

## Cu 도핑과 열처리가 ZnTe 박막의 물성에 미치는 영향

최동일 · 윤세왕\* · 김동환

고려대학교 재료금속공학부

\*대한제당 주식회사 중앙연구소

### Influence of Cu Doping and Heat Treatments on The Physical Properties of ZnTe Films

Dong Il Choi, Sewang Yoon\* and Donghwan Kim

Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701

\*TS Corporation, R&D Center, Incheon 400-201

(1998년 10월 28일 받음, 1998년 12월 14일 최종수정본 받음)

**초 록** 진공증착으로 제조된 ZnTe 박막의 전기적, 광학적, 구조적 성질을 조사하였다. ZnTe 박막에 Cu를 도핑하는 방법으로 coevaporation 방법과 double layer 방법이 사용되었다. 열처리는 200, 300, 400°C 에 대해 각각 3, 6, 9분간 수행되었다. 전기적 비저항값은 도핑하지 않은 경우  $10^5 \sim 10^6 \Omega \text{cm}$  이었으나 Cu 도핑에 따라  $10^{-4} \Omega \text{cm}$  까지 감소하였다. Coevaporation 방법으로 증착한 박막의 비저항값은 열처리온도의 변화에 대해 경향성을 보이지 않았으나 double layer 방법으로 증착한 박막은 온도증가에 비례해서 감소하였다. 광흡수도를 측정할 결과 양 방법 모두 Cu 도핑과 열처리에 의해 밴드갭 에너지가 변하지 않았으나 400°C 열처리 후에 흡수스펙트럼의 형태가 바뀌는 것이 관찰되었다. XRD 측정에서 도핑하지 않은 ZnTe는 cubic (111) 피크를 보였으며, Cu 도핑 농도와 열처리 온도 증가에 따라서 coevaporation 방법에서는 hexagonal 상과 Cu 화합물상이 나타났으나 double layer 방법에서는 400°C 열처리 경우에만 Cu 화합물 피크가 보였다. SEM을 이용하여 결정립의 크기가 열처리에 따라 약 20nm에서 50nm까지 성장함을 관찰하였으며, AES로 표면조성을 분석하여 Cu 성분이 불균일하게 분포함을 확인하였다.

**Abstract** Thermally evaporated ZnTe films were investigated as a back contact material for CdS/CdTe solar cells. Two deposition methods, coevaporation and double-layer methods, were used for Cu doping in ZnTe films. ZnTe layers (0.2 $\mu\text{m}$  thick) were deposited either on glass or on CdS/CdTe substrates without intentional heating of the substrates. Post-deposition annealing was performed at 200, 300 and 400°C for 3, 6 and 9 minutes, respectively. Band gap of 2.2eV was measured for both undoped and doped films and a slight change in the shape of absorption spectra was observed in Cu-doped samples after annealing at 400°C. The resistivity of as-deposited ZnTe decreased from  $10^5 \sim 10^6 \Omega \text{cm}$  down to  $10^{-4} \Omega \text{cm}$  as Cu concentration increased from 0 to 14 at.%. There was not a noticeable change in resistivity with increasing annealing temperature. Undoped ZnTe showed a preferred orientation in cubic (111) regardless of annealing temperature up to 300°C whereas films annealed at 400°C revealed hexagonal (101) orientations as well. Some of Cu-doped ZnTe revealed x-ray diffraction (XRD) peaks related with  $\text{Cu}_x\text{Te}$  ( $x=1.75 \sim 2$ ). Grain growth was observed from about 20 nm in as-deposited films to 50 nm after annealing at 400°C by scanning electron microscopy (SEM). Cu distribution in ZnTe films was not uniform according to Auger electron spectroscopy (AES) measurements.

### 1. 서 론

II-VI 화합물 반도체인 ZnTe 박막의 제조 및 물성분석에 대한 연구를 CdS/CdTe<sup>1)</sup> 태양전지의 배면전극(back contact) 재료의 관점에서 수행하였다. CdS/CdTe 태양전지에서 CdS는 n-type 화합물 반도체로서 CdTe와 격자상수의 차이가 작고 2.42eV 정도의 비교적 큰 밴드갭 에너지를 가지므로 대부분의 태양빛을 흡수층인 CdTe로 투과시키는 window 층의 역할을 한다.<sup>2)</sup> CdTe는 p-type 화합물 반도체로서 태양빛 스펙트럼과 잘 맞는 1.5eV 정도의 이상적인 밴드갭 에너지를 갖고 있고 광흡수도가 매우 높기 때문에 박막형 태양전지 재료로서 널리 연구되어 왔다.<sup>3, 20)</sup>

거의 예의 없이 대부분의 반도체 소자에서 낮은 저항의 ohmic contact를 형성하는 것은 매우 중요한 문제로 제기되고 있다. 화합물 반도체인 CdTe의 경우에도 첫째, CdTe의 높은 일함수(work function) 때문에 단순한 metallization으로는 ohmic contact를 얻을 수 없고 Schottky barrier가 얻어진다. 이 때문에 CdTe 태양전지 전체의 직렬 저항이 매우 커져 효율이 낮아지게 된다. 둘째, 표면에 도핑량을 증가하여 소실지역(depletion region)의 폭을 감소시켜(30Å 이하) tunneling effect로서 ohmic contact의 효과를 기대하는 방법도 CdTe에는 p-type 도핑이 수월치 않기 때문에 불가능하다.<sup>4, 5)</sup> 이런 문제에 대해 Meyers<sup>6-8)</sup>는 ZnTe를 배면전극 재료로 사용할 것을 제안하였는데, 그 근

