

## RF Power에 따른 태양전지용 N-type ZnS 특성연구

양현훈<sup>1,a</sup>, 김한울<sup>1</sup>, 정운조<sup>2</sup>, 이석호<sup>3</sup>, 소순열<sup>1</sup>, 박계춘<sup>1</sup>, 이진<sup>1</sup>, 정해덕<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 목포대학교 전기공학과

<sup>2</sup> 조선이공대학

<sup>3</sup> 서남권청정에너지기술연구원

## A Study on Properties of N-type ZnS Deposited at Various RF Power for Solar Cell Applications

Hyeon-Hun Yang<sup>1,a</sup>, Han-Wool Kim<sup>1</sup>, Woon-Jo Jeong<sup>2</sup>, Suk-Ho Lee<sup>3</sup>,  
Soon-Youl So<sup>1</sup>, Gye-Choon Park<sup>1</sup>, Jin Lee<sup>1</sup>, and Hea-Duck Chung<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

<sup>2</sup> Department of Information Communication, Chosun College University of Science & Technology,  
Gwangju 501-744, Korea

<sup>3</sup> Southwestern Research Institute of Green Energy Technology, Mokpo 530-831, Korea

(Received March 24, 2011; Revised June 1, 2011; Accepted June 3, 2011)

**Abstract:** In this study, we use the 2.5 cm × 7.5 cm soda lime glass as the substrate. We used the ultrasonicator. Glass was dipped in the acetone, methanol and DI water respectively for 10 minutes. Ar(99.99%) gas was used as the sputtering gas. We varied the RF power between 100~175 W with 25 W steps. Base pressure was kept by turbo molecular pump at  $3.0 \times 10^{-6}$  torr. Working pressure was kept by injection of Ar gas. ZnS thin films were deposited with the radio frequency magnetron sputtering technique at various temperatures and sputtering powers. It is also clearly observed that, the intensity of the (111) XRD peak increases with increasing the RF power. Electrical properties were measured by hall effect methods at room temperature. The resistivity, carrier concentration, and hall mobility of ZnS deposited on glass substrate as a function of sputtering power. It can be seen that as the sputtering power increase from 100 to 175 W, the resistivity of the films on glass decreased significantly from  $8.1 \times 10^{-2}$  to  $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . This behavior could be explained by the effect of the sputtering power on the mobility and carrier concentration. When the RF power increases, the carrier concentration increases slightly while the resistivity decreases significantly. These variation originate from improved crystallinity and enhanced substitutional doping as the sputtering power increases.

**Keywords:** RF sputtering, Thin film, ZnS, Solar cell

### 1. 서론

CIS 태양전지 p-형 반도체인 CuInSe<sub>2</sub> 박막과 n-형

반도체로 창층(window layer)으로 사용되는 ZnO박막이 p-n 접합을 형성한다 [1]. 그러나 두 물질은 격자 상수와 에너지 밴드갭의 차이가 크기 때문에 양호한 접합을 형성하기 위해서는 밴드갭이 두 물질 중간에 위치하는 버퍼층이 필요하다 [2]. 현재 가장 높은 효

a. Corresponding author; koreayhh@mokpo.ac.kr

율의 태양전지에 사용되고 있는것은 CdS이다 [3,4].

CdS는 직접 천이형 반도체로써 상온에서의 밴드갭이 2.42 eV이고 [5], 태양광 하에서 투명하며 노란색을 띤다. 보통은 Wurtzite(hexagonal)구조를 가지지만 상온부근에서 제조한 경우는 Zinc blende 구조로 발견된다. CdS는 In, Al, B등과 같은 물질에 의해 쉽게 n-type으로 도핑될 수 있는데 제조과정에서 Cd이 과잉인 경우는 S빈자리(vacancy)에 의해서 도핑될 수 있는데 제조과정에서 Cd가 과잉인 경우는 S빈자리에 의해서 도핑하지 않아도 비저항을 0.1 Ω·cm 이하까지 낮출 수 있다.

