

비진공법 CuInSe_2 태양전지에서 MoSe_2 의 생성을 억제하기 위한 산화 몰리브데늄 확산장벽 층

이병석^{1,2)} · 이도권^{1,2)}*

¹⁾한국과학기술연구원, 광전하이브리드연구센터, 서울시, 02792

²⁾과학기술연합대학원대학교, 나노재료공학과, 대전시, 34113

Molybdenum Oxides as Diffusion Barrier Layers against MoSe_2 Formation in A Nonvacuum Process for CuInSe_2 Solar Cells

Byung-Seok Lee^{1,2)} · Doh-Kwon Lee^{1,2)}*

¹⁾Photo-electronic Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 02792, Korea

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

ABSTRACT: Two-step processes for preparing $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ absorber layers consist of precursor layer formation and subsequent annealing in a Se-containing atmosphere. Among the various deposition methods for precursor layer, the nonvacuum (wet) processes have been spotlighted as alternatives to vacuum-based methods due to their potential to realize low-cost, scalable PV devices. However, due to its porous nature, the precursor layer deposited on Mo substrate by nonvacuum methods often suffers from thick MoSe_2 formation during selenization under a high Se vapor pressure. On the contrary, selenization under a low Se pressure to avoid MoSe_2 formation typically leads to low crystal quality of absorber films. Although TiN has been reported as a diffusion barrier against Se¹⁾, the additional sputtering to deposit TiN layer may induce the complexity of fabrication process and nullify the advantages of nonvacuum deposition of absorber film. In this work, Mo oxide layers via thermal oxidation of Mo substrate have been explored as an alternative diffusion barrier. The morphology and phase evolution was examined as a function of oxidation temperature. The resulting Mo/Mo oxides double layers were employed as a back contact electrode for CuInSe_2 solar cells and were found to effectively suppress the formation of MoSe_2 layer.

Key words: CIGS, CIS, Nonvacuum process, Molybdenum oxide, MoSe_2

1. 서론

CuInSe_2 (CISe)를 기반으로 하는 CuInGaSe_2 (CIGSe) chalcopyrite 계 태양전지는 다결정 실리콘 태양전지(21.2%)²⁾ 보다 높은 광전변환효율(21.7%)³⁾을 달성하였고 높은 안정성을 가지며⁴⁾ In과 Se의 일부를 Ga과 S로 치환하여 밴드갭을 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다(CuInSe_2 : 1.0 eV, CuGaS_2 : 2.4 eV). 또한, 높은 흡수계수($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$)를 바탕으로 약 1~2 μm 의 얇고 가벼운 박막 태양전지의 개발이 가능하므로, 대규모 발전용 설치 뿐 아니라 건물, 휴대 전자기기 등 여러 분야에 적용 가능하다. 이러한 장점들 때문에 CISe 기반 태양전지가 실리콘 태양전지를 잇는 차세대 태양전지로 주목 받고 있다. CISe 기반의 흡수층

제조방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 첫 번째는 one-step 공정으로, CISe 기반 흡수층의 증착과 열처리가 동시에 진행되는 방법이고, 두 번째는 먼저 전구체를 증착한 후 추가적인 열처리 공정을 통해 전구체의 재결정화와 입성장을 유도하는 방법이다. 대표적인 one-step 공정에는 동시증발법(coevaporation)^{5,6)}이 있는데, 이 방법은 고효율의 CIGSe 태양전지를 얻을 수 있지만 고가의 진공 장비를 설치해야 하고 원재료 사용효율이 낮다는 단점을 가지고 있다. Two-step 공정에는 대표적으로는 sputtering 법⁷⁾과 비진공법^{8,9)}이 있다. 특히, two-step 방법 중에서 비진공법은 원재료의 사용효율이 높고 고가의 장비를 사용하지 않기 때문에 저가의 태양전지 생산이 가능하고, 대면적 태양전지를 대량생산하기 위한 롤투롤 공정에 적용하기 용이한 장점을 가지고 있다. 이러한 장점들 때문에 최근 들어 비진공법이 각광받고 있다.

