

CZTS 박막 태양전지 최신 연구 동향



조은애
신소재공학부
전남대학교



강명길
신소재공학부
전남대학교



홍창우
신소재공학부
전남대학교



장준성
신소재공학부
전남대학교



김인영
전자컴퓨터공학부
광주과학기술원



김진희
신소재공학부
전남대학교

서론

최근, 환경적인 문제들이 대두되면서 신재생 에너지에 대한 관심이 증대하고 있다. 그 중 다결정 기반의 CdTe, Cu(In,Ga)(S,Se)₂(CIGS)를 기반으로 하는 박막형 태양전지는 우수한 광학적 특성과 광 에너지 변환 효율로 인하여 각광받고 있으며 그 연구는 산업화 단계에 접어들어 있다. 특히, CdTe와 CIGS 박막형 태양전지는 연구실 단위에서 각각 22.1%(First solar, Japan), 22.6%(ZSW, 독일)의 변환 효율을 달성하였고, 모듈의 경우 의 변환 효율을 보이는 태양전지를 생산하고 있다.^[1] 그러나 Cd의 독성과 함께 In과 Ga의 희소성으로 인해 미래의 상업화를 위한 태양전지의 구성 물질로서는 한계가 있다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 친환경적인 범용 원소를 채용하여 광 흡수층을 합성하고 박막형 태양전지를 제조하는 연구가 활발히 진행 되어 오고 있다. 사성분계 화합물 반도체인 Cu₂ZnSnS₄(CZTS)는 우수한 광학적 특성을 보유하고 있으며 위에서 언급한 한계를 해결해 줄 차세대 연구주자로서 평가받고 있다. 지금까지 CZTS 기반의 태양전지의 효율을 향상시키기 위하여 많은 물리적 화학적 기반의 증착 방법들이 채용되어 왔으며, 많은 연구 성과들을 보고해 오고 있다. 본 글에서는 최근에 보고된 CZTS 태양전지의 합성 기술을 소개하고 CZTS 태양전지의 제조 기술과 개발현황에 대하여 논의하고자 한다.

CZTS 박막 태양전지

CZTS는 Cu₂(M_{II},M_{IV})(S_x,Se_{1-x})₄(M_{II}=Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg; M_{IV} = Si, Ge, Ga)의 형태로 구성된다

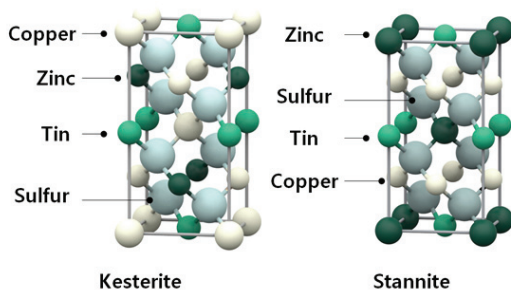


그림. 1 CZTS 태양전지의 결정 구조

칼코지나이드 기반의 화합물 반도체로서 직접 천이형 밴드갭 에너지를 가지고 있고 높은 광 흡수계수 ($>10^4\text{cm}^{-1}$) 및 태양전지에 적합한 밴드갭 에너지 범위 (1~1.5eV)를 가지고 있다.^[2, 3] CZTS의 결정구조는 $\text{Cu}_2(\text{M}_{\text{II}})(\text{S,Se})_4$ 에서 M_{II} 의 원소를 M_{II} 와 M_{IV} 로 치환한 구조로, 결정학적으로 CZTS는 stannite와 kesterite 구조로 나뉘어 진다.^[2] 그림 1은 앞서 언급한 CZTS의 대표적인 두가지 결정구조를 도식화 한 것이다. 두 결정구조는 Cu와 Zn 원소의 배열 순서를 제외하고 거의 유사한 구조를 가지고 있으나 kesterite CZTS 구조가 열역학적으로 보다 더 안정하다고 알려져 있다.^[4, 5]

그림 2는 CZTS 태양전지의 모식도를 나타내는 것으로 일반적으로 Soda lime glass기판을 이용하여 Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/AZO/Al의 구조를 보편적으로 활용한다. Mo는 CZTS 태양전지의 하부전극으로 채용된 물질로 주로 DC 스퍼터 방법을 이용하여 박막을 증착하며, 전기적 특성이 우수해야 하고 유리 기판과의 점착성이 뛰어나야 한다. 이러한 특성을 만족시키기 위하여 저항이 높고 접착력이 좋은 층을 아래쪽에 형성하고 그 상부에 저항이 매우 낮은 박막을 형성하는 2층 구조의 박막을 제조하여 배면전극으로서 활용하고 있다.^[6] CZTS 태양전지는 p-type의 CZTS와 n-type의 투명전극이 pn접합을 형성하는데 두 물질 사이의 격자상수와 밴드갭 에너지의 차이가 커, 불연속적인 밴드갭 정렬이 발생하여 질 좋은 접합을 형성하는데 제한이 있다.^[2] 이러한 불연속적인 정렬을 완화하기 위하여 p-type과 n-type 반도체 사이에 n-type의 버퍼층

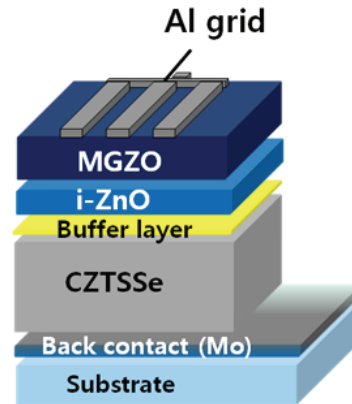


그림. 2 CZTS 태양전지 구조 모식도

을 채용하여 접합 특성을 개선시키는 과정이 필요하다. 현재 CZTS에서 가장 적합하다고 평가받고 있는 버퍼층 물질은 CdS로, CdS는 2.46 eV의 밴드갭을 가지고 있고, 저가의 공정으로도 증착이 용이하다는 장점을 가지고 있다. CdS는 일반적으로 chemical bath deposition (CBD)법을 이용하여 30~100 nm정도의 두께를 형성하여 태양전지 소자에 적용하고 하고 있다. 증착된 CdS의 두께가 클 경우 밴드갭이 감소하고 이는 흡수층으로 도달하는 빛의 양을 제한하여 광자의 손실을 유발하고, 반대로 CdS가 얇게 형성되면 흡수층을 균일하게 덮기가 어려워 접합의 질이 저하 될 수 있다. 따라서, 우수한 전기적 특성을 갖는 박막형 태양전지 제조를 위해 버퍼층의 두께의 최적화 과정이 수반되어야 한다. 한편 n-type의 투명전극은 가시광선 영역에서 높은 투과율과 함께 낮은 비저항을 만족해야 한다. 현재 널리 사용되고 있는 투명전극 물질은 ZnO로 3.3 eV의 밴드갭 에너지와 80% 이상의 광 투과율을 보인다. 또한 ZnO의 전기적, 광학적 특성을 향상시키기 위하여 ZnO에 삼족원소인 B, Al, Ga, In과 같은 원소를 도핑하여 상부전극으로 활용하고 있다. 전극은 태양전지 표면에서 전류를 수집하기 위한 것으로 Al이나 Ni/Al, Ni/Ag를 일반적으로 사용한다. 전극 면적은 태양광의 손실을 일으키는 요인이 되기 때문에 정밀한 설계를 통해 손실을 최소화 하는 과정이 필요하다.

