



[2016-3-PV-005]

고온 황 처리를 통해 제작한 SnS 박막의 물성 연구

강정윤¹⁾ · 전찬욱^{2)*}

Study on Properties of SnS Thin Films Fabricated by High Temperature Sulfurization

Jeong-yoon Kang¹⁾ · Chan-Wook Jeon^{2)*}

Received 3 November 2015 Revised 21 March 2016 Accepted 22 March 2016

ABSTRACT Generally, the SnS absorber fabricated by a 2-step process of annealing sputtered a metal precursor by a rapid thermal process (RTP) requires a long sulfurization time due to the low sulfurization temperature of 200 °C. In this study, sulfurization was performed at a high temperature of more than 400 °C to reduce the reaction time. The properties of the SnS films according to the sulfurization time and the temperature of S-soaking were investigated. The sputtered Sn precursors had a thickness of 400 nm on a 300 nm thick Mo back contact. The sulfurization process was carried out under the sulfur-rich conditions using sulfur powders and the multiple temperature profiles, which consisted of a S-soaking process and high temperature sulfurization. The experimental variables were the substrate temperature of S-soaking (280, 320 °C) and the time of sulfurization (10, 20, 30 min). The S-soaking process allowed sulfur vapor to mix sufficiently with the Sn precursor layer. The sublimation phenomenon of sulfur from SnS₂ and thereby the formation of Sn₂S₃ and SnS phases were observed systematically according to the S-soaking temperature, while the preferred orientation and the crystallinity of SnS phase varied with the sulfurization time.

Key words Sulfurization, Tin sulfide, 2-step process, Vapor pressure, Sulfur powder

1. 서론

황화주석(SnS)은 CIGS, CZTS 등의 화합물 태양전지에 비해 경제적이고 안전한 특징을 가지고 있어 미래 에너지 수요에 적합한 물질로 각광받고 있다.^[1] Orthorhombic 구조의 IV-VI족 화합물 반도체인 황화 주석은 적절한 밴드 갭($E_g \sim 1.3$ eV)과 높은 광 흡수계수($\alpha > 10^4$ cm⁻¹), 적절한 캐리어 농도($[p] \sim 10^{15} - 10^{18}$ cm⁻³), 높은 이론적 효율($\eta \sim 30\%$)

을 갖고 있어 발전 가능성이 큰 물질이다.^[2-6] 하지만 황화 주석 태양전지를 제조하는 공정이 많이 발달되지 않아 효율 개선에 문제를 안고 있다. 일반적으로 황화주석 흡수층을 제조하는 2-step 공정의 방법은 이차상 형성을 제어하기 위해 저온에서 오랜 시간 동안 황화 열처리를 하는 특징을 갖고 있다. 황처리 시간이 길수록 양산적용성이 떨어질 뿐만 아니라, 표면으로부터 황의 증발로 인해, 흡수층 표면 품질이 저하될 우려가 커지는 단점이 있다. 특히, 상 평형도에 존재하는 SnS, Sn₂S₃, SnS₂의 존재 영역이 매우 협소하여^[7], 이원자 화합물 반도체임에도 불구하고 조성 조절이 힘들기 때문에 단일상의 황화주석 박막을 만드는 것에 큰 어려움을 안고 있다. 본 연구에서는, 일반적인 2-step

1) School of Chemical Engineering, Yeungnam University

2) School of Chemical Engineering, Yeungnam University
E-mail: cwjeon@ynu.ac.kr

Tel: +82-53-810-3860 Fax: +82-53-810-3637

공법이 안고 있는 긴 황화 열처리 시간을 단축하기 위하여 기판온도 300~400°C의 고온에서 짧은 시간 동안 진행하였으며, 전 처리와 고온 황처리 조건에 따른 이차상 형성과 박막의 결정성 변화를 X선 회절법(X-Ray Diffraction, XRD), 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 을 이용하여 분석하였다.

2. 실험

Sn 프리커서는 소다석회유리(sodalime glass, SLG) 기판 위에 300nm 두께로 증착된 Mo 후면전극 위에 400nm 두께로 증착되었다. 프리커서 박막은 DC-마그네트론 스퍼터링 공법으로 증착되었으며, 3 인치 지름의 순수한 Sn 금속 타겟을 이용하였다. 스퍼터링 시스템의 초기압력은 수증기의 영향을 최소화하기 위하여 1×10^{-6} Torr 이하로 유지하였으며, 작업압력은 5 mTorr, DC 출력을 140 W로 방전을 형성시켜 박막을 증착하였다.

