

## CBD 방법에 의한 PbS-CuS 박막의 전기적 특성

### Electrical Properties of PbS-CuS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition

정수태\*, 조종래\*, 조정호\*, 정재훈\*, 김강언\*, 조상희\*\*

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

#### Abstract

PbS, CuS and (Pb,Cu)S thin films were chemically deposited on glass from alkaline baths containing lead acetate, copper chloride, thiourea and triethanolamine. The deposition, optical, resistivity and thermal electric properties of these films were studied. PbS thin films showed a hexagonal structure and CuS thin films showed amorphous. The crystalline of (Pb,Cu)S thin films was obtained by heat treatment at 200°C and the deposition ratio of Pb to Cu showed 7:3. The energy gap of PbS, CuS and (Pb,Cu)S thin films were 1.7, 2.1 and 2.4 eV, respectively. Sheet resistance of PbS thin films was less affected on thermal annealing, but those of (Pb,Cu)S and CuS thin films were more reduced about 3 orders of magnitude. All of those thin films indicated p type semiconductor in temperature ranging from 30°C to 150°C.

**Key Words** : PbS, CuS, (Pb,Cu)S, chemically deposition, thermal electric

#### 1. 서론

PbS와 CuS의 박막은 화학적 용액 증착(chemical bath deposition ; CBD)으로 쉽게 얻을 수 있는 화합물 반도체 물질이다. CBD 방법은 화학반응 중에 일어나는 석출물을 박막의 형태로 기판상에 증착시키기 위하여 효과적으로 화학반응을 제어하는 것이다. 이것은 장치가 매우 간단하면서 넓은 면이나 곡면 등에 관계없이 저렴한 가격으로 증착할 수 있는 장점 때문에 매우 관심 있는 분야이다. PbS 박

막은 적외선 영역에서 광 응답성이 우수하여 광 검출기나 태양 광 제어에 응용되므로 PbS 박막의 물성에 대한 연구가 되고 있다.[1,2] 또한 CuS 박막은 태양광 복사창의 가시광선과 적외선 양을 제어하는데 응용되므로 CuS 박막의 광 특성과 전기적 특성에 대한 연구가 되고 있다.[3-5] 그리고 PbS, CuS, CdS 및 ZnS 등의 단일 화합물의 우수한 특성을 고려한 PbS-CuS[6], CuS-ZnS[7] 및 CdS-ZnS[8] 등의 복합화합물에 대한 물성의 연구가 있었으며, PbS와 CdS의 2중층에 대한[9] 물성연구도 보고되었다. 특히 Suarez and Nair[6]는 PbS-CuS 박막을 열처리함으로써 투과율이 증가하고 저항이 감소함을 보고하였으나, 박막의 형성과 열기전력에 대한 특성을 비교한 것은 없었다.

본 논문에서는  $PbS_{(1-x)}-CuS_x$ 에서 x량의 변화(x=0, 0.5, 1)에 따른 화학적 박막의 형성과 광학적, 전기저항 및 열기전력 특성 등을 조사하여  $PbS(x=0)$ ,  $CuS(x=1)$  및  $(Pb,Cu)S(x=0.5)$ 의 물성들

\* : 경북대학교 공과대학교 전자공학과  
(부산광역시 남구 대연 3동 599-1)  
Fax : 051-620-6460  
E-mail : chohan@hanmir.com

\*\* : 경북대학교 무기재료공학과  
2000년 12월 14일 접수, 2001년 2월 15일 1차심사완료  
2001년 4월 11일 2차심사완료

