



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0035456
(43) 공개일자 2016년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/054 (2014.01) H01L 31/04 (2014.01)

(21) 출원번호 10-2014-0127089

(22) 출원일자 2014년09월23일

심사청구일자 2015년10월05일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119, 11호 12 (송도동)

(72) 발명자

김준호

인천광역시 연수구 아카데미로 119(송도동)

(74) 대리인

특허법인충정

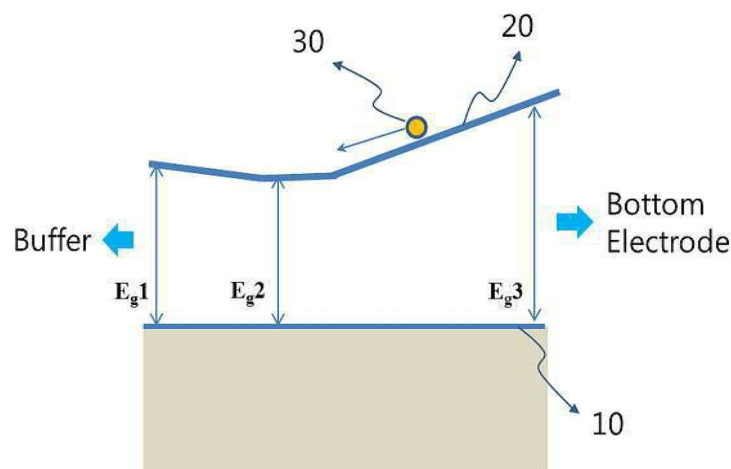
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 공간적 에너지 밴드갭 변조방법에 의한 태양전지의 케스트라이트 광흡수층 구조

(57) 요약

본 발명은 케스트라이트 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 소재의 공간적인 에너지 밴드갭 변조방법에 의한 태양전지의 광흡수층 구조에 관한 것으로서, 케스트라이트 광흡수층에 경사를 갖는 전도밴드 구조를 만드는 방법에 관한 것이다. 이를 위해서, Sn 대신에 Ge를 일부 치환한 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{Se}_4$ 의 3층으로 구성된 광흡수층을 제작한다. Sn 대신에 Ge를 치환하게 되면 상기소재의 에너지 밴드갭이 증가된다. 광흡수층을 3층으로 나누어서 상층부와 하층부가 중간부보다 Ge의 치환량을 많게 만든다. 광흡수층의 상층부와 하층부를 비교하였을 경우에는 하층부에 Ge를 더 많이 치환하게 만들어서 에너지 밴드갭이 더 크게 만든다. 상기 구조로 제작된 광흡수층에는 광여기된 전자가 광흡수층의 상층부 위에 위치한 투명전극 쪽으로 잘 수집되며, 광전류 증가 효과를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20123010010130

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 초저가 금속원소를 이용한 고효율(14.5%) CZTS화합물 박막태양전지 개발

기 여 율 1/1

주관기관 대구경북과학기술원

연구기간 2013.11.01 ~ 2014.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

다층 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$ 로 구성된 것을 특징으로 하는 공간적 에너지 밴드갭 변조방법에 의한 태양전지의 광흡수층 구조.