거는 다음과 같다. ZnTe는 첫째, Cu를 이용하는 p-type 도핑이 수월하므로 tunneling effect를 통해 ZnTe/금속 계면사이의 직렬저항을 낮출 수 있고, 둘째, CdTe와 가전 자대 (valence band)의 불연속성이 적어( $\sim 0.14\text{eV}$ ) CdTe 흡수층에서 생성된 hole이 CdTe/ZnTe 계면에서 소멸되지 않고 자유로이 움직일 수 있으며 전도대 (conduction band)에서는 CdTe/ZnTe 사이에서 형성되는 에너지 장벽이 전자가 배면전극으로 확산되는 것을 막아주므로 손실 (recombination loss)이 감소된다. 따라서 Cu로 도핑된 ZnTe (ZnTe:Cu) 박막을 CdTe와 금속전극 사이에 두면 다른 부작용이 없이 태양전지의 직렬저항을 낮추면서 동시에 보다 높은 광전류를 얻는 효과를 기대할 수 있다. 이외에도 ZnTe:Cu를 사용하면 다음과 같은 장점을 기대할 수 있다. 첫째, CdS/CdTe/ZnTe는 소위 n-i-p 구조를 이루게 되어 CdTe 층 전체가 built-in electric field내에 들어가게 되고 따라서 CdTe층에서 빛의 흡수에 따라 생성되는 free electron-hole pair가 drift에 의해 sweeping out됨으로써 recombination loss가 감소되는 효과를 얻을 수 있다. 둘째, ZnTe는 2.2eV 정도의 밴드갭을 갖고 있어 광 투과도가 우수한 만큼 tandem 태양전지 제작에 유리하다.

ZnTe 박막의 연구는 coevaporation,<sup>9)</sup> RF-sputtering,<sup>10)</sup> electrodeposition<sup>11,12)</sup> 등의 방법을 통해 이루어진 바 있으나, 본격적인 연구가 아직 이루어지지 않아서 ZnTe막의 물성규명에도 어려움을 겪고있으며 CdS/CdTe 태양전지 효율에 미치는 영향에 대한 연구성과도 아직 미미한 수준에 있다.

본 실험에서는 비교적 저렴하면서도 대량생산이 가능한 진공증착법을 선택하였다. 증착방법은 일반적으로 coevaporation이 이용되고 있으나 본 실험은 기존의 coevaporation과 본 연구에서 새롭게 시도된 double layer 방법으로 제작한 ZnTe 박막의 물성에 대한 Cu 도핑과 열처리의 효과를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 실험준비

Vacuum system은 진공도가  $10^{-6}$ Torr이며, 챔버내부는 ZnTe 분말소스(99.999%, Johnson-Matthey)와 Cu shot 소스(99.999%, Johnson-Matthey)를 증착하기 위한 two-boat system으로 구성되어있다. Boat는 ZnTe의 증착을 위하여 open-slit boat(Mo, s40-.010Mo, R.D. Mathis Co.)와 baffled box boat(Mo, me20-micro electronic source, R.D.Mathis Co.)를 사용하였고, Cu 증착도 ZnTe와 같은 open-slit boat를 사용하였다. 각 boat에 대해 thickness controller(XTC, Inficon Inc. U.S.)를 두어 각각의 증착속도와 두께를 조절하였다. 기판은 Corning 2948 slide glass( $1 \times 1\text{cm}^2$ )를 2% Microsoap<sup>TM</sup> 수용액 내에서 초음파를 10분간 가한 뒤 D.I water(Milli-Q ultrapurification system)와 ethanol로 세척하고 N<sub>2</sub> blowing 하였다. 증착은 기판을 가열하지 않고 진행하였다. 증착 후 열처리는 질소 분위기(20sccm)에서 200°C,

300°C, 400°C의 온도에서 각각 3, 6, 9분간 실시하였다.

### 2-2. 증착 전처리

실험 준비 단계에서 ICP(induced couple plasma atomic emission spectrometer, Plasma 40, Perkin Elmer, U.S)와 XRD분석을 해 본 결과 ZnTe 분말소스는 순도가 높음에도 불구하고 수 %의 excess Te을 함유하고 있음이 밝혀졌다.<sup>22)</sup> 이런 excess Te은 증착된 ZnTe 박막의 물성에 부정적인 영향을 미치므로 제거해야 한다.<sup>13,14)</sup> 따라서 excess Te의 증착을 방지하기 위해서 ZnTe소스를 매 증착 때마다 재 장입시키며 약 10분간의 pre-baking 과정을 수행하여 free Te을 증발시킨 후 박막증착을 하였다.

### 2-3. 분석장비

ZnTe와 Cu박막의 두께는 Alpha-step profiler(Alpha-200)로 각 시편마다 6회 이상 측정하고 산술 평균하여 XTC의 tooling factor를 결정하였다. 전기 비저항을 측정하기 위하여 4-point-probe method(CMT-2000s, Changmin Ltd.)를 이용하였다. 박막의 구조분석에는 X-ray diffractometer(XRD, Phillips co.)를 이용하였다. 입사빔으로는 Cu K $\alpha$ 선( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )을 사용하였고, 튜브전압과 전류는 40kV, 55mA이었다. UV spectrophotometer(UVSP, HP4280)를 사용하여 광 투과도와 밴드갭 측정을 하였다. 박막의 조성분석에 auger electron spectrometer(AES)를, 표면의 형상 관찰은 field emission scanning electron microscope(FESEM, Hitachi S-4200)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 증착방법

Mao<sup>14)</sup>는 ZnTe 박막의 증착속도가 4Å/sec에서 10Å/sec로 증가하면 ZnTe의 grain 크기는 약 280Å에서 200Å으로 감소하고, Raju<sup>15)</sup>와 Ako<sup>16)</sup>의 경우에도 증착속도가 30Å/sec인 경우 grain의 크기는 약  $10^5\text{\AA}$ 이 된다고 보고하고 있다. 따라서 증착속도를 일정하게 유지하는 것은 박막의 uniformity를 결정하는 중요한 변수가 된다.

