

E-빔 증착된 Sn 전구체의 황화 열처리 온도 및 시간에 따른 SnS_x 박막 성장 효과

황팅지엔, 김제하^a

청주대학교 에너지융합학과

Effect of the Sulfurization Temperature and Annealing Time of E-Beam Evaporated Sn Precursors on the Growth of SnS_x Thin Films

Tingjian Huang and Jeha Kim^a

Department of Energy Convergence Engineering, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

(Received August 22, 2017; Revised September 7, 2017; Accepted September 12, 2017)

Abstract: We prepared SnS_x thin films on both soda-lime glass (SLG) and molybdenum(Mo)/SLG substrates by a two-step process using a Sn precursor followed by sulfur reaction in rapid thermal annealing (RTA) at different sulfurization temperatures ($T_s = 200^\circ\text{C}$, 230°C , 250°C , and 300°C) and annealing times ($t_s = 10$ min and 30 min). The single SnS phase was dominant for $200^\circ\text{C} \leq T_s < 250^\circ\text{C}$, while an additional phase of SnS₂ was appeared at $T_s \geq 250^\circ\text{C}$ alongside SnS. The SnS grains in all the samples showed strong growth along the preferred [040] direction. The band-gap energy (E_g) of the films was estimated to be 1.24 eV.

Keywords: SnS_x thin film growth, Sulfurization temperature, Annealing time, Two-step process, Rapid thermal annealing

1. 서론

현재, 결정형 Si 태양전지와 CIGS, CdTe 박막 태양전지는 이론적인 효율에 근접하고 있으며 [1] 산업화의 대세를 이루고 있다. 그러나 박막 태양전지의 경우 여전히 핵심 원소인 Se, Cd 등에 대한 환경 유해성, In, Te, Ga 등의 부존자원의 한계성 때문에 향후 TW 규모의 양산성에 문제점이 예상되고 있다. 미래 태양광 산업에서 대표소자가 되기 위해서 차세대 박막 태양전지는 사용 소재가 환경 친화적이며, 그 부존자원이 풍부하여야 하며, 소자 제작도 저비용 공정에 의한 생산이 가능해야 한다. 이와 같은 새로운

광흡수 소재의 발굴과 이를 이용한 공정 기술의 개발은 향후 태양전지 산업화에 절대적으로 필요한 것으로 인식되고 있다. 최근 이원계 화합물인 SnS가 이상의 조건을 충족하는 미래의 태양전지 소재 중 하나로 주목받고 있다. 그 이유는 SnS의 광흡수계수가 10^4 cm^{-1} 이고 직접천이 밴드갭 에너지가 1~1.5 eV이며 [2-5], CIGS 및 CdTe와 매우 유사한 광흡수 특성을 보이고 있기 때문이다. 또한 단일 p-n 접합에 의한 SnS 태양전지의 이론적 광변환 효율이 24%를 상회할 것으로 전망되고 있다 [6,7]. 지금까지 SnS 태양전지 연구는 atomic layer deposition (ALD) [8], thermal evaporation [4,5], co-evaporation [9], 2-단계 공정법 [10], RF-스퍼터링 [11], electro-chemical deposition [12], spray pyrolysis [13] 및 chemical bath deposition [14] 등이 보고되었다. 이들 중 Sn 전구체 박막을 이용한 황(sulfur)화 후열처리 반응을 이용하는 2-단계 공정법(2-step process)은 대규모 양산 시 저가화 공정에 매우 적합할 것으로 전망되어 유망한 기술로

a. Corresponding author; jeha@cju.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

인식되고 있다.

