

## CBD 방법에 의한 $(PbS)_{1-x}-(CuS)_x$ 박막의 전기적 특성

### Electrical Properties of $(PbS)_{1-x}-(CuS)_x$ Thin Films by Chemical Bath Deposition

조종래\*, 조정호\*, 김강언\*, 정수태\*, 조상희\*\*

(Chong-Rae Cho\*, Jung-Ho Cho\*, Kang-Eun Kim\*, Su-Tae Chung\*, Sang-Hee Cho\*\*)

#### Abstract

$(PbS)_{1-x}-(CuS)_x$  thin films ( $x=0, 0.5, 1$ ) were grown on glass substrates by using a chemical bath deposition method. The molecular ratio of Pb to Cu for the PbS-CuS thin films ( $x=0.5$ ) was measured about 7:3 by using EDX and XRF. The resistivity of non-annealed  $(PbS)_{1-x}-(CuS)_x$  thin films was about  $10 \Omega \cdot cm$ . However, after annealing, the resistivity of PbS showed a little change, while PbS-CuS and CuS significantly decreased in the range of 0.002 to  $0.005 \Omega \cdot cm$ . PbS was p-type and CuS was n-type.

**Words(중요용어)** : PbS-CuS, chemical bath deposition(CBD),

#### 1. 서론

PbS는 좁은 에너지 갭(실온에서 약 0.37 eV)을 갖는 화합물 반도체물질로서 적외선 영역에서 광응답성이 우수하므로 그 박막은 광검출기에 응용되고 있다<sup>1)</sup>. 그리고 CuS는 태양광 복사창의 가시광선과 적외선 양을 제어하는데 응용되고 있다.<sup>2)</sup> 또한 PbS-CuS는 태양 광선의 제어, 흡수 등에 이용되고 있다.<sup>1,3)</sup> R. suarez and P. K. Nair의 논문<sup>4)</sup>에서는 PbS-CuS 박막의 PbS와 CuS 조성 변화에 따른 특성이 나타나지 않았다. CBD 방법은 화학반응 중에 일어나는 석출물을 박막의 형태로 기판 상에 증착시키기 위하여 효과적으로 화학반응을 제어하는 것이다. 이것은 장치가 매우 간단하면서 넓은 증착면이나 곡면 등에 관계없이 저렴한 가격으로 증착할

수 있는 장점 때문에 매우 관심 있는 분야이다. 본 실험에서는  $(PbS)_{1-x}-(CuS)_x$ 에서 x 량의 변화( $x=0, 0.5, 1$ )에 따른 CBD박막의 형성과 전도도 및 열기전력을 조사하였다.

#### 2. 박막의 형성과 시료제작

$(PbS)_{1-x}-(CuS)_x$  박막을 만들기 위해 lead acetate [ $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ], NaOH, triethanolamine [ $C_6H_{15}NO_3$ ], copper chloride [ $CuCl_2$ ] 및 thiourea [ $(NH_3)_2CS$ ]을 각각 1M의 용액으로 만들어 사용하였다. PbS( $x=0$ ) 박막은 lead acetate 2.5ml와 NaOH 10ml (p.H 11이상), triethanolamine 2ml 그리고 thiourea 6ml를 혼합하여 제작하였다. PbS-CuS( $x=0.5$ ) 박막은 lead acetate 1.25ml에 triethanolamine 2ml를 먼저 혼합한 후 copper chloride 1.25ml에 triethanolamine 3ml를 혼합하였다. 그 후 NaOH 10ml를 사용하여 pH를 11이상으로 유지하고 thiourea 6ml를 첨가하였다. CuS( $x=1$ ) 박막은 copper chloride 2.5ml에 triethanolamine 20ml를 첨가하여 충분히 혼합한 후에 NaOH 10ml와 thiourea 6ml를 동시에 첨가하였다. 용액의 온도

\*: 부경대학교 공과대학교 전자공학과  
(608-737 부산광역시 남구 대연 3동 599-1,  
TEL : 051-620-6451  
E-mail : cho1671@hanmail.net)  
\*\* : 경북대학교 무기재료공학과

는 30℃~60℃로 증착 시간은 30분에서 150분까지 변화시키면서 유리 기판 위에 박막을 증착 하였다.

