Kesterite 태양전지소자의 연구 현황과 향후 전망

김주란
이화여자대학교
물리학과 및 신재생
에너지연구센터
통합과정 대학원생

조윌렴
이화여자대학교
물리학과 및 신재생
에너지연구센터
교수

초 록

박막 태양전지 기술은 현재 가장 큰 시장점유율을 보이고 있는 결정질 Si 태양전지의 차세대 후보로서 큰 관심을 받고 있다. 결정질 Si 태양전지보다 높은 효율로서, 저가로 생산할 수 있는 수준을 목표로 하여 $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) 를 비롯한 다양한 종류의 박막 태양전지들이 개발되고 있는데, 이 글에서는 최근에 범용성 초저가 박막 태양전지로 각광을 받고 있는 kesterite 박막 태양전지에 대해서 살펴보기로 한다. 가장 많이 연구되는 kesterite구조의 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ (CZT(S,Se)) 박막 태양전지는 차세대 태양전지의 유력 후보군인 화합물태양전지 중에서 CdTe와 CIGS 그리고 새롭게 떠오르고 있는 페로브스카이트 등에 비해 범용 무독성 원소를 광흡수층으로 사용한다는 장점을 가지고 있지만 아직까지는 이들보다 효율이 낮아 상용화하기에는 좀 더 시간이 필요할 것으로 판단된다. CZT(S,Se)계 박막 태양전지의 기본적인 물성, 공정, 분석법 등을 알아보고 고효율을 달성하는 방법에 대하여 제시하고자 한다. 공정에 대한 상세한 최근 동향과 설명은 최근 한국공업화학회 소식지에 실린 강진규 박사의 리뷰논문을 참고하였다.[1]

범용 무독성 박막 태양전지의 필요성

차세대 박막 태양전지로 CdTe와 CIGS 박막 태양전지가 물망에 오르고 있는데, Cd 독성으로 인한 안전성 문제와 Te, In, Ga의 희소성 문제로 대량생산에 어려움을 겪을 것으로 예상된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 CIGS 박막 태양전지의 In과 Ga을 값싸고 부존량이 풍부한 Zn와 Sn으로 대체하기 위한 연구가 활발하게 진행 중이다. 본 논문에서는 범용 무독성 원소만을 광흡수층에 포함하는 CZT(S,Se)계 박막 태양전지 연구에 대하여 알아보고자 한다.

차세대 박막 태양전지 구현을 위해서는 광흡수층 기판, 흡수층과 기판과의 물성 차이 극복, 그리고 대면적 양산 기술의 개발이 중요하다. CIGS 박막 태양전지의 단점은 광흡수층에 고가인 In을 사용하는 것이다. 비록 In이 Ag만큼 많이 매장되어 있고, 향후 10년간 CIGS와 투명 전도성 물질 생산에 충분할 만큼 채굴량이 안정적이지만, 현재 In이 주로 사용되는 곳이 평판 디스플레이의 투명 전극인 In_2O_3:Sn (ITO)이며, CIGS 박막 태양전지가 향후 5~6년 내에 두 번째로 많은 In 소모제품이 될 것으로 예상되면서, CIGS를 생산하는 비용은 단지 In의 생산 단가 뿐 만 아니라 점차 확산되고 있는 평판 디스플레이 시장과 연계되어 가격 상승 요인이 존재하고 있다.

소재 부존량 제한으로 인한 태양전지 대량생산 한계 극복 가능 기술로서 CZT(S,Se)계 물질의 중요성이 부각되고 있다. 연간 20 TWh를 넘는 전 세계 전력 소비량을 고려할 때 TW급 태양전지 발전의 도래가 예상되며, 이에 따라 태양전지 소재의 부존량 및 재료 가격이 중요한 결정인자로 부상할 것이다. CIGS 태양전지의 주요 원소인 In은 0.05 ppm 농도로 지각에 존재하며, 연간 600톤 소량 생산되어, 테라와트급 전력량 생산에 필요한 인듐 10,000톤 물량 대비 부족하다. 한편, CdTe 태양전지 구성원소인 Te은 지각에 0.001 ppm 농도로 소량 존재하여 연간 20 GW 생산 한계를 지니고 있으며, Cd 독성 우려로 CdTe 태양전지 설치 확산에 대한 저항이 있다.

반면에, 범용 무독성 원소 기반 광흡수층을 적용한 CZT(S,Se)계 박막 태양전지의 경우 소재기술과 소자화 기술의 확보가 모두 필요한 상태이다. 태양광 기술에 적용되는 핵심 소재들은 산업적 활용도가 매우 크지만 자원이 편재되어 있거나, 부존량이 절대적으로 적은 전략소재들이 많이 사용되기 때문에 사용량을 획기적으로 줄이거나 저가의 범용 소재로 대체하는 것이 필요하다. 미국 에너지성 (Department of Energy)에서는 에너지 산업에서 전략소재로 Li, Mn, Co, Ni, Ga, Y, In, Te, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy를 지정하여 관리하고 있으며, 이들 소재는 상황에 따라서 공급이 원활하지 않을 가능성이 있다. (근거: Critical Materials Strategy, U.S. Department of Energy, December, 2011) 우리나라의 경우, 17개 희토류 원소(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y)와 Mn, Mo, Co, W, Ti, Li, Mg, In, Cr를 묶어서 10대 희유 원소를 지정하여 관리하고 있다. 특정 원소들은 부존량 및 산업적 수요에 따라 시장 가격이 달라지며, 분포가 편재되어 있는 원소들은 전략적인 수단으로 이용되기도 하다. 따라서 우리나라의 지속가능한 태양광 기술 발전 및 시장 형성을 위해서는 이러한 전략 소재 및 희유 원소를 탈피할 수 있는 소재의 접근이 매우 중요하다. 단기적으로는 현재 In, Ga과 같은 희유 원소를 Zn, Sn, Bi, Sb, Fe, Ge 등과 같은 범용 소재로 대체하고, 중장기적으로는 희유 원소에서 완전히 탈피할 수 있는 범용 소재 기반의 신소재 적용 박막 태양전지 신소재 개발에 대한 지원이 적극적으로 이루어져야 한다. 또한 태양광 기술에 적용되는 핵심 소재들 중 Cd, Pb 등은 인체 및 환경에 치명적인 유해 원소이므로 완전 대체가 필요하다.

따라서, 이러한 범용 무독성 신소재 개발을 통해 박막 태양전지 분야 원천 기술을 확보하여 관련 산업 기술 및 시장을 선도할 수 있는 기반을 확보할 필요가 있다. 칼코지나이드 소재는 주기율표의 6족의 칼코젠 원소로 구성되는 화합물 소재이며, 상변화 특성 및 광전변환 특성을 활용하여 차세대 원천 소재 개발에 활발히 적용되고 있다. 칼코지나이드 재료는 효율이 높은 광흡수층 구현이 가능하여 에너지 소자 재료로 유리하며, 장기적으로 정보 및

에너지 관련 산업, 의료 산업, 신재생 에너지 및 환경 산업 등을 동시에 발전시킬 수 있는 융합기술 개발 재료이다. 이런 전반적인 상황을 고려할 때, 광흡수도가 매우 높은 것으로 알려진 kesterite 계열의 박막 태양전지에 대한 관심이 어느 때보다 높다고 할 수 있다.

Kesterite 태양전지 국내외 연구 현황

해외 동향

유리 기판을 적용한 범용 원소 기반의 칼코지나이드 광흡수층 기반 무기 박막 태양전지의 연구는 CZT(S,Se)계 광흡수층에서 비교적 높은 효율이 구현되고 있다. IBM (미국)에서는 용액 공정을 이용해 12.6%의 CZT(S,Se) 최고 효율 소자를 구현했으며, 2015년에는 evaporation 공정을 이용해 11.6%의 CZTSe 소자를 구현했다. 현재까지도 가장 높은 효율로 공인되고 있다. Solar Frontier(일본)에서는 스퍼터링 공정을 적용하여 CZT(S,Se) 모듈을 개발하고 있으며, 10% 정도의 결과를 발표하고 있다. AIST(일본)도 Ge을 이용한 후공정을 도입하여 12% 정도의 효율을 발표하였고, 유럽의 여러 주요 기관(IREC, HZB, Tallin)과 중국의 Nankai 대학 및 호주의 UNSW도 10% 정도의 효율을 보고하였다.