하지만, 비진공법으로 코팅된 CISe 기반 전구체 막은 치밀하지 못한 성질을 갖기 때문에 셀레늄 분위기에서 열처리를 진행

*Corresponding author: dklee@kist.re.kr

Received August 10, 2015; Revised August 17, 2015;

Accepted August 24, 2015

하는 동안 셀레늄이 몰리브데늄 기판과 반응하여 두꺼운 MoSe_2 층을 형성한다는 문제점을 안고 있다. 약 100 nm 정도의 얇은 MoSe_2 는 Mo 후면전극과 ohmic 접촉을 유발해 CISE 기반 태양 전지에 좋은 영향을 미치지 않으나 너무 두꺼운 MoSe_2 는 직렬저항을 높여 CISE 기반 태양전지의 성능 저하를 유발한다^{10,11}). Sputtering 방법으로 증착한 TiN 층을 적용하여 셀레늄이 몰리브데늄 기판과 반응하는 것을 막고 MoSe_2 의 생성을 억제하였다는 보고가 있으나¹), TiN 층을 증착하는 과정에서 추가적으로 sputtering이 사용되기 때문에 공정이 복잡해질 수 있고, 비진공 CISE 태양전지 공정에 적용될 경우 제조단가 절감이라는 고유의 장점이 상쇄될 수 있다.

본 연구에서는 몰리브데늄 후면전극의 산화를 통해 만들어진 산화 몰리브데늄 층의 셀레늄 확산장벽 기능에 대해 연구하였다. 몰리브데늄의 산화 온도에 따른 미세구조, 결정상, 그리고 면저항의 변화에 대해서 비교 분석하였고, 산화 몰리브데늄을 CISE 태양전지의 후면기판에 적용해 실제로 MoSe_2 의 생성을 억제하는 정도와 CISE의 미세구조에 미치는 영향, 그리고 최종적으로 CISE 태양전지의 효율에 미치는 영향을 살펴보았다. 몰리브데늄의 산화 온도가 높을수록 두꺼운 산화 몰리브데늄 층이 생성되었고, 면저항도 증가함을 확인하였다. 산화 몰리브데늄 층을 이용해 셀레늄 분위기에서 열처리 할 때 MoSe_2 의 생성을 억제하는 효과는 분명하였으나 흡수층의 미세구조 발달에는 좋지 않은 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

2. 실험

2.1 산화 몰리브데늄 형성과 분석

셀레늄 확산장벽으로서의 산화 몰리브데늄 층을 형성시키기 위해 소다라임 유리($3 \times 4 \text{ cm}^2$) 위에 sputter로 몰리브데늄을 증착한 기판을 사용하였다. 이 몰리브데늄은 두 개의 층으로 나누어 증착되었는데, 10 mTorr의 Ar 압력과 100 W의 전력으로 약 50 nm 두께의 다공성 몰리브데늄 층을 올려 소다라임 유리와 접착력을 좋게 하고, 그 위에 4 mTorr의 Ar 압력과 400 W의 전력으로 약 500 nm 두께의 치밀한 몰리브데늄 층을 올려 저항을 낮추었다. 몰리브데늄 기판의 산화는 튜브형 퍼니스 안에 몰리브데늄 기판을 넣고 산소 가스를 100 sccm으로 흘려주면서 250°C에서 500°C까지 다양한 온도를 적용해 진행하였다. 이때의 승온 속도는 분당 10°C로 고정하였다. 온도별로 산화시킨 몰리브데늄 층의 표면과 단면의 미세구조, 그리고 두께를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM, Hitach, S-4200)을 사용하였고, four point probe measurement (Mitsubishi chemical analytech, Loresta GP MCP-T610)로 면저항을 측정

하였다. 산화 몰리브데늄 층의 결정상과 결정성은 X-ray diffraction (XRD, Rigaku, D/max 2500)으로 분석하였다.