### 3. 측정

(PbS)<sub>1-x</sub>-(CuS)<sub>x</sub> 박막들의 증착상태는 육안으로 점검하였으며, 박막의 두께는 alpha step(500)으로 측정하였다. 박막의 성분은 EDX(Hitachi, S-4200), 와 XRF(Shimadzu, 1700)로 분석하였다. 박막의 비저항(고유저항)은 four-point probe로 측정하였다. 그리고 박막의 열기전력을 측정하기 위한 시료는 그림 1과 같이 유리기판(75 x 25 x 0.5 mm<sup>3</sup>)위에 50 x 5 mm<sup>2</sup>의 (PbS)<sub>1-x</sub>-(CuS)<sub>x</sub> (x=0, 0.5, 1)막을 증착하고 양단에 전극용으로 Cu를 증착 하였다(DC sputter 사용). 이 시편의 한쪽 편에는 고온을 가하고 다른 쪽에는 저온을 가하였으며, 고온과 저온의 온도차이는 10℃로 유지하고 동시에 2℃/min의 비율로 온도를 증가 시켰다.

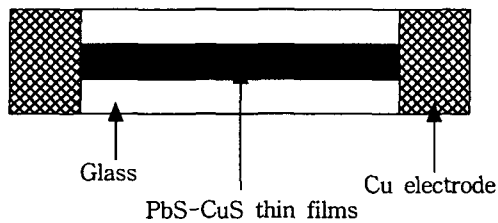


Fig. 1. Samples for measuring thermoelectric power

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 박막 증착 특성

그림 2는 PbS(x=1) 박막의 증착 시간에 대한 막의 두께를 나타낸 것이다. 반응 온도가 40℃에서는 반응시간의 증가에 따라서 증착율이 비례적으로 증가하였다. 반응온도가 60℃의 경우에는 90분까지

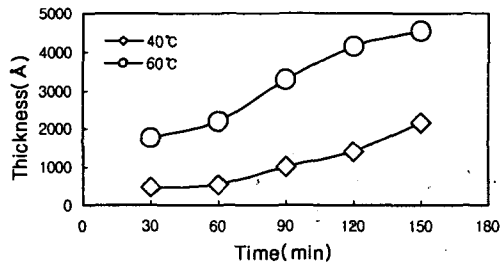


Fig. 2. Thickness versus duration of deposition of PbS(x=0) thin films

는 비례적으로 증가하다가 그 이상일 때 증착율이 둔화되었다. 이것은 용액 속에 있는 Pb와 S의 양이 일정함으로 인하여 시간 경과에 대한 반응량이 감소하기 때문이다. 60℃로 증착한 박막은 40℃로 증착한 박막의 약 2배 이상의 증착율을 보였다.

그림 3는 PbS-CuS(x=0.5)박막의 증착 시간에 대한 박막의 두께를 나타내었다. 박막의 두께는 반응시간의 증가에 따라 비례적으로 증가하였다. 이러한 현상은 PbS와는 달리 반응 온도에는 뚜렷한 영향이 없었다. 120분 이상 증착한 결과 모든 샘플이 2000 Å 이상의 두께를 보였다. 그러나 PbS에 비해 증착율이 낮았다. 그 이유는 다음에 설명하는바와 같이 CuS의 증착률이 낮기 때문이다.

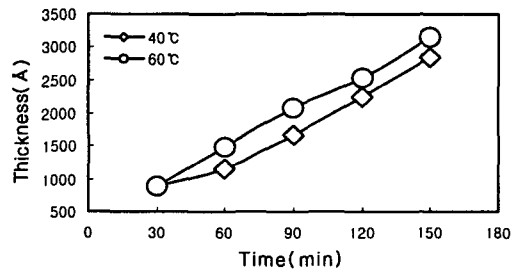


Fig. 3. Thickness versus duration of deposition of PbS-CuS(x=0.5) thin films

CuS(x=1) 박막은 다른 박막과 같은 방법으로 증착 한 경우 Cu와 S의 반응속도가 빨라서 유리 기판에 잘 증착이 되지 않고 침전이 되었다. 그래서 copper chloride 2.5ml 와 triethanolamine 20ml을 먼저 충분히 혼합하였다. 이 이유는 triethanolamine 이 Cu의 분해 속도를 지연시키는 작용을 하기 때문이다. 그 후 NaOH 10ml 그리고 thiourea 6ml를 동시에 첨가하였다.(NaOH를 첨가 후 thiourea를 첨가 할 경우에는 용액의 색깔이 녹색으로 변하며 반응