그림 3은 연도별 CZTS 관련 SCI 논문 출간 현황이다.

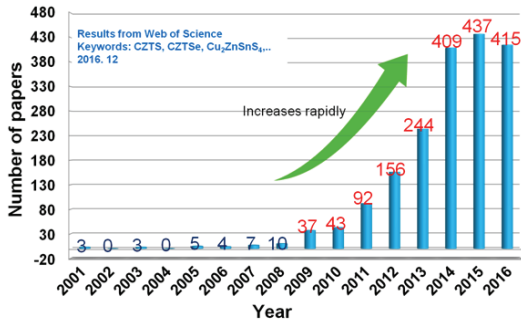


그림. 3 연도별 CZTS 관련 SCI 논문 출간 현황

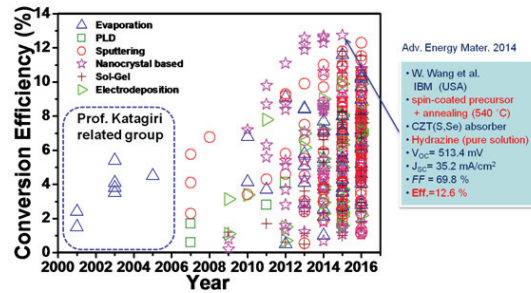


그림. 5 CZTS 변환 효율 달성 현황

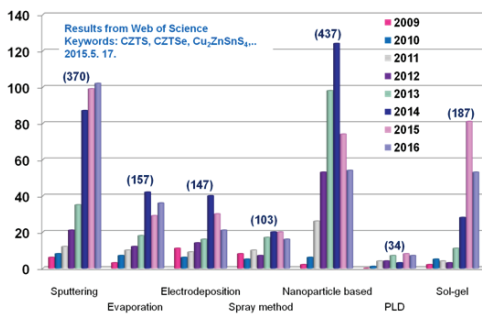


그림. 4 증착 방법별 CZTS 관련 SCI 논문 출간 현황

2009년 본격적인 연구 보고가 이루어진 이래로 연구 보고의 양이 5년 동안 급격하게 증가한 것을 확인할 수 있다. 2014년을 기점으로 연간 400편이 넘는 논문들이 발표되어 오고 있으며 근 5년간 1600편이 넘는 연구 보고가 이루어졌다. 그림 4에서 방법 별 CZTS 관련 논문 출간 현황을 확인할 수 있다. 증착방법 별로는 대표적으로 sputtering, evaporation, electro-deposition, spray method, nanoparticle synthesis, PLD, sol-gel 방법이 있다. 용액법을 기반으로 하는 증착 방법인 electro-deposition 법과 나노입자 합성법은 본격적인 연구가 시작된 2009년 이래로 점진적으로 증가하였다고, 2014년을 기점으로 지금까지 점점 연구의 편수가 하락하는 추세이다. 반면 대표적인 물리적 증착 방법중의 하나인 sputtering법의 경우 계속해서 연구의 수가 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 종합적으로 평가하였을 때 sputtering법과 나노 입자 합성법이 주를 이루고 있으며 현재는 sputtering법을 이용하여 CZTS 태양전지를 제조하는 연구가 강세를 보이고 있다.

Sputtering법은 용액법에 비해 증착 공정이 간소하고, 재현성이 높으며, 균일하며 품질이 좋은 전구체 박막을 획득할 수 있는 장점과 더불어 체계적인 공정 조건 조절이 가능하여 현재 CZTS 박막형 태양전지 주 연구 분야로 쓰이고 있다.

그림 5는 다양한 증착방법을 활용하여 보고된 CZTS 연구 결과의 변환 효율 달성 현황이다. 2000년 도부터 2005년 까지의 CZTS 연구는 H. Katagiri 그룹의 주도하에 이루어졌고, 연구 활동이 활발하게 이루어진 2011년을 기점으로 상당히 많은 CZTS 태양전지의 변환 효율 연구 결과가 달성되어 보고 되었다. 특히 미국의 IBM 부설 연구소의 D.B. Mitzi 그룹이 2012년 10.1%의 변환 효율을 달성한 이래로 2014년 W. wang은 harazine 기반의 용액법을 이용하여 CZTSSe 흡수층을 합성하고 소자를 제조하여 12.6%의 최고 효율 결과를 보고 하였고 이어 같은 그룹의 Kim은 In_2Sn_3/CdS 버퍼를 채용하여 12.7%의 세계 최고 효율을 보고하였다.^[7-9] 한편 국내에서는 DIGST가 sputtering법을 이용하여 12.3%의 세계 최고 효율에 근접하는 결과를 보고 하였다.^[10] 또한 DIGST는 학회에 보고된 결과는 아니나, 지난 오송에서 개최된 태양광 발전학회에서 CZTSSe 흡수층을 이용하여 제조한 태양전지를 통해 13.7%의 효율을 보고하여 세계 최고 기록을 갱신한 바가 있다. 그 외로 Electro-deposition법을 이용한 CZTS 태양전지의 경우 KIST에서 9.9%의 변환 효율을 보고하였고, Evaporation법의 경우 IBM에서 CZTSe 태양전지를 제조하여 11.6% 변환 효율을 획득하였다.^[11, 12]

CZTS 박막 태양전지 개발 현황

1. 물리적 증착 방법 기반

CZTS태양전지의 효율에 상당한 영향을 미치는 화학조성의 조절과 우수한 재현성을 보여주는 물리적 증착 방법에는 대표적으로 sputtering, evaporation, PLD법이 있다. 상대적으로 공정 변수의 조절이 용이하고 균일한 박막의 획득이 가능하여 산업화 단계에 접어드는 것이 매우 용이한 방법중의 하나이다

1.1 Sputtering

Sputtering법을 이용한 CZTS 연구 보고는 국내·외를 막론하고 꾸준히 증가하고 있음을 반영하는 듯 주요한 연구 결과들이 최근 활발히 보고되었다. Queslatti는 CuSn, Zn, Cu타겟을 이용하여 Cu(90 nm)/Zn(80 nm)/CuSn(265 nm) 순의 적층형 전구체를 증착하여 H₂Se분위기에서 N₂가스를 공급하며 460 °C의 온도에서 15분동안 열처리 하여 CZTSe 흡수층을 합성하여 10.4%의 변환 효율을 보고하였다.^[13]

Hironiwa는 CBO(Conduction band offset)과 흡수층의 큰 밴드갭을 갖는 흡수층의 계면을 조절하기 위하여 CZTSSe 흡수층에 (Zn, Mg)O/CdS의 버퍼층을 적용한 연구 결과를 보고하였다.^[14] 500 °C의 온도에서 sulfoselenization이 진행된 CZTSSe 흡수층을 칼코피라이트계 이상을 제거하기 위하여 KCN용액을 통해 에칭 공정을 진행하였다. 그후에 CdS를 CBD법, ZnMgO을 스퍼터링법으로 증착하여 이층구조의 버퍼층을 형성하여 소자를 제조하였다 CdS는 sputtering으로부터 흡수층으로 가해지는 피해를 완화하기 위하여 채용되었고 제조된 소자에서 9.28%의 변환효율을 획득하였고, MgF₂의 반사 방지막을 적용한 후 10.9%의 향상된 변환 효율을 달성하였다.