을 서로 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 박막의 형성

유리 기판 위에 CBD방법으로  $Pb_{1-x}Cu_xS$ 의 박막을 만들었으며, x의 값은 0, 0.5 및 1이다. 이때 사용된 약품은 lead acetate [ $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ], NaOH, triethanolamine(TEA라 함) [ $C_6H_{15}NO_3$ ], copper chloride [ $CuCl_2$ ] 및 thiourea [ $(NH_3)_2CS$ ]이고, 각각의 약품을 미리 1M의 용액으로 만들었다. 실험조건에 적합한 온도( $30^\circ C \sim 60^\circ C$ )로 제어하는 가열기 위에 증류수 약 85ml를 담은 100ml 유리 비이커를 놓고, 비이커 속에 전 처리한 유리기판(mariefeld)을 비이커 벽면에 기대어 놓았다. 그리고 증착 시간은 30분에서 150분까지 변화시켰다. Pb와 Cu는 그 용해도가 다르기 때문에 양호한 박막을 만들기 위해서 x의 값에 따라 3가지 방법으로 시료를 만들었다. 첫째, PbS(x=0) 박막은 lead acetate 2.5ml, NaOH 10ml (p.H 11이상) 및 TEA 2ml를 섞은 후에 thiourea 6ml를 혼합하여 제작하였다. 둘째, CuS(x=1) 박막은 PbS와 같은 방법으로 증착할 경우 Cu와 S의 반응속도가 빨라서 유리 기판에 잘 증착이 되지 않고 침전이 되었다. 그래서 copper chloride 2.5ml와 TEA 20ml를 먼저 충분히 혼합하였다. 이 이유는 TEA가 Cu의 분해 속도를 지연시키는 작용을 하기 때문이다. 그 후 NaOH 10ml와 thiourea 6ml를 동시에 첨가하였다.(NaOH를 첨가 후 thiourea를 첨가할 경우에는 용액의 색깔이 녹색으로 변하며 반응이 빨리 일어났다) 셋째,  $(Pb,Cu)S$  (x=0.5) 박막은 lead acetate 1.25ml와 TEA 2ml를 먼저 섞은 후에 copper chloride 1.25ml와 TEA 3ml를 혼합하였다. 그 후 NaOH 10ml를 사용하여 pH를 11이상으로 유지하고 thiourea 6ml를 첨가하였다.

### 2.2 측정

PbS-CuS 박막들의 증착상태는 육안으로 점검하였으며, 박막의 두께는 Surface Profiler(Tencor, AS-500)로 측정하였다. 박막의 성분은 XRD(Rigaku, D/max-2500) 및 EDX(Hitachi, S-4200)로 분석하였다. 박막의 면저항은 4탐침법(Chang min, SR-1000)으로 측정하였다. 그리고 박막의 열전계수를 측정하기 위하여 열기전력을 측정하는 장치는 그림 1과 같다. 시료는 유리기판( $75 \times 25 \times 0.5 \text{ mm}^3$ )위에  $50 \times 5 \text{ mm}^2$ 의 박막을 증착하고, 전극으로 Cu를 증착 하였다 (DC sputter 사용). 이 시편의 한쪽 편에는 고온을 가하고 다른 쪽에는 저온을 가

하였으며, 고온과 저온의 온도차이는  $10^\circ C$ 로 유지하고, 온도는 고온과 저온을 동시에  $2^\circ C/min$ 의 비율로 증가 시켰다.

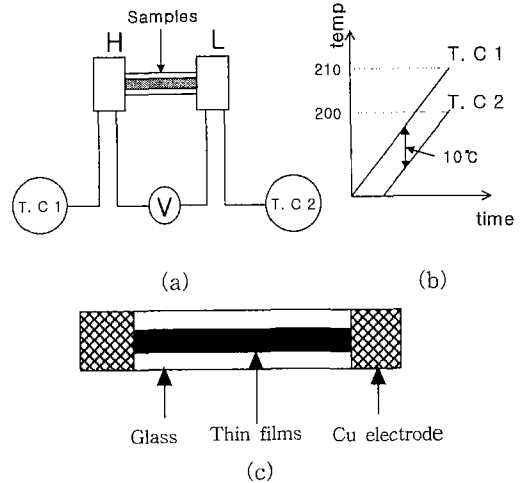


그림 1. 열기전력 측정 장치 (a) 장치도, (b) 온도 그래프, (c) 샘플 (T.C : 온도 제어기).

Fig. 1. A scheme of measuring thermoelectric power (a) diagram, (b) temperature chart, (c) sample (T.C : Temperature controller).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 박막 증착 특성

그림 2는 PbS 박막의 증착 시간에 대한 막의 두께를 나타낸 것이다. 반응온도가  $30^\circ C$ 에서는 반응시

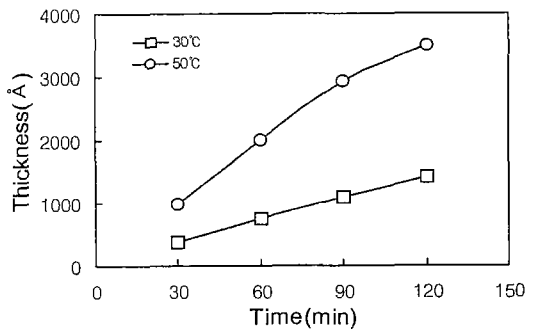


그림 2. PbS 박막의 증착 시간에 대한 막의 두께.  
Fig. 2. Thickness of PbS thin film vs. deposition times.

