

근접승화법을 이용한 CdTe 박막의 성장에 관한 연구

이민석 · 허주열 · 김동환

고려대학교 공과대학 금속공학과

A Study on the Growth of CdTe Films by Close-Spaced Sublimation

Min-Suk Lee, Joo-Youl Huh and Donghwan Kim

Department of Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul 136-701

(1998년 1월 14일 받음, 1998년 2월 20일 최종수정본 받음)

초록 고효율 박막형 태양전지 제조를 위해 근접승화법에 의한 CdTe 박막의 성장을 연구하였다. 기판과 소스 사이의 거리, 기판과 소스의 온도 등의 변수가 박막의 성장속도와 미세구조에 미치는 영향을 관찰했다. 내부압력의 변화에 따라 성장과정이 diffusion limited transport와 sublimation limited transport로 나뉘어지며, 이 두 가지 성장방식의 분기점은 기체분자의 평균자유행정거리에 의해 결정되었다. 소스의 형태에 따라서 박막의 성장속도와 미세구조는 큰 차이를 보였으며, 실험을 통해 이러한 차이가 중발표면의 온도강하에 의한 현상임을 규명하였다. 기판과 소스사이의 간격에 따른 성장속도를 해석하기 위해 일방향열해석을 통해 기판과 소스표면의 온도를 계산하였다. X선 회절분석과 표면형상의 관찰을 통해 성장속도가 박막의 미세구조에 영향을 줄 것을 알았다. 기판의 온도가 증가하면서 박막성장시 (111)로의 우선성장방위가 관찰되었지만 고온이 되면서 다시 random orientation의 경향을 나타냈다.

Abstract Cadmium telluride films were grown by close-spaced sublimation(CSS) technique. The effects of various deposition parameters such as ambient pressure, source-to-substrate spacings and temperatures on the growth rate and the microstructure were investigated. The growth mode of CdTe films showed a transition as the ambient pressure changed. This transition was interpreted in terms of the diffusion limited transport and the sublimation limited transport of Cd and Te₂ vapors. Experimental results indicated that the transition of growth mode was related with the mean free path of gas molecules. The growth rate and the microstructure of CdTe films were affected by the source type-bulk or powder. This change was due to the temperature difference at the source surface. XRD and SEM analysis showed that the growth rate was one of the main factors to determine CdTe microstructures.

1. 서 론

CdTe는 상온에서 1.5eV 정도의 밴드갭 에너지(band gap energy)를 갖는 II-VI족 화합물 반도체로서 태양 빛 스펙트럼과 잘 맞는 이상적인 밴드갭 에너지와 높은 광 흡수도 때문에 박막형 태양전지 재료로서 널리 연구되어져 왔다.¹⁾ CdTe의 물리적 성질 및 응용은 Zanio²⁾에 의해 정리되어 있다.

CdTe로 태양전지를 구성할 때 재료의 높은 광 흡수도와 전기비저항 때문에 동종접합(homojunction)을 피하고 p-type CdTe를 CdS, SnO₂, ZnO와 같은 n-type 물질과 접합하여 이종접합(heterojunction) 구조로 제작한다. CdS는 CdTe와 격자상수의 차이가 적고 2.42eV 정도의 비교적 큰 밴드갭 에너지를 가지므로 대부분의 태양 빛을 흡수 충인 CdTe로 투과시키는 window layer의 역할을 한다. 또한 태양전지의 직렬저항을 줄이기 위해 전면전극으로 SnO₂, indium tin oxide(ITO) 등의 transparent conducting oxide(TCO)를 사용하며, 따라서 전지의 구조는 주로 glass/TCO/CdS/CdTe/금속전극의 형태가 된다.

CdTe 박막의 제조에는 여러 가지 방식이 적용되어 왔다. 그 중 molecular beam epitaxy(MBE),³⁾ thermal evaporation,⁴⁾ close spaced sublimation,⁵⁾ electroplating⁶⁾ 등이 대표적인 CdTe 박막 제조 방식이다. 이 중 close spaced sublimation(이후 CSS; 혹은 close spaced vapor transport, CSVT) 방식은 1963년 Nicoll⁷⁾에 의해 Ge 위에 GaAs를 heteroepitaxial growth하는데 사용된 이후로 여러 가지 다양한 화합물 반도체 박막을 성장시키는데 이용되었다.(e. g. CdS, CdTe, Ge, GaAs, InP, Si, ZnS, ZnSe, ZnTe 등) Ferekides 등⁸⁾은 CSS로 제작한 CdTe와 chemical bath deposition(CBD) 방식을 이용한 CdS를 결합하여 15.8%의 최고 효율을 발표한 바 있다. 반도체 재료의 epitaxial layer를 형성하는데 사용되는 CSS 장치는 다음과 같은 장점을 갖고 있다. 첫째, 기기의 구조가 간단하여 조작 및 유지가 간편하다. 실제로 진공펌프의 경우 주로 rotary 펌프만을 사용하여 장치를 구성한다. 두 번째로 소스와 기판의 거리가 불과 수 mm정도 떨어져 있어서 증착속도가 빠르다. 그리고 소스에서 증발된 물질의 대부분이 기판에 증착되어서 증발재료의 손실이 적다. CdTe 태양전지에

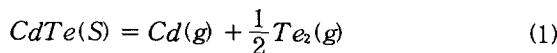
는 약 $5\mu\text{m}$ 정도의 CdTe가 흡수 층으로 사용되는데 CSS는 이 정도의 두께를 재료의 손실 없이 빠른 속도로 증착시키는 가장 적절한 방식이다.

최근 태양전지개발은 지나치게 효율경쟁에 편중되어 있어 제조공정에 관한 심도 있는 연구가 부족한 실정이다.⁹⁾ CdTe 태양전지의 효율은 지난 3년간 거의 개선된 바가 없으며 이는 기초연구의 부족에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 고효율 CdTe 태양전지 개발의 예비단계로서 CSS박막의 성장과정에 대한 이해를 넓히고 CSS 공정변수와 박막의 미세조직 간의 관계를 규명하려 하였다. CSS system내에 존재하는 공정변수에 따른 성장속도의 변화를 관찰함으로써 CSS system에서 CdTe film의 성장과정을 설명하였다. CSS system에 존재하는 모든 변수가 고려되어 졌으며, 각 변수에 따른 성장속도의 변화를 diffusion limited transport(DLT) model과 sublimation limited transport(SLT)의 관점에서 살펴보고 기존의 연구와 비교해 보았다. 또한 이러한 변수들이 성장속도 뿐만 아니라 박막의 표면형상이나 미세구조에도 영향을 주는 것을 확인하고 이에 대한 이론적인 해석을 시도하였다. 또한 소스의 형태에 따라 CdTe 박막의 morphology와 성장속도가 크게 변화됨을 관찰하고 그 원인을 실험적으로 규명해 보았다.

2. Theory

Diffusion Limited Transport와 Sublimation Limited Transport

CSS system에서 CdTe의 증착은 다음과 같은 reversible dissociation 반응에 의해서 일어난다.²⁾



또한 이때의 자유에너지 변화는

$$\Delta G_{\text{CdTe}} = +68.64 - 44.94 \times 10^{-3}T \text{ Kcal/mol} \quad (2)$$

소스와 기판의 간격은 수 mm 이며 소스의 온도는 기판의 온도보다 높게 유지되어 있다. CdTe 소스에서 분해된 Cd과 Te_2 기체분자는 상대적으로 낮은 평형증기압을 갖는 기판 쪽으로 확산되어 기판에 증착된다. CSS system에서 CdTe의 증착은 ① 소스로부터의 증발 ② 기상내부로의 확산 ③ 기판표면에서의 응축의 세 가지 단계로 이루어진다.