범용 원소가 적용된 칼코지나이드 광흡수층 기반 플렉시블 박막 태양전지 연구 역시 주로 CZT(S,Se)계 광흡수층을 적용하여 진행되고 있다. 플렉시블 응용은 박막 태양전지의 새로운 응용 방향으로 큰 각광을 받고 있다. NREL(미국)은

표 1. 범용 원소 적용 칼코지나이드 광흡수층 기반 무기 박막 태양전지 해외 대표 연구 사례

연구수행 기관	연구개발의 내용	참고 문헌
IBM (미국)	• Hydrazine 기반으로 용액 공정을 적용하여 12.6%의 최고 효율 CZT(S,Se) 무기 박막 태양전지 구현 • 또한 evaporation 공정을 적용하여 11.6%의 CZTSe 무기 박막 태양전지 구현	[2] [3]
Solar Frontier (일본)	스퍼터링 공정을 적용하여 7 cm x 7 cm 크기의 sub-module을 제작, 11%의 효율을 발표	[4]
AIST (일본)	Ge 도핑된 CZTSe 박막 제작하여 0.54 V의 높은 개방전압을 보이는 태양전지 효율 10.03%를 보고	[5]
IREC (스페인)	광흡수층 박막 위에 nano-Ge 층을 적용하여 높은 개방 전압(0.453 V), 전류밀도 (33.3 mA/cm^2), 그리고 고효율(10.1%) 보고	[6]
Nankai대학 (중국)	Mo 배면 전극을 2층으로 올린 뒤 CZTSe 흡수층을 올려 $MoSe_2$의 형성을 효과적으로 억제, 7.2%의 CZTSe 박막 태양전지를 제작	[7]
UNSW (호주)	Cd 도핑된 CZTS 광흡수층을 제작하여 band tailing을 감소 시키고 개방전압을 향상, 11.5% 효율을 보고	[8]

표 2. 범용 원소 적용 칼코지나이드 광흡수층 기반 플렉시블 박막 태양전지 해외 대표 연구 사례

연구수행 기관	연구개발의 내용	참고 문헌
NREL (미국)	Nanoparticle 기반 공정을 이용하여 CZTSe 플렉시블 박막 태양전지를 구현하여 stainless steel 기판상에 8.38%, Mo foil 기판상에 7.52% 달성	[9]
IREC (스페인)	Stainless steel 기판에 barrier 기술을 적용, 스퍼터링 공정을 적용하여 Cu-Zn-Sn metallic stack 구조 형성 후 열처리하여 CZTSe 플렉시블 박막 태양전지 효율 6.1% 구현	[10]
Beijing University of Technology (중국)	Mo foil 기판상에 Mo 전극을 추가 형성 후, CZTS를 electrodeposition으로 형성하여 효율 3.82%를 구현	[11]
State University of New York (미국)	Flexible glass 기판상에 스퍼터링 공정 기반 CZTS를 형성하여 효율 3.08% 구현	[12]
Donghua University (중국)	Al foil 기판상에 CZTS nanocrystal을 적용하여 효율 1.94% 구현	[13]
Shanghai Jiaotong University (중국)	Polyimide 기판상에 screen printing 공정 기반 CZTS를 형성하여 효율 0.49% 구현	[14]

nanoparticle 공정으로 CZTSe 광흡수층을 금속 기판 위에 형성했으며, stainless steel 상에 8.38%, Mo foil 상에 7.52%의 효율을 보고했다. 폴리머 기판의 경우, 상해교통대학(중국)에서 polyimide(PI) 기판에 screen printing 공정을 적용하여 CZTS 박막 태양전지의 효율 0.49%를 보고했다. IREC(스페인)은 진공 공정으로 stainless steel 상에 CZTS 광흡수층을 형성해서 6.1% 효율을 보고했다.

국내 동향

국내 역시 해외와 마찬가지로 유리 기판을 적용한 범용 원소 기반의 칼코지나이드 광흡수층 기반 무기 박막 태양전지의 연구는, 주로 CZT(S,Se)계 광흡수층에서 비교적 높은 효율이 구현되고 있다. DGIST는 스퍼터링 공정을 적용하여 CZT(S,Se) 효율 12.3%를 구현했으며, 전남대에서는 스퍼터링 공정으로 9.24%의 효율을 달성하였다. KIER에서는 CuS nanoparticle과 $Sb(ac)_3$ ink를 사용한 hybrid ink spin coating 공정을 적용하여 3.22%의 효율을 발표하였다. 최근에 KAIST에서도 co-evaporation을 이용하여 비교적 좋은 결과가 나오고 있다. 플렉시블의 경우, 국내에서는 범용 원소 기반의 칼코지나이드 플렉시블 박막 태양전지에 대한 연구 결과 보고는 많지 않기 때문에 해당 분야에 대한 연구 활성화가 필요하다. DGIST는 선도적으로 CZTSe 플렉시블 박막 태양전지를 구현하여 5.98%의 효율을 발표하였다. GIST 차세대에너지연구소에서는 roll-to-roll transfer 방법을 이용한 CZT(S,Se) 박막 태양전지 연구를 진행 중이다.

Kesterite 기본 물질 특성

구조적 성질

$Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ (CZT(S,Se)) 기반 물질은 kesterite 구조를 갖는 널리 알려진 물질 중 한가지이다. 다양한 방법으로 현재까지 연구되고 있으나, 상 형성, 결정성장, 구조와 물리적 특성의 상호 관계와 같은 근본적인 이해는 매우 부족하다. 일반적으로는 CIGS의 연구에서 축적된 이해를 바탕으로 kesterite의 성장과 특성을 설명하고 있다. 우리는 조성의 변화가 결정 성장, 상 형성, 캐리어 수송, 표면 전위에 미치는 영향에 초점을 맞추어 연구하였다. 이는 CZT(S,Se)의 변환 효율을 20% 이상으로 끌어올리는 데 매우 중요하다.

일반적으로 CZT(S,Se)는 S과 Se의 포함여부에 따라 구분된다. CZT(S,Se)는 2성분계인 II-IV ZnS 구조를 원형으로 한다. II족의 원소가 I, III족의 원소로 치환되어 $I-III-VI_2$ 3성분계 화합물인 $CuInS_2$로 되어 CIGS의 기본 구조를 이루게 된다. 여기에서 더 나아가 III족의 원소가 II, IV 족의 원소로 치환되어 $I_2-II-IV-VI_4$ 구조의 Cu_2ZnSnS_4가 만들어진다. CZTS는 $CuInS_2$ 중 In의 절반은 Zn로 나머지 절반은 Sn으로 치환된 물질로 원소들의 배열위치에 따라 PMCA, stannite 또는 kesterite 구조가 가능하나, PMCA 구조는 구체적으로 벌크 또는 박막의 단일상으로 보고된 적이 없으며, 자연상에는 stannite 또는 kesterite 구조로 발견된다. Stannite 구조의 CZTS는 Cu-Cu 층에 Zn-Sn 층이 함께 있게 되고 kesterite 구조의 CZTS는 Cu-Sn 층

표 3. 범용 원소 적용 칼코지나이드 광흡수층 기반 무기 박막 태양전지 국내 대표 연구 사례

연구수행 기관	연구개발의 내용	참고 문헌
DGIST	• 스퍼터링 공정 적용, 금속 전구체 형성 후, H_2S와 Se 기화를 통해 CZT(S,Se) 무기 박막 태양전지 13.8% 효율 구현 • 또한 에너지 밴드갭 제어를 통해 12.3%의 CZT(S,Se) 무기 박막 태양전지 효율 구현	[15] [16]
전남대	• 스퍼터링 공정을 적용하여 9.24% 효율의 CZT(S,Se) 구현 • Cu-Sn-S nanocrystal 합성 후 황 열처리 공정을 통해 Cu_2SnS_3 무기 박막 태양전지 2.77% 효율 구현	[17] [18]
KAIST	Al_2O_3 layer을 이용하여 CZTSe 광흡수층 계면의 결함을 제어, 7.76% 효율을 보고	[19]
KIER	CuS nanoparticle과 $Sb(ac)_3$ ink를 적용하고 450°C RTP를 적용하여 3.22% 효율의 $CuSbS_3$ 무기 박막 태양전지 구현	[20]

과 Cu–Zn 층이 교대로 배열되어 있다. Kesterite 구조가 stannite 구조에 비하여 광흡수 등에 우월하며 열적으로 안정한 것으로 알려져 있기 때문에 kesterite 가 주로 태양전지 소자로 고려되고 있다. 그러나, 두 구조가 매우 유사하여 x선회절법 등으로는 구분할 수 없어서 순수한 kesterite 상으로 된 태양전지 소자를 제작하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

