

## 화학 반응에 의한 PbS 박막의 열기전력 특성

### Properties of Thermoelectric Power in PbS Thin Films by Chemical Bath Deposition

조종래\*, 조정호\*, 김강언\*, 정수태\*  
(Jong-Rae Cho\*, Jung-Ho Cho\*, Kang-eun Kim\*, Su-Tae Chung\*)

#### Abstract

Properties of thermoelectric power in PbS thin films by chemical bath deposition were investigated. The qualified PbS thin film was gained with the amounts of Thiourea(4-8ml/l), Triethanolamine (1-2ml) and NaOH(10ml). The molecular ratio of Pb and S was 3 : 7. Satisfied crystallization rate and deposition rate of PbS were greater at 50°C than at 30°C. The constant of thermoelectric power in PbS was nearly 500 $\mu$ v/°k. The PbS thin film was changed from p-type to n-type semiconductor at around 200°C. In case of heat treatment at 300°C, the sample kept the characteristic of p-type semiconductors up to 250°C.

**Key Words(중요용어)** : PbS, Chemical Bath Deposition(CBD: 화학 증착), Thermoelectric power

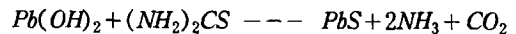
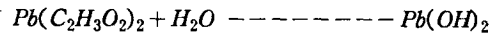
#### 1. 서론

PbS는 좁은 에너지 갭(실온에서 약 0.37 eV)을 갖는 화합물 반도체물질로서 적외선 영역에서 광응답성이 우수하므로 그 박막은 광 검출기에 응용되고 있다<sup>1,2)</sup>. PbS 박막을 얻기 위해서는 물리적인 방법과 화학적인 방법이 있고, 그 중에서 화학적 방법의 하나인 chemical bath deposition(CBD) 방법에 의해서 보다 쉽게 얻어진다<sup>3,5)</sup>. CBD 방법은 화학 반응 중에 일어나는 석출물을 박막의 형태로 기판상에 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 CBD 방법으로 유리기판 위

에 양호한 PbS 박막을 얻기 위한 공정제어와 전기적 특성을 조사하였다.

#### 2. 박막의 형성과 시료제작

CBD방법을 이용한 가장 일반적인 PbS 박막의 제작은 lead acetate [Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]와 thiourea [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CS]의 수용액 속에 유리기판을 넣는다. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>는 물에 용해되어 Pb(OH)<sub>2</sub>가 생성되고, (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CS와 반응하여 PbS가 된다. 다음식은 그 반응과정을 나타낸 것이다<sup>6,7)</sup>.



한편 양호한 PbS 박막을 얻기 위해서는 Pb이온의 가수분해 [Pb(OH)<sub>2</sub>]와 thiourea [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CS]의 S이온의 화학적인 반응을 적당하게 제어할 필요성이 있다. Pb이온의 가수분해되는 양을 조절하는 데는 triethanolamine [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>N]이 필요하며, 이것을 첨가하므로써 PbS의 생성 속도를 지연시킨다. 그리고 유리기판과 PbS의 증착을 좋게 하기 위하여 NaOH(유리의 친수성을 향상)를 첨가한다.

\*: 부경대학교 공과대학교 전자공학과  
(608-737 부산광역시 남구 대연 3동 5999-1,  
TEL : 051-620-6451  
E-mail : cho1671@hanmail.net)

본 실험에서는 PbS 박막의 공정제어를 하기 위해서 순수 증류수 100ml에 1M을 기준하여 lead acetate  $[Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O]$ 를 2.5ml로 고정하고, NaOH를 2-18ml, triethanolamine  $[(C_2H_5O)_3N]$ 을 0-3ml 그리고 thiourea  $[(NH_2)_2CS]$ 를 0.1-8ml를 각각 혼합하였다. 이때 반응속도를 높이기 위하여 용액을 50°C로 유지하였다. 박막의 증착 시간은 1시간으로 하였다.

### 3. 측정

PbS 박막의 증착상태는 육안으로 점검하였으며, 막의 두께는 alpha step(500)으로 측정하였다. 막의 성분은 EDX(Hitachi, S-4200), 결정 구조는 XRD(RIGAKU, D/max-2500)로 분석하였다. PbS 박막의 열기전력을 측정하기 위한 시료는 그림 1과 같이 유리기판(75 x 25 x 0.5 mm<sup>3</sup>)위에 50 x 7 mm<sup>2</sup>의 PbS막을 증착하고 양단에 전극용으로 Cu를 증착하였다( DC sputter 사용). 이 시편의 한쪽 편에는 고온을 가하고 다른 쪽에는 저온을 가하였으며, 고온과 저온의 온도차이는 10°C로 유지하였다.

