

기판온도에 따른 CdTe박막 특성

이재형*, 송우창*, 박용권*

* 성균관대학교 공과대학 전기공학과

The effect of substrate temperature on the Characteristics of CdTe thin film

Lee Jae-Hyoung, Song Woo-Chang, Park Yong-Kwan
Dept. of Elec. Eng., Sung Kyun Kwan Univ.

Abstract

In this paper, structural, optical and electrical properties of CdTe thin films prepared by electron beam evaporation method were studied. The crystal structure of CdTe films deposited at substrate temperature of 100~400°C was zincblend type with preferential orientation of the (111)plane parallel to the substrate. The result of optical absorption and transmittance show that solar radiation with energy larger than band gap is almost completely absorbed within an about 2μm thickness of the evaporated CdTe layer and optical band gap of the CdTe film was larger with increasing substrate temperature. The resistivity of CdTe films deposited on the glass substrate was about 10⁵~10⁷ Ωcm.

1. 서 론

변환효율이 좋은 태양전지를 만들기 위해서는 태양 광 스펙트럼과의 정합관계에서 광흡수층 재료의 금지 대폭은 1.4[eV]전후가 적당하다. 이 값에 가까운 금지 대폭을 갖는 II -VI족 화합물 반도체는 CdTe와 CdSe가 있지만 p, n 양측의 전도를 나타내는 것은 CdTe만이다. 또 이중결합을 형성하여 태양전지를 구성할 경우 광흡수층의 반도체는 전자의 확산길이와 정공의 확산길에 비해 길기 때문에 p형 반도체가 유리하고 CdTe가 가장 적합하다고 할 수 있다.

이러한 CdTe박막의 제조방법으로는 진공증착법¹⁻³⁾, 스크린프린팅/소결법, 스퍼터링⁴⁾과 전착법(electrodeposition)⁵⁾, 근접 승화법(close-spaced sublimation)⁶⁾등 여러가지가 있는데 이중 진공증착법의 경우 박막제작이 용이할뿐만 아니라 저가격이면서 대면적의 저상용 태양전지를 제작할 수 있는 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 간단한 증착방법이면서도 종래의 저항성 가열 증착법을 보완할 수 있는 전자빔 증착법을 이용하여 CdTe 박막을 제조하고 기판온도에

따른 박막물성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편제작

CdTe 박막을 증착할 기판으로 Corning 7059 glass를 Trichloroethylene, acetone, ethylalcohol 순으로 20분간 초음파 세척하였고 D.I.water로 rinse하고 건조기에서 물기를 제거한 후 사용하였다.

증착에 사용된 증착기는 전자빔 진공증착기(Electron Beam Vacuum Evaporator, ANELVA Co.)로서 시편제작을 위해 chamber 내를 10⁻⁶[torr] 이하로 배기한 후 전압을 4[KV] 정도로 유지시키고, 전류를 조절하여 filament에 흐르는 전류를 조절하여 7x 10⁻⁶[torr]의 증기압으로 CdTe를 tungsten crucible로부터 증발시켜 박막을 제조하였다. 이때 증착속도는 10[Å/sec]를 유지하였고, 기판의 온도는 substrate holder 위에 부착된 할로겐 텀프를 이용하여 100-400 [°C]의 범위에서 100[°C]씩 변화시켜 가며 약 2-2.5[μm]정도의 두께로 증착하였다.

2.2 측정

증착된 박막의 구조적 특성을 조사하기 위해 X선 회절검사를 하였고, 제조된 박막의 미세구조와 결정립의 크기를 관찰하기 위해 SEM을 이용하였으며, SEM에 부착된 EDX(Energy Dispersive X-ray analysis) 측정을 통해 CdTe박막내부의 Cd와 Te의 성분비 변화를 관찰하였다. 또한 파장에 따른 광흡수 및 투과율은 spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. 박막의 비저항을 측정하기 위해서 CdTe박막 위에 전극으로서 Cu를 증착하고 I-V곡선의 기울기로부터 표면저항을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 CdTe박막의 결정성을 조사하기 위하여 x-ray 회절 검사를 하였고 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 먼저 CdTe powder의 x-ray 회절 pattern의

