

Properties Hall Effect of Indium sulfide Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis Method

吳金坤\* · 金亨坤\*\* · 金炳哲\*\* · 崔榮鎰\*\*\* · 金南伍†

(Gum-Kon Oh · Hyung-Gon Kim · Byung-Cheol Kim · Young-Il Choi · Nam-Oh Kim)

**Abstract** - The  $In_2S_3$  and  $In_2S_3:Co^{2+}$  thin films were grown by the spray pyrolysis method. The thin films crystallized into tetragonal structures. The indirect energy band gap was 2.32eV for  $In_2S_3$  and 1.81eV for  $In_2S_3:Co^{2+}$  at 298 K. The direct energy band gap was 2.67eV for  $In_2S_3$  and 2.17eV for  $In_2S_3:Co^{2+}$  thin films. Impurity optical absorption peaks were observed for the  $In_2S_3:Co^{2+}$  thin films. These impurity absorption peaks are assigned, based on the crystal field theory, to the electron transitions between the energy levels of the  $Co^{2+}$  ion sited in  $T_d$  symmetry. The electrical conductivity ( $\sigma$ ), Hall mobility ( $\mu_H$ ), and carrier concentration ( $n$ ) of the  $In_2S_3$  thin film were measured, and their temperature dependence was investigated.

**Key Words** : Impurity Optical Absorption, Crystal Field Theory, Electrical Conductivity, Hall Mobility, Energy Band Gap

1. 서 론

III-VI족 화합물 반도체인  $In_2S_3$ 는 가시광과 자외선 영역에서 광전감도가 높고, 강한 형광을 나타내는 물질로 광전소자의 응용성이 높은 재료이다.  $In_2S_3$  결정 내부에 포함되어 있는 구조결함과 sulfur의 높은 증기압으로 인한 화학당량적 조성을 만족하는 단결정을 얻기가 어렵다. 또한  $In_2S_3$  결정은 400°C 이하에서는 tetragonal 구조를 나타내지만 400~754°C 영역에서는 cubic 구조가 되며, 754°C 이상에서는 trigonal 구조가 형성되어 단일성 결정을 얻기가 어렵다. 이러한 특이성 구조 변환 때문에 광전소자에 응용이 이루어지지 못하고 있었다. 그러나 구조결함을 이용한 연구가[1,2] 활발히 이루어짐으로써  $In_2S_3$  화합물 연구에 필요성이 증진되어 가고 있다.

따라서 본 연구에서는  $In_2S_3$  화합물 중에서 가장 안정한  $In_2S_3$  박막을 sulfur의 소모가 없고, 박막성장이 용이한 분무합성(spray pyrolysis) 방법[3]으로 제작하여 화학당량적 조성을 만족한  $In_2S_3$  박막을 성장시켰으며,  $In_2S_3$  박막과  $In_2S_3:Co^{2+}$  박막에서 광학적 에너지 갭을 측정하고, 결정장 이론을[4] 적용하여 불순물 광흡수 피크를 해석하였으며, 전기적인 특성을 측정하여 분석하였다.

2. 실험

박막 제작에 사용된 분무 모액(spray solution)은 고순도

의  $InCl_3$ , thiourea, 그리고  $CoCl_2$  등을 methanol에 녹여서 0.25mole%의 모액을 만들고, 여기에 적당량의 고순도  $H_2O$ 를 첨가하여 모액을 만들었다. 특히 sulfur의 증발에 의한 화학당량적 조성을 위해 thiourea를 30%정도 과잉으로 첨가하여 사용하였으며,  $In_2S_3:Co^{2+}$  박막 제작시 첨가한 cobalt 불순물량은 0.1mole% 정도이었다. 박막 제작용 기판은 Slide Glass(Corning-2948)를 세척하여 사용하였다. 박막 제작은 6~15ml/min 분무속도로 20분 동안 spray 하였고, 이때 기판온도는 350°C로 하였다. 제작된  $In_2S_3$ 과  $In_2S_3:Co^{2+}$  박막의 두께는 1 $\mu$ m 정도이었다.