2.2 CISE 박막 형성과 분석

CISE 층을 비진공법으로 제작하기 위해, 먼저 구리-인듐 (Cu-In) 금속 나노입자분말을 화학적 환원법으로 합성하였다. Cu-In 분말을 합성하기 위해 CuCl_2 (Sigma-Aldrich, 99.999%) 5.56 mM, InCl_3 (Sigma-Aldrich, 99.999%) 6.95 mM, tetraethylene glycol (Sigma-Aldrich, 99%) 100 mM이 사용되었고, 환원제로 NaBH_4 (Junsei, 98%) 75 mM이 사용되었다. 합성된 Cu-In 분말 4 g을 1, 5 mm 지름의 ZrO_2 볼과 함께 25 mL의 무수 에탄올에 넣어 200 rpm의 볼 밀링으로 분산시켜 Cu-In 나노입자 잉크(콜로이드 용액)를 만들었다. 위의 Cu-In 나노입자분말 합성 방법과 콜로이드 용액의 제작방법은 이미 보고된 문헌에 자세히 기술되어 있다¹²). 만들어진 Cu-In 콜로이드 용액을 산화시킨 몰리브데늄 기판 위에 doctor-blade 법으로 코팅 하여 Cu-In 전구체 층을 형성하였다. 산화 몰리브데늄막 위에 코팅된 Cu-In 층을 CISE로 상변태시키기 위해 튜브형 퍼니스를 사용해 셀레늄 분위기에서 500°C로 30 분 동안 열처리를 하여 셀레늄화를 진행하였다. 셀레늄 분위기는 selenium pellets (Sigma-Aldrich, 99.99%) 0.2 g를 튜브형 퍼니스 안에 같이 넣고 약 360°C로 증발시켜 만들었다. 이 때, 셀레늄 분압(P_{Se})은 Clausius-Clapeyron 방정식에 의해 약 $2.1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 으로 계산되었다¹³). 열처리 과정 중 반으로 내부에서 셀레늄의 고른 분포를 위해 99% Ar/1% H_2 가스를 100 sccm의 속도로 흘려주었다. 온도별로 산화시킨 몰리브데늄막 위에 셀레늄으로 만들어진 CISE 층의 표면과 단면 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하였다.

2.3 CISE 태양전지 제작과 특성 평가

열처리를 통해 만들어진 CISE 층을 이용하여 일반적으로 널리 알려진 구조의 태양전지(Mo/CISE/CdS/i-ZnO/Al-ZnO/Ni/Al)를 제작하였다. CISE 층 위에 약 70 nm의 CdS 층을 화학적 용액성장법(Chemical Bath Deposition; CBD)을 통해 증착하였고, CdS 층 위에 진성 ZnO 50 nm와 알루미늄이 도핑된 ZnO를 500 nm로 구성된 투명전극 층을 무선주파수 스퍼터(Radio-frequency sputter)로 증착하였다. 마지막으로, 전면전극 층으로 니켈(Ni) 50 nm와 알루미늄(Al) 500 nm를 열 진공 증착법을 이용해 증착하였다. 제작된 태양전지의 특성을 측정하기 위해 전류밀도-전압(j - V) 그래프를 Keithley 2400 source meter를 이용하여 AM 1.5G 1-sun 상태와 암 상태에서 각각 측정하였다. 이 때 1000 W xenon 램프가 장착된 solar simulator (Yamashita Denso, YSS-50S)

를 인공 태양광으로 사용하였고, 미국 국립재생에너지연구소 (NREL)의 보정 실리콘 태양전지를 이용해 보정 후 사용하였다. 외부양자효율(External Quantum Efficiencies; EQEs)은 75 W xenon 램프와 monochromator가 장착된 quantum efficiency measurement (PV Measurements, Inc.) 장비를 사용하여 측정하였다. EQE의 보정은 미국 국립표준기술연구소(NIST)의 보정 실리콘, 게르마늄 광다이오드를 이용해 300 nm에서 1400 nm 까지 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화 몰리브데늄 층의 특성