청구항 2

제1항에 있어서,

3 층의 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$ 로 구성된 것을 특징으로 하는 공간적 에너지 밴드갭 변조방법에 의한 태양전지의 광흡수층 구조.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 광흡수층의 상층부는 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$, 중간부는 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$, 하층부는 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$ 로 구성하며 $y < x < z$ (여기서 x 는 $0 < x < 1$, y 는 $0 \leq y < 1$, z 는 $0 < y \leq 1$ 임)로 구성한 것을 특징으로 하는 공간적 에너지 밴드갭 변조방법에 의한 태양전지의 광흡수층 구조.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 광흡수층의 상층부는 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$, 중간부는 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$, 하층부는 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$ 로 구성하며 $x=y=z$ (여기서 x, y, z 는 $0 < x, y, z \leq 1$ 임)로 구성한 것을 특징으로 하는 공간적 에너지 밴드갭 변조방법에 의한 태양전지의 광흡수층 구조. 이 경우 광흡수층은 단순히 Ge이 전체적으로 균일하게 치환된 단일층과 같으며, 광흡수층의 전도밴드는 경사를 가지지 않음. 단 Ge의 도핑으로 광흡수층의 에너지 밴드갭이 커지는 효과가 기대됨.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광흡수층의 상층부, 중간부, 하층부의 두께는 임의의 두께 값을 가질 수 있도록 하되, 상기 상층부, 중간부, 하층부로 이루어진 광흡수층의 총 두께는 100nm 에서 10,000nm 사이의 값을 갖는 것을 특징으로 하는 공간적 에너지 밴드갭 변조방법에 의한 태양전지의 광흡수층 구조.

청구항 6

제1항에 있어서

m 은 $0 \leq m \leq 0.95$ 로 구성한 것을 특징으로 하는 공간적 에너지 밴드갭 변조방법에 의한 태양전지의 광흡수층 구조.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 태양전지 광흡수층으로 이용되는 케스트라이트 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 소재의 에너지 밴드갭 변조방법에 의한 광흡수층 구조에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 Sn 대신에 Ge을 일부 치환하여서 밴드갭을 공간적으로 변조시키는 방법에 의한 태양전지의 광흡수층 구조에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002]

케스트라이트 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 혹은 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 소재는 태양전지의 광흡수층으로 이용되고 있다. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 는 밴드갭이 1.4~1.5 eV, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 는 밴드갭이 1~1.1eV 값을 가지고 있다. 따라서 이 소재의 밴드갭 변조는 S와 Se의 성분조성에 따라서 밴드갭 이 조정된다. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 에서 x의 값이 0에서 1로 증가되면, 밴드갭의 크기도 ~1 eV에서 ~1.5 eV로 증가된다. 이상적인 태양전지의 광흡수층 밴드갭은 1.3~1.5 eV가 적당하지만, 상기 케스트라이트 태양전지의 경우는 S가 일부 Se으로 치환된 광흡수층을 사용할 경우 최고의 효율을 보이고 있다.(Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, Wang et al, Adv. Energy Mater., 2014, 4, 1301465)

[0003]

한편, 태양전지의 효율을 높이는 다른 기술로는 광흡수층의 에너지 밴드갭을 변조하는 기술이 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 태양전지에서 연구되고 있다. 도 1의 광흡수층은 밴드갭의 크기가 깊이 별로 다른 값을 가진다. 그 크기는 $E_{g3} > E_{g1} > E_{g2}$ 의 크기 순서로 만들어져서 광여기된 전자가 원도우층에 잘 도달할 수 있게 만들어졌다(Highly efficient $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells grown on flexible polymer films, A. Chirila et al., Nature Materials 10, 857-861 (2011)). 이것은 광전류의 증가를 가능하게 해서 궁극적으로 광전변환 효율을 증가시킬 수 있다. 이런 목적을 위해서는 광흡수층의 공간적 밴드갭을 변조시키는 기술이 필요하다. 발표된 논문의 에너지 밴드갭 변조는 In에 대한 Ga의 치환량을 통해서 가능하다. Ga의 치환량이 E_{g3} 부분이 제일 많고, E_{g1} 및 E_{g2} 순서로 많이 치환되게 만들면, 상기의 에너지 갭 순서를 따르게 된다.

[0004]

케스트라이트의 태양전지의 경우는 Sn에 대한 Ge의 치환량의 조절을 통해서 밴드갭 변조가 가능하다. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 에 Ge이 Sn 대신에 치환될 경우 에너지 밴드갭이 커지고, 이로 인해서 태양전지의 개방전압(open circuit voltage: Voc)이 커져서 광전변환 효율이 증가됨이 보고되었다(Hydrazine-Processed Ge-Substituted CZTSe Solar Cells, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, Chemistry Materials 24(23) 4588-4593, 2012). Bag 등의 연구에서는 광흡수층을 공간적으로 그 성분을 변조하지 않고, 광흡수층을 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 대신에, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_4$ 을 사용하였다.