ZnTe는 매우 낮은 열 전도성을 갖고 있어 증착중 소스전체에 균일하게 열이 전달되지 못해 분말소스가 boat위에서 유동하는 현상을 보인다. 이 때문에 소스의 손실이 많고 증착속도의 편차가 커지므로(10Å/sec으로 고정시킨 경우  $\pm 5\text{\AA}/\text{sec}$ ) 제조된 ZnTe박막의 grain 크기가 일정하지 않을 것이 예상된다. 반면에 Cu는 열 전도성이 좋은 재료이므로 증착속도를 일정하게 유지시킬 수 있다. 그러므로 ZnTe의 증착속도를 안정화시키는 것이 박막의 미세조직과 Cu도핑농도를 정확히 조절하는 관건이 된다.

본 실험에서는 ZnTe 박막을 두 가지 방법으로 증착하였다.

첫째는 coevaporation(CE) 방법으로서 ZnTe와 Cu를 동시에 증착시키는 방법이다. Cu의 증착속도를 0.5Å/sec로 고정시키고 ZnTe의 증착속도를 11, 9, 7, 5Å/sec로 조절하여 ZnTe 박막내의 Cu 농도를 변화시켰다. 계산된 Cu의 농도는 각각 2, 4, 6, 8at.%이었다. ZnTe의 증착속

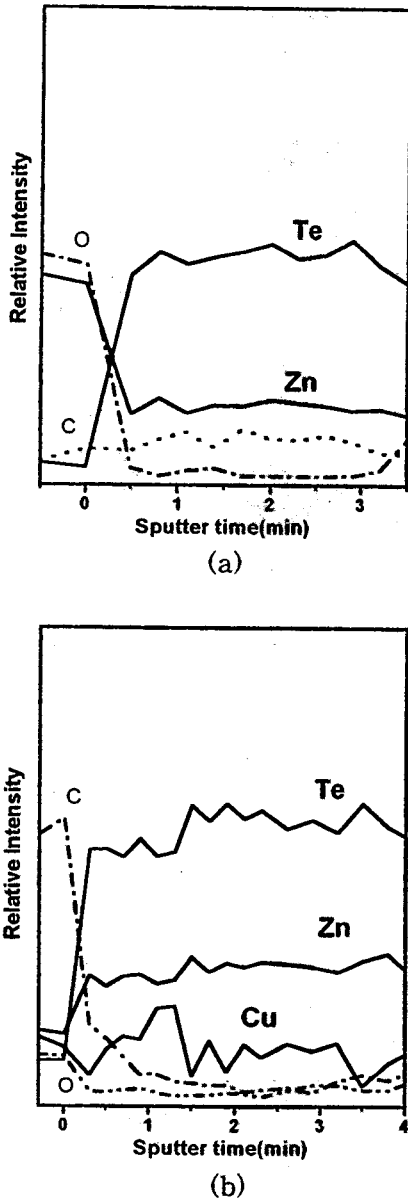


Fig. 1. AES depth profile of ZnTe films; (a) as-deposited and (b) annealed at 200°C for 3min(3.8 at.% Cu)

도가 5 Å/sec 이상이 되면 증착속도를 유지하기 어려워지므로 Cu의 실제농도는 계산된 농도와 정확히 일치하지 않을 것으로 판단된다.

둘째로는 증착속도의 안정을 기하기 위하여 double layer (DL) 방법을 사용하였는데 이는 Cu와 ZnTe의 증착을 각각 순차적으로 수행한 후 열처리를 통해 Cu를 확산시켜 도핑하는 방법이다. Cu의 증착속도는 CE와 같은 0.5 Å/sec로 유지하였으나 ZnTe박막은 2 Å/sec의 낮은 증착속도를 사용하여 그 편차(2±0.3 Å/sec)를 현저히 줄일 수 있었다. ZnTe와 Cu의 sticking coefficient가 같다고 생각할 때 도핑농도는 Cu의 두께로 결정하게 된다. Cu의 두께는 15, 30, 62, 105, 151 Å로 변화를 주었고 이 때 계산된 Cu의 농도는 각각 2, 3.8, 7.4, 11.6, 15.7at.%이었다. DL 방법으로 제조된 ZnTe박막의 두께방향으로 Cu가 균일하게 확산해 나가는가를 관찰하기 위하여 그림 1과 같이

AES depth profiling을 해 보았다. 그림 1(a)는 Cu와 ZnTe의 증착 후에 열처리하지 않았을 경우인데 예상과 같이 ZnTe막으로 Cu가 확산해 나가지 않았다. 그림 1(b)는 200°C에서 3분간 열처리 한 경우이다. Cu가 ZnTe박막의 두께방향으로 표면까지 확산되어 나감을 알 수 있었다. 이 결과를 토대로 DL실험의 Cu확산에 대한 열처리 온도와 유지 시간을 결정하였다.

3-2. 전기적 특성

도핑하지 않은 ZnTe 박막의 비저항은 Mao<sup>14)</sup>와 Morris<sup>21)</sup>의 실험에서 보고된 바와 같이 약 10<sup>5</sup>Ωcm이었고 열처리 온도를 높임에 따라서 비저항은 10<sup>6</sup>Ωcm까지 상승하였는데 이것은 박막내 Zn vacancy가 감소하기 때문이라고 생각된다.

도핑한 시편의 경우에는 Cu 농도가 증가함에 따라서 두

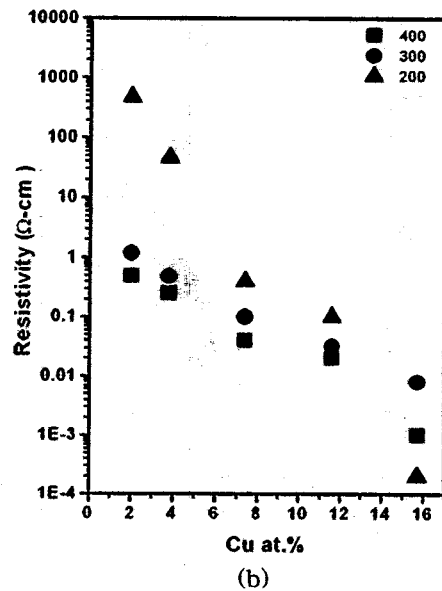
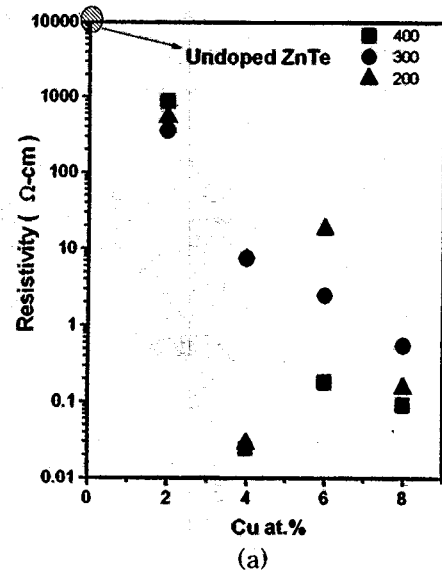


