

## 다결정 CdTe 박막의 열처리에 따른 물성 변화에 관한 연구

김현수 · 염근영 · 신성호\* · 박정일\* · 박광자\*

성균관대학교 재료공학과

\*국립공업기술원 무기화학과

Effects of Heat Treatments on the Physical Properties of Polycrystalline CdTe Thin Film.

Hyeon-Soo Kim, Geun-Young Yeom, Sung-Ho Shin\*, Jung-il Park\*, Kwang-Ja Park\*.

Dept. of Materials Engineering, Sung Kyun Kwan University

\*Dept. of Inorganic Chemistry, National Industrial Technical Institute

초록 본 논문에서는 전자빔증착법에 의해 제조된 다결정 CdTe 박막의 구조적, 광학적 특성을 연구하였으며 특히 기판온도와 증착후 열처리에 따른 박막의 결정성변화를 관찰하고 그 결과를 고찰하였다. ITO와 유리위에 25~160°C의 기판온도로 증착된 CdTe 박막의 결정구조는 zinc blende 구조를 보이고 <111> 방향으로의 우선 성장방향을 나타내었다. 증착후 열처리를 함에 따라 결정립이 성장하고 정량적 CdTe로 접근하고 상온에서 band gap이 단결정의 값인 1.5eV에 가까운 에너지로 천이하며 결정성이 향상됨을 관찰할 수 있었다. 이러한 열처리에 의한 결정성 향상은 PL과 XRD를 통하여 분석한 결과 재료내 존재하는 과잉 Te가 열처리시 증발함에 따라 격자내 응력이 감소함과 관련이 있음을 알 수 있었다.

**Abstract** In this paper, structural and optical properties of polycrystalline CdTe thin films prepared by electron-beam evaporation have been studied. Especially the effects of substrate temperature and post-deposition heat treatment on the changes in crystallinity of the thin films were investigated. The crystal structure of CdTe films deposited on ITO glass and glass at the substrate temperature of 25~160°C was zinc blende type with a preferred orientation of <111> direction. Annealing of the deposited films improved crystallinity of the thin film by increasing grain size, promoting stoichiometry of CdTe, and shifting the band gap energy towards 1.5 eV which is the ideal value of single crystal CdTe. From the PL and XRD measurements, it turned out that the improvement of crystallinity was related to the reduction of lattice strain in the CdTe films through the re-evaporation of excess Te during the heat treatment.

### I. 서 론

다결정 CdTe 박막은 태양전지 재료로서 비정질규소(amorphous-Si) 및 CuInSe<sub>2</sub> 박막과 함께 가장 유망한 재료로 알려져 있다<sup>1~3)</sup>. 특히 CdTe는 상온에서 Eg가 1.5eV로서 1μm 내외의 얇은 두께에서도 태양광 에너지를 효율적으로 흡수하는 높은 광흡수 계수를 지니며 이론적으로 태양광의 변환효율이 가장 큰 재료이다. 현재 1cm<sup>2</sup>의 면적에 최고 15.8%의 실험실 효율<sup>4)</sup>을 보이고 있으나 상업용으로 제조된 CdTe계 태양전지는 0.75m<sup>2</sup>의 면적에서 7%의 효율을 나타내고 있으며 1992년 전체

광전력의 1.7%(1MW)를 차지하고 있는 상황이다<sup>5,6)</sup>. CdTE 박막 태양전지의 문제점으로 다층 박막 제조공정시 높은 제조단가, 낮은 저항을 지닌 저항형접촉(Ohmic Contact)형성의 어려움<sup>7,8)</sup>, 수분에의 민감도, Cd의 유독성<sup>9)</sup> 등이다. 이러한 문제의 해결방안으로 제조공정 개선 및 장치개발에 관한 연구가 진행되고 있다. CdTe박막을 제조하는 방법으로 균접증화법<sup>4,10)</sup>, 전착법<sup>11~13)</sup>, 진공증착법<sup>14~16)</sup>, 스크린프린팅<sup>17)</sup> 등 여러가지 방법이 연구되고 있다. 박막형 태양전지는 태양광이 입사되는 쪽에서의 표면 재결합에 의한 손실을 줄이기 위하여 일반적으로 높은 E<sub>g</sub>를 지닌 창문용 반도체와

낮은  $E_g$ 를 지닌 흡수용 반도체의 이질접합의 형태로 제조된다. 창문용 재료로는 CdS, SnO<sub>2</sub>, ITO( $In_2O_3-SnO_2$ ), ZnO 등이 있으며 재료선택 시 재료자체의 물성 뿐만아니라 광흡수층과의 접합후 물성을 고려해야한다. 다결정 p형 - CdTe에 다이오드 접합을 이루기 위한 n-형 물질로서 CdS가 가장 적합한 물질로 알려져 있다. 이 다결정 CdS를 제조하는 방법에는 여러가지가 있으나 진공증착법<sup>18, 19)</sup>과 액상석출법<sup>20, 21)</sup>으로된 CdS가 가장 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 고효율 박막형 태양전지 재료로 많은 연구가 진행되고 있는 다결정 CdTe 박막을 투명전도막인 ITO위에 제조하고 기판온도변화와 증착후 열처리조건에 따른 박막의 구조적, 광학적 성질을 측정하였으며 이 결과를 토대로 하여 정량적 CdTe 박막의 형성에 관련된 박막의 물성변화를 관찰하였다.

