

Characteristics and Deposition of CuInS_2 film for thin solar cells via sol-gel method

Sang-Hyun Lee, Seung-Yup Lee and Byung-Ok Park[†]

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received July 5, 2011)

(Revised July 22, 2011)

(Accepted August 5, 2011)

Abstract CuInS_2 thin films were prepared using a sol-gel spin-coating method. That makes large scale substrate coating, simple equipment, easy composition control available. The structural and optical properties of CuInS_2 thin films that include less toxic materials (S) instead of Se, tetragonal chalcopyrite structure. Copper acetate monohydrate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and indium acetate ($\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) were dissolved into 2-propanol and 1-propanol, respectively. The two solutions were mixed into a starting solution. The solution was dropped onto glass substrate, rotated at 3000 rpm, and dried at 300°C for Cu-In as-grown films. The as-grown films were sulfurized inside a graphite container box and chalcopyrite phase of CuInS_2 was observed. To determine the optical properties measured optical transmittance of visible light region (380~770 nm) were less than 30 % in the overall. The XRD pattern shows that main peak was observed at Cu/In ratio = 1.0 and its orientation was (112). As annealing temperature increases, the intensity of (112) plane increases. The unit cell constant are $a = 5.5032$ and $c = 11.1064 \text{ \AA}$, and this was well matched with JCPDS card. The optical transmittance of visible region was below than 30 %.

Key words Thin film, Solar cell, CuInS_2 , Sol-gel

Sol-gel법에 의한 박막태양전지용 CuInS_2 박막의 증착과 특성

이상현, 이승엽, 박병욱[†]

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

(2011년 7월 5일 접수)

(2011년 7월 22일 심사완료)

(2011년 8월 5일 게재확정)

요약 박막 태양전지의 저가·고효율화를 실현하기 위해 넓은 면적의 기판 위에 코팅이 가능하며 진공의 유지가 필요 없기 때문에 장치가 간단하고 고순도의 균질한 박막을 얻을 수 있고 박막의 조성을 쉽게 조절할 수 있는 Sol-Gel법을 이용하였다. Se보다 저가이며 독성이 없고 풍부한 원료인 S로 치환하여 사용하며 Cu/In비 값을 조절하고 tetragonal chalcopyrite 구조를 갖는 CuInS_2 의 열처리 온도에 따른 박막의 구조적, 광학적 특성에 미치는 변수들의 영향을 알아보았다. XRD pattern을 관찰한 결과 Cu/In비가 1.0일 때 $2\theta = 27.9^\circ$ 에서 주피크가 가장 강하게 나타났으며 (112) 방향의 배향성을 가진 chalcopyrite상임을 확인 할 수 있었다. 열처리 온도가 증가할수록 (112) 면의 강도가 커지며 500°C에서 열처리를 한 CuInS_2 박막은 tetragonal 구조의 화학량론적 CuInS_2 특징을 나타내고 본 실험의 샘플의 격자상수를 측정된 값이 $a = 5.5032$, $c = 11.1064 \text{ \AA}$ 이며 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)에 보고된 데이터 $a = 5.523$, $c = 11.14 \text{ \AA}$ 과 거의 일치하였다. 광학적 특성을 알아보기 위해 측정된 광투과율은 가시광선 영역(380~770 nm)에서 전체적으로 30 % 이하로 나타났다.

1. 서론

최근 심각해지고 있는 환경 파괴 문제와 기후 변화 협약과 같은 각종 환경 규제에 의해 CO_2 를 포함한 온실가

스 배출 억제가 관심사로 등장하고 있다. 태양광발전은 지금까지 인류가 개발한 에너지 기술 중에서 가장 깨끗한 에너지 기술로 태양전지에서 photon이 전자로 변환되는 과정에 다른 물리적 또는 화학적 반응이 개입하지 않기 때문에 환경오염을 유발 할 수 있는 부산물들이 발생하지 않는다[1]. 1990년도에 46.5 Mwp이었던 결정질 실리콘 태양전지 생산량은 1997년도에 약 120 Mwp였으며, 2007년 세계태양전지 생산량은 3733 Mwp에 도달할

