

PbO 薄膜에 대한 研究

(A Study on the PbO Thin Films)

鄭 昌 燮*
(Chung, Chang Sub)

要 約

斜方晶系 多結晶 構造를 갖는 黃色 PbO 薄膜을 Flash 蒸着法으로 PbO 粉末을 蒸着한 후 蒸着된 薄膜을 공기 중에서 熱處理 하여 만들었다.

이 薄膜의 energy gap은 2.63eV이며 電氣 傳導形은 p type이고 結晶粒子的 크기는 670nm였다.

Abstract

Orthorhombic yellow PbO thin films were prepared by evaporating PbO powder in vacuum and annealed in air. The evaporation was carried out by flashing method.

The energy gap, the type of electric conduction and the grain size of these films were 2.63eV, p type, and 670 nm respectively.

1. 序 論

PbO單結晶은 두 개의 結晶形을 갖는데 周圍溫度가 488.5°C 이하에서는 赤色の 안정한 正方晶系 PbO로 存在하고 周圍溫度가 488.5°C 이상에서는 黃色的 안정한 斜方晶系 PbO로 存在한다¹⁾.

PbO가 갖는 光電半導體로서의 物性 때문에 PbO單結晶에 대한 研究는 많이 이루어 졌으나^{2,3)} PbO薄膜에 대한 研究는 Bruining⁴⁾과 Heijne⁵⁾등의 光電特性 및 薄膜 製造 條件에 따라 正方晶系와 斜方晶系 PbO가 混合된 多結晶 薄膜을 形成한다는 研究와 Bigelow와 Hag⁶⁾의 PbO 薄膜 X-ray vidicon target 개발 및 de Haan⁷⁾등의 PbO 薄膜을 光電層으로 사용한 television의 pick-up tube의 개발등에 대한 研究가 보고 되었으며 최근에 光電流의 memory效果⁸⁾ 電子 放出⁹⁾ 등에 대한 研究가 進行되고 있다. 本 研究에서는 PbO 薄膜의 製造 條件과 物性을 硈明하려는 基礎 研究의 하나로 Flash 蒸着法으로 黃色 PbO 多結晶 薄膜을 製造하여 그 特性을 調查 檢討 하였다.

2. 實 驗

2-1. PbO薄膜製造

酸性溶液과 超音波로 表面을 깨끗이 씻은 光學用

slide glass를 眞空 裝置¹⁰⁾의 bell jar內的 基板 溫度 調節 裝置에 부착 한 다음 hopper에 純度 99.9%의 PbO powder (Hayashi pure chemical industries 製)를 2gr. 貯藏한 후 bell jar를 닫고 排氣하였다. 眞空度가 2×10^{-5} Torr 될 때 基板을 加熱하여 基板 溫度를 200°C, 300°C, 400°C로 각각 固定한 다음 蒸發源인 alumina bat를 加熱하여 1000°C를 維持하고 shutter를 연 다음 진공 bell jar 외부에서 力學의 方法으로 hopper를 진동시켜 hopper에 貯藏된 PbO가 boat에 떨어짐과 동시에 蒸發되어 基板에 附着 되도록 하여 PbO 多結晶 薄膜을 만들고 공기 중에서 30분간 200°C, 300°C, 400°C로 熱處理하여, 黃色 PbO 多結晶 薄膜을 만들었다. 構造 및 光學的 特性 測定用은 1.5 cm \times 2.0 cm의 面積으로 蒸着하였으며 電氣의 特性 測定用은 1.0 cm \times 2.0 cm의 面積으로 蒸着하였고 薄膜의 두께는 1800Å ~ 2300Å이었다. 蒸着中 眞空度는 6×10^{-5} Torr 이하를 維持했으며 基板 溫度는 Fe-Constantan 熱電對로 蒸發源의 溫度는 Chromal-Alumel 熱電對를 使用하여 測定했다.