Fig. 1은 산화 온도에 따른 산화 몰리브데늄의 표면과 단면의 미세구조를 보여준다. 250°C와 300°C에서 산화시킨 몰리브데늄(Fig. 1(a), (b))은 표면과 단면의 미세구조 상에서 산화과정을 거치지 않은 몰리브데늄과 비교해 거의 변화가 없었다. 반면, 350~500°C 사이에서 산화시킨 몰리브데늄(Fig. 1(c-f))은 산화의 결과로 표면과 단면의 미세구조 모두에서 눈에 띄는 변화를 보여주었다. 350~500°C의 온도 범위에서 산화 온도가 높을수록 단면에서 관찰되는 산화 몰리브데늄 층이 두꺼워졌고 표면이 거칠어지는 것이 확인되었다. 특히, 표면 형상에 주의해 보면, 350~400°C에서 반응하여 생성된 산화 몰리브데늄이 비교적 고른 표면 조도를 나타내는 반면, 450~500°C에서 산화된 막은 매우 거친 표면 조도를 보이거나 Fig. 1(e)와 같이 많은 양의 표면 기공을 가짐을 알 수 있다. 500°C의 산화 온도에서는 몰리브데늄이 거의 모두 산화 몰리브데늄으로 상변이한 모습을 보여준다.

Fig. 2는 몰리브데늄 층과 산화 몰리브데늄 층의 두께 비의 산

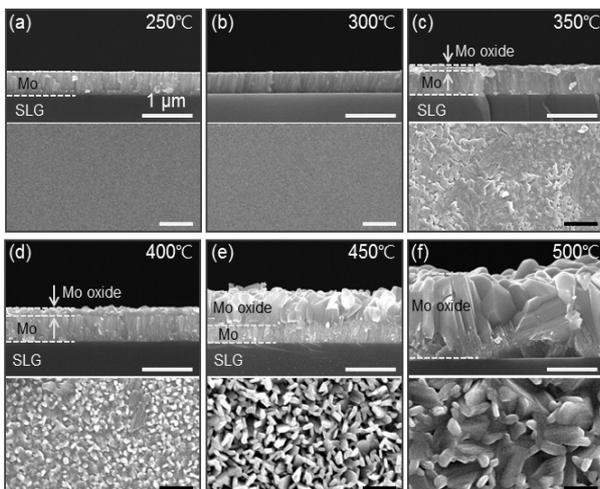


Fig. 1. Cross sections and surface morphologies of oxidized molybdenum at 250°C (a), 300°C (b), 350°C (c), 400°C (d), 450°C (e), and 500°C (f)

화 온도에 따른 변화 거동을 살펴보기 위해 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 1의 미세구조에서 봤듯이 300°C까지는 산화 몰리브데늄 두께(t_{oxide})에 변화가 없지만, 350°C부터 두께가 눈에 띄게 증가해 500°C까지 단조 증가하는 것을 볼 수 있다. 몰리브데늄과 산화 몰리브데늄 이중층의 후면전극으로서의 기능에 대해 살펴보기 위해 몰리브데늄/산화 몰리브데늄 이중 막의 면저항을 측정하여 Fig. 2에 함께 도시하였다. 면저항 값은 400°C까지는 거의 변화 없이 일정하다가 450°C부터 갑자기 크게 증가하기 시작하여 500°C에서는 증가 폭이 둔해지는 거동을 보였다. 산화 온도 400°C까지는 표면에 산화 몰리브데늄 층이 존재함에도 불구하고 면저항이 $0.4 \Omega/\square$ 정도로 산화되지 않은 순수 몰리브데늄의 면저항과 차이가 없었다. 450°C 이상에서 산화시킨 막의 면저항은 $10^7 \Omega/\square$ 이상으로 나타나 태양전지의 후면전극으로 쓰기에는 적합하지 않음을 알 수 있다. 이는 Fig. 1에서 본 것과 같이 450°C와 500°C에서는 너무 두꺼운 산화 몰리브데늄 층이 형성되었기 때문이다. Fig. 1과 2에 나타난 산화 온도에 따른 산화막의 표면/단면 형상, 두께 및 면저항의 변화 거동을 통해, 350~400°C 사이에서 산화시킨 이중층 구조의 박막이 연속된 산화막 표면 형상을 가지면서도 낮은 면저항을 나타내어 확산 방지막 기능을 갖는 후면전극으로 쓰기에 알맞음을 확인할 수 있었다.