Anthony 등¹⁰⁾은 이러한 CdTe의 증착단계 중 기상내부에서 Cd과 Te_2 기체분자의 확산속도에 의해서 전체반응속도가 제한되는 diffusion limited transport(DLT) model을 제시하였다. 이 때 Cd과 Te_2 의 gas 내에서의 diffusion flux를 Fick's first law와 이상기체 방정식을 사용하여 CSS system 내에 존재하는 변수와 관련된 형식으로 표현하면 다음과 같다.

$$J_i = \frac{D_{i,j}}{RT h} [P_i(0) - P_i(h)] \quad (3)$$

여기서 \bar{T} 는 소스와 기판의 평균 온도, h 는 소스와 기판 사이의 거리, $P_i(0)$ 과 $P_i(h)$ 는 각각 소스와 기판에서 i component의 평형증기압, $D_{i,j}$ 는 i component가 j 내부로 확산해 나갈 때의 binary gaseous diffusion coefficient이며 아래와 같이 표현된다.

$$D_{i,j} = \frac{3RT}{[8(P_i + P_j)\sigma^2_{ij}]} \left[\frac{RT(m_i + m_j)}{2\pi m_i m_j} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

이 때 m 은 분자량, P_i 는 i component의 평형증기압, P 는 ambient pressure, σ_{ij} 는 average molecular diameter ($\sigma_{ij} = \sigma_i + \sigma_j / 2$)이다. 소스와 기판에서 고체와 기체 간의 평형을 가정한다면, 이 두 지점에서의 증기압은 기판과 소스 각각의 온도와 고상에서 기상으로의 반응상수에 의해 결정되어지게 된다. 식 (3)과 식 (4)에 의하면 flux에 영향을 주는 독립적인 변수는 ① ambient gas의 종류(m_i 와 σ) ② ambient pressure(P) ③ 기판과 소스 사이의 간격(h) ④ 증기압과 평균온도를 결정하는 기판과 소스의 온도가 된다.

반면 성장속도가 확산에 의해 지배되지 않고 소스의 승화 속도에 의해서 지배된다면 (sublimation limited transport), free sublimation에 대한 Langmuir식으로 flux를 표현할 수 있다.

$$J_i = \frac{\alpha_v P_i}{(2\pi km_i T)^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

여기서 m_i 는 i 의 분자량, P_i 는 i 의 평균증기압이며, α_v 는 vaporization coefficient(평형증기압에서 관찰할 수 있는 최대의 증발속도에 대해 실제 관찰되어지는 증발속도의 분율)이다. 이러한 경우 ambient의 종류나 압력의 변화, 기판과 소스 사이의 거리 등의 변수가 성장속도에 영향을 주지 않는다. 따라서 공정변수의 변화에 따른 성장속도의 변화를 관찰하면 전체반응의 율속단계를 알 수 있다.

3. 实验方法

CSS 장치

실험에 사용된 CSS 장비는 크게 ① 반응챔버, ② 가열을 위한 할로겐 램프, ③ 증착시 사용되는 가스봉배 및 연결부, ④ 진공펌프, ⑤ 제어판 등으로 구성된다. 반응챔버의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 반응챔버는 직경 10cm의 석영 판으로 이루어져 있고, 진공도는 mechanical pump(rotary pump, pump380L)를 사용하여 1×10^{-3} Torr 정도로 유지하였다.

챔버내부에는 소스를 담는 흑연 블록(graphite block), 소스와 기판사이의 간격을 결정하는 스페이서(spacer), 그리고 기판과 접촉하는 기판블록이 있다. 소스블록은 stainless steel tube에 의해 고정되며, 기판블록에 설치된 냉각수관은 용수철형태로 되어 기판블록을 소스 블록 위에 고정시켜 준다. 소스와 기판의 온도를 측정하기 위해 각각의 블록에 K-type thermocouple을 삽입하였다. 소스와 기판의 온도는 챔버 외부의 상하에 부착된 할로겐 램프에 의해 독

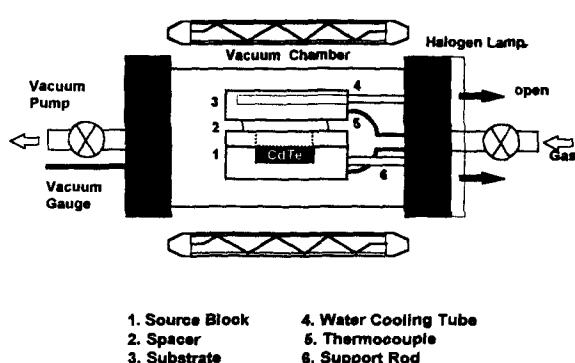


Fig. 1. Schematic diagram of CSS apparatus.

립적으로 조절되며, 제어판을 통하여 소스와 기판 각각의 온도 및 가열시간을 입력한다. 챔버내부의 압력은 유입되는 기체의 양으로 조절하였다.

CdTe 박막의 제작

소스로는 실험목적에 따라 단결정 CdTe(Stanford University의 Center for Materials Research에서 공급받음. 5N Cd와 Te을 원료로 하여 Bridgman법으로 성장된 boule)를 wire saw를 이용하여 $1 \times 1 \times 0.3\text{cm}^3$ 크기로 절단하여 제작한 블록형과, 5N순도의 CdTe 분말형(Cerac™, 325mesh)을 번갈아 사용하였다. 절단된 CdTe블록은 mechanical polishing (#2000)을 거친 후, 3% bromine-methanol용액으로 5분간 에칭하여(에칭깊이 = 약 $20\mu\text{m}$ 정도) 경면(鏡面)처럼 만들어 사용하였다. 분말형 소스를 사용하여 박막을 제조할 때에는 증착 전에 챔버 내부의 온도를 올려 소스 내에 잔존하는 free Te을 제거해 주어야 한다. XRD로 분석한 결과 파우더 내에는 상당량의 free Te이 존재하는 것을 확인하였고, 이를 그대로 사용하면 free Te이 기판에 불가능하다. 기판으로는 Corning 7059 glass, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 가 코팅된 유리(이후 ITO 유리), CBD방법으로 제작된 CdS¹⁾가 코팅된 ITO유리를 기판으로 사용하였다. 유리와 ITO는 성장속도 실험에 사용되었으며 glass/ITO/CdS 기판은 태양전지의 제조 및 전기적 성질을 측정하는데 사용하였다. 기판 세척과정은 2% Microsoap™수용액 내에서 초음파를 5분간 가한 후 D. I. water와 methanol로

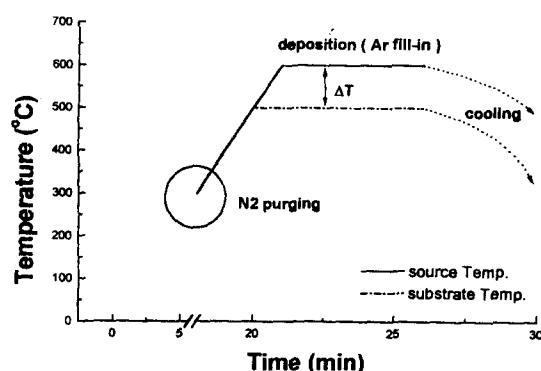


Fig. 2. Temperature-time profile of the source and the substrate for CdTe film deposition.

세척하고 N₂ blowing하였다. CdTe 박막은 Ar과 N₂분위기 하에서 증착되었다. 증착과정은 다음과 같다. 기판을 올려놓은 스페이서블록을 소스블록과 기판블록 사이에 넣고 고정시켜 준다. 챔버를 닫고 mechanical pump를 이용하여 진공을 $1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 까지 낮추고 제어판으로 원하는 증착온도 profile을 설정하여 증착시킨다. (그림 2) 혹연 블록 표면에 흡착되어 존재할 수 있는 수증기 등의 불순물을 제거하기 위해 증착이 시작되기 전에 150°C ~ 250°C의 범위의 온도에서 N₂ gas를 이용하여 purging해 주었다. 증착시에는 Ar gas를 챔버 내에 불어넣어 원하는 증착압력을 얻고 소스와 기판의 온도를 달리하여 빠른 속도로 증착하였다. 증착 후에는 N₂ 분위기 하에서 서서히 냉각시켰다.