간이 길수록 증착율이 거의 비례적으로 증가하였으나 반응온도가 50°C의 경우에는 반응시간이 90분 이상에서 그 증착율이 둔화되었다. 이것은 용액 속에 있는 Pb와 S의 양이 일정함으로 인하여 시간 경과에 따른 PbS의 반응 양이 감소하기 때문이다. 그리고 반응온도가 30°C에서 50°C로 증가함에 따라서 그 증착율은 약 3배정도 증가함을 보였다. 이러한 결과는 용액의 온도가 증가할수록 Pb와 S의 용해 및 반응속도가 지수적으로 증가하였기 때문이다.

그림 3은 30분 증착한 PbS 박막의 XRD 결과를 나타낸 것으로 6방정계임을 알 수 있다. 50°C에서 증착한 박막은 30°C에서 증착한 박막보다 결정화 정도가 훨씬 좋음을 나타내었다. 이러한 결정구조의 차이는 전기적 특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

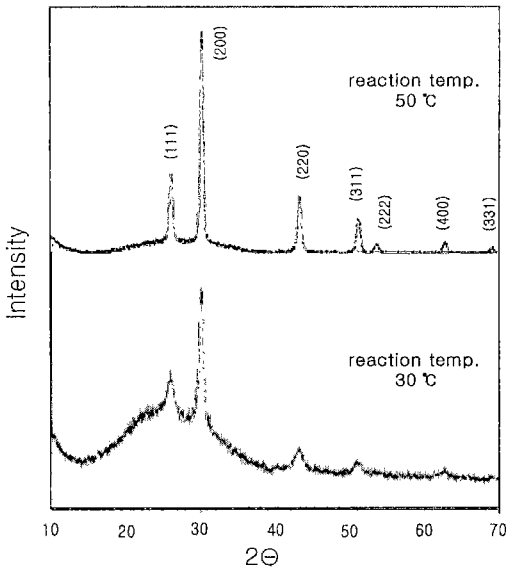


그림 3. PbS 박막의 X선 회절피크.  
Fig. 3. XRD patterns of PbS thin films.

그림4는 반응시간에 따른 CuS박막의 두께를 나타내었다. 용액의 온도가 40°C에서는 반응속도가 빨라 15분 이상 증착 하였을 때 막이 갈라지면서 벗겨지기 시작하였으며, 반응온도가 50°C에서는 더욱 반응속도가 빠르게 나타났다. 즉 반응온도가 증가할수록 유리기판에 증착 되지 않고 오히려 많은 CuS가 침전되었다. 그러나 30°C에서 증착한 경우에는 막의 상태가 대체로 양호하였고, 반응 시간이 60분에서 막의 두께는 2000 Å이 되었다. 그러나 그 이상의 시간에서는 증착된 막이 벗겨지기 시작하였다.

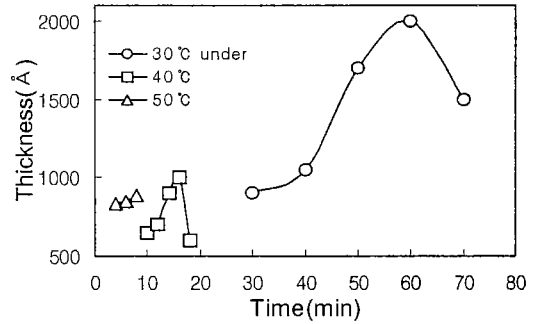


그림 4. CuS 박막의 증착 시간에 대한 막의 두께.  
Fig. 4. Thickness of CuS films vs. deposition times.

이러한 결과는 Hu and Nair[5]의 보고(40°C의 경우에 4시간동안 증착)와는 차이가 있으나, 반응온도가 낮을 경우에 증착 시간이 점차로 늘어가는 현상은 일치하였다.