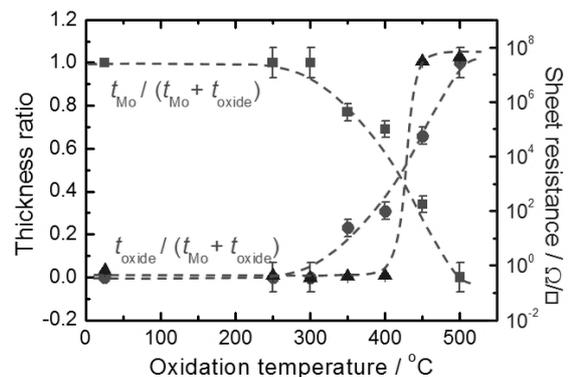


Fig. 2. Thickness ratio of Mo/Mo oxide layer and sheet resistance as a function of oxidation temperature

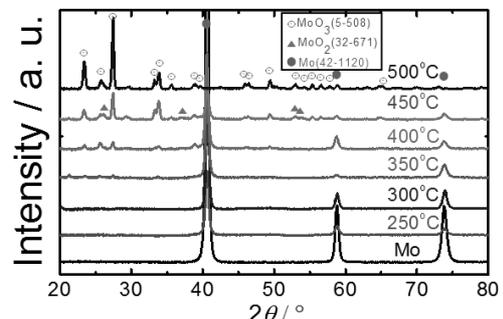


Fig. 3. XRD pattern of oxidized molybdenum at 250, 300, 350, 400, 450, and 500°C

Fig. 3은 산화 온도에 따른 몰리브데늄 막의 결정상과 결정성 변화를 분석하기 위해 측정된 XRD 패턴을 나타낸다. 산화 온도 300°C까지는 몰리브데늄의 결정성이 다소 떨어지는 모습을 보여주지만 새로운 결정상은 관찰되지 않았다. 350°C에서 처음으로 삼산화 몰리브데늄(MoO₃)의 결정상이 나타나기 시작해, 온도가 높아질수록 산화 몰리브데늄의 결정상에 해당하는 peak들의 회절 강도가 커짐을 알 수 있다. 이는 Fig. 1과 2에서 살펴본 산화막의 형상 및 두께 변화와 일치하였다. 이를 통해 350°C 이상에서 나타난 미세구조의 변화(Fig. 1(c-f))가 MoO₃의 생성 때문이라는 것을 확실히 알 수 있다. 오직 450°C에서 이산화 몰리브데늄(MoO₂) 또한 관찰되었는데, 회절 강도로 미루어 보아 그 양은 미미할 것으로 판단된다.

3.2 산화 몰리브데늄/CISe 층의 특성

순수 몰리브데늄과 300, 350°C에서 산화시킨 몰리브데늄 층 위에 Cu-In 전구체를 코팅한 후 셀레늄 분위기에서 500°C, 30분 동안 열처리를 통해 CISe 박막을 형성시켰다. Fig. 4는 Cu-In 전구체 막(Fig. 4(a))과 셀레늄화 거친 막(Fig. 4(b-d))의 표면과 단면의 미세구조를 나타낸 것이다. 350°C의 산화 몰리브데늄을 사용한 CISe 막의 단면 사진(Fig. 4(d))을 보면, 300°C에서 형성된 산화 몰리브데늄을 사용한 경우(Fig. 4(c))에 비해 셀레늄화 몰리브데늄(MoSe₂)의 형성이 현저하게 억제된 것을 볼 수 있다. 이로써 몰리브데늄의 산화를 통해 형성된 산화막의 셀레늄 확산방지막으로서의 기능(Fig. 5)이 확인되었다.