Giraldos는 스퍼터링법으로 제조한 CZTSSe의 표면에 Ge를 evaporation법으로 0-50 nm의 두께로 증착하여 V_{oc}결손을 개선한 연구 결과를 보고하였다.^[15] Ge의 도핑에 따른 Na의 변화 및 Ge와 Na에 따른 결정학적 연구 결

과를 보고하였고, 최적화된 Ge 두께를 가진 CZTSSe 소자에서 10.6%의 변환 효율을 얻었다. 열처리는 400 °C와 550 °C의 두단계에 걸쳐 진행 되었으며, 버퍼층으로는 In₂O₃-SnO₂가 투명전극으로는 ITO가 채용되었고, Ni/Al 상부전극과 MgF₂반사방지막이 이용되었다.

Jianjun은 CZT전구체를 열처리하는 공정 중에 공급되는 Se를 조절하여 흡수층 박막 내부에서 합성되는 SeS₂상을 조절 하였다.^[16] 이를 통해 Se 원소의 확산이 용이하게 만들었고 성공적인 CZTSe 박막을 결정화 시켰다. 또한 selenization이 최적화된 조건에서 Cu가 부족한 조성을 형성하여 CZTSe의 결정성을 더욱 향상 시켰다. Cu 양의 감소는 표면의 박막을 거칠게 만들어 light trapping을 일으켜 CZTSe 태양전지의 J_{sc}를 향상시켰다. Cu/(Zn+Sn)의 화학적 조성비를 갖는 CZTSe 소자에서 10.41%의 변환 효율을 기록하였다.

Sun은 sulfide계 타겟을 이용하여 Cu/ZnS/SnS의 전구체를 증착하고 560 °C의 온도와 sulfur 분위기에서 CZTS를 합성하고 SILAR법을 이용하여 ZnCdS의 삼성분계 버퍼를 합성하여 소자를 제조하였다.^[17] ZnCdS의 새로운 버퍼를 적용한 것은 CZTS의 바람직한 CBO를 설계하여 V_{oc}를 향상시키기 위한 것으로 스파이크타입의 CBO를 형성하여 버퍼와 흡수층 계면에서 발생하는 재결합을 완화하고 762 mV의 향상된 V_{oc}값을 획득하였다. ZnCdS가 적용된 CZTSe 소자는 9.2%의 변환 효율을 기록하였다.

Sputtering법을 이용한 CZTS의 연구 결과 중 세계 최고 수준에 근접하는 결과는 국내의 CZTS 주요 연구기관중의 하나인 DGIST에서 2016년에 발표되었다.^[10] DGIST는 SeS₂/Se의 상대적인 조성비를 조절하고 2단계 열처리 공정을 도입하여 최고 12.3%의 효율을 달성하였다. 세부 연구 사항은 아래의 국내 연구개발 동향에서 언급하였다.

1.2 Pulsed Laser Deposition (PLD)

PLD법은 타겟의 조성과 박막의 조성이 거의 일치하는 증착방법으로 전구체 조성 조절이 용이하다는 장점이 있다. PLD법을 이용한 CZTS 연구는 sputtering법과 용액법

기반의 증착방법에 비해 연구 활동 비율이 많지 않지만 꾸준한 연구성과들이 보고 되고 있다.

Vanalakar는 Cu_2S , ZnS , SnS_2 파우더를 혼합하여 켈츠 내부에 봉인시켜 750°C 의 온도에서 24시간동안 소결하여 타겟을 제조하고 이를 이용하여 상온에서 전구체를 증착하였다.^[18] 그 후 550°C 의 온도에서 Ar , N_2 , $\text{N}_2+\text{H}_2\text{S}$, S 파우더의 다양한 열처리분위기를 형성하여 CZTS 흡수층 특성을 평가 하였다. 전구체의 열처리 분위기에 따라 박막의 형상은 상이하게 달라졌고 Sulfur 분위기에서 합성한 박막은 향상된 결정성을 보였다.

Jin은 연소법을 통해 Cu , Zn , Sn , O 의 사성분계 균질의 혼합물을 형성하여 타겟을 제조하고 열처리로를 이용하여 570°C 의 온도에서 20분동안 공급되는 sulfur와 selenium을 조절하여 CZTSSe 흡수층을 합성하였다.^[19] Sulfurization 후 selenization을 진행하는 두 단계의 열처리 공정을 통해 CZTSSe 흡수층을 합성하여 0.95–1.41 eV의 밴드갭을 확인하였고, 제조된 CZTSSe 태양전지에서 684 mV의 높은 V_{oc} 값과 함께 4.94%의 효율을 보고 하였다.

1.3 Evaporation

Hsu는 NaF (15 nm)가 적용된 Mo위에 co-evaporation 방법을 이용하여 CZTSe를 $495\text{--}505^\circ\text{C}$ 의 온도에서 합성하고, Zn의 evaporation flux를 5분씩 다르게 하여 Zn/(Zn+Cu+Sn), Se/(Zn+Cu+Sn) 화학적 조성비에 따른 CZTSe 태양전지의 특성을 비교 연구하여 8.45%의 변환 효율을 얻었다.^[20] 열처리 공정을 통해 합성된 흡수층에서 ZnSe상의 분포위치에 따라 소자에 미치는 영향을 보고 하였는데, ZnSe상이 버퍼층과 근접한 영역에 형성 될 경우 전자의 유동을 방해하는 역할을 하여 전기적 특성 을 하락시키는 요인으로 작용함을 보였고, 이로 인해 소자의 효율이 8–6%로 감소함을 확인 하였다.

Redinger는 MBE (molecular beam epitaxy)시스템을 이용한 고온 co-evaporation 공정을 통해 CZTSe 흡수층을 제조하였다.^[21] Se의 반응성을 높이기 위해 cracker source를 1000°C 의 온도에서 가열하고, 기판온도를 470°C

로 유지 하였다. 또한 SnSe를 진공증발원으로 이용하여 SnSe의 과포화를 촉진 시켰다. 흡수층의 합성은 두 번의 과정을 거쳐 진행되었는데 먼저 Cu , Zn , Sn , SnSe , Se 를 45분 동안 co-evaporation 시킨 이후에 Cu 와 Zn 를 제외한 원소들을 90분 동안 증착하고 냉각시킨 이후에 추가적인 Zn층을 2분동안 증착하여 표면에 Zn가 풍부한 영역을 형성하였다. 그로 인한 밴드갭 tailing 현상 및 주요 재결합 요인에 대해 규명하였으며 7.1%의 변환효율을 보고하였다.