Fig. 2. Resistivity variation of ZnTe films made by; (a) coevaporation (b) double layer method

가지 증착방법 모두 비저항이 급격하게 감소하였다.(그림 2) 그림 2(a)와 2(b)에서 8at.% 정도의 Cu농도까지 비저항값이 거의 일치하므로 증착방식에 상관없이 비슷한 농도의 Cu가 도핑되는 것으로 보인다.

CE 방법에서는 Cu 도핑의 증가에 따라 비저항값이 비례적으로 감소하지 않고 4at.%와 6at.%에서 오히려 증가하였다(그림 2a). 이것은 ZnTe의 증착속도가 정확히 유지되지 않아서 Cu의 도핑을 원하는 농도로 맞추지 못했기 때문으로 판단되며 같은 이유로 열처리 온도의 변화에 대해서도 어떤 경향성을 찾아보기 어려웠다. CE 방법과 달리 DL방법으로 제조한 시편에서는 그림 2(b)에서 알 수 있듯이 Cu 농도가 증가할수록 비저항이 직선적으로 감소하며 열처리 온도에 대해서도 감소하였다. 열처리 온도가 200℃에서 300℃로 증가했을 경우의 비저항 감소보다 300℃에서 400℃ 증가했을 경우의 감소폭이 다소 작아지는데 이런 변화양상을 Gessert<sup>17)</sup>는 200℃와 300℃ 사이에서 급격한

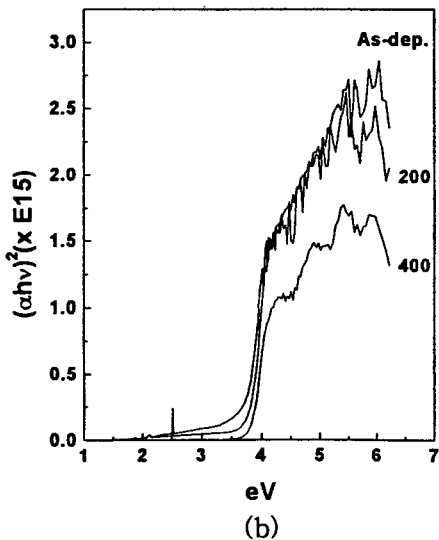
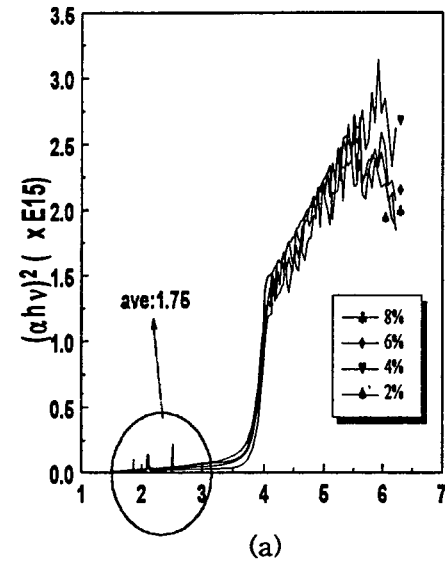


Fig. 3. Absorption spectra of Cu-doped ZnTe by coevaporation method ; (a) as-deposited and (b) annealed(8 at.% Cu)

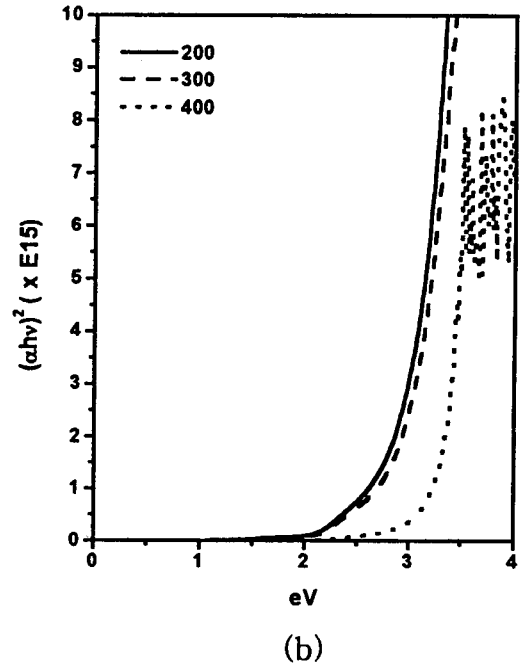
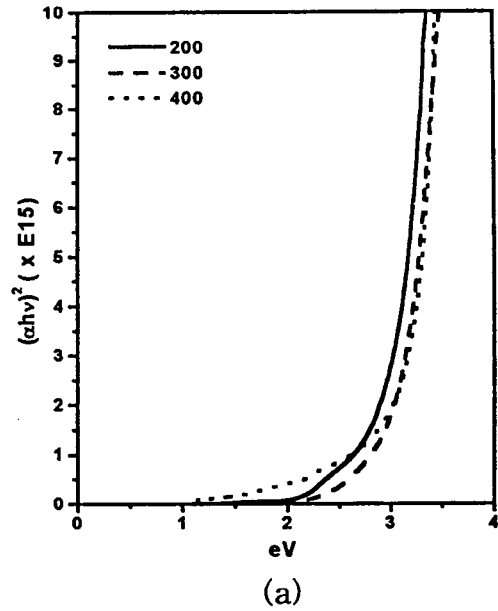


Fig. 4. Absorption spectra of annealed ZnTe by double layer method ; (a) 3.8 at.% Cu and (b) 11.6 at.% Cu

carrier 농도의 증가 ( $1 \times 10^{19} \rightarrow 5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ )가 있기 때문이라고 보고하였다.