## II. 실험방법

진공증착법에 의한 다결정 CdTe 박막제조에 있어서 증착장치로는 Leybold AG L-560 Universal Coating Systems (Fig.1)의 전자빔(Electron Beam) 증착장치를 사용하였다. CdTe 원료로는 99.999% 순도의 pellet을 사용하였으며 기판으로는 유리 및 rf-sputtering으로 유리위에 제조된 ITO를 사용하였다. 에탄올에 15분간 초음파세척을 통해 전처리를 한 기판은 진공용기 상단에 위치하고 증착원으로

부터 18cm 떨어진 시편지 지대에 고정시켰다. 증착전 반응기의 진공도는  $5 \times 10^{-6}$ Torr이 하로 유지시켰고 증착시의 진공도는  $5 \times 10^{-5}$ Torr 내외였다. 기판온도는 25~160°C로 변화를 주었으며 증착속도는 300~1200Å/min로 전류량에 따라 변화를 주었고 Crystal Sensor를 통해 증착반응시 일정속도로 유지시킬 수 있었다. 증착후의 시편을 질소분위기에서 온도를 300~450°C로 변화시켜가며 15~30분간 열처리를 하였으며 또한 열처리전 CdCl<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>OH 용액에 담그는 방법을 이용하여 결정립성장과 재결정 효과를 얻도록 하였다<sup>14)</sup>.

제조된 시편의 물성분석으로는 우선 XRD를 사용하여 결정구조를 측정하고 박막의 우선 성장 방향을 측정하였다. XRD 측정방법으로는 X-선의 입사각도( $\Theta$ )를 낮은 각도로 고정하고 detector만을  $2\Theta$ 만큼 이동시키는 STD(Sample Tilting Diffraction) 법과 일반적인 방법인 CBD(Conventional Bragg-Brentano Diffraction)법을 모두 사용하였다. 결정구조 분석에는 STD법을 제조된 박막에 적용하였으며 응력측정의 경우 대칭적 구조를 위해 일반적으로 사용되는 CBD법을 적용하였다. 박막의 결정구조 분석에서 측정하기를 원하는 박막의 회절 peak를 기판 물질로부터의 회절 peak와 구별할 수 있다는 장점을 지니는 STD법이 보다 효과적인 측정 방식으로 고려될 수 있는데 본 실험에서는 제조된 박막에 적합한 고정 입사각도를 입사각 변화 실험을 통해 측정한 결과 입사각 5도를 측정조건으

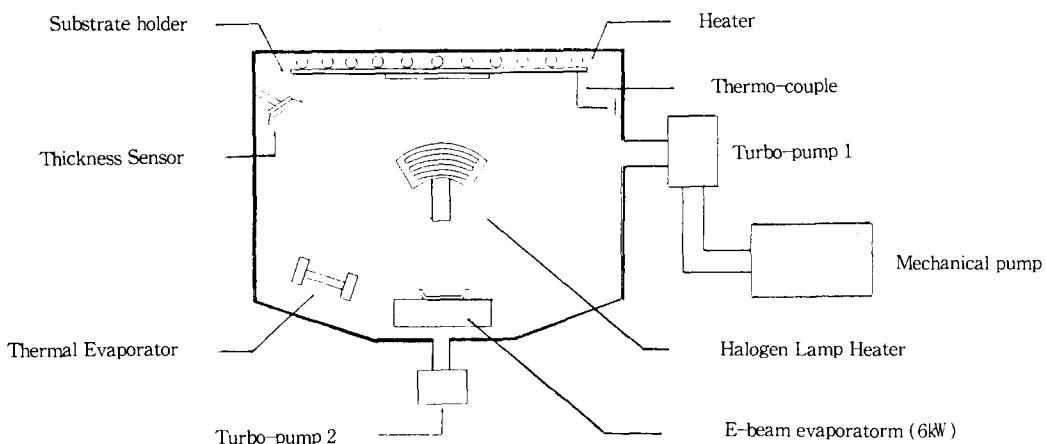


Fig. 1. Schematics of chamber in L-560 coating system.

로 선택하였으며 Fig. 2에 CdTe( $2\mu\text{m}$ )/ITO( $200\text{\AA}$ ) 구조에서 측정한 결과의 한 예를 보이고 있다. 이 STD법은 투과 깊이에 따른 박막의 특성과 박막성장시 선택적 성장방향을 알아볼 수 있으며 일반적 측정법에서 기판에 수직인 면의 회절만을 얻어내는데 비해서 기판에 대해 경사진면의 회절도 측정가능하다는 특징을 지닌다<sup>22)</sup>.

