

셀레늄과 세라믹 혼합분말을 사용한 $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 분말층의 소결거동 연구

송봉근^{1,2)†} · 황윤정^{3,4)†} · 박보인^{1,5)†} · 이승용^{1,4)} · 이재승⁵⁾ · 박종구¹⁾ · 이도권^{3,4)*} · 조소혜^{1,4)*}

¹⁾한국과학기술연구원, 물질구조제어연구단, 서울시, 136-791

²⁾연세대학교, 신소재공학과, 서울시, 120-749

³⁾한국과학기술연구원, 광전하이브리드연구센터, 서울시, 136-791

⁴⁾과학기술연합대학원대학교, 나노재료공학과, 대전시, 305-350

⁵⁾고려대학교, 신소재공학과, 서울시, 136-701

Heat Treatment of $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ Powder Layer with a Mixture of Selenium and Ceramic Powder

Bong-Geun Song^{1,2)†} · Yoonjung Hwang^{3,4)†} · Bo-In Park^{1,5)†} · Seung Yong Lee^{1,4)} · Jae-Seung Lee⁵⁾ · Jong-Ku Park¹⁾ · Doh-Kwon Lee^{3,4)*} · So-Hye Cho^{1,4)*}

¹⁾Center for Materials Architecturing, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 136-791, Korea

²⁾Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

³⁾Photo-electronic Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 136-791, Korea

⁴⁾Department of Nanomaterials Science and Engineering, Korea University of Science and Technology, Daejeon 305-350, Korea

⁵⁾Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

ABSTRACT: $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) thin films have been used as a light absorbing layer in high-efficiency solar cells. In order to improve the quality of the CIGS thin film, often selenization step is applied. Especially when the thin film was formed by non-vacuum powder process, selenization can help to induce grain growth of powder and densification of the thin film. However, selenization is not trivial. It requires either the use of toxic gas, H_2Se , or expensive equipment which raises the overall manufacturing cost. Herein, we would like to deliver a new, simple method for selenization. In this method, instead of using a costly two-zone furnace, use of a regular tube furnace is required and selenium is supplied by a mixture of selenium and ceramic powder such as alumina. By adjusting the ratio of selenium vs. alumina powder, selenium vaporization can be carefully controlled. Under the optimized condition, steady supply of selenium vapor was possible which was evidently shown by large grain growth of CIGS within a thin powder layer.

Key words: CIGS solar cell, powder process, selenization, selenium-alumina mixture, grain growth

Nomenclature

CIGS : $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

CZTS : $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

1. 서론

태양광으로부터 직접 전기를 생산할 수 있는 태양전지는 청

정에너지를 안전하게 생산할 수 있다는 점에서 가장 주목받는 미래 에너지 생산방법이라고 할 수 있다. 현재 상용화된 태양전지의 대부분은 실리콘을 응용하고 있는데, 태양전지용 실리콘 생산공정은 고가의 초기 설비투자가 필요하고 저가화에 한계가 있다. 이에 대한 대안으로, 상대적으로 적은 양의 원료를 사용하고 무게가 가벼워 유연성 기판에도 사용할 수 있는 등 응용분야가 넓은 박막형 태양전지에 대한 관심이 높아지고 있고, 그의 시장 점유율 또한 해마다 증가하고 있다.

여러가지 박막형 태양전지 중, 구리인듐갈륨셀레늄(이하 CIGS) 태양전지의 광전변환효율은 최근 약 20.9%를 기록할 정도로 매우 높은 편이다¹⁾. 박막형 태양전지의 기술 특성과 발전 속도를 고려하였을 때 근시일 내에 태양전지에 의한 상업적 발전

[†]These authors contributed equally to this work.