2-2. 特性 測定方法

結晶 構造는 X-ray diffractometer (日本理化學製)로 回折線을 記錄하여 分析 檢討 했으며 電氣의 光學的 特性은 spectrophotometer (Shimadzu M.P.S. 5000) 및 electrometer로 測定했다. 모든 測定은 室溫에서 하였다.

*正會員, 全南大學校 文理科大學 物理學科
(Dept. of physics, Chunam National University)
接受日字: 1978年 10月 2日

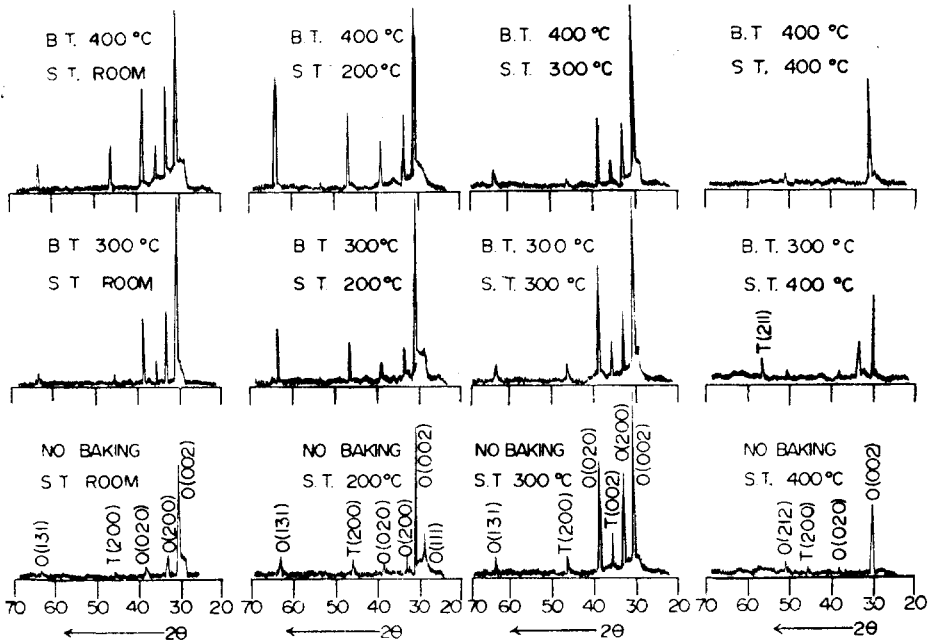


Fig.1. X-ray diffraction peaks of PbO thin films.

3. 實驗 結果와 考察

3-1. PbO 薄膜의 構造

PbO 薄膜 蒸着時 基板溫度(S.T.)를 room temperature, 200°, 300°, 400°C로 調節한 후 공기중에서 熱處理 溫度(B.T.)를 300° 및 400°C로 하여 30분간 熱處理 할 때 각 薄膜의 X-ray 回折圖는 그림 1 과 같이 正方晶系와 斜方晶系가 混在한 多 結晶 薄膜으로 Murayama¹²⁾의 結果와 類似하게 나타났다.

基板溫度를 room temperature로 하고 熱處理하지 않을 때 斜方晶系 (002)면의 回折線이 강하게 나타나고 正方晶系 (200)面 및 斜方晶系의 (131), (020), (200)면의 peak가 나타났다. 熱處理 溫度를 증가시킬 때 斜方晶系 PbO와 正方晶系 PbO의 peak는 다 같이 增加하고, 基板溫度를 200°C, 熱處理 溫度를 400°로 增加시킬 때는 斜方晶系(131)면의 peak가 강하게 나타났으나, 基板溫度를 300°C로 增加시키고 400°C로 熱處理 하여 줄 때는 斜方晶系 (131)면의 peak는 顯著히 減少했으며 基板溫度를 400°C로 增加시키고 熱處理 溫度를 400°C로 할 때 斜方晶系 (002)면의 peak만 강하게 나타나고 다른 peak는 顯著히 減少했다. 이러한 現象은 Murayama¹²⁾등의 結果에서와 같이 正方晶系 PbO와 斜方晶系 PbO가 混在한 PbO 多 結晶

薄膜이 基板溫度와 熱處理 溫度를 增加시켜 줄 때 斜方晶系薄膜으로 되어 가기 때문이다.

