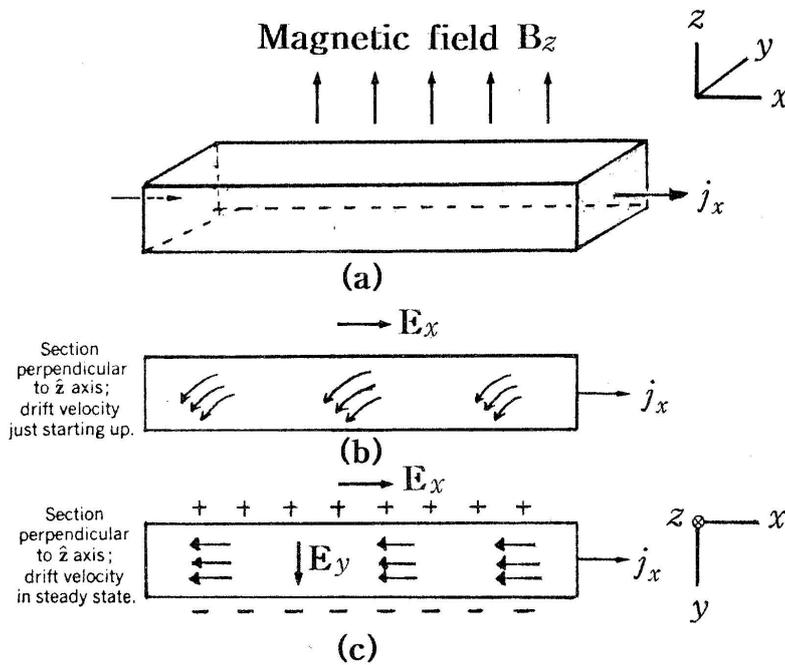


Fig. 2. The standard geometry for the Hall effect measurement.

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

Hall 계수 ( $R_H$ )는

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

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

$$R_H = -\frac{1}{n e} \quad (11)$$

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

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

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

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

### Ⅲ. 실험

#### A. SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 성장

본 실험에서는 그림 3과 같은 분무열분해장치를 제작하여 SnO<sub>2</sub>:Li 박막을 제조하였다. 분무열분해장치는 전기로, 자동 온도 조절장치, 분무기, 가스 제어장치로 구성되어 있다. 전기로는 석영관(직경 70 mm)에 칸탈선을 감고 내화벽돌과 고온용 석면으로 절연 및 차폐한 원통형으로 외부는 stainless steel로 되어 있다. 자동 온도 조절장치는 프로그래밍하여 일정시간 동안 전기로의 온도를  $\pm 1$  °C 이내에서 일정하게 유지되도록 설계되었다. 분무기는 노즐이 이중으로 되어 있고 석영유리로 제작하였으며 가스 제어장치는 자동 온도 조절장치에 연결되어 있어서 전기로의 온도가 지시한 일정한 온도에도달하면 운반자 가스가 유입되어 분무용액이 기관에 분무되도록 하였다. 기관의 청결도는 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 성장과 특성에 중요한 변수로 작용하기 때문에 기관으로 사용된 유리기관(Corning 2948)을 화학적 세척과 초음파 세척한 후 건조하여 사용하였다. SnO<sub>2</sub>:Li 박막을 성장시키기 위해 사용한 시약은 lithium chloride, tin chloride와 이차 증류수이며, 이차증류수에 녹여 0.01 mol의 수용액을 만든 후 증류수를 혼합하여 분무용액을 만들어 사용하였다. 분무시 기관과 분무기 사이의 거리는 25 cm로 일정하게 유지하였고, 기관의 온도는 400 ~ 575 °C영역에서 25 °C씩 변화시키면서 분무용액을 매 분당 약 2 cc/min의 분무율로 가열된 유리기관 위에 분무한 다음 서서히 냉각시키면 유리기관 위에 투명한 SnO<sub>2</sub>:Li 박막이 성장되었고, 성장된 박막은 균일하고 기관에 잘 부착됨을 확인 할 수 있었다.

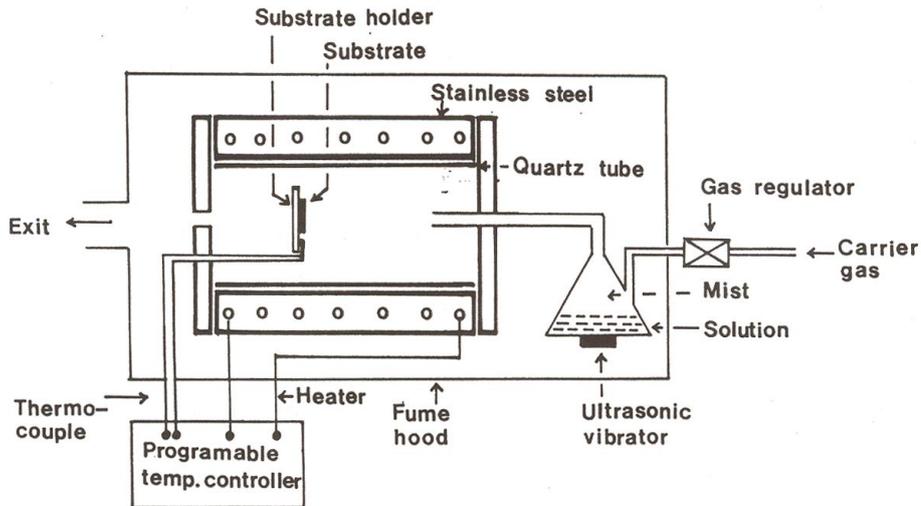


Fig. 3. Spray pyrolysis system for preparing the  $\text{SnO}_2\text{:Li}$  films.