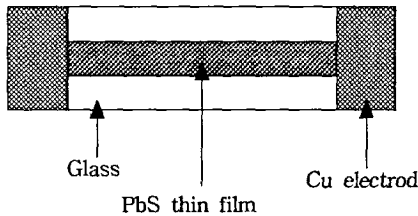


Fig 1. Samples for estimating thermoelectric power of PbS thin films.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. thiourea 변화에 대한 박막의 특성

lead acetate 2.5ml, NaOH 10ml, triethanolamine 2ml로 하고 thiourea(TU라 함)를 0.1-8ml 범위로 변화시켰다. TU량의 많고 적음에 관계없이 XRD나 EDX분석에서 모두 PbS임을 확인하였다. 그러나 막의 두께와 XRD 피이커에서 그 크기의 차이가 있었다. TU의 량이 적은 경우는 박막의 두께가 얇기 때문에 EDX 빔(20 Kev)에 의해서 박막표면의 유리 성분(Na, Si, Ca)이 많이 검출되었으나, 4ml/l 이상에서는 그 양이 비교적 적고 일정하였다. 그리고 모든 시료에 있어서 Pb와 S의 몰비는 약 3 : 7의 비율( $Pb/(Pb+S)=0.3$ )을 나타내었다.

그림 2는 TU량에 대한 주 피이커 강도의

$I(200)/I(111)$ 를 나타낸 것이다. 주 피이커 강도의  $I(200)/I(111)$ 는 박막의 배열정도를 나타낸 것으로 TU의 량이 6ml/l 이상에서는  $I(200)/I(111)$ 의 비율이 거의 포화됨을 보였다. 그러므로 Pb acetate 2.5ml에 대한 thiourea는 약 6ml가 적당함을 알 수 있다

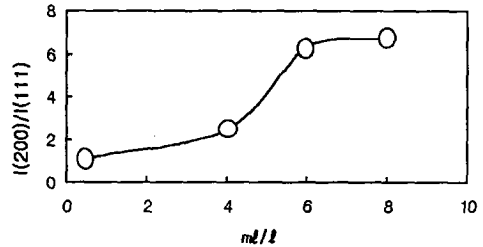


Fig 2.  $I(200)/I(111)$  of the intensity with different amounts of TU

그리고 박막의 두께는 TU의 량이 4-8 ml/l에 있어서 큰 차이는 없었고 약 2000Å를 나타내었다(평균값).

#### 4.2. triethanolamine 량에 대한 박막특성

lead acetate 2.5ml, NaOH 10ml, thiourea를 6ml로 하고 triethanolamine(TEA라함)를 0, 1, 2, 3ml로 변화시켰다. TU를 넣지 않았을 때는 TEA의 량이 증가함에 따라서 용액에 침전된 현색분말의 량이 감소하였으며, TEA가 3ml에서는 거의 무색을 나타내었다. 그러나 TU를 넣으면 TEA가 없는 용액에서는 TU를 넣자마자 검게 반응이 일어났으며, TEA가 증가할수록 그 반응은 서서히 일어남을 보였다.

그림 3는 TEA의 량에 대한 박막의 두께를 나타낸 것이다. TEA=0에서 두께가 오히려 낮은 이유는

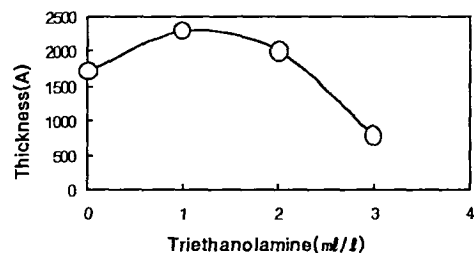


Fig 3. Thickness of PbS thin films with different amounts of TEA

PbS의 반응이 매우 빠르게 나타나므로 인하여 유리 기판과의 증착이 양호하지 못하기 때문이다. 그리고 TEA=3ml의 경우에는 박막의 증착 두께가 매우 낮음을 보였다. 이러한 결과로 보아서 TEA는 Pb와 S의 반응속도를 조절하는 기능이 큼을 알 수 있다.

#### 4.3. NaOH량에 대한 박막특성

lead acetate 2.5ml, triethanolamine 2ml, thiourea 6ml로 하고 NaOH를 2, 6, 10, 14, 18ml로 변화시켰다. TU를 넣으니 NaOH가 2ml에서는 거의 반응이 일어나지 않았으며, 6ml에서는 반응이 일부 일어났으나 유리와의 흡착력이 약함을 보였다.