SEM에 의해 박막표면의 미세구조를 살피고 기판온도, 열처리온도, CdCl<sub>2</sub>처리에 따른 CdTe 표면의 결정립크기 변화를 관찰하였다. 또한 XRD에 의해 박막전체의 결정립의 크기를 간접적으로 관찰하였는데 FWHM(Full Width Half Maximum) 값을 포함하는 Sherrer 방정식에 의해 그 값을 구하였다<sup>23)</sup>. 측정의 정확성을 위하여  $2\theta$ 를  $22^\circ$ 에서  $25^\circ$ 의 좁은 영역에서 회절실험을 한 후 curve fitting을 통해 FWHM 측정값을 얻었다<sup>24)</sup>. SEM에 부착된 EDX(Energy Dispersive X-ray analysis)를 통해 박막의 성분을 측정하므로써 증착조건과 열처리조건에 따른 Cd:Te의 정량비 변화를 관찰하였다.

CdTe 박막 형성에 관련된 박막의 결정성 변화를 XRD와 PL(Photoluminescence)분석에 의해 관찰하였다. 먼저 XRD에 의해 (111)면의 면간거리를 측정하였으며 박막내 응력-변형을 구하고 그 변화를 고찰하였다. PL 측정은 반도체 결정내 결함이나 불순물의 분포를 효과적으로 측정할 수 있는데 본 연구에서는 박막의 결정성에 관련된 1.42eV peak의 제조 조건에 따른 변화를 관찰하고 그 결과를 고찰

하였다<sup>25, 26)</sup>. 측정시 20mW의 Ar ion Laser( $\lambda = 4880\text{\AA}$ )를 여기 광원으로 사용하여 이를 시료에 입사시켰으며 1.25~1.7eV의 영역에서 측정하였다. 또한 20~300K의 온도 변화에 따른 PL 스펙트럼의 변화를 측정하였다. 상온에서의  $E_g$ 값은 광반사(photoreflectance spectroscopy) 측정을 통해 측정하여 응력이 고려된 다른적  $E_g$ 값과 비교하였다.

### III. 결과 및 고찰

진공증착법에 의해 제조된 CdTe박막의 색상은 짙은 회색을 띠었으며 45분간 증착된 박막의 기판온도와 전자빔의 전류량에 따른 두께변화를  $\alpha$ -step을 사용하여 측정하였다. 그 결과 Fig. 3에 보듯이 기판온도가 증가함에 따라 기판온도에 의한 재증발에 의해 증착 두께가 감소하고 있으며 전자빔의 전류량을

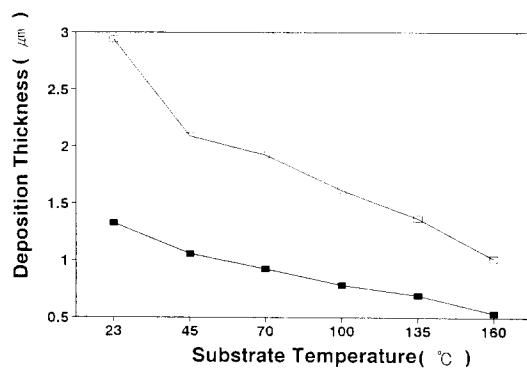


Fig. 3. Deposition thickness of CdTe thin films at different substrate temperatures with constant deposition times of 45min. ([—■—] 5~6 A/sec, [—○—] 10~12 A/sec).

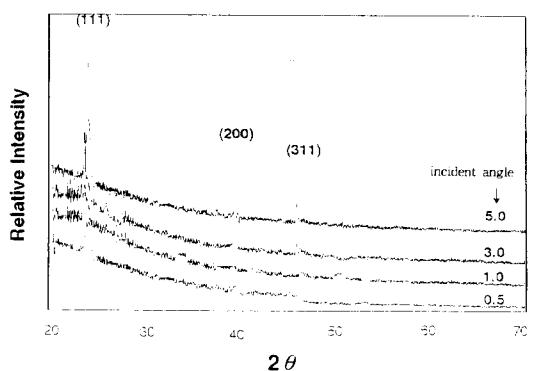


Fig. 2. X-ray diffraction patterns at different incident angle

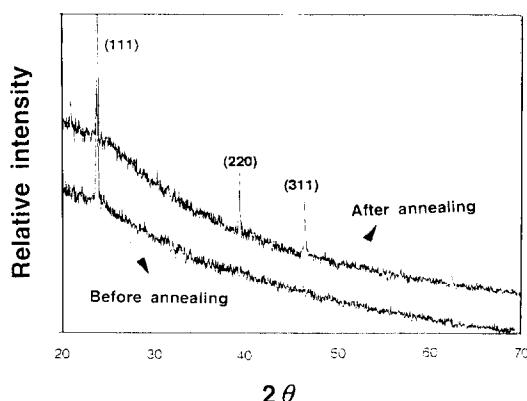


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CdTe thi films before and after annealing at 350°C

증가시킨 후에도 그 경향은 동일하였다. 이 후 분석에서는 CdTe박막을 제조조건에 관계 없이  $1\mu\text{m}$ 의 일정두께로 증착시킨 후 제조조건에 따른 물성을 관찰하였다.