증착된 프리커서는 급속열처리 공정(Rapid Thermal Process, RTP)을 이용하여 황화주석(SnS)으로 변환시켰다. 분말 형태의 황을 상부, 하부로 구성된 두 개의 히터로 가열하여 증기 상태로 공급하였으며, 황화 열처리는 크게 S-soaking 단계와 고온 열처리의 두 단계로 구분되며, 연속적으로 진행되었다(그림 1 참조). 열처리 챔버의 초기압력은 1×10^{-3} Torr이며, 작업 압력은 S-soaking 단계에서는 1×10^{-3} Torr, 고온 황화 열처리 단계에서는 Ar을 주입

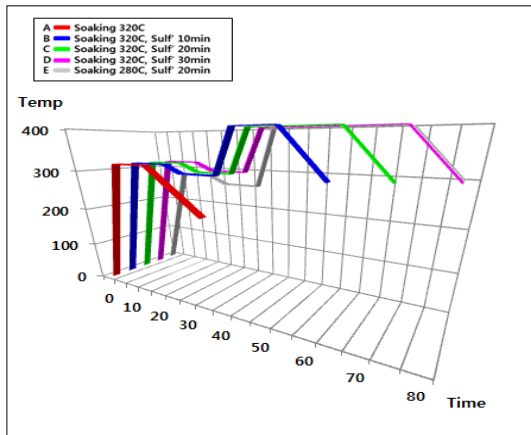


그림 1. 황화열처리의 기판 온도 프로파일

하여 100 Torr 정도의 압력을 유지한 상태에서 진행되었다. S-soaking 단계는 높은 S 증기압을 형성시켜(S-rich) 진행되었으며, 황화 반응에 필요한 대부분의 황 공급이 완료되는 단계이다. S-soaking 단계의 효과는 프리커서와 황 원자가 서로 잘 섞일 수 있도록 하기 위해 상부 히터만 600°C로 10분 동안 가열하고 냉각하는 방식으로, 각각 기판온도 280°C와 320°C 조건에서 진행되었으며, 대부분의 SnS, Sn₂S₃, SnS₂상이 형성되는 단계이다. 그 후 연속적으로 진행되는 고온 황화 열처리 단계에서는 형성된 상의 결정성을 향상시키는 역할을 하며 기판온도 400°C에서 각각 10 분, 20 분, 30 분 간 진행되었다. 고온 열처리 단계는 상대적으로 높은 압력이 유지되어, S 증기압이 낮아진 상태(S-poor)에 해당한다.

제작된 흡수층 위에는 화학적 용액증착법(C hemical Bath Deposition, CBD)으로 50nm 두께의 CdS 완충층, DC-마그네트론 스퍼터링 공법을 이용하여 80nm 두께의 i-ZnO 와, RF-마그네트론 스퍼터링 공법을 이용하여 500nm의 (Ga,Al):ZnO 투명전극이 증착되었다. 전면 전극층은 전자 빔증발법을 이용하여 0.1μm두께의 Ni과 1.65μm의 Ag을 증착하였다.

흡수층 박막은 SEM(Hitachi S-4800)을 이용하여 표면 및 단면 형상을 관찰하였으며, XRD(PANalytical MPD for bulk)로 결정성을 분석하였다.

제조된 CdS/SnS 태양전지의 전류-전압 특성은 솔라 시뮬레이터(K3000, McScience)를 이용하여 AM1.5, 100mW/cm², 25°C 조건 하에서 측정되었으며, 외부양자효율은 incident photon-to-electron 전환효율 측정 시스템(PEC-S20, Jasco)을 이용하여 25°C에서 측정되었다.