공정변수와 측정방법

공정변수를 변화시켜 이들이 성장속도와 미세조직에 미치는 영향을 관찰하였다. 변수로는 ① 증착시간, ② 증착압력, ③ 소스와 기판 사이의 간격, ④ 소스와 기판 각각의 온도변화, ⑤ 소스의 형태(단결정 블록과 분말형), ⑥ 기판의 종류 등이 고려되었다. 이상의 증착조건의 변화를 표 1에 정리하였다. 박막의 두께는 α -step profiler ($\alpha=200$)와 시편 단면의 광학현미경상을 이용하여 각 시편마다 6회 이상 측정하여 산술 평균하였다. 표면의 형상은 주사전자현미경(SEM, Hitachi S2400)을 이용하여 관찰하였고, 얻어진 조직사진을 image analyzer(BMI PLUS)로 결정립의 크기 및 분포에 대해 분석하였다. SEM관찰시 CdTe의 표면에 carbon을 coating하였다. 또한 막의 결정화 거동을 알아보기 위해서 x-선 회절 분석장치(Rigaku 20B)를 사용하였다. 입사 빔은 CuK α ($\lambda = 1.54\text{\AA}$)를 사용하였고, 투보전압과 전류는 30kV, 40mA로 측정하였다. 박막의 조성을 분석하기 위하여 energy dispersive x-ray spectroscopy(EDS)와 Auger electron spectroscopy(AES)를 사용하였다.

Table 1. Summary of growth conditions

ambient pressure	760Torr~ 10^{-2}Torr	
source-to-substrate spacing	1mm~5mm	
temperature	source	575°C~650°C
	substrate	475°C~575°C
deposition time	4min~13min	
source type	single crystal block or powder	
substrate materials	bare glass, ITO/glass, CdS/ITO/glass	

4. 결과 및 고찰

성분분석

CSS 방식으로 얻어진 CdTe박막의 조성분석 결과 Cd과 Te의 비는 1:1의 stoichiometry를 만족하였다(표 2). Glang 등¹²⁾은 기판온도가 150°C 이상이면 stoichiometric CdTe 박막을 얻을 수 있다고 보고한 바 있다. 두께를 3μm 이상으로 하여 EDS로 Cd과 Te의 비를 분석한 결과 증착

Table 2. Compositional analysis by EDS and AES.

	Cd	Te
EDS	sample1*	48
	sample2	47
	sample3	47
	source	52
AES**	sample	49
	source	50

* sample1 : pressure 0.8Torr, spacing 2mm, source and substrate temperatures 600°C, 500°C, respectively

sample2 : same as sample1 except for the pressure : 5Torr

sample3 : same as sample1 except for the substrate temperature : 500°C

** AES data was quantified by using single crystal CdTe as a standard

조건의 변화로 인한 박막조성의 변화는 나타나지 않는 것으로 확인되었다. 또한 증착된 박막에서 얻어진 조성분석결과는 소스의 조성분석결과와 일치하였다. AES분석에는 bulk CdTe 소스를 standard로 사용하였으며, 실험결과로 보아 소스와 성분이 일치하는 stoichiometric CdTe가 얻어졌음을 알았다. 또한 EDS와 AES오차범위에서 다른 불순물의 함유는 관찰되지 않았다.

성장속도 측정

공정변수에 따른 성장속도의 변화를 관찰하기 위해서 시간에 따른 박막의 두께변화를 측정하였다. 그림 3은 박막의 두께를 증착시간에 대해 표현한 것이다. 이때의 증착조건은 내부 Ar 압력 0.05 Torr, 기판과 소스의 온도 각각 500°C 와 600°C, 간격 1mm이었다. 실험결과 증착시간에 따라 박막의 두께가 직선적으로 증가하는 것이 관찰되었다. 이것은 증착조건이 단시간 내에 정상상태(steady state)에 도달되어 기판에 도달하는 gas flux의 크기가 주어진 조건에서 시간에 따라 일정하기 때문이다. 증착시간이 증가할수록 박막의 두께가 증가하게 되고 표면의 결정립들이 성장하여 faceted된 결정면이 발달하며 표면의 굴곡이 심해져 두께

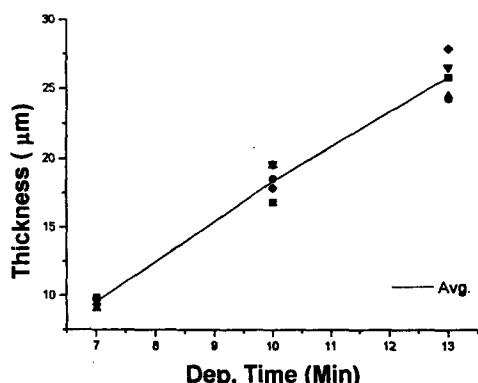


Fig. 3. Variation of thickness with deposition time(The source and the substrate temperatures were 600 and 500°C, respectively, spacing 1mm, ambient pressure 5×10^{-2} Torr)

측정시 오차가 커진다.(그림 3) 동일한 실험을 다른 압력 ($P = 5$ Torr)에서 실행하였을 때에도 직선관계가 얻어졌다. 따라서 시간과 박막두께의 직선적인 관계는 박막의 성장조건에 영향을 받지 않음이 확인되었다. 위의 실험결과를 근거로 하여 성장속도는 박막의 두께를 증착시간으로 나누어서 계산하였다.

성장속도와 내부압력과의 관계

그림 4는 ambient gas pressure의 변화에 따른 성장속도의 변화를 보여주는 그래프이다. Ar gas의 압력을 50 Torr에서 0.05 Torr 까지 변화시키며 성장속도의 변화를 관찰하였다. 그래프에서 성장속도가 외부 압력의 변화에 직선적으로 증가하는 부분과 영향을 받지 않는 부분으로 나뉘어짐을 알 수 있다. 식 (3)과 (4)에 의하면 flux J 는 ambient pressure P_A 에 반비례하고 따라서 증착속도는 압력에 반비례한다. 또한 free sublimation을 표현하는 식 (5)에서는 증착속도가 외부압력에 영향을 받지 않는다. 따라서 그림에서 $\log(1/P_A)$ 에 직선적으로 성장속도가 증가하는 압력범위는 성장속도가 Cd과 Te₂ 기체분자들의 ambient gas내로의 확산에 의해 결정되는 diffusion limited region인 반면에, 외부압력에 무관한 성장속도를 보이는 압력범위는 성장속도가 소스의 승화속도에 의해서 결정되는 sublimation limited region인 것이다. Sosa 등¹³⁾은 diffusion limited region에서 sublimation limited region으로의 천이가 기체분자의 평균자유 행정거리(mean free path)가 소스와 기판 사이의 간격 (이후 간격, h)과 일치하게 될 때 일어난다고 주장하였다. 그림 4에서는 소스와 기판 사이의 거리를 1mm에서 4mm까지 변화시켜서 압력변화에 따른 성장속도의 변화를 비교해 보았다. 이 때 각 간격에 대해 diffusion limited region의 직선 부의 기울기는 일정하며 또한 sublimation limited region에서의 박막의 성장속도는 간격에 무관하게 약 5 μm/min 정도로 일정함을 알 수 있다. 실험결과 소스와 기판사이의 거리가 증가함에 따라 diffusion

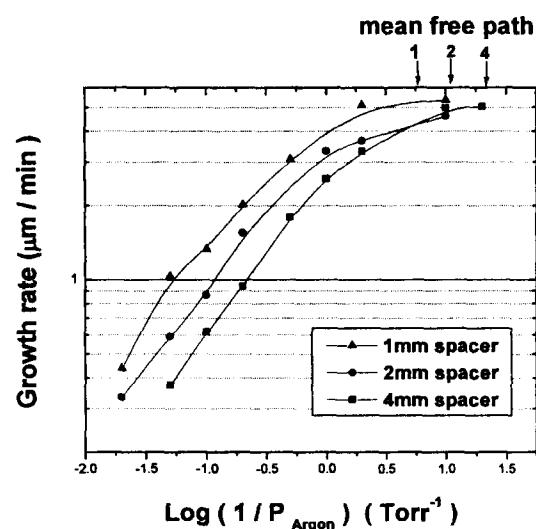


Fig. 4. Dependence of growth rate on Ar ambient pressure and the spacing between the source and the substrate(arrows represent calculated mean free path)

limited region에서 sublimation limited region으로의 전이가 일어나는 압력이 낮은 쪽으로 이동하는 현상이 관찰되었다. 즉 1mm 간격을 사용했을 때보다 4mm 간격을 사용했을 때 압력이 더 낮은 쪽에서 천이가 일어남을 알 수 있었다. 이러한 결과는 성장방식의 천이점이 기체 분자의 평균자유 행정거리와 관련돼 있다는 실험적인 증거가 될 수 있다. 기체 운동이론에 의해 평균자유행정거리를 계산한 결과를 그림에 표시하였다. 계산되어진 압력보다는 약간 높은 압력에서 천이가 시작됨을 알 수 있다. 이것은 평균자유행정거리가 소스와 기판 사이의 거리보다 약간 짧아서 Cd와 Te₂ 분자가 ambient gas와 1, 2회 충돌을 일으키더라도 박막의 증착은 증화에 의해 울속되어지기 때문으로 사료된다.