[0005]

한편, $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ 소재에서 Ge의 치환량 x를 변조함으로써 공간적으로 광흡수층의 전도밴드가 단일 경사를 지게 만드는 연구가 보고되었다(Bandgap Graded $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ Thin Film Solar Cells Derived from Metal Chalcogenide Complex Ligand Capped Nanocrystals, Inhyuk Kim et al., Chemistry of Materials, 26(13), p3957-3965). 보고된 연구에서는 버퍼층 부분에 비해 바탕 전극층 부분쪽에 Ge을 많이 치환하여 광흡수층의 전도 밴드를 경사지게 만들었다. 이를 통해 광여기된 전자가 버퍼층 쪽으로 잘 전달되게 고안되었다. 하지만, 황화물 기반 광흡수층이 이용되었기 때문에, 버퍼층 CdS 부근의 광흡수층은 밴드갭이 1.62 eV, 바탕전극층 부근의 밴드갭은 1.84eV를 나타내었다. 이 밴드갭들은 태양광 스펙트럼을 이상적으로 흡수하기 하기 위한 밴드갭 크기 1.2~1.4 eV보다 큰 값이어서 고효율 태양전지로 이용되기에 한계가 있다.

[0006]

따라서, 광흡수층 변조를 위해서 셀레늄 기반 광흡수층 제조 방법이 요구된다. 즉, $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ 소재에서 Sn의 치환량 x를 변조함으로써 광흡수층의 밴드갭 변조 방법을 제안한다. 이 경우 Ge의 치환량에 따라서 밴드갭이 1 eV에서 ~1.5 eV까지 변조가 가능하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007]

(특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1094326호

(특허문헌 0002) 한국 등록특허공보 제10-1360113호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008]

본 발명은 케스트라이트 태양전지의 광흡수층의 공간적 에너지 밴드갭 변조방법에 의한 상기 광흡수층 구조에

관한 것으로서 경사 전도 밴드를 갖는 태양전지의 광흡수층 제조를 목적으로 한다.

[0009] 케스트라이트 태양전지의 광수층은 도면 1에서 보이듯이 $E_{g3} > E_{g1} > E_{g2}$ 순서의 크기로 제조되어서 광흡수층의 전도밴드가 이중 경사를 가지게 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 이와 같은 목적을 위해서 $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se_4$ 광흡수층에서 Ge을 Sn 대신에 치환하여서 광흡수층 밴드갭을 공간적으로 조정한다. Ge의 치환에 따라서 밴드갭이 1 eV에서 ~1.4 eV까지 변조가 가능하다. 도 2에서와 같이 광흡수층을 Ge이 치환된 양에 따라 3개의 영역으로 나누어서 Region III에 Ge 치환량을 최대로 하고, Region I에 Ge 치환량을 중간으로 하며, Region II에 Ge 치환량을 최소로 해서 광흡수층을 구성한다.

발명의 효과

[0011] Region III에 Ge 치환량을 최대로 하고, Region I에 Ge 치환량을 중간으로 하며, Region II에 Ge 치환량을 최소로 해서 광흡수층을 구성하면, 광수층은 도 1에서 보이듯이 $E_{g3} > E_{g1} > E_{g2}$ 순서의 크기로 제조된다. 광흡수층의 전도밴드가 도 2와 같이 이중 경사를 가지면, E_{g3} 가 크기 때문에 광여기된 전자는 원도우층으로 효과적으로 전달된다. 한편, $E_{g1} > E_{g2}$ 이기 때문에 버퍼층 쪽의 밴드갭 E_{g1} 이 다소 커지면 개방전압(Voc)이 커져서 광전 변환 효율이 커진다. 따라서 광흡수층의 전도밴드를 이중 경사를 가지게 해서 고효율 케스트라이트 태양전지 제조를 기대할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명에 따른 광흡수층의 에너지 밴드 다이어그램. 전도밴드가 이중 경사를 가진다.