그림 5는 CuS 박막과 그 침전물의 XRD결과를 나타낸 것이다. CuS 박막의 XRD 결과는 유리기판의 XRD 분석과 비슷한 형태(위치는 같고 강도만 증가)인 비정질성을 나타내었다. 그러나 침전물의 XRD 피이크는 CuS의 결정상(JCPDS file 79-2321)들이 관찰되었다. CuS 박막이 비정질성을 나타내는

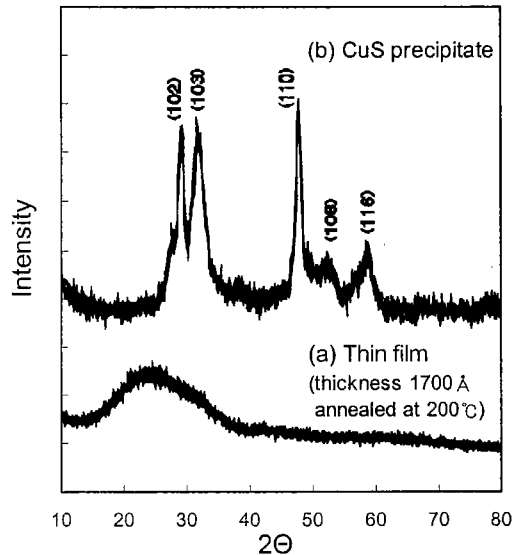


그림 5. CuS 박막(a)과 침전물(b)의 X선 회절피크.  
Fig. 5. XRD patterns of CuS thin films(a) and precipitate(b).

이유는 CuS의 결정이 아주 미세하던지 아니면 Cu와 S가 규칙적으로 결정성을 이루지 않는 것으로 추측되나 그 자세한 이유는 해결해야 할 문제이다.

그림 6은 (Pb,Cu)S 박막의 증착 시간에 대한 막의 두께를 나타내었다. 박막의 두께는 반응 시간의 증가에 따라 비례적으로 증가하였으나, 반응온도에 따른 영향이 비교적 적었다. 이러한 이유는 다음과 같다. 즉, PbS는 반응온도가 증가함에 따라서 증착율이 증가한 반면에 CuS는 증착율이 감소하기 때문이다.

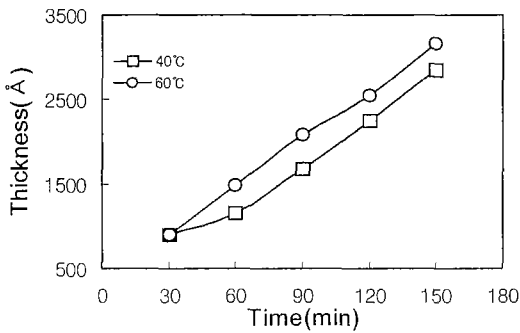


그림 6. (Pb,Cu)S 박막의 증착시간에 대한 막의 두께.  
Fig. 6. Thickness of (Pb,Cu)S thin films vs. deposition times.

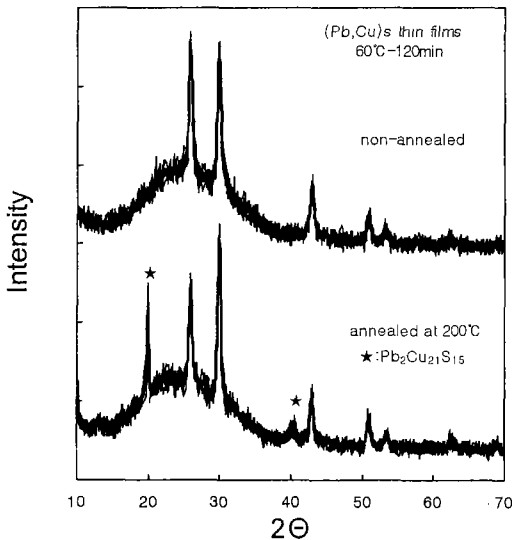


그림 7. (Pb,Cu)S 박막의 X선 회절피크.  
Fig. 7. XRD patterns of (Pb,Cu)S thin film.

그림 7은 (Pb,Cu)S 박막의 XRD결과를 나타낸 것이다. 열처리전의 시료에는 PbS만의 피이크만 관찰되었으나, 열처리 후의 시료에서는 2θ가 20° 부근과 40° 부근에서 PbS와는 다른 피이크가 관찰되었다. 이 피이크들(★ 표시)이 CuS의 것은 아니지만, Pb<sub>2</sub>Cu<sub>21</sub>S<sub>15</sub>의 피이크(JCPDS file 74-0821)가 존재하였다. 그러므로 (Pb,Cu)S는 Pb와 Cu의 화합물이 열처리에 의해서 생성됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 Suarez and Nair의 보고[6]와는 차이가 있었다. 즉, 그들은 침전물에서 CuS를 확인하였으나, 박막에서는 확인되지 않았다. 이러한 차이는 본 실험의 경우 반응온도가 비교적 높은 60°C에서 행하였기 때문에 결정질의PbS 영향으로 CuS의 결정화를 촉진하였다고 생각된다.

