

기계화학적 방법으로 합성한 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})\text{S}_4$ 나노결정과 이를 이용하여 제조한 태양전지

박보인¹⁾ · 이승용^{1,2)*} · 이도권^{2,3)*}

¹⁾한국과학기술연구원, 물질구조제어연구센터, 서울시, 02792

²⁾과학기술연합대학교, 나노재료공학과, 대전시, 34113

³⁾한국과학기술연구원, 광전하이브리드연구센터, 서울시, 02792

Mechanochemically Synthesized $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})\text{S}_4$ Nanocrystals and Their Application to Solar Cells

Bo-In Park¹⁾ · Seung Yong Lee^{1,2)*} · Doh-Kwon Lee^{2,3)*}

¹⁾Center for Materials Architecturing, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

²⁾Department of Nanomaterials Science and Engineering, Korea University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea

³⁾Photo-electronic Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

ABSTRACT: $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.2}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ (CZTGeS) nanocrystals were mechanochemically synthesized from elemental precursor powders without using any organic solvents and any additives. The composition of CZTGeS nanocrystals were systematically varied with different Ge mole fraction (x) from 0.1 to 0.9. The XRD, Raman spectroscopy, high-resolution TEM, and diffuse reflectance studies show that the as-synthesized CZTGeS nanocrystals exhibited consistent changes in various structural and optical properties as a function of x , such as lattice parameters, wave numbers for A_1 Raman vibration mode, interplanar distances (d -spacing), and optical bandgap energies. The bandgap energy of the synthesized CZTGeS nanocrystals gradually increases from 1.40 to 1.61 eV with increasing x from 0.1 to 0.9, demonstrating that Ge-doping is useful means to tune the bandgap of mechanochemically synthesized nanocrystals-based kesterite thin-film solar cells. The preliminary solar cell performance is presented with an efficiency of 3.66%.

Key words: CZTGeS, CZTS, Thin film, Solar cells, Mechanochemical

1. 서론

현재 상용화되고 있는 태양전지의 대부분은 실리콘에 기반하고 있다. 그러나 실리콘 태양전지 제조공정에는 고가의 초기 설비 투자가 필요하며 재료 원가 절감이 제한적이어서 태양전지 단가를 낮추는 데 한계가 있다. 그 대안으로 재료와 공정비용을 최소화하기 위한 여러 종류의 박막태양전지들에 대한 연구가 진행되어 오고 있다. 그 중 특히 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS, I-III-VI₂) 박막태양전지는 광전변환 효율이 22.6%에 다다름으로써 Cu 화합물을 응용한 박막태양전지에 대한 관심은 해가 갈수록 증가하고 있다^{1,2)}. CIGS 계 박막 태양전지의 구조는 후면전극(Mo, ITO 등) / 광흡수층(CIGS) / 버퍼층(CdS) / TCO층(i-ZnO, Al-ZnO) / 전면전극(Ni, Al)의 순으로

이루어져 있으며, 그 중 광흡수층(p-type semiconductor)은 태양전지 디바이스 성능을 결정짓는 가장 중요한 요소 중 하나이다. CIGS 광흡수층은 1~2 μm 두께만으로도 광전변환에 필요한 빛을 충분히 흡수 할 수 있다. 또한 직접 천이형 밴드갭 특성과 10^5 cm^{-1} 에 달하는 높은 광흡수 계수를 가지고 있으며, CIGS 내의 Ga/In과 S/Se 비율을 조절함으로써 밴드갭(E_g)을 1.0~2.4 eV 사이로 쉽게 조절 할 수 있어 태양전지 광흡수층 재료로서 사용할 수 있는 많은 장점을 가지고 있다.³⁾ 이러한 장점들을 이유로 CIGS 태양전지 개발을 위해 많은 연구자들이 여러 가지 공정을 통하여 CIGS 광흡수층을 제작하여 왔다. 지금까지 CIGS 광흡수층을 제조하기 위해 적용되어 온 방법으로는 진공증발법(vacuum thermal evaporation), 전자빔 증착법(electron beam deposition), 스퍼터링법(sputtering), 화학기상증착법(chemical vapor deposition; CVD), 유기금속 화학기상증착법(metal-organic chemical vapor deposition; MOCVD) 등이 있다⁴⁻⁶⁾.