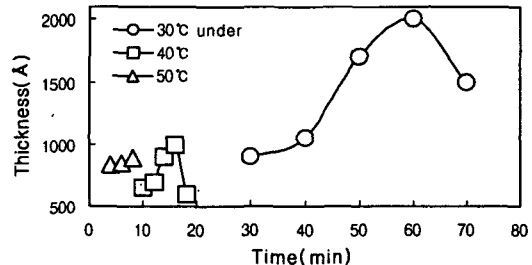


Fig. 4. Thickness versus duration of deposition of CuS(x=1) thin films

이 빨리 일어났다.) 그림 4는 반응시간에 따른 CuS 박막의 두께를 나타내었다. 반응 온도가 증가할수록 Cu와 S의 반응 속도가 증가하여 유리 기판에 증착되지 않고 침전이 되었다. 40°C 이상에서는 반응 속도가 빨라 15분 이상 증착 하였을 때 막이 갈라지면서 벗겨지기 시작하였다. 그러나 30°C 에서 증착한 경우 반응 시간이 길어지고 그 막이 2000Å까지 나타났다. 이것 역시 70분 이상 증착시 막이 벗겨지기 시작하였다. Hailin Hu and P. K. Nair<sup>5)</sup>의 보고에 의하면 CuS 박막의 증착 시간이 매우 길었으나 본 실험에서는 증착 시간이 짧았고, 시간이 긴 경우에는 벗겨졌다.

한편, PbS-CuS를 동시에 증착 시킨 박막에서 Pb와 Cu의 비율이 용액에 첨가한 비율과 같은지를 밝히기 위해 EDX와 XRF분석을 하였다.(표 1 참조) 그 결과 Pb와 Cu는 약 7:3의 비율로 나타났다. 이것은 Pb와 Cu의 용해도의 차이(Pb는  $10^{-28}$ , Cu는  $6 \times 10^{-36}$ )<sup>6)</sup> 때문이라 생각한다.

Table. 1. EDX and XRF analysis of PbS-CuS(x=0.5) thin films

	EDX	XRF
Pb	68.99%	66.89%
Cu	31.01%	33.11%

#### 4.2. 전기적 특성

그림 5는 PbS(x=0) 박막의 증착시간에 따른 고유저항을 나타내었다. 40°C로 증착한 박막의 경우 증착 시간이 30분에서  $15 \Omega \cdot \text{cm}$ 이었으나 증착시간이 60분이 되었을 때는 약  $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소하였다. 이 이유는 증착 시간이 증가함에 따라 PbS 박막의 상태가 안정화됨을 의미한다. 그리고 증착 시간이

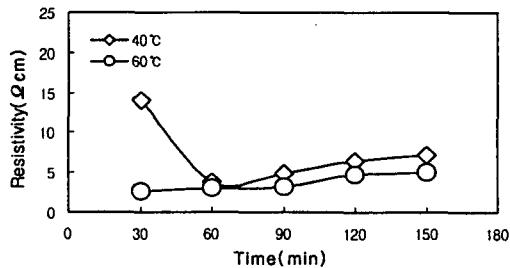


Fig. 5. Resistivity versus deposition time for PbS(x=0) thin films

60분 이상에서는 증착 온도에 관계없이 약간의 증가함을 보였다.

그림 6은 PbS-CuS(x=0.5) 박막의 고유저항을 나타낸 것이다. 40°C로 증착한 막의 고유저항은 120분까지 증가하다가 감소하였으며, 60°C로 증착한 경우에는 90분까지는 조금 증가하다가 감소함을 보였다. 이것은 증착시간이 길어질수록 Cu의 함유가 증가되어 전도도가 좋아졌기 때문이다. 반응온도가 증가할수록 박막의 결정화 상태가 좋아짐을 알 수 있다.

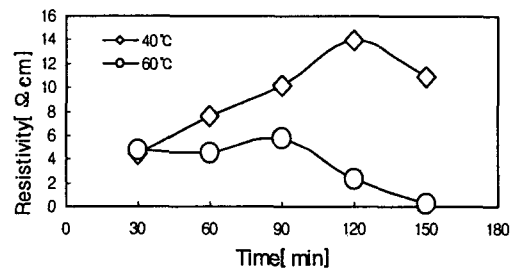


Fig. 6. Resistivity versus deposition time for PbS-CuS(x=0.5) thin films

표 2는 1700Å으로 증착한  $(\text{PbS})_{1-x}-(\text{CuS})_x$  (x=0, 0.5, 1)박막의 열처리전과 200°C로 1시간 열처리한 시료의 고유저항을 측정된 것이다. PbS는 열처리한결과 변화가 적었다. 그러나 CuS가 첨가되었거나 CuS 만의 시료에서는 열처리를 함으로서 그 고유저항(저항률)이 약 1/10000로 감소하였다. 이것은 열처리에 의해서 CuS가 결정화되었기 때문이라고 생각된다.

