

PbO 광도전막의 구조적 및 전기적 특성

(The Structural and Electrical Properties of PbO Photoconductive Film)

朴 基 徹,* 南 基 泓,** 金 基 完*

(Ki Cheol Park, Ki Hong Nam and Ki Wan Kim)

要 約

영상감지막으로 사용되는 PbO 광도전막을 산소압, 증착속도 및 기판온도 등의 증착 조건을 변화시켜 가면서 유도성가열증착법으로 제조하였다. 이 때 증착조건이 PbO막의 구조적 및 전기적 특성에 미치는 영향을 SEM사진, X선회절도 및 전류-전압특성 등을 통해 조사하였다. 이 결과로부터 정방정계구조의 적색PbO가 <110> 및 <101> 방향으로 우세하게 성장할 때 광전류대 암전류의 비와 광전변환률이 증가함을 알 수 있었다.

Abstracts

The image sensitive PbO photoconductive films were fabricated at several deposition conditions such as O₂ gas pressure, deposition rate, and substrate temperature. And the effects of these deposition conditions on the structural and electrical properties of them were investigated with the aid of scanning electron photomicrographs, X-ray diffraction patterns, and current-voltage characteristics.

The results show that when PbO film has red tetragonal structure and its dominant orientations are <110> and <101> direction, photocurrent-darkcurrent ratio and light transfer ratio are increase.

I. 서 론

현재 영상감지막으로 널리 사용되고 있는 물질로는 Sb₂S₃, Se-As-Te 등과 같은 칼코게나이드류 화합물반도체, CdS, CdTe 등과 같은 II-VI족 화합물 반도체, 비정질 Si 및 PbO 등을 들 수 있다.^(1~5)

이 중에서 PbO는 488°C 이하에서 안정한 정방정계구조의 적색PbO와 그 이상의 온도에서 안정한 직방정계구조의 황색PbO로 나뉘어 진다. 특히 적색

*正會員, 慶北大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Kyungbook Nat'l Univ.)

**正會員, 慶北産業大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Kyungbook Sanup Univ.)

接受日字: 1989年 1月 20日

(※본 연구는 1987년도 과학재단 목적기초 연구지원으로 수행한 것임.)

PbO는 Pb원자층사이에 O원자층이 끼여 있는 샌드위치 구조를 가진다. O원자층은 결합력이 약하여 쉽게 O원자과잉 또는 부족상태가 될 수 있어서 막 증착중에 막의 전도형을 바꾸는 것이 가능하며 진공가열증착법으로 비교적 쉽게 제조되고 광도전성도 우수하다.⁽⁶⁻⁸⁾

본 연구에서는 PbO막을 유도성가열증착법(RF heating evaporation)으로 증착하고 증착시 산소압, 증착 속도 및 기판온도 등의 증착조건이 제조된 PbO막의 구조적 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

II. PbO막의 제조 및 측정

1. 시편의 제조

기판으로는 슬라이드 글라스(corning 7059)를 세척한 후 사용하였으며 그 위의 투명 전극으로 전자선 가열증착기(varian 3117 vacuum system)로 ITO(indium tin oxide)막을 증착하였다. 이 때 증착된 ITO막은 두께가 약 1000Å으로 가시광영역에서의 투과율은 87~99%였고 면저항은 12Ω/□였다. 그 위에 고주파유도가열증착기로 산소분위기에서 PbO막을 제조하였다. 그림 1은 사용된 고주파유도가열장치의 개략도이다. 진공실내의 균일한 산소분위기를 만들기 위해 상·하부에 가스주입구를 설치하였다.

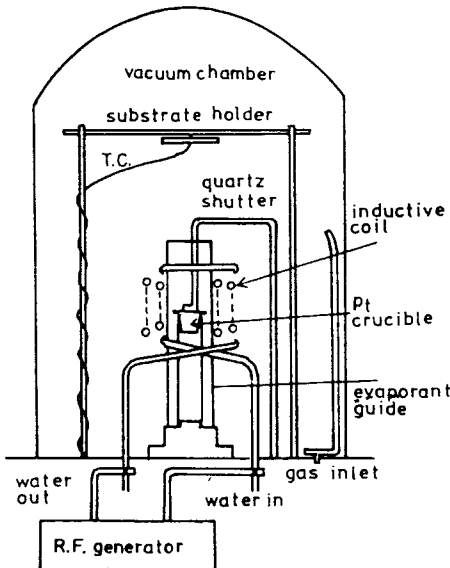


그림 1. 진공증착 장치도
Fig. 1. Diagram of vacuum evaporation system.