## B. $\text{SnO}_2\text{:Li}$ 박막의 특성 측정

### 1. 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판위에 성장된  $\text{SnO}_2\text{:Li}$  박막의 결정구조와 격자상수를 조사하기 위해 X-ray diffractometer (XRD, PANalytical. X'pert pro mpd, Netherlands)를 사용하였다. 이 때 X-ray는  $\text{CuK}_\alpha$ 선( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )이고, 가속전압은 50 kV, 필라멘트 전류는 50 mA, scanning speed는 2  $^\circ/\text{min}$ , 측정각도 범위는  $2\theta$ 를  $10^\circ \sim 70^\circ$ 까지

변화 시키면서 x-ray 회절무늬의 세기를 기록하였다. x-ray 회절무늬는 실온에서 측정하였으며 각  $\theta$ 에 따른 면간격  $d$ 와 Miller 지수(hkl)로부터  $\text{SnO}_2\text{:Li}$  박막의 격자상수를 구하여 Nelson-Riley의 보정식을 이용하여 구했으며, 결정구조를 확인하였다.

## 2. 박막의 표면형태 및 조성비

시료의 성장온도의 변화에 따른  $\text{SnO}_2\text{:Li}$  박막의 표면과 미세구조는 주사전자현미경 (JEOL, JSM 840-A, Japan)의 브라운관 (CRT)에 부착된 컴퓨터를 이용하여 시료의 표면을 8000배로 관찰하고 EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy)로 시료의 화학적 조성을 확인하여 정성·정량 분석하였다.

## 3. 광흡수 측정

분무열분해법으로 제조된  $\text{SnO}_2\text{:Li}$  박막의 광흡수 및 투과 특성 측정은 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3051, Japan)를 이용하여 200~1200 nm 영역에서 측정하였고, 광흡수 스펙트럼으로부터 박막에 입사한 빛 에너지 ( $h\nu$ )에 대응하는 광흡수계수 ( $\alpha$ )를 측정하였다. 광자에너지 대 광흡수 그래프로부터  $(\alpha \cdot h\nu)^n = 0$ 인 점을 외삽하여  $\text{SnO}_2\text{:Li}$  박막의 직접전이 에너지 띠 간격을 구하였다.

#### 4. 박막의 전기적 특성

홀 효과 측정장치(Bio-Rad Microscience, HL5500 Hall System)를 이용하여 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 비저항과 홀 계수를 측정하였다. 전극의 접촉은 시료와 탐침봉(금) 사이의 I-V 곡선을 이용하여 음성 접촉(Ohmic contact)을 확인하였다. 시료의 전기비저항과 운반자 농도, 이동도는 van der Pauw법으로 실온에서 측정하였고, 이 때 인가된 자기장의 세기는 0.51 T였다.

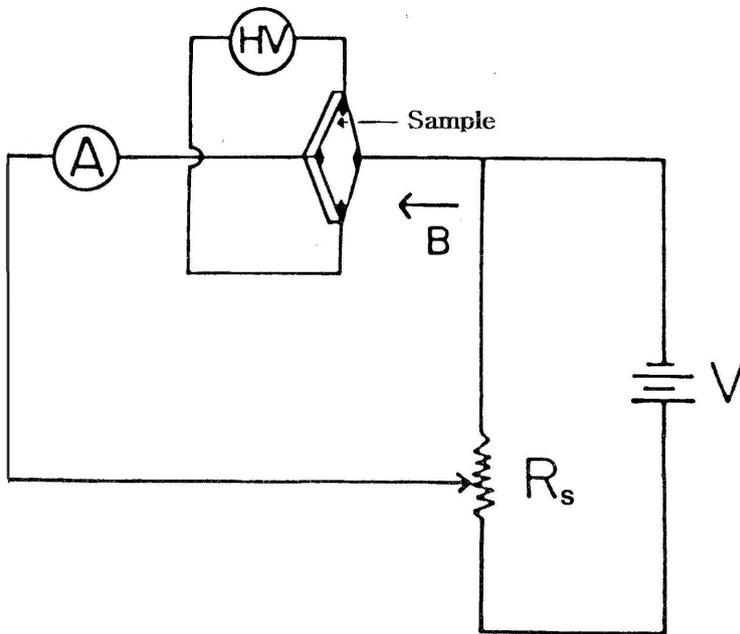


Fig. 4. Block diagram for Hall effect measurement.

## IV. 실험결과 및 고찰

### A. SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 SnO<sub>2</sub> 박막의 성장온도 변화에 따른 x-선 회절무늬는 그림 5와 같다. 그림 5에서 (a)-(h)는 기판의 온도를 각각 400 °C, 425 °C, 450 °C, 475 °C, 500 °C, 525 °C, 550 °C, 575 °C 성장한 시료의 x-선 회절무늬이며, 525 °C에서 성장시킨 박막의 경우 SnO<sub>2</sub>의 (110), (101), (200), (211), (310), (301)면이 뚜렷하게 성장된 다결정 박막이었고, 성장온도 변화에 따른 시료의 결정구조는 변화하지 않음을 확인할 수 있다. 성장된 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 격자상수는 X-ray 회절무늬의 Miller 지수(hkl)와 면간격 d로부터 계산하였고, Nelson-Riley의 보정식을 이용하여 구한 격자상수는  $a = 4.737 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.186 \text{ \AA}$ 임을 알 수 있었다.