[†]Corresponding author

Tel: +82-53-950-5634

Fax: +82-53-950-5645

E-mail: bopark@knu.ac.kr

정도로 매년 꾸준한 증가세를 보이고 있지만 아직까지도 특수 분야를 제외하고는 기존의 발전 방식과 경쟁 가능한 단계에 이르지 못하고 있는 점이 대량 보급을 가로막는 가장 큰 장애 요인이다. 이는 bulk 상태의 실리콘을 원재료로 하는 기존의 결정질 실리콘 태양전지의 원재료 비용이 높기 때문이다. 따라서 태양광발전 기술의 대량보급을 위해서는 새로운 재료를 이용한 저가·고효율의 태양전지 개발이 시급하다. 이는 원재료 절감 및 제조공정의 일관화에 의해 제조원가 절감이 가능한 박막형이어야 하며, 저가의 대 면적 기판위에 반도체를 박막 형태로 코팅하여 태양전지를 제조 하는 박막 태양전지가 그 해결책이 될 것으로 전망되고 있다. 이러한 박막 태양전지의 제조에는 다양한 물리·화학적 박막 제조공정이 이용되고 있으며 CVD법, sputtering법, evaporation법 및 sol-gel법 등이 대표적인 기술이다. 그러나 태양전지가 높은 광 변환효율을 얻기 위해서는 고가의 진공장비를 사용하여야 하는 단점이 있다. 이 단점을 극복하고 박막 태양전지를 상용화하기 위해서는 높은 광 변환효율과 더불어 비진공 방식에서의 제조가 필수적이라 하겠다[2].

박막 태양전지의 재료로는 비정질실리콘(a-Si), CdTe, CuInSe₂, 다결정질실리콘 및 염료감응형 등이 현재 집중적인 조명을 받고 있다[3, 4]. 특히, CuInSe₂ 태양전지는 실온에서 에너지 밴드갭이 약 1.04 eV이고 광흡수계수가 높고, 안정성이 뛰어나 종래의 결정질 및 비정질 실리콘 태양전지의 대체 방안으로 저가·고효율화가 가능한 화합물 태양전지 재료로 각광받아 선진각국에서 집중적인 연구개발이 되고 있다. 하지만 Se이 워낙 고가이며 독성이 많으므로, 원가가 싸며 독성이 없는 S를 사용할 수 있다. CuInS₂는 밴드갭이 1.54 eV로서 태양광 스펙트럼과 동일 접합일 때 이용효율이 27~32%로 발표되고 있다[5]. Se보다 풍부한 원료인 S로 치환하여 사용함으로써 p형 반도체의 제작이 용이하며, CuInSe₂와 함께 직렬(tandem)구조 태양전지로도 개발이 검토되고 있으나 현재까지 CuInS₂에 비교해서 연구가 미진한 상태이다[6, 7]. 이 연구에서는 넓은 면적의 기판 위에 코팅이 가능하며, 진공의 유지가 필요 없으므로 장치가 간단하고 유지비용이 적게 들며, 원료물질이 액상에서 혼합되므로 고순도의 균질한 코팅 막을 얻을 수 있고, 박막의 조성을 쉽게 조절 할 수 있는 Sol-gel법을 사용하여 Cu/In비에 따른 CuInS₂ 박막의 특성을 알아보았다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 Cu-In 전구체를 다음과 같이 제조하였다. Cu의 공급원으로써 sol-gel법에 많이 사용되고 있는 chloride계의 물질보다는 독성이 적으며 상온에서의 안정성

을 고려하여 Copper acetate monohydrate [(Cu(CH₃COO)₂·H₂O)]를 사용하였으며, In 또한 Cu와 마찬가지로 chloride계의 물질보다는 독성이 적고 상온에서의 안정성을 고려한 Indium acetate[In(CH₃COO)₃]를 사용하였다. Cu의 용매는 2-Propanol을 사용하였고 실온에서 30분 교반하여 제조하였다. 상 안정제는 Monoethanolamine(MEA)과 ethylene glycol을 첨가하였고 첨가량은 각각 금속이온 농도의 2배, 1배로 하였다. In의 용매는 1-Propanol을 사용하여 85°C에서 1시간 교반하여 제조하였다. 상 안정제는 Diethanolamine(DEA)를 첨가하였고 첨가량은 금속이온 농도의 1.5배로 하였다. 실험에 사용한 sol의 농도는 각각 0.15 M이며 최종적으로 각각의 용액을 혼합한 후 상온에서 2시간 동안 교반하여 안정한 용액을 얻어 박막의 제조에 사용하였다.