표 1. PbO 광도전막의 증착조건
Table 1. Deposition conditions for PbO monolayer film.

Material	Yellow PbO powder
O ₂ gass prdessore	1-15×10 ⁻³ torr
Dep. rate	250-2250Å/sec
Sub. temp.	25-150°C
Sub. tilting	0-30°
Initial pressure	5×10 ⁻⁶ torr
Source-sub. distance	12cm

표 1에 PbO막 제조시의 증착조건을 나타내었다. PbO막을 증착한 후 상부전극으로 PbO와 저항성접촉을 갖는 인듐을 저항성가열증착기(varian 3117 vacuum system)를 사용하여 증착하였다.⁽⁹⁾

그림 2는 제조된 시편의 단면 및 표면을 나타낸 것이다.

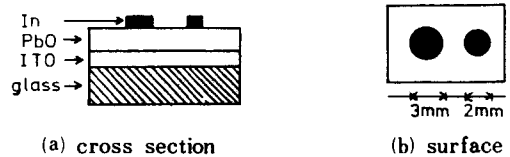


그림 2. 측정시편의 단면 및 표면도
Fig. 2. Schematic diagram of sample for measurement.

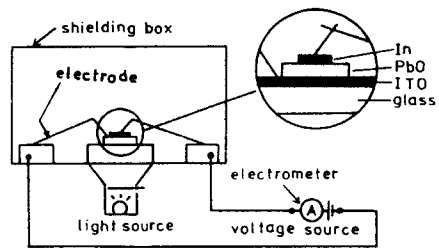


그림 3. 시편의 측정장치도
Fig. 3. Diagram of measurement system for the electrical properties of PbO film.

2. 측정

일반적으로 진공증착된 막의 결정구조, 결정입자의 크기 및 결정성장방향 등은 광전류대압전류의 비 및 광전변환률 등의 전기적 특성에 영향을 미친

다.^[10~12] 결정입자의 크기는 SEM(Joel 35CF) 표면 및 단면사진을 촬영하여 조사하였고 결정구조와 결정성장방향은 X선회절분석기(philips PW 1710 series)로 조사하였다.

시편의 전류-전압특성과 광전변환률을 측정하기 위한 장치도를 그림 3에 나타내었다. 이때 전류는 Electrometer (Keithley 617)로 측정하였으며 광원으로는 색온도 2850°K의 표준텡스텐램프와 녹색 LED ($\lambda=5600\text{\AA}$)를 사용하였다. 이때 광의 세기는 Digital photometer/radiometer (J6502 Tektronix Co.)로 측정하였다.

III. 증착조건에 따른 PbO막의 구조적 및 전기적 특성

1. 산소압에 따른 PbO막의 특성

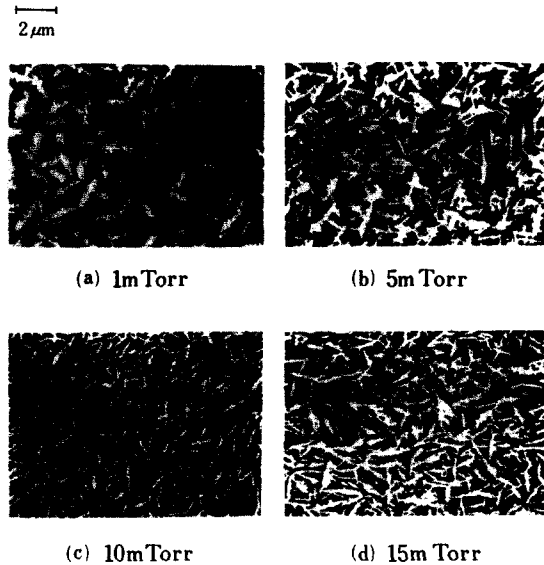


그림 4. 서로 다른 산소압에서 증착된 PbO막의 SEM사진

Fig. 4. Scanning electron micrographs of the PbO films deposited under different O₂ gas pressures.

PbO막은 증착시 산소압을 조절하므로써 Pb원자와 잉상태나 O원자과잉상태로 만드는 것이 가능하다. 그림 4와 그림 5는 산소압변화에 따른 SEM 표면사진 및 X선회절도이다. 이 때 증착속도와 기판온도는 각각 1250Å/sec 및 110°C로 고정하였으며 막두께는 10 μm이다.