그림 5(a)는 분말형 소스와 단결정 소스를 사용했을 때의 성장속도의 비교이며 (b)는 유리와 ITO 유리를 기판으로 사용했을 때의 성장속도의 비교이다. 그림 (a)에서 보는 바와 같이 분말형 소스를 사용한 경우가 단결정 블록의 경우보다 성장속도가 낮게 관찰되었다. 식 (3)에 의하면 Cd와 Te₂의 flux는 기판과 소스표면의 온도에 따른 평형증기 압에 의해 결정되므로 소스의 형태와 성장속도는 관련이 없어야한다. 그러나 실험결과 증착속도가 낮아진 이유는 파우더입자들 사이에 존재하는 공기의 pore 들이 열전도도를

떨어뜨려 실제 sublimation이 일어나는 표면에서의 온도가 단결정 블록을 스스로 사용했을 때의 표면온도보다 낮아졌기 때문에으로 풀이된다. 즉 표면에서의 온도 강하로 인하여 sublimation되는 flux가 감소되고 박막의 성장속도도 따라서 낮아진 것으로 생각된다. 그럼 (b)에서는 ITO 코팅 유리에서의 증착속도가 유리기판에서의 증착속도에 비하여 더 빠른 것을 관찰할 수 있다. 이것은 결정질인 ITO 위에서의 핵발생 및 성장과정이 상대적으로 표면에 핵생성의 site가 적은 유리에 비해서 용이하기 때문에 성장속도가 ITO쪽에서 더 빠른 것으로 사료된다.

소스 · 기판 간격과 증착속도

소스와 기판 사이의 거리가 성장속도에 미치는 영향을 조사하였다. 소스와 기판의 온도는 각각 600°C와 500°C였고, ambient pressure는 Ar 1Torr였으며, 소스와 기판사이의 간격은 1mm부터 5mm까지 1mm 간격으로 변화시켰다. 그림 6(a)는 파우더와 단결정 블록 소스를 사용하여 간격에 따른 성장속도의 변화를 도시한 것이다. 실험결과 소스와 기판사이의 간격이 넓은 구간(5mm ~ 3mm)에서는 1/h에 따라 직선적으로 증가하는 경향을 보이나 2mm 이하의 간격에서는 직선적인 거동에서 벗어나 성장속도가 일정해지는 경향을 보였다. diffusion flux를 표현하는 식 (3)에 의하면 소스와 기판 사이의 간격은 diffusion flux에 반비례

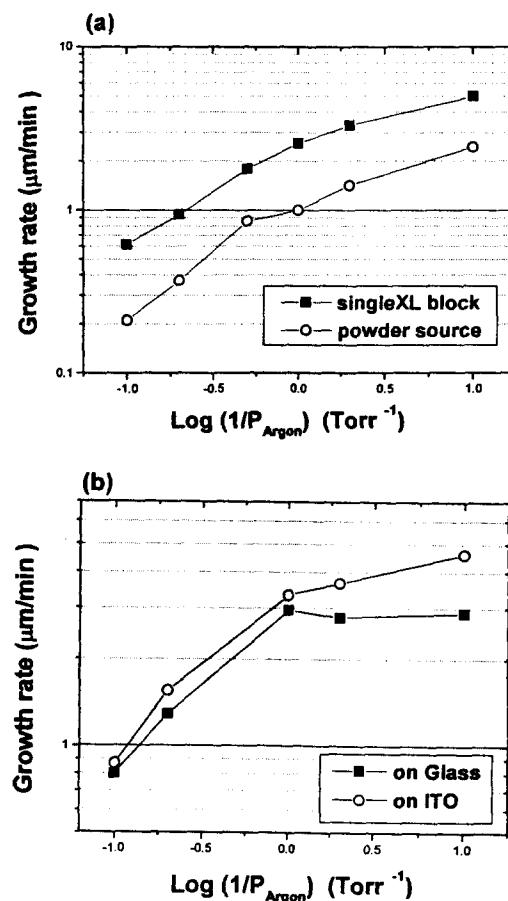


Fig. 5. (a) Variation of growth rate with Ar pressure and the source type
(b) Variation of growth rate with Ar pressure and the substrate type

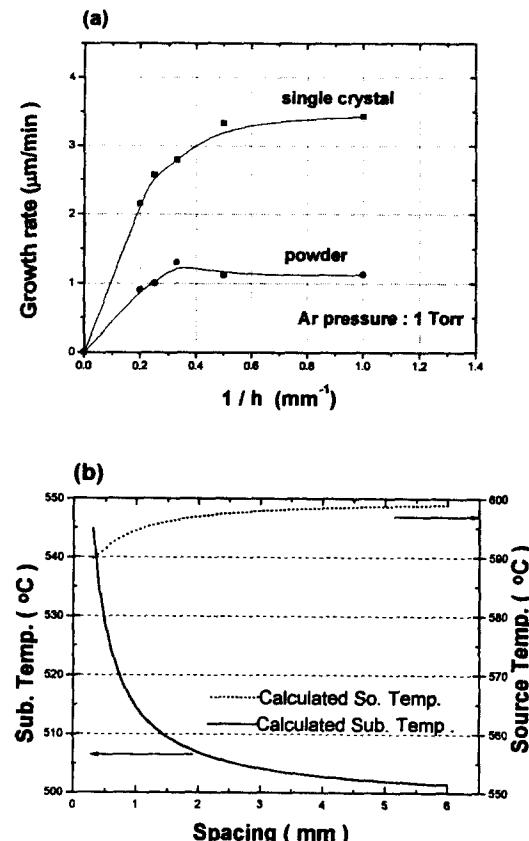


Fig. 6. (a) Dependence of growth rate on the spacing between the source and the substrate
(b) Calculated temperatures of the source and the substrate at different source-substrate spacings (source and substrate temperature : 600°C, and 500°C, respectively)

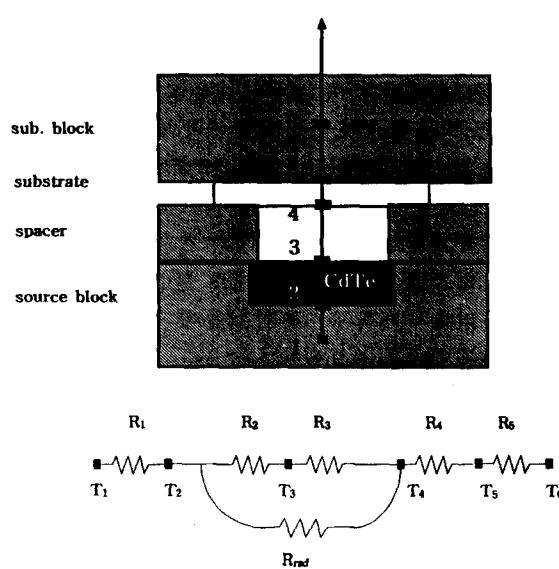


Fig. 7. Schematic diagram of CSS growth chamber and corresponding equivalent thermal circuit.