한편, CIGS는 그 구성 원소 중 In과 Ga의 재료 가격이 상

*Corresponding author: patra@kist.re.kr, dklee@kist.re.kr
Received September 2, 2016; Revised September 5, 2016;
Accepted September 6, 2016

대적으로 비싸고 부존량이 충분하지 않아, 저가 박막태양전지의 대량 생산에 한계가 있을 수 있다는 지적이 존재한다. 그 대안으로 CIGS의 In과 Ga를 저가의 범용 원소인 Zn와 Sn으로 대체한 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS, I₂-II-IV-VI₄) 박막태양전지 재료가 보고되었으며⁷⁾, CIGS와 비슷한 광학적 특성을 가지고 있는 CZTS 화합물 광흡수층과 이를 이용한 태양전지 제작에 관한 연구들이 최근까지 활발하게 진행 되어오고 있다. 현재까지 발표된 CZTS 계 태양전지 최고 효율(12.6%)은 S와 Se의 비율을 조절하여 밴드갭을 최적화한 $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (CZTSSe, $E_g = 1.13$ eV)를 이용하여 얻어진 값이다.⁸⁾ 이렇듯 CZTSSe ($E_g = 1.0 \sim 1.5$ eV)의 밴드갭 조절은 고효율 태양전지 제작을 위한 필수 과정이다. 통상 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)의 밴드갭 조절 등을 위해 Se를 이온 반경이 작은 S로 치환하는데, S의 함량이 높아질수록 CZTSSe의 결정성이 저하되는 문제가 있다.

최근, CZTSSe에서 Sn을 Ge로 일부 치환함으로써 밴드갭을 조절하는 연구가 보고되고 있다⁹⁻¹¹⁾. CZTSe에 Ge를 도핑할 경우 밴드갭을 1.0~2.0 eV 사이로 제어할 수 있으며, 개방전압(open-circuit voltage, V_{oc}) 상승을 통하여 태양전지의 효율 향상을 기대할 수 있다. 본 연구에서는 기계화학적 합성법(mechanochemical method)으로 $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.2}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ (CZTGeS) 나노분말을 합성하여 비진공 공정으로 $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.2}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ (CZTGeSe) 광흡수층을 제작하였으며, Ge의 첨가량에 따른 광흡수층의 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. 이 같은 방법으로 제작한 CZTGeSe 광흡수층을 이용하여 박막태양전지를 제작하였고, 3.66%의 광전변환효율을 얻었다.

2. 실험

2.1 CZTGeS 나노분말 합성

CZTGeS 나노분말을 기계화학적 합성법(mechanochemical method)으로 합성하기 위하여 planetary ball-mill machine (Fritsch GmBH, Pulverisette 5 classic line)을 사용하였다. 전구체로는 copper (Alfa Aesar, 99.9%, 100 mesh), zinc (Alfa Aesar, 99.9%, 100 mesh), tin (Sigma Aldrich, 99.9%, 100 mesh), germanium (Alfa Aesar, 99.8% 300 mesh), 그리고 sulfur (Sigma Aldrich, 99.99%)를 정제 없이 사용하였다. $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{Ge} : \text{S} = 1.8 : 1.2 : 1.0 - x : x : 4$ (where $x = 0.1 \sim 0.9$)의 몰분율에 따라 다양한 조성의 $\text{CZT}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}$ 분말을 합성하였다. 글러브 박스(under Ar gas) 안에서 80 mL stainless steel jar에 총 10 g의 전구체와 50 g의 zirconia ball (직경 5 mm 25 g, 10 mm 25 g)을 넣어 뚜껑을 단단히 닫은 후 ball-mill machine을 이용해서 500 rpm으로 12시간 동안 합성과 분쇄를 진행하였다.

2.2 CZTGeSe 박막 및 태양전지 제작

합성된 CZTGeS 나노분말을 1, 5 mm 지름의 zirconia ball과 함께 25 mL의 무수 에탄올에 넣어 200 rpm 속도의 볼 밀링으로 분산시켜 나노입자 ink를 제조하였다. 만들어진 CZTGeS 나노입자 ink를 스퍼터로 증착한 Mo/SLG 기판 위에 doctor-blade법으로 코팅하여 CZTGeS 나노분말 층을 제조하였다. 박막의 치밀화를 위해 나노분말 층을 530°C에서 30분 간 selenization 열처리하였다. Selenium pellets (Sigma-Aldrich, 99.99%) 0.2 g를 원통형 퍼니스 안에 같이 넣고 약 300°C로 증발시켜 반응로 내부의 셀레늄 분위기를 조절하였다. 반응로 내부 셀레늄의 고른 분포를 위해 Ar 가스를 100 sccm의 속도로 흘려주었다. 열처리를 거쳐 만들어진 CZTGeSe 박막을 이용하여 일반적인 구조의 박막태양전지를 제작하였다. CZTGeSe 박막 위에 약 60 nm의 CdS 층을 화학적 용액성장법(dchemical bath deposition; CBD)을 통해 증착하고, CdS 층 위에 i-ZnO 50 nm와 Al-doped ZnO 500 nm로 구성된 투명전극 층을 RF (Radio-frequency) sputter 법으로 증착하였다. 전면전극 층으로는 Ni 50 nm와 Al 500 nm를 열진공증착법을 이용해 증착하였다. 자세한 나노분말 ink 제조 및 코팅 방법, 그리고 태양전지 소자 제작 방법에 대해서는 사전에 보고한 바 있다¹²⁾.