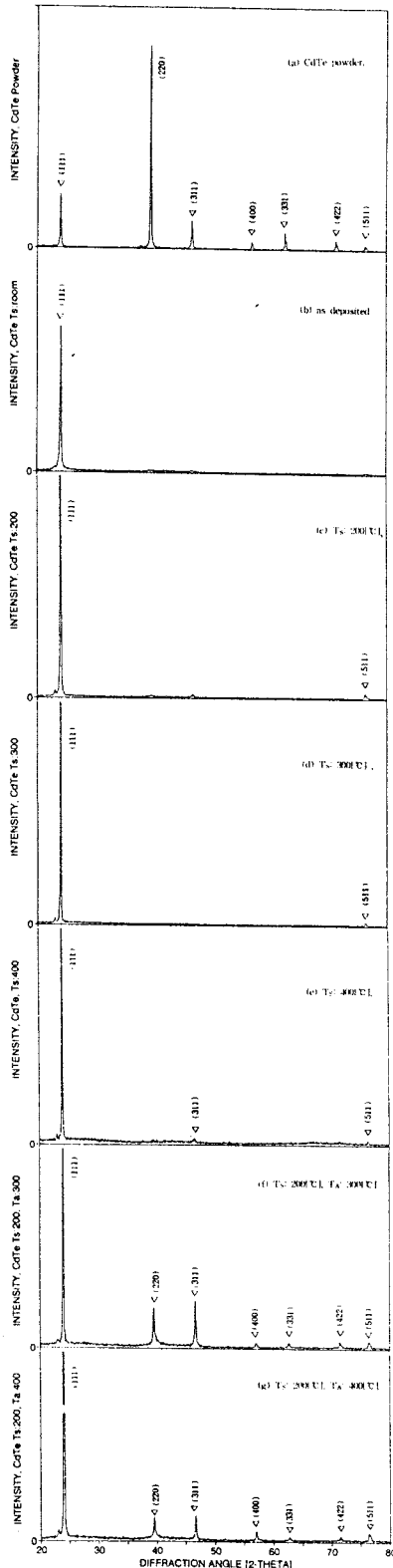


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of CdTe films of various substrate temperature :

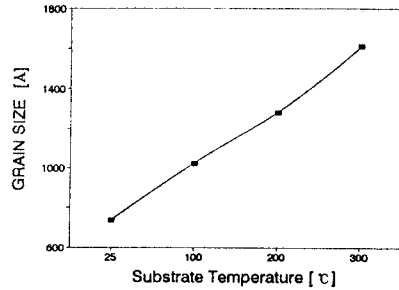


Fig. 2 Grain size of CdTe thin films of various substrate temperature

경우 5개의 peak이 나타나는데 이들은 cubic zinc blende phase의 (111), (200), (311), (400), (331), (422), (511)면에 대응된다. 진공증착된 다결정 CdTe박막은 기판온도에 관계없이 열처리전의 경우 모두 2θ가 26.5도 근처에서 최고의 peak가 관찰되었으며 기판에 평행한 (111)면 방향으로 우선 성장방위를 보이는 zinc blend구조를 나타낸다. 그러나 박막의 구성성분(Cd, Te) 또는 이들의 화합물의 peak는 관측되지 않았다. 또한 (111)면에 대응되는 회절 peak는 기판온도에 따라 증가하다가 200[°C] 이상에서는 점차로 감소함을 관찰할 수 있다. 진공증에서 300, 400[°C]의 온도로 열처리에 따라 그림 1의 (f), (g)에서와 같이 (111)면 방향의 peak 이외에 cubic의 (200)과 (311)면에 대응하는 peak가 나타나기 시작하며 이러한 결과로부터 열처리에 의해 cubic의 zinc blend로 결정구조가 안정화됨을 확인할 수 있었다. 그림 2는 (111)면에 대응하는 peak의 FWHM을 측정하여 얻은 grain size의 크기를 기판온도에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 기판온도가 증가함에 따라 grain size의 크기가 커짐을 알 수 있다.

SEM측정 결과로부터 열처리하지 않은 CdTe박막의 표면은 미세한결정립의 크기가 관찰되며 제조된 CdTe박막이 주상형태의 성장됨을 알 수 있었다.

화학양론적(stoichiometric)박막형성은 중요한 제조 조건중 하나로서 Cd/Te의 비가 박막의 전기적 성질 및 반도체 type에 큰 영향을 준다. 일정두께로 제조된 CdTe박막의 경우 기판온도에 관계없이 excess Te가 관찰되었으며 기판온도가 100[°C] 이상에서는 과잉 Te의 양은 감소되나 일정한 경향성은 나타나지 않았다. 가장 화학양론적 조성을 갖는 기판온도는 100[°C]로서 이때의 Cd/Te 비율은 48.66 : 51.34 였다. 또한 기판온도 200[°C]에서 제조된 시편의 경우 열처리에 의해 과잉 Te의 양이 감소하여 열처리전의 시편보다 화학양론적 조성에 접근하고 있음을 관찰할 수 있다.

제조된 CdTe박막의 광흡수계수의 파장에 따른 광투과 및 흡수를 그림 3에 나타내었다. 그림 3으로부터 300 ~ 800[nm]의 파장범위에서 2 이상의 값을 가짐을 관찰할 수 있는데 이것으로부터 300 ~ 800[nm] 파장범위에 해당하는 에너지를 갖는 입사

Table 1 Composition of CdTe thin films deposited at various substrate temperature

Substrate Temperature [°C]	Cd : Te [atomic %]
room	46.11 : 53.89
100	48.66 : 51.34
200	46.74 : 53.26
200 (annealing at 300[°C])	47.26 : 52.74
400	47.42 : 52.58