도 2는 본 발명에 따른 이중경사를 가진 광흡수층이 적용된 태양전지 다이어그램.

도 3은 본 발명에 따른 단일경사를 가진 광흡수층이 적용된 태양전지 다이어그램.

도 4는 Ge의 치환량 x 를 $0 \leq x \leq 1$ 로 변화시켜서 만든 $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se_4$ 박막의 UV-Visible spectroscopy 측정결과.

도 5는 Ge의 치환량 x 를 $0 \leq x \leq 1$ 로 변화시켜서 만든 $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se_4$ 박막의 Raman spectroscopy 측정결과

도 6은 Ge의 치환량 x 를 $0 \leq x \leq 1$ 로 변화시켜서 만든 $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se_4$ 박막의 X-ray diffraction 측정결과

도 7은 Ge의 치환량 $x=0.3, 0.5, 0.7$ 로 해서 만든 $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se_4$ 박막의 표면 주사전자현미경(SEM) 이미지

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하에서는, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도 2 내지 6을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다. 본 실시예는 당해 발명에 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로써 본 발명의 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.

[0014] 도 2는 본 발명에 따른 광흡수층의 이중 경사를 가진 광흡수층이 적용된 태양전지를 보여준다. 광흡수층의 Region I, Region II, Region III의 Ge 치환량 x, y, z 를 다르게 함으로써 3층의 에너지 밴드갭을 다르게 구현한다. x, y, z 의 크기는 $z > x > y$ 의 크기로 해서 에너지 밴드갭이 Region III > Region I > Region II로 구현한다. 이렇게 구현된 광흡수층은 도 1의 에너지 밴드 다이어그램을 갖는다.

[0015] 한편, Region I 과 Region III의 두께를 조정하고, Region I, Region II, Region III의 Ge 치환량의 차이가 적게 되면 도 3과 같은 단일 경사의 에너지 밴드가 구현될 수 있다.

[0016] 도 4는 Ge의 치환량 x 를 $0 \leq x \leq 1$ 로 변화시켜서 만든 $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se_4$ 박막의 UV-Visible spectroscopy 측정결과로 각 그래프의 접선의 x 축 절편이 에너지 밴드갭을 나타낸다. x 가 0에서 1로 변할 경우 그 크기가 ~1 eV에서 ~1.5 eV로 커짐을 보여준다. 이 결과는 스프레이 기반으로 만든 시료의 실험 결과이다.

[0017] 도 5는 Ge의 치환량 x 를 $0 \leq x \leq 1$ 로 변화시켜서 만든 $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se_4$ 박막의 Raman spectroscopy 측정결과로 x 가 0에서 1로 변할 경우 Raman A1 mode peak 위치가 $\sim 194 \text{ cm}^{-1}$ 에서 $\sim 204 \text{ cm}^{-1}$ 로 점차적으로 이동됨을 보

여준다. 이 결과는 Sn 보다 Ge이 무겁기 때문에 phonon vibration frequency가 Ge이 치환됨에 따라 커짐을 의미한다. 여기서 Raman spectrum 의 패턴과 peak의 반치폭이 크게 변하지 않음을 알 수 있고, 이는 Ge이 치환되어도 그 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ 박막의 결정성이 크게 나빠지지 않음을 의미한다. 이 결과는 스프레이 기반으로 만든 시료의 실험 결과이다.

[0018] 도 6은 Ge의 치환량 x 를 $0 \leq x \leq 1$ 로 변화시켜서 만든 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ 박막의 X선 회절(XRD) 측정결과로 x 가 0에서 1로 변할 경우 XRD peak 위치가 더 큰 2θ 값을 갖는 쪽으로 변하고 있다. 이는 Sn 보다 Ge이 사이즈가 더 크기 때문에 결정의 격자상수가 Ge이 치환됨에 따라 커짐을 의미한다. 여기서 XRD peak의 반치폭이 크게 변하지 않음을 알 수 있고, 이는 Ge이 치환되어도 그 결정성이 크게 나빠지지 않음을 의미한다. 이 결과는 스프레이 기반으로 만든 시료의 실험 결과이다.