3. 분석 및 측정

3.1 분석

그림 2는 제조된 다섯 가지 흡수층에 대한 X선 회절 정보이다. A와 B, D와 E를 비교해 보면 황이 공급되는 S-soaking 온도가 Sn_xS_y의 상 형성에 가장 큰 영향을 끼침을 알 수 있다. 흡수층 A는 320°C 조건에서 S-soaking만 진행한 샘플이고, B는 320°C 조건에서 S-soaking 후 연속

적으로 고온 황화 열처리까지 진행한 샘플이다. 이차상이 없는 SnS 단일상의 박막이며, 결정성과 배향성의 차이만 존재한다. 흡수층 D는 320°C 조건에서 S-soaking 후 고온 황화 열처리를 30 분 진행한 샘플이고, E는 280°C의 저온 조건에서 S-soaking을 진행한 후 고온 황화 열처리를 30 분 진행한 샘플이다. 이를 종합해볼 때, 황이 많이 공급되는 S-soaking 단계에서 이미 SnS 박막이 형성됨을 알 수 있고, S-poor 상태의 고온 황화 열처리 단계는 형성된 박막의 상 변화에 영향을 주지 않는 대신, 배향성을 바꾸고 결정성을 향상시키는 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

SnS 단일상의 B,C,D 샘플을 비교해보면, S-soaking 단계에서 형성된 SnS가 고온 황화 열처리를 거치며 결정의 배향이 바뀌는 현상을 관찰할 수 있는데, (110), (120), (021), (101), (111), (131) 피크의 강도는 고온 황화 열처리 시간이 길어질수록 감소하는 경향성을 보이고, (040) 피크의 강도는 열처리 시간이 길어질수록 증가하는 경향성을 보인다. 이러한 거동은 기존의 보고와도 잘 일치하는 결과이다.^[8]

위의 비교 결과를 종합하여 SnS 상의 온도에 따른 형성 메커니즘을 분석하면, 황이 많이 공급되는 저온 S-soaking 단계에서 Sn과 S가 비정질상태로 혼합되고, S-rich 조건에서 SnS₂이 가장 먼저 생성된다. 그 후 온도가 올라감에 따라 황 원자가 SnS₂, Sn₂S₃으로부터 각각 다른 증기압을 가지게 의하여 분리되고 SnS 단일상만 남는다. 이를 반응식으로 정리하면 다음과 같다.^[9,10]