그림 4은 NaOH 량에 대한 박막의 두께를 나타낸 것이다. NaOH가 6ml에서는 막의 증착이 아주 적음에 비하여 10ml 이상에서는 거의 포화하였고, 그 두께도 약 2000Å을 나타내었다. 이러한 이유를 규명코져 용액의 PH 값을 나타낸 것이 표1이다. 이러한 결과로 보아서 PbS 박막용액의 PH값은 약 11 이상이 되어야 유리와의 흡착력이 우수하고 Pb와 S의 반응이 좋음을 알 수 있다.

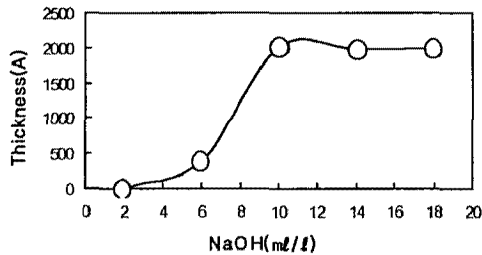


Fig 4. Thickness of PbS thin films with different amounts of NaOH

Table 1. pH value of PbS solution.

| NaOH(ml/l) | 2   | 6    | 10   | 14   | 18   |
|------------|-----|------|------|------|------|
| pH         | 7.4 | 10.1 | 11.2 | 11.3 | 11.4 |

#### 4.4. 반응온도에 대한 박막특성

lead acetate 2.5ml, NaOH 10ml, triethanolamine 2ml, thiourea 6ml로 하고 반응온도를 30, 50°C로 변화시켰으며, 그 이상의 온도에서는 반응속도가 매우 빨라서 박막의 특성이 오히려 저하하였다. 그림 5은 박막의 증착 시간에 대한 막의 두께를 나타낸 것이다. 반응온도가 30°C에서는 반응시간이 길수록 증착율이 거의 비례적으로 증가하였으나, 반응온도가 50°C의 경우에는 반응시간이 90분 이상에서는 증착

율이 둔화되었다. 이것은 용액속에 있는 Pb와 S의 량이 일정하므로 인하여 시간 경과에 대한 반응량이 감소하기 때문이다. 그리고 반응온도가 30°C에서 50°C로 증가함에 따라서 그 증착율은 약 3배 정도 증가함을 보였다. 그림 6은 1시간 증착한 PbS 박막의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 50°C에서 증착한 박막은 30°C에서 증착한 박막보다 결정화 정도가 훨씬 좋음을 나타내었다. 이러한 결정구조의 차이는 전기적 특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

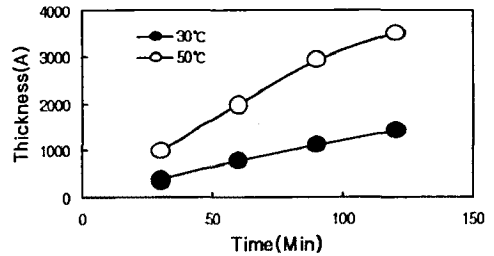


Fig 5. Thickness of PbS thin films with different amounts of deposition times

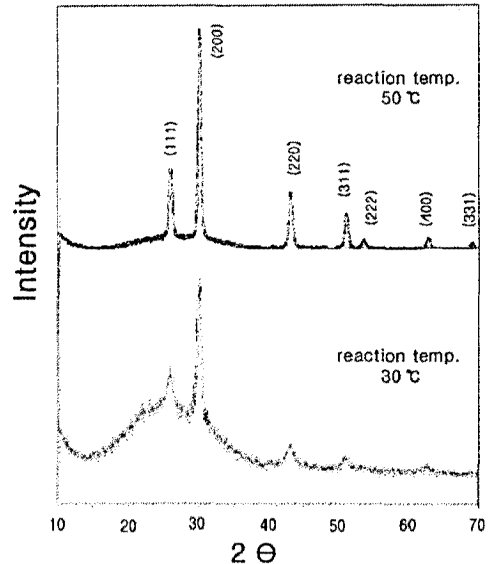


Fig 6. XRD spectrums of 1 hour-deposited PbS thin films

#### 4.5. 열기전력 특성

그림 7은 최적조건(TU 6ml, TEA 2ml, NaOH 10ml, 증착온도 50°C)으로 형성한 PbS 박막의 열기전력을 나타낸 것이다. 저온부를 실온으로 유지하고 고온부의 온도를 5 °C/min의 비율로 증가시켰다. 온

도차가 증가함에 따라서 열기전력이 부(-)의 값을 나타내었고, 그 크기도 거의 비례적으로 증가함을 보였다. 이때 온도에 의한 열기전력을 구하면 열기전력계수(Seebeck 계수)은 약  $500 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 이다. 그리고 반도체 물질의 온도차에 의한 열기전력이 정(+) 또는 부(-)가 나타나는 이유는 그 물질이 n형 또는 p형 반도체에 따라서 다르다.(반도체 열기전력은 온도차에 의한 다수캐리어의 이동에 기인한다. n형의 경우에는 고온부에 정(+), 저온부에 부(-)의 전압이 유기 되고, p형의 경우에는 고온부에 부(-), 저온부에 정(+))의 전압이 나타난다. 그러므로 본 실험에서 고온부에 부(-)의 전압이 나타났으므로 p형 반도체임을 알 수 있다.