반면 II-VI족 화합물인 ZnS는 비교적 큰 금지대폭을 가지고 있고, 이원화합물이기 때문에 격자 결함을 갖기 쉬우며, 결정구조의 변화에 따른 원자의 상대적 위치의 이동으로 인하여 전기적 성질이 달라지는 압전형 반도체로도 응용이 가능하며, 화합물태양전지 제조에 있어서 저가, 고효율, 고신뢰도의 태양전지를 제작하는데 연구가 집중되고 있으며, 이러한 측면에서 a-Si박막, CIGS, CdTe 박막과 다결정 실리콘 박막이 적극적으로 연구개발 되고 상용화에 박차를 가하고 있다 [6,7]. 하지만 Cd와 관련된 수많은 환경문제 등으로 인하여 이를 대체하기 위한 연구가 활발히 진행되어지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 ZnS박막을 RF 마그네트론 스퍼터링(KVS-660, Korea vacuum)법을 이용하여 유리 기판에 증착하였다.

## 2. 실험 방법

ZnS 박막 제조 시 사용된 기판은 슬라이드 글라스(3×1 inch superior co. W. Germany)이며, 기판의 표면세척 정도는 박막의 성장과 부착력에 큰 영향을 끼치기 때문에 완벽한 세척을 하였다. 본 실험에서는 기판 위 표면 불순물을 제거하기 위해 슬라이드 글라스를 실온에서 약 10 min동안 질산(HNO<sub>3</sub>)에 담그고 꺼내어 탈 이온수로 세척한 후 수산화나트륨(NaOH)에 1일 정도 담갔다 꺼내 탈이온증수로 세척한 후 다시 아세톤(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>= 58.08)과 에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH= 46.07)을 이용하여 표면을 재 세척한 후 초음파 세척기로 60℃ 온도에서 10 min 세척하였다. 세척 완료 후 대류 오븐에서 충분히 건조시켜, ZnS 타겟(직경 2 inch, 두께: 1/4 inch, 99.99%)을 장착한 후 RF마그네트론 스퍼터 장비(13.56 MHz)를 이용하여 박막을 증착

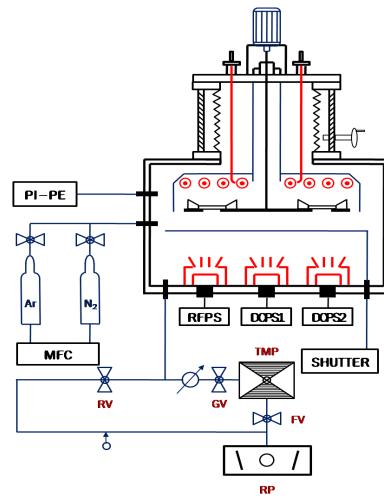


Fig. 1. DC/RF magnetron sputtering (KVS-660, Korea vacuum).

Table 1. ZnS film deposition condition with power variation.

Target	2" Dia × 1/4" Th 4 N
Substrate	Soda lime glass
Target-substrate	40 mm
Base Pressure of system	3.0×10 <sup>-6</sup> torr
Working Pressure	2×10 <sup>-3</sup> torr
Gas	Ar - 35 Sccm
Power	100, 125, 150, 175 W
Substrate temperature	R.T (room temperature)

하였다 [8]. 타겟과 기판사이의 거리는 4 cm로 고정하였으며, ZnS 박막을 증착시키기 위해 사용된 장치는 고주파 마그네트론 스퍼터링 장치이며, 그 개략도는 그림 1과 같다. 기판온도는 실온으로 하였으며, 스퍼터링 시 초기진공은 3.0×10<sup>-6</sup> torr 이었으며, 배기한 후, MFC (mass flow controller)로 Ar 가스를 주입하여 원하는 압력을 조절하였다. 동작 가스로는 순도 99.99%의 아르곤 가스를 사용하였으며, 동작 압력은 1×10<sup>-2</sup> torr로 고정하였다. RF인가 전력은 100, 125, 150, 175 W 범위에서 증착하였다.

## 3. 결과 및 고찰

ZnS 타겟을 이용하여, 1×10<sup>-2</sup> torr의 동작압력, 실온의 기판온도에서 RF power 변화에 따른 X선 회절

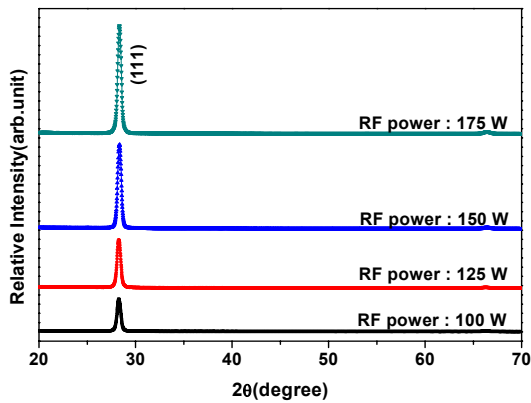


Fig. 2. XRD Patterns of ZnS films with RF power variation.