*Corresponding author: sohyec@kist.re.kr, dklee@kist.re.kr

Received August 15, 2014; Revised August 18, 2014;

Accepted August 18, 2014

에 있어서 상당한 부분을 차지할 것으로 예상되고 있다. 또한, CIGS계 태양전지의 구성성분 중 값이 비싼 인듐과 갈륨을 아연과 주석으로 대체하고, 셀레늄의 일부 또는 전부를 황으로 치환한 구리아연주석황(이하 CZTS)계 태양전지는 물리적, 광학적 특징이 CIGS계 태양전지와 유사하면서도 제조비용이 더욱 저렴하여 저가형 태양전지 시장에서 가장 각광받는 기술 중 하나이다²⁾.

CIGS계 또는 CZTS계 박막 태양전지의 구조는 후면전극(back contact; Mo, ITO substrate 등)/CIGS 또는 CZTS 층/CdS 버퍼층/TCO층(i-ZnO와 Al-ZnO층)/전면전극(front contact; Ni, Al)의 순으로 이루어져 있으며, 특히 화합물 박막 광흡수층이 태양전지의 성능을 결정하는 가장 중요한 요소이다^{3,4)}. CIGS계 또는 CZTS계 박막 광흡수층은 10^5 cm^{-1} 로 높은 광흡수 계수를 가지고 있어 1~2 μm 두께만으로 광전변환에 필요한 충분한 빛을 흡수할 수 있다. 또한 1.00~1.40 eV 범위의 밴드갭 에너지를 갖는 물질로 성분비를 조절함에 따라 밴드갭을 쉽게 제어할 수 있는 장점이 있다^{5,6)}.

CIGS계 또는 CZTS계 박막형 태양전지를 제조하는 방법은 진공 공정형(vacuum process)과 비진공형 공정(non-vacuum process)으로 구분할 수 있다. 진공 공정은 전구체를 공급하는 방법에 따라 진공증발법(thermal vacuum evaporation), 전자빔 증착법(electron beam deposition), 스퍼터링법(sputtering), 화학증착법(chemical vapor deposition; CVD), 유기금속 화학증착법(metal-organic chemical vapor deposition; MOCVD) 등 다양한 방법이 쓰인다^{5,7,8)}. 진공 공정에 의한 CIGS 광흡수층의 제작은 치밀한 구조의 막을 추가적인 공정 없이 바로 얻을 수 있는 장점이 있지만 시간이 많이 걸리며 전구체의 손실이 많고, 세 가지 혹은 네 가지 전구체를 동시에 제어해야 하기 때문에 공정제어가 쉽지 않다는 단점이 있다.

한편, 비진공형 공정은 대기압 하에서 CIGS계 또는 CZTS계 박막형 광흡수층을 제작하는 것으로, 나노미터에서 마이크로미터 크기로 형성된 CIGS 혹은 CZTS 상의 분말들을 제조하여 잉크 또는 페이스트로 만들어 기판에 코팅하거나 프린팅하는 공정으로, 치밀한 광흡수층을 제조하기 위하여 소결(sintering) 공정이 추가적으로 필요하다⁹⁾. 분말형태의 전구체를 사용하여 치밀한 구조를 갖는 CIGS 광흡수층을 구성하는 방법으로는 전구체 분말을 적당한 결합제와 혼합한 슬러리를 이용한 스크린 프린팅법 혹은 닥터블레이드법, 분말입자를 분사하여 박막을 코팅하는 스프레이분사법 등 다양한 방법을 이용할 수 있다. 비진공형 공정의 장점은 태양전지 제조에 사용되는 원료의 손실을 줄이고 대량 생산 및 대면적화가 가능하므로 저가의 박막 제조가 가능하다는 점이다.