CZT(S,Se)는 가시광선과 적외선 영역에서 $10^4 cm^{-1}$의 높은 광흡수 계수, 1.0–1.5 eV의 적절한 밴드갭을 갖는 등 태양전지의 광흡수층으로서 응용가능성이 높다. 그러나, kesterite 구조의 CZT(S,Se)는 chalcopyrite 구조의 CIGS에 비하여 원소의 조성비에 민감하게 영향을 받는다. Cu/(Zn+Sn) 비율과 Zn/Sn 비율의 역할과 기능에 대해서 많은 연구가 이루어졌으나 아직 공정에 따른 최적화 비율이 알려져 있지 않고 Cu, Zn, Sn의 역할이 결함 및 이차상과 어떤 역할을 하는지 규명될 필요가 있다. CIGS의 경우 많은 이차상이 발견되지 않지만, CZT(S,Se)는 약간의 조성 이탈에도 이차상이 많이 생기기 때문이다.[21]

CZT(S,Se) 물질에서는 다양한 결함이 관찰될 수 있다. 다양한 이온 종류들이 비슷한 반지름을 가지기 때문에 vacancies, antisites, 그리고 interstitials과 그 복합체와 같은 결함을 가질 수 있다. 이러한 결함들은 그림1에서 볼 수 있듯이 CZT(S,Se) 물질 밴드갭 안에서 얕은 donor level, 얕은 acceptor level, mid-gap states, 그리고 deep trap states가 형성될 수 있다고 보고되었다.

이러한 복합적인 결함들은 화학적 퍼텐셜 변동에 영향을 미치고, 이는 화학양론적 변동을 야기할 수 있다.[23,24] Kesterite 상과 이차상의 경쟁적인 형성과 함께 CZT(S,Se)의 p타입 전도성은 V_{Cu}와 Cu_{Zn} 결함과 관련이 있기 때문에 Cu/(Zn + Sn) 와 Zn/Sn 비율은 CZT(S,Se) 태양전지 구동에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, Cu는 S 보다 빠른 확산 속도를 가지기 때문에 Mo 배면전극과 CZT(S,Se) 광흡수층 사이에 void를 만들 수 있다. Zn_{Cu} 은 양의 전하로 charge 되고 shallow donor처럼 행동하는데, 구조적인 이질성 때문에 전자–홀 재결합이 증가하고 개방전압의 저하를 야기한다. 이는 CZT(S,Se)의 밴드갭이 1.0–1.5 eV 임에도 불구하고 실제 가장 높은 CZT(S,Se) 태양전지의 개방전압이 ~0.5 V 수준인 것으로 보아, 물질 내의 유효한 결함들이 개방전압 특성을 약화시키는 요인이라고 할 수 있다. 그러나 모든 결함들이 태양전지에 나쁜 영향을 미치는 것은 아니다. V_{Cu}와 Zn_{Cu}의 결함 쌍 [$V_{Cu} + Zn_{Sn}$]은 CZT(S,Se) 태양전지 내에서 전하의 이동을 가능하도록 만들기 때문에 전체적으로는 소자 구동에 긍정적인 영향을 미칠 수 있다.[25] [$V_{Cu} + Zn_{Sn}$] 결함 쌍은 가전자대와 전도대의 끝을 낮추고, 동시에 전자를 Cu–poor, Zn–rich 구역으로 끌어당기면서 버퍼층으로 전자를 보낼 수 있기 때문에 전하 거동에 도움을 줄 수 있다.[26]

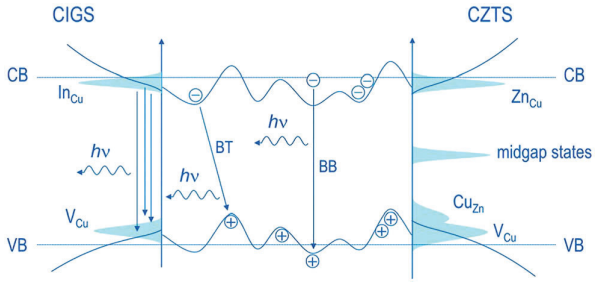

그림 1. Cu–poor CIGS와 Cu–poor, Zn–rich CZT(S,Se) 물질의 밴드 다이어그램. CIGS는 band tail만 형성하는 반면, CZT(S,Se)에서는 band tail과 함께 mid–gap states도 존재 [22]

이차상 생성의 문제

CZT(S,Se) 태양전지가 CIGS 태양전지의 구동 성능을 따라 잡기 위해서는 불순물이 없고 상조절이 가능한 CZT(S,Se) 박막의 제작이 가능해야 한다. 하지만 CZT(S,Se)의 안정한 상영역은 매우 좁기 때문에 박막을 제작하는 과정이나 제작 후 공정에서 이차상이 형성되기 쉽다.

CZT(S,Se) 물질에서 나타날 수 있는 이원소 이차상은 $Cu_2(S,Se)$, Zn(S,Se), Sn(S,Se), $Sn(S,Se)_2$ 등이 있고, 삼원소 이차상으로는 $Cu_2Sn(S,Se)_3$ (CT(S,Se))가 있다. 이차상을 제어하고 CZT(S,Se) 상이 형성될 수 있는 조건은 Cu–poor라고 보고되었는데, 이 때 Zn와 Sn의 휘발 특성 때문에 고온의 S 혹은 Se 분위기에서 이차상이 만들어질 가능성이 높다. ZnS 이차상은 3.54 eV의 큰 밴드갭을 가

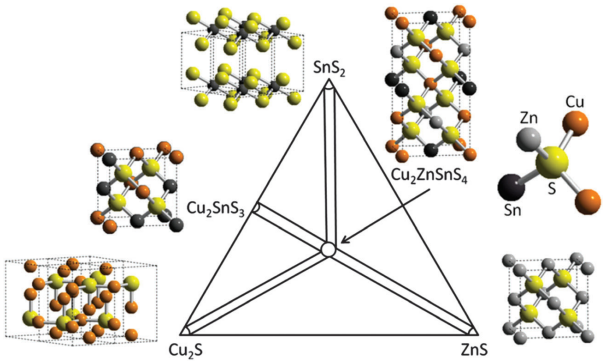

그림 2. CZT(S,Se) 물질의 pseudoternary 상 다이어그램

지고 있기 때문에 본질적으로 절연 특성을 가지고, 따라서 전자-홀 쌍이 만들어진 영역이 줄어들어 전하 수집에 영향을 미친다. 또, Zn(S,Se)의 결정 구조는 CT(S,Se)와 비슷하기 때문에 x선회절 측정에서는 구별되기 어렵다. 반면, $Cu(S,Se)_2$ 이차상은 높은 전도성을, 그리고 $Sn(S,Se)_2$는 n타입 전도성을 가지기 때문에 CZT(S,Se) 안에서 불필요한 다이오드 접합을 만들어 전자-홀 재결합을 야기할 수 있다. 그 외에도 Sn(S,Se)는 1.1 eV의 밴드갭을 가지는 p타입 물질이지만 Sn과 S의 결합 상태에 따라 $Sn_2(S,Se)_3$ 혼합 이차상을 만들 수도 있다. CT(S,Se)는 Zn-poor 조건에서 형성되는 이차상인데, 그 광학적 성질이 CZT(S,Se)와 비슷하지만 광흡수 효율은 떨어지기 때문에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다. 이렇게 원치 않는 이차상의 형성은 전구체 증착 후의 열처리 공정의 온도, 시간 등에 매우 강하게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.[27]

Kesterite 태양전지 제조 및 분석

화합물 반도체 태양전지의 구조는 보통 유리 기판 위에 배면 전극을 올리고 p타입 광흡수층 증착 후에 n타입 버퍼층을 올리고 전극을 올리는 구조를 가지고 있다. 태양전지 내에서 p-n 반도체 접합을 이용하여 전자와 홀을 분리하고 외부 회로를 연결하면 태양광으로부터 받은 빛 에너지가 전기 에너지로 변환되어 일을 할 수 있다. CZT(S,Se) 태양전지 또한 현재까지 같은 구조를 가지고 있으며, 이는 CIGS 태양전지의 구조와 같다. 따라서 CZT(S,Se) 태양전지 효율을 높이기 위해서 다양한 태양전지 제조 방법들이 연구, 개발되고 있다. 분석에서도 마찬가지로 CIGS 태양전지를 분석한 방법과 유사하게 진행하면서 CIGS에서 보인 특성과 CZT(S,Se) 물성이 비교 분석되는 경우가 많았다. 본 연구에서는 CZT(S,Se) 박막의 국소 영역 전기적 특성과 함께 소자 특성을 함께 분석하여 보다 깊이 있는 분석 도구들을 중심으로 서술하였다.