Lee는 Cu , Zn , Sn , Se source를 co-evaporation법을 사용하여 약 2.2 μm 두께의 흡수층을 제조하였다.^[12] 재결정과 grain 크기의 향상을 위해, Se 파우더와 함께 590°C 의 온도에서 hot-plate를 이용하여 N_2 분위기를 조성하여 열처리를 진행하였다. 이러한 방법을 이용해, 상대적으로 크고 순수한 상의 CZTSe 결정을 제조하여 결함을 감소시키고 소수 캐리어의 확산길이를 증가시켜, 효율적인 캐리어의 수집을 달성했다. PL 분석으로부터 확인된 sub band-gap state (≈ 0.02 eV)는 V_{oc} 결손 (0.578 V)을 완화시키는데 작용 하여 소자의 효율을 향상시켰다고 보고 하였다. CZTSe의 밴드갭은 1.30, 0.98 eV로 나타났으며 최고 11.6%의 효율을 보고하였다.

Kim은 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 흡수층에 Ge 원소를 첨가하여, Ge 원소에 Ge/(Sn+Ge)의 화학적 조성비를 0부터 1까지 다르게 조성에 대한 특성 연구를 보고하였다.^[22] Sn과 Ge의 휘발성을 최소화하기 위하여 약 250°C 미만의 온도에서 증착을 실시한 이후 CZTGeSe의 합성을 위해, GeSe_2 , SnSe_2 , Sepellet을 이용하여 $450\text{--}530^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리 하였다. 이렇게 제작된 흡수층은, Ge 원소 함량이 증가할수록, 흡수층의 밴드갭이 선형적으로 증가하는 것을 확인하였고 Ge의 도핑을 통해 흡수층의 결정성이 향상되면서 결정립을 감소시켜 캐리어의 재결합률을 감소시킨 결과를 보였다. Ge/(Sn+Ge) 비율이 0.39이고, 밴드갭이 1.19eV 일 때 가장 최적의 조건임을 보였고, 10.03%의 최고 효율을 획득하였다.

2. 비진공 증착 방법 기반

비진공 증착방법은 일반적으로 용액법을 기반으로 하는 제조 방법으로 진공법으로 제조된 박막에 비하여 낮은 수율 및 활용성, 환경적인 이슈들을 가지고 있으나, 물리적 증착 방법과 비교하여 출발 비용이 및 공정 절차 또한 저렴하여 경제적인 태양전지 제조 공정을 확립 할 수 있다는 장점이 있다. 비진공 증착 방법에는 Sol-gel을 이용한 spin coating, electro-deposition, 나노입자 합성법이 있다.

2.1 Sol-gel 기반의 spin coating

Aizawa는 2-methoxyethanol의 용매를 사용하여 CZT sol-gel 용액을 제조한 후 spin coating법을 통해 Mo위에 sol-gel 용액을 코팅하고 열처리를 통해 CZTS 흡수층을 제조하는 연구를 보고하였다.^[23] Sol-gel법으로 제조한 CZTS 태양전지의 전기적 특성을 향상시키기 위하여 ZnO:Al 윈도우 층을 sol-gel법으로 합성하고 코팅 횟수에 따른 특성 연구를 보고하였다.

Cho는 배면전극위에 spin coating법으로 형성된 전구체 용액에 air annealing을 도입한 연구의 결과를 보고하였다.^[24] Air annealing 공정을 도입하여 유기용매와 폴리머 바인더에서 야기되는 탄소 불순물을 3 at%까지 감소시켰으며, 균일도 높은 CZTS 흡수층을 합성하였다. 또한 CZTS 박막의 조성 분포와 공공 형성 및, Cd의 확산에 관련성을 조사하였으며 제조된 CZTS 태양전지에서 3.02%의 효율을 보고하였다.

Zhao는 에탄올 기반의 sol-gel 용액을 chlorine으로부터 기인하는 불순물을 제거하기 위해 기존의 SnCl₂를 대체하여 SnS₂를 사용하여 CZTS 흡수층을 합성하고, Na 도핑이 태양전지 소자에 미치는 전기적 영향에 대한 연구를 보고하였다.^[25] Na의 도입을 통해 CZTSSe의 결정 성장을 촉진하였고, 작은 결정들로 이루어진 하부층의 두께를 감소시켜 태양전지의 J_{sc}와 FF를 향상시켰다. Na 도핑을 통해 결정성이 향상된 CZTSSe 소자에서 6.52%의 효율을 보고하였다.

Su는 밴드갭을 조절하고 결정의 크기를 증가시켜 소자

의 효율을 증가시키기 위하여 CZTS에 Zn와 Ag를 도핑한 연구 결과를 보고하였다.^[26] CZTS에 Cd를 첨가한 일명 CZCTS는 sol-gel용액을 제작시에 Cd(CH₃COO)₂·H₂O의 형태로 첨가하였고 화학적 조성비는 Cu/(Zn+Cd+Sn) = 0.86, (Zn+Cd)/Sn = 125로 구성되었다. 제조된 CZCTS 소자에서 9.24%의 변환 효율을 획득하였고, 캐리어의 농도를 증가시키기 위하여 CZCTS 흡수층에 ITO를 적용하여 10.66%의 향상된 효율을 달성하였다. CZTS에 Ag를 도핑한 일명 ACZTS 박막은 안티사이트의 결함들의 감소와 결정성의 향상에 기인하여 V_{oc}가 570 mV에서 650mV로 증가하였고 제조된 소자에서 7.12%의 변환효율을 확인하였다.

2.2 Electro-deposition

Zhang은 Cu-Zn-Sn의 단일 금속을 동시 증착하여 전구체를 형성하고 RTA(rapid thermal annealing)과 CFA(conventional furnace annealing)의 두가지 열처리 시스템에 따른 CZTSe 태양전지의 특성연구를 보고하였다.^[27] 열처리 과정에서 두 열처리 시스템이 모두 Sn의 손실을 보였으나, 화학적 조성비를 보았을 때 RTA에서 Cu/(Zn+Sn) = 0.95, Zn/Sn = 1.27, 그리고 CFA에서 Cu/(Zn+Sn) = 0.84, Zn/Sn = 1.21로 CFA에서 열처리한 소자에서 Sn의 손실이 더 발생한 것을 확인하였다. RTA 공정을 통해 CZTSe 흡수층 합성시 이상이 상대적으로 적고 결정성이 좋은 CZTSe 단일상을 형성하는데 이점이 있으며, RTA에 를 이용한 흡수층에서 0.98 eV의 밴드갭과 제조된 소자에서 4.5%의 변환효율을 보고하였다.