통상적인 CIGS 또는 CZTS계 박막형 태양전지는 기판, 몰리브데넘 후면전극층, 광흡수층, 버퍼층, 투명전극 각각의 내부 및

층간 계면에 결점이 없도록 하는 것이 광전변환 효율 제고를 위한 가장 큰 관건이다. 여러 구성요소 중 가장 큰 영향을 미치는 광흡수층을 형성하는 단계에서 고온의 불활성 또는 환원성 셀레늄 가스를 이용하여 광흡수층 박막의 미세조직 변화(치밀화 혹은 결정립 성장)를 유도하기 위하여 셀렌화(selenization) 공정을 사용하는데, 셀렌화 공정은 광흡수층의 미세조직 뿐만 아니라 광흡수층의 바탕이 되는 몰리브데넘 후면전극층에도 영향을 끼쳐 이셀렌화몰리브데넘(MoSe_2)의 생성을 수반한다. 그런데, 이셀렌화몰리브데넘은 몰리브데넘에 비해 단위포(unit cell)의 밀도가 낮아 몰리브데넘의 셀렌화 시 약 4 배의 부피팽창을 수반하므로, 이러한 부피 팽창으로 발생한 압축 응력은 박막 층간 박리현상과 박막형 태양전지의 파손을 일으키는 중요한 원인이 된다. 뿐만 아니라, 이셀렌화몰리브데넘 상(相)의 인성은 몰리브데넘보다 현저히 낮아 완성된 박막형 태양전지의 내구성을 떨어뜨리기도 한다¹⁰⁾.

따라서 박막형 태양전지의 물성 및 광전변환효율을 개선하기 위해 셀렌화 과정에서의 셀레늄 가스 공급을 제어하는 기술은 매우 중요하다. 기존의 셀렌화 공정에서 셀레늄 공급을 미세하게 조절하는 방법은 크게 두 가지로 나뉘볼 수 있다. 첫째는 H_2Se 가스를 사용하는 방법으로 소결과정에 H_2Se 가스 공급량을 정밀하게 제어할 수 있는 장점이 있으나 H_2Se 가스의 높은 독성으로 인해 완벽한 누출 차단과 안전 시설을 갖추어야 하는 등 취급의 어려움이 있다^{11,12,13)}. 또한 최근에는 여러 국가에서 H_2Se 가스를 사용을 법적으로 금지하고 있으므로 구입도 용이하지 않다. 둘째는 셀레늄 분말 자체를 증기화 시켜 Ar이나 N_2 가스 등 불활성 기체를 이용하여 Se 증기를 CIGS 박막에 공급하는 셀렌화 방법이 있다^{14,15)}. 셀레늄 분말을 이용하는 방법은 two-zone 방식의 전기로를 사용하여 셀레늄을 증기화시키는 구간과 CIGS 박막을 소결하는 구간의 온도와 위치를 달리하여 박막에 공급되는 Se 양을 제어하는 방법이다. 이 방법은 H_2Se 가스 방법 보다 널리 사용되는 방법으로 일반화 되어있는 반면 별도의 two-zone 전기로를 구축해야 하는 불편함이 있을 뿐 아니라 각 구간의 온도 및 위치, 불활성 기체 공급속도, 셀레늄 분말량 등 최적화가 요구되는 요소가 많아 각 조건을 최적화하는데 상당한 시간과 노력이 요구된다.

본 논문에서는 CIGS 광흡수층의 셀렌화처리 공정에서 보다 간단한 새로운 방식의 셀레늄 공급방법을 제시하고자 한다. 이

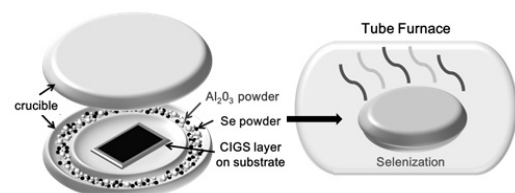


Fig. 1. 셀레늄-알루미나 혼합분말을 이용한 셀렌화 과정의 개략도

방법에서는 기존의 셀레늄 분말을 이용한 two-zone 공급 방식과는 다르게 반응성이 극히 적은 세라믹 분말과 셀레늄 분말을 혼합하고 이들의 조성비를 조절하여 소결온도에서의 셀레늄 증기압을 미세하게 제어함으로써 일반 전기로 하나만으로 셀레늄 공급을 제어할 수 있다. 이 방법에서는 셀레늄과 세라믹 분말의 비가 셀레늄 공급량을 결정하므로 이들 분말 비의 최적화에 따른 CIGS 박막의 소결결과를 아래 본문에서 자세히 제시한다.