Kesterite 태양전지 소자 제조 방법

CZT(S,Se) 박막 제조 공정은 크게 진공 공정과 비진공 공정으로 나눌 수 있다. 진공 공정으로는 단일 CZT(S,Se) 화합물 증착, CZT(S,Se) 전구체의 동시 증착(co-evaporation) 및 동시 스퍼터링(co-sputtering) 방법이 있다. 비진공 공정으로는 CZT(S,Se) 나노 결정(nano-crystal)을 이용한 전기 화학적 공정 및 hot-injection 방법과 하이드라진(hydrazine) 기반의 전구체 용액을 이용하는 방법이 있다. 또, 전구체를 먼저 증착하고 열처리를 통해 CZT(S,Se) 박막을 만드는 2-step 공정과 한 번의 공정으로 만들 수 있는 1-step 공정이 있다.

진공 공정의 CZT(S,Se) 박막 제작은 고진공에서 열증착법(thermal evarporation), 전자빔증착법(electron beam evaporation), 그리고 스퍼터링(sputtering)을 이용하여 제작될 수 있다. 고진공 조건에서는 원하는 화학조성의 CZT(S,Se) 박막을 제작할 수 있다는 장점이 있지만 비용 절감의 측면에서는 개선될 여지가 있다. 진공 증착 공정의 과정 중에 박막 증착의 속도 및 기판의 온도, 증착 시간 등은 박막의 질과 조성에 중요한 영향을 미칠 수 있다고 보고되었다. 진공 증착법으로 만들어진 CZT(S,Se) 박막 태양전지의 최고 효율은 DGIST의 12.3%로 보고되었다. 12.3% CZT(S,Se) 박막 태양전지의 경우 금속 전구체를 쌓아 동시에 셀렌화, 황화 열처리 시킨 2-step 방법으로 박막을 제작하였다.[16]

스핀코팅을 비롯한 비진공 공정으로 제작된 CZT(S,Se) 박막은 보통 용액 기반 공정을 이용하여 이루어진다. 다양한 용액 기반 공정들이 보고되어 왔는데, CZT(S,Se) 전구체를 용액으로 만들거나, CZT(S,Se) 나노 입자가 포함된 용액, 혹은 전기 화학적 증착 등의 방법들이 있다. 지금까지 보고된 가장 높은 효율의 CZT(S,Se) 태양전지(12.6%)도 비진공 증착법 중의 하나인 하이드라진(hydrazine) 용액 공법으로 제작되었다.[2] 전구체 슬러리(slurry)에 포함된 Cu(S,Se), Zn(S,Se), Sn(S,Se) 와 같은 금속 칼코지나이드는 비교적 쉽게 분산되고, Cu-poor, Zn-rich 한 조성비를 만들 수 있다. 따라서, 슬러리 용액을 이용하면 원하는 원소 조성을 만들기 용이하고, 입자 용액을 사용했을 때 필요한 고착제(binder)를 필요로 하지 않는다. 또한 박막의 균열이 적고 균질한 CZT(S,Se) 상을 형성할 수 있다.

Kesterite 태양전지 소자의 분석방법

– Raman 비탄성산란

CZT(S,Se) 흡수층을 성장시킬 때 발생되는 이차상의 종류를 파악하기 위한 측정으로 Raman 비탄성산란 분광법을 이용할 수 있다. Raman 비탄성산란은 적외선 분광과 같이 물질의 진동 스펙트럼을 측정하여 물질 내의 결정구조 연구, 물질의 정성/정량 분석으로 사용될 수 있다.

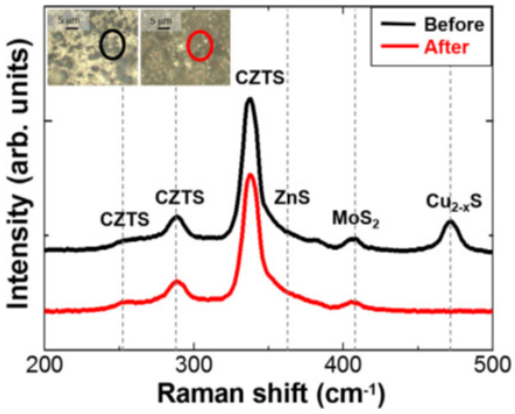

그림 3. CZTS 박막 KCN 에칭 전(검은색)과 후(빨간색)의 Raman 비탄성 산란 스펙트럼. KCN 에칭에 의해 CZTS 박막 표면에 존재하던 $Cu_{2-x}S$(472 cm^{-1}) 이차상이 제거된 것을 알 수 있다.[28]

따라서 Raman 비탄성산란 측정을 통해 흡수층 표면에 생성되는 이차상을 알아낸 후, 후처리 공정을 시도하여 공정 전후의 Raman 스펙트럼을 비교하여 이차상 분포의 변화를 파악할 수 있다. 이런 방법으로 최적화된 후처리 공정을 찾을 수 있다.

– Admittance 분광법

박막 태양전지 광흡수층 물질 내의 결함의 존재는 전자–홀 재결합을 야기할 수 있는 주된 원인 중의 하나이다. Admittance 분광법은 밴드갭 안에 존재하는 결함의 에너

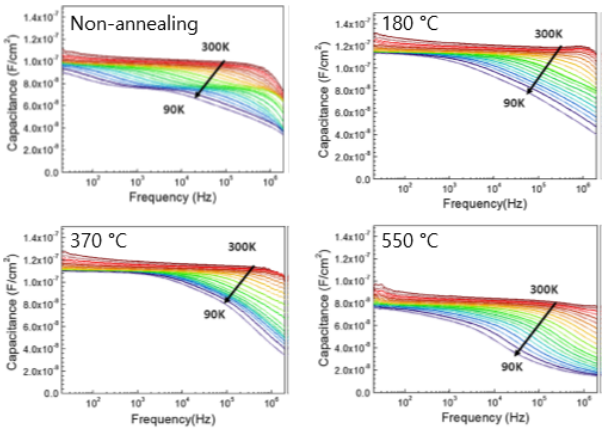

그림 4. Mo 배면전극의 열처리 온도에 따른 CZTS 박막 태양전지의 Admittance 분광 스펙트럼. 온도 범위는 90–300 K, 주파수 범위는 20 Hz – 2 MHz이다.[29]

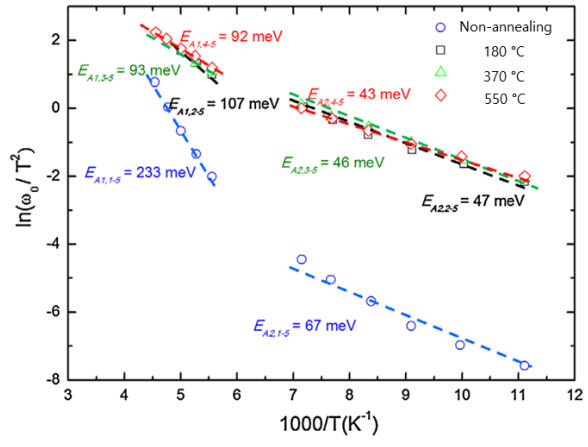

그림 5. Admittance 분광 결과로 계산한 정전용량 함수. 높은 주파수에서의 정전용량은 자유 전하 밀도에 의해 결정되며, 낮은 주파수에서는 deep trap 의해 나타난다.[29]

지 준위를 측정할 수 있는데, 정전용량(Capacitance)을 이용한 분석 방법 중의 하나인 Admittance 분광 측정은 다수 캐리어 트래핑 결함(majority carrier trapping defects) 특성을 결정할 수 있다. 온도와 교류 전압의 주파수에 반응하는 전류 반응을 이용하여 전기적으로 유효한 결함들을 분석할 수 있다.