기판은 Bare glass를 1.5 cm × 1.5 cm의 정사각형으로 절단한 다음 아세톤, 증류수, 에탄올 순으로 각각 10분간 초음파 세척을 하여, 표면에 묻은 유기물과 이물질을 제거하여 사용하였으며, 표면에 묻은 에탄올은 질소 air gun을 사용하여 제거한 후 사용하였다. 스핀 코터를 사용하여 기판 위에 sol을 적하시켜 1분간 wetting한 다음 3000 rpm에서 30초간 회전시켜 코팅을 하였다. 이렇게

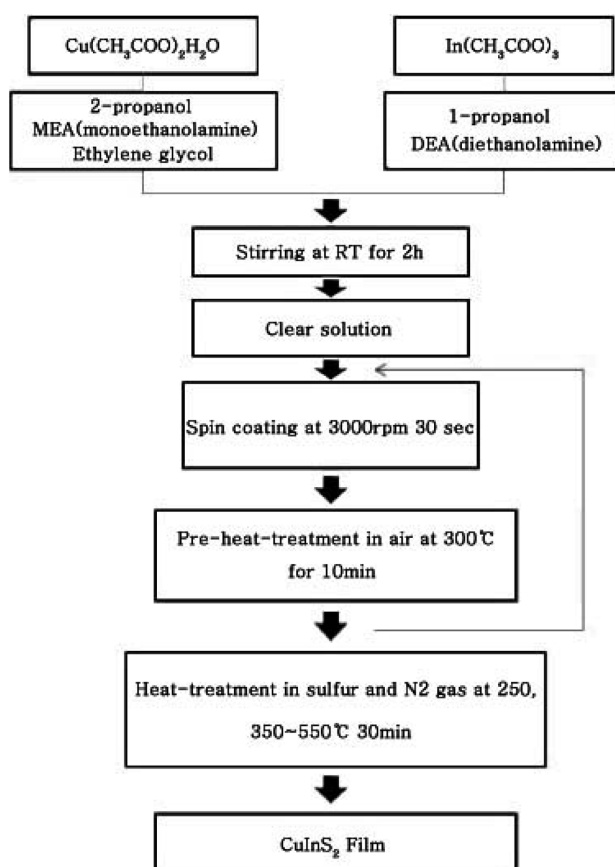


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of CuInS₂ films.

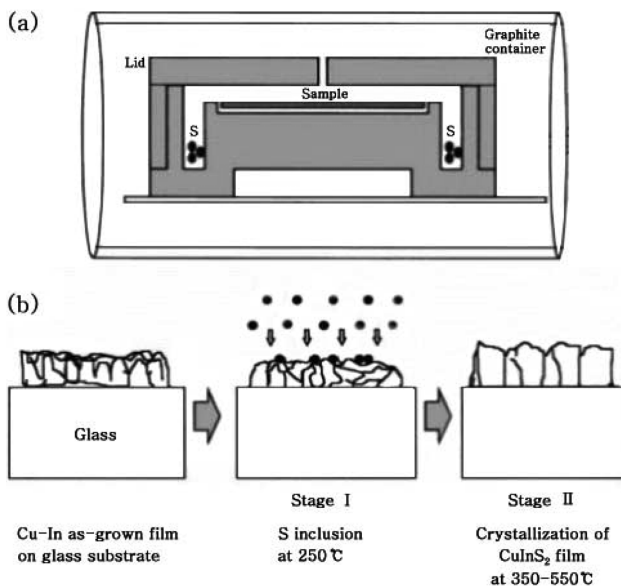


Fig. 2. (a) An illustration of the graphite 'chalcogenization' system. (b) A schematic diagram of the reaction stages for the formation of CuInS_2 films.

얻은 막은 Hot plate에서 300°C 의 온도로 10분간 건조하여 잔존 유기물들을 최대한 제거시켜줌으로써 박막의 열처리 시에 유기물의 휘발에 따른 부피변화 및 stress에 의한 균열을 방지하였다.

열처리시 온도구간은 두 단계로 진행을 하였다. 첫 번째 단계는 Spin coating된 박막을 graphite-box에 sulfur와 같이 넣어 질소분위기에서 250°C 에서 30분 유지시키고, 두 번째 단계에서 결정화를 일어나게 하기 위하여 $350\sim 550^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 열처리를 하여 박막을 제조하였다. 이와 같은 박막제조공정은 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 2(a)는 spin coating된 박막과 sulfur가 같이 넣어져 열처리시 칼코겐화가 되어지는 graphite-box 그림이며 Fig. 2(b)는 Cu-In막에 Sulfur가 증착되어 결정화되는 그림이다.