2. Experimental

CIGS 박막 제작에 필요한 CIGS 분말을 합성하기 위하여, 전구체로서 순수 성분의 금속(구리 분말(99.9%, ~100 mesh, Alfa Aesar), 인듐 분말(99.99%, ~100 mesh, Alfa Aesar), 액체 갈륨(99.99%, Sigma Aldrich), 셀레늄 분말(99.9%, 100 mesh, Sigma Aldrich))이 사용되었다. Cu : In : Ga : Se = 0.9 : 0.7 : 0.3 : 2의 몰비를 맞추기 위해 전구체 비율을 조절하고 기계화학적 합성법을 이용하여 $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 화합물을 합성하였다. 합성된 CIGS 분말은 에틸셀룰로즈(Sigma Aldrich)와 KD-2 분산제(hypermer KD-series)를 혼합한 후 1-pentanol(Sigma Aldrich) 용액으로 페이스트화하였다. 페이스트를 몰리브데넘 또는 판유리(soda lime glass) 위에 스크린프린팅법을 이용하여 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 크기의 박막으로 제작하고 건조 후 셀레늄 분위기에서 소결하였다. 상기 분말 합성과 제조 과정은 이미 보고한 문헌에 자세히 명시되어 있다¹⁶⁾.

셀레늄과 세라믹 분말의 혼합체를 만들기 위하여 세라믹 분말로는 알루미늄(Al_2O_3 , Wako)를 선택하였다. 셀레늄과 알루미늄 분말의 무게비를 각각 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5가 되도록 혼합하고 막자사발에서 갈아서 균일한 혼합 분말을 형성하였다. CIGS 박막 소결 시 셀레늄 증기압을 조절하기 위해서 셀레늄 분말 혹은 상기 혼합 분말을 Fig. 1과 같이 CIGS 박막 주변에 위치시킨 다음 알루미늄 도가니의 뚜껑을 닫고 아르곤 불활성 기체 분위기에서 소결을 진행하였다. 이때 도가니에 넣어준 총 셀레늄의 양은 0.1 g으로 일정하게 하였고, 튜브형태의 전기로를 사용하여 550°C 에서 1 시간 동안 열처리하였다. 또한 비교를 위하여 셀레늄 없이 아르곤 기체 분위기에서 CIGS 박막만 도가니에 넣고 같은 조건으로 소결하였다. 조건별 소결조치를 비교하기 위하여 각 조건에서 소결된 박막을 주사전자현미경(SEM; FEI Inspect F50)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 셀레늄과 알루미늄 혼합 분말을 이용한 열처리