– Kelvin probe force microscopy

태양전지에 흡수된 빛에 의해 생성된 전자–홀 쌍은 전자와 홀이 각각 반대쪽 전극으로 이동하여 광전류를 생성하여 태양전지 효율에 기여하거나, 또는 결함 등의 요인으로 다시 결합하여 에너지를 손실하는 과정을 따르게 된다. KPFM(Kelvin probe force microscopy)을 이용하여 흡

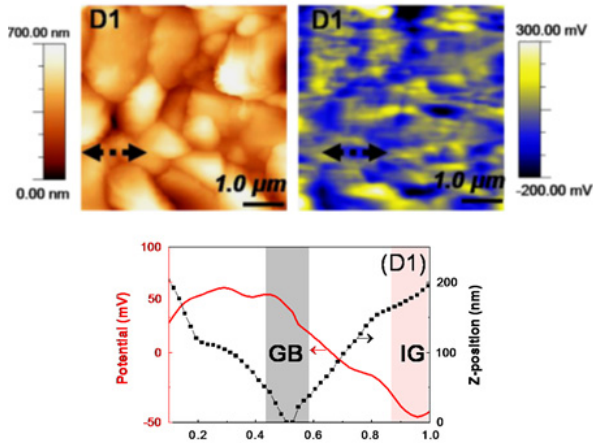

그림 6. KPFM으로 얻은 CZT(S,Se) 박막 표면의 형상 및 표면 퍼텐셜 결과를 보여주고 있다. Grain boundary 따라서 위쪽으로 퍼텐셜 굽힘이 생긴다.[30]

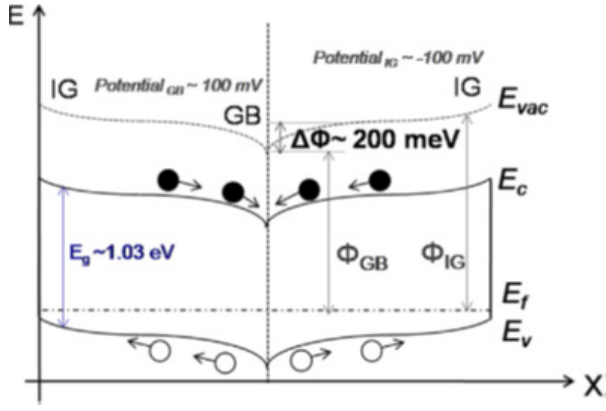

그림 7. 그레인 경계에서의 표면 퍼텐셜 굽힘을 근거로 하여 나타낸 밴드 굽힘. 밴드 굽힘에 따라 전자는 그레인 경계 쪽으로, 홀은 그레인 안쪽으로 밀려 이동하는 수송과정을 알 수 있다.[30]

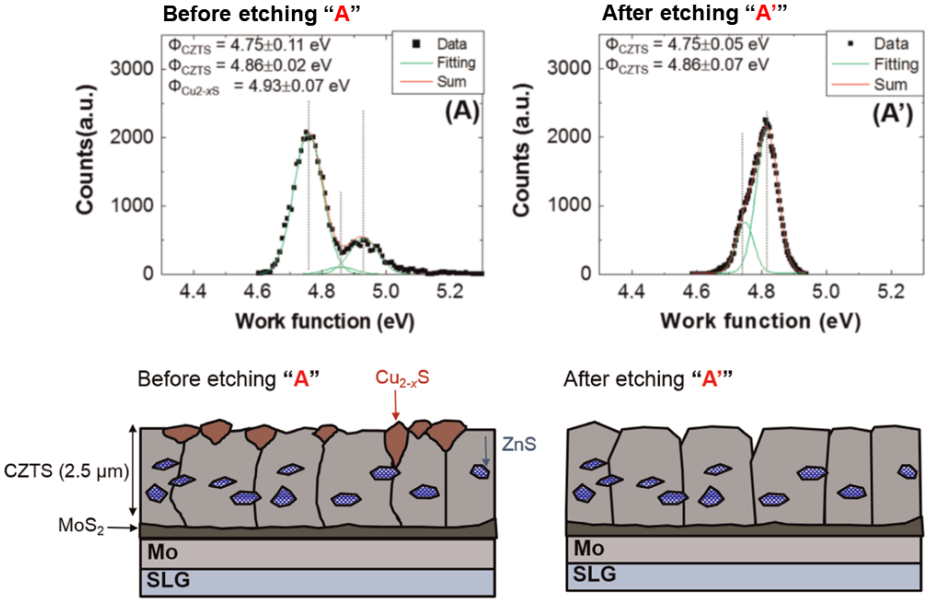

그림 8. CZTS 박막 KCN 에칭 전(A)와 후(A')의 표면 일함수 분포. KCN 에칭에 의해 CZTS 박막 표면에 존재하던 $Cu_{2-x}S$(Φ_{Cu2-xS} = 4.93 ± 0.07 eV) 이차상이 제거된 것을 알 수 있다.[28]

수층 표면의 퍼텐셜 측정이 가능하고 (그림 6), 표면에 존재하는 결함의 충전(charging)과 방전(discharging)도 분석할 수 있다. 단결정 태양전지에서 그레인 경계는 주된 전자-홀 재결합 장소로 전하 거동 손실의 요인으로 보고되었으나, 다결정 CZT(S,Se) 박막 태양전지의 그레인 경계에서는 정전기적 모델에 의해 아래쪽으로 휜 밴드가 전자를 끌어당기고 홀을 밀어내 전자-홀 재결합을 감소시키는 효과가 있다 (그림 7). 이런 식으로, 전자-홀 거동에 대한 기본 메커니즘을 이해하고 태양전지 소자 특성 향상에도 기여할 수 있다.

또한, KPFM은 금속 팁과 샘플의 일함수 차이를 이용하여 표면 퍼텐셜을 측정하기 때문에 금속 팁의 일함수를 알면 샘플 표면의 일함수도 구할 수 있다. 이 때, 표면에 존재하는 이차상을 관측할 수 있고(그림 8), 따라서 태양전지 효율 향상을 위해 수행한 다양한 후공정 처리의 효과를 확인할 수 있으며 더 나아가 최적화된 공정 조건을 제시할 수 있다.

– 투과전자현미경

태양전지 소자의 각 층과 계면에서의 미세구조 및 결정상을 확인하기 위해 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy, TEM)을 이용할 수 있다. 박막을 구성하는 요소, 이들의 형상, 크기, 분포 그리고 조직 내의 결함을 관찰할 수 있으며(그림 9), 전자회절법을 이용하면 시료의 결정 구조와 방위관계를 분석할 수 있다. 또한 EDS (Energy dispersive spectrometry) 및 EELS(Electron energy loss spectrometry)를 이용하면 태양전지 각 층 단면에서 국부적인 화학적 조성 및 전기적 특성을 확인할 수 있다.

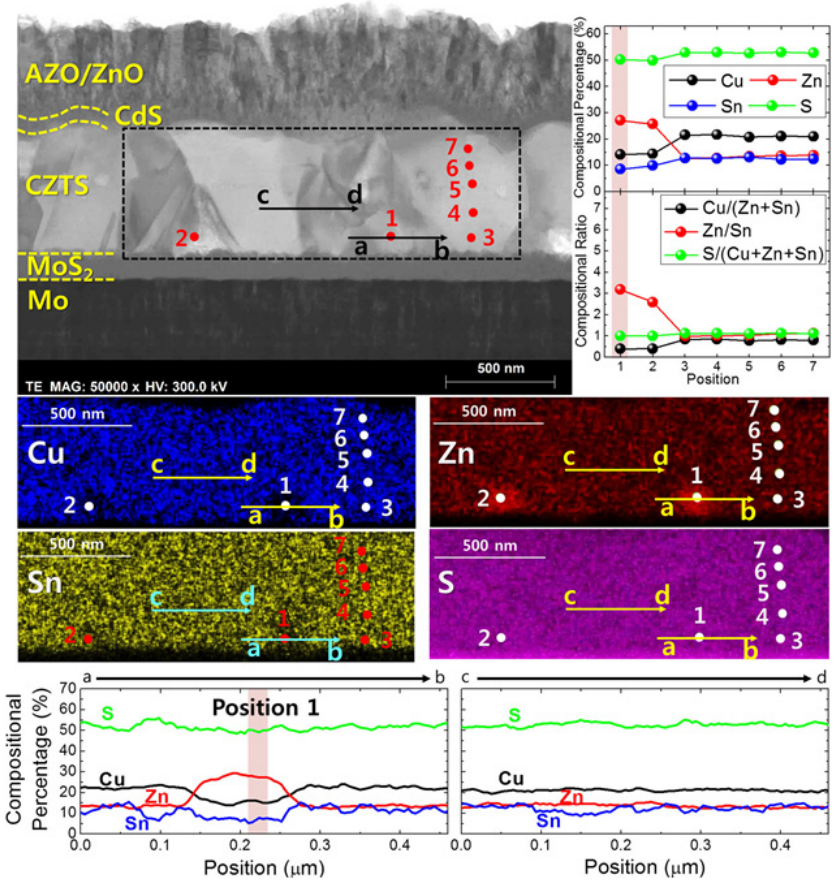

그림 9. CZTS 박막 태양전지의 단면 TEM 이미지를 통한 각 층의 단면 형상. 미세구조를 관찰하면서 EDS 측정을 통해 광흡수층 내에서의 화학적 조성 분포를 확인할 수 있다. 조성 분석의 정밀도는 높지 않으나 kesterite 흡수층의 분석에 큰 도움이 된다.[31]

– Atomic probe tomography

Atomic probe tomography는 원자 단위의 화학적 분포를 측정할 수 있는 분석법으로, 이를 이용하면, 그림 10에서와 같이 CZTS 박막 태양전지 내의 3차원 미세구조를 볼 수 있다. 특히 태양전지의 효율 제고를 위해 적용했던 공정 기술에 대한 직접적인 근거 및 요인을 제공할 수 있다.