[0019] 도 7 은 Ge의 치환량 $x = 0.3, 0.5, 0.7$ 로 해서 만든 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ 박막의 표면 주사전자현미경(SEM) 이미지로서 모든 박막이 비교적 큰 grain을 가진 다결정 구조로 잘 성장하였음을 보여준다. 이는 Ge이 치환되어도 결정성이 좋은 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ 박막이 성장됨을 보여준다. 이 결과는 스프레이 기반으로 만든 시료의 실험 결과이다.

[0020] 도 4는 밴드갭 크기도 Ge의 치환량 x 에 따라 임의로 조정할 수 있음을 보여준다. 따라서 Ge이 치환된 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ 박막을 이용해서 도 1과 도 2의 에너지 밴드갭이 변조된 광흡수층을 용이하게 구현할 수 있음을 알 수 있다. 예를 들어서 도 4의 결과에 의하면 Region I을 $x=0.5$ 인 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ 박막을 만들고, Region II를 $x=0$, Region III을 $x=0.3$ 인 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ 박막으로 만들면 $E_{g1}=1.262 \text{ eV}$, $E_{g2}=1.074 \text{ eV}$, $E_{g3}=1.181 \text{ eV}$ 인 가운데 부분의 밴드갭이 가장 작은 이중 경사를 가진 광흡수층을 구현할 수 있다. 도 5 내지 도 7의 결과는 Ge의 치환량 x 를 $0=x=1$ 로 변화시켜서 만든 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ 박막을 만들 경우 박막의 결정성이 나빠지지 않고 잘 제조할 수 있음을 의미한다.

[0021] 이와 같이 본 발명은 공간적 에너지 밴드갭 변조방법에 의해 다층 구조의 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$ 로 된 태양전지의 광흡수층을 갖는데, 이 중 3층 구조의 광흡수층의 경우 상기 광흡수층의 상층부는 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$, 중간부는 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$, 하층부는 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$ 로 구성하며 $y < x < z$ (여기서 x 는 $0 < x < 1$, y 는 $0 \leq y < 1$, z 는 $0 < y \leq 1$ 임)로 구성한다.

[0022] 또한 상기 광흡수층의 상층부는 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$, 중간부는 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$, 하층부는 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$ 로 구성하며 $x=y=z$ (여기서 x, y, z 는 $0 < x, y, z \leq 1$ 임)로 구성한다. 이 경우 광흡수층은 단순히 Ge이 전체적으로 균일하게 치환된 단일층과 같으며, 광흡수층의 전도밴드는 경사를 가지지 않는다. 단 Ge의 도핑으로 광흡수층의 에너지 밴드갭이 커지는 효과가 기대된다.

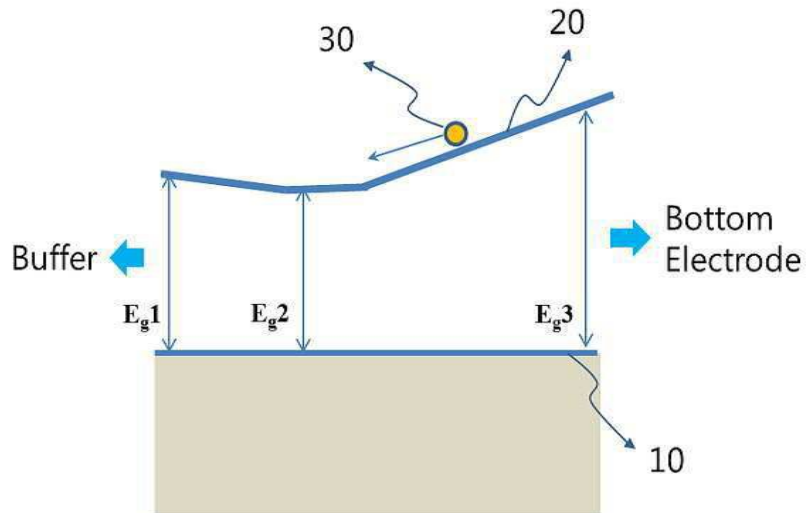
[0023] 한편 상기 광흡수층의 상층부, 중간부, 하층부의 두께는 임의의 두께 값을 가질 수 있도록 하되, 상기 상층부, 중간부, 하층부로 이루어진 광흡수층의 총 두께는 100nm 에서 10,000nm 사이의 값을 갖는 것이 바람직하며, $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$ 로 된 광흡수층의 다층 구조에서 m 은 $0 \leq m \leq 0.95$ 로 구성하는 것이 바람직하다.