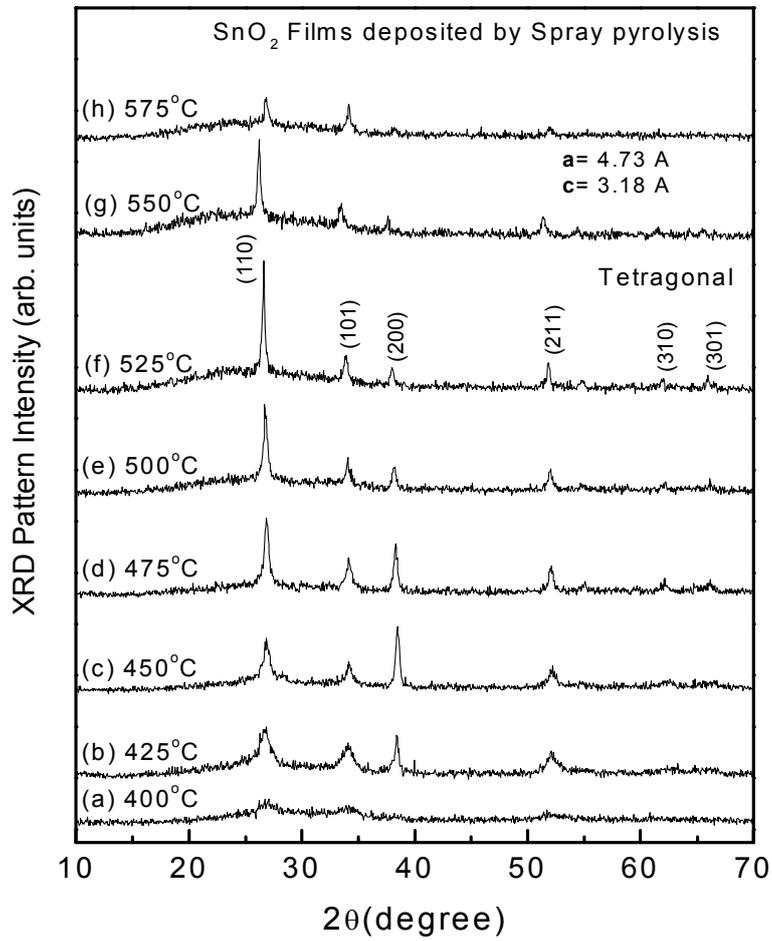


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of SnO<sub>2</sub> films deposited at substrate temperatures (400°C ~ 575°C).

SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 Li 농도에 따른 x-ray 회절무늬는 그림 6과 같다. 그림 6에 나타난 바와 같이 (a)~(h)는 기판의 온도를 525 °C 일정하게 유지하면서 불순물로 첨가한 Li 농도를 0~25 wt.%로 변화시키면서 제조한 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 x-ray 회절무늬이다. 본 실험에서 불순물로 첨가한 Li 농도의 범위 내에서 Li의 농도가 증가하여도 시료의 결정구조는 거의 변화하지 않았다. SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 미세한 결정립의 크기는 Debye-Scherrer 식[15]을 사용하여 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 (110)면 x-ray 회절무늬 세기와 반치폭(FWHM)으로부터 계산할 수 있다.

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

여기서 t는 결정입자의 크기, B는 x-ray 회절무늬 피크의 최대강도의 1/2이 되는 곳에서 측정된 회절선의 반치폭, λ는 x-ray 파장, Θ<sub>B</sub>는 회절무늬 피크의 위치이며, Li 농도에 따른 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 결정의 크기는 그림 8과 같다. 그림 8에 나타난 바와 같이 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 결정의 크기는 10 ~ 35 nm 이었다.

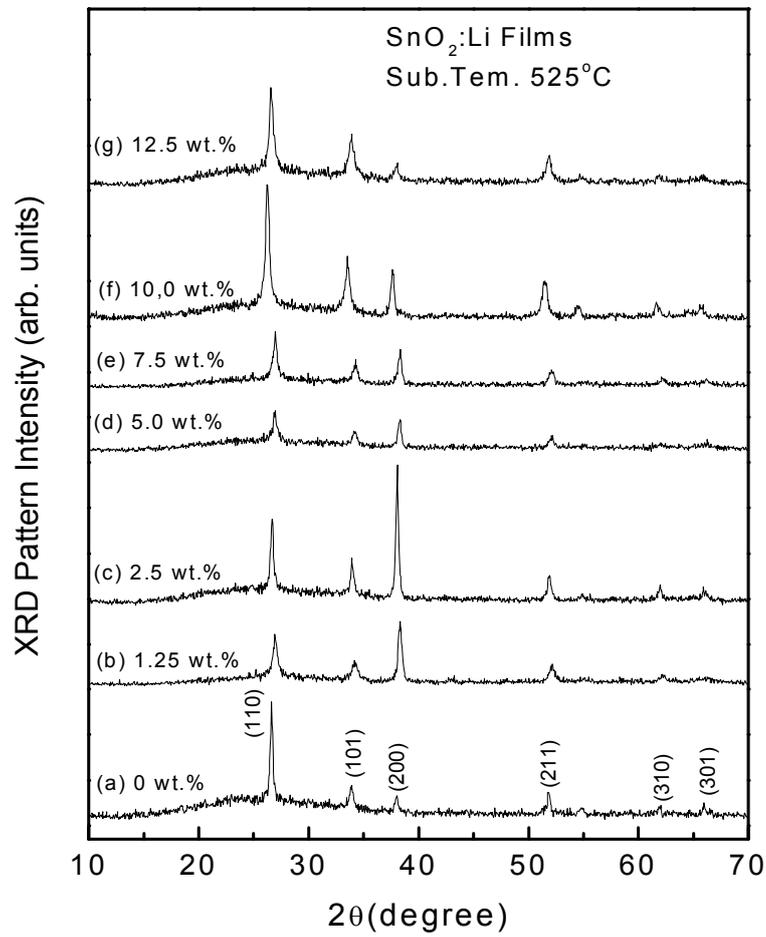


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of SnO<sub>2</sub>:Li films deposited with various Li concentration (0 ~ 12.5 wt.%).