XRD 분석 결과 증착후 기판종류나 기판온도에 관계없이 열처리 전의 경우 모두 20가 26.5도 근처에서 최고의 peak가 관찰되었다. 이 peak는 CdTe가 hexagonal 혹은 cubic 구조를 가질 때 동일하게 관찰되는 peak로서 증착 후의 CdTe가 갖는 구조를 확인할 수 없으나 질소분위기에서  $300\sim450^\circ\text{C}$ 의 온도범위로 열처리를 함에 따라 cubic의 (220)과 (311) peak가 관찰되어 cubic의 zinc blend 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. Fig. 4는  $350^\circ\text{C}$  온도에서 15분간의 열처리후 XRD의 peak를 나타낸 것으로 zinc blend 결정구조와 (111) 방향으로의 우선성장방향을 보이고 있음을 알 수

있다.

Fig. 5는 기판온도  $160^\circ\text{C}$ 에서  $1\mu\text{m}$  두께로 증착된 열처리 전후 CdTe/ITO의 표면을 20000배로 관찰한 SEM 사진을 나타낸다. Fig. 5(a)에서 보듯이 열처리를 하지 않은 CdTe 박막의 표면은 증착조건에 관계없이 미세한 결정립 크기가 관찰되고 있으며, Fig. 5(b)에 보듯이 열처리 후에도 큰 결정립 성장은 관찰되지 않았다. 따라서 결정립 성장을 위해  $\text{CdCl}_2$  처리를 실시하였다.  $\text{CdCl}_2$ 는 CdTe의 고체용매로서 고용체를 형성하며 결정립 성장과 재결정을 촉진시키고 전기적 특성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다<sup>[14, 27, 28]</sup>.  $\text{CdCl}_2$  처리방법은  $\text{CdCl}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  용액에 담근 후 열처리를 하는 방법으로 열처리시 CdTe 표면에서 메탄올은 증발하고  $\text{CdCl}_2$ 와 CdTe의 반응이 일어난다. 이로인한 결정구조의 변화는 관찰

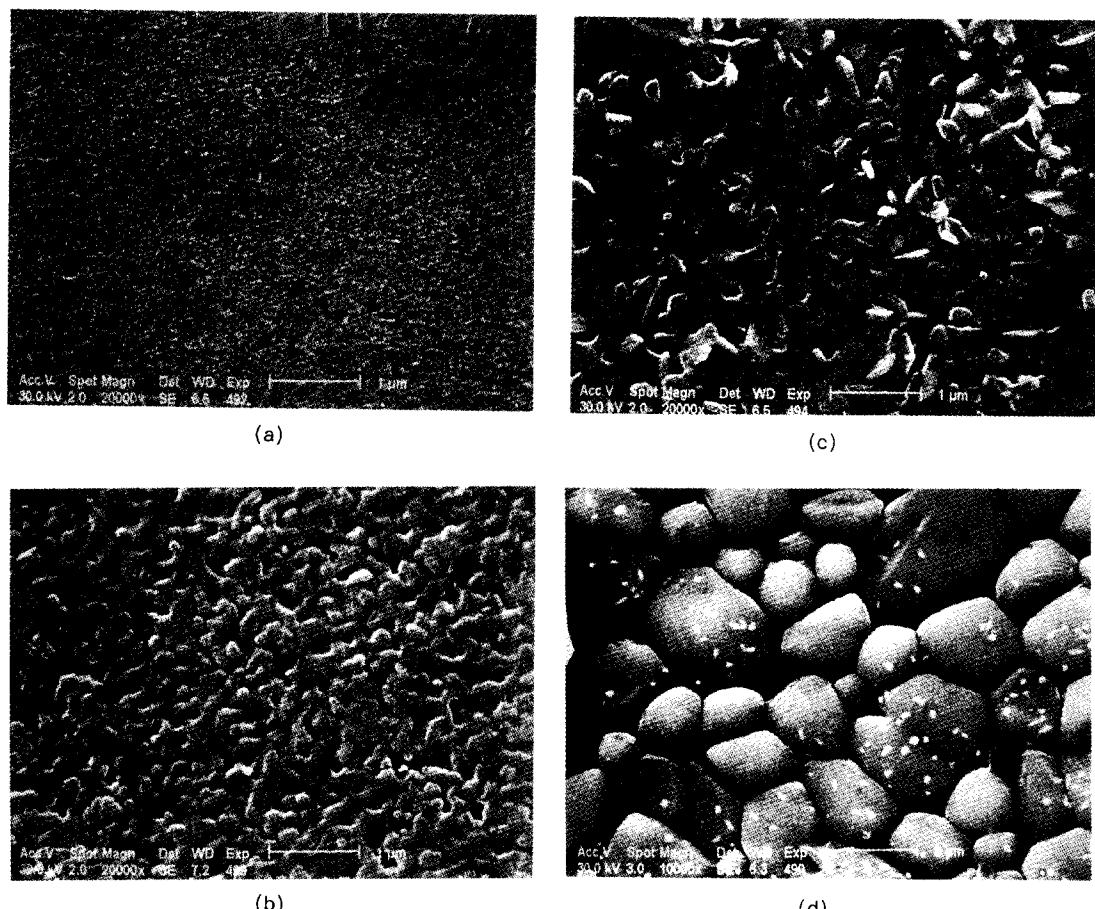


Fig. 5. SEM micrographs of CdTe thin films. (a) before annealing (b)  $350^\circ\text{C}$  annealing (c)  $350^\circ\text{C}$  annealing with  $\text{CdCl}_2$  (d)  $400^\circ\text{C}$  annealing with  $\text{CdCl}_2$