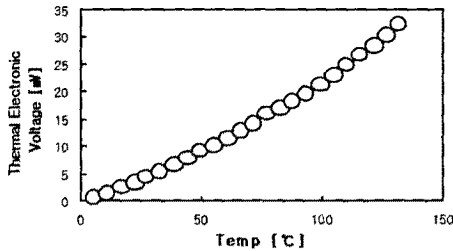


Fig 7. Characteristic of thermoelectric power in a PbS thin film

그림 8은 PbS 박막의 열처리 온도에 대한 열기전력을 나타낸 것이다. 이때 저온부와 고온부의 온도차는  $10^\circ\text{C}$ 로 하고 동시에  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 비율로 온도를 증가시켰다. 열처리를  $300^\circ\text{C}$ 에서 5시간을 한 시료는 약  $230^\circ\text{C}$  까지 열기전력이 부(-)의 값을 가지고 있을 뿐만 아니라 열기전력의 크기도 거의 비례적으로 증가함을 보였다. 그러나 열처리를 하지 않은 시료의 경우에는 약  $200^\circ\text{C}$  부근에서 열기전력이 정(+)으로 반전하였다. 열기전력이 온도에 따

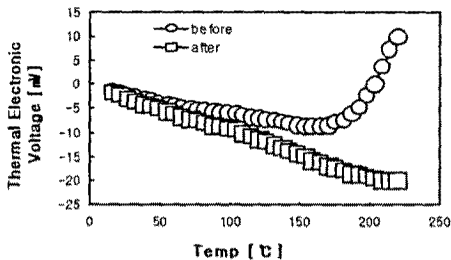


Fig 8. Characteristic of thermoelectric power in PbS thin films annealed at  $300^\circ\text{C}$  and non-annealed

라서 바뀐 이유는 PbS의 물질의 확산 캐리어가 변함을 나타낸다. 그러므로 PbS 박막은 비교적 낮은 온도에서는 p형이나  $200^\circ\text{C}$  이상에서는 n형의 성질을 갖는다. 그러나 열처리를  $300^\circ\text{C}$ 에서 5시간을 한 경우에는  $250^\circ\text{C}$  까지는 비교적 안정한 p형 성질을 가졌다. 또한 온도가 증가함에 따라서 열기전력이 증가한 이유는 온도 증가에 의한 캐리어의 생성이 증가하였기 때문이다

## 5. 결론

본 연구에서는 PbS 박막의 최적화와 열기전력 특성을 조사하였다. PbS 박막은 Thiourea의 양이  $4\text{-}8\text{ml/l}$ , Triethanolamine  $1\text{-}2\text{ml}$ , NaOH가  $10\text{ml}$ 에서 양호하였다. Pb와 S의 몰비는  $3:7$ 로 나타났다. PbS 박막 증착시 온도에 따라  $50^\circ\text{C}$ 에서는  $30^\circ\text{C}$ 보다 박막의 결정화 정도가 좋았고 약 3배의 박막 증착율을 보였다. PbS의 열기전력 계수는 약  $500\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 이다. PbS 박막은 약  $200^\circ\text{C}$ 에서 p형에서 n형의 반도체로 변하였다.  $300^\circ\text{C}$ 로 열처리한 시료는  $250^\circ\text{C}$ 까지에서는 안정한 p형 반도체 성질을 가졌다.

## 감사의 글

이 논문은 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). E. Indrea and Adriana Barbu, Applied Surface Science, 106, pp. 498-501, 1996.
- 3). R. Suarez and P. K. Nair, J. Solid State Chemistry, 123, pp.296-300, 1996.
- 4). Heana Pop, Crisina Nascu, Violeta Ionescu, E. Indrea, I. Bratu, Thin Solid films, 307, pp. 240-244, 1997.
- 5). F. C. Meldrum, J. Flath and W. Knoll, J Mater. Chem., 9, pp.711-723, 1999.
- 6). Paul O'Brien and Tahir Saeed, Journal of Crystal Growth 158, pp.497-504 1996.
- 7). Paul O'Brien and John McAleese, J. Mater. Chem., 8(11), pp. 2309-2314, 1998.