박막의 결정구조는 X-ray Diffractometer(Macscience, MO3-XHF)를 사용하였으며 타겟은 Cu를 사용하였고, 2θ 는 $20\sim 80^\circ$ 의 범위로, 출력은 30 kV, 30 mA로 측정하였다. 박막의 미세구조는 Scanning Electron Microscope (Hitachi, S-4200)을 사용하여 관찰하였다. UV-VIS-NIR Spectrophotometer(Varian, Gary 5G)을 사용하여 $400\sim 2000$ nm 파장영역에 걸쳐 투과율을 측정하고 광학적 밴드갭(optical band gap)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Sol-gel법으로 박막을 제조하는 경우 가장 먼저 선행되어야 할 것은 안정하고 재현성이 있는 sol을 제조하는

것이다. Sol이 불안정하거나 재현성이 없다면 sol의 제조로부터 박막을 입히는 시점에 따라서 그 박막의 특성이 달라질 수 있으며, 제조한 sol이 일정한 점도를 유지하는 기간이 짧은 만큼 박막의 제조 가능시기가 짧아지는 문제점이 발생하게 된다. 한편, sol-gel법으로 제조한 박막의 물성에 결정적인 영향을 미치게 되는 박막 표면의 미시적 평활도는 불안정한 sol의 점도와 그에 따른 유동학적 성질 및 기판의 상태에 큰 영향을 받는다. 더욱이 건조에 의한 잉여 유기물의 burn-out 과정에서 그 막의 안정성 및 균일성을 잃어버리기 쉬우므로 sol에 대한 적절한 설계가 필요하다.

본 실험에서는 sol의 안정성을 확보하기 위한 안정화제로 MEA와 DEA를 사용하였다. 또한, spin-coating 방법으로 박막의 미시적 평활도를 확보하기 위해서 0.15 M의 Cu-In 용액을 2시간 mixing 한 sol이 가장 적절한 점도를 가지는 것으로 판단되었는데, 농도가 높으면 코팅 시 불균일한 박막이 얻어지고 반대로 농도가 낮으면 일정한 두께를 얻기 위한 공정 수가 늘어나게 된다. Spin-coating 법으로 코팅된 코팅막에 잔존하는 유기물은 Hot plate에서 건조공정을 거침으로써 제거할 수가 있다. 안정화제 및 용매의 끓는점을 고려하여 Hot plate 온도를 300°C 로 결정하였다(MEA: 170°C , DEA: 270°C , 1-propanol: 97°C , 2-propanol: 82.5°C , Ethylene glycol: 197.6°C).

건조공정까지 진행된 Cu-In 전구체 박막은 황화처리(Sulfurization)를 하게 되는데, 본 실험에서는 Fig. 2(b)와 같이 두 단계로 나누어 공정을 진행하였다. 첫 번째 단계는 Sulfur를 액화시킨 후(녹는점: 115.21°C) 충분한 증기압력을 얻을 수 있는 온도까지 가열하여 Cu-In 전구체 박막으로 Sulfur를 이동시키는 공정이다. 이 단계에서는 CuInS_2 박막으로 결정화 되기 전에 충분한 양의 Sulfur를 공급해 줌으로써, 균일한 조성의 CuInS_2 박막을 형성하고 박막을 n-type으로 만들 수 있는 Sulfur vacancy 발생을 억제할 수 있다. 두 번째 단계는 고온에서 CuInS_2 박막으로 결정화시키는 단계이다. 첫 번째 단계에서 공급된 Sulfur와 Cu-In 전구체 박막이 반응하여 chalcopyrite 상으로 결정 성장이 이루어진다.

3.1. Cu/In ratio에 따른 CIS 박막

Fig. 3은 Cu/In 비에 따른 조성의 건조과정을 마친 후 각각의 다른 Cu/In비 (a) Cu/In = 0.8 (b) Cu/In = 1.0 (c) Cu/In = 1.2를 500°C 에서 Sulfurization한 CuInS_2 박막의 XRD pattern이다. (a) (b) (c)의 세 경우 모두 $2\theta = 27.9^\circ$ 에서 main peak인 (112)방향을 가지는 것을 관찰되었으며 이것을 통해 Tetragonal chalcopyrite 구조의 상임을 확인 할 수 있었다. (a)의 경우 0.8의 Cu/In비

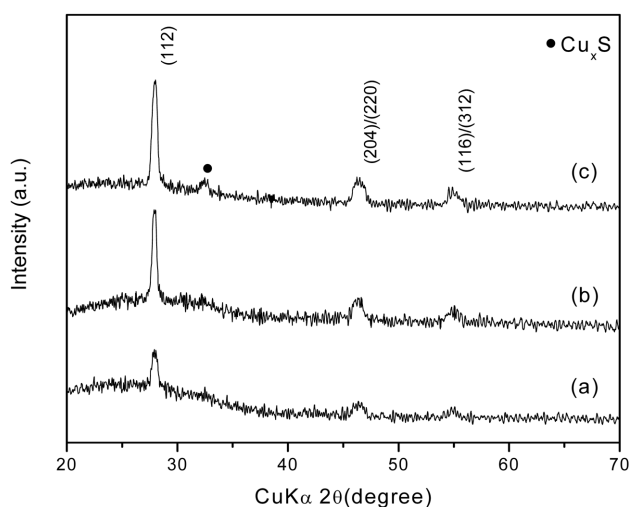


Fig. 3. XRD patterns of Cu_{1-x}In_{1+x}S₂ thin film with Cu/In ratio sulfurized at 500°C. (a) Cu/In = 0.8 (b) Cu/In = 1.0 (c) Cu/In = 1.2.