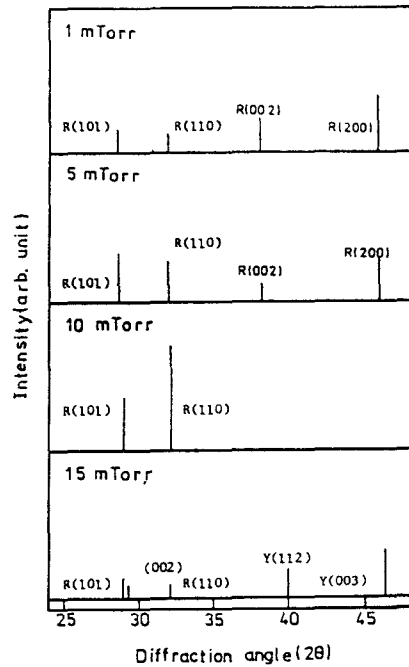


그림 5. 서로 다른 산소압에서 증착된 PbO막의 X선 X선 회절도

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the PbO films deposited under different O₂ gas pressures.

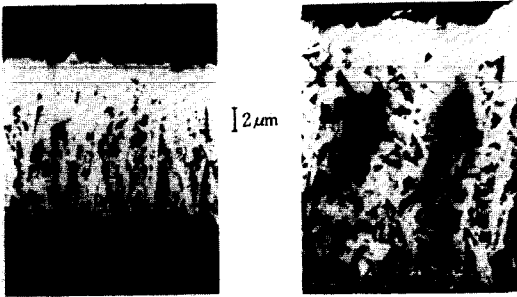
1mTorr의 산소압에서는 증착된 막의 색이 흑갈색에 가까웠는데 이는 Pb원자과잉상태에 기인하는 것으로 생각된다. 10mTorr까지의 산소압에서는 정방정계구조의 적색PbO가 우세하게 성장하였으나 15m Torr에서는 직방정계구조를 갖는 황색PbO가 우세하게 성장하였음을 알 수 있다. 10mTorr의 산소압에서 PbO막은 균질하게 침상(needle type)으로 <110> 및 <101> 방향으로 우세하게 성장하였다. 10mTorr의 산소압에서 증착된 PbO막의 단면사진을 그림 6에 나타내었다. 기판에 수직으로 엽상(leaf type)으로 성장함을 알 수 있다.

그림 7은 산소압에 따라 증착된 PbO막의 전류-전압특성을 나타낸 것이다.

인가전압 10V에서 측정된 광전류대 암전류의비(Ip/I_d)는 산소압이 5mTorr, 10mTorr 및 15mTorr인 경우 각각 15, 100 및 6으로 나타났다. X선회절결과에서 정방정계구조의 적색PbO가 <110> 및 <101> 방

향으로 우세하게 성장할 수록 I_p/I_d 는 증가함을 알 수 있었다.

그림 8은 산소압변화에 따른 증착된 PbO막의 광전변환률 및 암저항률의 변화를 나타낸 것이다. 10m



(a) 10 μ m

(b) 20 μ m

그림 6. 10m Torr 산소압에서 증착된 PbO막의 단면도

Fig. 6. Cross sections of the PbO films deposited under O₂ gas pressure of 10m Torr.

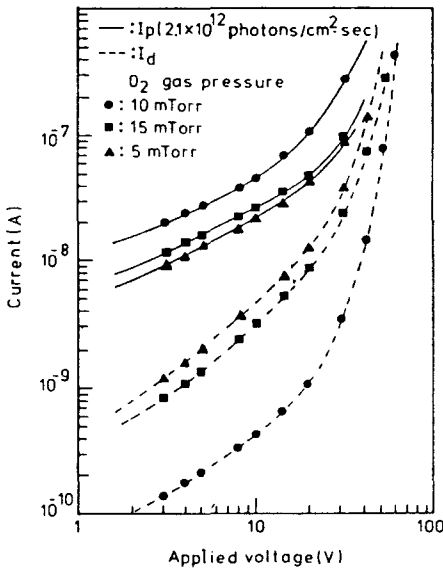


그림 7. 서로다른 산소압에서 증착된 PbO막들의 I-V 특성

Fig. 7. Dependence of I-V characteristics of PbO films on O₂ gas pressure.