표 1. EDX 분석에 의한 PbS-CuS 박막의 조성.  
(몰 %)

Table 1. Composition of PbS-CuS thin films by EDX analysis.(mole %)

element	Pb	Cu	S
PbS	30.53	-	69.47
(Pb,Cu)S	25.89	11.60	62.51
CuS	-	12.31	87.69

표 1은 PbS-CuS 박막의 EDX 분석을 나타낸 것이다. 모든 박막의 시료에서 S의 몰비가 Pb나 Cu에 비하여 과잉을 나타내었다. 이러한 이유를 파악하고자 PbS에 대해서 조사하였다. 즉, lead acetate와 thiourea의 비율(Pb/S=0.3-25)을 변화시켜 보았으나, 그 조성에 거의 무관하게 Pb와 S의 비율이 약 3:7을 보였다[10]. 그리고 표 1에서 Cu는 Pb에 비하여 증착율이 약 50%를 나타내었다. 이것은 Pb와 Cu의 S에 대한 반응성정도 관계가 있지만, 또 다른 이유는 Pb와 Cu의 용해도의 차이(Pb는 10<sup>-28</sup>, Cu는 6×10<sup>-36</sup>)[11] 때문이라 생각한다.

### 3.2 광학적 특성

그림 8은 PbS-CuS 박막(열처리 전)의 투과곡선을 나타낸 것이다. CuS의 투과율이 PbS에 비하여 비교적 적음을 보였는데, 이러한 현상은 물질의 에너지 갭에 좌우된다. 박막의 에너지 갭, E<sub>g</sub>를 조사하기 위하여 광학적 이론으로 주어지는  $\alpha h\nu = (\alpha h\nu - E_g)^{0.5}$ 를 사용하였다. 여기서 α는 흡수계수이고, hν는 입사 광자의 에너지이다.

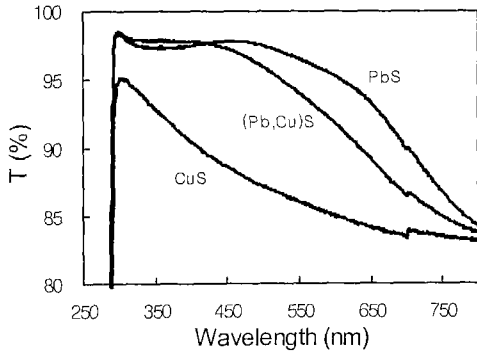


그림 8. PbS-CuS 박막의 광 투과 스펙트럼.

Fig. 8. Optical transmittance spectra for PbS-CuS thin films.

그림9는 박막시료의  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 PbS의 에너지 갭은 약 1.6 eV, (Pb,Cu)S는 약 2.1 eV, CuS는 약 2.4 eV를 가졌다. PbS의 경우 단결정에서는 에너지 갭이 0.37 eV로 알려져 있으나, 비교적 많은 연구자들이 CBD 방법으로 PbS 박막에 대한 연구가 있었음에도 불구하고 PbS 박막의 에너지 갭에 대한 자료를 찾지 못하였다. 그러나 Arenas 등[12]의 보고에 의하면 ZnS 박

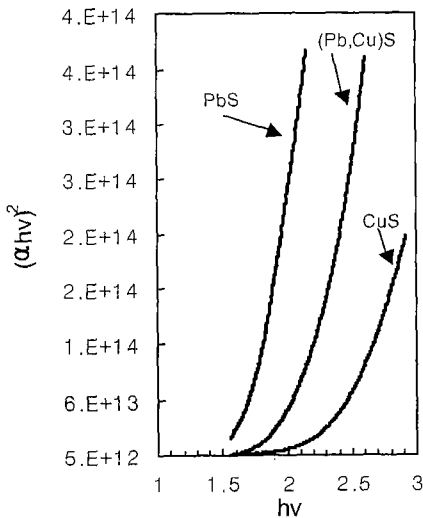


그림 9. PbS-CuS 박막의  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  곡선. (두께 1700Å)