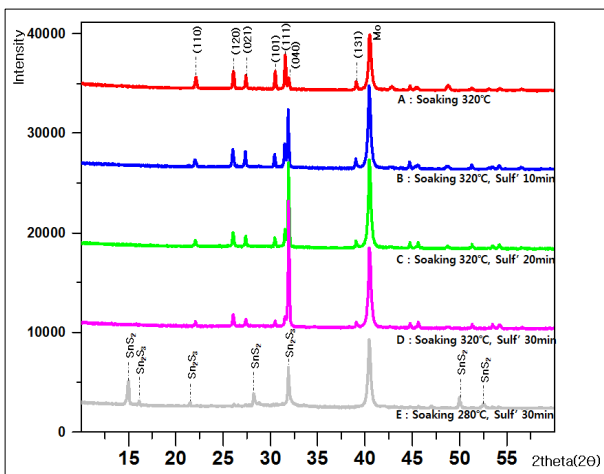


그림 2. 서로 다른 열처리 이력을 가진 SnS 흡수층 박막의 X선 회절 패턴

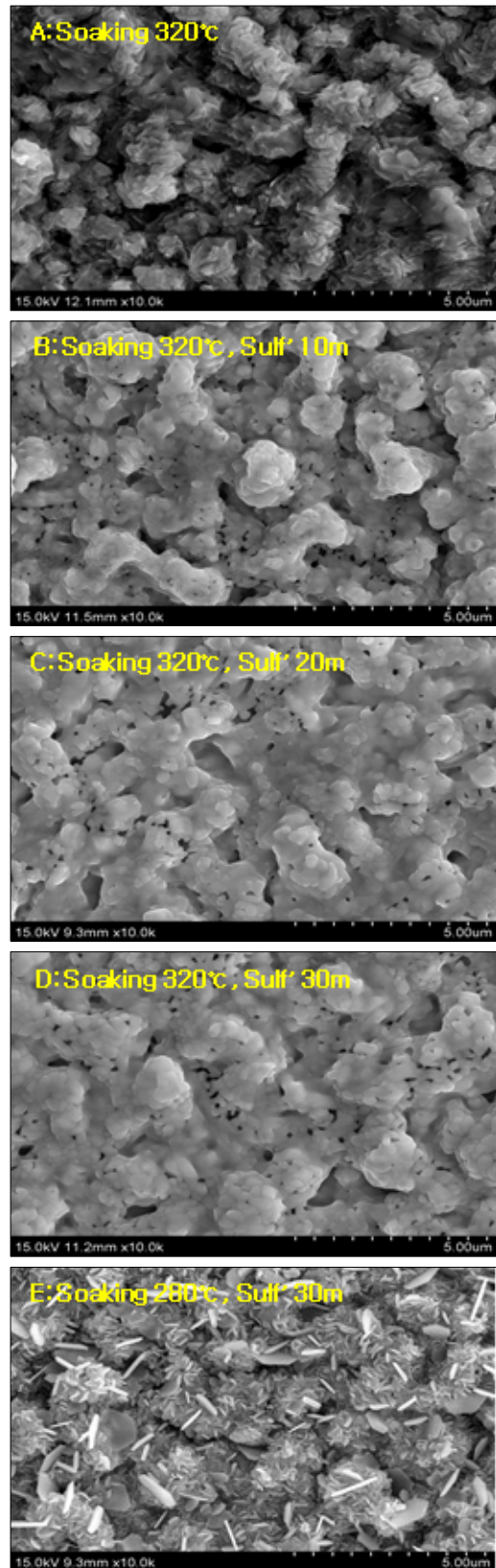


그림 3. 서로 다른 열처리 이력을 가진 다섯가지 SnS 흡수층 박막의 SEM 표면 이미지

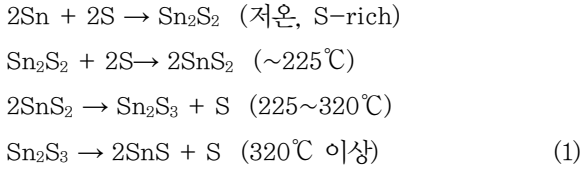


그림 3은 흡수층 A~E에 대한 표면 SEM 이미지이다. A~E는 전체적으로 약 1 μm 크기의 결정립을 갖고 있으며, 표면에 다수의 기공을 가지고 있다. 그림 2의 XRD에서 관찰된 상이 SnS인 A~D는 SnS₂ 및 Sn₂S₃를 포함하고 있는 E와는 표면 형상이 뚜렷하게 다르다. E의 표면에 관찰되는 육각판 형태의 구조물은 육방정(hexagonal) 구조를 가진 SnS₂로 판단된다. A~D는 XRD의 상이 SnS의 단일상으로 나타났고 (040) 배향이 증가함에 따라 막의 표면 거칠기 및 균일도가 향상됨을 관찰할 수 있다. 흡수층 B~D에서 보이는 표면의 작은 기공은 Sn₂S₃로부터 분해된 S가 손실되어 형성되는 것으로 판단된다.

3.2 측정

3.2.1 전류-전압 특성

표 1과 그림 4는 흡수층 B~E를 이용하여 제조된 태양전지의 전류-전압 곡선이다. B~D는 열처리 시간이 길어질수록 (040) 배향의 결정성이 향상되었던 SnS 단일상 흡수층이고, 개방전압과 충전율의 증가에 따라 효율이 증가하는 경향을 보인다. 모든 소자에서 단락전류가 매우 낮았으며, 큰 차이를 보이지 않았다. CdS/SnS 태양전지에서 낮은 단락전류의 원인은 SnS 흡수층과 CdS 버퍼층 계면의 부적합한 CBO(Conduction Band Offset)에 의한 광생성 전자의 빠른 재결합 때문으로 알려져 있다.^[11] 소자 E는 매우 심한 cross-over 거동을 보이고 있으며, 흡수층 내 혼

표 1. 고온열처리가 완료된 네가지 SnS로 제조된 CdS/SnS 태양전지의 특성 요약

	B	C	D	E
개방전압(V)	0.094	0.126	0.155	0.060
단락전류(mA/cm ²)	10.52	11.35	11.11	3.28
충진율(%)	33.83	35.63	40.14	26.16
효율(%)	0.34	0.51	0.69	0.05
선택저항(Ω/cm^2)	88	101	38	210