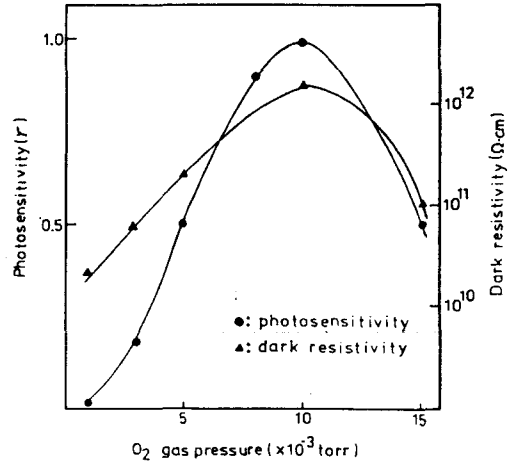


그림 8. 서로 다른 산소압에서 증착된 PbO막들의 광전변환률 및 암저항률

Fig. 8. Dependence of photosensitivity and dark resistivity on O₂ gas pressure.

Torr 이하와 이상의 산소압에서 광전변환률 및 암저항률이 현저하게 감소함을 알 수 있는데 이는 증착된 PbO막이 Pb원자과잉상태나 O원자과잉상태가 되어 자유반송자 밀도가 증가하기 때문으로 생각된다. 이 때 광전변환률(λ)은 아래의 식으로 정의된다.^[11]

$$\lambda = \frac{\Delta \log(I)}{\Delta \log(L)}$$

이 때 광의 세기는 0.3에서 30 μ w/cm²까지 변환시켰으며 광전류는 10⁻¹⁰A에 10⁻⁷A의 범위로 변화였다.

2. 증착속도에 따른 PbO막의 특성

PbO막의 특성이 증착속도에 따라 변하는 것을 조사하기 위해 산소압 및 기판온도를 각각 10mTorr 및 110°C로 고정하였다.

증착속도는 고주파출력을 변화시켜 250Å/sec에서 2000Å/sec의 범위까지 변화도록 하였다.

그림 9와 10은 증착속도에 따른 시편들의 SEM표면사진 및 X선회절도를 나타낸 것이다. 증착속도가 증가함에 따라 막의 표면밀도가 증가함을 관찰할 수 있는데 이는 증착속도가 높은 경우에는 증착원자들이 거의 표면이동없이 서로 강하게 작용하여 화학적으로 흡착되기 때문이다. 증착속도가 낮은 경우에는 주 결정성장방향인 <110> 및 <101> 방향에 α -PbO₂의 피크가 나타났는데 이는 증착속도가 낮은 경우 증착원자의 표면이동이 증가하기 때문이라 생각된다.

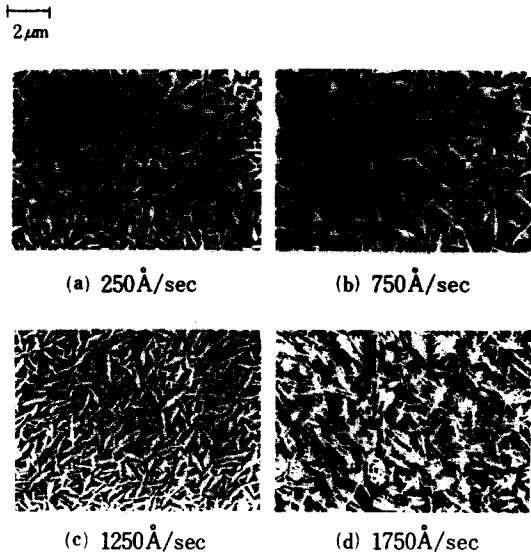


그림 9. 서로 다른 증착률에서 증착된 PbO 막들의 SEM 사진
 Fig. 9. Scanning electron micrographs of the PbO films deposited at different deposition rates.

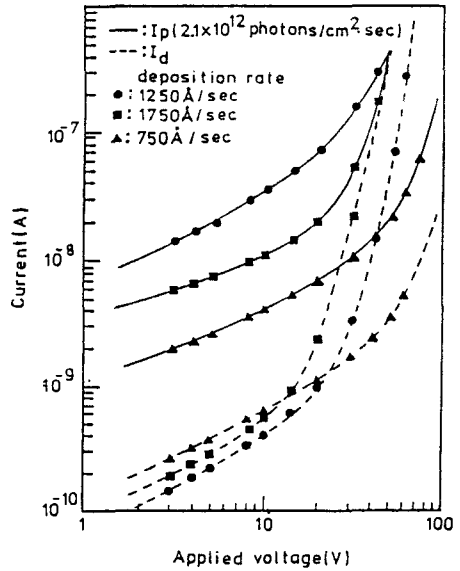


그림 11. 증착율에 따른 I-V 특성
 Fig. 11. Dependence of I-V characteristics on deposition rate.

