

Caracterização de células solares de filmes finos de CIGS

Characterization of CIGS thin film solar cells

Renan de Melo Correia Lima¹, Rodrigo Amaral de Medeiros¹, Matheus Garcia Fonseca¹,
Neelkanth Gurupad Dhare², Onkar Shinde², Eric Schneller², Wagner Anacleto Pinheiro¹,
Carlos Luiz Ferreira¹, Leila Rosa Cruz¹

¹ Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Praça General Tibúrcio, 80 – Urca, 2290-270 - Rio de Janeiro, RJ.

e-mail: renanmeloclima@gmail.com; digfisc@gmail.com; matheusgarciaf@hotmail.com; anacleto@ime.eb.br; cferreira@ime.eb.br; leilacruz@ime.eb.br

² Florida Solar Energy Center, University of Central Florida, 1679 Clearlake Road, Cocoa, FL 32922-5703, USA.
e-mail: dhare@fsec.ucf.edu

RESUMO

A energia solar fotovoltaica é atualmente um mercado consolidado. Entre 2010-2016, a taxa de crescimento global de instalações fotovoltaicas foi de 40%, um crescimento dificilmente alcançado por outros segmentos da indústria tecnológica. Células solares de silício responderam por 94% do mercado em 2016, enquanto a parcela referente aos filmes finos foi de 6%. Um dos materiais empregados no segmento fotovoltaico de filmes finos é o disseleneto de cobre índio e gálio (CIGS). Este trabalho apresenta os primeiros resultados de um programa colaborativo entre o Instituto Militar de Engenharia e o Florida Solar Energy Center, que visa à fabricação de células fotovoltaicas de CIGS. Os dispositivos com a configuração vidro/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al/metálico foram fabricados no Florida Solar Energy Center e caracterizados no Instituto Militar de Engenharia, a partir das medidas de resposta espectral e dos parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas corrente-tensão. A maior eficiência alcançada foi 3,8%. Os resultados mostraram que a eficiência foi basicamente limitada pelo fator de forma e pela tensão de circuito aberto. Resistências em série e paralelo foram responsáveis pelo baixo valor de FF, enquanto que a ausência do tratamento pós-deposição na presença de metais alcalinos e a quantidade de gálio insuficiente foi responsável pelo baixo Voc. Os resultados também sugerem variações na espessura da camada de CdS, causadas provavelmente pela agitação excessiva da solução precursora durante a deposição por banho químico.

Palavras-chave: células fotovoltaicas; filmes finos; CIGS.

ABSTRACT

Photovoltaic solar energy is presently a consolidated market. The annual growth rate of global photovoltaic installations was 40% in 2010-2016, a milestone hardly achieved by any other segment of the technology industry. Silicon based technology accounted for 94% of the total production in 2016, while the market share of thin film technology was 6%. One of the materials used in the thin film photovoltaic market is copper indium gallium di-selenide (CIGS). This work presents the preliminary results of a collaborative program between Florida Solar Energy Center and Instituto Militar de Engenharia aiming the fabrication and characterization of CIGS thin film solar cells. The solar devices were fabricated at Florida Solar Energy Center with the configuration glass/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al/metal and were characterized at Instituto Militar de Engenharia from the current x voltage and quantum efficiencies curves. The highest efficiency was 3.8%. The results showed that the efficiency was limited by the low values of fill factor and open circuit voltage. Parallel and series resistances limited the fill factor. The lack of the alkali post treatment and the low quantity of gallium in the CIGS film limited the open circuit voltage. The results also suggest that the thickness of the cadmium sulfide layer is nonuniform, probably due to the swirling occasioned by excessively stirring of the precursor solution during the chemical bath deposition.

Keywords: photovoltaic cells; thin films; CIGS.