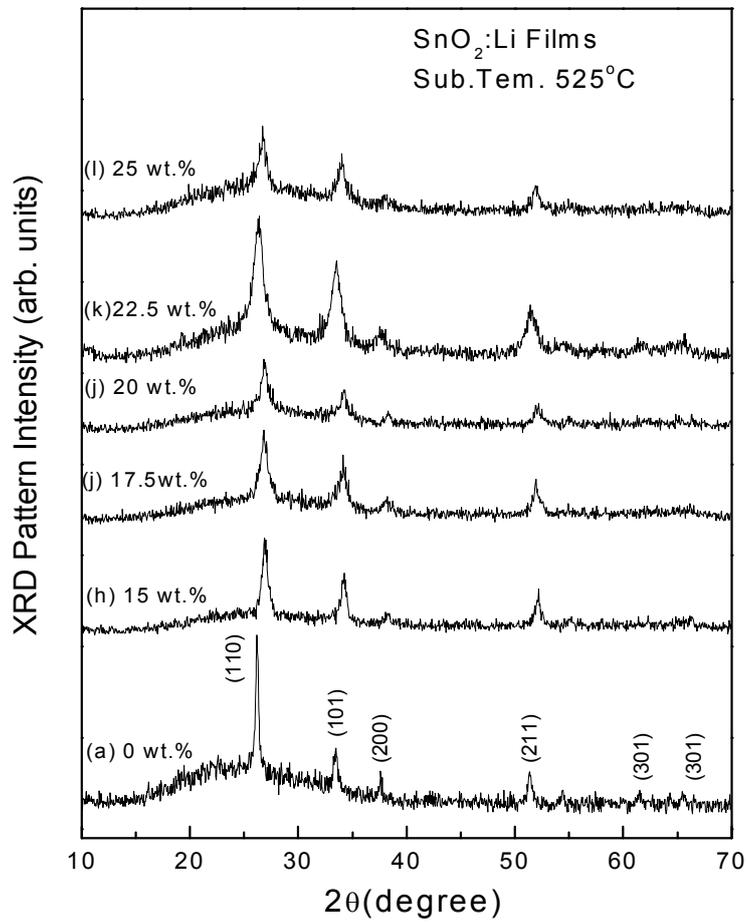


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of SnO<sub>2</sub>:Li films deposited with various Li concentration (15 ~ 25 wt.%).

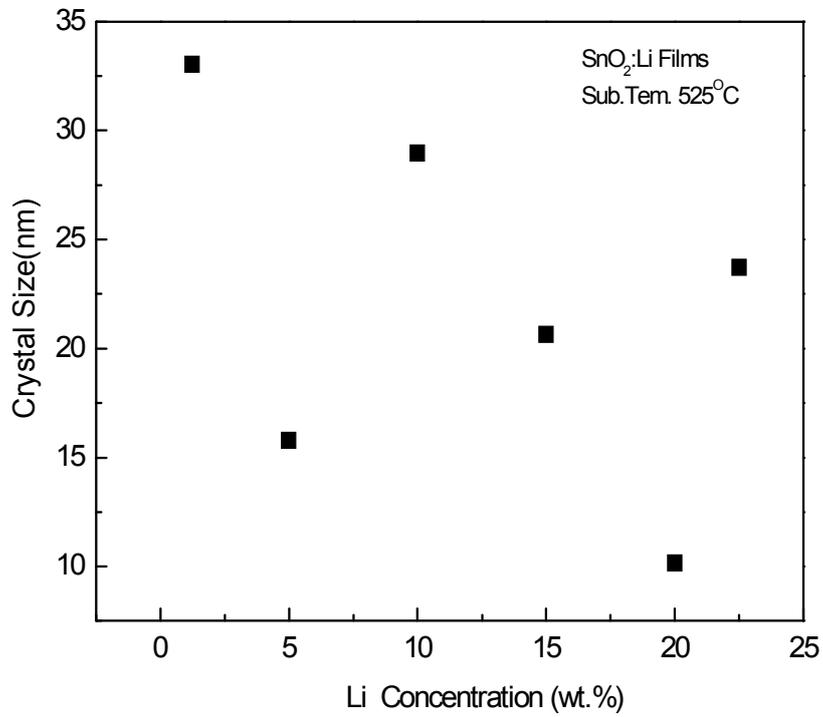
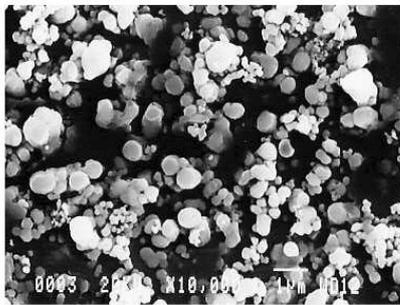


Fig. 8. Variation of grain size of SnO<sub>2</sub>:Li films with Li concentration.

## B. SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 표면형태

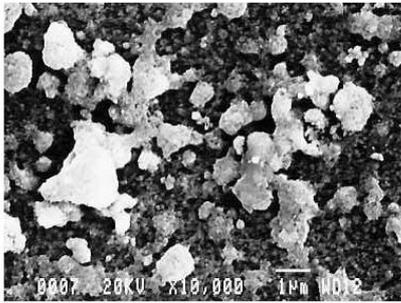
분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 Li 농도에 따른 표면형태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과는 그림 9와 같다. 그림 9에 나타낸 바와 같이 (a), (b), (c), (d)는 기판의 성분비를 5 wt.%, 10 wt.%, 15 wt.%, 20 wt.%,로 유지하면서 성장시킨 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 표면사진으로서 과립형태의 SnO<sub>2</sub>:Li grain이 유리기판 위에 균일하게 성장됨도 알 수 있고, 불순물로 첨가한 Li 농도가 증가함에 따라 grain의 크기가 증가 하였다.