하는 관계가 있다. 즉 그래프 상에서 $1/h$ 에 대해 직선적으로 성장속도가 증가해야 한다. 성장속도가 diffusion limited theory에서 예상되어지는 경향과의 오차를 해석하기 위해 Anthony 등¹⁰⁾이 행한 열 전달 방정식을 도입하였다. 실제 소스와 기판 표면의 온도는 흑연 블록 속에 놓여 있는 thermocouple에 의해 읽혀지는 값과는 상당히 다를 수 있다. 이러한 오차를 보정하기 위해 일차원 열 전달 방정식을 구성하여 실제 소스와 기판의 표면온도를 계산해 보았다. 이 때 고려되어야하는 열 전달 방식은 대류(convective), 전도(conduction), 복사(radiation)이다. Ar가스의 흐름에 의한 강제대류(forced convection)와, 평판의 온도차이에 의해 발생하는 자연대류(natural convection)에 의한 열 흐름(heat flux)은 전도와 복사에 의해 발생하는 열 흐름에 비하여 상대적으로 미미한 것으로 알려져 있다. 따라서 전도와 복사만을 고려하여 1차원 열 전달 방정식을 계산하였다. 전도에 의한 열 전달은 Fourier's law를 고려하고 복사는 Stefan-Boltzmann방정식을 이용하였다. 그림 7은 중착부의 모식도와 그에 대응되는 열 회로도이다. 실제 필요한 온도는 T_4 와 T_5 이며 정상상태를 가정하여 열 전달 방정식을 계산하면 소스와 기판표면의 온도를 구할 수 있다. 계산되어진 소스와 기판표면의 온도 변화를 그림 6(b)에 도시하였다. 계산 결과 기판과 소스사이의 간격이 1mm일 때, 기판의 온도가 약 15°C 정도 증가하였고 소스의 온도는 6°C 정도 감소하였다. 소스에서의 상당한 온도감소가 일어나리라는 예상과는 달리 소스에서의 온도강하는 매우 미미한 정도였다. Anthony 등¹¹⁾은 표면에서의 온도 강하와 이에 따른 평형증기압의 변화로 인해 diffusion flux가 소스 기판 간격에 직선적으로 변하지 않는 modified된 flux를 제시하고 실험 data와 비교한 바 있다. 그러나 결과적으로 이 요인만으로는 그림 (a)에서 직선적인 관계에서 벗어나는 것을 명확하게 설명해주지는 못한다. 몇 가지 다른 요인을 생각해 보면 ① CdTe 블록과 흑연 블록의 밀착상태 불

량으로 열전달시 상당량의 열이 손실될 가능성 ② 중착조건인 Ar 1Torr, 1mm정도의 간격에서 diffusion limited transport에서 sublimation limited transport로의 천이가 일어났을 가능성 ③ 2mm 간격과 1mm 간격에서 성장속도의 차이가 없는 것으로 보아 중발량에 비해 실제로 중착되는 분율이 다른 요인에 의해 감소했을 가능성, 열전달 방식이 일차원이 아닐 경우 등이 있다. Sarai 등¹⁴⁾은 H₂분위기에서 CdTe를 성장시키며 소스와 기판과의 간격이 성장속도에 대해 관련이 없다고 발표하였고, Yoshikawa 등¹⁵⁾도 H₂분위기에서 CdS를 성장시킬 때 성장속도가 간격에 무관함을 발표한 바 있다. 이러한 결과는 아마도 이들의 실험조건이 성장속도가 소스와 기판 사이의 간격에 영향을 받지 않는 sublimation limited transport구역에서 실험을 행했기 때문인 것으로 사료되며, 이 부분에 대한 보완 연구가 필요한 것으로 판단된다.

소스·기판의 온도와 성장속도

그림 8은 기판과 소스의 온도변화가 성장속도에 미치는 영향을 관찰한 것이다. 그림 (a)는 소스온도 650°C에서 기판의 온도를 475°C에서부터 575°C까지 25°C 간격으로 변화시켰을 때 성장속도의 변화를 관찰한 결과이다. 이 때 소스와 기판사이의 간격은 4mm였으며, 압력은 10Torr이었다. 실험결과 성장속도는 기판의 온도와 무관하였다. 박막의 형성과정은 기판 표면으로의 mass transport와 기판 표면에서의 반응으로 나눌 수 있다. 이 때 기판 표면에서의 반응속도는 기판의 온도에 큰 영향을 받게 되므로 실험결과 중착속도에 대해 기판의 온도가 영향을 미치지 않았다는 것은 기체분자의 물질전달(mass transport)이 반응속도를 제어했다는 뜻이 된다. 즉 실험조건에서 표면에서의 반응속도는 mass transport의 속도에 비해 매우 빠른 것으로 생각할 수 있다. Uda 등¹⁶⁾은 기판의 온도가 증가할수록(200°C ~ 520°C) 기판 표면에서의 재증발에 의해서 박막의 두께가 얇아졌다고 보고한 바 있다. 그러나 본 실험에서는 이러한 효과를 관찰할 수 없었다. CSS system에서 기판으로 들어오는 flux는 소스와 기판의 온도에 따른 평형증기압의 차이에 의해 결정되며 상대적으로 온도가 낮은 기판에서 resublimation되는 flux의 양은 소스 flux에 비해 미미하므로(1/10이하) 성장속도가 기판온도에 영향받지 않았던 것으로 생각된다. Uda 등은¹⁶⁾ vacuum evaporation을 사용하였으므로 CSS system에 비하여 기판으로 들어오는 flux의 양이 적기 때문에 기판 온도의 변화에 따른 resublimation이 박막의 두께에 영향을 주었을 것으로 사료된다. 그림 (b)는 소스블록의 온도를 575°C부터 650°C까지 25°C 간격으로 변화시키고, 중착압력을 Ar 2Torr와 0.1Torr로 하였을 때 성장속도의 변화를 관찰한 것이다. CdTe의 승화가 열적활성화(thermally activated)과정인 것을 생각하여 성장속도와 $1/(k T_{\infty})$ 을 도시해본 결과 직선적인 관계를 얻을 수 있었다. Arrhenius equation을 이용하여 계산된 활성화 에너지의 값이 중착압력의 변화에 따라 차이가 있음을 확인하였다. 내부압력 2Torr에서는 1.56eV의 활성화 에너지가 측정되었고, 0.1Torr에서는 1.69eV의 활성화

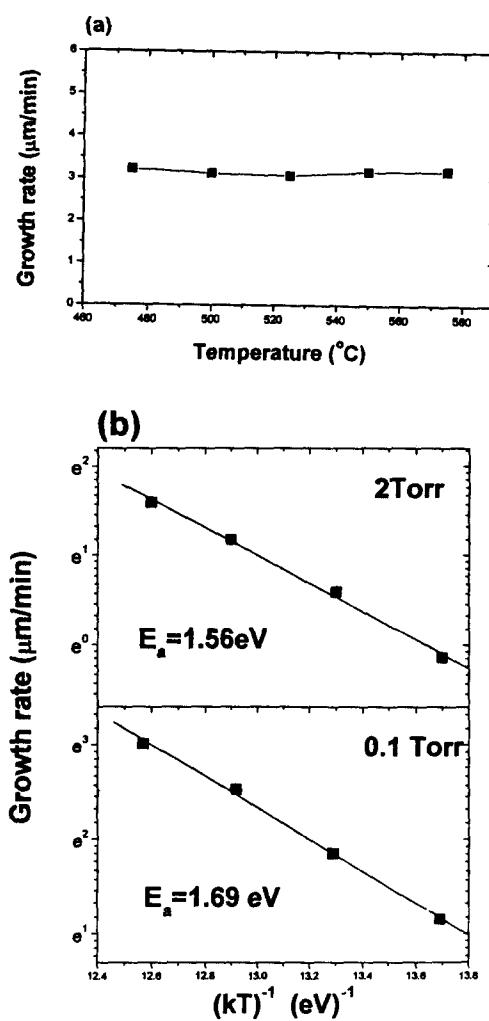


Fig. 8. (a) Dependence of growth rate on substrate temperature (spacing 4mm, Ar pressure 2Torr)

(b) Growth rate as a function of source temperature(line : least square fit, spacing 4mm)

에너지가 구해졌다. Saraie 등^[14]에 의해 측정된 CdTe의 승화에 필요한 활성화 에너지는 1.98eV이었다. 또한 Lincot^[17]에 의해 구해진 활성화 에너지는 1.53eV이었다. Sosa 등^[13]에 의하면 활성화 에너지가 압력의 변화에 따라 압력이 높은 diffusion limited region에서는 1.5eV, 압력이 낮은 sublimation limited region에서는 1.9eV 정도의 변화가 생기는 것을 관찰하였다. 위의 실험결과와 타 그룹의 발표를 종합해보면 압력이 감소함에 따라 활성화 에너지가 점차 증가하는 것으로 결론지을 수 있다.