한편, Cu-In 전구체의 반응성 소결을 통해 형성된 CISe 박막은 사용된 후면전극의 종류에 관계없이(Fig. 4(b-d)), 표면 근처의 치밀한 구조의 막과 후면전극 근처의 다공질 나노입자 층의 이중층으로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 이는 two-step 공정으로 제조된 CISe 계 박막에서 전형적으로 나타나는 미세구조로, 특히 용액공정 기반 전구체 층을 열처리한 막에서 이러한 이중층 구조가 두드러지는 경향이 있다. 양이온의 확산속도 차이에 따른 kinetic unmixing과 [Cu]/[In] 조성비가 클수록 입성장에 유리한 CISe의 특성이 이러한 이중층 구조 형성을 유도하는 것으로 여겨진다¹²⁾. 그런데, Fig. 4(b-d)의 단면 사진을 자세히 살펴보면, 산화 몰리브데늄을 사용하여 제조된 CISe 막의 경우 순수 몰리브데늄을 사용한 CISe 막에 비해 상단의 치밀한 CISe 층이 얇은 것을 알 수 있다. 이런 특징은 산화 온도가 올라갈수록 뚜렷해지는 경향을 보였다. 뿐만 아니라, 산화 몰리브데늄 위에서 성장한 CISe 상부 층은 결정성 역시 저하됨을 확인하였다. 이는 산화 몰리브데늄 층의 두께가 증가할수록 CISe의 미세구조 성장에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 Na의 확산이 방해되었기 때문으로 해석할 수 있다.

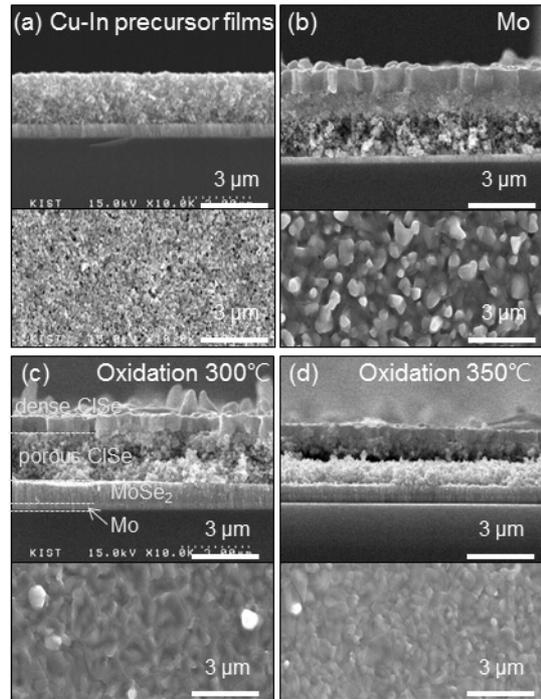


Fig. 4. Cross sections and surface morphologies of Cu-In precursor film (a) and selenized CISe films with Mo (b), oxidized Mo at 300°C (c) and 350°C (d)

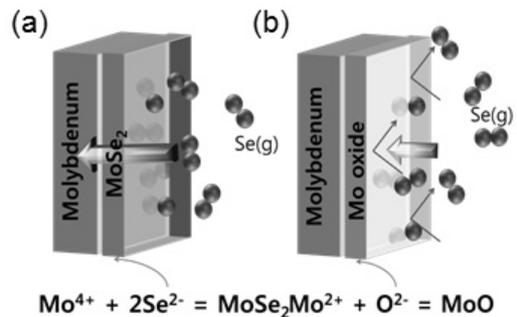


Fig. 5. Schematic of selenium diffusion and MoSe₂ formation on Mo (a) and Mo/Mo oxide (b) layer

3.3 CISe 태양전지 특성

순수 몰리브데늄과 300, 450°C에서 산화시킨 몰리브데늄 위에서 형성된 CISe 박막을 태양전지에 적용하여 Fig. 6(a-b)와 같이 *j-V* 특성과 *EQE*를 측정하였다. 순수 몰리브데늄을 사용한 CISe 막은 CdS를 증착하는 과정에서 박리가 일어나 태양전지로서의 기능이 상실되었다. 한편, 300°C에서 형성시킨 산화 몰리브데늄을 확산방지막으로 사용한 CISe 태양전지에서 가장 높은 효율인 3.81%를 얻을 수 있었고, 450°C 산화 몰리브데늄 위에서 형성시킨 CISe 태양전지는 2.29%의 효율을 나타내었다. 450°C 산화 몰리브데늄을 후면전극으로 사용한 태양전지는 개방전압(*V_{oc}*), 단락전류(*j_{sc}*), 충전인자(*FF*) 모두 300°C 산화 몰리브데늄을 사용한 태양전지 보다 낮은 값을 나타내었는데