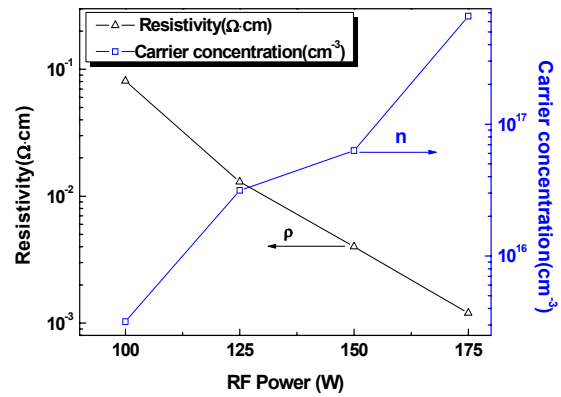


Fig. 4. Resistivity and carrier concentration with RF power variations.

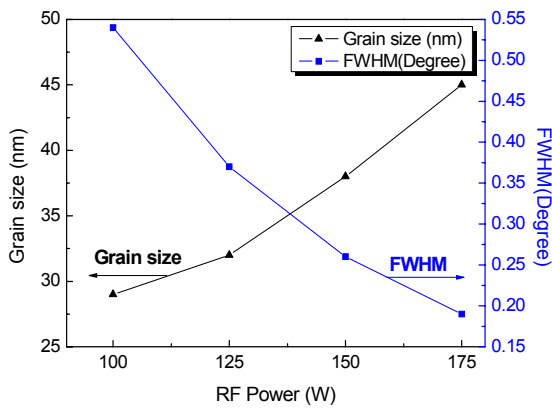


Fig. 3. Grain size and FWHM with RF power variation.

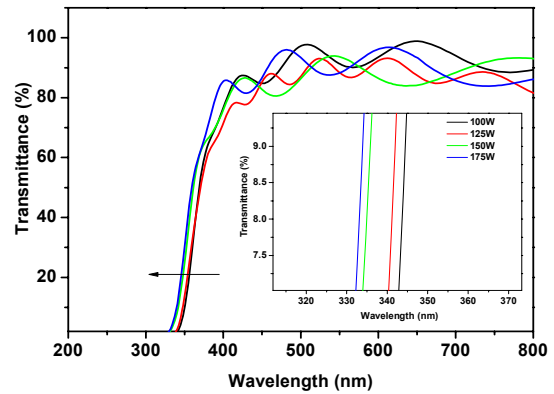


Fig. 5. Transmittance of ZnS films with RF power variations.

분석의 결과를 그림 2에 나타내었다.

RF power 가 100 W 에서 175 W 로 증가할수록 ZnS 박막의 X선 회절 패턴은 Bragg angle( $2\theta$ )이  $28.3^\circ$  부근에서 유리한 회절피크를 보였으며, JCPDA 데이터로 부터 cubic(sphalerite) 구조의 ZnS(111) 방향성이 증가하는 경향을 보였다. RF power 증가에 따른 회절 피크의 강도가 증가하는 것은 RF power의 증가로 타겟에 충돌하는 Ar<sup>+</sup>이온의 에너지가 증가하여 스퍼율이 증가하고, 이 가속된 이온과 에너지 교환으로 방출되는 스퍼터 입자의 에너지가 증가한 결과 기판에 도달한 스퍼터된 입자들의 표면 이동도가 증가하여 결정 성장이 촉진된 것으로 보인다.

그림 3에서는 RF power에 따른 결정립계 크기의 반치폭을 나타내었다. 그림에서와 같이 반치폭 (full width at half maximum, FWHM) 값은 RF 파워 증가

함에 따라 0.54에서 0.19로 감소하였다.

RF power를 변화시키기에 따라 제조된 ZnS박막의 전기적 특성을 분석하기 위하여 hall 효과 측정을 하였다. 그림 4는 ZnS 박막의 RF 파워에 따른 저항률 (resistivity)과 캐리어 농도(carrier concentration)의 관계를 보여주고 있다. RF power가 100 W에서 175 W로 증가함에 따라 비저항은  $8.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서  $1.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소하였으며 캐리어 농도는  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  에서  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  으로 증가하였다.