Ge는 Cu-Zn-Sn-Sn를 동시에 증착한 전구체를 이용하여 590 °C의 온도에서 15분 동안 sulfurization을 진행하여 CZTS 흡수층을 합성한 연구를 보고하였다.^[28] 제조된 CZTS 흡수층은 Cu/Zn = 1.95, Zn/Sn = 1.56의 화학적 조성비를 가진 결정화가 잘 이루어진 상부층과 상대적으로 Sn의 손실과 함께 ZnS를 따라 고밀도의 적층결함이 발견되는 하부 층의 이층 구조로 이루어졌다. 이러한 것은 높은 열처리 온도로 인해 발생할 수 있는 것으로 소수캐리

어의 수명과 재결합에 의한 손실, 그리고 높은 직렬저항을 야기시키는 원인으로 작용할 수 있다. 제조된 CZTS 태양 전지에서는 5.5%의 변환 효율과 1.64 eV의 밴드갭을 보고했다.

Jiang은 Cu/Sn/Zn의 적층형 전구체를 제조하고 봉인된 borosilicate 앰플 내에 위치시켜서 다양한 시간에 따라서 전열처리를 시행에 따른 연구결과를 보고하였다.^[29] 전 열처리는 0, 20, 40, 80, 150, 200분의 시간으로 진행했고, 310 °C의 온도에서 진행했으며, 이후 590 °C의 온도에서 10분동안 열처리하여 CZTS 흡수층을 합성하였다. 전 열처리를 통해 Cu_6Sn_5 , Cu_6Zn_8 와 같은 이성분계 원소를 합성하여 사성분계 흡수층 합성을 용이하게 하였다. 전 열처리 시간의 증가에 따라 최종 합성된 CZTS의 결정성 및 캐리어의 수명이 향상되었다. 그러나 기존의 200분동안 전 열처리를 진행한 소자에서 1.18 eV의 밴드갭 에너지와 8.1%의 비교적 높은 효율을 보고하였으나, 흡수층에서의 deep acceptor level과 Mo와 CZTS 계면에서의 에너지 장벽이 존재하였고, 이로 인하여 계면에서 발생하는 재결합으로 인해 V_{oc} 의 결손이 일어나 소자의 V_{oc} 가 감소하였다.

2.3 Nanoparticle synthesis

Hsu은 oleylamine 에 Zn, Cu, Sn 금속염을 130 °C 에서 30분간 유지하고 sulfur가 녹아있는 Oleyamine 용액과 섞어 225 °C에서 1시간 동안 반응시켜 나노입자를 합성하였다. 전구체의 Zn/ (Cu+Zn+Sn) 화학적 조성비를 변수로 두고 560 °C에서의 Se 분위기의 열처리로 CZTSSe 박막을 제작하였으며 8.6%의 최고 변환 효율을 확인하였다.^[30] 같은 방법으로 Miskin은 전구체의 물 분율을 조절하여 250 °C 에서 1시간동안 열처리를 진행하여 합성하였으며 변환효율 9.0%의 효율을 보였다.^[31]

Jin은 Sn, Cu, Zn가 포함된 용액을 Citric acid와 혼합하여 5시간동안 열처리 한 후 20초간 자연연소를 하는 공정을 도입하여 CZTS를 합성하는 연구를 보고하였다. 합성된 분말을 doctor blade 법으로 박막으로 형성하여 sulfur 파우더를 이용하여 열처리 온도에 따른 특성을 분석하였

다.^[32] 열처리의 온도에 따라 CZTS 흡수층 1.34–1.48 eV의 밴드갭에너지를 보였고, 이를 이용하여 소자를 제작하여 1.6%의 변환효율을 획득하였다.

Wei는 독성물질을 사용하지 않은 친수성 전구체 합성방법을 이용하여 CZTSSe 태양전지를 제조하는 연구를 보고하였다.^[33] SnS_x 합성한 후 나노 입자를 Cu와 Zn용액에 분산 시켜 spin coating으로 Mo/soda lime glass위에 증착 후 230 °C와 350 °C로 열처리하여 전구체를 제작하였다. 전구체는 Se 분말과 H_2S gas를 주입하여 550 °C에서 열처리를 진행하였으며 CZTS, CZTSSe, CZTSe 박막을 제작하여 각각 특성을 비교 분석하였으며 CZTS 박막의 경우 10% 효율을 달성하였다. 특히 이 그룹은 SCAPS modeling을 통하여 deep n-type 결함 존재를 보고 하였으며 deep n-type 결함 억제와 p-type 결함의 생성이 효율 향상에 기여한다는 사실을 보고했다.

IBM 회사 부속 연구소의 D.B. Mitzi 연구 그룹에서는 Cu, Zn, Sn, S, Se 파우더를 hydrazine 용매에 용액에 일정하게 분산시켜 슬러리로 만들고 Cu-poor, Zn-rich의 화학조성비를 ($Cu/(Zn+Sn)= 0.8$, $Zn/Sn=1.1$)로 최적화시킨후 이를 Mo/Glass위에 spin coating하여 500 °C 열처리하여 CZTSSe 박막을 제조하였다.^[8] $MgF_2/Ni-Al$ grid/ITO/ZnO/CZTS/Mo/Glass 구조의 태양전지 제작하여 12.6%의 높은 변환 효율을 달성하였다. 또한 같은 그룹의 Kim은 CZTSSe 흡수층이 갖는 주요 쟁점인 높은 V_{oc} 결손의 해결방안으로 버퍼층을 In_2S_3/CdS 의 두층으로 증착하는 방법을 채용하였다. 이에 12.7%로 CZTSSe의 향상된 최고 변환 효율을 달성하였다.^[9]

CZTS 국내 연구개발 동향

국내의 CZTS 태양전지에 관한 연구는 영남대의 김규호 연구팀에서 최초로 시작된 이래로 주요 연구 기관 및 대학 연구 그룹에서 다양한 증착 방법을 이용하여 세계 최고 효율에 근접하는 연구 결과 및 성과들을 활발하게 보고해 오고 있다. 표 1은 국내 주요연구 그룹들의 대표적인 CZTS

표 1. CZTS 태양전지 국내 연구 동향

Institute	Materials	Deposition	Annealing condition	η (%)	E_g (eV)
DGIST	CZTSSe	Sputtering	SeS ₂ /Se Graphite box 300°C 1000sec. / 510°C 1100sec.	12.3	1.097
KAIST	CZTS	Sputtering	S vapor 580°C 30min.	4.59	1.5
KIER	CZTSe	Co-evaporation	-	6.14	1.2
KIST (SNU*)	CZTSSe	Electro-deposition	Se powder H ₂ S gas 550°C 15min.	9.9	1.14
Dongguk University	CZTSSe	Sputtering	S vapor 580°C 5min	6.98	1.5
SKKU	CZTS	Co-sputtering	H ₂ S gas 550°C 1 hour	6.75	-
Yeungnam University	CZTSe	Sputtering	Se vapor 500°C 10min.	5.8	1.06
Yonsei University	CZTS	Hybrid ink-derived spin-coating	H ₂ S atmosphere, 550°C, 30min	8.17	1.46
Chonnam National University	CZTSSe	Sputtering	S/Se vapor 300°C 1hour, 580°C 10min	11.8	1.0
	CZTSSe	Electro-deposition	S/Se vapor 300°C 1hour, 580°C 10min	7.2	0.99