1. INTRODUÇÃO

A energia solar fotovoltaica encontra-se atualmente em um patamar bem consolidado. Entre 2010 e 2016, a taxa global de crescimento de instalações fotovoltaicas foi de 40%, um crescimento dificilmente alcançado por outros segmentos da indústria tecnológica [1]. As instalações fotovoltaicas, até o final de 2016, ultrapassaram 300 GWp, com 33% de crescimento em relação ao ano anterior. Esse crescimento representou 75 GWp em novas instalações [1, 2]. Neste mercado em expansão, os módulos fotovoltaicos de silício responderam por 94% das instalações em 2016, enquanto que a parcela referente aos filmes finos foi de 6% [1]. Os três materiais que dominam o mercado de células solares de filmes finos são: silício amorfo (a-Si), telureto de cádmio (CdTe) e disseleneto de cobre índio e gálio (CIGS) [1]. As células solares de CIGS alcançaram o recorde de 21,7% de eficiência em laboratório (células de pequena área), estando, dentro da margem de erro, empatadas com as células de CdTe, com 21,0%, e de silício multicristalino, com 21,9% [1, 3]. A maior vantagem das células de CIGS é a sua adaptação para fabricação em substratos flexíveis, tal como produzido pela Global Solar, a maior fabricante de módulos flexíveis [4]. Utilizando a técnica de co-evaporação dos elementos em três estágios, associada ao processo “roll-to-roll”, a empresa produz módulos para diversos segmentos, incluindo telhados solares, com eficiências de até 12,7%. Módulos rígidos com eficiências de até 13,8% são produzidos pela Solar Frontier [1,5].

Células de CIGS possuem a configuração: substrato-Mo-CIGS-CdS-TCO-ARC-contato, onde o Mo - molibdênio - atua como contato de fundo, o CIGS - disseleneto de cobre-índio-gálio - é uma liga semicondutora tipo p, Cu(In,Ga)Se_2 , que tem a função de absorver a luz solar, o CdS - sulfeto de cádmio - é o semicondutor tipo n da junção fotovoltaica, o TCO é um óxido transparente e condutor, usado como contato frontal, tal como o óxido de zinco (ZnO), e o ARC é uma camada antirefletora, tal como o fluoreto de magnésio. A célula é finalizada com uma grade de contato metálica para coleta de corrente. A camada absorvedora também pode receber enxofre para substituir o selênio, quando então é referida como CIGSS, uma liga com a composição $\text{Cu(In,Ga)(Se, S)}_2$ [6,7].

A eficiência das células de CIGS vem aumentando nos últimos anos principalmente devido ao avanço no controle das propriedades deste semicondutor, que são dependentes da composição, tais como a banda proibida, que pode ser variada adicionando-se Ga e S [7]. Deve-se destacar também a dopagem com elementos alcalinos, notadamente o sódio, que aumenta substancialmente a concentração de portadores positivos do filme [8, 9]. Esta dopagem é feita via tratamento pós-deposição, uma etapa do processo que é hoje implementada na quase totalidade das rotas de produção da célula. O grande desafio na produção da camada de CIGS continua sendo o controle da composição. Uma camada deficiente em Se, por exemplo, introduz defeitos doadores, tais como V_{Se} e In_{Cu} , os quais prejudicam o desempenho da célula [9]. Sabe-se, no entanto, que uma pequena modificação na composição da superfície do filme pode contribuir para reduzir a recombinação superficial, com impactos positivos no fator de forma (FF) da célula. Esta foi a modificação introduzida por Repins e colaboradores [10], quando em 2008 divulgaram um novo recorde de eficiência: 19,9%. Os autores depositaram a camada de CIGS de forma que sua superfície contivesse uma menor quantidade de gálio, o que resultou em um FF de 81,2%.