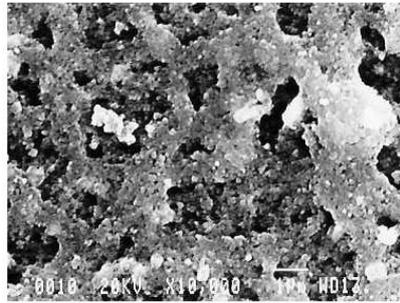
(a) 5 wt.%



(b) 10 wt.%



(c) 15 wt.%



(d) 20 wt.%

Fig. 9. Surface morphologies of SnO<sub>2</sub>:Li films deposited at substrate temperatures of 525°C and various Li concentration.

### C. SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 화학적 조성

SnO<sub>2</sub>:Li 박막 성장시 불순물로 Li 함량을 17.5 wt.% 유지하면서, 기판온도 525 °C로 유리기판 위에 성장한 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 EDS 스펙트럼은 그림 10과 같다. 표준시료로서 산소 K-line (quartz), 주석 L-line 을 사용하여 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 각 원소에서 방출되는 특성 x-ray의 면적을 환산하여 시료를 구성하고 있는 각 원소를 정량 분석하였고 요약하면 표 1과 같다. Li 은 가벼운 원소이므로 정량분석한 값으로는 나타나지 않았다.

Table 1. EDS results of SnO<sub>2</sub>:Li films deposited at substrate temperatures of 525 °C.

Sample	Spray Solution LiCl/(LiCl + SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O)(wt%)	Atomic Ratio of Samples	
		O	Sn
SLO 4	5	12.59	87.41
SLO 6	10	11.30	88.70
SLO 8	15	6.39	93.61
SLO 10	20	16.15	83.85
SLO 12	25	20.17	79.83

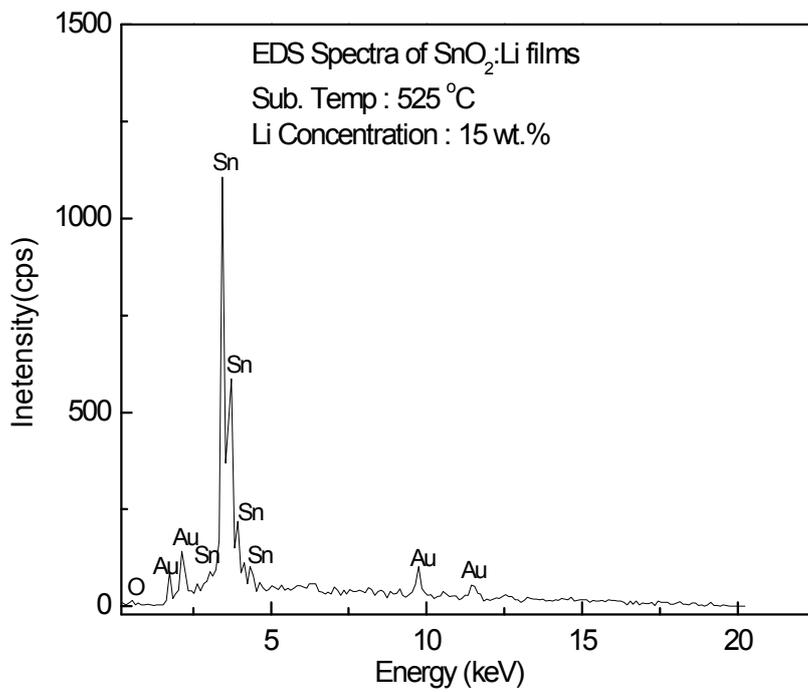


Fig. 10. EDS spectra of SnO<sub>2</sub>:Li films prepared with Li concentration of 15.5 wt. %.

### D. SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 광투과율과 광흡수 특성

SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 광투과율 스펙트럼은 UV-VIS-NIR spectrophotometer 광투과 스펙트럼을 사용하여 측정하였으며, SnO<sub>2</sub>:Li 박막에 입사한 빛의 파장의 변화에 따라 온도를 525 °C로 일정하게 유지하면서 제조한 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 Li 농도에 따른 광투과율은 그림 11와 같다. 그림 11에서 나타낸 바와 같이 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 광투과율은 Li 농도가 5 wt.% ~ 15 wt.% 일 때는 광투과율이 20 % ~ 70 % 정도였으나, 20 wt.% 이상 첨가하여 제조한 시료의 경우 광투과율이 80 % 이상이였다.

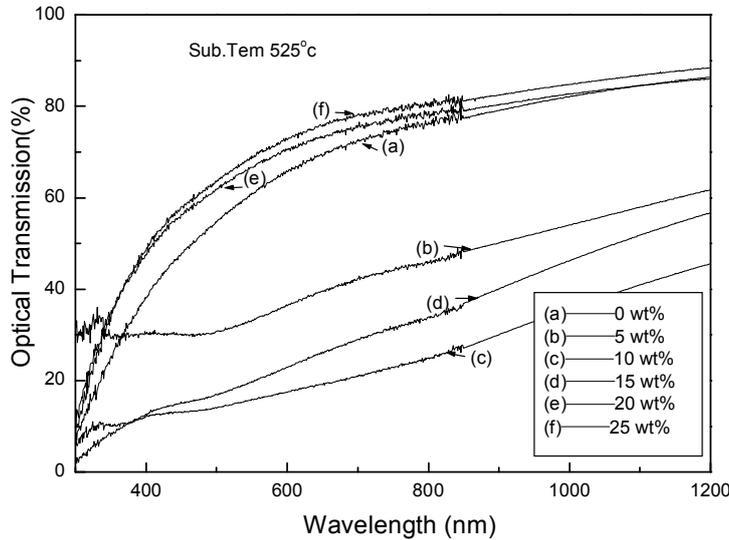


Fig. 11. Optical transmittance spectra of SnO<sub>2</sub>:Li films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Li concentration.

SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 광흡수 스펙트럼은 UV-VIS-NIR spectrophotometer 흡수 스펙트럼을 측정하였으며, SnO<sub>2</sub>:Li 박막에 입사한 빛의 파장의 변화에 따른 박막의 광흡수 스펙트럼은 그림 12와 같다. 그림 12에 나타난 바와 같이 실온에서 측정한 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 광흡수 스펙트럼은 기초흡수단이 300 nm 영역에서 급격히 증가하였다. Li의 농도가 증가함에 따라 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 기초흡수단이 장파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다.

반도체 시료의 경우 광 흡수 스펙트럼으로부터 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 광흡수계수( $\alpha$ )와 시료에 입사한 빛 에너지와의 관계식

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

으로부터 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구할 수 있다. 여기서 A는 상수이고,  $h\nu$ 는 시료에 입사한 빛 에너지,  $E_g$ 는 시료의 광학적 에너지 띠 간격, 직접전이인 경우  $n = 2$ , 간접전이인 경우  $n = 1/2$  이다. 불순물로 첨가한 Li 농도를 17.5 wt.% 유지하면서 성장시킨 SnO<sub>2</sub>:Li 박막에 입사한 빛 에너지의 변화에 대한  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 의 관계를 나타내면 그림 13과 같다. 그림 13에 나타난 바와 같이  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점의 직선부분을 외삽하여 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구한 결과 그 값은 3.78 eV이었다. 시료내의 Li 농도를 변화시키면서 제조한 시료의 광학적 에너지 띠 간격을 그림 12와 동일한 방법으로 구하였는데 그 결과는 그림 14와 같다. 그림 14에 나타난 바와 같이 시료의 Li 농도가 증가함에 따라 광학적 에너지 띠 간격은 3.670 eV ~ 3.868 eV 인 것을 알 수 있는데 이것은 축퇴된 산화물 반도체에서 Fermi 에너지의 증가 또는 감소에 기인한다고 할 수 있다[29].

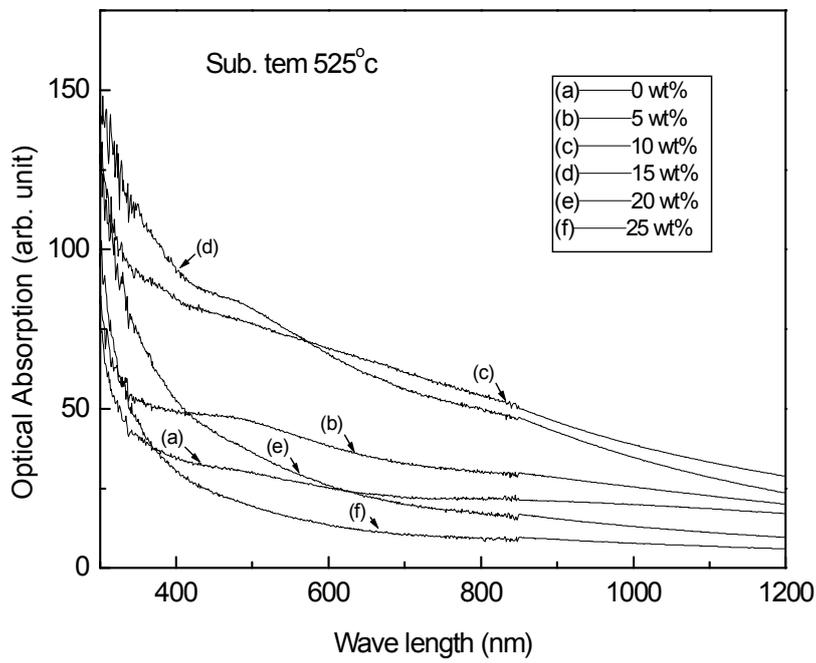


Fig. 12. Optical absorption spectra of SnO<sub>2</sub>:Li films deposited at substrate temperatures of 525 °C and various Li concentration.

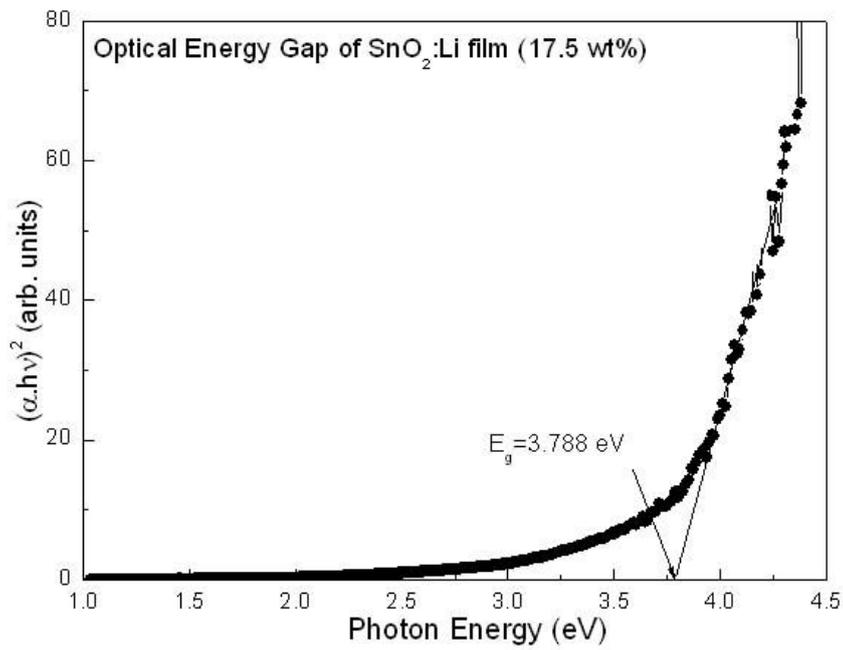


Fig. 13. Optical band gap of SnO<sub>2</sub>:Li films prepared at a substrate temperatures of 525 °C and a Li concentration of 17.5 wt.%.