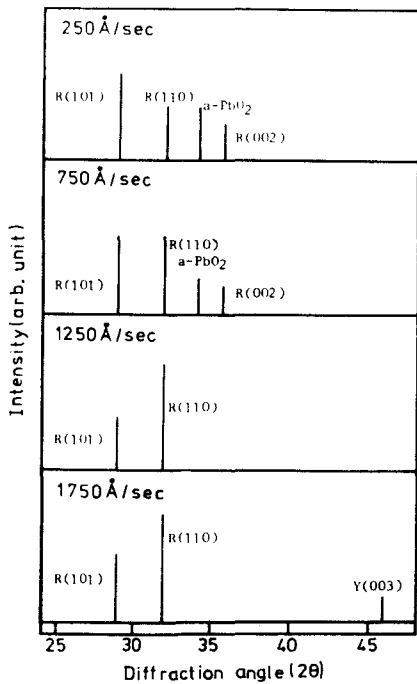


그림 10. 서로 다른 증착률에서 증착된 PbO 막들의 X선 회절도
 Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the PbO films deposited under different deposition rates.

그림 11은 증착속도에 따른 전류-전압특성을 나타낸 것으로 I_p/I_d는 1250 Å/sec를 기준으로 크거나 작을 때 크게 감소하였다.

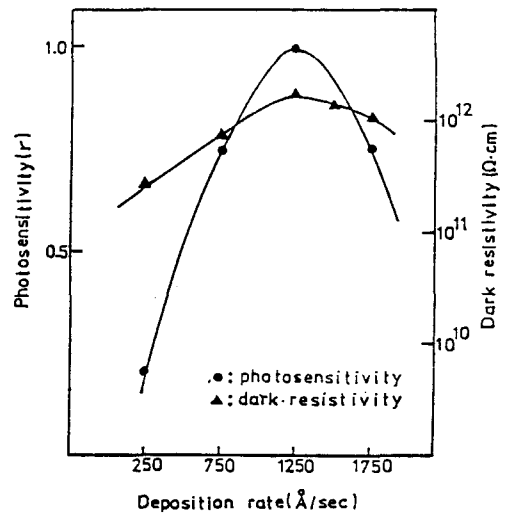


그림 12. 서로 다른 증착률에서 증착된 PbO 막들의 광전변화률 및 암저항률
 Fig. 12. Dependence of photosensitivity and dark resistivity on deposition rate.

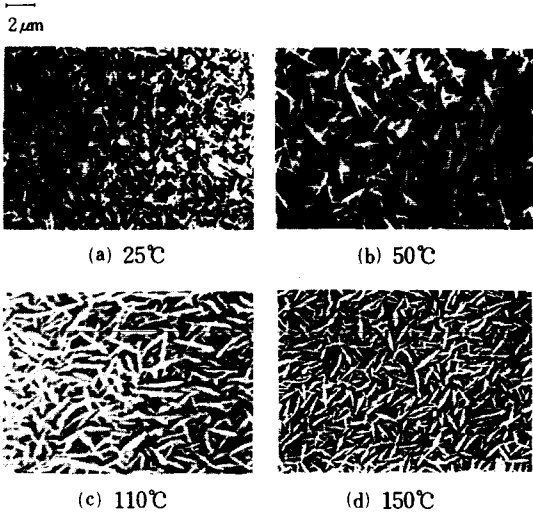


그림13. 서로 다른 기판온도에서 증착된 PbO막들의 SEM 사진

Fig. 13. Scanning electron micrographs of the PbO films deposited at different substrate temperatures.