3-3. 광학적 특성

ZnTe는 직접전이형 (direct transition) 재료이므로 밴드갭의 크기는  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  plot으로 결정된다.<sup>18)</sup> ZnTe 박막의 흡수곡선은 CE나 DL방법의 차이가 없었고 열처리 한 후에도 크게 달라지지 않았다.

CE로 제조된 박막의 흡수곡선은 (그림 3a) 열처리하지 않았을 경우 Cu도핑의 증가에 무관하게 전체적인 흡수도의 변화가 거의 보이지 않는다. 그러나, 그림의 원으로 표시한 부분에서 보이듯 밴드갭 주위에 두세 개의 흡수피크가 존재하는데 이는 측정상의 문제이거나 밝혀지지 않은 불순물 또

는 결정결함에 의한 것으로 생각된다. 이러한 흡수피크가 모든 박막에서 관찰되지 않고 특정 시편에서만 나타나는 것으로 보아 결정결함에 의한 것일 가능성이 크다고 할 수 있으나 더 많은 연구가 진행되어야 분명한 결론에 도달할 수 있을 것으로 판단된다.

그림 3(b)의 8at.% Cu 도핑한 시편의 경우에도 밴드갭 주위에 이러한 흡수피크가 보이며 400°C 열처리 후에는 흡수곡선이 as-deposited와 200°C 열처리의 경우와 달리 낮은 값으로 이동했음을 볼 수 있다.

그림 4의 DL 박막의 흡수곡선의 경우는 CE 박막과 달리 밴드갭 주위에서 이러한 흡수피크는 보이지 않는다. 이러한 결과는 DL방법의 증착에 의해 결정결함이 적은 박막이 얻어진다는 간접적인 근거라고 여겨진다. 400°C 열처리의 경우에는 Cu농도 3.8, 11.6at.% 모두 CE방법의 극선과 마찬가지로 흡수곡선이 이동했음을 볼 수 있다.

이상의 관찰결과를 요약하자면 CE와 DL 박막에서 밴드갭의 차이는 크게 보이지 않지만 DL 박막이 CE 박막보다 결정결함이 적을 것으로 추측할 수 있었고 각 박막의 열처리 후 흡수곡선은 CE방법이나 DL방법 모두 400°C에서 급격한 변화양상을 따고 있음을 알 수 있었다.

이와 비슷하게 Gessert<sup>19)</sup>도 스피터된 박막에서 400°C 이

상의 열처리 후에 밴드갭의 변화가 나타난다고 보고한 바 있는데, 아직은 분명하게 그 원인을 알지 못하나 400°C 온도 부근에서 ZnTe박막의 조성적 또는 구조적 변화에 기인한다고 추측하고 있는데 이는 본 연구에서 행한 구조분석 결과와 잘 일치하는 것이라고 생각된다. (구조분석 부분 참조) 한편 Mao<sup>16)</sup>는 본 연구나 Gessert와 달리 Cu도핑이 많아지면 약 0.4~0.6eV 정도의 밴드갭 하락이 있다고 발표하였다. Mao는 그 원인이 degenerate 도핑된 charge carrier 사이의 many-body interaction에 있다고 제시하였으나 degenerate 도핑의 경우 Fermi energy level이 전도대 내부에 위치하여 오히려 밴드갭이 증가하는 경우에 해당피로 적절하지 못한 설명으로 판단된다. 이 부분에 대한 면밀한 기초연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

3-4. 구조분석

그림 5는 CE 방법으로 증착한 ZnTe막의 XRD 패턴이다.

도핑하지 않은 ZnTe(그림 5a)는 안정상인 cubic (zinc blende) 구조를 갖고 있으며 <111> 우선방위로 성장했음을 알 수 있다. 열처리 온도가 증가할수록 cubic (220), (311) 면이 성장하여 우선방위 경향이 줄어들음을 관찰하였다. 이와 비슷하게 도핑 농도에 따라서도 박막의 결정 방위