2.3 나노분말과 태양전지 특성 분석

XRD (X-ray diffraction, Bruker D8 Advance, Cu Ka radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)와 Raman (Raman spectroscopy, Horiba Jobin-Yvon LabRam Aramis spectrometer, Ar-ion laser excitation source, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 분석을 통하여 합성된 나노분말의 결정상과 이차상의 존재 여부를 확인하였다. HRTEM (high-resolution transmission electron microscopy)과 STEM-EDS (scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy; FEI Titan 80-300)을 이용하여 CZTGeS 나노분말의 morphology와 조성 분포를 조사하였다. 합성된 나노분말의 광학적 특성을 조사하기 위해 VARIAN Cary 5000 UV-vis-NIR spectrometer를 사용하여 diffuse reflectance를 측정하였다. Class-AAA solar simulator (Yamashita Denso, YSS-50S)를 사용하여 CZTGeSe 태양전지의 전류-전압(j - V) 곡선을 측정하였고, photonto-current conversion efficiency measurement system (PV Measurements, Inc.)을 사용하여 외부양자효율(EQE; external quantum efficiencies)을 분석하였다. Solar simulator와 EQE 측정 장비는 각각 미국 국립재생에너지연구소(NREL)의 보정 실리콘 태양전지 및 미국 국립표준기술연구소(NIST)의 보정 실리콘, 게르마늄 광다이오드를 이용하여 보정한 후 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.2}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 나노분말의 XRD 패턴을 Fig. 1(a)에 나타내었다. Ge의 몰분율이 높아질수록 kesterite CZTS 구조(JCPDS card no. 26-0575)의 주요 회절 면 즉, (112), (220), 그리고 (312) 면의 회절 peak 위치가 대체로 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 예를 들어, (112) 면의 위치를 살펴보면, Ge의 몰분율이 0.1에서 0.7까지 증가할수록 28.54, 28.66, 28.90, 28.96°까지 증가하는데, 이는 Sn^{4+} (0.55 nm)에 비해 이온 반경이 작은 Ge^{4+} (0.39 nm)의 첨가에 의해 CZTGeS의 격자상수가 감소했기 때문에 해석할 수 있고, CZTS의 Sn 자리에 Ge가 잘 치환되어 나노분말이 합성되었음을 증명한다. Ge 몰분율이 0.7인 샘플의 경우 (112), (220), (312) 면의 2-theta 값이 28.9°, 48.2°, 57.1°로 나타나고 있는데, 이것은 Ge 몰분율 0에 해당하는 CZTS (JCPDS card no. 26-0575)의 28.53°, 47.33°, 56.17°의 값보다는 크고, Ge 몰분율 1에 해당하는 $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ (CZGeS, JCPDS card no. 78-0781)의 29.32°, 48.83°, 57.99°에 보다 가까워지고 있음을 알 수 있다⁹⁾. CZTS와 CZGeS의 (112) 면 위치는 각각 28.53°와 29.23°인데, 상기한 Ge 몰분율에 따른 (112) peak 위치 이동은 대체로 lever rule을 잘 따르는 것으로 나타났다. 한편, Ge 몰분율 0.9에 해당하는 샘플의 (112) peak 위치는 28.90°인 것으로 미루어보아, 이 경우에는 합성 중에 Ge와 Sn의 완전한 고용이 이루어지지 않아 단일상이 형성되지 못한 것으로 여겨진다. 실제로, Ge 몰분율 0.9에 해당하는 XRD 패턴을 잘 살펴보면, 약 27.3°에서 이차상 peak이 관찰되는 것을 알 수 있다.