Os filmes de CIGS podem ser crescidos por várias técnicas de deposição [10-15]. A técnica utilizada em células de alta eficiência é a co-evaporação em três estágios [10-12]. Nesta técnica, a fase $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ é formada em um primeiro estágio a partir de In, Ga e um fluxo de selênio. Em um segundo estágio, Cu é evaporado até que o filme se torne levemente rico em Cu, formando a fase $\text{Cu(In,Ga)}_3\text{Se}_5$. No terceiro estágio, a composição estequiométrica Cu(In,Ga)Se_2 é alcançada. O controle da temperatura é fundamental em cada estágio para promover a mudança de fase e a cristalização [12]. A deposição da camada absorvedora CIGS quase sempre envolverá, no mínimo, dois estágios: deposição dos metais e selenização [13]. A selenização sempre será necessária, devido à alta pressão de vapor do selênio. Assim, mesmo que o material-fonte seja o composto quaternário estequiométrico, o filme será deficiente em selênio. É possível também manter um excesso de selênio durante a formação da camada. A eletrodeposição também tem sido usada para crescimento do CIGS, tal como no fizeram Duchatelet e colaboradores [14], que depositaram CIGS em dois estágios, a partir da eletrodeposição sequencial das camadas metálicas e posterior selenização (porém, sem o tratamento com metais alcalinos), obtendo dispositivos com 8,7% de eficiência. A pulverização catódica [15] é uma técnica adequada para uso em linhas de produção e, por isso, vários autores vêm obtendo sucesso na deposição de filmes de CIGS por este processo [7, 9]. Recentemente, Hsu e colaboradores [9] divulgaram uma célula com 14,1% de eficiência a partir da pulverização catódica de um alvo estequiométrico de CIGS sem tratamento de selenização, fazendo uso somente do pós-tratamento com metais alcalinos.

Nas demais camadas da célula, vários avanços permitiram a obtenção de altas eficiências. Sabe-se, por

exemplo, que o molibdênio forma um excelente contato ôhmico, devido à formação do composto MoSe_2 na interface Mo/CIGS. Este composto, de banda proibida maior que a do CIGS, é formado, em geral, durante o crescimento da camada CIGS em altas temperaturas, tal como mostraram Wada e colaboradores [16] em filmes crescidos pela co-evaporação em três estágios. A espessura da camada de CdS também foi minimizada para 50-80 nm, de forma a aumentar a resposta espectral do dispositivo na região de baixos comprimentos de onda, e o contato frontal evoluiu de uma única camada de TCO, por exemplo, ZnO:Al, para uma bicamada formada por ZnO:Al/ZnO [11-12]. Recentemente, a Solar Frontier apresentou resultados de seus mini-módulos de CIGS, com 18% de eficiência, onde a camada de CdS foi substituída por uma camada de (Zn, Mg)O [17]. A proposta da empresa é suprimir o uso de cádmio em seus produtos.

Pesquisas sobre a viabilidade da fabricação destas células estão em andamento no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF-IME), com a parceria do Florida Solar Energy Center (FSEC), Instituto subordinado à Universidade da Flórida Central, que desenvolve há vários anos dispositivos fotovoltaicos de CIGS. Neste trabalho estão expostos os primeiros resultados deste projeto de colaboração, relacionados à caracterização das células produzidas no FSEC.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As células solares de CIGS foram depositadas no FSEC, sobre lâminas de vidro soda-lime com $12,5 \text{ cm}^2$ de área, com a configuração vidro/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Cr/Ag, tal como mostra a Figura 1. Detalhes da fabricação estão apresentados em um artigo anterior [7]. Resumidamente, o filme fino de molibdênio, com espessura de $1 \mu\text{m}$, foi depositado pela técnica de pulverização catódica DC [15]. Em seguida, procedeu-se a deposição da camada CIGS, com espessura de 2-3 μm . Esta camada foi obtida pela selenização de precursores metálicos Cu-Ga e In, os quais foram depositados sequencialmente pela técnica de pulverização catódica DC. Dhere e colaboradores [18], na década de 1990, foram pioneiros no desenvolvimento dos alvos precursores, o que garantia controle de composição e espessura nos filmes obtidos. A selenização ocorreu em uma mistura diluída de seleneto de dietil em nitrogênio, em um forno convencional, a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, de forma a obter uma camada semicondutora tipo p de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ sobre o Mo. A camada tipo n da heterojunção, o CdS, com espessura de $0,05 \mu\text{m}$, foi crescida pela deposição por banho químico (CBD), a partir de uma solução de acetato de cádmio e hidróxido de amônia em água destilada deionizada a $60\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$. Como contato frontal foram utilizadas bicamadas de ZnO/ZnO:Al depositadas por pulverização catódica RF, com espessura de $0,4\text{-}0,6 \mu\text{m}$. Os dispositivos foram finalizados com uma grade de contato metálico formada por uma bicamada de Cr/Ag com $0,05/3 \mu\text{m}$. Ambos os metais foram depositados por evaporação térmica a vácuo. O papel do cromo é aumentar a adesão da prata.