*Present affiliation

태양전지 연구 활동을 보여주는 것으로 표를 통해 다양한 증착 방법 및 열처리 공정을 이용하여 CZTS 박막에 대한 연구 활동을 진행하였고, CZTS 태양전지 소자를 개발하여 세계 최고 효율에 근접한 연구 성과들을 이루어 온 것을 확인할 수 있다. 표에 기재한 결과들은 연구 보고된 것을 포함한 학회 발표와 보고되지 않아도 인증을 받은 결과들을 옮긴 것이다.

DGIST에서는 sputtering법을 이용하여 Zn/Sn/Cu 순의 적층형으로 전구체를 증착하여 Se와 SeS₂의 공급양에 따라 2단계 열처리를 통해 CZTSSe 태양전지를 제조하고 특성 분석을 보고하였다.^[10] 이 연구는 최초로 SeS₂를 공급원으로 활용한 것으로, 공핍층에서 밴드갭 구배를 형성하여 V_{oc} 결손을 완화하였고 최고 12.3%의 변환 효율을 획득하였다. Se와 SeS₂의 공급 비율에 따라서 흡수층의 밴드갭이 변할 때 나타나는 V_{oc}와 J_{sc}의 트레이드 오프를 최적화하고, V_{oc} 결손의 완화를 통해 V_{oc}를 향상시켜 세계 최고 효율 (IMB, 2014)에 근접한 결과를 획득하였다. 이 소자의

밴드갭은 1.097 eV로 나타났으며 521 mV의 V_{oc}와 34.98 mAcm⁻²의 J_{sc} 67.2%의 fill factor의 값을 보였다. 더불어 지난 오송에서 열린 태양광 발전학회에서 1.07 eV의 밴드갭을 가진 흡수층을 합성하여 13.7%의 세계 최고 효율을 보고한 바가 있다.

전남대에서는 Sputtering법을 이용하여 300 °C에서의 전열처리 과정을 포함한 540 °C에서의 2단계 열처리를 통해 CZTSSe 흡수층을 합성하고 특성을 평가한 연구를 보고하였다.^[34] Se와 S는 파우더의 형태로 공급되었으며 정밀한 압력 제어를 위하여 graphite box 내에서 열처리 공정을 진행하였다. CZTSSe 흡수층의 밴드갭은 1.10 eV를 나타내었으며 9.24%의 변환 효율을 보고하였다. 또한 CZTSSe 서브모듈(활성 면적: 22.4 cm²)을 제작하여 2.76%의 변환 효율을 획득하였다. 전남대에서는 PLD법을 이용하여 타겟의 조성에 따른 CZTS 흡수층을 합성하고 최고 4.13%의 변환 효율을 보고하였다.^[35] Cu/(Zn+Sn)의 조성에 따라 PLD법을 통해 제조된 CZTS 흡수층의 밴드갭은

1-53-1.72 eV까지 변화였고, 1.54 eV의 흡수층에서 700 mV의 높은 V_{oc} 와 함께 가장 좋은 전기적 특성을 나타냈다. 전남대에서는 학회에 연구 보고를 하지는 않았으나 최근 sputtering법을 이용하여 제조한 CZTS 태양전지를 통해 KIER부터 인증 받은 11.8%의 최고 효율을 확보한 바가 있다.

이화여대에서는 sulfide계 타겟을 이용하여 ZnS/SnS/Cu 구조의 적층형 전구체를 증착하고 570 °C의 온도에서 Se를 공급하여 열처리함으로써 CZTSSe 흡수층을 합성하는 연구를 보고하였다.^[36] ZnS의 두께에 따른 연구를 통해 Raman 분광법과 켈빈 탐침력 현미경(kelvin probe force microscopy)를 이용하여 CZTSSe 합성시 발생하는 이차상에 대해 규명했으며, 제조된 CZTSSe 태양전지에서 최고 9.1%의 변환 효율을 획득하였다.

한국에너지기술연구원에서는 evaporation법으로 Cu-Zn-Sn-Se를 동시에 증발 시켜 전구체를 제조하고 다양한 열처리 온도를 통해 CZTSSe 광흡수층을 합성한 연구에 대하여 보고하였다.^[37] 온도 변수에 따라 CZTSSe 흡수층 내부에서 발생하는 상 석출과, 성장, 이차 층에 대해 규명하였으며 CZTSSe 소자를 제조하여 최고 5.52%의 변환 효율을 보고하였다.

비진공 증착 방식법에 대한 연구로는 인천대에서 spray pyrolysis법을 이용하여 보고한 바가 있으며, 전구체를 합성하고 500-520 °C의 온도에서 30분동안 열처리하여 CZTSe 흡수층을 제조하였다.^[38] 그리고, In_2S_3 의 버퍼층을 기존의 CdS대신 채용하여 소자를 제조하고 5.74%의 효율을 보고하였다. 또한, KIST에서는 electro-deposition법을 이용하여 혼합된 S와 Se를 공급원으로 하여 CZTSSe 흡수층 합성에 대한 연구를 보고하였다. S는 H₂S와 Ar을 가스형태로 혼합하여 공급하고, Se를 파우더 형태로 공급하여 550 °C의 온도에서 15분간 열처리를 하여 CZTSSe 흡수층을 합성하였다.^[11] S의 공급양에 따른 소자의 특성을 보고 하였으며 제조된 CZTSSe 태양전지에서 최고 9.9%의 효율을 획득하였고, 1.13 eV의 밴드갭을 보고하였다. 또한 KIST에서는 추가적인 용매의 첨가 없이 순수 원소만을 이용하여 ball-milling법으로 CZTSe 나노 입

자를 합성하였다.^[39] 제조된 나노 입자를 doctor-blade법을 Mo위에 형성하고 열처리 시간을 조절하여 CZTSe 흡수층을 합성하고 특성 평가한 연구를 보고하였다. 열처리 시간에 따라 흡수층의 품질을 최적화하여 최고 5.43%의 변환 효율을 보고하였다.

KIST에서는 조성과 계면 제어 연구를 통해 최적화된 1.14 eV의 밴드갭을 획득한 CZTSSe 흡수층을 이용하여 9.9%의 변환 효율을 보고하였다. Cu, Zn, Sn의 CZT 전구체를 증착하고 550 °C의 온도에서 S와 Se 분위기에서 CZTSSe 흡수층을 합성하였다.