3-2. PbO薄膜의 結晶粒子 成長

PbO薄膜의 蒸着 條件에 따른 結晶粒子의 成長을 檢討하기 위하여 斜方晶系(002)면의 peak에 Scherrer¹³⁾의 方程式

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

에 代入하여 換算했다. 여기서 D 는 結晶粒子의 크기, k 는 形狀因子, β 는 結晶粒子의 크기에 따른 回折線의

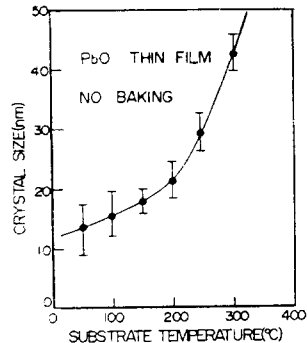


Fig. 2. Substrate temperature dependence of Crystal size in PbO thin films.

幅이며 θ 는 斜方晶系 (002)面을 나타내는 角이다. 같다.
 基板溫度와 熱處理 溫度의 增加에 따른 結晶粒子的 成
 長은 그림 2, 그림 3과 같다.

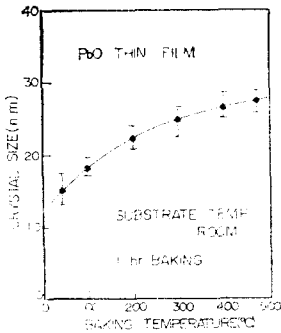


Fig. 3. Baking temperature dependence of crystal size in PbO thin films.

基板溫度가 增加할 때 PbO薄膜의 結晶粒子的는 10nm에서 40nm까지 增加 했으며 基板溫度가 300°C이상으
 될 때는 急激한 增加를 보여 주었고 熱處理溫度가 增加
 할 때는 10nm에서 30nm까지 서서히 增加했다.

基板溫度와 熱處理 溫度를 다 같이 400°C로 한 黃色
 PbO 多 結晶 薄膜의 경우 結晶粒子的의 크기는 670nm
 였다.

3-3. PbO薄膜의 光學의 特性

基板溫度를 400°C로 하여 蒸着한 후 공기 중에서
 400°C로 熱處理하여 얻은 黃色의 斜方晶系 PbO薄膜
 의 可視光領域에서 Spectrophotometer에 의한 光透
 過 特性은 그림 4와 같다. 400nm에서 1.7%의 光을
 透過 시켰으나 540nm에서는 50%의 光을 透過 시키고
 있다.

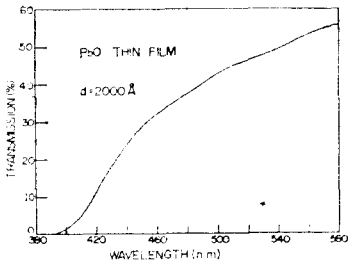


Fig. 4. Light transmission characteristic of PbO thin films.

그림 4의 光透過 特性으로부터 바로 換算한 PbO薄
 膜의 光吸收係數의 入射光 波長 依存性은 그림 5와

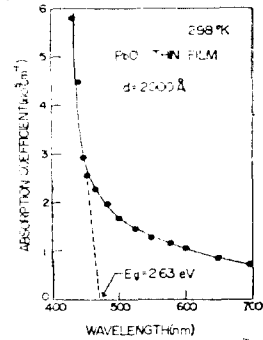


Fig. 5. Absorption coefficients dependence on wave length in PbO thin films.