부호의 설명

[0024] 10 : 광흡수층의 valence band maximum
20 : 광흡수층의 conduction band minimum
30 : 광흡수에 의해 생긴 광 전자(electron)

도면

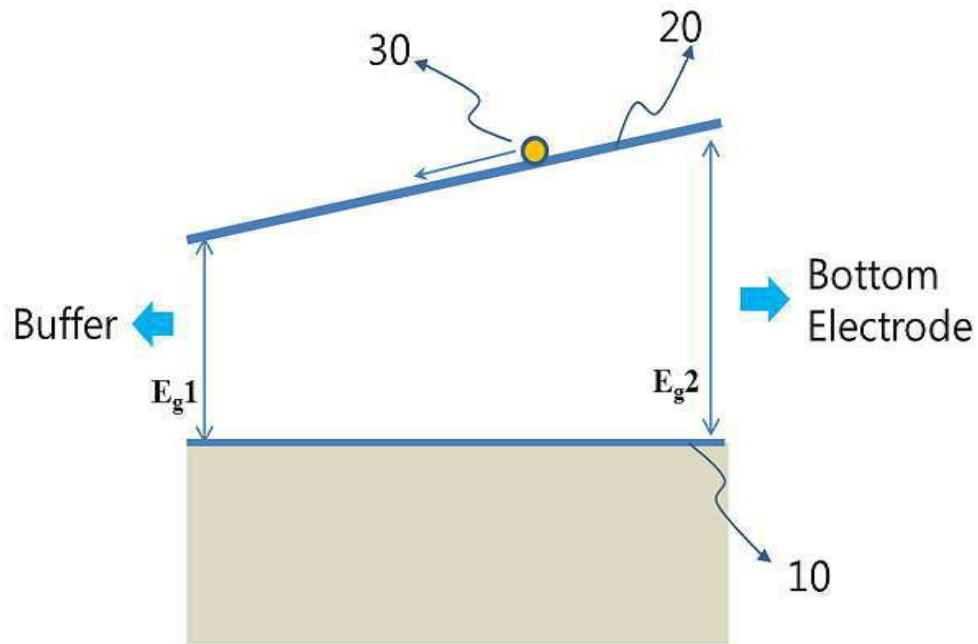
도면1



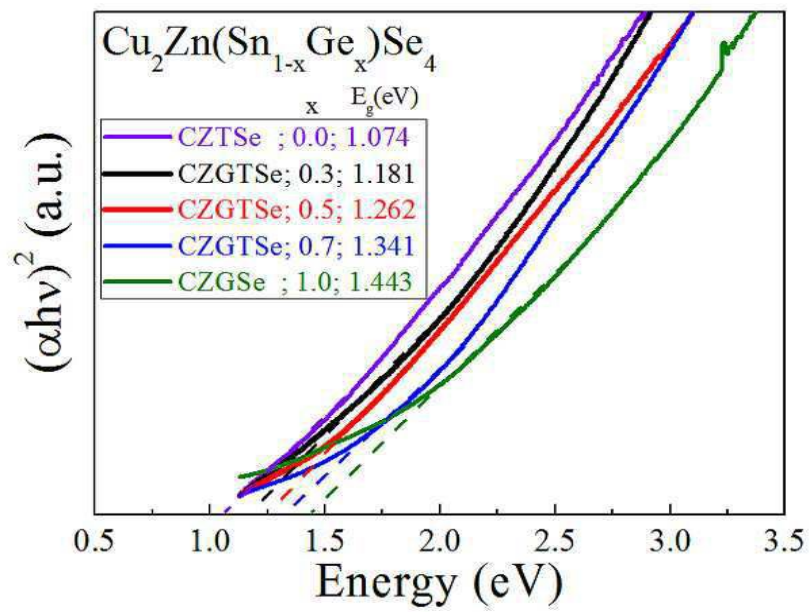
도면2

Transparent Electrode	
Buffer Layer	
$\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$	Region I