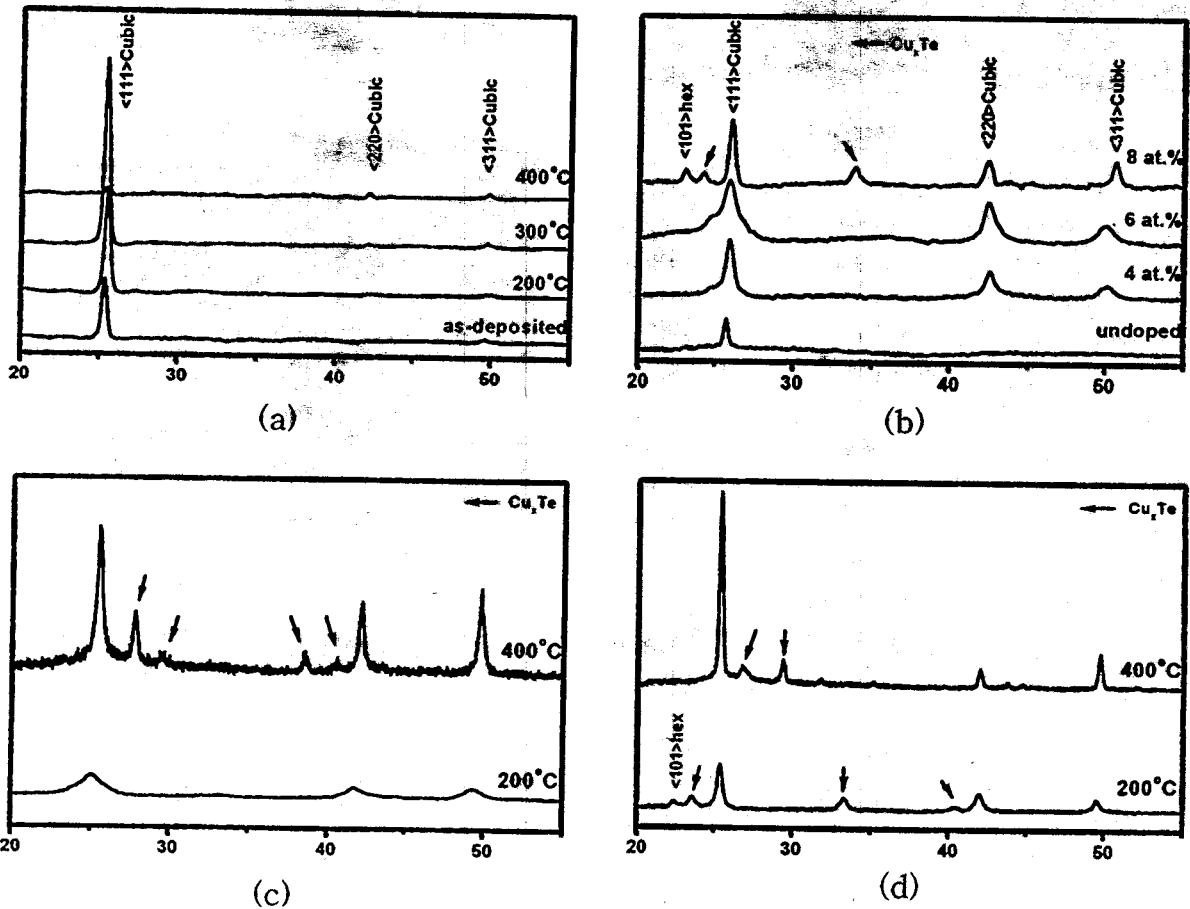


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of undoped and Cu-doped ZnTe by coevaporation (anneal time was six min.); (a) undoped films annealed at different temperatures, (b) as-deposited samples with various Cu levels, (c) samples with 4 at.% Cu after annealing, and (d) samples with 8 at.% Cu after annealing.

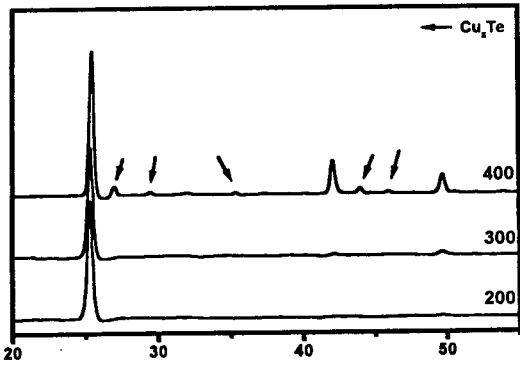


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Cu-doped ZnTe by double layer method (11.6 at.% Cu). Samples annealed at various temperatures.

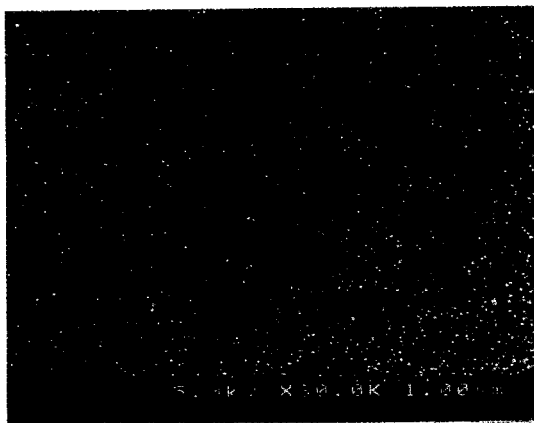


Fig. 7. The topological view of undoped ZnTe thin films

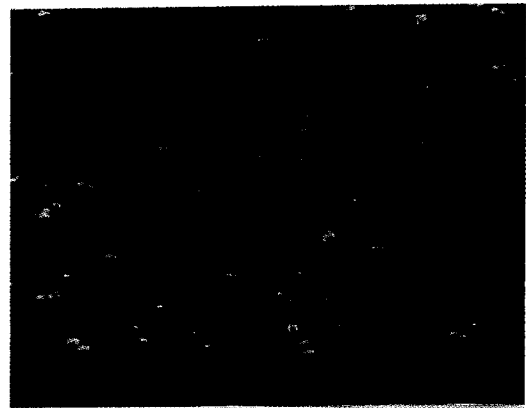
가 random하게 되는 것이 관찰되었다. 그림 5(b)는 도핑 농도가 다른 as-deposited ZnTe 박막으로부터 얻은 XRD 패턴이다. 이 중 8at.% Cu가 도핑된 경우에는 Cu 화합물상(Cu<sub>2</sub>Te, x=1.75~2)이 나타나고 이와 함께 ZnTe의 metastable 상인 hexagonal(würtzite) 상도 관찰되었다.

그림 5(c), (d)는 4, 8at.% Cu가 도핑된 시편을 6분간 열처리한 후에 얻은 XRD 패턴이다. 200°C에서는 as-deposited 경우와 같이 8at.%로 도핑된 박막에서만 hexagonal상과 Cu 화합물상이 나타났으나 400°C 열처리 한 경우는 4at.%로 도핑된 시편에서도 Cu화합물의 상이 나타났다. 반면에 DL 박막의 XRD 패턴에서는(그림 6) CE 박막과 달리 metastable hexagonal상이 나타나지 않았고 400°C에서 열처리한 경우에서만 CE 박막과 같이 Cu 화합물상이 형성됨을 알 수 있었다. (2at.% Cu, 3.8at.% Cu의 경우는 참고문헌 22 참조) 이런 결과로 보아 광학특성 분석에서 관찰된 400°C 열처리 후의 흡수곡선의 변화는 Cu 화합물상의 존재에 기인하는 것으로 판단된다.