위와 같은 XRD 회절 peak의 이동은 Fig. 1(b)의 Raman 분석에서도 일관되게 나타난다. Ge의 몰분율이 0.1에서 0.9까지 증가할수록, A_1 vibration mode에 해당하는 peak 위치가 333, 336, 340, 344, 351 cm^{-1} 로 이동하는 것을 볼 수 있다. Ge 몰분율 0과 1에 해당하는 CZTS와 CZGeS의 A_1 mode

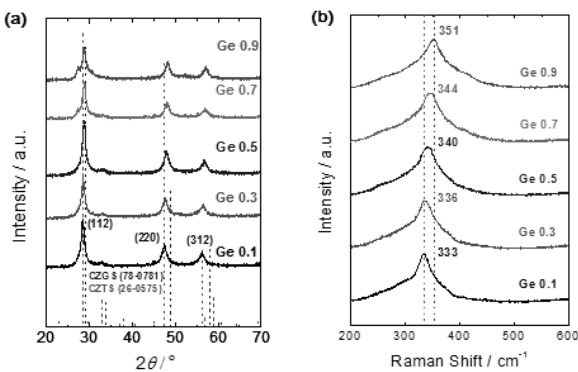


Fig. 1. (a) XRD and (b) Raman spectra of mechanochemically synthesized $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.2}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ nanocrystals as a function of Ge molar ratio

Raman scattering 위치가 332 cm^{-1} 와 359 cm^{-1} 이므로^{12,13)}, Fig. 1(b)의 Raman spectra 또한 합성된 분말 내에서 Sn과 Ge의 고용이 잘 이루어졌음을 보여준다고 할 수 있다. 다만, Ge 몰분율 0.9에 해당하는 샘플의 경우, Raman spectra 상에서는 뚜렷한 2차상의 징후를 발견하기 어려웠다.

합성된 $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.2}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ 나노분말 중 Ge 0.7 조성을 갖는 나노분말의 HRTEM image와 SAED (selected area electron diffraction) 패턴을 Fig. 2(a)-(c)에 나타내었다. 또, 나노분말의 각 구성 원소들의 공간 분포를 조사하기 위해 측정된 EDS elemental mapping 결과를 Fig. 2(d)에 나타내었다. 합성된 CZTGeS 나노분말은 10~20 nm 크기의 주 입자들이 약 100 nm 정도 크기의 agglomerates를 형성하고 있는 것으로 나타났다. Fig. 2(b)를 보면, lattice fringe를 비교적 뚜렷하게 관찰할 수 있어, 합성된 나노분말이 높은 결정성을 띠고 있음을 알 수 있게 해준다. 분석 결과, 관찰된 lattice fringe들은 kesterite 구조의 (112)과 (220) 면에 해당하고 각 면의 면간 거리(d -spacing, d_{hkl})는 0.308, 0.188 nm로 나타났다. 이는 CZTS의 값(0.312, 0.191 nm)¹²⁾보다는 작고, CZGeS의 값(0.304, 0.186 nm)¹³⁾보다는 큰 값이다. XRD와 Raman의 분석 결과와 마찬가지로, d_{hkl} 값이 CZGeS의 그것에 가깝게 감소하는 것으로 보아, CZTGeS 나노분말이 잘 합성되었음을 알 수 있다. 한편, Fig. 2(d)의 EDS elemental mapping 결과를 보면, 각각의 나노입자 내에서 모든 구성 원소들이 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

Ge 몰분율($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 별로 합성된 $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.2}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ 나노분말 샘플들의 광학적 특성을 조사하기 위하여 diffuse reflectance spectra를 측정하여 $F(R_\infty)hv = hv - E_g$ 방정식에 따라 $(F(R_\infty)hv)^2$ vs. hv 로 변환하여 Fig. 3에 나타내었다. 여기서, $F(R_\infty)$, h , 그리고 v 은 각각 Kubelka-Munk function, Planck's constant, 그리고 frequency를 나타낸다¹⁴⁾. $F(R_\infty)$ 은 diffuse reflectance(R)로부터 다음과 같은 관계식에

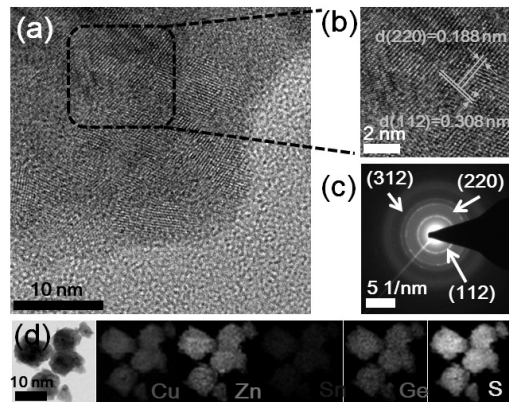


Fig. 2. (a) TEM image with low magnification, (b) high-resolution TEM image, (c) SAED patterns, and (d) STEM-EDS elemental mapping results for the as-synthesized $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.2}(\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7})\text{S}_4$ nanoparticles