셀렌화 조건을 달리하여 소결한 CIGS 박막의 윗면과 파단면을 관찰한 SEM 사진을 Fig. 2에 제시하였다. Fig. 2(a)와 (b)는

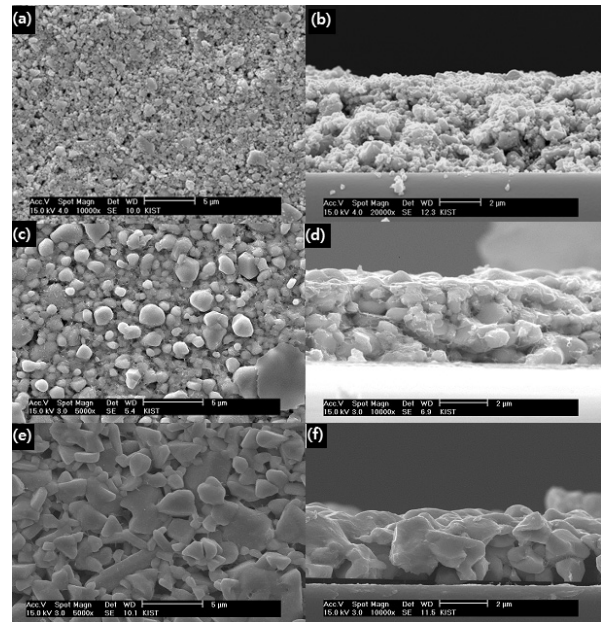


Fig. 2. 550°C 에서 1시간 아르곤 기체 분위기에서 열처리한 CIGS 박막의 이미지((a), (c)와 (e)는 전면; (b), (d)와 (f)는 단면). 소결 조건: (a, b) 셀레늄 없이 소결, (c, d) 셀레늄 분말 0.1g 사용, (e, f) 셀레늄과 알루미늄 1 : 4 혼합분말 0.5g 사용

셀레늄 없이 CIGS 박막만 열처리한 박막의 사진이고, Fig. 2(c)와 (d)는 알루미늄 분말 없이 셀레늄 분말만을 사용하여 같은 조건에서 열처리한 박막의 사진이며, Fig. 2(e)와 (f)는 셀레늄과 알루미늄 혼합 분말을 사용하여 열처리한 박막의 사진이다. Fig. 2(a)와 (b)에서 셀레늄 공급 없이 열처리할 경우 CIGS 분말층의 소결은 거의 진행되지 않았고 단지 CIGS 입자들의 표면이 매끄러워진 것을 확인할 수 있다. 이는 CIGS의 비진공 소결공정에서 발견되는 일반적인 경향으로 20 nm급의 아주 미세한 입자로 이뤄진 분말층을 사용하거나 혹은 900°C 이상의 고온에서 소결하지 않는 이상 셀레늄 공급 없이는 치밀화된 박막을 얻기 어렵다.

Fig. 2(c)와 (d)의 셀레늄 분말만을 공급하여 열처리한 박막에서는 치밀화가 상당히 진행되었고 결정립의 직경이 약 $0.5 \mu\text{m}$ 에 달하며 결정립의 모양이 둥근 것을 관찰할 수 있다. 이는 셀레늄 분말을 Fig. 1과 같이 같은 도가니 안에 넣고 소결하는 것만으로도 상당한 소결을 유도할 수 있다는 것을 의미한다. 그러나 결정립 표면에서 관찰되는 실 모양의 셀레늄은 순간적으로 많은 셀레늄 증기가 한꺼번에 공급되어 표면에 응축된 것으로 보인다. 둥근 모양의 CIGS 결정립 형성 또한 과잉의 셀레늄이 단기간에 공급되어 결정립간 액상으로 존재하였기 때문에 나타난 결과이다. 이러한 결정립간 과잉으로 존재하는 액상은 어느 정도 결정성장을 방해하는 영향을 보인다.

셀레늄-알루미늄 혼합 분말($\text{Se} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 4$)을 사용한 경우는 Fig. 2(e)와 (f)에서와 같이 과잉의 셀레늄이 관찰되지 않았고 CIGS 결정립의 성장이 훨씬 더 많이 진행된 것을 볼 수 있다.