본 연구에서는 Mo/SLG 기판 위에 전구체-황화 반응법(또는 2-단계 공정법)을 이용하여 SnS_x 박막을 제작하였다. SnS_x 박막은 열처리 온도의 변화에 따라 단일 SnS 결정상뿐만 아니라 SnS_2 결정상을 보였다. 이 SnS_x 화합물 반도체 박막 형성과정은 Sn과 S 상호간 화학반응의 열처리 온도와 시간에 매우 민감하게 반응하는 것으로 나타났다. 본 논문에서는 태양전지 제작을 위한 고품위 광흡수소재인 단일상 SnS 박막 제작을 위한 급속 열처리 온도와 시간의 변화에 따른 성장조건 및 결정구조의 변화 그리고 에너지 밴드갭의 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험의 Sn 전구체(precursor) 박막은 Mo (800 nm)/SLG (soda-lime glass) 기판 위에 전자선 증착법(e-beam evaporation)을 이용하여 제작하였다. 전자선 증착기의 진공 챔버의 기본 압력은 7×10^{-6} Torr였다. 박막 성장에 사용한 Sn (99.999%, iTASCO)의 증발률은 $4 \sim 4.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 였으며, 수정결정검지기(quartz crystal monitor: QCM)로 관측하였다. Sn 전구체 박막의 두께는 500 nm로 고정하였다. SnS_x 박막의 두께는 900~1,150 nm였으며, Sn 전구체를 급속열처리(rapid thermal processing: RTP) 챔버에서 황화반응(sulfurization)을 통하여 제작하였다[2-단계 공정법(two-step process)].

그림 1은 본 실험에서 사용한 RTP 열처리 챔버의 개략도이다. 본 RTP 열처리 반응 공정에서는 H_2S 가스를 사용하지 않고 S 단원자 분말을 고온으로 증발시켜 Sn 전구체 박막과 고온 반응시키는 방식을 사용하였다 [15]. Sn 전구체 및 황(sulfur) 분말을 넣은 열처리 반응기(reactor box)를 수정 튜브(quartz tube)로 제작한 실린더형 챔버 중앙에 놓고 반응기의 온도를 외부에 연결된 열전대(thermocouple: TC)를 사용하여 측정하였다. 열처리(thermal annealing)가 진행되는 동안 대기 중의 산소(O_2)와의 반응을 차단하기 위하여 Ar 가스를 주입하여 수정 튜브 내부가 1 atm이 되도록 압력을 조절하였다. 이때, 출구 포트에서 측정된 Ar 압력은 14 Torr였다.

황화 열처리 반응을 위한 그래파이트(graphite) 반응기(reactor box)는 기본판(base plate), 뚜껑(lid)과 중간 분산판(diffuse plate) 등 세 가지 부분으로 제작

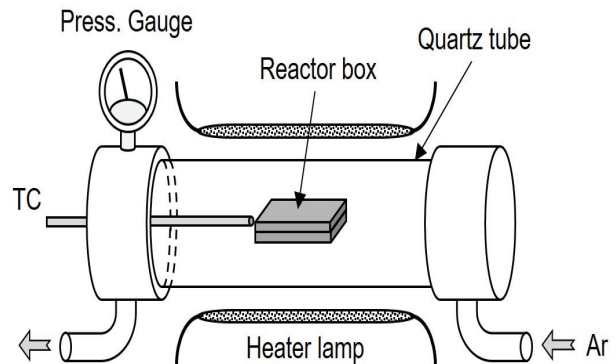


Fig. 1. Schematic of rapid thermal processing chamber of using elemental sulfur power.

하여 구성하였다. Sn 전구체 박막은 기본판에 넣고 분산판으로 덮은 다음 이 분산판 위에 단원자 황(sulfur) 분말을 넣은 다음 뚜껑(lid)을 닫았다. 이때 사용한 황 분말은 0.5 g였으며, 황화반응 종료 후에도 여분의 황이 남아 있었다. 상부에 위치한 황 분말은 고온에서 분산판을 투과하면서 증기화하였으며, 아래 기본판에 놓인 Sn 전구체와 시료 전면에 균일한 분포로 반응하였다 [16].

열처리 반응에서 사용한 승온율(temperature ramp-up rate)과 강온율(temperature ramp-down rate)은 모두 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 였다. 황화 열처리 온도, T_s 는 200°C , 230°C , 250°C , 300°C 를 사용하였으며, 각 설정온도에 대하여 황화 열처리 시간, t_s 은 10 min과 30 min으로 나누어 실험을 하였다.