성장된 박막의 광흡수 측정은 극저온장치(Janis, SVT-400)을 장착한 UV-VIS-NIR 분광광도계(Hitachi, U-3501)를 사용하여 5K~300K의 온도범위에서 200~3500nm 광 에너지 영역에서 측정하였다. 400~4000 $cm^{-1}$  광 에너지 영역에서는 FT-IR 분광광도계(Bomen, DA-8)를 사용하여 측정한 광흡수를 환산하여 보정하였다. 불순물 광흡수 피크 측정시는 정확한 피크를 얻어내기 위하여 미분법을 사용하여 측정하고, 이 측정치를 환산하여 보정하였다. 전도도( $\sigma$ ), 이동도( $\mu$ ), 캐리어농도( $n$ )등은 Hall 측정 장치(Lakeshore, 9505)를 사용하여 1.6 K에서 300K까지의 온도영역에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

$In_2S_3$  및  $Co^{2+}$  도핑된  $In_2S_3$  박막의 구조를 분석하기 위하여 시료를 XRD로 측정한 결과 그림 1과 같다. 이 시료로부터 얻은 X-ray 회절무늬는 (103), (109), (220), (309), (400) 면에서 회절피크가 나타났다. 이 회절선 피크로부터 구한 결정구조는 정방정계 구조이었으며, 격자상수는  $In_2S_3$  박막의 경우  $a=7.587\text{ \AA}$ ,  $c=32.298\text{ \AA}$  이었고,  $In_2S_3:Co^{2+}$  박막의 경우  $a=7.647\text{ \AA}$ ,  $c=32.923\text{ \AA}$  으로 주어졌으며 불순물 코발트를 첨가함으로써 격자상수 값은 변화함을 알 수 있다.

† 교신저자, 正會員 : 朝鮮理工大學 電氣科 助教授  
E-mail : nokim@mail.chosun-c.ac.kr  
\* 正會員 : 朝鮮大學校 電氣工學科 教授  
\*\* 正會員 : 朝鮮理工大學 電氣科 教授  
\*\*\* 正會員 : 朝鮮理工大學 메카트로닉스科 教授  
接受日字 : 2005年 2月 26日  
最終完了 : 2005年 5月 17日

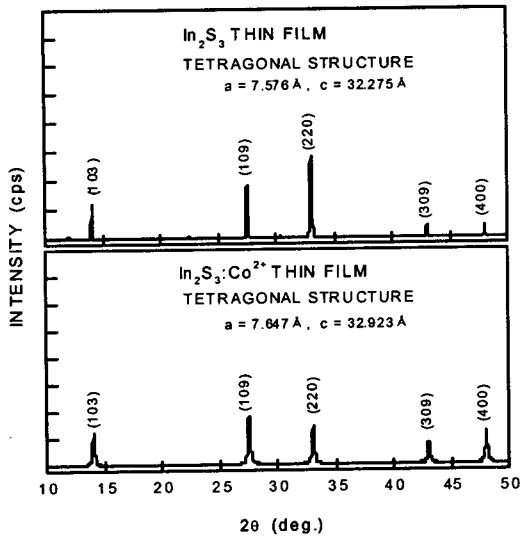


그림 1. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>와 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> 박막의 XRD 회절 무늬  
 Fig. 1. X-ray diffraction pattern of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> thin films.

In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>과 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> 박막의 광학적 에너지 띠 간격(E<sub>g</sub>)을 광흡수 계수(α)와 입사광 에너지(hν) 사이의 관계식  $(\alpha \cdot h\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 을[5] 사용하여 측정하였다. n=1/2 이면 간접전이형 에너지 띠 간격이 되고, n=2 일 때는 직접 전이형 에너지 띠 간격이 된다. 이로부터 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>과 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> 박막에서는 hν 와  $(\alpha \cdot h\nu)^n$  사이의 관계를 구하면 그림 2 와 그림 3과 같이  $(\alpha \cdot h\nu)^n = 0$ 인 점에서  $h\nu = E_g$  관계로부터 간접전이형 에너지 띠 간격은 300K에서 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 박막의 경우 2.32eV이고 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> 박막의 경우는 1.82eV 이었으며, 직접전이형 에너지 띠 간격은 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 박막은 2.67eV 로 나타났고 불순물 도핑된 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> 박막은 2.17eV로 주어진다.