Cr/Ag	Cr/Ag	Cr/Ag
ZnO:Al – 400 nm		
ZnO – 40 nm		
CdS – 50 nm		
CIGS – 2 a 3 μm		
Molibdênio – 1 μm		
Substrato		

Figura 1: Configuração das células solares de filme fino de CIGS produzidas neste trabalho: vidro/Mo/CIGS/CdS/TCO/grade metálica.

Nove células foram isoladas ao longo de cada lâmina de vidro, tal como mostra a Figura 2, o que permitiu a avaliação de vários dispositivos fabricados na mesma fornada. A área ativa dos dispositivos foi de aproximadamente $0,6 \text{ cm}^2$. Ao todo, foram caracterizadas as células solares de 3 lâminas (OLD, O22-1 e O22-2), todas com os mesmos parâmetros de deposição, com o objetivo de se avaliar a reprodutibilidade do processo. Os parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos foram extraídos das curvas corrente (I) x tensão (V). A caracterização foi complementada a partir das curvas de resposta espectral, na faixa de 300 a 1100 nm , com passo de 10 nm . Ambas as análises foram feitas no LFF-IME em um sistema combinado QE-X7 da PV Measurements Inc. Um simulador solar montado no próprio LFF-IME foi utilizado, juntamente com uma célula referência, para gerar a condição de 1 sol (100 mW/cm^2).

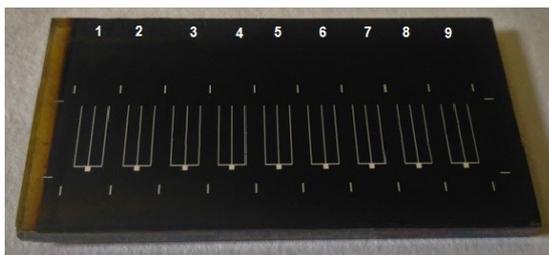


Figura 2: Esquema das células solares de CIGS fabricadas sobre lâminas de vidro: 9 células foram isoladas em cada lâmina.

3. RESULTADOS

A Figura 3 mostra a curva característica I x V de uma célula representativa de CIGS (célula 8, lâmina O22-2) sob iluminação padrão de 100 mW/cm^2 . Os parâmetros fotovoltaicos da célula são: eficiência (η); tensão em circuito aberto (V_{oc}); corrente (I_{sc}) ou densidade de corrente ($J_{sc} = I_{sc}/\text{área}$) em curto circuito; e fator de forma (FF). A V_{oc} é tensão gerada nos terminais da célula sob iluminação quando o circuito está aberto, ou seja, quando a corrente total é nula. A I_{sc} é a corrente do circuito quando a tensão é nula, ou seja, é a própria corrente fotogerada. À forma da curva é atribuído um fator de forma, FF, dado pela razão entre a potência máxima gerada pela célula (P_{max}) e o produto $I_{sc} \cdot V_{oc}$. A partir destes valores, a eficiência solar é calculada a partir da Equação 1, onde P_{inc} é a potência solar incidente, padronizada em 100 mW/cm^2 .

As Tabelas 1, 2 e 3 mostram os parâmetros fotovoltaicos de cada uma das 9 células fabricadas nas 3 lâminas distintas.