SnS 시료의 단면 및 표면특성 및 원자 조성비(atomic composition ratio)의 확인을 위해 고배율 FE-SEM (field emission scanning electron microscope)과 EDS (energy dispersive spectrometer)을 사용하였다 (Zeiss, Ultra-plus). 박막의 결정성을 관측하기 위해 XRD (x-ray diffractometer: Rigaku, Smartlab)을 사용하였다. 이때, x-ray는 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)를 사용하였으며 θ - 2θ 반사 조건에서 실험을 하였다. 그리고 시료표면의 화학조성과 결정구조를 알기 위하여 여기 레이저 파장이 532 nm인 마이크로 라만(Raman) 분광기 (Uninanotech, UR1207)를 사용하였다. 또한, 유리기판 (SLG) 위에 성장한 SnS_x 박막의 광투과 특성은 Ultraviolet-Visible (UV-VIS) 투과측정기(Hitachi, UH4150)로 측정하였으며, 이 결과를 통하여 SnS 광흡수체의 밴드갭 값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

SnS_x/Mo/SLG 박막의 온도에 따른 단면의 성장 형태(morphology)를 SEM을 이용하여 관측하였다. 열처리 온도(T_s) = 200°C, 230°C, 250°C, 300°C에서 열처리 시간 t_s = 10 min, 30 min에 반응시킨 SnS_x 시료에 대한 결과는 각각 그림 2와 그림 3에 나타냈다.

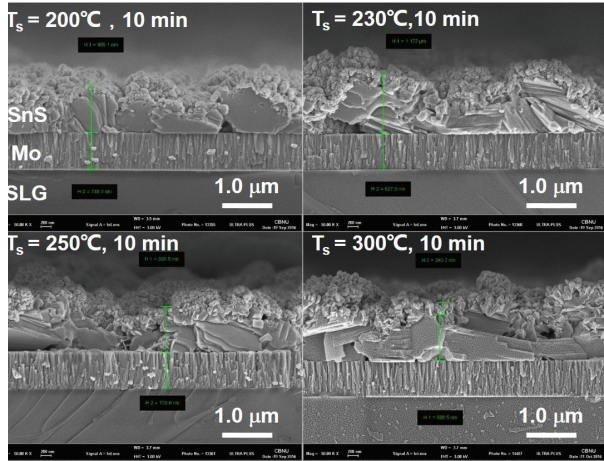


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of SnS_x films fabricated with the various annealing temperatures for a fixed annealing time, t_s = 10 min.

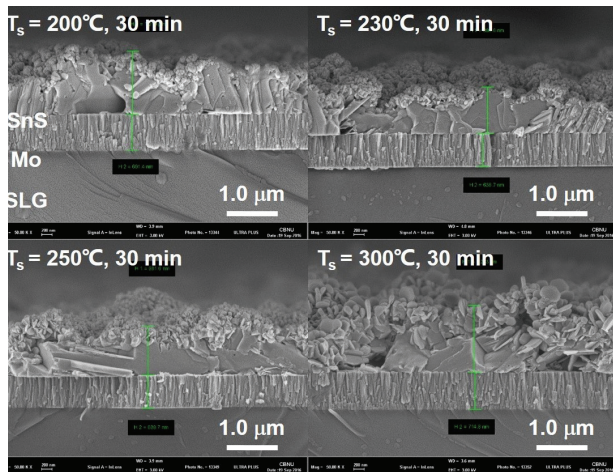


Fig. 3. Cross-sectional SEM images of SnS_x films fabricated with the various annealing temperatures for a fixed annealing time, t_s = 30 min.

모든 SnS_x 박막은 SLG 기판 쪽으로 큰 결정입자 (crystal grain)로 구성된 층과 반대쪽인 표면에 불규칙하고 거친 층으로 구성되는 특징을 공통적으로 보이고 있다. 황화 열처리 온도 T_s = 200°C, 230°C에서 결정성장은 비교적 양호한 기둥(columnar)형태를 보인 반면 T_s = 250°C, 300°C에서 성장한 박막은 판상(plate)의 결정입자가 적층된 결정형태를 보였다. 그리고 황화 열처리 시간 t_s 가 30 min으로 증가하였을 때, 박막 표면층의 거칠기가 증가하는 경향을 보였다.