되지 않았으며  $\text{CdCl}_2$  처리 후 열처리에 따른 결정립의 변화를 Fig. 5(c)와 (d)에 나타내었다. XRD data (Fig. 4)와 Fig. 5(c)로부터 열처리 온도 350°C 이상에서 박막내 대부분 영역에서 재결정 현상 및 결정립 성장이 관찰됨을 알 수 있었으며 400°C인 Fig. 5(d)의 경우 1 $\mu\text{m}$  이상으로의 결정립 성장이 관찰되고 있다. 성장시킨 CdTe 박막을 위와 같은 열처리 조건에서 열처리한 후 XRD를 통해 간접적으로 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 400°C 온도 영역에서 급속한 결정립 성장이 관찰됨을 알 수 있다. 이 결과와 Fig. 5의 SEM 사진의 결과를 비교하면 결정립 크기에 대한 측정치가 거의 일치함을 알 수 있었으며 결과적으로 본 열처리 실험의 조건하에서 열처리 온도 400°C 이상, 열처리 시간 증가 및  $\text{CdCl}_2$  처리에 따라 결정립 성장은 더욱 촉진됨을 알 수 있다.

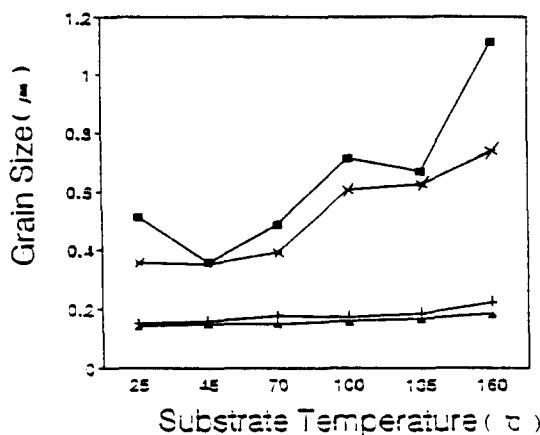


Fig. 6. Grain sizes by XRD for various deposition and annealing conditions, ([▲] Before annealing,  $\text{Ta}=350^{\circ}\text{C}$  [✚],  $\text{Ta}=400^{\circ}\text{C}-15\text{min}$  [✖],  $\text{Ta}=400^{\circ}\text{C}-30\text{min}$  [■]).

일반적으로 CdTe 박막 제조시 박막내 잔류하는 Te와 산화에 의한  $\text{TeO}_2$ 가 문제로 되는데, XRD에 의한 분석에서 이들을 측정할 수 없었으나 EDX 분석을 통해 과잉 Te의 존재를 관찰할 수 있었다. 과잉 Te 석출상에 대해 적외선 현미경(infrared microscopy)에 의해 관찰한 연구 결과를 보면 열처리 전 CdTe 내 존재하던 Te 석출상이 열처리 후 상당량 감소하고 있음을 알 수 있다<sup>29)</sup>. 또한 1 $\mu\text{m}$  이하의 석출상들은 열처리 중 온도 구배에 의한 확산에 의해 증기(Te metal vapor) 상태로 제거되는

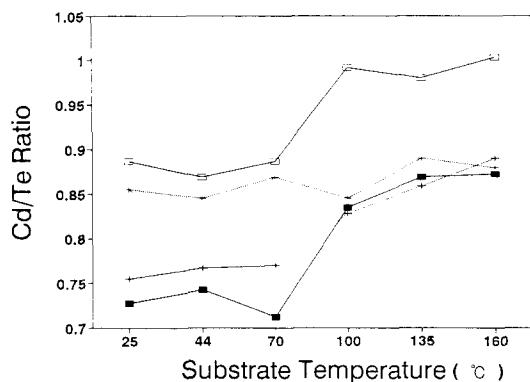


Fig. 7. Compositional changes of the samples by EDX for various deposition and annealing conditions, ([▬] Before annealing,  $\text{Ta}=300^{\circ}\text{C}$  [→],  $\text{Ta}=350^{\circ}\text{C}$  [↔],  $\text{Ta}=400^{\circ}\text{C}$  [▬]).

것으로 관찰된다. 본 실험 결과에서도 Fig. 7에서 보듯이 열처리 후 Te의 양이 상대적으로 크게 감소함을 관찰할 수 있는데 열처리 시 석출상으로 존재하던 Te의 증발에 의한 결과로 사료된다. EDX 분석 결과에서 보듯이 증착 후 기판온도가 100도 이하일 때는 Cd: Te의 비율이 42:58로 과잉 Te가 관찰되나 기판온도가 100°C 이상에서는 45:55로 향상되었다. 또한 이와 같이 증착한 시편을 열처리하였을 때 열처리 온도 350°C 까지는 큰 향상이 없었으나 400°C 열처리 후 잔류 Te의 증발로 성분비가 1:1에 접근하고 있음을 알 수 있다. 본 실험에서 관찰되는 증착된 CdTe의 박막내 Te의 증발은 다음 두 가지 즉, Te 석출물의 증발과 CdTe의 분해에 의한 증발을 고려할 수 있다.