국내에서는 CZTS의 연구가 활성화 된 2009년을 기점으로 근 5년동안 높은 수준의 광범위한 연구들이 활발하게 진행되어 오고 있다. 주요한 연구기관들이 sputtering법을 필두로 세계 수준의 연구 성과들을 보고하고 있으며 흡수층의 성장, 조성, 이차 상, 접합 계면 및 deep level의 결합, V_{oc} 결손 등 다양한 방면의 연구 활동이 이루어 지다. 더불어 CZTS 태양전지의 전기적 특성을 개선하기 위한 버퍼층과 투명전극 층의 연구 활동도 함께 이루어 지고 있다.

결론

환경적인 이슈와 가격적인 문제로 CZTS는 미래의 태양전지 시장을 이끌어갈 흡수층 물질로 평가받으면서 굴지의 국·내외 연구 그룹이 앞다투어 우수한 성과를 보고해 오고 있다. 최근 다양한 증착 방법 및 열처리 방법, 다각도의 분석 연구들이 이루어 지면서 향상된 연구 결과들이 보고 되었고, 이를 통해 CZTS 박막태양전지의 상업화에 대한 가능성을 제시하였다. 이러한 과정속에서도 기존의 박막형 태양전지의 특성을 따라잡기 위하여 특정한 연구 분야들이 규명될 필요가 있다. CZTS의 가장 큰 전기적 특성 문제중의 하나인 V_{oc} 의 손실을 해결하기 위한 배면전극과 버퍼층 계면 및 벌크 내부의 결합과 그로 인해 발생하는 재결합에 대한 규명이 필요하다. 또한 안정된 CZTS 상 영역을 구축하기 위한 조성 연구와 함께 후 공정의 조절을 통한 밴드갭의 정렬은 CZTS 태양전지의 특성을 향상시키



위해 필수적인 과정이다. 현재와 같은 지속적인 연구를 통해 기존의 CZTS가 갖고 있는 과제를 해결한다면 저가 태양전지의 재현이 가속화 될 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

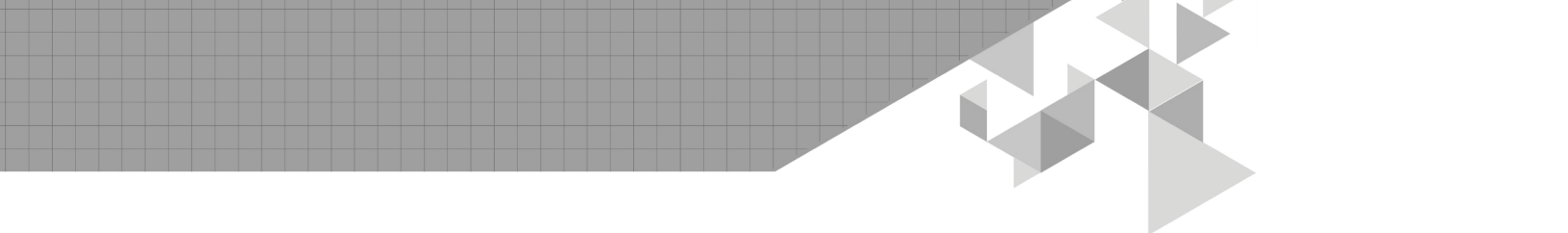
This work was supported by the Human Resources Development program (No.: 20124010203180) of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Korea government Ministry of Trade, Industry and Energy and Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning (NRF - 2015 R1A2A2A 01006856)

References

- [1] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte and M. Powalla, "Effects of heavy alkali elements in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with efficiencies upto 22.6%," *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 10, no. 8, pp. 583-586, 2016.
- [2] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang and S. Guha, "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 6, pp. 1421-1436, 2011.
- [3] S. Chen, A. Walsh, X.-G. Gong and S.-H. Wei, "Classification of Lattice Defects in the Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 11, pp. 1522-1539, 2013.
- [4] S. Botti, D. Kammerlander and M. A. L. Marques, "Band structures of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from many-body methods," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 24, pp. 241915, 2011.
- [5] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh and S.-H. Wei, "Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 4, pp. 041903, 2009.
- [6] H. Wang, "Progress in Thin Film Solar Cells Based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2011, pp. 10, 2011.
- [7] D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov and D. B. Mitzi, "Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ solar cell," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, no. 1, pp. 6-11, 2012.
- [8] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu and D. B. Mitzi, "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 7, pp. n/a-n/a, 2014.
- [9] J. Kim, H. Hiroi, T. K. Todorov, O. Gunawan, M. Kuwahara, T. Gokmen, D. Nair, M. Hopstaken, B. Shin, Y. S. Lee, W. Wang, H. Sugimoto and D. B. Mitzi, "High Efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Solar Cells by Applying a Double $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ Emitter," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 44, pp. 7427-7431, 2014.
- [10] K.-J. Yang, D.-H. Son, S.-J. Sung, J.-H. Sim, Y.-I. Kim, S.-N. Park, D.-H. Jeon, J. Kim, D.-K. Hwang, C.-W. Jeon, D. Nam, H. Cheong, J.-K. Kang and D.-H. Kim, "A band-gap-graded CZTSSe solar cell with 12.3% efficiency," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 26, pp. 10151-10158, 2016.

- [11] S. W. Seo, J.-O. Jeon, J. W. Seo, Y. Y. Yu, J.-h. Jeong, D.-K. Lee, H. Kim, M. J. Ko, H. J. Son, H. W. Jang and J. Y. Kim, "Compositional and Interfacial Modification of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin-Film Solar Cells Prepared by Electro chemical Deposition," *ChemSusChem*, vol. 9, no. 5, pp. 439–444, 2016.
- [12] Y. S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T. K. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus and S. Guha, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin-Film Solar Cells by Thermal Co-evaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 7, pp. 1401372, 2015.
- [13] S. Oueslati, G. Brammertz, M. Buffi re, H. ElAnzeery, O. Touayar, C. K ble, J. Bekaert, M. Meuris and J. Poortmans, "Physical and electrical characterization of high-performance $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ based thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 224–228, 2015.
- [14] D. Hironiwa, J. Chantana, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto and T. Minemoto, "Application of multi-buffer layer of $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}/\text{CdS}$ in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells," *Current Applied Physics*, vol. 15, no. 3, pp. 383–388, 2015.
- [15] S. Giraldo, T. Thersleff, G. Larramona, M. Neuschitzer, P. Pistor, K. Leifer, A. P rez-Rodr guez, C. Moisan, G. Dennler and E. Saucedo, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells with 10.6% efficiency through innovative absorber engineering with Ge superficial nanolayer," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 24, no. 10, pp. 1359–1367, 2016.
- [16] J. Li, H. Wang, L. Wu, C. Chen, Z. Zhou, F. Liu, Y. Sun, J. Han and Y. Zhang, "Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Film under Controllable Se Vapor Composition and Impact of Low Cu Content on Solar Cell Efficiency," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 16, pp. 10283–10292, 2016.
- [17] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J. A. Stride, M. Green and X. Hao, "Over 9% Efficient Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell Fabricated by Using $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ Buffer Layer," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 12, pp.1600046, 2016.
- [18] S. A. Vanalakar, S. W. Shin, G. L. Agawane, M. P. Suryawanshi, K. V. Gurav, P. S. Patil and J. H. Kim, "Effect of post-annealing atmosphere on the grain-size and surface morphological properties of pulsed laser deposited CZTS thin films," *Ceramics International*, vol. 40, no. 9, Part B, pp. 15097–15103, 2014.
- [19] X. Jin, C. Yuan, L. Zhang, G. Jiang, W. Liu and C. Zhu, "Pulsed laser deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ thin film solar cells using quaternary oxide target prepared by combustion method," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 155, pp. 216–225, 2016.
- [20] W.-C. Hsu, I. Repins, C. Beall, C. DeHart, G. Teeter, B. To, Y. Yang and R. Noufi, "The effect of Zn excess on kesterite solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 113, pp. 160–164, 2013.
- [21] A. Redinger, J. Sendler, R. Djemour, T. P. Weiss, G. Rey, P. J. Dale and S. Siebentritt, "Different Bandgaps in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: A High Temperature Co evaporation Study," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 5, no. 2, pp. 641–648, 2015.
- [22] S. Kim, K. M. Kim, H. Tampo, H. Shibata, K. Matsubara and S. Niki, "Ge-incorporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin-film solar cells with efficiency