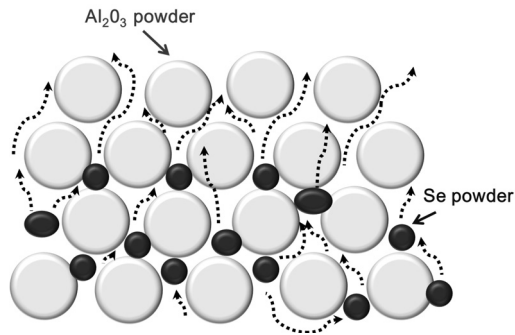


Fig. 3. 셀레늄과 알루미나 혼합분말에서 셀레늄의 기화거동에 대한 모식도

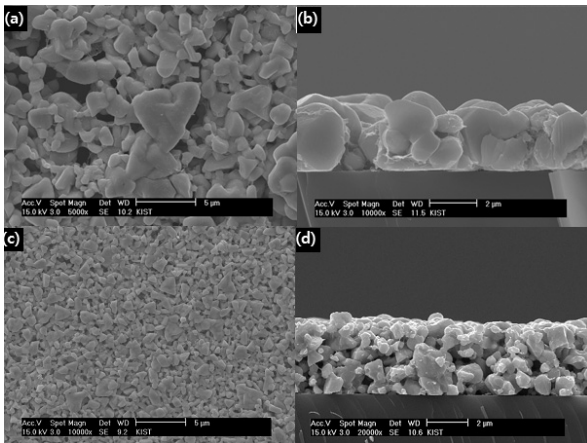


Fig. 4. 550°C에서 1시간 열처리한 CIGS 박막의 소결 이미지((a)와 (c)는 전면; (b)와 (d)는 단면). 소결 조건: (a, b) 셀레늄과 알루미나 1 : 3 혼합분말 0.4g 사용, (c, d) 셀레늄과 알루미나 1 : 5 혼합분말 0.6g 사용

CIGS 결정립 형상도 다면체 형태로 관찰된다. 이는 열처리 시 셀레늄 증기의 공급이 서서히 이뤄져서 소량의 셀레늄이 액상 소결을 촉진시켰기 때문에 나타난 결과로 해석할 수 있다.

Fig. 2(c)~(f)에서 볼 수 있듯이 셀레늄 분말만을 사용한 경우와 셀레늄과 알루미나 혼합분말을 사용한 경우 CIGS 박막의 소결조직에 확연한 차이가 있다. 셀레늄만 있는 경우 셀레늄이 융점(217°C) 이상에서 한꺼번에 기화되어 공급되는 것으로 보여진다. 셀레늄은 융점 이상의 온도에서 증기압이 온도에 따라 급격히 상승하여 550°C에서는 약 0.12 기압에 달한다¹⁷⁾. 셀레늄과 알루미나 분말이 혼합되어 있을 때는 Fig. 3와 같이 셀레늄의 기화 과정에서 알루미나 분말 입자간에서 기화된 셀레늄 증기는 포화증기압에 도달하여 증발을 지연시킨다. 알루미나 분말 입자간의 미세한 모세관이 셀레늄 증기의 이동을 방해하기 때문이다(셀레늄 증기는 미세하고 구불구불한 모세관을 따라 긴 거리를 이동하여야 함). 알루미나 분말의 이러한 증발억제 효과는 셀레늄 증기(일정한 셀레늄 증기압)를 일정시간 균일하게 공급하는 결과로 나타난다. 셀레늄-알루미나 혼합분말에서 알루미나 분말의 역할은 미세한 모세관을 제공하는 것 외에 셀레늄 입

자들을 물리적으로 분리해 놓음으로써 융점 이상에서 자발적으로 합체되는 것을 막는 것이다. 이는 앞서 설명한 two-zone 방식의 전기로를 이용하여 셀렌화하는 과정과 유사하게 일반 전기로에서도 셀레늄의 증기압을 조절할 수 있음을 나타낸다. 일정하게 공급되는 셀레늄 증기는 CIGS 분말층의 모세관에서 액상으로 응축(모세관 응축 현상(capillary condensation))되며 이 액상이 소결을 촉진시키고 CIGS 결정립의 성장을 촉진시킨다¹⁸⁾. 다만 셀레늄만 사용한 경우에서 알 수 있는 것처럼 한꺼번에 공급되는 많은 양의 셀레늄 증기는 CIGS 분말입자 사이는 물론 표면 전체에 응축되어 많은 양의 액상을 형성하므로 액상소결을 유도하여 치밀화와 결정립 성장을 촉진시키긴 하지만 결정립의 모양을 둥글게 하고 고상-액상간 평형으로 어느 정도 이상의 결정립 성장을 방해하게 된다.