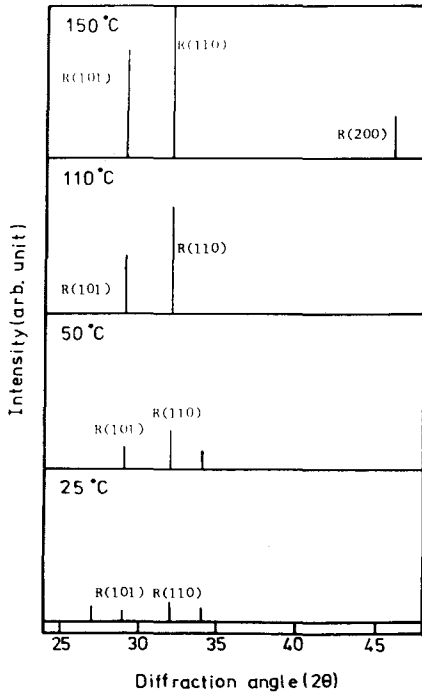


그림14. 서로 다른 기판온도에서 증착된 PbO막들의 X선 회절도

Fig. 14. X-ray diffraction patterns of the PbO films deposited at different substrate temperatures.

그림12는 증착속도에 따른 광전변환률 및 암저항률의 변화를 나타낸 것이다. 1250Å/sec에서 암저항률은 $2.5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 였으며 광전변환률은 1이었다.

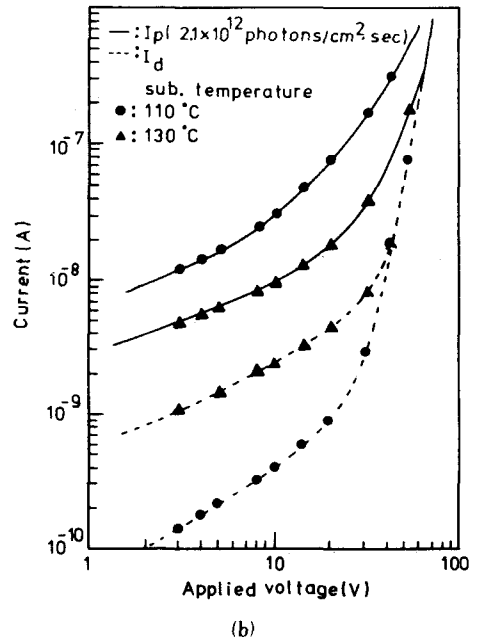
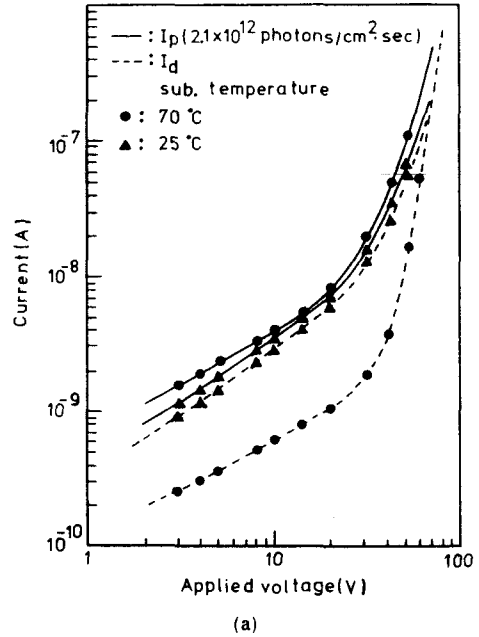


그림15. 서로 다른 기판온도에서 증착된 PbO막들의 I-V 특성(속)

Fig. 15. Dependence of I-V characteristics on substrate temperature. (continued)

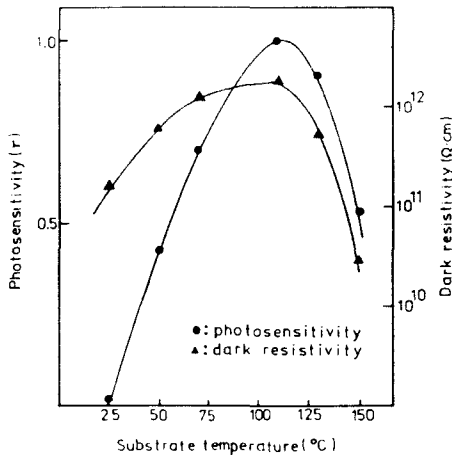


그림16. 서로 다른 기판온도에서 증착된 PbO 막들의 광전변환률 및 암저항률
 Fig.16. Dependence of photosensitivity and dark resistivity on substrate temperature.