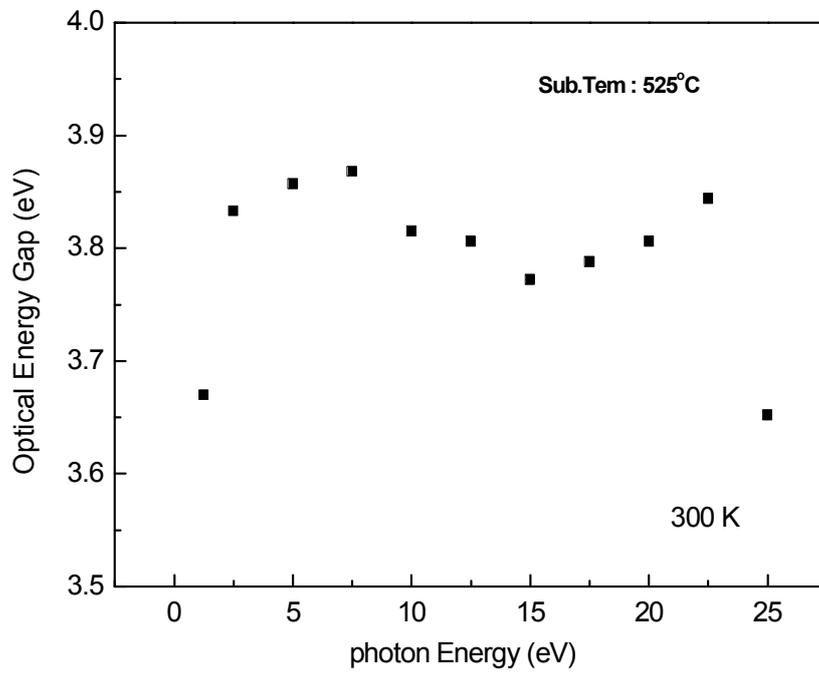


Fig. 13. Variation of optical band gap of SnO<sub>2</sub>:Li films with Li concentration.

### E. SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 전기적 특성

Hall 효과측정장치를 이용하여 p형 반도체임을 알 수 있었으며, Li 농도에 따른 비저항과 운반자 농도는 그림 15과 같다. 그림 15에서 나타낸 바와 같이 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 Li 농도가 12.5 wt%부터 비저항은 감소하고 운반자 농도는 증가함을 알 수 있다. 기판의 온도 525 °C, Li 농도를 17.5 wt.%로 유지하면서 제조한 시료의 경우 전기적인 특성이 가장 좋았으며, 비저항과 운반자 농도는 각각  $1.18 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $1.19 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 이었다

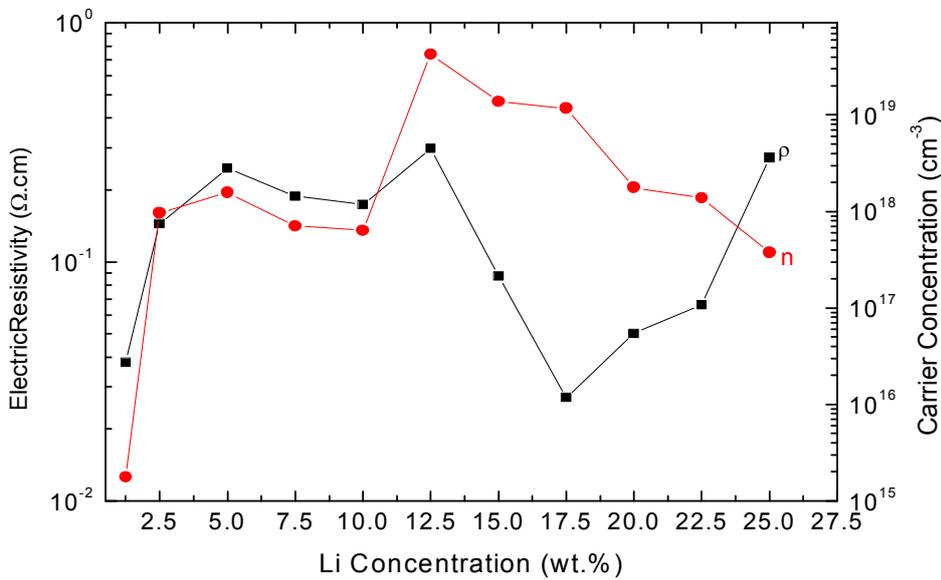


Fig. 15. Variation of resistivity and carrier density of SnO<sub>2</sub>:Li films with Li. concentration.

## V. 결 론

SnO<sub>2</sub>:Li 박막을 분무열분해법으로 유리기판 (Corning 2948)위에 성장시켰다. 박막의 성장온도와 불순물로 미량첨가한 Li 농도에 따른 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 결정구조, 박막의 표면형태와 미세구조를 조사하고, 시료에 대한 광흡수와 광투과를 측정하였으며, 광학적 에너지 띠간격을 측정하였다. 상온에서 박막의 Hall 효과를 측정하여 전기적 특성을 조사한 결과, 결론은 다음과 같다.