3.2 셀레늄과 알루미나 혼합 분말 양에 따른 소결 거동 비교

앞에서 셀레늄과 알루미나 혼합 분말이 CIGS 박막의 치밀화에 미치는 효과에 대해 설명하였다. 셀레늄과 알루미나 분말의 혼합비에 따라 달라지는 치밀화 거동을 비교하고자 셀레늄과 알루미나 분말의 혼합비를 달리하여 소결한 결과를 Fig. 4에 제시하였다. Fig. 4(a)와 (b)는 셀레늄과 알루미나 분말의 중량비가 1 : 3, Fig. 4(c)와 (d)는 1 : 5가 되도록 혼합한 분말을 사용하여 열처리한 CIGS 박막의 SEM 사진이다. 이때 사용한 셀레늄의 총 양은 같도록 조절하였다. 먼저 Fig. 2(e)와 (f)에서 사용한 1 : 4의 혼합분말보다 셀레늄-알루미나 비가 1 : 3으로 높았을 경우 소결조직에서 큰 차이는 발견되지 않았다. 다만 결정립의 형상이 약간 더 구형화된 것이 관찰되었다(이 효과는 이미 셀레늄만을 사용한 결과에서 설명하였음). 그러나, 셀레늄-알루미나 비가 1 : 3보다 높을 경우 알루미나 분말을 사용한 효과가 현저히 떨어져 소결박막이 Fig. 2(c), (d)와 같이 셀레늄 분말만을 사용하여 열처리한 박막과 유사하게 나타난다(알루미나 분말의 모세관 효과를 활용할 수 없음). 반면 셀레늄-알루미나 비가 1 : 5로 낮았을 경우 치밀화가 훨씬 덜 일어난 것을 확인할 수 있다(Fig. 3(c)와 (d)). 이는 셀레늄 증기의 공급이 부족하여 CIGS 분말층의 치밀화가 지연된 결과로 보이며, 천천히 공급되는 과정에서 일부 셀레늄 증기는 박막소결에 기여하지 못하고 증기로 빠져나간 것으로 여겨진다. 따라서 본 연구의 시료조건에서 셀레늄-알루미나 분말의 적정 혼합비는 약 1 : 3 ~ 1 : 4 중량비인 것으로 판단된다.

4. 결론

분말공정을 이용한 비진공법에 의한 CIGS 광흡수층 제작에서 CIGS 분말층을 효과적으로 소결하기 위해 새로운 방식의 셀렌화 기술을 소개하였다. 이 기술은 H₂Se 가스를 사용하거나

two-zone 방식의 전기로 없이 CIGS 분말층이 코팅된 기판과 셀 레늄과 세라믹 분말이 혼합된 셀레늄 공급체를 하나의 도가니에 넣고 소결하여 셀렌화 과정을 제어하는 간단하고 효과적인 셀렌화 방식이다. 알루미늄 분말은 셀레늄의 증발 속도를 제어하는 데 우수한 효과를 보였다. 셀레늄-알루미늄 혼합비에 따라 셀레늄 증기압을 미세하게 조절할 수 있음이 소결조직을 통하여 확인되었다. 본 논문이 제시한 실험조건에서는 같은 양의 셀레늄을 사용할 경우 셀레늄과 알루미늄 분말의 중량비가 약 1 : 3 ~ 1 : 4 가 될 때 가장 최적의 소결 조건을 이루는 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 한국과학기술연구원 미래원천연구사업(2E24571) 및 기초기술연구회(KRCF) NAP (National Agenda Project) program의 지원을 받아 진행되었습니다.