3. 기판온도에 따른 PbO막의 특성

PbO막 제조시 기판온도변화에 따른 SEM표면사진 및 X선회절도를 그림13과 14에 나타내었다. 이때 산소압 및 증착율은 10mTorr와 1250Å/sec로 고정하였다. 기판온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하고 주성장방향인 <110> 및 제2성장방향인 <101> 방향으로 현저하게 성장하였다. 이것은 기판온도가 증가함에 따라 증착원자의 열적 에너지가 커져서 표면이동도가 증가하기 때문이다. 기판온도변화에 따른 전류-전압특성을 그림15에 나타내었다. 기판온도가 110°C일 때 Ip/Id가 100으로 가장 높았다.

그림16은 기판온도변화에 따른 광전변환률과 암저항률의 변화를 나타낸 것이다. 기판온도 110°C에서 광전변환률은 1이었으며 암저항률은 2.5×10¹¹Ω.cm였다. 이 때 PbO막은 정방정계구조를 가지며 주 결정성장방향은 <110> 및 <101>이었다.

IV. 결 론

진공증착된 PbO막은 산소압, 증착속도 및 기판온도 등의 증착조건에 따라 결정구조, 결정입자의 크기 및 결정성장방향이 현저하게 변화하였다. 이와 함께 Ip/Id 및 광전변환률 등도 현저하게 변화하였다.

산소압, 증착속도 및 기판온도를 각각 10mTorr, 1250Å/sec 및 110°C로 고정시킨 경우 SEM사진 및 X선회절결과로 부터 PbO막은 기판에 수직하게 성장

으로 성장하여 침상구조를 나타내었다. 이 때 PbO막은 488°C이하에서 안정한 정방정계구조를 갖는 적색PbO가 주성장방향 및 제2의장방향 <110> 및 <101> 방향으로 현저하게 성장하였다.

Ip/Id 및 광전변환률은 PbO막이 정방정계구조를 갖고 <110> 및 <101> 방향으로 우세하게 성장할 수록 좋은 특성을 나타내었다. 산소압, 증착속도 및 기판온도가 각각 10mTorr, 1250Å/sec 및 110°C일 때 Ip/Id 및 γ 는 각각 100 및 1이었다.

参 考 文 献

- [1] S.V. Forgue, R.R. Goodrich and A.O. Cope, "Properties of some photoconductors, principally antimony tri-sulfide," RCA Review, 10, p. 335, 1951.
- [2] John C. Schottmiller, "Photoconductivity in tetragonal and orthorhombic lead monoxide layers," J. Appl. Phys., 37, pp. 3505-3510, 1966.
- [3] M. Abkowitz and D.M. Pai, "Photoelectronic behavior of a-Se and some a-Se: As alloys in their glass transition regions," Phys. Rev., 73, p. 770, 1968.
- [4] P.G. LeComber and W.E. Spear, "Electronic transport in amorphous silicon films," Phys. Rev., 25, pp. 509-511, 1970.
- [5] R.K. Willardson, "Semiconductor and semimetals," vol. 13, cadmium telluride, 1978.
- [6] A van der Drift, "Texture of a vapour-deposited lead monoxide layer," Philips Res. Repts., 21, pp. 289-303, 1966.
- [7] E.F. de Haan, A van der Drift and P.P.M. Schampers, "The 'Plumbicon,' a new television camera tube," Philips tech. Rev., 25, pp. 133-151, 1963/64.
- [8] B. Dickens, "The bonding in red PbO," J. Inorg. Nucl. Chem., 27, pp. 1503-1507, 1965.
- [9] J. Van der Broak, "Contact barriers in red lead monoxide," Philips Res. Repts., 20, pp. 674-683, 1965.
- [10] A van der Drift, Tine E. Horsman and O. Langereis, "Investigations on the preferred orientations in vapour-deposited lead-monoxide layers," Philips Res. Repts., 23, pp. 48-61, 1968.
- [11] Kasturi L. Chopra, "Thin film phenomena," McGraw Hill Book Co., New York, pp.

137-199, 1969.

Plenum Press, New York, pp. 72-221, 1979.

[12] Ludmila Eckertova, "Physics of thin film,"

[13] "撮像工學," ユロナ社, pp. 22-29, 1984.*

著 者 紹 介



南 基 泓 (正會員)

1989年 2月 경북대학교 전자공학과 박사학위 취득. 1989年 4月~현재 경북산업대학 전자공학과 부교수. 주관심분야는 반도체 재료 및 물성

朴 基 徹 (正會員) 第25卷 第4號 參照

현재 경북대학교 전자공학과 박사과정 수료

金 基 完 (正會員) 第25卷 第4號 參照

현재 경북대학교 전자공학과 교수