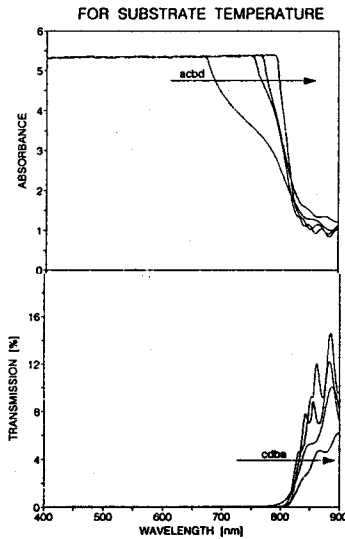


Fig. 3 Absorption and Transmission spectra of CdTe thin films of various substrate temperature

(a) T_s : 100[°C], (b) T_s : 200[°C], (c) T_s : 300[°C], (d) T_s : 400[°C]

photon은 2[μ m]정도의 두께내에서 거의 흡수됨을 알 수 있다. 또한 기판온도에 따른 광투과도를 측정 한 결과 그림 3에서 볼 수 있듯이 800[Å]부근에서 투과가 커짐을 관찰할 수 있다. Optical band gap (E_0)은 α^2 과 광에너지 $h\nu$ 의 선형관계에서 광에너지 축($h\nu$)의 절편으로부터 실험적으로 구할 수 있는데 본 실험에서 제조된 시편의 경우 기판온도 증가에 따라 Optical band gap은 증가하였다.

CdTe 박막의 전기전도도는 성분비와 결정립의 크기에 크게 의존하는데 전류-전압 특성곡선의 기울기로부터 계산된 저항값으로부터 구한 비저항 값은 10^5 - 10^7 [Ω]의 범위였다.

4. 결론

(1) 진공증착된 다결정 CdTe박막은 열처리전의 경우, 모두 28가 26.5 ° 근처에서 최고의 peak가 관찰되었으며 이것으로부터 제조된 CdTe박막은 (111)면 방향으로 우선 성장방위를 보이는 Zinc blend구조를 가짐을 알 수 있다. 또한 진공에서 열처리에 따라 (111)면 방향의 peak이외에 여러 결정면에 대응하는 peak가 나타나기 시작하며 이러한 결과로부터 열처리에 의해 cubic의 Zinc blend로 결정구조가 안정화됨을 확인할 수 있었다.

(2) CdTe박막의 성분분석 결과로부터 일정두께로 제조된 CdTe박막의 경우 기판온도에 관계없이 excess Te가 관찰되

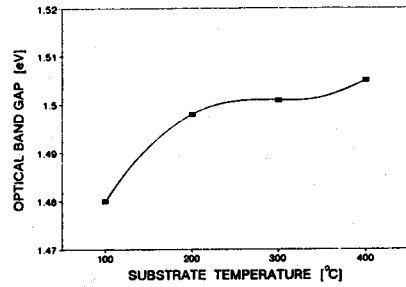


Fig. 4 Optical bandgap of CdTe thin films of various substrate temperature

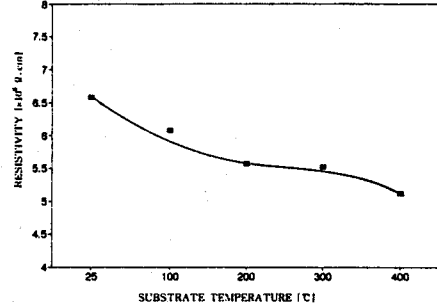


Fig. 5 Resistivity of CdTe thin films of various substrate temperature

었으며 가장 화학양론적 조성을 갖는 기판온도는 100[°C]로서 이 때의 Cd/Te비율은 48.66:51.34였다. 또한 열처리에 의해 과잉 Te의 양은 감소하였다.

(3) CdTe박막의 광흡수를 측정 한 결과 400-800[nm]파장 범위에 해당하는 에너지를 갖는 입사 photon은 두께 2[μ m]이내에서 거의 흡수됨을 알 수 있었다. 또한 기판온도에 따른 광투과도를 측정 한 결과 800[nm]부근에서 투과 edge가 존재하며 이러한 광투과도로부터 계산된 Optical band gap은 기판온도에 따라 증가하였다.

(4) CdTe박막의 비저항은 10^5 - 10^7 [Ω]의 범위였다.

Reference

1. T. Minami, H. Nanto, H. Sato and S. Takata, Thin Solid Films, 164, 275 (1988)
2. B. Gottlieb, R. Koropecski, r. Arce, R. Crisalle and J. Ferron, Thin Solid Films, 199, 13 (1991)
3. G. Frank, E.Kauer, H. Kostlin, F.J. Schmitte, Proc. SPIE, 324, 58 (1982)
4. Y. Tomita, T.Kawai and Y. Hatanaka, Jpn., J. Appl. phys., Vol.32, pp.1923 (1993)
5. S.K. Das and G. Morris, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.28, pp.305 (1993)
6. H. Uda, A. Nakano, K. Kuribayashi, Y. Komatsu, H. Matsumoto and S. Iegami, J. Appl. phys., Vol.22, pp.1822 (1983)

본 연구는 한국 전력공사와 기초전력공학 공동연구소가 주관하는 전력기술기초연구 지원사업에 의한 연구비로 수행되었음을 알립니다. 과제관리번호 94-055