로 (112)면의 intensity가 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. (a)에서(b)와(c)로 Cu/In의 비가 1.0과 1.2로 증가 하면서 (112)면 peak의 intensity가 크게 나타나는 것을 알 수 있었으며 이는 입자 크기가 성장함으로써 결정성이 증가하였기 때문이다. 또한 Cu는 S와 우선적으로 결합하여 화합물로 존재하지만 In의 경우 S에 대한 반응성이 낮아 고온에서 rich하게 존재할 경우 낮은 녹는점

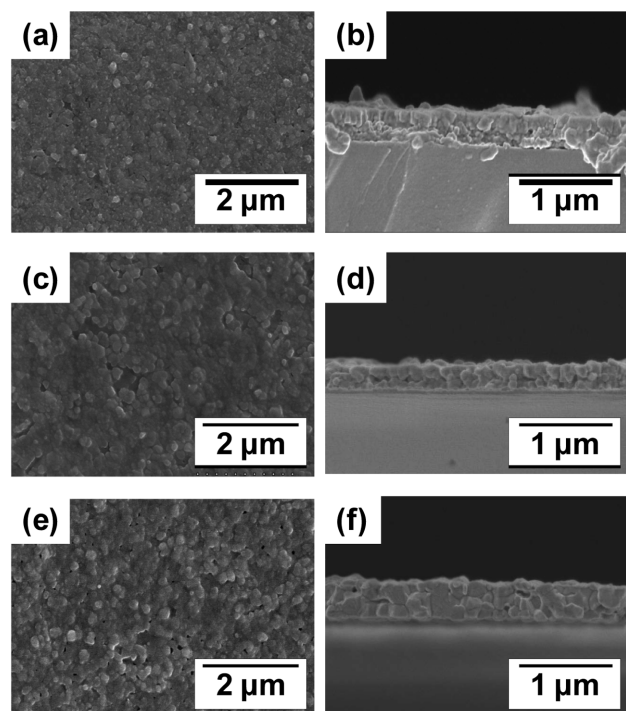


Fig. 4. Surface morphologies and cross-section SEM micrographs of Cu_{1-x}In_{1+x}S₂ thin film with different Cu/In ratio. (a, b) 0.8 (c, d) 1.0 (e, f) 1.2 sulfurized at 500°C.

에 의해 증발되어 손실될 가능성이 크다 할 수 있다. (c)의 경우 Cu/In의 비가 1.2가 되면서 (103)의 2차상이 나타났으며 이것은 Cu_xS의 peak과 일치되는 것을 알 수 있었다[8].

Fig. 4는 Cu/In비에 따른 조성의 건조과정을 마친 후 각각의 다른 Cu/In비에 따라 각각 500°C에서 열처리한 CuInS₂ 박막을 SEM으로 관찰한 것이다. (a)와 (b)는 Cu/In = 0.8, (c) (d)는 Cu/In = 1.0, (e) (f)는 Cu/In = 1.2 에서 각각 300°C에서 30초 동안 같은 증착 조건에서 코팅하여 500°C에서 열처리 후 시편의 표면 및 파단면을 보여주고 있다. (a) Cu/In = 0.8인 경우 결정화된 CuInS₂의 입자들이 표면에 고르게 분포되어 있음을 알 수 있고 (a) Cu/In = 0.8와 (c) Cu/In = 1.0 같이 Cu/In의 비가 0.8에서 1.0으로 증가함에 따라 입자들의 크기가 성장한 것을 알 수 있었고 시편의 표면의 평균 grain size의 크기가 약 285 nm였고 Cu의 양이 증가 할수록 입자의 크기 grain size가 커지는 것을 알 수 있었다. 이는 Cu가 입자성장에 많은 기여를 하기 때문이며 위의 Fig. 3의 XRD 결과 500°C에서 나타난 2차상은 SEM 사진에서는 관찰할 수 없었다. 하지만 박막 내부에서 2차상의 Cu_xS가 형성되고 위의 XRD에서도 관찰되듯이 Cu_xS의 peak이 나타난 것으로 보아 이러한 2차상들과 곳곳에 생긴 pore들이 박막의 광학적 특성과 전기적 특성에 영향을 줄 것으로 사료된다[9]. (b), (d), (f)는 500°C에서의 각 조성별 CuInS₂박막의 파단면을 나타낸 것으로 표면과 같이 grain의 성장을 관찰할 수 있었다.