1. 기판의 온도를 400 °C에서 575 °C 까지 25 °C 간격을 유지하면서 성장시킨 SnO<sub>2</sub> 박막의 결정구조는 정방정계 이었으며, 525 °C에서 성장한 시료의 경우 격자상수  $a_o = 4.737 \text{ \AA}$ ,  $c_o = 3.186 \text{ \AA}$  이었다.
2. 기판의 온도를 525 °C로 일정하게 유지하고, Li의 농도를 증가시키면서 성장시킨 SnO<sub>2</sub>:Li 박막은 Li 의 농도가 증가하여도 시료의 결정구조는 변하지 않았다.
3. 기판의 온도를 525 °C 로 일정하게 유지하면서 성장시킨 시료의 표면은 과립형 형태로 기판위에 균일하게 성장되었으며, 결정의 크기는 10 ~ 35 nm 였다.
4. 17.5 wt.% 첨가하여 성장시킨 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 광학적 에너지 띠간격은  $E_g = 3.78 \text{ eV}$  였고, Li 농도에 따라서 Sn<sub>2</sub>:Li 박막의 광학적 에너지 띠간격은 3.679 ~ 3.868 eV 사이값으로 나타났다.

5. SnO<sub>2</sub>:Li 박막은 p - 형 반도체였고, Li을 17.5 wt.% 첨가하여 성장시킨 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 비저항과 운반자 농도는 각각  $1.18 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ ,  $4.29 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 이었고, Hall 계수는  $5.29 \text{ cm}^2/\text{C}$  이었다.
  
6. 분무열분해법으로 가시광선 영역에서 광투과율이 높고 전기 전도성이 좋은 SnO<sub>2</sub>:Li 박막의 제조가 가능하여 태양전지와 광전소자의 전극으로 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

## 참 고 문 헌

- [1] B. O. Seraphin and A. B. Meindel in " Optical Propertise of Solids - New Developments" edited by B. O. Seraphin (North Holland, Amsterdam, 1976) p.927
- [2] J. C. C. Fan and P. M. Zavracky, Appl. Phys. Lett. **29**, 478 (1976)
- [3] G. Che다, N. Inoue, S. Goodnick, A. Genis, C. Wilmsen and J. B. Dubow, Appl. Phys. **31**, 5 (1979)
- [4] T. Mizrh and D. Adler, Iee Trans. Electron. Devices **ED-24**, 485 (1977)
- [5] W. H. Brattain and J. Bardeen, Bell Syst. Technol. J. **32**, 1 (1953)
- [6] G. A. Somorjai. J. Phys. Chem. Solids **24**, 175 (1963)
- [7] H. P. Williams, Glass Thecnol. **16**, 34 (1975)
- [8] R. D. Southwick, J. S. Wasylyk, G. L. Smay, J. B. Kepple, E. C. Smith and B. O. Aegests-son, Thin Solid Films **77**, 13 (1981)
- [9] W. T. Pawlewicz, I. B. Mann, W. H. Lowder-Millk and D. Milam, Appl. Phys. Lett. **34**, 196 (1979)
- [10] Hoffman R L. Norris B J and Wager J F Appl. Phys. Lett. **82**, 733 (2003)
- [11] Robertson J. Peacoak P W, Towler M D and Needs R Thin Solid Films **411**, 96 (2002)
- [12] Coutts T J, Young D L and Li X. MRS Bull. **25**, 58 (2000)
- [13] Mohammad, Mehdi Bagheri, Mohagheghi and Mehrdad Shokooh,Saremi Semicond. Sci. Technol. **19**, 764 (2004)
- [14] Y. Y. Ma and R. H. Bube, J. Electrochem. Soc. **131**, 2 (1957).
- [15] A. Azens, M. Kitenbergs, U. Kanders, Vacuum **46**, 745 (1995).
- [16] J.-G. Zhang, C.E. Tracy, D.K. Benson, S.K. Deb, J. Mater. Res. **8**, 2649 (1993).

- [17] H. Gerischer, *Electroanal. Chem. and Inter. Electrochem.* **58**, 263 (1976).
- [18] T. Nanba, T. Takahashi, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, I. Yasui, A. Kishimoto, T. Kudo, *J. Non-Cryst. Solids* **178**, 233 (1994).
- [19] T. Nanba, T. Takahashi, S. Takada, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, T. Kudo, I. Yasui, *Jpn. J. Ceram. Soc.* **103**, 222 (1995).
- [20] A. Proth and D. F. Willians, *J. Appl. Phys.* **52**, 6685 (1981).
- [21] K.H. Heckner, A. Rothe, *proc. Soc. Photo-Opt. Instr. Eng.* **305**, 2255 (1994).
- [22] M. Morita, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 609 (1994).
- [23] A. Pennisi, F. Simone, *Appl. Phys. A* **57**, 13 (1993).
- [24] A. Pennisi, F. Simone, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **39**, 333 (1995).
- [25] S. J. Visco, M. Liu, M. M. Doeff, Y. P. Ma, C. Lampert, L.C. De Jonghe, *Solid State Ionics* **60**, 175 (1993).
- [26] B. D. Cullty, "Elements of X-ray Diffraction", (2nd Edition, 반도출판사, 1990) Chapter 5 and 6.
- [27] Elizabeth A.Wood "Crystal Orientation Manual" Columbia University Press. 11 (1956).
- [28] J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.* **57**, 160(1945).
- [29] J. I. Pankove, "Optical Process in Semiconductors" (Dover Pub. Inc. New York, 1971) Chapter 3.
- [30] I. Aksenov, T. Yasuda, Y. Segawa and K. Sato, *J. Appl. Phys.* **74**, 2106 (1993).
- [31] T. Minami, T. Kakumu and S. Takata, *J. Vac. Sci. Technol.* **A14**, 689 (1996).