SnS_x 박막의 결정성을 XRD 측정을 통하여 관측하였다. 각 열처리 시간 t_s = 10 min, 30 min에 대하여 열처리 온도, T_s = 200°C, 230°C, 250°C, 300°C에 따른 박막의 결정성 변화에 대한 결과는 그림 4와 그림 5에 나타낸 바와 같다. 각 XRD 피크는 SnS_x 회절 결정면에 대한 JCPDS 데이터(No.00-014-0620)로 표기하였다.

그림 4와 그림 5에서 보이듯이 대부분의 x-ray 회절은 단일상의 SnS 결정으로부터 생성되었다. SnS₂ 결정은 2θ = 14.95°, 28.3°에서 (001), (100) 면으로부터 회절 반사가 관측되었다. Mo/SLG 기판의 표면에 수직 방향으로 자라는 대표 결정면은 SnS(040) (2θ = 31.91°)였다. 여러 가지 결정입자들이 성장하는 것은 orthorhombic SnS crystallites가 박막성장에 대한 기판의 효과가 낮기 때문인 것으로 판단된다.

한편 두 가지 열처리 시간에 따른 실험에서 동일하게 SnS₂ 결정상이 온도가 증가함에 따라 (001) 방향으로 급격하게 자라는 것이 관측되었다. T_s = 200°C에서

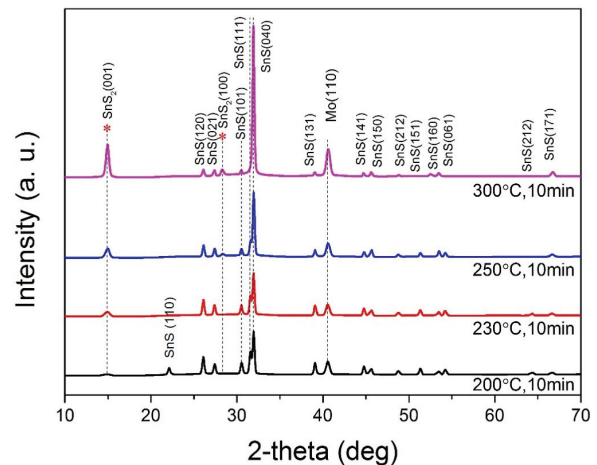


Fig. 4. XRD spectra obtained from SnS_x films prepared at the various annealing temperatures for a fixed annealing time, t_s = 10 min.

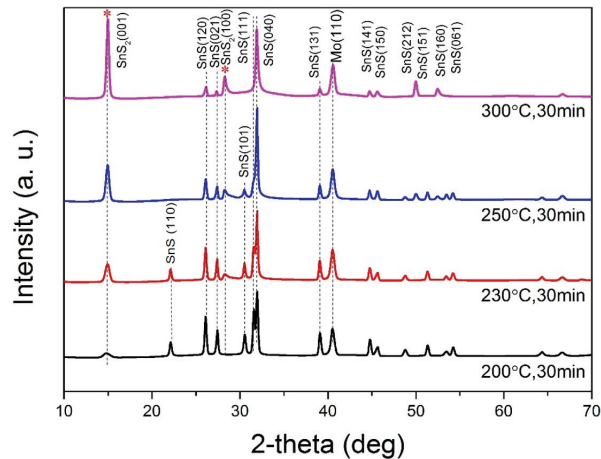


Fig. 5. XRD spectra obtained from SnS_x films prepared at the various annealing temperatures for a fixed annealing time, $t_s = 30$ min.