Fig. 5은 Cu/In 비에 따른 각각 조성의 건조과정을 마친 후 500°C에서 열처리를 한 CuInS₂ 박막의 광투과율을 400~2000 nm 파장범위에서 Ultraviolet visible near-infrared spectrometer를 이용하여 측정된 결과이다. 이 결과는 air의 광투과율을 기준으로 해서 측정하였으며

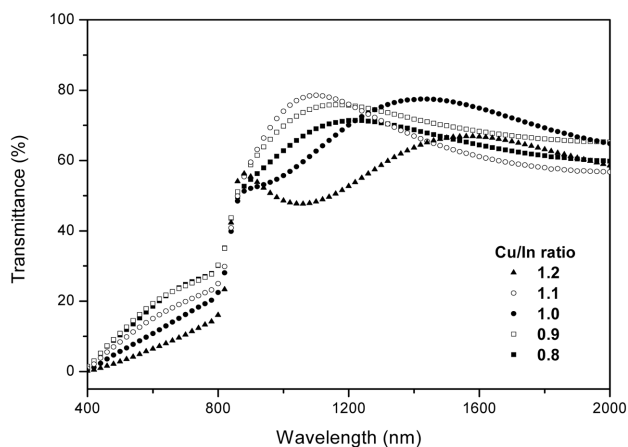


Fig. 5. Transmittance spectra of the Cu_{1-x}In_{1+x}S₂ thin films with a function of wavelength different Cu/In ratio sulfurized at 500°C.

absorption edge가 800 nm 파장 근처에서 나타나고 가시광선 영역에서의 투과율은 전체적으로 30% 이하이며, 큰 차이를 보이고 있었다[10]. 적외선 영역의 투과율이 Cu의 비가 1.2가 되면서 표면에서부터의 장파장의 빛 흡수율이 높은 Cu_xS 화합물이 일정 온도의 증기압에서 쉽게 형성되어 표면반사손실 및 빛의 산란증가로 다른 Cu/In의 비와 비교하였을 때 광투과율이 낮게 나타났다 [9, 11].

3.2. Sulfurization 온도 증가에 따른 CIS 박막

Fig. 6의 (a), (b), (c)는 CuInS_2 박막의 결정화 온도 및 배향성을 알아보기 위해 건조 공정 과정에서 박막의 급격한 수축을 방지하기 위해 300°C에서 10분간 건조하는 과정을 거쳐 승온 속도를 5°C/min로 고정하고 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C 각각의 온도별로 30분간 열처리하여 얻어진 XRD pattern이다. 온도가 증가함에 따라 $2\theta = 27.9^\circ$ 에서 (112)면 방향으로 main peak이 증가되는 것을 볼 수 있었다. 이는 350°C에서 550°C로 증가함으로써 CuInS_2 박막의 패턴 강도가 증가하였고 이러한 열처리 온도 및 열처리 시간에 따라서 CuInS_2 박막의 결정성이 증가함을 알 수 있다[12]. 또한 다른 (204)/(220)과 (116)/(312)와 같은 peak들이 관찰되었으며 이 pattern들의 c/a를 분석한 결과 CuInS_2 가 가지는 Tetragonal 구조의 화학량론적 CuInS_2 특징을 나타내고 본 실험의 샘플의 격자상수를 측정된 값이 $a = 5.5194$, $c = 11.1348 \text{ \AA}$ 이며 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)에 보고된 데이터 $a = 5.523$, $c = 11.14 \text{ \AA}$ 과 거의 일치하였다[13].