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_{inc}} \quad (1)$$

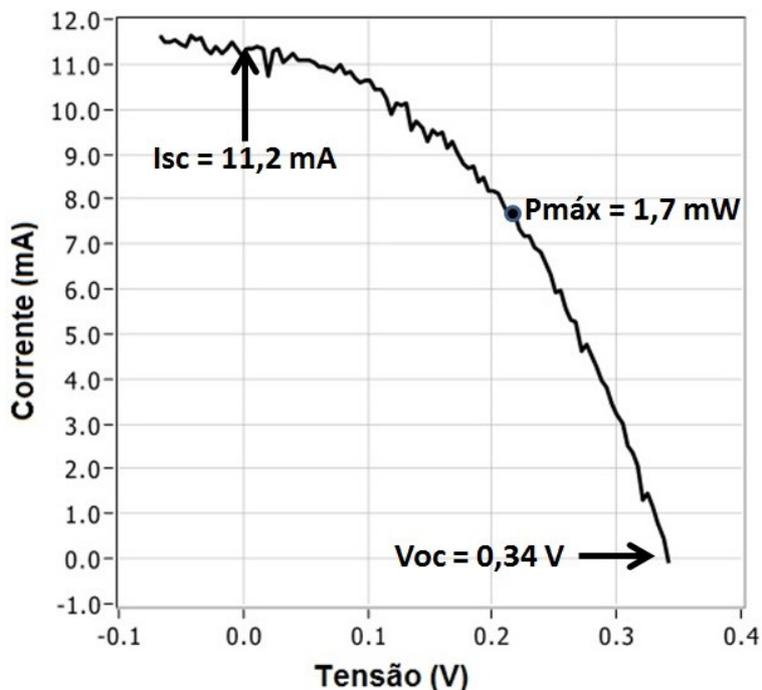


Figura 3: Curva característica I x V de uma célula de CIGS: célula 8, lâmina O22-2.

Tabela 1: Parâmetros fotovoltaicos das células CIGS crescidas na lâmina OLD

CÉLULA	ÁREA (cm ²)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
1	0,46	238	32,4	28,3	2,2
2	0,55	415	28,6	31,4	3,7
3	0,55	425	18,6	30,8	2,4
4	0,55	418	23,1	28,5	2,8
5	0,55	446	19,4	28,2	2,4
6	0,55	416	12,6	31,7	1,7
7	0,55	446	21,4	27,1	2,6
8	0,55	416	14,7	26,2	1,6
9	0,55	358	13,3	28,5	1,4

Tabela 2: Parâmetros fotovoltaicos das células CIGS crescidas na lâmina O22-1

CÉLULA	ÁREA (cm ²)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
1	0,48	384	15,7	26,3	1,6
2	0,49	417	23,5	25,8	2,5
3	0,49	394	21,3	26,4	2,2
4	0,48	409	23,3	26,2	2,5
5	0,52	393	22,8	28,6	2,6
6	0,48	388	26,6	30,9	3,2
7	0,51	381	30,8	32,1	3,8
8	0,50	357	31,7	34,0	3,8
9	0,55	315	26,2	30,8	2,5

Tabela 3: Parâmetros fotovoltaicos das células CIGS crescidas na lâmina O22-2

CÉLULA	ÁREA (cm ²)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
1	0,49	90	7,5	27,6	0,2
2	0,57	235	23,4	24,9	1,4
3	0,57	260	22,2	31,8	1,8
4	0,57	332	25,5	34,8	2,9
5	0,57	337	28,4	36,5	3,5
6	0,57	350	26,3	39,4	3,6
7	0,57	347	22,1	40,7	3,1
8	0,57	341	19,7	43,7	2,9
9	0,57	346	23,0	39,4	3,1

Comparando-se os valores obtidos com os da literatura, que reportam, em células eficientes, valores de J_{sc} entre 30-34 mA/cm², e de V_{oc} e FF em torno de 600 mV e 70%, respectivamente, conclui-se que os principais parâmetros limitadores da eficiência foram os baixos valores de FF e V_{oc} , visto que densidades de corrente entre 30-32 mA/cm² foram alcançadas nas células mais eficientes. O fator FF é reduzido devido à alta resistência em série e à baixa resistência em paralelo, evidenciadas, na Figura 3, pelas tangentes nos pontos V_{oc} e I_{sc} , respectivamente. A existência destas resistências foi observada em todas as curvas $I \times V$ e é o principal fator de redução do FF [19]. A redução em V_{oc} está, em geral, relacionada às propriedades da junção CdS/CIGS e à banda proibida do CIGS [19].