성장조건에 따른 우선성장방위의 변화

XRD 데이터로부터 우선방위 (preferred orientation)는 다음 식으로 분석하였다.^[18]

$$C_i = \frac{I/I_i}{(1/N) \sum_{i=0}^N I/I_i} \quad (6)$$

C_i 는 i 면으로의 집합조직계수, I 는 측정된 i 면의 회절 강도, I_i 는 시료와 같은 조성과 구조의 random orienta-

tion에 대한 시편의 회절강도이다. 이 때 I_i 로는 JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standard)의 값을 사용하였다. N 은 분석에서 고려되어진 피크의 개수이다. 본 연구에서는 (111), (220), (311) 면이 고려되었다. 집합조직계수는 random orientation에 비해 고려된 면들이 얼마나 방향성을 가지고 성장했는가에 대한 척도이다. 이 때 C_i 값이 1이면 시편은 random orientation을 가짐을 나타내며, 반면에 값이 1 이상이라면 그 방향으로의 우선방위 경향이 있음을 나타내는 것이다. I 값으로는 XRD 회절 피크의 면적이 사용되었다.

각 시편들의 우선방위 정도를 비교하기 위해 random orientation에 대한 C_i 값들의 표준편차 (σ) 값을 계산하였다.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^N (C_i - 1)^2}{N}} \quad (7)$$

이 때 σ 값은 각 시편간의 우선방위 정도를 비교할 수 있는 척도가 된다. σ 값이 0이면 random orientation을 나타낸다.

XRD측정결과 모든 CdTe 시편은 피크의 모양이 뾰족하고 높은 회절강도를 나타내었다. 이것은 CdTe 시편의 결정립크기가 크며, 높은 결정화 정도를 가지는 것을 의미한다. XRD 측정한도에서는 다른 불순물이 발견되지 않았으며, CdTe 박막의 두께가 μm 단위로 상당히 두껍기 때문에 기판 유리의 background spectrum도 거의 관찰되지 않았다. 식 (6)과 식 (7)을 이용하여 계산한 CdTe의 성장조건에 따른 집합조직계수값 C_i 와 표준편차 값 σ 를 표 3에 정리해 놓았다. XRD 분석결과 모든 CdTe 박막의 피크는 cubic 구조를 나타내었는데 이는 CdTe의 안정상에 해당된다. CdTe는 두께가 증가할수록 결정면이 잘 발달하며, 성장초기에는 뚜렷하지 않은 우선성장방위의 경향이 막의 두께가 증가함에 따라 분명하게 나타나는데 이는 Dhere 등^[19]의 보고와 일치한다. XRD분석에서는 시편의 두께를 각 조건에 따라 같게 해서 두께의 차이에 따른 C_i 값과 σ 에 대한 영향을 배제하였다. 각 변수에 따른 영향을 관찰해 보면 우선성장방위의 경향이 두께의 증가뿐만 아니라 성장조건의 변화에 따라서 달라지는 것을 알 수 있다. 기판종류의 영향을 보면 유리와 CdS 위에 증착된 시편은 (111)으로의 우선성장방위경향이 발견되지 않으며, random한 방향으로 성장하는 것으로 나타난다. 반면 ITO를 사용하였을 때에는 (111)으로의 강한 우선성장방위의 경향이 있음을 알 수 있다. σ 값의 비교에서도 ITO 위에서 성장된 시편이 우선성장방위의 정도가 큼을 확인할 수 있다. zinc blende structure 상인 CdTe에서는 최초밀면인 (111) 면으로 성장하는 것이 에너지 적으로 가장 유리한 방법이다. 결정질인 ITO 위에서 성장한 시편은 (111) 면으로의 성장이 비정질 구조인 유리에 비하여 상대적으로 유리했음을 확인할 수 있다. 결정질인 CdS 위에서 성장된 시편은 (111)으로의 우선성장방위가 관찰되지 않았는데 이것은 ITO에 비해서 CBD방식으로 제작된 CdS의 결정립 크기가 매우 작고(수백 Å) 결정

Table 3. Effect of different variables on texture coefficient and standard deviation.

variables		C_{111}	C_{220}	C_{311}	σ
substrate	glass	0.72	0.81	1.47	0.33
	ITO	1.93	0.41	0.66	0.66
	CdS	1.01	0.97	1.01	0.02
pressure	1Torr	2.13	0.30	0.56	0.81
	0.1Torr	2.43	0.22	0.34	1.01
spacing1	4mm	2.50	0.17	0.31	1.06
	1mm	2.37	0.22	0.40	0.97
spacing2	4mm	1.94	0.39	0.66	0.67
	1mm	1.74	0.49	0.77	0.53
same growth rate	sample1	1.89	0.47	0.32	0.71
	sample2	2.02	0.36	0.61	0.73
different growth rate	1.0 μm/min	1.76	0.46	0.78	0.55
	1.8 μm/min	1.93	0.41	0.66	0.67
	3.3 μm/min	1.87	0.40	0.73	0.63

성이 떨어지기 때문인 것으로 사료된다.

ITO 기판 위에서 압력의 변화에 따른 우선성장방위의 경향은 압력이 낮을수록 C_{111} 이 크게 관찰되었다. 또한 σ 값도 압력이 낮을수록 증가하였다. 이러한 경향은 유리 위에 증착하여 관찰한 결과도 동일하였다. 표 3의 spacing1은 sublimation limited region(0.1Torr)에서 스페이서의 간격을 변화시켜 얻은 결과이다. 이 때 C_{111} 값이나 σ 값에 큰 차이가 없다. spacing2는 diffusion limited region(1Torr)에서 간격의 변화에 따른 실험결과이다. 이 때 C_{111} 값과 σ 값은 스페이서 간격이 4mm이었을 때 크게 나타난다. spacing1과 spacing2에서의 실험결과에서 간격에 따라 우선성장방위되는 정도가 diffusion limited region에서는 영향을 받으나, sublimation limited region에서는 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. Diffusion limited region에서 Cd와 Te₂ 기체분자의 flux는 간격이 증가함에 따라 감소하게 된다. 기판에 도달하는 flux의 양이 적으면 원자들은 에너지적으로 유리한 (111)면으로 성장할만한 충분한 시간적 여유를 갖고 성장하는 반면에, 들어오는 flux의 양이 많아지면 (111)면으로 배열할만한 충분한 시간적 여유를 갖지 못한 채 성장하게 되어 (111)로의 우선성장방위의 경향이 감소하는 것으로 사료된다. Moutinho 등²⁰⁾은 성장방식에 따른 XRD 분석에서 physical vapor deposition(PVD) 방식으로 제조된 시편의 우선성장방위경향이 CSS방식으로 제작된 시편에 비하여 매우 강함을 관찰하고 이것을 박막 두께의 차이에 따른 ITO 기판 결정질의 영향이라 발표한 바 있다. 이는 성장속도가 낮은 PVD방식이 성장속도가 빠른 CSS방식에 비하여 (111)로의 우선성장이 용이하기 때문에 나타난 결과라고 해석할 수 있다. 다른 요소의 영향을 배제한다면 들어오는 flux의 양에 따른 성장속도의 차이에 의해 우선성장방위의 경향을 해석할 수 있을 것으로 예상하고 같은 성장속도로 증착된 시편에 XRD분석을 행하였다. 이 때 시편은 변수를 조절하여 서로 다른 증착조건에서 같은 증착속도(1.79μm/min)가 되도록 하여 제작하였다. sample1의 증착조건은 4mm, 2Torr, 기판과 소스의 온도

는 각각 500°C와 600°C였으며, sample2는 같은 온도에서 2mm, 3.4Torr로 증착되었다. 분석결과 C_{111} 값에는 조금 차이를 보이지만 σ 값은 거의 일치하여 예상된 결과를 나타내었다. 이러한 해석에 의하면 성장속도가 낮을 때에 (111)로 우선성장되는 경향이 증가하여야 한다. 그러나 성장속도에 변화를 준 XRD분석결과는 예상과 달리 경향성을 관찰할 수 없었다. 즉 박막의 우선성장방위는 성장속도라는 하나의 변수로는 적절히 설명되지 않음을 알 수 있다. 이것은 압력변화에 따른 XRD분석결과에서도 알 수가 있는데, flux가 상대적으로 적은 diffusion limited 구역에서 형성된 시편이 낮은 압력에서 빠른 속도로 증착된 시편에 비해서 C_{111} 값과 σ 값이 더 낮게 나타난 것이다. 즉 CSS를 이용한 CdTe 성장에는 성장속도 이외에 preferred orientation을 결정하는 다른 요인이 있으며 이에 대한 보다 자세한 연구가 필요하다고 생각된다.