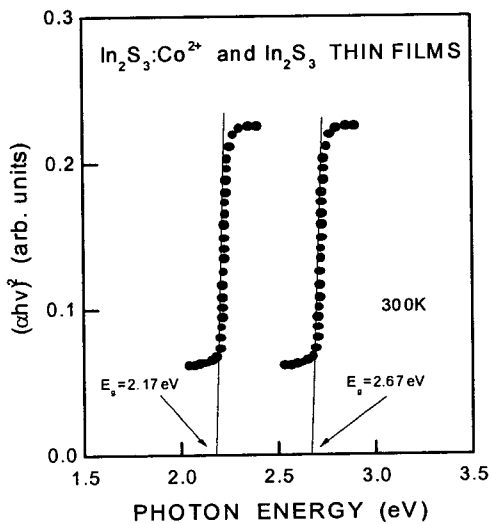


그림 2. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>와 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> 박막의 직접전이형 에너지 띠 간격  
 Fig. 2. Plots of  $(\alpha h\nu)^2$  vs. incident photon energy(hν) for the In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> thin films.

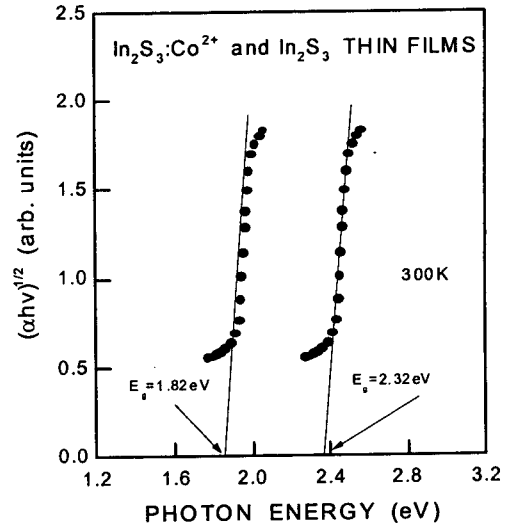


그림 3. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>와 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> 박막의 간접전이형 에너지 띠 간격  
 Fig. 3. Plots of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs. incident photon energy(hν) for the In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> thin films.

In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 박막의 광흡수 스펙트럼은 그림 4와 같이 기초흡수 단 영역에서 기초흡수가 나타나고 있으며, 2700nm~3300nm 영역에서 원만한 불순물 피크(D)가 나타나고 있다. 이러한 불순물 피크는 Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 단결정에서[6] 나타나는 결함피크와 같은 형태로 인듐 공공에 의해 나타난다고 볼 수 있다.

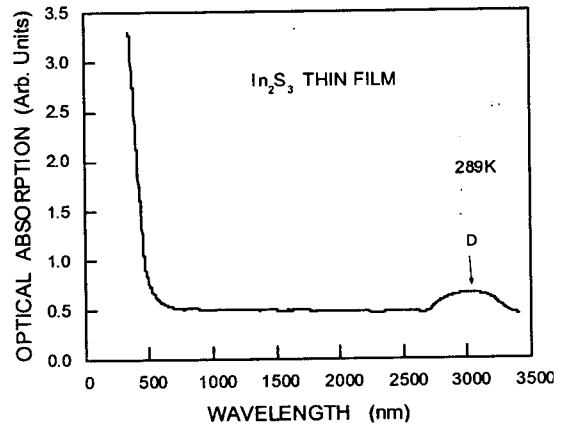


그림 4. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 박막의 광흡수 스펙트럼  
 Fig. 4. Optical absorption spectrum of the In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film.

그림 5는 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> 박막의 광흡수 스펙트럼을 나타내고 있으며, 650nm~850nm영역, 1300nm~2000nm영역, 2750nm~3200 nm영역에서 코발트 불순물에 의한 세 그룹의 불순물 광흡수 피크가 나타나고 있다. 이들 피크 그룹들은 CdIn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정과[7] CuAlS<sub>2</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서[8] Co<sup>2+</sup> 이온에 의한 불순물 광흡수와 비교해 보면 T<sub>d</sub> 대칭점에 위치한 Co<sup>2+</sup> 이온의 에너지 준위간에 전자전이에 해당된다. 그러므로 650 nm~850nm영역은 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) 전이, 1300nm~2000nm영역은 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F) 전이, 2750nm~3200nm영역은 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) 전이에 해당된다고 볼 수 있다.