吸收係數는 $\sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ 정도였으며 그림 5의 曲線으
 로부터 구한 黃色 斜方晶系 PbO多結晶 薄膜의 energy
 gap은 2.63 eV이었으며 이 값은 妥當한 값으로 생각
 된다¹²⁾.

3-4. PbO薄膜의 電氣의 特性

PbO薄膜의 面積抵抗을 electrometer로 測定한 結
 果 蒸着時 基板溫度를 增加시킬 때 增加 했으며 熱處
 理 溫度를 增加시킬 때도 增加했다. 그림 6에서 보여
 준 것과 같이 基板溫度를 室溫으로 했을 때 面積抵抗이
 80ohm/cm^2 이던 것이 300°C로 熱處理 해 줄 때 7×10^6
 ohm/cm^2 로 增加 했으며 基板溫度를 300°C로 하
 준 PbO薄膜의 面積抵抗은 10^8ohm/cm^2 이던 것이 360°C
 로 熱處理 해 줄 때 $3 \times 10^7 \text{ohm/cm}^2$ 로 增加했다. 이
 러한 現象은 眞空 中에서 PbO 粉末을 蒸着시킬 때
 還元 되었다가 熱處理 하므로써 再酸化 되어 완전히
 PbO로 되기 때문이라고 생각된다. 基板溫度를 400°C
 로 하여 蒸着한 후 공기 중에서 400°C로 30분간 熱處

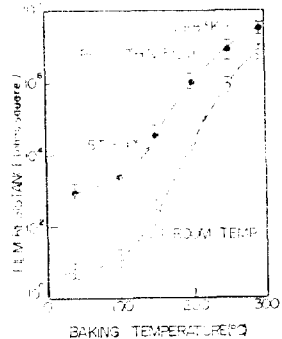


Fig. 6. Film resistance dependence on baking temperature.

理하여 얻은 黃色 斜方晶系 PbO多結晶 薄膜은 熱起電力法으로 傳導形을 測定한 結果 P型의 電氣傳導를 갖고 있었다.

4. 結 論

基板 溫度를 400°C로 하여 Flash 蒸着法으로 PbO 粉末로부터 蒸着하여 만든 PbO薄膜을 공기 중에서 400°C로 30분간 熱處理 해 줄때 黃色 斜方晶系 PbO多結晶 薄膜이 되었으며 (002)面으로 結晶이 成長된 薄膜이 되었다.

(002)面으로 成長된 黃色 斜方晶系 PbO多結晶 薄膜은 光吸收特性으로부터 測定한 energy gap이 2.63 eV이며 P型 電氣傳導를 갖고 있었고 結晶粒子的 크기는 670nm였다.

謝 辭

PbO 薄膜의 X-ray 回折線을 記錄 해 주신 全北大學校 金永基 博士님께 感謝를 드린다.

參 考 文 獻

1. 村山洋二, 栢木邦宏; 直空 13, 204 (1972).

2. K.E. Haq; J. of Appl. phys. 33, 2606(1962).
3. 津田智幸, 渡邊英夫, 和田正信; 東北大學通信談話記錄 39, 138 (1970).
4. H. Bruining; La Ricerca Scientifica 24, Sppl.1, 194 (1954).
5. L. Heijne; Acta electronica 2, 124 (1951/1958).
6. J.E. Bigelow and K.E. Haq; J. Appl. phys. 33, 2980 (1962).
7. E.F. de Haan, A. van der Drift and P.P.M. Schampers; philips tech. Rev. 25, 133(1963/1964).
8. V.N.Momasov, O.A. Timofeev; Sovietphys Semiconductor 9, 77 (1975).
9. 荒木, 土高平原; 第35回 日本應用物理學會發表 (1974. 10.8).
10. 曹判尙; 電子工學會誌 13, 6, 16(1977).
11. Emmett F. Kaelble; Hand book of X-rays, McGraw Hill, New York, (1967).
12. J. Van der Broek; philips Res. Repts. 20, 674 (1965).