Fig. 7는 Cu/In = 1.0일 때 각각의 열처리 온도에 따른 CuInS_2 박막의 FE-SEM 사진이다. Cu는 In보다 S에 대

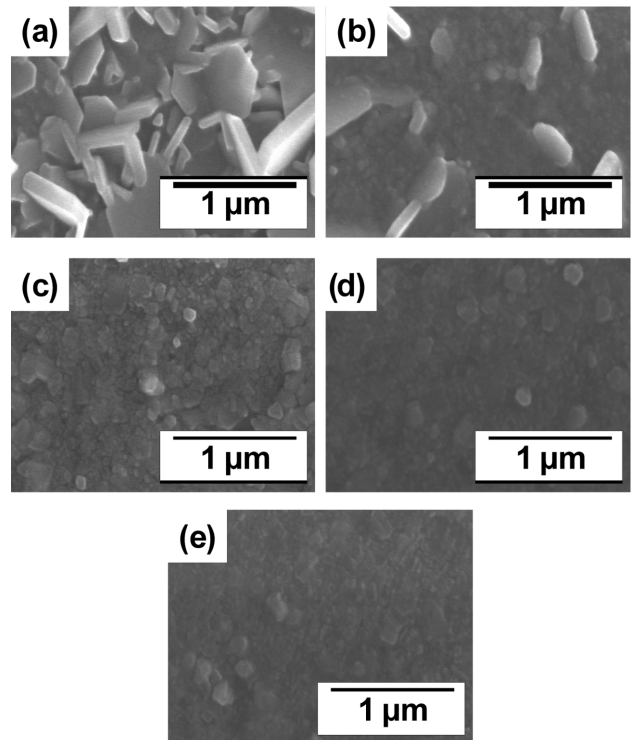


Fig. 7. Surface morphologies of CuInS_2 thin film with different sulfurization temperature: (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C and (e) 550°C.

한 반응이 좋아 상대적으로 낮은 온도에서 Cu_xS 상이 형성되기 때문에 열처리 온도가 350°C와 400°C에서는 중간 생성물인 Cu_xS 상이 고용이 되지 못하고 판상형태로 남아 있는 것으로 보이며 450°C에서부터 이러한 Cu_xS 상들이 서서히 사라지며 chalcopyrite CIS의 상들이 생김으로써 결정화가 서서히 이루어 지는 것으로 판단되어진다[14]. 또한, 온도가 증가함에 따라 균일한 입자 크기(grain size)의 많은 CuInS_2 입자들이 관찰되어지

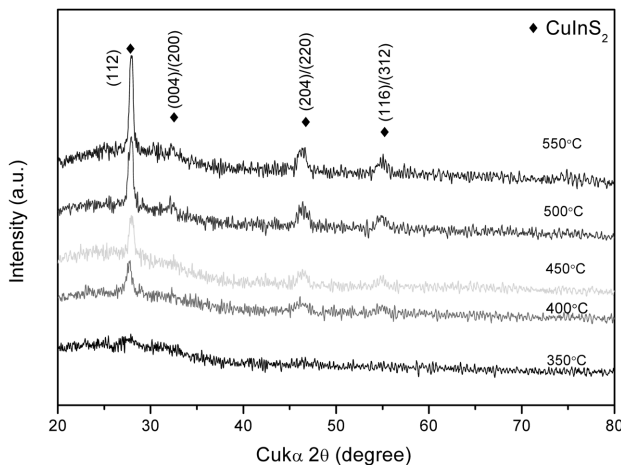


Fig. 6. XRD diffraction patterns of CuInS_2 thin films as a function of sulfurization temperature.

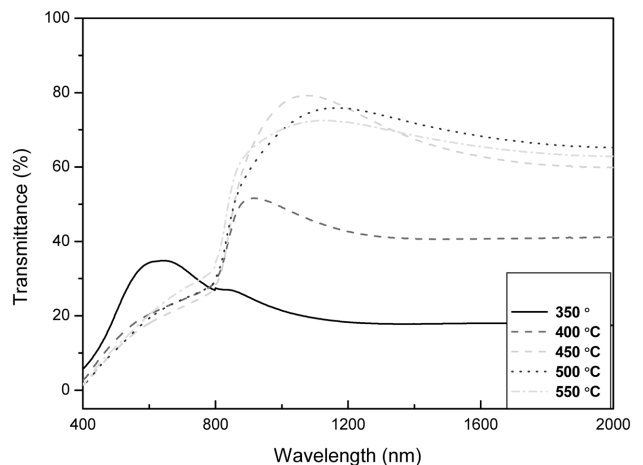


Fig. 8. Transmittance spectra of the thin CuInS_2 films versus wavelength.

는 반면 (d)의 500°C와 (e)의 550°C 경우 grain size는 증가하지만 grain packing density와 평활도는 좋지 않은 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 광학적 특성의 변화를 알아보기 위해 열처리 온도에 따른 CuInS₂의 광 투과율을 Ultraviolet visible near-infrared spectrometer를 이용하여 400~2000 nm 파장 범위에서 측정하였다. 이 결과는 air의 광 투과율을 기준으로 해서 측정하였으며, 제조된 박막들은 가시광선 영역(380~770 nm)에서 전체적으로 30 % 이하의 광 투과율을 나타내고 있다. 특히 800~2000 nm 파장범위에서는 350°C와 400°C은 중간 생성물인 Cu_xS 상이 고용이 되지 못하고 판상형태로 남아 400°C 이하의 낮은 온도에서는 고용이 되지 못해 결정화도가 감소하고 계면에서의 반사가 증가함으로써 grain boundary의 defect에 의한 산란의 증가로 광투과율이 현저히 낮아진 것을 알 수 있다[15].