캐리어 농도가 증가하는 이유는 ZnO의 산소공공이나 Zn 침입형 원소에 의해 캐리어 농도들 보다 S의 도핑에 의한 캐리어의 증가로 인한 캐리어가 더 많은 것으로 사료된다. 일반적으로 도펀트가 첨가된 ZnO 박막에서는 결함에 의한 캐리어보다 도펀트의 도핑에

의한 영향이 비저항에 미치는 영향이 크다.

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_r^*} \left( \frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

h : Plank 상수

N : 캐리어 농도

$m_r^*$  : 감소된 유효질량

ZnS 박막의 모든 조건에서 투과율은 200 nm 이상, 800 nm 이하의 가시광 영역에서 80% 이상의 높은 광투과율을 보임을 확인하였다. 그림 5에서는 RF power가 증가하면서 흡수단이 단파장 쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다. 흡수단이 단파장으로 이동하는 이유는 전자의 농도가 증가하여 일어난 현상으로 사료된다. 순수한 ZnO 박막의 광학적 밴드갭은 3.3 eV 이지만 ZnS 박막에서는 광학 RF power의 변화에 따라 광학적 밴드갭은 3.61~3.73 eV 사이의 값을 가졌다. 광학적 밴드갭이 커진 이유는 광학적 밴드갭이 캐리어 농도의 2/3승에 비례하여 증가하며, ZnS 박막의 모든 조건에서 투과율은 400 nm 이상, 800 nm 이하의 가시광 영역에서 평균 80% 이상의 높은 투과율을 보임을 확인하였다.

#### 4. 결론

본 연구는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 2세대 박막 태양전지인 CIS 계열 n-type conductivity 활용을 위한 ZnS 박막 제작을 통하여 기존 Cd에서 자유롭고, 와이드 밴드갭(wide bandgap)반도체 특성을 유도함으로써 계면특성 향상과 고효율 태양전지 개발을 목적으로 한다.

1. RF 파워에 따른 ZnS 박막은 100 W에서 175 W로 증가할수록, X선 회절 패턴 Bragg angle( $2\theta$ )는  $28.3^\circ$  부근에서 회절피크가 성장하는 것을 확인하였으며, cubic(sphalerite)구조의 ZnS(111) 방향성으로 배향성이 증가하였다.

2. RF power 증가함에 따라 전기적 특성을 분석하기 위하여 hall 효과를 측정된 결과, 비저항은  $8.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서  $1.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소하였고, 이동도는  $1.9 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ 에서  $13.5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ 로 증가하였다. 그리고 캐리어 농도는  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 에서  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  증가하였다. 그리고 광학적 특성을 분석하기 위하여 UV-VIR-NIR spectrophotometer를 측정된 결과 RF 파워가 증가함에 따라 에너지 밴드갭( $E_g$ )은 3.61~3.76 eV 사이의 값을 가졌으며, 투과도는 80% 이상의 높은 광투과도를 보였다.

따라서 RF power에 따른 n-type ZnS 박막의 최적 조건은 기판온도 실온 에서 175 W로 전력을 가했을 때 가장 우수한 박막 특성을 보였으며, 향후 후 열처리 에 따른 특성의 연구가 필요할 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 과제는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 광역경제권 선도산업 인재양성사업의 연구결과입니다.

#### REFERENCES

- [1] S. D. Kim, H. J. Kim, K. H. Yoon, and J. S. Song, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, **62**, 357 (2000).
- [2] B. Tell, J. L. Shay, and H. M. Kasper, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2469 (1972).
- [3] F. O. Adurodiya, M. J. Carter, and R. Hill, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, **37**, 203 (1995).
- [4] S. N. Das, J. H. Choi, J. P. Kar, T. I. Lee, and J. M. Myoung, *Mater. Chem. Phys.*, **121**, 472 (2010).
- [5] T. Nakada and M. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 165 (2002).
- [6] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noifi, *Prog. Photovoltaics.*, **16**, 230 (2008).
- [7] B. T. Ahn, L. Larina, K. H. Kim, and S. J. Ahn, *Pure Appl. Chem.*, **80**, 2091 (2008).
- [8] J. M. Blackmore and A. G. Cullis, *Thin Solid Films*, **199**, 321 (1991).