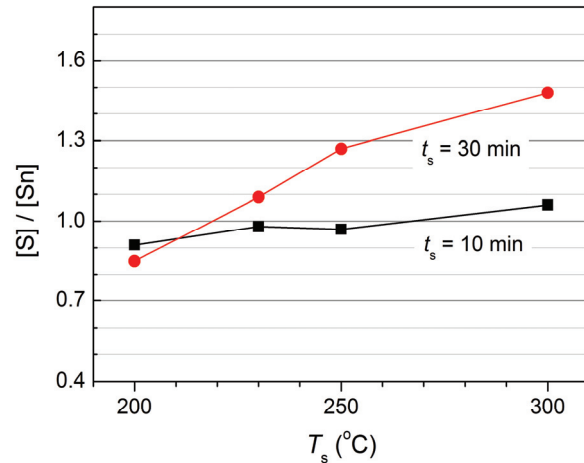


Fig. 7. Composition ratio of SnS vs. sulfurization temperatures, T_s .

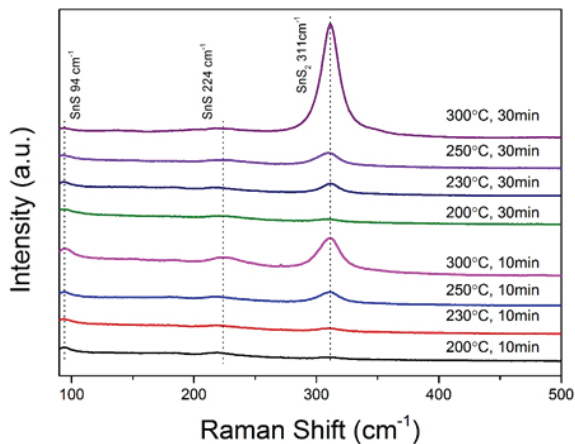


Fig. 6. Raman spectra for the SnS_x/Mo/SLG films grown at $T_s = 200^\circ\text{C}$, 230°C , 250°C , 300°C , and $t_s = 10, 30$ min.

이 SnS₂ 결정상은 매우 약하게 나타나지만 황화 열처리 온도, T_s 가 증가함에 따라 빠르게 성장하였다. 약한 SnS₂ (001)으로부터의 회절은 $T_s = 230^\circ\text{C}$ 에서부터 명확하게 나타났으며 SnS₂ (100) 회절은 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 와 $t_s = 10$ min에서 나타났다. 열처리 시간이 $t_s = 30$ min으로 늘어나면 SnS₂ (100) 결정면이 $T_s = 230^\circ\text{C}$ 에서도 발견되었다. 즉 SnS_x 결정상의 성장은 황화 열처리 시간보다는 열처리 온도에 더 민감하게 영향을 받았다.

박막 표면에서의 결정상을 조사하기 위하여 라만(Raman) 산란 실험을 하였다. 그림 6은 SnS_x 박막 시

료의 표면에서 측정된 라만 산란 데이터를 보이고 있다. 라만 산란은 단일 SnS 결정상을 나타내는 94 cm^{-1} , 224 cm^{-1} 에서 예측되었으나 주목할 만한 피크 결과가 발생하지 않은 반면 SnS₂ 결정상을 나타내는 311 cm^{-1} 에서 관측되었으며 T_s 와 t_s 에 대하여 현저한 변화를 보였다. 이와 같은 결과는 표면의 결정 구성이 SnS보다는 SnS₂이 형성된 것을 의미한다.

SnS_x 박막 표면은 SnS₂가 주로 형성되고 황화 열처리 온도, T_s 가 증가함에 따라 성장이 잘되는 것을 알 수 있었다. 한편 SnS₂ 결정상은 짧은 열처리 시간 $t_s = 10$ min에 더 활성화되었다. 그렇지만 그림 4와 그림 5의 XRD 측정에 의한 SnS₂ (001) 성장 결과와는 연관성이 낮게 나타났다. 이와 같은 측정 결과로부터 e-beam 증발법에 의한 Sn 전구체의 황화반응으로 생성된 SnS_x 박막은 시료 표면의 얇은 SnS₂와 Mo/SLG 기판 쪽의 두꺼운 단일 SnS 결정상으로 구분되어 형성되었다는 것을 의미한다.