Fig. 9.  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  curve of PbS-CuS thin films. (thickness 1700Å)

막(CBD방법)의 에너지 갭은 벌크형에 비하여 다소 높은 것으로 보고하였으며, 그들은 이러한 이유를 전하의 양자역학적 제한(quantum confinement)을 일으키는 미소결정에 기인하는 것으로 설명하였다. 그러므로 PbS 박막의 경우에 에너지 갭이 높은 이유는 박막의 결정이 미세(그림 3에서 (200)면의 반치폭을 Sherrer 공식에 적용시켜 계산한 입경은 약 15 nm임)하기 때문이라 생각한다. 그리고 CuS의 에너지 갭은 Grozdanov and Najdoski[4]의 결과(2.4~2.58 eV)와 거의 비슷함을 보였다.

### 3.3 전기적 특성

그림 10은 PbS 박막의 증착시간에 따른 면저항을 나타낸 것이다. 용액의 온도가 40°C인 경우에는 시료의 저항이  $3 \times 10^6 \Omega/\square$ 에서 증착 시간이 증가함에 따라서 지수적으로 감소하다가 90분 이상에서는  $3 \times 10^5 \Omega/\square$ 로 감소되었다. 그러나 용액의 온도가 60°C에서는 증착시간에 관계없이 거의 일정하였으며, 그 값은 약  $1.2 \times 10^5 \Omega/\square$ 이었다. 용액의 온도가 40°C의 경우에 면저항의 값이 높은 이유는 그림 3에서와 같이 PbS의 반응온도가 낮으면 결정화 정도가 결여되었기(비정질상태) 때문이라 생각한다.

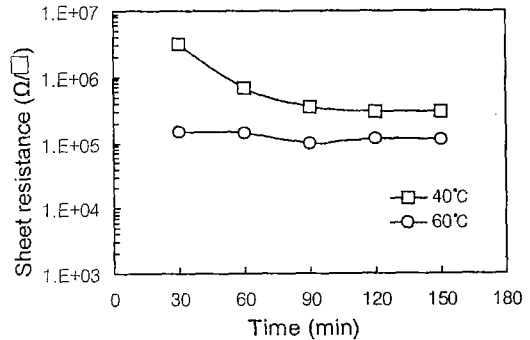


그림 10. PbS 박막의 증착시간에 대한 면저항.

Fig. 10. Sheet resistance of PbS thin films vs. deposition time.

그림 11은 (Pb,Cu)S 박막의 면저항을 나타낸 것이다. 박막의 면저항은 증착시간이 90분 이상에서도 안정화되지 않았으며, 그 값들은 PbS에 비하여 높은 값을 보였다. 이러한 이유는 그림 7과 같이 열처리 전의 (Pb,Cu)S의 박막 상태는 PbS에 비하여 박막의 결정화 정도가 나쁘기 때문이라 생각한다. 한편 유감스럽게도 CuS박막의 경우에는 막의 상태가 불량하여 증착시간에 대한 면저항을 측정할 수가 없었다.

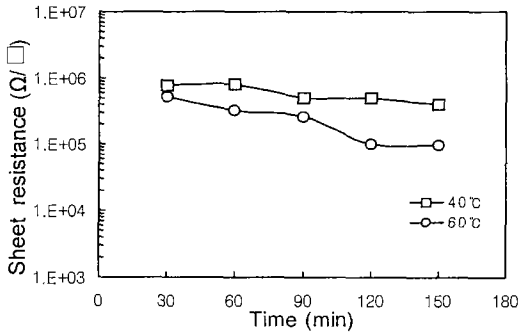


그림 11. (Pb,Cu)S 박막의 증착 시간에 대한 면저항.  
 Fig. 11. Sheet resistance versus deposition time for (Pb,Cu)S thin films.

표 2는 1700 Å로 증착한 PbS-CuS 박막의 열처리 전과 200°C로 1시간 열처리한 시료의 면저항을 나타낸 것이다. PbS는 열처리 전과 후에 있어서 변화가 적었다. 이것은 PbS의 결정성은 열처리 전이나 후에 있어서 큰 차이점이 없었기 때문이다. 그러나 (Pb,Cu)S와 CuS에서는 열처리한 시료의 면저항이 열처리 전의 값보다도 매우 크게 변하였다. 즉 (Pb,Cu)S는 57 MΩ/□에서 10 kΩ/□으로 약 1/5000로 감소하였다. 이러한 결과는 다른 연구자의 결과와도 일치하였다. Nair 등[3]에 의하면 CuS는 열처리 온도가 100°C 이상이면 면저항이 열처리 전의 약 1/10000로 감소함을 보고하였고, Hu and Nair[5]와 Suarez and Nair[6]도 열처리를 한 시료에서 면저항이 감소하는 이유는 그림 7에서 (Pb,Cu)S 박막에 Pb<sub>2</sub>Cu<sub>21</sub>S<sub>15</sub>와 같은 결정성 화합물이 생성되었기 때문이다.