$\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$	Region II
$\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z)(\text{Se}_{1-m}\text{S}_m)_4$	Region III
Bottom Electrode (Mo)	
Substrate	

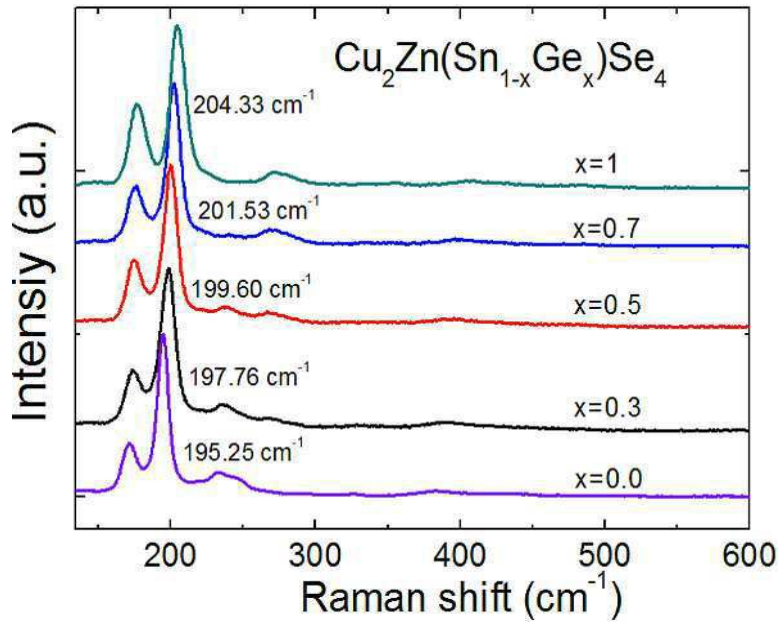
도면3



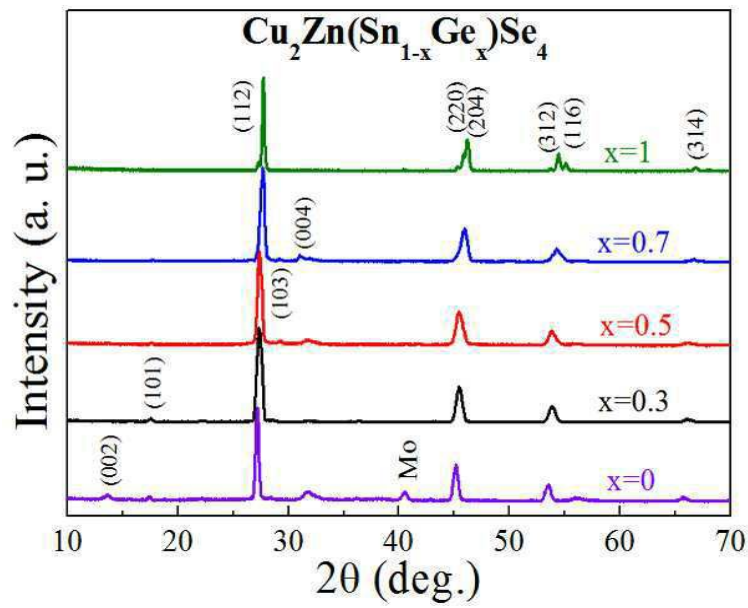
도면4



도면5



도면6



도면7