그림 7은 EDS (energy dispersive spectroscopy) 측정에 의하여 SnS_x/Mo/SLG 박막에서 관측된 원자 조성비(atomic ratio) [S]/[Sn]을 보이고 있다. SnS 박막의 조성은 열처리 시간이 짧은 경우에 ($t_s = 10$ min) 황화 열처리 온도 T_s 와 관계없이 일정하였다. 그러나 $t_s = 30$ min에서 반응한 SnS_x 박막은 T_s 가 증가함에 따라 약 50%의 조성비 변화가 관측되었다. 즉 반응 시간이 오래 진행됨에 따라 SnS₂의 결정상이 발생하고 조성비가 따라 증가한 것으로 판단된다.

SnS_x의 에너지 밴드갭을 관측하기 위하여 투명 SLG 기판에 제작한 SnS_x/SLG 시료를 이용하여 UV-VIS

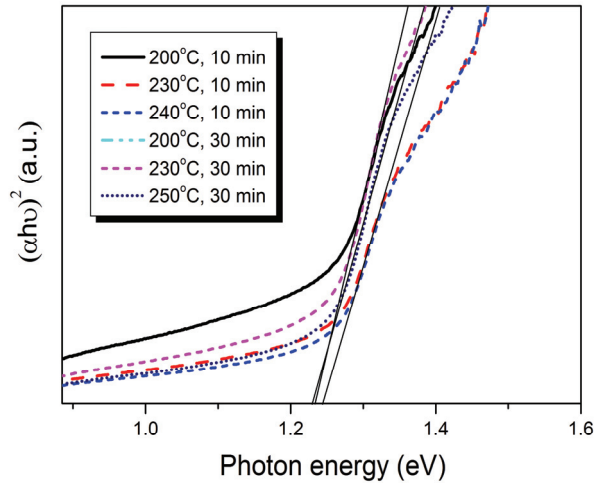


Fig. 8. Graph of photon energy vs. $(\alpha h\nu)^2$ of SnS/SLG thin film prepared at $T_s = 200\sim 250^\circ\text{C}$ and $t_s = 10$ min, 30 min.

광 투과 실험을 하였다. UV-VIS 데이터를 이용하여 추출한 $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ 의 Tauc Plot 그래프로부터 SnS_x 의 밴드갭을 추출하였다. 이 분석으로부터 직접전이 밴드갭 에너지가 1.230~1.245 eV으로 관측되었으며, 그림 8은 $T_s = 200\sim 250^\circ\text{C}$, $t_s = 10$ min, 30 min에서 제작한 SnS_x/SLG 시료에 대한 $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ 의 Tauc Plot 결과이다. 이 결과로부터 SnS_x 박막은 SnS_2 를 포함하지만 대부분 SnS 반도체 특성을 보인다는 것을 알 수 있었다.

본 실험은 e-beam 증발법에 의한 Sn 전구체의 황화반응으로 생성된 SnS_x 박막성장에서 단일상 SnS 박막을 얻기 위하여 낮은 황화 열처리 온도와 시간을 민감하게 제어해야 한다는 것을 의미한다. 즉, T_s 가 200°C 에 유지될수록 유리하였으며, 황화 열처리 시간은 오히려 짧을수록($t_s = 10$ min) 조성비와 결정성이 확보되는 것으로 나타났다. 한편, T_s 가 300°C 으로 증가하게 되면 SnS_2 결정상이 급속히 성장하였으며, 원자 조성비도 마찬가지로 변화하였다. 이와 같은 결과는 R. Caballero et al.의 보고에서 황화 반응온도가 $> 230^\circ\text{C}$ 에서 SnS 및 SnS_2 결정립이 모두 나타나며, $220\sim 230^\circ\text{C}$ 에서 단일 SnS 결정립이 성장된다는 보고 [17]와 일치되는 결과이다. 또한 Sn/Mo/SLG 전구체와 S 증기의 고온 열처리 반응에서 SnS_2 는 표면에, 그리고 SnS는 Mo/SLG 기판 쪽으로 분포하여 결정상이 형성되었으며, 열처리 시간이 길어짐에 따라 SnS_2 의 조성이 더 많아지는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서 전자선 증착으로 제작한 Sn 전구체를 이용하여 급속열처리(RTP) 2-단계 반응에 의하여 SnS_x 화합물 반도체 박막을 제작하였다. SnS_x 박막은 열처리 온도, $T_s = 200^\circ\text{C}$, 230°C , 250°C , 300°C 와 각 온도에서 열처리 시간, $t_s = 10$ min과 30 min의 변화에 따라 성장하였다. 각 시료는 두 가지 SnS와 SnS_2 결정이 모두 성장되었는데, $T_s < 230^\circ\text{C}$ 에서 단일 SnS (040) 결정이 보이는 한편, $T_s > 250^\circ\text{C}$ 에서 SnS_2 (001) 결정상이 시료의 표면에 현저히 성장되는 경향을 관측하였다. 단일상 SnS 결정 성장의 열처리 조건은 $T_s < 230^\circ\text{C}$ 과 $t_s = 10$ min이었다. SnS_x 화합물 반도체 박막의 직접전이 에너지 밴드갭은 $E_g = 1.24$ eV였다.