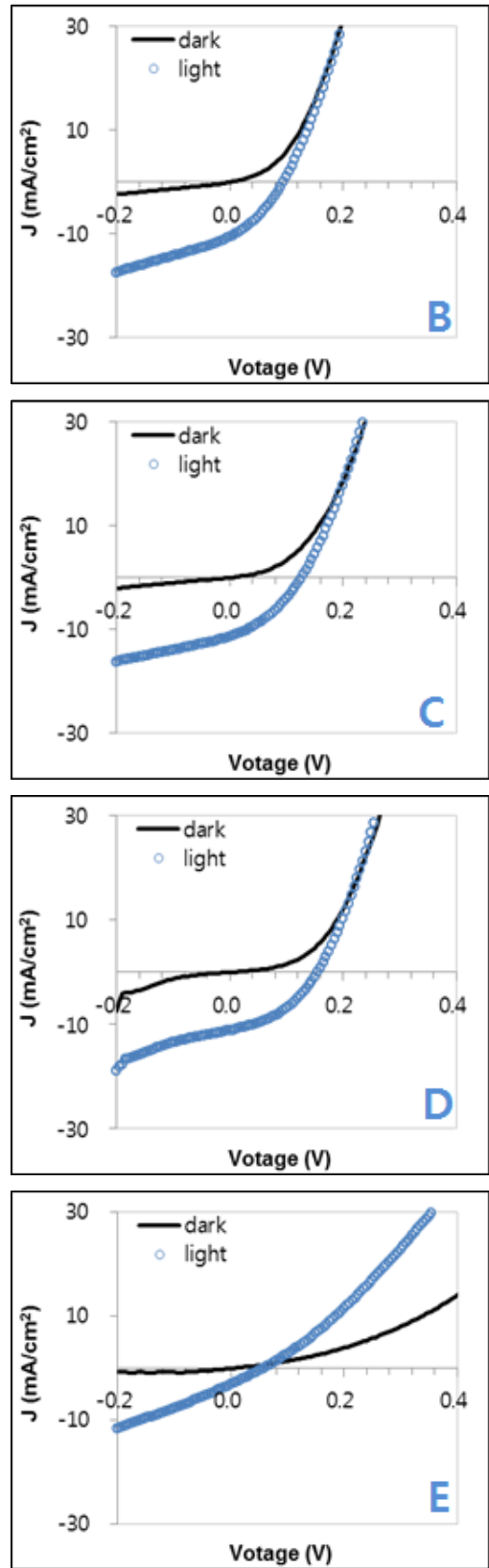


그림 4. 고온열처리가 완료된 네가지 SnS로 제조된 CdS/SnS 태양전지의 전류-전압 곡선

재하고 있는 Sn₂S₃ 및 SnS₂의 영향으로 판단된다. 한편, 전체적으로 모든 소자에서 낮은 선트저항(R_{sh}) 특성이 관찰되었으며, 흡수층 표면에서 관찰되었던 많은 기공에 기인한 것으로 보이며, 충전율(Fill factor, FF)를 제한하는 주요인으로 판단된다.

3.2.2 양자 효율

그림 5는 소자 B~E의 외부양자효율을 나타낸다. 전체 파장 영역에서 매우 낮은 양자효율을 보이고 있으며, 낮은 단락전류를 설명하고 있다. 비교적 양호한 다이오드 곡선을 보여준 B~D는 380, 540nm에서 각각 투명전극 및 버퍼층에 해당하는 흡수단을 보여주고 있으나, 소자 E는 550nm 이하의 파장에서 급격한 QE 손실을 보여주고 있다. 이는 낮은 밴드갭에너지를 가지는 Sn₂S₃(밴드갭에너지=1.09 eV)에 의한 것으로 판단된다. 특히, Sn₂S₃는 n형 전도성을 가지므로, 광생성된 홀은 재결합에 의해서 손실되므로, 전류에 기여할 수 없게 된다. 장파장에서의 낮은 광 반응성은 식 (2)의 아인슈타인 관계식으로부터 소수 캐리어 수명과 확산거리의 관계를 이용하여 설명할 수 있다. 소수 캐리어의 수명(τ_n)은 다수 캐리어의 농도에 반비례하고 확산거리(L_D)는 캐리어 수명에 비례하므로 높은 도핑농도 때문에 확산 거리가 줄어들고 이로 인해 장파장의 광 반응성이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