- greater than 10%," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 488–492, 2016.
- [23] T. Aizawa, K. Tanaka, K. Tagami and H. Uchiki, "Investigation of ZnO:Al window layer of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells prepared by non-vacuum processing," *physica status solidi (c)*, vol. 10, no. 7–8, pp. 1050–1054, 2013.
- [24] J. W. Cho, A. Ismail, S. J. Park, W. Kim, S. Yoon and B. K. Min, "Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by a Precursor Solution Pastefor Thin Film Solar Cell Applications," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 10, pp. 4162–4165, 2013.
- [25] W. Zhao, G. Wang, Q. Tian, Y. Yang, L. Huang and D. Pan, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ Solar Cells via an Ethanol-Based Sol-Gel Route Using SnS_2 as Sn Source," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 15, pp. 12650–12655, 2014.
- [26] Z. Su, W. Li, G. Asim, T. Y. Fan and L. H. Wong, "Cation substitution of CZTS solar cell with 10% efficiency," in *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Ed., pp. 0534–0538, 2016.
- [27] Y. Zhang, C. Liao, K. Zong, H. Wang, J. Liu, T. Jiang, J. Han, G. Liu, L. Cui, Q. Ye, H. Yan and W. Lau, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells prepared by rapid thermal annealing of co-electroplated Cu-Zn-Snprecursors," *Solar Energy*, vol. 94, pp. 1–7, 2013.
- [28] J. Ge, J. Jiang, P. Yang, C. Peng, Z. Huang, S. Zuo, L. Yang and J. Chu, "A 5.5% efficient co-electrodeposited ZnO/CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ /Mo thin film solar cell," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 125, pp. 20–26, 2014.
- [29] F. Jiang, S. Ikeda, Z. Tang, T. Minemoto, W. Septina, T. Harada and M. Matsumura, "Impact of alloying duration of an electrodeposited Cu/Sn/Zn metallic stack on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorbers for thin-film solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 12, pp. 1884–1895, 2015.
- [30] W.-C. Hsu, H. Zhou, S. Luo, T.-B. Song, Y.-T. Hsieh, H.-S. Duan, S. Ye, W. Yang, C.-J. Hsu, C. Jiang, B. Bob and Y. Yang, "Spatial Element Distribution Control in a Fully Solution-Processed Nanocrystals-Based 8.6 % $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ Device," *ACS Nano*, vol. 8, no. 9, pp. 9164–9172, 2014.
- [31] C. K. Miskin, W.-C. Yang, C. J. Hages, N. J. Carter, C. S. Joglekar, E. A. Stach and R. Agrawal, "9.0% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ solar cells from selenized nanoparticle inks," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 5, pp. 654–659, 2015.
- [32] X. Jin, J. Li, G. Chen, C. Xue, W. Liu and C. Zhu, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by a combustion method," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 146, pp. 16–24, 2016.
- [33] S.-Y. Wei, Y.-C. Liao, C.-H. Hsu, C.-H. Cai, W.-C. Huang, M.-C. Huang and C.-H. Lai, "Achieving high efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ solar cells by non-toxic aqueous ink: Defect analysis and electrical modeling," *Nano Energy*, vol. 26, pp. 74–82, 2016.
- [34] M. G. Gang, S. W. Shin, C. W. Hong, K. V. Gurav, J. Gwak, J. H. Yun, J. Y. Lee and J. H. Kim, "Sputtering processed highly efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ solar cells by a low-cost, simple, environmentally friendly, and up-scalable strategy," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 3, pp. 700–711, 2016.

- 
- [35] A. V. Moholkar, S. S. Shinde, G. L. Agawane, S. H. Jo, K. Y. Rajpure, P. S. Patil, C. H. Bhosale and J. H. Kim, "Studies of compositional dependent CZTS thin film solar cells by pulsed laser deposition technique: An attempt to improve the efficiency," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 544, pp. 145–151, 2012.
- [36] G. Y. Kim, D.-H. Son, T. Thi Thu Nguyen, S. Yoon, M. Kwon, C.-W. Jeon, D.-H. Kim, J.-K. Kang and W. Jo, "Enhancement of photo-conversion efficiency in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin-film solar cells by control of ZnS precursor-layer thickness," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 24, no. 3, pp. 292–306, 2016.
- [37] S. W. Shin, K. V. Gurav, C. W. Hong, J. Gwak, H. R. Choi, S. A. Vanalakar, J. H. Yun, J. Y. Lee, J. H. Moon and J. H. Kim, "Phase segregations and thickness of the $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2$ layer in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells at different sulfurization temperatures," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 143, pp. 480–487, 2015.
- [38] D. B. Khadka, S. Kim and J. Kim, "A Nonvacuum Approach for Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{In}_2\text{S}_3$ Thin Film Solar Cell and Optoelectronic Characterization," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 22, pp. 12226–12235, 2015.
- [39] Y. Hwang, B.-I. Park, B.-S. Lee, J. Y. Kim, J.-H. Jeong, H. Kim, M. J. Ko, B. Kim, H. J. Son, S. Y. Lee, J.-S. Lee, J.-K. Park, S.-H. Cho and D.-K. Lee, "Influences of Extended Selenization on $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Solar Cells Prepared from Quaternary Nanocrystallink," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 48, pp. 27657–27663, 2014.