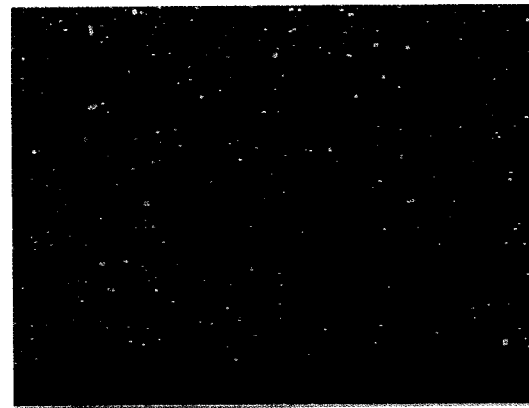
Cu는 ZnTe의 Zn를 치환하여 CuTe의 형태로 되어야 acceptor로 작용하게 된다. 그러나 박막내에 포함된 Cu중 일부는 Cu의 최외각 궤도가 완전히 채워진 Cu<sub>2</sub>Te 형태로 존재하여 도핑에 전혀 기여하지 않거나 오히려 donor의 역할을 하는 침입형으로 존재하여 정공을 compensation시킬 수 있다. 이렇게 되면 CdS/CdTe 태양전지에 ZnTe:Cu 배



(a) 200°C



(b) 300°C



(c) 400°C

Fig. 8. The surface morphology of 11.6 at.% Cu-doped ZnTe thin films by double layer method ( $\times 30,000$ ). Annealing time was 6 min.

면전극을 적용하는 경우에 열처리에 따라 Cu 화합물상이 형성되면 태양전지 효율에 부정적인 결과를 미칠 것으로 예상된다. 따라서 DL 방법으로 증착하는 경우에 400°C 열처리는 피해야 할 것으로 판단된다.

각 시편의 XRD 패턴에 대해 Sherrer식<sup>23)</sup>을 적용하여 결정립의 평균입도를 계산한 결과 두 가지 증착방법에서 만들어진 시편은 모두 200~300Å으로 차이가 없었고 열처리에 의해서 최고 500Å까지 성장한 것을 알 수 있었다. 이

것은 SEM에 의한 표면관찰과도 일치하는 결과이다.

3-5. 표면분석

CE방법과 DL방법으로 제조한 ZnTe 박막의 표면형상을 관찰하였다. 그림 7은 도핑하지 않은 ZnTe의 표면사진이다. 200~300 Å 크기의 결정립이 매우 치밀하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 그림 8은 도핑된 DL 시편의 표면형상이다. 대체로 Gessert<sup>17)</sup>의 SEM 사진과 비슷한 모습으로서 도핑에 의한 표면형상변화는 보이지 않았으며 열처리 후에 결정립이 성장하였음을 알 수 있다(300°C의 경우 약 350 Å, 400°C의 경우 약 500 Å).

그림 8에서 나타나는 11.6at.% Cu 도핑한 뒤 200, 300, 400°C에서 각 6분간 열처리한 ZnTe박막의 표면사진에서는 다른 박막표면과 달리 bump 형태의 grain들이 관찰되고 400°C 열처리 후에는 이들이 박막전체에 고르게 분포되었다. 이런 bump들이 XRD 패턴에서 나타난 Cu 화합물상과 동일한 것인지를 확인하기 위하여 200°C에서 열처리된 시편으로 AES 조성분석을 시도하였다. AES에서 정확히 bump를 선택해 분석하는 것은 매우 어려운 일이므로 표면의 한 부분을 1×1μm<sup>2</sup> 크기로 선택한 뒤 임의의 포인트 20개에 대해 분석하였다. 그림9는 그 결과를 나타낸다. 다른

19개의 위치와 달리 오직 1개의 위치에서 Cu의 피크가 우세한 것으로 보아 Cu의 분포가 불균일하다는 결론을 내릴 수 있었으며, Cu가 많은 부분이 bump 형태로 보이는 부분과 관련되어 있는 것으로 추측하고 있다.

시편의 색깔변화와 관련하여 열처리 후에 특이한 점을 발견할 수 있었는데 도핑하지 않은 ZnTe시편의 경우는 400°C 열처리 후에도 아무런 색깔의 변화가 없었으나 도핑한 ZnTe는 그 도핑량과는 상관없이 400°C 열처리 후에 붉은 벽돌색에서 검은색으로 바뀌었다. 이전에 언급한 대로 400°C 열처리 후에 ZnTe의 stoichiometry가 변하여 free Te가 생긴 것이 아닌지 AES로 표면 조성변화를 살펴보았으나 Zn와 Te의 농도는 차이가 없었다. 현재까지 400°C 열처리 후의 시편 색깔변화의 원인은 밝혀낸 바는 없으나 구조분석에서 관찰한 대로 Cu와 Te의 화합물 생성으로 인한 구조변화에서 발생한 것이라고 생각하고 있다.

4. 결 론

진공증착한 ZnTe 박막의 Cu 농도와 열처리 조건의 변화에 따른 미세조직과 전기적 특성 변화를 관찰한 결과를 아래에 요약하였다.

- 1) 도핑하지 않은 ZnTe의 비저항값은 10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup>Ωcm이었으며, Cu도핑한 경우 10<sup>-4</sup>Ωcm까지 감소하였다.
- 2) 광학특성분석을 통해 CE방법이나 DL방법 모두 Cu도핑과 열처리에 의한 영향이 없음을 확인했으며 CE방법의 경우 밴드갭주위에 두세 개의 흡수피크가 관찰되었다.
- 3) XRD구조분석과 SEM분석 결과 CE 박막에서는 Cu도핑과 열처리변화에 대해서 Cu 화합물의 상과 metastable 상인 hexagonal상의 피크가 나타났고 DL 박막에서는 cubic 구조가 주로 관찰되었으나 400°C 열처리에서는 CE 박막의 경우와 같이 Cu화합물 상이 관찰되었다.
- 4) 결정립의 크기는 열처리에 따라 20nm에서 50nm까지 성장하였다. SEM으로 관찰된 표면형상은 도핑에 따라 변화가 없었으나 DL 방법에 의해 11.6at.% Cu 도핑된 시편에서는 표면에서 bump가 관찰되었다.
- 5) DL 방법에 의해 11.6at.% Cu 도핑된 시편에서는 Cu가 불균일하게 분포함을 AES 측정으로 관찰하였다.
- 6) CE 박막보다 DL 방법으로 제작한 ZnTe박막의 물성이 재현성 측면에서 더 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 통상산업부 산하 에너지 자원 기술개발 지원센터의 대체에너지 기술개발 사업비와 한국과학재단의 핵심전문연구비(과제번호:981-0805-026-2)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 김동환, 이수홍, 윤세왕, 안병태, 송진수, R.H. Bube, 대한금속학회회보, 10, 1 (1997)
2. J.Y. Choe, K.J. Kim, and D. Kim, Metals and Materials, 3, 265 (1997)