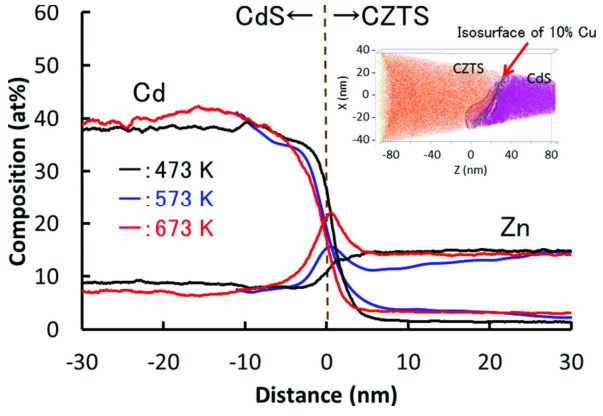

그림 10. CZT(S,Se) 흡수층과 CdS 버퍼층 계면의 3차원 원소 분포 이미지 및 원소 조성 분포 그래프. 물질 내, 혹은 계면에서 원소 단위의 화학적 조성 분포를 통해 태양전지 특성 변화를 설명할 수 있다.[32]

Kesterite 태양전지 소자의 향후 전망

– 개방전압 저하

CIGS와 유사한 특성을 가지면서도 저비용으로 제작할 수 있는 CZT(S,Se) 태양전지의 개발 이후, 어떻게 CIGS 태양전지와의 차이를 채울 수 있느냐는 핵심 질문으로 남아있다. CIGS 태양전지와 CZT(S,Se) 태양전지 각각 최고 효율을 보유하고 있는 소자의 특성을 보면 개방 전압에서 큰 차이가 나타나는 것을 알 수 있다.[2,33] CZT(S,Se) 태양전지에서 개방 전압이 낮은 이유 중의 하나는 광흡수층과 버퍼층 사이의 밴드 장벽으로 인한 전하 거동 특성의 저하, 그리고 계면 사이의 결함 문제가 있다. CIGS 태양전지의 경우, In을 Ga으로 대체하거나, 혹은 Se를 S로 대체하면서 밴드갭을 조절할 수 있지만 CZT(S,Se)의 경우 Sn과 Zn이 서로 대체되는 형식으로 밴드갭을 변경할 수 없으므로 이를 해결 할 수 있는 다른 방법을 모색할 필요가 있다. 또 광흡수층 표면에 존재하는 이차상이나 계면에 있는 결함들을 제어해야 높은 개방전압을 얻고 나아가 CIGS 태양전지와의 격차를 줄일 수 있는 고효율 CZT(S,Se) 태양전지를 만들 수 있을 것이다.

– 이차상 및 결함 제어

앞서 설명했던 것과 같이 CZT(S,Se) 박막 형성 시, CZT(S,Se)의 상이 안정하게 존재할 수 있는 영역이 좁기 때문에 박막 내에 이차상이 형성될 가능성이 높다. CZT(S,Se) 광흡수층 박막에서 이차상을 줄이기 위해 각 금속 원소의 비율을 적절하게 조절해야할 필요가 있다. CZT(S,Se)의 반응 경로를 보면, 중간 반응에서 형성된 $Cu_2Sn(S,Se)_3$와 Zn(S,Se)이 다시 반응하여 만들어진다. 이 반응 경로는 가역적이라고 알려져 있기 때문에 만들어진 CZT(S,Se) 상이 다시 이차상으로 돌아가지 않도록 열처리 과정에서 충분한 양의 S와 Se을 공급해 주게 되면 이러한 현상을 막을 수 있다. 한편, 황화 또는 셀렌화 열처리 공정에서 Mo 배면 전극에서 MoS_2 또는 $MoSe_2$가 만들어지고 동시에 CZT(S,Se)가 분해되는 현상이 일어날 수 있다. 얇은 두께의 MoS_2 또는 $MoSe_2$ 층은 Ohmic 접합을 제공하기 때문에 필요하나 너무 두꺼운 MoS_2 또는 $MoSe_2$ 층이 만들어지면 전하 거동에도 부정적인 영향을 미칠 뿐만 아니라 CZT(S,Se) 흡수층 내부에 이차상이 형성될 수 있는 조건을 만들 수 있다. 과도한 MoS_2 또는 $MoSe_2$ 층의 생성을 막기 위해 Se의 분압을 조절하거나 TiN 확산 방지막을 사용할 수 있다고 보고되었다. 또는 SLG에서 확산된 Na의 영향으로 MoS_2의 두께를 얇게 만들어 전류밀도가 향상된 연구 결과도 보고되었다.[30] 위와 같이 박막 제작 조건을 제어하여 이차상의 형성을 억제하는 방법도 있지만, 박막 표면에 형성된 이차상을 용액 기반의 후처리 공정을 활용하여 제거하는 방법도 있다. 박막 분석 방법에서도 그 효과를 간략히 다루었지만, Cu(S,Se) 계열의 이차상은 KCN으로 제거가 가능하고, Zn(S,Se) 계열은 HCl, 그리고 Sn(S,Se) 계열의 이차상은 $(NH_4)_2S$를 이용하여 제거할 수 있다.[34,35]

CZT(S,Se) 박막의 결함을 제어할 수 있는 여러 가지 방법이 있는데, 특히 Na의 긍정적인 효과에 대한 많은 연구 결과들이 있다.[36] Na을 적용한 CZT(S,Se) 박막 태양전지에서 개방전압과 충전율(fill factor), 궁극적으로는 효율이 증가하였고, 깊은 준위의 재결합 센터를 감소시켜 다수 캐리어의 밀도와 이동성을 향상 시켰다.[30] 한편, CIGS 태양전지에서 SLG의 두께가 가지는 효과에 대해 보고된 바, O_{Se}로 인해 발광 신호에 변화가 생길 수 있고, 이는 광흡수층 박막의 p타입 특성을 향상시켜 효율을 높일 수 있다고 하였다.[37] 마찬가지로 CZT(S,Se) 태양전지에서도 전하의 재결합과 암전류는 개방전압과 충전율에 중요한 영향을 미치기 때문에 결함을 제어할 수 있는 개선된 방법으로 태양전지를 제작하는 것은 고효율 CZT(S,Se) 태양전지를 얻는데 필수적인 요소가 될 것이다.