Comparando-se as Tabelas 1 a 3, pode-se concluir que a lâmina O22-1 possui as células mais eficientes, o que indica que o processo ainda não está bem controlado. A etapa do processo de mais difícil controle é a deposição da camada de CdS, que, neste caso, foi feita pela técnica CBD. A técnica envolve a decomposição da tiuréia (fonte de S) em uma solução alcalina contendo íons de Cd liberados de um sal de cádmio. Os substratos vidro/Mo/CIGS/ são inseridos em um béquer contendo a solução, a qual é previamente aquecida e agitada magneticamente sobre uma placa quente. A uniformidade da camada depende fortemente da homogeneização do banho que é garantida pela agitação. É provável que a agitação da solução precursora tenha sido excessiva durante a deposição e tenha causado variações na espessura da camada de CdS. Uma espessura muito baixa, por exemplo, favorece a introdução de descontinuidades na camada, o que leva à formação de junções CIGS/ZnO, de baixo valor de V_{oc} , no lugar das junções CIGS/CdS. Por outro lado, espessuras elevadas contribuem para aumentar a absorção de luz pelo CdS (a qual ocorre em comprimentos de onda abaixo de 520 nm) e, conseqüentemente, reduzir a corrente foto-gerada. Este, provavelmente, não foi o caso das células caracterizadas neste trabalho, uma vez que a corrente foto-gerada nas células mais eficientes não foi tão baixa. É mais provável que o V_{oc} tenha sido reduzido pela formação de filmes descontínuos de CdS.

A Figura 4 mostra a resposta espectral da célula 8, lâmina O22-2, a qual representa bem o comportamento das demais células. As observações destacadas no parágrafo anterior podem ser constatadas nesta figura. Observa-se que, de fato, a espessura da camada de CdS não está elevada, pois a resposta está estendida para comprimentos de onda abaixo de 520 nm. Isto significa que fótons na região azul do espectro estão alcançando a camada de CIGS e sendo lá absorvidos, contribuindo para aumentar a corrente foto-gerada.

No entanto, a alta corrente foto-gerada observada nas células mais eficientes também pode estar relacionada com um decréscimo na banda proibida do CIGS, a qual depende fortemente da relação Ga/In na composição. Na ausência de Ga, a banda proibida seria a da liga CIS, cujo valor é 1,04 eV [19]. Este seria o menor valor que a banda poderia assumir e, neste caso, o comprimento de onda de corte ocorreria em torno de 1240 nm. A banda pode aumentar à medida que Ga é inserido no sítio do índio, o que deslocaria o corte da resposta espectral para comprimentos de onda bem abaixo de 1240 nm (entre 1000 e 1100 nm), quando a razão Ga/(In + Ga) assumiria valores entre 0,40-0,45 [7]. Portanto, a Figura 4 indica que a camada de CIGS das células investigadas neste trabalho está com uma quantidade de gálio abaixo da ideal. Assim, a camada de CIGS possui uma banda proibida muito pequena, o que explica uma maior corrente foto-gerada. Ocorre que uma banda proibida pequena limita o valor de V_{oc} [19]. Por esta razão, os valores de V_{oc} obtidos neste trabalho estão bem menores do que os reportados na literatura [7, 10-12]. Baixos valores de V_{oc} também são típicos de células que não foram submetidas ao tratamento pós-deposição na presença de metais alcalinos [8], como as fabricadas neste trabalho. Portanto, esta hipótese não deve ser descartada.

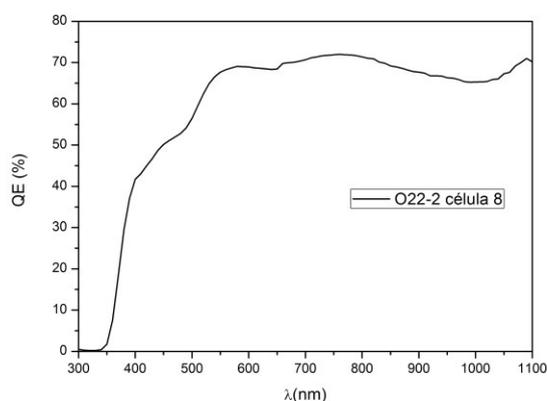


Figura 4: Resposta espectral de uma célula de CIGS: célula 8, lâmina O22-2.