References

1. P. Jackson, D. Hariskos, E Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%", Prog. Photovoltaics, Vol. 19, pp. 894-897, 2011.
2. H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, "Preparation films by and evaluation of Cu₂ZnSnS₄ thin sulfurization of E-B evaporated precursors", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 49, pp. 407-414, 1997.
3. T. K. Todorov, O. Gunawan, T. Gokmen, D. B. Mitzi, "Solution-processed Cu(In,Ga)(S,Se)₂ absorber yielding a 15.2% efficient solar cell", Prog. Photovoltaics, Vol. 21, pp. 82-87, 2013.
4. T. K. Todorov, K. B. Reuter, D. B. Mitzi, "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber", Adv. Energy Mater., Vol. 22, pp. E156-E159, 2010.
5. S. E. Habas, H. A. S. Platt, M. F. A. M. van Hest, D. S. Ginley, "Low-Cost Inorganic Solar Cells: From Ink To Printed Device", Chem. Rev. Vol. 110, pp. 6571-6594, 2010.
6. H. Zhou, W. Hsu, H. Duan, B. Bob, W. Yang, T. Song, C. Hsu, Y. Yang, "CZTS nanocrystals: a promising approach for next generation thin film photovoltaics", Energy Environ. Sci., Vol. 6, pp. 2822, 2013.
7. U. P. Singh, S. P. Patra, "Progress in Polycrystalline Thin-Film Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells", Int. J. Photoenergy, Vol. 2010, pp. 19, 2010.
8. M. Venkatachalam, M.D. Kannan, S. Jayakumar, R. Balasundaraprabhu, N. Muthukumarasamy, "Effect of annealing on the structural properties of electron beam deposited CIGS thin films", Thin Solid Films, Vol. 516, pp. 6848-6852, 2008.
9. M. Kaelin, D. Rudmann, A.N. Tiwari, "Low cost processing of CIGS thin film solar cells", Solar Energy, Vol. 77, pp. 749-756, 2004.
10. S. J. Ahn, K. H. Kim, J. H. Yun, K. H. Yoon, "Effects of selenization conditions on densification of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin films prepared by spray deposition of CIGS nanoparticles", J. Appl. Phys., Vol. 105, pp. 113533, 2009.
11. J. H. Shi, Z. Q. Li, D. W. Zhang, Q. Q. Liu, Z. Sun, S. M. Huang, "Fabrication of Cu(In, Ga)Se₂ thin films by sputtering from a single quaternary chalcogenide target", Prog. Photovoltaics, Vol. 19, pp. 160-164, 2011
12. N. G. Dhere, K. W. Lynn, "CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin film solar cells by two-selenizations process using Se vapor", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 41/42, pp. 271-279, 1996.
13. W. Li, Y. Sun, W. Liu, L. Zhou, "Fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ thin films solar cell by selenization process with Se vapor", Solar Energy, Vol. 80, pp. 191-195, 2006.
14. M. Kaelina, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogga, T. Meyerb, A.N. Tiwaric. "Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization", Thin Solid Films, Vol. 480-481, pp. 486-490, 2005.
15. Q. Guo, G. M. Ford, R. Agrawal, H. W. Hillhouse, "Ink formulation and low-temperature incorporation of sodium to yield 12% efficient Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells from sulfide nanocrystal inks", Prog. Photovoltaics, Vol. 21, pp. 64-71, 2013.
16. B. G. Song, J. H. Jung, G. N. Bae, H. H. Park, J. K. Park, S. H. Cho, "Preparation of Monolithic Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂ Nanopowders and Subsequent Fabrication of Sintered CIGS Films", J. Nanosci. Nanotechnol., Vol. 13, pp. 6042-6051, 2013.
17. D.M. Chizhikov, V.P. Schastlivyi, "Selenium and Selenides", Collet's, London, Wellingborough,, 1968.
18. V.N. Eremenko, I.U.V. Naidych, I.A. Lavrinenko, "Liquid-phase sintering", Consultants Bureau, New York, 1970.