$$\text{Te}(s) = \frac{1}{2} \text{Te}_2(g) \quad (1)$$

$$\text{CdTe}(s) = \text{Cd}(g) + \frac{1}{2} \text{Te}_2(g) \quad (2)$$

반응(1)과 (2)에 해당하는  $\text{Te}_2(g)$ 의 평형 증기압은 온도의 함수로 계산될 수 있는데 열역학적 결과를 이용하면 반응(1)의  $P_{\text{Te}}$ 가 반응(2)의  $P_{\text{Te}}$ 보다 큰 것을 알 수 있다<sup>30)</sup>. 그러므로, 과잉 Te의 열처리 시 증발 현상은 대부분 CdTe의 분해에 의한 Te의 증발이라기 보다는 박막내 잔류하는 침입형 Te에 의한 것임을 알 수 있다.

CdTe 박막내 잔류 Te는 전기적으로 p형의 acceptor 역할을 하기도 하지만 불안정한 상태로 인해 박막내 응력을 유발시킬 수 있다.

이러한 응력에 의한 변형은 증착반응 동안이나 열처리시 박막내 생성되며 기판과 박막의 밀착성, 미세구조의 안정성, 기계적 성질, 전기 광학적 물성 등에 큰 영향을 준다. 본 연구에서는 XRD를 이용하여 박막의 면간거리의 변화를 측정하여 박막의 응력을 측정하였다<sup>31, 32)</sup>. Fig. 8에는 기판온도와 열처리에 따른 (111)면의 면간거리  $d$ 의 측정결과에 의해 계산된 응력값 변화를 나타내고 있다. 진공증착법으로 제조한 다결정 CdTe의 (111)면의 면간거리 값은 단결정 CdTe 3.742 Å과 차이를 보이는데 그 값은 차이가 수직방향으로 대부분 시료에서 단결정보다 크게 나오는 것으로 볼때 결정면 방향으로는 압축응력이 작용하는 것으로 사료되며 이와는 별도로 radius of curvatures의 측정법을 통해 박막의 응력을 측정한 결과 역시 압축응력이 작용함을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 8에서 기판온도와 열처리온도 증가에 따라 (111) 면간거리값과 응력이 감소하고 있는데 이를 통해 기판온도의 증가와 열처리로 박막내의 결정성이 점차 향상되고 있음을 나타내고 있다.

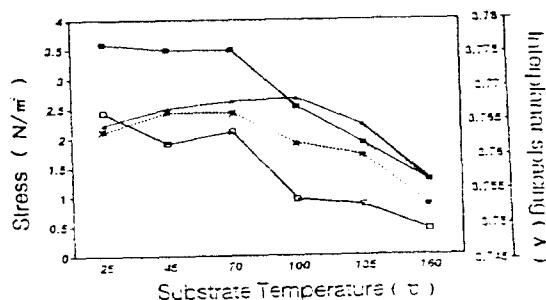


Fig. 8. Stress and interplanar spacing of (111) plane of the sample in Fig. 7([●] Before annealing,  $T_a=300^\circ\text{C}$  [▲],  $T_a=350^\circ\text{C}$  [■],  $T_a=400^\circ\text{C}$  [◆]).

측정된 기본물성과 반도체 박막의 전자구조 (Electronic Structure : impurity density, band

gap energy)와의 관계를 알아보고자 PL 측정을 하였다. 상온에서 수행된 PL 분석에서는 모든 시료에서 PL peak가 측정되지 않았으며  $350^\circ\text{C}$  이상에서 열처리를 하고  $150\text{K}$  이하의 저온영역에서 측정한 경우에만 그 결과가 측정되고 있다. 열처리 전의 미세한 다결정 CdTe 경우 많은 결정립계가 존재할 뿐 아니라 증착시 형성된 결합, 응력등에 의해 몇 조사시 전자 밀도만이 몇 차수 증가하고 이동도의 변화정도가 크지 않기 때문이라 사료된다<sup>33)</sup>.  $20\text{K}$  저온에서 측정된 PL의 스펙트럼을 보면 Fig. 9에 나타냈듯이  $1.4\sim 1.45\text{eV}$ 의 넓은 영역에 걸친 강한 강도의  $I_1$ 과  $I_2$  강도의 10% 정도인  $1.57\text{eV}(I_2)$  내외의  $I_2$  두 peak가 관찰된다.  $I_1$ 의 경우 다결정 재료와 단결정 재료에서 각처리나기계적 연마 후 PL 측정시 관찰할 수 있는데 이를 통해 구조적 결합에  $I_1$ 이 관련된다고 사료되며<sup>34)</sup> 열처리에 따라 그 크기가 감소하고 있다. 결합에 의한 PL peak가 열처리에 따라 감소하는 반면에 exciton에 의한 결합에 기인하는  $I_2$ 의 경우 열처리에 따라 그 크기가 증가하는 경향을 보이고 있다. Table 1에  $400^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 CdTe박막의 기판온도 변화에 따른  $I_1$ ,  $I_2$  peak의 위치와 강도를 나타내고 있다. 기판온도 증가에 따라  $I_1$  peak의 경우 위치에는 큰 변화가 없으나 PL 강도가 감소하고 있다. 반면에  $I_2$  peak의 경우 위치는 감소하고 PL 강도는 증가하고 있다. 특히 기판온도  $25^\circ\text{C}$ 의 경우  $400^\circ\text{C}$ 의 열처리에 의해서도 PL측정이 용이하지 않았다. 이를 통해 기판온도가 증가함에 따라 결정내 결합이 감소하여 역시 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있다.