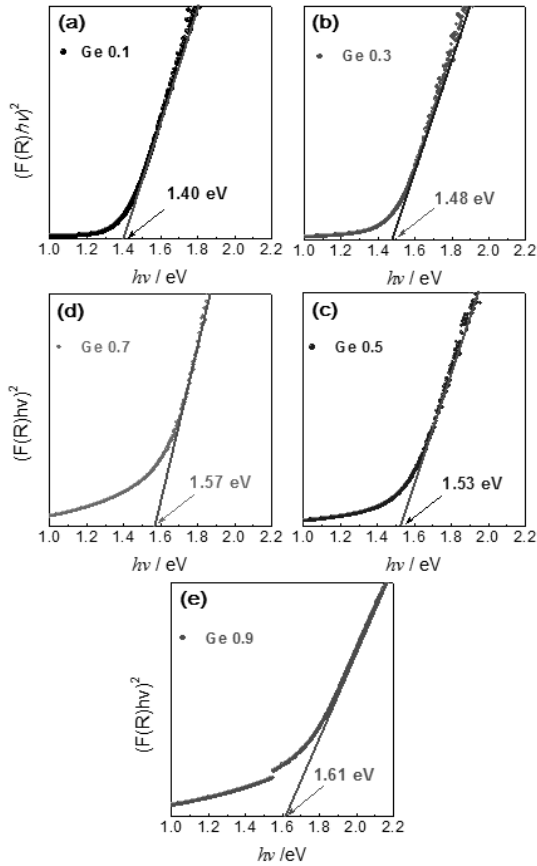


Fig. 3. $(F(R)hv)^2$ vs. hv plots calculated from diffuse reflectance spectra for $Cu_{1.8}Zn_{1.2}(Sn_{1-x}Ge_x)S_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$)

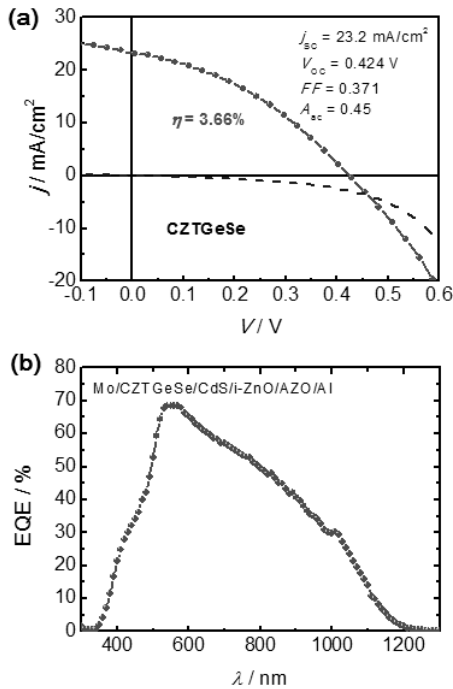


Fig. 4. Photovoltaic performance of the CZTGeSe thin film solar cell: (a) j - V curve under AM 1.5G illumination (●) and in the dark (dashed line) and (b) EQE curve

의해 얻어진다: $F(R_{\infty}) = (1-R_{\infty})^2/(2R_{\infty})$. 여기서, $R_{\infty} = R(\%)/R_{ref}(\%)$ 이고, R_{ref} 는 diffuse reflectance of reference이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, Ge의 몰분율이 증가할수록 밴드갭이 1.40 eV부터 1.61 eV까지 커지는 것으로 나타났다. 이는 상기한 XRD, Raman, TEM 분석 결과에 잘 부합하고, 기존의 보고들과도 잘 일치하는 결과이다^{9,10,11,15}.

Fig. 4는 합성된 $Cu_{1.8}Zn_{1.2}(Sn_{0.7}Ge_{0.3})S_4$ 나노분말을 이용하여 SLG/Mo/CZTGeSe/CdS/TCO/Al의 통상적인 박막태양전지 구조로 제작한 CZTGeSe 태양전지의 j - V 곡선 및 EQE 곡선이다. 비진공 공정으로 제조한 광흡수층을 기반으로 제작한 CZTGeSe 태양전지는 단락전류, $j_{sc} = 23.2 \text{ mA/cm}^2$, 개방전압, $V_{oc} = 0.424 \text{ V}$, 충전인자, $FF = 0.371$ 로 3.66%의 광전변환효율을 나타내었다.