$$\tau_n = \frac{1}{\alpha_r(n_o + p_o)}$$

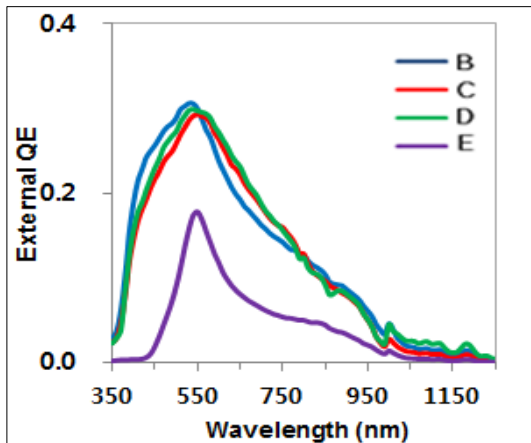


그림 5. 그림 4에서 제시된 네가지 소자에 대한 외부 양자 효율

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q}$$

$$L_n \equiv \sqrt{D_n \tau_n} \tag{2}$$

4. 결론

본 연구는 황화 주석(SnS) 박막을 2-step 공정으로 제조함에 있어서, 이차상 조절이 힘든 문제점에 착안하여 진행되었다. Sn_xS_y는 상 평형도상 저온부터 고온까지 쉽게 만들어짐에도 불구하고, 조성에 따른 존재영역이 매우 협소하기 때문에 이차상을 제어하기 힘들다. 하지만 SnS, Sn₂S₃, SnS₂로부터 분리되는 S가 각각 다른 온도에서 일어나므로 2-step 공정으로 단일상의 SnS 박막을 만드는 것이 가능하다. 단일상 SnS 박막은 SnS₂, Sn₂S₃로부터 황을 분리시킴으로써 얻을 수 있고, 연속적으로 S-poor 조건에서 열처리를 할 경우 (040) 배향의 결정성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 이 결정성의 증가는 태양전지의 개방전압 및 FF의 증가로 인한 변환효율 증가를 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 산업통상부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 일환으로 수행되었습니다(No. 20143030011950).

References

- [1] D.C. Menezesa, G.M. de Limaa, A.O. Portoa, C.L. Donnicia, J.D. Ardissonb, A.C. Doriguettoc, J. Ellenac, "Synthesis, characterisation and thermal decomposition of tin (IV) dithiocarbamate derivatives – single source precursors for tin sulfide powders", Polyhedron 23 (2004) 2103.
- [2] K. T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, R. W. Miles, "Photovoltaic properties of SnS based solar cells", Sol.Energy Mater.Sol.Cells 90, 3041 (2006).

- [3] Hidenori Noguchi, Agus Setiyadi, Hiromasa Tanamura, Takao Nagatomo, Osamu Omoto, "Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 35, 325 (1994).
- [4] G. Valiukonis, D. A. Guseinova, G. Keivaitb and A. Sileika, 1986, "Optical spectra and energy band structure of layer type A^{VI}B^{IV} compounds", *Phys. Status Solidi B* 135 (1986) 299.
- [5] M. Parenteau and C. Carlone, "Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors", *Phys. Rev. B* 41 (1990) 5277.
- [6] W. Albers, C. Haas, H. J. Vink and J. D. Wasscher, "Investigations on SnS", *J. Appl. Phys.* 32, 2220 (1961).
- [7] R. C. Sharma, Y. A. Chang, "The S-Sn (Sulfur-Tin) system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 7 (1986) 269.
- [8] Feng Jiang, Honglie Shen, Chao Gao, Bing Liu, Long Lin, Zhou Shen, "Preparation and properties of SnS film grown by two-stage process", *Applied Surface Science* 257 (2011) 4901.
- [9] V. Piacente, S. Foglia, P. Scardala, "Sublimation study of the tin sulphides SnS₂, Sn₂S₃ and SnS", *Journal of Alloys and Compounds* 177 (1991) 17.
- [10] K. T. Ramakrishna Reddy, P. Purandhara Reddy, "Structural studies of SnS films grown by a two-stage process", *Materials Letters* 56 (2002) 108.
- [11] Prasert Sinsersuksakul, Katy Hartman, Sang Bok Kim, Jaeyeong Heo, Leizhi Sun, Helen Hejin Park, Rupak Chakraborty, Tonio Buonassisi and Roy G. Gordon, "Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer", *Appl. Phys. Lett.* 102, 053901 (2013).
- [12] M. Sugiyama, K.T.R. Reddy, N. Revathib, Y. Shimamotoa, Y. Murataa, "Band offset of SnS solar cell structure measured by X-ray photoelectron spectroscopy", *Thin Solid Films* 519, 21 (2011) 7429.