그림 5의 내부 그룹은 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) 전이인 650nm~850

nm 영역의 불순물 광흡수 피크를 298K에서 측정하여 나타나고 있으며, 각각 700nm, 749nm, 그리고 790nm의 피크들로 분리된다. 이들 피크들은  $\text{Co}^{2+}(\text{T}_d)$  이온의  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P}_2)$  준위가 1차 스핀궤도 결합 효과에 의해서  $\Gamma_6, \Gamma_8, \Gamma_7+\Gamma_8$  기저준위로 분리되며, 이는 기저준위인  ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$  준위에서 분리된 여기준위의 전자전이에 의해 나타난 피크로 해석된다.

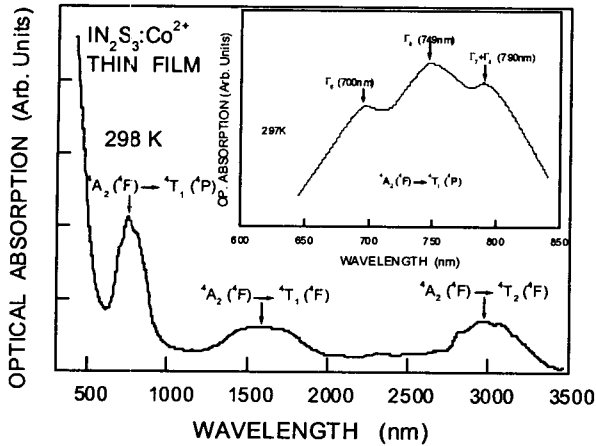


그림 5.  $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  박막의 광흡수 스펙트럼  
Fig. 5. Optical absorption spectrum of the  $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  thin film.

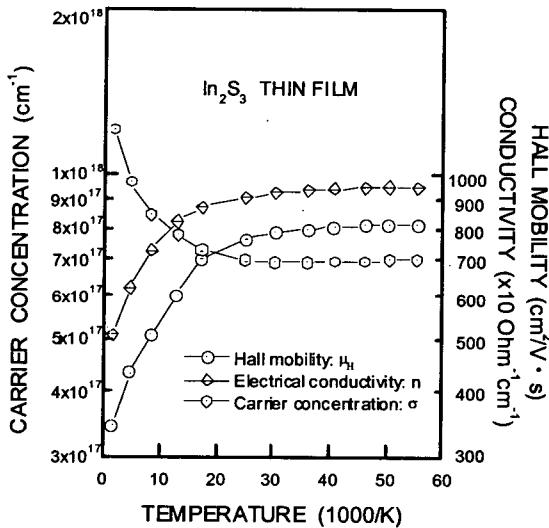


그림 6.  $\text{In}_2\text{S}_3$  박막의 전기전도도, Hall 이동도 그리고 캐리어 농도의 온도 의존성  
Fig. 6. Temperature dependence of electrical conductivity, Hall mobility, and carrier concentration on  $\text{In}_2\text{S}_3$  thin films.

Hall 효과 측정으로부터 구한  $\text{In}_2\text{S}_3$  박막의 전기전도 형태는 n형이었으며, 15K에서 300 K까지의 온도영역에서 전기전도도를 측정하면 그림 6에서 보여준 것 같이 15K에서  $95.5 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이고 300K에서는  $52.5 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 감소하고 있다.  $\text{In}_2\text{S}_3$  박막에서 전기전도도는 온도가 상승할 때 감소하고 있으므로 축퇴(degenerated) 상태임을 알 수 있다.  $\text{In}_2\text{S}_3$

박막의 Hall 이동도는 15K에서  $812 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 으로 주어지고 300K에서는  $345 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 감소되고 있으며, 캐리어 농도(carrier concentration)은 15K에서  $6.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 으로 주어지고 300K에서는  $1.25 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 으로 증가되고 있다. 온도가 증가될 때 Hall 이동도가 감소하고 캐리어 농도는 증가하는 특성을 나타내었다.