CdTe 성장시 박막의 미세조직을 결정하는 다른 변수는 기판의 온도 변화이다. 이미 본문에서 기판의 온도와 박막의 성장속도가 서로 무관함을 밝힌 바 있다. 기판의 온도변화에 따른 XRD 분석결과를 그림 9에 정리하였다. 실험결과 기판의 온도가 높으면 대체로 (111)로의 우선방위경향

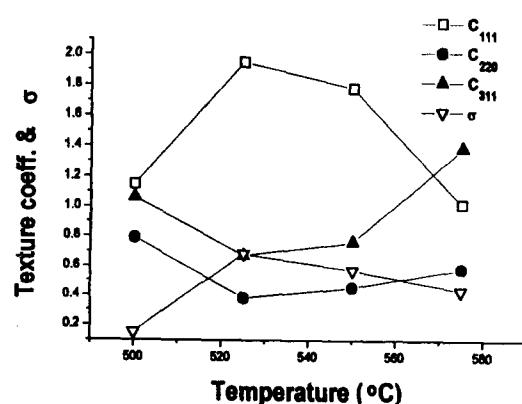


Fig. 9. Variation of texture coefficients(C) and standard deviation(σ) with substrate temperature(spacing : 2mm, pressure : 10Torr, source temp. : 650°C)

이 큐를 확인할 수 있었다. 또한 대체로 C_{111} 의 값과 σ 의 경향이 거의 동일하게 변화한다는 사실을 관찰할 수 있다. Ferekides 등⁸⁾의 연구결과에서도 기판표면의 온도변화에 따라 (111) peak의 세기가 증가함을 지적한 바 있다. 그 이유는 기판표면에서 증착되려하는 atom들의 mobility가 기판표면온도가 증가함에 따라 높아지기 때문이다. 특이한 사실은 이러한 경향이 온도가 575°C가 되었을 때 다시 C_{111} 값이 감소한다는 점이다. 반면 C_{311} 은 C_{111} 의 변화와 반대의 경향을 보인다. C_{220} 은 온도변화에 민감하지 않다. Dubowski 등²¹⁾은 CdTe를 vacuum evaporation시킬 때 (111)에서 우선적으로 evaporation이 일어난다고 발표하였다. 기판표면의 온도가 높을 때 선택적으로 (111)에서 reevaporation이 활발히 일어나 박막의 핵생성 및 성장에 영향을 주어 상대적으로 (311) 또는 (220)로의 preferred orientation 경향을 나타낼 가능성이 있다.

SEM 관찰결과

공정변수에 따른 표면의 변화를 SEM으로 관찰하였다. 관찰결과 결정립의 크기가 성장속도에 반비례하는 결과를 얻었다. diffusion limited region에서 압력이 높을 때의 결정립의 크기가 압력이 낮을 때 보다 약간 증가하였으며, 역시 diffusion limited region에서 소스와 기판 사이의 간격을 변화시켰을 때에도 간격이 증가할수록 결정립의 크기가 증가하였다. 반면 sublimation limited region에서의 공정 변수의 변화는 표면의 microstructure에 영향을 주지 않았다. 이러한 실험결과를 바탕으로 압력과 간격의 변화로 성장속도에 변화를 주어 표면의 변화를 관찰하였다. 실험결과 성장속도의 증가에 따라 같은 두께의 박막에서 결정립의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.(그림 10) 반면에 압력과 간격을 각각 조절하여 성장속도를 같게 한 sample의 표면을 비교해본 결과 표면의 morphology가 동일함을 확인하였다. 위의 결과에서 성장속도가 CdTe 표면의 형상을 제어하는 중요한 변수인 것을 알 수 있다. 성장속도는 기판 표면의 형상을 제어할 뿐만 아니라 pinhole의 형성과 막의 균일성에서도 많은 영향을 준다. 증착속도를 빠르게 할수록 pinhole의 형성과 막의 불균일성이 심해진다.

그림 11의 (a)와 (b)는 소스로 단결정과 파우더를 사용하였을 때의 morphology 변화를 관찰한 것이다. 단결정 소스를 사용하였을 때에는 결정립이 분명하고 잘 발달되어 있는 반면에 파우더 소스를 사용한 경우에는 결정립의 크기도 작고 결정면이 뚜렷하게 발달하지 않은 표면형상을 보였다. 다른 증착조건이 모두 같음에도 소스재료의 형태에 따라 박막표면의 morphology는 많은 차이를 보였다. 파우더 소스를 사용한 증착속도는 단결정 소스를 사용한 증착속도에 비하여 상대적으로 낮다. 증발이 일어나는 파우더 표면에서의 온도강하가 이러한 차이를 가져온 원인인 것으로 생각하고 다음과 같은 실험을 하였다. 즉 단결정 소스를 사용하여 소스의 온도를 낮추어서 증착된 박막의 표면을 관찰하였다. 관찰결과 소스의 온도가 높았을 때와는 달리 작고 발달되지 못한 결정립들이 발견되었다.(그림 (c)) 따라서 증발되는 파우더표면에서 실제로 상당량의 온도강하가 일어나는 것

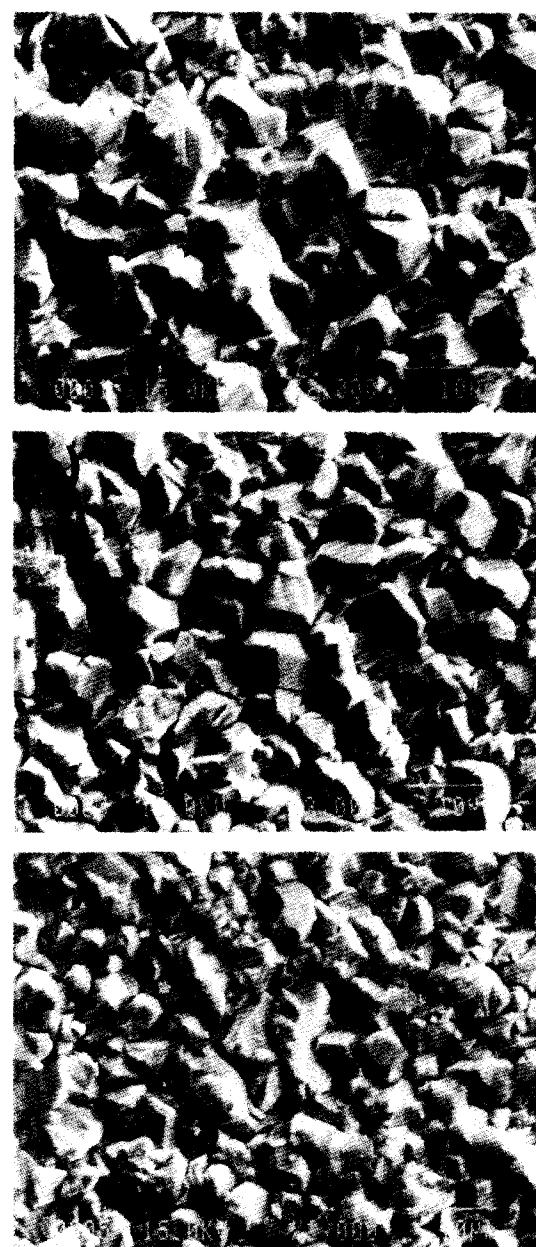


Fig. 10. SEM images of CdTs films deposited at a substrate temperature of 500°C and a source temperature 600°C, at different growth rates controlled by the source-substrate spacings and the ambient pressures
(a) 0.95 $\mu\text{m}/\text{min}$ (b) 2.60 $\mu\text{m}/\text{min}$ (c) 3.30 $\mu\text{m}/\text{min}$

을 morphology의 변화를 관찰함으로써 간접적으로 확인할 수 있었다.