– 밴드갭 엔지니어링

태양광 스펙트럼을 흡수할 수 있는 밴드갭의 범위는 1.0–1.5 eV이며, 가장 이상적으로 높은 효율을 보일 수 있는 광흡수층의 밴드갭은 1.4 eV라고 알려져 있다. 그러나 실질적으로 높은 효율을 보이는 CZT(S,Se) 박막의 밴드갭은 1.1 eV 정도이며, 현재 가장 높은 효율을 보유하고 있는 IBM의 CZT(S,Se) 박막 태양전지의 밴드갭도 1.14 eV 정도이다. CIGS 박막의 경우 Ga과 In의 결합 관계에서 결정되기 때문에 Ga과 In의 비율을 조절하여 밴드갭을 변화시킬 수 있다. 이런 방법으로 CIGS 박막 내에 더블 밴드갭 그레이딩(Double bandgap grading)이 형성되면 전하 거동 특성을 향상시켜 효율에 기여한다고 알려져 있다. 그러나 CZT(S,Se)계 박막의 경우, Zn와 Sn의 비율을 조절하여 밴드갭을 변화시키기 어렵기 때문에 S와 Se의 비율 즉 칼코젠 원소들의 비율을 조절하거나 금속 원소들로 치환함으로써 CZT(S,Se)계 박막 밴드갭에 변화를 줄 수 있다.[38]

순수한 CZTSe은 1.0 eV의 밴드갭을 가지며, 순수 CZTS 박막은 1.5 eV의 밴드갭을 가진다고 알려져 있다. CZTSe에서 S의 비율을 점진적으로 증가시키면 밴드갭이 커지는 효과를 볼 수 있다. 최근에는 Cu 원소를 Ag 금속 원소로 치환하는 방법으로 밴드갭을 조절하는 연구들이 보고되었는데, Cu를 Ag로 치환하게 되면 밴드갭이 증가하는 효과뿐만 아니라 Cu_{Zn} 결함이 감소하는 효과까지 볼 수 있다. Cu와 Zn는 전기적 특성이 유사하고 크기가 비슷하여 두 금속 원속 간에 결함이 생기기 쉬운데, Cu보다 원자 반지름이 16% 정도 더 큰 Ag로 치환할 경우 Cu_{Zn} 결함이 형성되는 것을 막을 수 있다. 그러나 Ag의 비율이 50%를 넘어가게 되면 p타입 반도체인 CZT(S,Se) 박막이 n타입 반도체로 변하기 때문에 일반적인 화합물 반도체 태양전지의 광흡수층으로 쓰일 수 없다. 따라서 Ag 비율의 최적화가 필요한데, 보고에 의하면 10%의 Ag 비율이 가장 높은 효율을 나타내었다.[39] 또, Sn 원소를 Ge으로 치환하는 방법으로도 밴드갭을 증가시킬 수 있다. Sn^{2+}은 밴드갭 내의 깊은 준위 결함을 가지고 전자–홀 재결합 가능성을 증가시킬 수 있지만, Sn을 Ge으로 치환해주면 전자–홀 재결합이 감소하고, 따라서 전하 거동의 수명을 증가시키는데 도움을 줄 수 있다.[40] 한편, Zn를 Cd으로 치환한 경우에는 밴드갭이 작아진다는 보고도 있었다.[41]

박막 자체의 밴드갭을 변화시키는 것과 함께, 앞서 CIGS 박막의 더블 그레이딩에서 언급한 것처럼 박막의 표면과 후면에서의 큰 밴드갭은 태양전지의 효율 향상에 기여한다고 알려져 있다. 이는 광흡수층의 표면과 후면에서 형성하는 밴드의 모양을 변화시키고, 결과적으로는 전하의 흐름에 영향을 미치기 때문이다. 즉, 후면 밴드갭이 커지면 광여기로 생성된 전자–홀의 흐름이 원활해지는 효과가 생기고, 동시에 표면 측의 밴드갭이 커지면 n타입 버퍼층과 p타입 CZT(S,Se) 계면의 밴드갭이 크게 올라가면서 전자–홀 재결합을 막을 수 있다. 하지만 여러 가지 원소가 함께 섞이기 때문에 최종으로 얻는 박막에서 원하는 밴드갭 그레이딩을 얻기는 쉽지 않다. S 그레이딩을 적용하기 위해 가장 많이 쓰이는 열처리 방법으로는 황화 열처리와 셀렌화 열처리를 분리하여 진행하는 SAS(Sulfurization after selenization)가 있으며, Solar Frontier에서 SAS 공정을 이용하여 서브 모듈 크기(49 cm^2)에서는 최고 효율인 11.8% CZT(S,Se) 태양전지를 보고하였다.[42] 또, 더 최근

에는 DGIST에서는 황화와 셀렌화를 동시에 진행하는 sulfo-selenization 공정에 SeS_2 소스를 도입하여 표면에 S 그레이딩을 얻고 개방전압을 향상시켜 active area에서 12.3%의 높은 효율을 보고한 바 있다.[16]

결 론

CZT(S,Se) 박막 태양전지는 고가의 In과 Ga을 대체하여 CIGS 박막 태양전지보다 가격경쟁력을 가질 것으로 예상되는 대안의 차세대 태양전지다. 그러나, CZT(S,Se) 박막 내의 이차상과 다수의 결함 생성으로 인하여 12% 정도의 효율을 보이는 답보상태에 있다. 고효율 CZT(S,Se) 박막 태양전지를 만들기 위해서는 공정 상의 기술을 개발하는 것과 아울러 다양한 분석 방법을 통해 밴드갭의 분포, 이차상을 역할 규명과 제어, 반응경로에 대한 결함의 생성과정과 역할 규명, 다양한 알칼리계 금속 원소의 도핑을 통한 결함 치유과정의 설명, Ag계열 등의 동종 접합의 형성, p-n 접합부의 계면 특성 확인 등 태양전지 소자의 분석이 매우 중요하다. 이러한 다양하고 수준 높은 새로운 분석기기술을 적용하여 CZT(S,Se) 박막 태양전지의 걸림돌인 개방전압 저하, 수송전하 재결합, 계면 및 직렬저항 등의 저효율의 원인을 이해하고 해결될 수 있을 것이며, 앞으로 2025년까지 상용화급 태양전지로 개발할 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 원고의 작성은 DGIST의 강진규박사님, 김대환박사님, 양기정박사님으로부터 해당 분야의 연구 내용과 자료 준비에 많은 도움을 받았습니다.

참고문헌

[1] J.-K. Kang, D.-H. Son, J.-H. Sim, D.-K. Hwang, S.-J. Sung, K.-J. Yang, D.-H. Kim, The Research Status and Prospects of CZT(S,Se) Solar Cells, KIC News 20 (2017) 13.

[2] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi, Device Characteristics of CZT(S,Se) Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, Adv. Energy Mater. 4 (2014) 1301465.

[3] Y. S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T. K. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus, S. Guha, $Cu_2ZnSnSe_4$ Thin-Film Solar Cells by Thermal Co-evaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length, Adv. Energy Mater. 5 (2015) 1401372.

[4] T. Kato, N. Sakai, H. Sugimoto, Efficiency improvement of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ submodule with graded bandgap and reduced backside ZnS segregation, 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), Denver, CO, (2014) 0844.

[5] S. Kim, K. Kim, H. Tampo, H. Shibata, S. Niki, The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto International Conference Center, (2014)

[6] S. Giraldo, M. Neuschitzer, T. Thersleff, S. Lopez-Marino, Y. Sanchez, H. Xie, M. Colina, M. Placidi, P. Pistor, V. Izquierdo-Roca, K. Leifer, A. Perez-Rodriguez, E. Saucedo, Large Efficiency Improvement in $Cu_2ZnSnSe_4$ Solar Cells by Introducing a Superficial Ge Nanolayer, Adv. Energy Mater. 5 (2015) 1501070.

[7] Z. Zhang, L. Yao, Y. Zhang, J. Ao, J. Bi, S. Gao, Q. Gao, M.-J. Jeng, G. Sun, Z. Zhou, Q. He, Y. Sun, Modified Back Contact Interface of CZTSe Thin Film Solar Cells: Elimination of Double Layer Distribution in Absorber Layer, Adv. Sci. (2017) 1700645.

[8] C. Yan, K. Sun, J. Huang, S. Johnson, F. Liu, B. P. Veettil, K. Sun, A. Pu, J. A. Stride, M. A. Green X. Hao, Beyond 11% Efficient Sulfide Kesterite $Cu_2Zn_xCd_{1-x}SnS_4$ Solar Cell: Effects of Cadmium Alloying, ACS Energy Lett. 2 (2017) 930.

[9] C. Leidholm, C. Hotz, A. Breeze, C. Sunderland, W. Ki, D. Zehner, Final Report: Sintered CZT(S,Se) Nano-partice Solar Cells on Metal Foil (2012)

[10] S. Lopez-Marino, Y. Sanchez, M. Espindola-Rodriguez, X. Alcobe, H. Xie, M. Neuschitzer, I. Becerril, S. Giraldo, M. Dimitrievska, M. Placidi, L. Fourdrinier, V. Izquierdo-Roca, A. Perez-Rodriguez, E. Saucedo, Alkali doping strategies for flexible and light-weight $Cu_2ZnSnSe_4$ solar cells, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 1895.