4. CONCLUSÕES

Células de CIGS foram fabricadas com eficiência de até 3,8%. Este valor de eficiência foi basicamente limitado pelo fator de forma, FF, e pela tensão de circuito aberto, Voc. Resistências em série e paralelo foram responsáveis pelo baixo valor de FF, enquanto que a ausência do tratamento pós-deposição na presença de metais alcalinos e, mais provavelmente, a quantidade de gálio insuficiente foram responsáveis pelo baixo Voc. A maior eficiência foi, em geral, alcançada pelas células localizadas nas bordas do substrato, o que sugere variações na espessura da camada de CdS, causadas provavelmente pela agitação excessiva da solução precursora durante a deposição por banho químico. Estes parâmetros precisam então ser otimizados, de forma a aumentar a eficiência e garantir a reprodutibilidade do processo.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo CNPq, projeto 401313/2014-0, e pelos Programas PIBITI/CNPq e DS/CAPEs.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ©Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report (2016) Updated: 12 July 2017, <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>, Acessado em julho de 2017.
- [2] REN 21 – 2017, <http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report/>, Acessado em julho de 2017.
- [3] GREEN, M.A., HISHIKAWA, Y., WARTA, W., *et al.*, “Solar cell efficiency tables (version 50)”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v.25, pp. 668–676, 2017.
- [4] <http://www.globalsolar.com>, Acessado em julho de 2017.
- [5] <http://www.solar-frontier.com>, Acessado em julho de 2017.
- [6] POWALLA, M., WITTE, W., JACKSON P., *et al.*, “CIGS Cells and Modules With High Efficiency on Glass and Flexible Substrates”, *IEEE Journal of Photovoltaics*, v. 4, n. 1, pp. 440-446, 2014.
- [7] KADAM, A.A., DHERE, N.G., “Highly efficient $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y/\text{CdS}$ thin-film solar cells by using diethylselenide as selenium precursor”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 94, pp. 738–743, 2010.
- [8] NAKADA, T. IGA, D., OHBO, H., KUNIOKA, A., “Effects of sodium on $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -based thin films and solar cells”, *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 36, pp. 732, 1997.
- [9] HSU, C., HO, W., WEI, S., *et al.*, “Over 14% efficiency of directly sputtered $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ absorbers without postselenization by post-treatment of alkali metals”, *Advanced Energy Materials*, v. 7, pp. 1602571 (1-8), 2017.
- [10] REPINS, I., CONTRERAS, M.A., EGAAS, B., *et al.*, “19.9% -efficient $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ solar cell with 81.2% fill factor”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 16, pp. 235–239, 2008.
- [11] RAMANATHAN, K., CONTRERAS, M.A., PERKINS, C.L., *et al.*, “Properties of 19.2% efficiency $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ thin-film solar cells”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 11, pp. 225–230, 2003.
- [12] SUNG, H., TSAI, D., CHANG, Z., *et al.*, “The structural evolution of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin film and device performance prepared through a three-stage process”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 41, pp. 519–528, 2016.
- [13] MANSFIELD, L.M., NOUFI, R., MUZZILLO, C.P., *et al.*, “Enhanced performance in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells fabricated by the two-step selenization process with a potassium fluoride postdeposition treatment”, *IEEE Journal of Photovoltaics*, v. 4, pp. 1650-1654, 2014.
- [14] DUCHATELET, A., LETTY, E., JAIME-FERRER, S., *et al.*, “The impact of reducing the thickness of electrodeposited stacked $\text{Cu}/\text{In}/\text{Ga}$ layers on the performance of CIGS solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 162, pp. 114–119, 2017.
- [15] SESHAN, K. “Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and applications”, second edition, William Andrew Publishing, 2002.
- [16] WADA, T., KOHARA, N., NISHIWAKI, S., *et al.*, “Characterization of the $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2/\text{Mo}$ interface in CIGS solar cells”, *Thin Solid Films*, v. 387, pp. 118-122, 2001.
- [17] KATO, T., HANDA, A., YAGIOKA, T., *et al.*, “Enhanced efficiency of Cd - free $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ minimodule via $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$ second buffer layer and alkali post treatment”, *44th IEEE*

Photovoltaic Specialists Conference, Washington DC, 25–30 June 2017.

[18] DHERE, N.G., KUTTATH, S., LYNN, K.W., *et al.*, “Polycrystalline CuIn_{1-x}GaxSe₂ thin film PV solar cells prepared by two-stage selenization process using Se vapor”, Proceedings of IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, December 5-9, 1994, pp. 190-193.

[19] FAHRENBRUCH, A.L., BUBE, R.H. Fundamentals of Solar Cells, 1st ed., New York, Academic Press, 1983.