제조된 다결정 CdTe 박막의  $E_g$ 를 측정하기에 앞서 [111]방향으로의 이론적  $E_g$ 값을 구하였는데 Zinc Blende 구조의 [111] 방향에

Table 1.  $I_1$ ,  $I_2$  peak positions and PL intensities of  $400^\circ\text{C}$ -annealed CdTe thin films.

Substrate Temp.	$I_1$ peak		$I_2$ peak	
	position(eV)	intensity	position(eV)	intensity
25°C	1.4366	1045.89	N.D.	N.D.
70°C	1.4372	908.73	1.5921	22.82
100°C	1.4376	678.60	1.5910	29.34
160°C	1.4379	524.25	1.5882	52.15

평행인 일축응력의 함수로서  $E_0^{[111]}$ 는 변형응력에 대해 식(3)과 같이 주어진다<sup>35)</sup>.

$$E_0^{[111]} = E_0 + \delta E_H - \frac{1}{2} \delta E_{[111]} \quad (3)$$

$$(\delta E_H = \frac{aS}{(C_{11} + 2C_{12})}, \delta E_{[111]} = \frac{d}{\sqrt{3}} \frac{S}{C_{44}})$$

CdTe의 경우 상수  $a = -3.4\text{eV}$ ,  $d = -1.2\text{eV}$ 이며<sup>36)</sup> 세개의 독립적인 탄성계수  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ 는 각각  $5.38$ ,  $3.74$ ,  $2.02$ (단위:  $10^{10}\text{N/m}^2$ )<sup>32)</sup>이므로 XRD를 통해 구한 각 조건의 (111)면간 거리  $d$ 값을 대입하여 제조된 CdTe 박막의 이론값  $E_0^{[111]}$ 를 계산할 수 있다. 이로부터 계산된 Eg값을 Table 2에 보이고 있는데  $1.51\text{ eV}$  내외의 범위에서 잔류 Te 감소에 따라 Eg값

을 Table 2에 보이고 있는데  $1.51\text{eV}$  내외의 범위에서 잔류 Te감소에 따라 Eg값이 감소해야 함을 알 수 있다. 상온에서의 Eg값은 광반사율측정을 통해 구하였으며 Table 2에 계산치와 함께 나열하였다. Table 2에서 보듯이 증착시 기판온도와 열처리에 의해 변화한 잔류 Te 양의 감소에 따라 측정된 Eg값과 계산된  $E_0^{[111]}$  값이 모두 감소하여 단결정의 값인  $1.5\text{eV}$ 에 접근하고 있음을 알 수 있다. 다만 이 두 값에는 약  $4\text{meV}$  정도의 차이가 존재하며 이는 Eg 계산식에 온도 의존성과 다결정 재료의 각 성장방향에 대한 Eg값의 변화 등이 고려되지 않음으로써 생긴 오차라 사료된다.

Table 2. Band gap energies of as-deposited and annealed polycrystalline CdTe thin films, as determined by calculation and photoreflectance spectroscopy measurements(at room temp.).

Cd : Te	Substrate Temp.	Annealing Temp.	$E_0^{[111]}$	Eg	(단위 : eV)
42 : 58	25°C	×	1.512	1.555	
45 : 55	100°C	×	1.508	1.553	
47 : 53	160°C	×	1.505	1.543	
47 : 53	25°C	350°C	1.506	1.546	
49 : 51	100°C	400°C	1.504	1.543	
50 : 50	160°C	400°C	1.501	1.532	

#### IV. 결 론

본 연구에서는 전자빔증착법에 의해 제조된 다결정 CdTe 박막의 구조적, 광학적 특성을 연구하였으며 또한 기판온도와 증착후 열처리에 따른 박막의 결정성변화를 관찰하고 그 결과를 고찰하였다. 진공증착법으로 ITO와 유리 위에  $25\sim160^\circ\text{C}$ 의 기판온도로  $1\mu\text{m}$  증착된 CdTe 박막의 결정구조는 열처리 후 Zinc blende 구조를 보이고  $\langle 111 \rangle$  방향으로의 우선성장방향을 보이고 있었다. 또한  $\text{CdCl}_2$  처리 후 재결정현상과 결정립성장을 SEM에 의해 확인하였으며 기판온도 증가와  $400^\circ\text{C}$  열처리에 의해 표면의 잔류 Te가 증발하여 Cd : Te의 정량비가  $1:1$ 로 접근함을 알 수 있었다. 열처리된 시편의 PL분석결과,  $1.42\text{eV}$  전 후의 peak는 재료내 구조적 결함과 관련되는데 증착시 기판온도 증가에 따라 이 peak의 강도가 감소하였다. 이의 원인으로 결정성장과