[11] Y. Zhang, Q. Ye, J. Liu, H. Chen, X. He, C. Liao, J. Han, H. Wang, J. Mei, W. M. Lau, Earth-abundant and low-cost CZTS solar cell on flexible molybdenum foil, RSC Adv. 4 (2014) 23666.

[12] C.-Y. Peng, T. P. Dhakal, S. Garner, P. Cimo, S. Lu, C. R. Westgate, Fabrication of Cu_2ZnSnS_4 solar cell on a flexible glass substrate, Thin Solid Films 562 (2014) 574.

[13] Q. Tian, X. Xu, L. Han, M. Tang, R. Zou, Z. Chen, M. Yu, J. Yang, J. Hu, Hydrophilic Cu_2ZnSnS_4 nanocrystals for printing flexible, low-cost and environmentally friendly solar cells, CrystEngComm 14 (2012) 3847.

[14] Z. Zhou, Y. Wang, D. Xu, Y. Zhang, Fabrication of Cu_2ZnSnS_4 screen printed layers for solar cells, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 94 (2010) 2042.

[15] 한국에너지기술연구원 (KIER) 효율 인증 (2016)

[16] K.-J. Yang, D.-H. Son, S.-J. Sung, J.-H. Sim, Y.-I. Kim, S.-N. Park, D.-H. Jeon, J. S. Kim, D.-K. Hwang, C.-W. Jeon, D. Nam, H. Cheong, J.-K. Kang, D.-H. Kim, A band-gap-graded CZT(S,Se) solar cell with 12.3% efficiency, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 10151.

[17] M. G. Gang, S. W. Shin, C. W. Hong, K. V. Gurav, J. Gwak, J. H. Yun, J. Y. Lee, J. H. Kim, Sputtering processed highly efficient $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ solar cells by a low-cost, simple, environmentally friendly, and up-scalable strategy, Green Chem. 18 (2016) 700.

[18] U. V. Ghorpade, M. P. Sryawanshi, S. W. Shin, I. Kim, S. K. Ahn, J. H. Yun, C. Jeong, S. S. Kolekar, J. H. Kim, Colloidal Wurtzite Cu_2SnS_3 (CTS) Nanocrystals and Their Applications in Solar Cells, Chem. Mater. 28 (2016) 3308.

[19] J. Kim, S. Park, S. Ryu, J. Oh, B. Shin, Improving the open-circuit voltage of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin film solar cells via interface passivation, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 25 (2017) 308.

[20] S. Banu, S. J. Ahn, S. K. Ahn, K. Yoon, A. Cho, Fabrication and characterization of cost-efficient $CuSbS_2$ thin film solar cell using hybrid inks, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 151 (2016) 14.

[21] K.-J. Yang, J.-H. Sim, D.-H. Son, D.-H. Jeon, D.-K. Hwang, D. Nam, H. Cheong, S. Y. Kim J. H. Kim, D.-H. Kim J.-K. Kang, Comparison of chalcopyrite and kesterite thin-film solar cells, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2017) 78.

[22] M. G. Romero, H. Du, G. Teeter, Y. Yan, M. Al-Jassim, Comparative study of the luminescence and intrinsic point defects in the kesterite Cu_2ZnSnS_4 and chalcopyrite $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films used in photovoltaic applications, Phys. Rev. B 84 (2011) 165324.

[23] S. Chen, A. Walsh, X.-G. Gong, S.-H. Wei, Classifi-cation of Lattice Defects in the Kesterite Cu_2ZnSnS_4 and $Cu_2ZnSnSe_4$ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers, Adv. Mater. 25 (2013) 1522.

[24] A. Nagoya, R. Asahi, G. Kresse, First-principles study of Cu_2ZnSnS_4 and the related band offsets for photovoltaic applications, J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 404203.

[25] A. Redinger, M. Mousel, M. H. Wolter, N. Valle, S. Siebentritt, Influence of S/Se ratio on series resistance and on dominant recombination pathway in $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin film solar cells, Thin Solid Films 535 (2013) 291.

[26] S. Chen, J.-H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu_2ZnSnS_4, Phys. Rev. B 81 (2010) 245204.

[27] J. Han, S. W. Shin, M. G. Gang, J. H. Kim J. Y. Lee, Crystallization behaviour of co-sputtered Cu_2ZnSnS_4 precursor prepared by sequential sulfurization processes, Nanotechnology 24 (2013) 095706.

[28] G. Y. Kim, J. R. Kim, W. Jo, K. D. Lee, J. Y. Kim, T. T.

T. Nguyen, S. Yoon, Effects of $Cu_{2-x}S$ phase removal on surface potential of Cu_2ZnSnS_4 thin-films grown by electroplating, Curr. Appl. Phys. 14 (2014) 1665.

[29] K.-J. Yang, J.-H. Sim, B. Jeon, D.-H. Son, D.-H. Kim, S.-J. Sung, D.-K. Hwang, S. Song, D. B. Khadka, J. H. Kim, J.-K. Kang, Effects of Na and MoS_2 on Cu_2ZnSnS_4 thin-film solar cell, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 23 (2015) 862.

[30] G. Y. Kim, A. R. Jeong, J. R. Kim, W. Jo, D.-H. Son, D.-H. Kim, J.-K. Kang, Surface potential on grain boundaries and intragrains of highly efficient $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin-films grown by two-step sputtering process, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 127 (2014) 129.

[31] K.-J. Yang, J.-H. Sim, D.-H. Son, D.-H. Kim, G. Y. Kim, W. Jo, S. Song, J. H. Kim, D. Nam, H. Cheong, J.-K. Kang, Effects of the compositional ratio distribution with sulfurization temperatures in the absorber layer on the defect and surface electrical characteristics of Cu_2ZnSnS_4 solar cells, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 23 (2015) 1771.

[32] S. Tajima, R. Asahi D. Isheim, D. M. Seidman, T. Itoh, M. Hasegawa, K. Ohishi, Atom-probe tomographic study of interfaces of Cu_2ZnSnS_4 photovoltaic cells, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 093901.

[33] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, M. Powalla, Properties of $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%, Phys. Status Solidi RRL 9 (2015) 28.

[34] M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, Q. Qiao, Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZT(S,Se)-Se solar cells, Energy Environ. Sci. 8 (2015) 3134.

[35] L. Vauche, L. Risch, Y. Sanchez, M. Dimitrievska, M. Pasquinelli, T. Goislard de Monsabert, P.-P. Grand, S. Jaime-Ferrer, E. Saucedo, 8.2% pure selenide kesterite thin-film solar cells from large-area electrodeposited precursors, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 24 (2016) 38.

[36] L. Kronik, D. Cahen, H. W. Schock, Effects of Sodium on Polycrystalline $Cu(In,Ga)Se_2$ and Its Solar Cell Performance, Adv. Mater. 10 (1998) 31.

[37] S. Ishizuka, A. Yamada, M. M. Islam, H. Shibata, P. Fons, T. Sakurai, K. Akimoto, S. Niki, Na-induced variations in the structural, optical and electrical properties of $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films, J. Appl. Phys. 106 (2009) 034908.

[38] K.-Z. Zhang, J.-H. Tao, J.-F. Liu, J. He, Y.-C. Dong, L. Sun, P.-X. Yang, J.-H. Chu, Compact $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ Thin Films Fabricated by a Simple Sol-Gel Technique, J. Inorg. Mater. 29 (2014) 781.

[39] T. Gershon, Y. S. Lee, P. Antunez, R. Mankad, S. Singh, D. Bishop, O. Gunawan, M. Hopstaken, R. Haight, Photovoltaic Materials and Devices Based on the Alloyed Kesterite Absorber $(Ag_xCu_{1-x})_2ZnSnSe_4$, Adv. Energy. Mater. 6 (2016) 1502468.

[40] A. D. Collord, H. W. Hillhouse, Germanium Alloyed Kesterite Solar Cells with Low Voltage Deficits, Chem. Mater. 28 (2016) 2067.

[41] Z.-Y. Xiao, Y.-F. Li, B. Yao, R. Deng, Z.-H. Ding, T. Wu, G. Yang, C.-R. Li, Z.-Y. Dong, L. Liu, L.-G. Zhang, H.-F. Zhao, Bandgap engineering of $Cu_2Cd_xZn_{1-x}SnS_4$ alloy for photovoltaic applications: A complementary experimental and first-principles study, J. Appl. Phys. 114 (2013) 183506.

[42] H. Hiroi, N. Sakai, Y. Iwata, T. Kato, H. Sugimoto, Impact of buffer on kesterite solar cells, 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), New Orleans, LA, (2015).