표 2. PbS-CuS 박막의 면저항.  
 Table 2. Sheet resistance of PbS-CuS thin films.

	non-annealed	annealed(200°C)
PbS	52 MΩ/□	64 MΩ/□
(Pb,Cu)S	57 MΩ/□	10 KΩ/□
CuS	77 MΩ/□	29 KΩ/□

3.4 열기전력 특성

열기전력 특성은 반도체 물질의 n 또는 p형을 결정하는 가장 간단한 방법이다. 그림 12는 200°C로 1시간 열처리한 PbS-CuS 박막의 열전계수를 나타낸

것으로 '+'의 열전계수는 p형, '-'의 열전계수는 n형을 나타낸다. PbS의 경우 실온에서는 '+'의 열전계수를 나타내었으나, 온도가 올라갈수록 서서히 감소하여 150°C 부근에서 '-'의 열전계수를 나타내었다. 이것은 PbS가 p형에서 n형으로 변화됨을 의미한다. Indrea and Barbu[1]에 의하면 PbS는 온도가 낮을 경우에는 p형이지만, 온도가 높아지면 PbS 결정 표면에 많은 산소의 화학적 흡착이 일어나 산화물 결정 간격(oxide-intercrystalline) 장벽이 발생되어 n형으로 변화된다고 하였다.

CuS는 '+'의 열전계수를 보였다. 이러한 결과는 일반적으로 보고[5]된 바와 같이 p형임을 알 수 있다. 온도의 증가에 따라 150°C까지는 열전계수가 약 200 μV/°C로 거의 일정하였지만, 150°C에서 200°C까지는 온도증가에 비례적으로 증가하여 200°C에서는 열전계수가 500 μV/°C를 나타내었다.

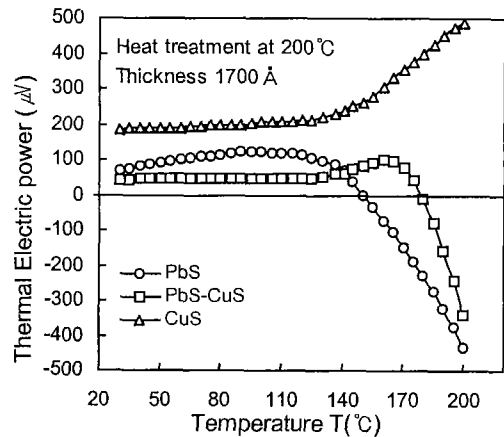


그림 12. 두께 1700 Å의 PbS-CuS 박막의 열기전력 특성.  
 Fig. 12. Characteristic of thermal electric power in (Pb,Cu)S thin films with thickness of 1700 Å.

(Pb,Cu)S의 경우 180°C까지는 열전계수가 '+'를 나타내었으며, 그 값은 약 40 μV/°C로 거의 일정하였다. 그러나 그 이상의 온도에서는 '-'의 열전계수를 나타내었고, 온도의 증가와 함께 증가함을 보였다. 180°C까지 (Pb,Cu)S가 p형인 것은 Suarez and Nair<sup>6)</sup>의 결과와 일치하였으나, 그 이상에서는 PbS와 같은 n형을 나타내었다. 한편 약 150°C이하의 온도에서 PbS와 CuS가 모두 p형이고, 그 열기전력이 큼에도 불구하고 (Pb,Cu)S의 열기전력이 매우 적고, 높은 온도에 걸쳐서 비교적 일정한 열기전력을 나타낸 이유는 전술한 EDX 분석에서 (Pb,Cu)S 박막

의 Pb 및 Cu와 S의 몰비가 비교적 정량적인 것이 가깝기 때문에 열기전력이 매우 적은 것으로 생각된다. 이상과 같은 결과로 (Pb,Cu)S 박막은 비교적 광 투과성이 우수하고, 저항도 매우 적으며, 또한 열전계수도 매우 적으므로 태양광의 가시광선과 자외선의 양을 제어하는 전극으로 적합하다고 생각한다.