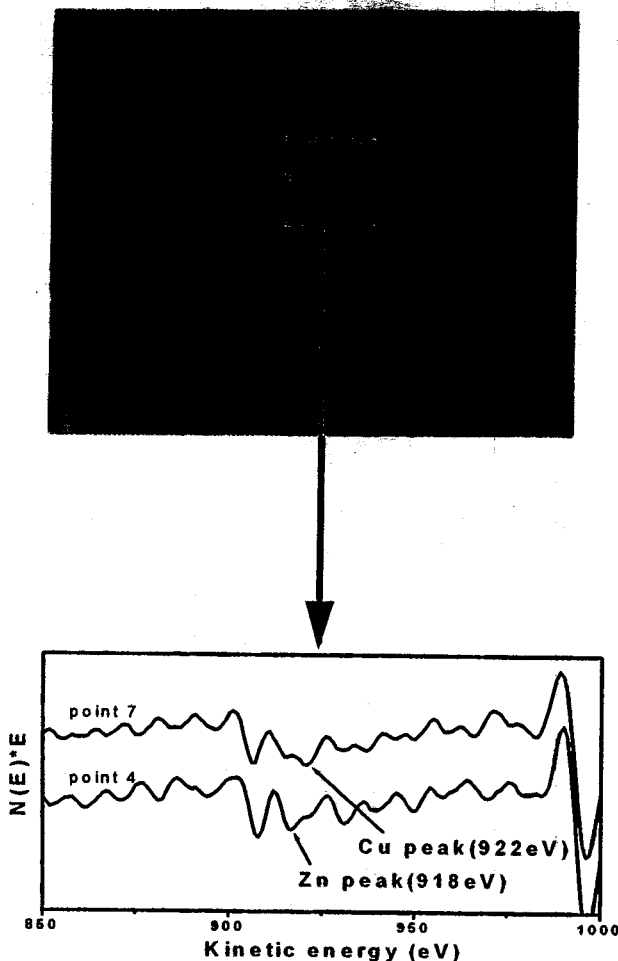


Fig. 9. AES results on a 1×1μm<sup>2</sup> section of a 11.6 at.% Cu-doped ZnTe films annealed at 200°C for 20min.

3. A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube, *FUNDAMENTALS OF SOLAR CELLS*, Academic Press, New York (1983)
4. Donghwan Kim, A.L. Fahrenbruch, A. Lopez-Otero, R.H. Bube, and K.M. Jones, *J. Appl. Phys.*, **75** (5), 2673 (1994)
5. J. Ponpon, *Solid State Electron*, **28**, 689 (1985)
6. P.V. Meyers, Proc. Comission of the European Communities Seventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Seville, D. Reidel Publishing Co., 1211-1213 (1986)
7. P.V. Meyers, *Solar Cells*, **27**, 91 (1989)
8. P.V. Meyers, Final Report to SERI under Subcontract No. ZL-7-06031-2 (1990)
9. J.U. Trefny, D. Mao, D. Kim, D.L. Williamson, and T.E. Furtak, Final subcontract Report: "Polycrystalline Thin-Film, Cadmium Telluride Solar Cells Fabricated by Electrodeposition Cells", NREL Rep. No. NREL/TP-451-8253 (1995)
10. T.A. Gessert and T.J. Coutts, Proc. of the 12th NREL Photovoltaic Program Review, AIP Conference Proceedings, New York, **306**, 345-353 (1994)
11. A. Mondal, R.W. Birkmire, and B.E. McCandless, Proc. of 22nd IEEE Photovoltaics Specialists Conf., LasVegas, Nevada, New York, 1126-1130 (1991)
12. 김동환, 전용석, 김강진, *한국재료학회지* **7**, 856 (1997)
13. S.M. Patel and N.G. Patel, *Materials Lett.*, 1989, 2, 131: *Thin Solid Films*, **122**, 297 (1984)
14. L. Feng, D. Mao, J. Tang, R.T. Collins, and J.U. Trefny, *J. Electronic Materials*, **25**, 9 (1996)
15. K.N. Raju, R.P. Vijayalakshmi, R. Venngopal, D.R. Reddy, and B.K. Reddy, *Mater. Lett.*, **13**, 336, (1992)
16. S.Ako, S. Hongo, and H. Bo, *Solid State Commu.*, **51**, 235 (1984)
17. T.A. Gessert, X. Li, T.J. Coutts, A.R. Mason, and R.J. Matson, *J. Vac. Sci. & Technol.*, **A12** (1994)
18. Thutupalli GKM and S.G. Tomlin, *Journal of Phys. D: Appl. Phys.*, **9** (1976)
19. T.A. Gessert, A.R. Mason, P. Sheldon, A.B. Swartzlander, D. Niels, and T.J. Coutts, *J. Vac. Sci. & Technol.*, **A14**, (1996)
20. 이민석, 허주열, 김동환, *한국재료학회지*, **8**, 5 (1998)
21. G.C. Morris and P.G. Tanner, *Material Forum*, **15**, 179-184 (1991)
22. 최동일, 석사학위논문, 고려대학교 대학원 금속공학과 (1998)
23. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing Co., p284 (1978)