Table. 2. Resistivity of  $(\text{PbS})_{1-x}-(\text{CuS})_x$  (x=0, 0.5, 1) thin films annealed at 200°C ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

	non-annealed	annealed
PbS	8.89	10.9
PbS-CuS	9.8	0.0017
CuS	13.18	0.005

#### 4.3. 열기전력 특성

열기전력 특성은 반도체 물질의 n, p-type을 결정하는 가장 간단한 방법이다. 반도체 물질의 온도차에 의한 열기전력이 정(+) 또는 부(-)가 나타나는 이유는 그 물질이 n형 또는 p형 반도체에 따라서

다르다.(반도체 열기전력은 온도차에 의한 다수 캐리어의 이동에 기인한다.) n형의 경우에는 고온부에 정(+), 저온부에 부(-)의 전압이 유기 되고, p형의 경우에는 고온부에 부(-), 저온부에 정(+의 전압이 나타난다. 그림 7은 200℃로 1시간 열처리한 PbS-CuS 박막의 열기전력을 나타낸 것이다. PbS 박막은 고온부에 정(+의 전압이 유기 되어 n-type 이었다. 또한 CuS는 고온부에 부(-)의 전압이 유기 되어 p-type을 나타내었다. 그러나 PbS-CuS 박막은 열기전력이 매우 적게 나타났다. PbS와 CuS 박막은 온도가 증가함에 따라서 열기전력이 증가한 이유는 온도 증가에 의한 캐리어의 생성이 증가하였기 때문이다.

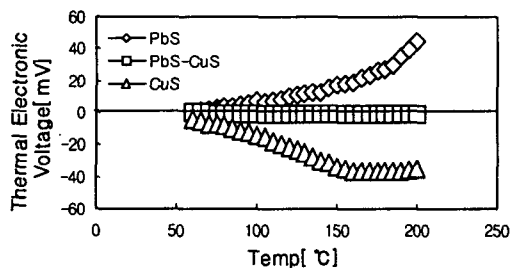


Fig. 7. Characteristic of thermoelectric power in PbS-CuS thin films with thickness of 1700Å.

## 5. 결론

CBD방법에 의한 PbS-CuS 박막의 증착과 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PbS는 비교적 반응온도가 높을수록(60℃ 부근) 양호한 막을 얻는 반면 CuS는 반응온도가 낮을수록(30℃ 이하) 양호한 막을 얻었다.
2. PbS-CuS(x=0.5)박막에 있어서 Pb와 Cu의 조성비는 약 7:3이었다.
3. 열처리를 함으로써 PbS의 저항율은 큰 변화가 없었으나, PbS-CuS와 CuS는 열처리 전 값의 약 1/10000로 감소하였다. PbS는  $10.9\Omega \cdot \text{cm}$ , CuS는  $0.005\Omega \cdot \text{cm}$  그리고 PbS-CuS는  $0.002\Omega \cdot \text{cm}$  이었다.
4. 열기전력 측정에서 PbS는 n형, CuS는 p형의 성질을 가졌다.

## 감사의 글

이 논문은 부경대학교 2000년 부경학술진흥 재단의

학술연구비에 의하여 지원되었음

## 참고문헌

- 1). E. L. Dereniak and G. D. Boreman, Infrared Detectors and Systems, John Wiley & Sons, Inc., pp. 376-390, New York, USA, 1996.
- 2). P. K. Nair, U. M. Garcia, A. M. Fernandez, H. S. Ruiz and M. T. S. Nair J. Phys. D: Appl. Phys., 24(1991) 441
- 3). P. K. Nair and M. T. S. Nair. Semicond. Sci. Technol. 4, 807(1989)
- 4). R. Suarez and P. K. Nair, Journal of Solid state Chemistry 123, 269-300(1996)
- 5). Hailin Hu, P. K. Nair, Surface and coatings Technology 81 (1996) 183-189
- 6). G. H. Aylward and T. H. V. Findlay, "SI Chemical Data," P. 34. 113. Wiley, Melbourne. 1974