5. 결 론

CSS를 이용하여 제조된 CdTe 박막의 성장속도를 diffusion limited transport model과 sublimation limited transport model을 이용하여 해석하였다. 압력이 낮아짐에 따라 성장속도가 압력에 반비례하는 diffusion limited region에서 외부압력에 무관한 sublimation limited region으로의 전이가 관찰되었다. 기체분자의 평균자유행정거리

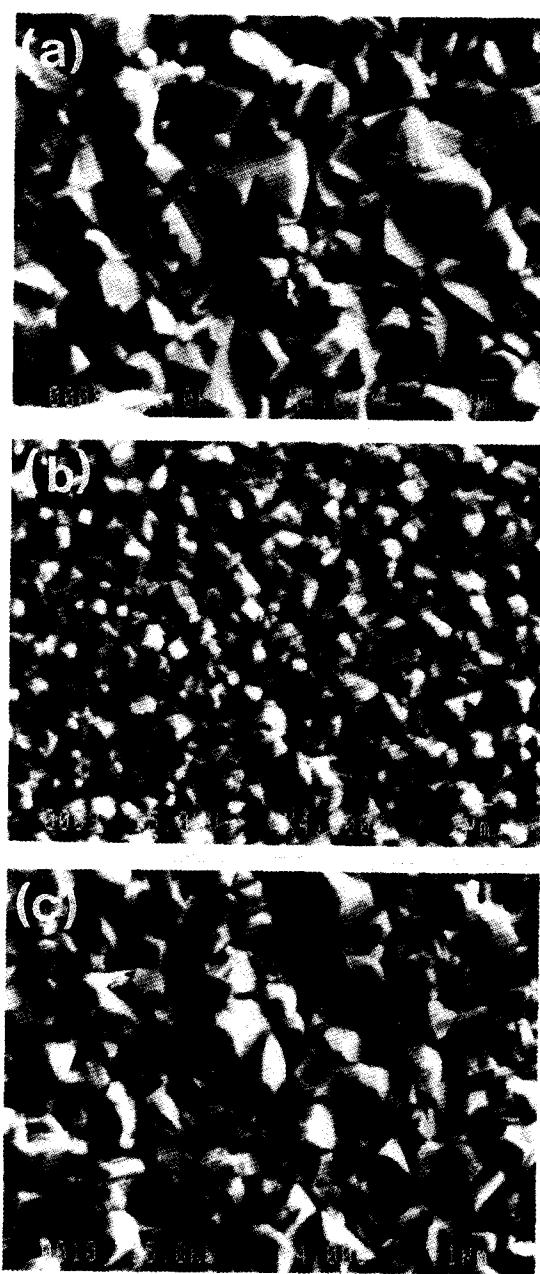


Fig. 11. Effect of source type and source temperature on CdTe surface morphology

- (a) Using single crystal(source temp. 600°C)
- (b) Using powder source(source temp. 600°C)
- (c) Deposited at lower source temperature(source temp. 575°C)

의 영향으로 성장방식의 천이점이 기판과 소스의 간격에 따라 다르게 관찰된다. 소스로 단결정블록을 사용한 경우의 성장속도가 분말형을 사용한 경우보다 2배 이상 높았으며 표면의 형상도 큰 차이를 보였다. 이것은 증발이 일어나는 소스표면의 온도강하로 인한 현상임을 실험을 통해 확인하였다. 기판과 소스의 간격에 따른 성장속도의 변화를 관찰하였다. DLT model에서 예상되어지는 경향과는 다른 결과를 얻었고, 이를 해석하기 위해 일방향 열전달방정식을 도입하여 간격에 따른 기판과 소스표면의 온도변화를 계산하였다. 기판온도에 따른 성장속도의 변화는 관찰되지 않았

으며, resublimation에 따른 두께감소도 관찰되지 않았다. 소스 온도에 따라 성장속도는 지수적으로 증가하였다. 계산된 열적 활성화 에너지는 증착압력의 감소에 따라 (2Torr에서 0.1Torr) 1.56eV에서 1.69eV로 증가하였다. 증착된 박막의 우선성장방위와 표면형상변화를 관찰한 결과 박막의 미세구조는 증착시 공정변수에 따라 달라졌다. 또한 같은 증착속도로 얻어진 박막의 우선성장방위와 표면형상이 동일하였다. 결정질인 ITO에서 CdTe의 성장은 (111)으로의 강한 우선성장방위를 갖는 반면에, glass와 CdS 기판을 사용하는 경우 random orientation으로 성장하는 경향을 보였다. 기판온도의 증가에 따라 증착시 (111)으로의 우선성장방위를 갖지만 575°C 이상의 기판온도에서는 (111)로의 우선성장경향이 감소하였다. 박막의 증착속도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 감소하였다.

위에 열거되어진 실험결과를 바탕으로 CSS 장치 내에서 CdTe 박막의 성장과정을 다음과 같이 정리할 수 있다. CSS장치에 존재하는 공정변수들(압력의 변화, 기판과 소스의 간격)은 DLT model에서 박막의 성장속도에 영향을 주며 이러한 성장속도의 변화가 박막의 미세조직에 영향을 준다. 기판의 온도는 성장속도와는 무관하게 박막의 미세구조에 영향을 주는 요소이다. 또한 기판의 종류와 소스의 종류는 성장속도에 영향을 주며 또한 박막의 미세조직에도 독립적으로 영향을 주는 요소이다. 관찰되어지는 CdTe 박막의 미세조직은 위와 같은 요소들의 종합적인 결과로 얻어진다.

감사의 글

본 연구는 통상산업부 산하 에너지 자원 기술개발 지원센터의 대체에너지 기술개발 사업비와 한국과학재단의 핵심 전문연구비(과제번호 : 961-0804-029-2)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, *FUNDAMENTALS OF SOLAR CELLS*, Academic Press, New York, (1983)
2. Kenneth Zanio, *Cadmium Telluride*, Semiconductors and Semimetals Series Vol. 13, Academic Press, New York, (1978)
3. Nelson, A.L., F. Hasoon and D. Levi, *J. Vac. Sci. Technol. A12(5)*, 31 (1988)
4. D. Kim, A.L. Fahrenbruch, A. Lopez-Otero, and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.* **75(5)**, 2673 (1994)
5. Y.S. Tyan and E.A. Perez-Albuerne, *16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Proceedings* p.794 IEEE, New York (1982)
6. B. Qi, D. Kim, D.L. Williamson, and J.U. Trefny, *J. Electrochem. Soc.* **143(2)**, 517 (1996)
7. F.H. Nicoll, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 1165 (1963)
8. C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma, and L. Killian, *23rd*

- IEEE Photovoltaic Specialists Conference Proceedings, p389 IEEE, New York (1993)
9. K. Zweibel, H.S.Ullal, and B. von Roedern, 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Proceedings, p745 IEEE, New York (1996)
10. T.C. Anthony, A.L. Fahrenbruch, and R.H Bube, J. Vac. Sci. Technol. **A2(3)**, 1296 (1984)
11. J.Y. Choe, K.-J. Kim, and D. Kim, Metals and Materials **3(4)**, 265 (1997)
12. R. Glang, J.G. Klen, and W.J. patrick, J. Electrochem. Soc. **110**, 407 (1963)
13. V. Sosa, R. Castro, and J.L. Pena, J. Vac. Sci. Technol. **A8(2)**, 979 (1989)
14. J. Saraie, M. Akiyama, and T. Tanaka, Japan. J. Appl. Phys. **11**, 1758 (1972)
15. A. Yoshikawa, and Y. Sakai, J. Appl. Phys. **45**, 3521 (1974)
16. H. Uda, S. Ikegami, and H. Sonomura, Japan. J. Appl. Phys. **29**, 2003 (1990)
17. D. Lincot, Ph.D thesis, P. and M. Curie Univ. Paris, France (1981)
18. C. Barret and T.B. Massalski, *Structure of Metals*, p.204 Pergamon, Oxford, (1980)
19. R.G. Dhere, K. Ramanathan, B.M. Keyes, and H.R Moutinho, AIP conference Proc. **306**, 335 (1993)
20. H.R. Moutinho, F.S. Hasoon, F. A bulfotuh, and L.L. Kazmerski, J. Vac. Sci. Technol. **A13(6)**, 2877 (1995)
21. J.J. Dubowski and J.M Wrobel, Appl. Phys. Lett **53(8)**, 660 (1988)