#### 4. 결 론

분무합성법으로 성장시킨  $\text{In}_2\text{S}_3$ 과  $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  박막은 정방정계 구조였으며, 광학적 에너지 갭은 간접천이에너지 갭인 경우 2.32eV, 1.81eV로 주어지고, 직접천이에너지 갭인 경우는 2.67eV, 2.17eV로 주어졌다. 불순물 광흡수 특성으로부터  $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  박막의 코발트 불순물은  $\text{T}_d$  대칭점에  $\text{Co}^{2+}$  이온으로 위치하고, 에너지 준위간의 전자전이에 의하여 불순물 광흡수 피크가 나타남을 규명하였다.  $\text{In}_2\text{S}_3$  박막의 전기전도도는 온도가 상승할 때  $95.5 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 에서  $52.5 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 감소하였고, Hall 이동도는  $812 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 에서  $345 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 감소하였으며 그리고 캐리어 농도는  $6.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 에서  $1.25 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 로 증가하는 특성을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2004년도 조선대학교 학술연구비 지원을 받아 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

- [1] S. I. Radautsan and I. M. Tiginya, Defect engineering in  $\text{II}-\text{III}_2-\text{VI}_4$  and related compounds, Jpn. J. Appl. Phys. 32(S32-9), p.5, 1993.
- [2] Wha-Tek Kim and Chang-Dae Kim, Optical energy gaps of  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  thin films grown by spray pyrolysis, J. Appl. Phys. 60, p.2631, 1986.
- [3] Wha-Tek Kim and Chang-Dae Kim; Structural and optical properties of  $\text{Co}_x\text{In}_2\text{S}_{3-x}$  thin films prepared by spray pyrolysis, J. Appl. Phys. 60, p.2357, 1986.
- [4] Y. Tanabe and S. Sugano, On the absorption spectra of complex ions(I,II), J. Phys. Soc. Jpn. 9, p.753, 1954.
- [5] J. I. Pankove; Optical processes in semiconductors. (Dover pub., 1971, New York) p.34~42.
- [6] T. Ando and K. Kase, Optical absorption spectra of  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  single crystals, Solid State Comm. 18, 303 (1992).
- [7] M. Ueno, H. Nakanishi, and T. Irie, Optical absorption of Co-doped  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , J. Phys. Soc. Jap. 44, 2013 (1978).
- [8] I. Aksenov, T. Kai, N. Nishikawa, and K. Sato, Optical absorption of  $\text{Co}^{2+}$  in  $\text{CuAlS}_2$ , Jpn. J. Appl. Phys. 32, L516 (1993).

저 자 소 개



**오금곤 (吳金坤)**

1946년 1월 17일생. 1968년 조선대학교 전기공학과 졸업. 1994년 동신대학교 전기공학과 졸업(석사). 1998년 동 대학원 전기전자공학부 졸업(공학박). 현 조선대학교 전기공학과 교수

Tel : 062) 230-7033

E-mail : gkoh@mail.chosun.ac.kr



**최영일 (崔榮鎔)**

1956년 7월 12일생. 1983년 조선대학교 공대 전자공학과 졸업. 1986년 조선대학교 대학원 전자공학과 졸업(석사). 1994년 동 대학원 전자공학과 졸업(공학박). 현 조선이공대학 메카트로닉스과 교수. Tel : 062) 230-8412

E-mail : yichoi@mail.chosun-c.ac.kr



**김형곤 (金亨坤)**

1950년 2월 5일생. 1974년 조선대학교 물리학과 졸업. 1978년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1989년 전남대학교 대학원 물리학과 졸업(이박). 현 조선이공대학 전기과 교수

Tel : 062) 230-8383

E-mail : hgkim@mail.chosun-c.ac.kr



**김남오 (金南伍)**

1967년 2월 9일생. 1994년 조선대학교 공대 전기공학과 졸업. 1996년 조선대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현 조선이공대학 전기과 조교수.

Tel : 062) 230-8388

E-mail : nokim@mail.chosun-c.ac.kr



**김병철 (金柄哲)**

1952년 7월 15일생. 1975년 조선대학교 전기공학과 졸업. 1983년 조선대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2003년 전남대 대학원(공학박). 현 조선이공대학 전기과 교수.

Tel : 062-230-8393

E-mail : bckim@mail.chosun-c.ac.kr