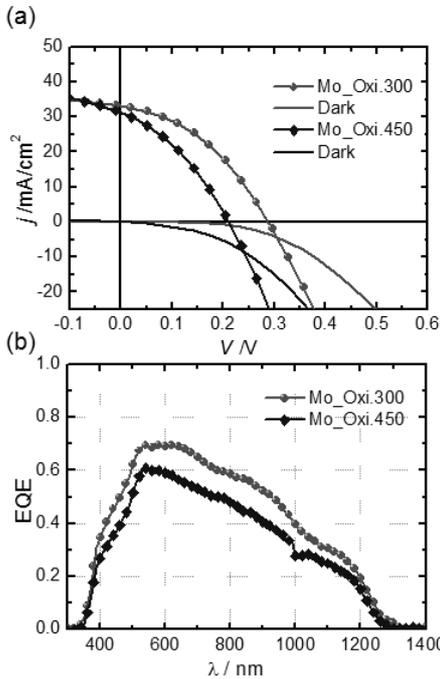


Fig. 6. j - V characteristics under simulated AM 1.5G illumination at 100 mW cm^{-2} as well as in the dark (a) and EQE spectra (b) of the CISE solar cells prepared with Mo/Mo oxide substrate

Table 1. Photovoltaic parameters evaluated from j - V curves (Fig. 6(a))

후면 전극	V_{oc} / V	$j_{sc} / \text{mA/cm}^2$	FF	$\eta / \%$	Area / cm^2
Mo	-	-	-	-	-
Mo_Oxi. 300°C	0.29	33.1	0.40	3.81	0.315
Mo_Oxi. 450°C	0.21	31.2	0.35	2.29	0.317

(Table 1), 이는 400°C 보다 높은 온도에서는 두껍게 형성된 산화몰리브데늄 층으로 인해 전지의 저항이 오히려 증가하고 미세구조 성장에 필요한 Na의 확산이 저해되어 태양전지의 구동에 나쁜 영향을 미쳤음을 보여주는 결과이다. 본 연구를 통해, 추가적인 진공공정 없이 형성시킨 산화몰리브데늄 층이 MoSe_2 의 형성을 억제하는 확산방지막으로 적절하게 기능함을 확인하였으나, MoSe_2 의 형성으로 인한 직렬저항 상승과 이에 따른 태양전지의 성능 열화(주로 FF 와 j_{sc})를 뚜렷이 개선하고 고효율의 CISE 태양전지를 구현하기 위해서는 체계적인 연구가 추가적으로 필요하다고 판단된다.

4. 결론

Two-step 공정 기반 CISE 태양전지의 제작과정에서 형성되는 MoSe_2 를 억제하기 위해 셀레늄의 확산장벽으로 몰리브데늄

을 산화시킨 산화몰리브데늄 층을 연구하였다. 몰리브데늄을 산소분위기의 반응물에서 온도 별로 열처리해 산화몰리브데늄을 형성시켰다. 온도에 따른 산화몰리브데늄의 미세구조와 결정상, 면저항의 변화를 SEM, XRD, four point probe measurement를 통해 관찰하였다. 산화몰리브데늄이 형성된 기판을 비진공 콜로이드법 CISE 태양전지의 후면전극으로 사용하였을 때, 열처리과정에서 MoSe_2 의 형성이 현저히 억제됨을 확인할 수 있었다. 이는 셀레늄 분위기에서 전구체 막을 열처리할 때 산화몰리브데늄 층이 셀레늄의 확산을 억제하여 몰리브데늄과 반응하는 것을 막는 역할을 했기 때문이다. 하지만 몰리브데늄/산화몰리브데늄 이중 막을 후면전극으로 사용하였을 때, 열처리한 CISE 막의 결정성이 나빠지고 치밀한 구조의 막 두께가 감소하였는데, 이는 산화몰리브데늄 층이 CISE 결정성장에 큰 영향을 미치는 Na의 확산을 방해했기 때문으로 여겨진다. 따라서, 앞으로 MoSe_2 의 형성을 억제함으로써 j_{sc} 와 FF 의 손실을 줄이면서도 CISE의 결정성장에 악영향을 미치지 않는 최적의 산화몰리브데늄 구조를 찾는 연구가 추가적으로 진행되어야 할 것이다.