감사의 글

이 논문은 2016학년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

REFERENCES

- [1] National Renewable Energy Laboratory (NREL), *Best Research-cell Efficiencies* (Online), <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> (2017).
- [2] N. Sato, M. Ichimura, E. Arai, and Y. Yamazaki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **85**, 153 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.04.014>]
- [3] M. Devika, N. K. Reddy, K. Ramesh, H. R. Sumana, K. R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, and K.T.R. Reddy, *Semicond. Sci. Technol.*, **21**, 1495 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/10/024>]
- [4] V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, R. E. Brandt, J. R. Poindexter, Y. S. Lee, L. Sun, A. Polizzotti, H. H. Park, R. G. Gordon, and T. Buonassisi, *Adv. Mater.*, **26**, 7488 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201402219>]
- [5] Y. Kawano, J. Chantana, and T. Minemoto, *Curr. Appl. Phys.*, **15**, 897 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.03.026>]
- [6] J. J. Loferski, *J. Appl. Phys.*, **27**, 777 (1956). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1722483>]
- [7] J. P. Singh and R. K. Bedi, *Thin Solid Films*, **199**, 9 (1991). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90046-z](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90046-z)]
- [8] P. Sinsernsuksakul, L. Sun, S. W. Lee, H. H. Park, S. B.

- Kim, C. Yang, and R. G. Gordon, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1400496 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201400496>]
- [9] C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero, C. Calderón, G. Gordillo, *Braz. J. Phys.*, **36**, 1046 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1590/s0103-97332006000600066>]
- [10] V.R.M. Reddy, S. Gedi, C. Park, R. W. Miles, and K.T.R. Reddy, *Curr. Appl. Phys.* **15**, 588 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.01.022>]
- [11] K. Hartman, J. L. Johnson, M. I. Bertoni, D. Recht, M. J. Aziz, M. A. Scarpulla, and T. Buonassisi, *Thin Solid Films*, **519**, 7421 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.186>]
- [12] M. Ichimura, K. Takeuchi, Y. Ono, and E. Arai, *Thin Solid Films*, **361**, 98 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(99\)00798-1](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(99)00798-1)]
- [13] K.T.R. Reddy, N. K. Reddy, and R. W. Miles, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 3041 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.012>]
- [14] S. Gedi, V.R.M. Reddy, B. Pejjai, C. W. Jeon, C. Park, and K.T.R. Reddy, *Appl. Surf. Sci.*, **372**, 116 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.032>]
- [15] S. Jung and J. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **16**, 5279 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12196>]
- [16] C. W. Jeon, *Proc. CIGS Thin Film Photovoltaics Workshop 2015* (Korean Photovoltaics Society, Busan, 2015) p. 187.
- [17] R. Caballero, V. Condé, and M. León, *Thin Solid Films*, **612**, 202 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.018>]