4. 결론

진식 기계화학적 합성법(solvent-free mechanochemical method)을 이용하여 그 구성 원소 이외의 어떠한 화학 물질도 사용하지 않고, 친환경적이고 간단하게 $Cu_{1.8}Zn_{1.2}(Sn_{1-x}Ge_x)S_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 나노분말을 합성하였다. 합성된 CZTGeS 나노입자는 약 10~20 nm 정도의 크기로, 높은 결정성을 띠었다. Ge의 몰분율이 높아질수록 XRD 회절 각, Raman scattering wave number, 면간 거리, 그리고 밴드갭 등의 특성이 CZGeS의 그것에 가까워지는 것으로 나타났다. 특히, Ge의 비율이 높아질수록 1.40 eV부터 1.61 eV까지 밴드갭이 높아져, Ge 도핑이 kesterite 구조 박막태양전지의 밴드갭 조절을 위해 유효한 방법임을 확인하였다. 나노입자 기반 ink 제조 과정을 거쳐 비진공 공정으로 제조한 CZTGeSe 광흡수층을 적용하여 CZTGeSe 태양전지 소자를 제작하였으며, 3.66%의 광전변환효율을 얻을 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국과학기술연구원 미래원천사업(2E26510)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E Lotter, W. Witte, M. Powalla, "Effect of heavy alkali elements in $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells with efficiencies up to 22.6%", *Phys. Status Solidi PRL*, Vol. 10, pp. 583-586, 2016.
2. K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, "Thin-Film Solar Cells: An Overview", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, Vol. 12, pp. 69-92, 2004.

3. S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, K. Matsubara, "CIGS absorbers and processes", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, Vol. 18, pp. 453-466, 2010.
4. 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.
5. S. Merdes, D. Abou-Ras, R. Mainz, R. Klenk, M. C. Lux-Steiner, A. Meeder, H. W. Schock, J. Klaer, "CdS/Cu(In,Ga)S₂ based solar cells with efficiencies reaching 12.9% prepared by a rapid thermal process", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, Vol. 21, pp. 88-93, 2013.
6. 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.
7. 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.
8. W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi, "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency", *Adv. Energy Mater.*, Vol. 4, pp. 1301465-1301469, 2014.
9. Y. Li, W. Ling, Q. Han and W. Shi, "Colloidal Cu₂Zn(Sn_{1-x}Ge_x)S₄ nanocrystals: electrical properties and comparison between their wurtzite and kesterite structures", *RSC Adv.*, Vol. 4, pp. 55016-55022, 2014.
10. M. Morihama, F. Gao, T. Maeda, T. Wada, "Crystallographic and optical properties of Cu₂Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se₄ solid solution", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 53, pp. 04ER09-1-04ER09-6, 2014.
11. F. Li, Z. Xia, Q. Liu, "Insight into the Controlled Synthesis of Cu₂Zn(Ge,Sn)S₄ Nanoparticles with Selective Grain Size", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 120, pp. 16969-16976, 2016.
12. B. I. Park, Y. H. Hwang, S. Y. Lee, J. S. Lee, J. K. Park, J. H. Jeong, J. Y. Kim, B. S. Kim, S. H. Cho, D.-K. Lee, "Solvent-free synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals: a facile, green, up-scalable route for low cost photovoltaic cells", *Nanoscale*, Vol. 6, pp. 11703-11711, 2014.
13. S. Levchenko, M. Guc, C. Merschjann, G. Gurieva, S. Schorr, M. Lux-Steiner, E. Arushanov, "Photoluminescence characterization of Cu₂ZnGeS₄ single crystals", *Phys. Status Solidi C*, Vol. 10, No. 7-8, pp. 1079-1081, 2013.
14. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 15, pp. 627-637, 1966.
15. I. H. Kim, K. J. Kim, Y. J. Oh, K. H. Woo, G. Cao, S. H. Jeong, J. H. Moon, "Bandgap-Graded Cu₂Zn(Sn_{1-x}Ge_x)S₄ Thin-Film Solar Cells Derived from Metal Chalcogenide Complex Ligand Capped Nanocrystals", *Chem. Mater.*, Vol. 26, pp. 3957-3965, 2014.