후 기

본 연구는 한국과학기술연구원 미래원천연구사업(2E25391)의 지원을 받아 진행되었습니다.

References

- Shin, B., Zhu, Y., Bojarczuk, N. A., Chey, S. J., and Guha, S., "Control of an interfacial MoSe_2 layer in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells: 8.9% power conversion efficiency with a TiN diffusion barrier", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 101, No. 5, pp. 053903-1-053903-4, 2012.
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., and Dunlop, E. D., "Solar cell efficiency tables (Version 45)", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, Vol. 23, No. 1, pp. 1-9, 2015.
- Jackson, P., Hariskos, D., Kiowski, O., Bauer, A., Friedlmeier, T. M., and Powalla, M., "Properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%", *Phys. Status Solidi RRL*, Vol. 9, No. 1, pp. 28-31, 2015.
- del Cueto, J. A., Rummel, S., Kroposki, B., Osterwald, C., Anderberg, A., "Stability of CIS/CIGS modules at the outdoor test facility over two decades", *Photovoltaic Specialists Conference*, 33rd IEEE, 2008.
- Repins, I., Contreras, M. A., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C. L., To, B., and Noufi, R., "19.9%-efficient $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ Solar Cell with 81.2% Fill Factor", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, Vol. 16, No. 3, pp. 235-239, 2008.
- Chirila, A., Reinhard, P., Pianezzi, F., Bloesch, P., Uhl, A. R., Fella, C., Kranz, L., Keller, D., Gretener, C., Hagendorfer, H.,

- Jaeger, D., Erni, R., Nishiwaki, S., Buecheler, S., and Tiwari, A. N., "Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells", *Nat. Mater.*, Vol. 12, pp. 1107-1111, 2013.
7. Li, W., Sun, Y., Liu, W., and Zhou, L., "Fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ thin films solar cell by selenization process with Se vapor", *Sol. Energy*, Vol. 80, No. 2, pp. 191-195, 2006.
 8. Hibberd, C. J., Chassaing, E., Liu, W., Mitzi, D. B., Lincot D., and Tiwari, A. N., "Non-vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin film photovoltaic absorbers", *Prog. Photovoltaics*, Vol. 18, No. 6, pp. 434-452, 2010.
 9. Romanyuk, Y. E., Hagendorfer, H., Stucheli, P., Fuchs, P., Uhl, A. R., Sutter-Fella, C. M., Werner, M., Haass, S., Stuckelberger, J., Broussillou, C., Grand, P.-P., Bermudez V., and Tiwari, A. N., "All solution-processed chalcogenide solar cells - from single functional layers towards a 13.8% efficient CIGS device", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 25, No. 1, pp. 12-27, 2015.
 10. Hsiao, K.-J., Liu, J.-D., Hsieh, H.-H., and Jiang, T.-S., "Electrical impact of MoSe₂ on CIGS thin-film solar cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 15, No. 41, pp. 18174-18178, 2013.
 11. Shin, B., Bojarczuk, N. A., and Guha, S., "On the kinetics of MoSe₂ interfacial layer formation in chalcogen-based thin film solar cells with a molybdenum back contact", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 102, No. 9, pp.091907-1-091907-4, 2013.
 12. Lim, Y. S., Jeong, J., Kim, J. Y., Ko, M. J., Kim, B., Jeong, U., and Lee, D.-K., "Binger-Free Cu-In Alloy Nanoparticles Precursor and Their Phase Transformation to Chalcogenides for Solar Cell Applications", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 117, No. 23, pp. 11930-11940, 2013.
 13. Brooks, L. S., "The Vapor Pressures of Tellurium and Selenium", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 74, No. 1, pp. 227-229, 1952.