#### 4. 결 론

CBD 방법으로 만든  $PbS_{(1-x)}-CuS_x$  박막에서 x의 변화(x=0, 0.5, 1)에 대한 박막의 형성과 전기적 특성을 조사하였다.

- 1) PbS 박막은 6방정계의 다결정질이며, CuS 박막은 비정질을 나타내었다. 그러나 (Pb,Cu)S는 열처리 외 의해서 결정성을 나타내었고, Pb와 Cu의 증착 비는 약 7:3을 나타내었다.
- 2) 광학적 특성으로 구한 에너지 갭은 다음과 같다. PbS는 1.7 eV, (Pb,Cu)S는 2.1 eV, 그리고 CuS는 2.42 eV를 나타내었다.
- 3) PbS의 면저항은 열처리에 영향이 적었으나, (Pb,Cu)S 및 CuS는 열처리를 함으로써 그 면저항이 급격히 감소하였으며, 특히 (Pb,Cu)S는 57 MΩ/□에서 10 kΩ/□로 감소하였다.
- 4) PbS의 경우 150℃까지는 p형, 그 이상에서는 n형을 나타내었고, CuS는 p형으로 온도가 증가함에 따라서 열전계수는 증가하였다. 그러나 (Pb,Cu)S는 열전계수가 40 μV/℃이며, 약 180℃까지는 p형을 보였다.

#### 감사의 글

이 논문은 부경대학교 2000년 부경학술진흥 재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음

#### 참고 문헌

- [1] E. Indrea, Adriana Barbu "Indirect photon interaction in PbS photodetectors" Applied Surface Science 106, pp.498-501, 1996.
- [2] Ilcana Pop, Cristina Nascu, Vileta Ionescu, E. Indrea, I. Bratu "Structural and optical properties of PbS thin films obtained by chemical deposition" Thin Solid Films 307, pp.240-244, 1997.
- [3] P K Nair, V M Garcia, A M Fernandez, H S Ruiz and M T S Nair "Optimization of chemically deposited  $Cu_xS$  solar control coatings" J. Phys. D: Appl. Phys. 24, pp.441-449, 1991.
- [4] Ivan Grozdanov and Metodija Najdoski "Optical and Electrical Properties of Copper Sulfide Films of Variable Composition" Journal of Solid State Chemistry 114, pp.469-475, 1995.
- [5] Hailin Hu, P.K Nair "Electrical and optical properties of poly(methyl methacrylate) sheets coated with chemically deposited CuS thin films" Surface and Coatings Technology 81, pp.183-189, 1996.
- [6] R. Suarez and P. K. Nair "Co-Deposition of PbS-CuS Thin Films by Chemical Bath Technique" Journal of Solid State Chemistry 123, pp.296-300, 1996.
- [7] D. Tsamouras, E. Dalas, S. Skkopulos, and P. G. Koutaoukos "Preparation and Characterization of Cu(II), Zn(II) Sulfides Obtained by Spontaneous Precipitation in Electrolyte Solutions" Langmuir 14, pp.5298-5304, 1998.
- [8] Toshiyuki Yamaguchi, Yukio Yamamoto, Tooru Tanaka, Akira Yoshida "Preparation and characterization (Cd, Zn)S thin films by chemical bath deposition for photovoltaic devices" Thin Solid Films 343-344, pp.516-519, 1999.
- [9] R. A Orozco-Teran, M. Sotelo-Lerma, R. Ramirez-Bon, M.A. Quevedo-Lopez, O. Mendoza-Gonzalez, O. Zelava-Angel "PbS-CdS bilayers prepared by the chemical bath deposition technique at different reaction temperatures" thin Solid Films 343-344, pp.587-590, 1999.
- [10] 조종래, 조정호, 김강언, 정수태 "화학 반응에 의한 PbS 박막의 열기전력 특성", 한국전기전자재료학회 영호남학술대회논문집. pp.21-24, 2000.
- [11] 문병조 등 공역 (Ralph H. Petrucci 저) "일반 화학(General Chemistry)" pp.330, 1983.
- [12] Olga L Arenas, M T S Nair and P K Nair "Chemical bath deposition of ZnS thin films and modification by air annealing" Semicond. Sci. technol. 12, pp.1323-1330, 1997.