4. 결 론

CuInS₂ 박막을 Cu/In 비에 따라 sol-gel법을 이용하여 glass 기판위에 spin-coating으로 제조하여 각각의 미세 구조와 전기 및 광학적 특성을 측정하였다. XRD pattern을 통해 Cu/In의 비가 증가할수록 (112)면으로 강한 배향성을 가지는 것을 알 수 있었고 열처리 온도 및 열처리 시간의 증가에 따라 CuInS₂ 박막의 결정성이 증가함을 확인 할 수 있었다. SEM을 이용하여 알아 본 미세 구조에서는 Cu/In비가 증가하면서 입자들의 grain size 또한 점차 커져가는 것을 확인하였고 저온에서의 Cu_xS 상의 판상형태의 구조를 확인하였다. 광투과도는 전체적으로 30 %의 투과율을 나타내고 있었으며 350°C와 400°C에서는 고용이 되지 못한 Cu_xS 상이 판상 형태로 남아 표면반사손실 및 빛의 산란증가로 상대적으로 낮은 투과도를 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 경북대학교의 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] H. Hisizawa, N. Yamasaki, K. Matsuoka and H. Mitsuishio, "Crystallization and transformation of zirconia under hydrothermal conditions", J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 343.
- [2] T.J. Trentler, K.M. Hickman, S.C. Goel, A.M. Viano, P.C. Gibbons and W.E. Buhro, "Solution-liquid-solid growth of crystalline - semiconductors: an analogy to vapor-liquid-solid growth", Science 270 (1995) 1791.
- [3] Photovoltaic Energy Program Overview Fiscal 2000, US DOE (2001).
- [4] K. Zweibel, "Reproducibility studies on thin-film copperindium diselenide prepared from copper indium oxide", Solar Energy Material & Solar Cell (2000) 375.
- [5] S.K. Deb, "Current status of thin film solar cell research at SERI", Thin Solid Films 163 (1988) 75.
- [6] S.A. Al Kuhaimi and S. Bahamman, "Al screen-printed CdS/CuInSe₂ solar cell", J. J. A. P. 29(8) (1990) 1499.
- [7] S.M. Babu, R. Dhanaskaran and P. Ramasamy, "Thin film deposition and characteriwation of CuInSe₂", Thin Solid Films 198 (1991) 269.
- [8] M. Aggour, U. Störkel, C. Murrell, S.A. Campbell, H. Jungblut, P. Hoffmann, R. Mikalo, D. Schmeißer and H.J. Lewerenz, "Electrochemical interface modification of CuInS₂ thin films", Thin Solid Films 403-404 (2002) 57.
- [9] K.H. Yoon, J.S. Song, I.J. Park, S.K. Kim, J.C. Lee and G.W. Kang, "CIS-based thin film solar cells technology development", final report for Ministry of Commerce, Industry and Energy (2001) 49.
- [10] Ashok Kumar Sharma and Poolla Rajaram, "Nanocrystalline thin films of CuInS₂ grown by spray pyrolysis", Materials Science and Engineering B 172 (2010) 37.
- [11] M. Ben Rabeh, M. Zribi, M. Kanzan and B. ReZig, "Structure and opitcal characterization of Sn incorporation in CuInS₂ thin films grown by vacuum evaporation method", Materials Letters. 59(3) (2005) 3164.
- [12] Mauricio Ortega-Lopez and Arturo Morales-Acevedo, "Characterization of CuInS₂ thin films for solar cells prepared by spray pyrolysis", Thin Solid Films 330 (1998) 96.
- [13] JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA (1997) Card 27-0159.
- [14] Z.H. Han, Y.P. Li, H.Q. Zhao, S.H. Yu, X.L. Yin and Y.T. Qian, "A simple solvothermal route to copper chalcogenides", Materials Letters 44 (2000) 366.
- [15] C. Kim, J.T. Kim, S.J. Jung, H.Y. Kim and Y.S. Han, "Preparation of a CuInS₂ thin film on a glass substrate for chalcogenide-type photovoltaics via chemical bath deposition", Applied Chemistry 13(1), April (2009) 113.