재료내 과잉 Te의 증발에 의한 응력감소와 관계가 있으리라 사료된다. 실험범위하에서 기판온도 및 열처리온도를 높일수록 박막전체의 물성은 개선되고 박막내 잔류 Te양과 응력이 감소하며 Eg값도 이론적인 값에 가까워지고 열처리 후 그 효과는 더욱 증가됨을 알 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 93년도 교육부 신소재분야 연구지원과 국립공업기술원의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### V. 참 고 문 헌

1. D. Coiante and L. Bara, Solar Energy Materials and Solar Cells, 27 1 (1992).
2. T. Suntola, MRS BULLETIN, October p 45 (1993).
3. N.G. Dhere, Thin Solid Films, 193/194 757

- (1990).
4. C. Ferekides and J. Britt, Technical Digest of the International PVSEC-7, p 509 (1993).
  5. P.F. Gerhardinger, PHOTONICS SPEC-TRA, December, 79 (1993).
  6. R.H. Bube and K.W. Mitchell, J. of Electron. Material, 22 17 (1993).
  7. T.C. Antony, A.L. Fahrenbruch, and R.H. Bube, J. of Electron. Materials, 11 89 (1982).
  8. J.P. ponpon, Solar Cells, 21 689 (1983).
  9. M.H. Patterson, A.K. Turner, m. Sadeghi, and R.J. Marshall, Technical Digest of the International PVSEC-7, p 521 (1993).
  10. T.L. Chu, S.S. Chu, C. Ferekides, and C.Q. Wu, J. Appl. Phys., 70 7608 (1991).
  11. S.K. Das and G.C. Morris, Solar Energy Materials and Solar Cells, 28 305 (1993).
  12. J. Tousková, D. Kindl, and J. Kovanda, Thin Solid Films, 214 92 (1992).
  13. S.K. Das, Solr Energy Materials and Solar Cells, 29 277 (1993).
  14. H. Uda, S. Ikegami and H. Sonomura, J.J. Appl. Phys., 29 2003 (1990).
  15. R. Gland, J.G. Kren and W.J. Patrick, J. Electrochem. Soc., 110 407 (1963).
  16. D.A. Fardig and J.E. Phillips, Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., p 1146 (1991).
  17. H. Uda, A. Nakano, K. kuribayashi, Y. Komatsu, H. Matsumoto, and S. Ikegami, J.J. Appl. Phys., 22 1822 (1983).
  18. N. Romeo, G. Sberveglieri and L. Tarricone, Thin Solid Films, 55 413 (1978).
  19. A. Amith, J. Vac. Sci. Technol., 15 353 (1978).
  20. H. Jager and F. Seipp, J. Appl. Phys., 52 425 (1981).
  21. T.L. Chu, S.S. Chu, N. Schultz, C. Wang, and C.Q. Wu, J. Electrochem. Soc., 139 2443 (1992).
  22. H. Araki, The RIGAKU Journal, 8 29 (1991).
  23. B.D. Cullity, *Element of X-ray diffraction*, p 102 Addison-Wesley publishing company, Inc., (1978)
  24. RIGAKU Coporation, "Introduction manual for D/max system, Application software", chap 9 Manual No. ME201PW5.
  25. R.W. Willardson and Albert C. Beer, *Semiconductor and Semimetals*, vol 8, chap 4, Academic Press, (1972)
  26. J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-puente, J.M. Figuevoa-estrada, and O. Zel-ayaAngel, J.J. Appl Phys., 30 37 (1994).
  27. R.H. Bube, *Photoelectronic Properties of Semiconductors*, p 189, Cambridge University Press, (1992).
  28. P.O. Vaccaro, G. Meyer and J. Saura, J. Phys. D : Appl. Phys. 24 1886 (1991).
  29. H.R. Vydyanth, J. Ellsworth, J.J. Kennedy, B. Dean, C.J. Johnson, G.T. Neugebauer, J. Sepich, and P. Liao, J. Vac. Sci. Technol. B10 1476 (1992).
  30. T.L. Chu, Shirley S. chu, Y. Pauleau, K. Murthy, E.D. Stokes, and Phillip E. Russell, J. Appl. Phys., 54 398 (1983).
  31. A. Segmuller and M Murakami, *Analytical Techniques for Thin Films*, p 164, Academic Press, (1988).
  32. R.D. Greenough and S.B. Palmer, J. Phys., D6 587 (1973).
  33. J.K. Figuevoa-Estrada, F. Sanchez-Sinencio, J. Mendoza Alvarez, O. Zelaya Angel, C. Vazquez and J.S. Helman, J. Appl Phys., 60 452 (1986).
  34. H.L. Cotal, A.C. Lewandowski, B.G. Markey, and S.W. S. McKeever, J. Appl. Phys., 67 975 (1990).
  35. A. Gavini and M. Cardona, Phys. Rev. B 1 672 (1970). 32. B.A. Tavger and V. Ya. Demikhovskii, Soviet Physics Uspikhi, 11 644 (1969).
  36. A. Blacha, H. Presting, and M. Cardona, Phys. Status Solid (B) 126 11 (1984).