



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Photovoltaic Material—Article

## 一种促进低温快速沉积 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜生长的单加热克努森蒸发源的改良设计

张运祥<sup>a,b</sup>, 林舒平<sup>a,b</sup>, 程世清<sup>a,b</sup>, 何志超<sup>a,b</sup>, 胡朝静<sup>a,b</sup>, 周志强<sup>a,b</sup>, 刘玮<sup>a,b,\*</sup>, 孙云<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Key Laboratory of Photoelectric Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Institute of Photoelectric Thin Film and Devices, College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China

<sup>b</sup> Engineering Center of Thin Film Photoelectric Technology of Ministry of Education, Institute of Photoelectric Thin Film and Devices, College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 8 July 2019

Revised 9 October 2019

Accepted 7 January 2020

Available online 16 September 2020

#### 关键词

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

克努森蒸发源

凝结

液滴喷射

低温

### 摘要

在共蒸发工艺中, 克努森蒸发源经常被用来生长高质量Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) 薄膜。然而, 在整个薄膜沉积过程中 (尤其在低温工艺下), 传统单加热克努森蒸发源不能使金属完全硒化, 这可能是由蒸发源坩埚喷嘴处的冷凝和液滴喷射现象造成的。本文将通过热力学分析解释这一现象, 同时提出了一种新型单加热克努森蒸发源来解决这一问题。与传统低温快速沉积工艺相比, 新型单加热蒸发源提高了薄膜质量, 并在230 nm·min<sup>-1</sup>的生长速率下, 将器件相对效率提高了29%。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

在共蒸发工艺中, 克努森蒸发源是沉积高质量Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) 薄膜最常用的蒸发源之一。最近, 许多研究机构, 如德国太阳能氢研究中心能量储存与转化研究所 (Center for Solar Energy and Hydrogen Research Baden-Württemberg, ZSW) [1]、美国国家可再生能源实验室 (National Renewable Energy Laboratory) [2]、德国Solibro股份有限公司[3]和瑞典乌普萨拉大学 (Uppsala University) [4], 已通过这种方法使CIGS太阳

电池的器件效率提升到了20%以上。然而, 当使用传统单加热蒸发源来蒸发铜 (Cu)、镉 (In) 或镓 (Ga) 时, 在坩埚的喷嘴处可以观察到明显的冷凝和液滴喷射现象 [5,6]。如果这些液滴喷射到衬底上, 就会在CIGS薄膜上形成大量未充分硒化的金属相。此外, 在低温沉积工艺中, 金属元素的低扩散系数, 会进一步恶化CIGS薄膜的质量 [7]。为了制备高质量的CIGS薄膜, 许多研究人员选择了由两个独立加热系统组成的双加热克努森蒸发源。其中一个加热系统用于蒸发坩埚中的镀膜材料, 另一个用于使坩埚喷嘴保持高温, 防止喷嘴处的冷凝和

\* Corresponding author.

E-mail address: [wwl@nankai.edu.cn](mailto:wwl@nankai.edu.cn) (W. Liu).

液滴喷射现象[6,8]。虽然,双加热克努森蒸发源的结构比传统蒸发源优越,但是,它的控制系统更复杂,所需成本更高。因此,有必要设计一种新型低成本单加热克努森蒸发源来生长高质量CIGS薄膜。

在本工作中,我们重点研究了低温沉积过程中生长的CIGS薄膜。首先,调研了传统单加热蒸发源以不同生长速率制备的CIGS薄膜表面形貌的变化,并且对CIGS薄膜中一些未充分硒化的金属相进行观察;其次,试图通过仅增加硒蒸发源的温度,消除未充分硒化的金属相,但以失败告终;再次,通过热力学分析探究CIGS薄膜中不完全硒化的金属相形成的原因;最后,提出了一种新型单加热克努森蒸发源。

## 2. 实验过程

### 2.1. 薄膜和太阳能电池的制备

使用三步蒸发法在钼(Mo)衬底上以不同的生长速率制备CIGS薄膜[9]。在沉积过程中,硒蒸发源温度保持在310 °C。在CIGS薄膜沉积之后,在77 °C下使用化学水浴法沉积50 nm的硫化镉(CdS)缓冲层。随后,分别沉积50 nm的本征氧化锌(i-ZnO)和500 nm的掺铝氧化锌(Al-ZnO)。最后,沉积大约1.5 μm的Ni/Al栅线作为前电极。太阳能电池有效面积是0.34 cm<sup>2</sup>,并且没有任何减反层[10]。

在基础样品的沉积工艺中,三步蒸发法的时间分别是15 min、18 min和3 min,同时,薄膜的平均沉积速率大约是63 nm·min<sup>-1</sup>(样品L)。我们也制备了生长速率分别为104 nm·min<sup>-1</sup>(样品M)和231 nm·min<sup>-1</sup>(样品H)的样品。对于新型单加热蒸发源制备的样品,样品L与样品L-N、样品H与样品H-N的沉积速率相似(“-N”表示新型单加热蒸发源制备的样品)。

### 2.2. 测试和表征

利用MagixPW2403 X射线荧光(XRF)光谱仪测定CIGS薄膜的组成;利用光学显微镜(OM, STM6-LM)测量CIGS薄膜的表面形貌;利用扫描电

子显微镜(SEM)对薄膜的形貌进行表征,并用能谱仪(EDS)测定薄膜的元素分布;使用聚焦离子束(FIB)表征特定位置的元素成分;采用霍尔效应测试系统(HL5550PC)测定室温下CIGS薄膜的电学特性;在AM 1.5G(100 mW·cm<sup>-2</sup>)的光照条件下,利用Keithley 2420束源表测量CIGS太阳电池的电流电压(*I-V*)特性;太阳电池的外量子效率(EQE)为350~1300 nm,通过短路光电流与入射光照强度的比值来测量;采用HP 4284A LCR对电容电压(*C-V*)和导纳谱(AS)进行表征。

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 传统单加热蒸发源对CIGS薄膜的影响

表1总结了传统单加热蒸发源在不同速率下制备的CIGS薄膜的成分和厚度。所有样品的 $\chi_{Ga}/(\chi_{Ga} + \chi_{In})$ (GGI)、 $\chi_{Cu}/(\chi_{Cu} + \chi_{In})$ (CGI),以及厚度基本相似。

图1展示了不同生长速率下的CIGS薄膜的表面形貌。生长速率对CIGS薄膜形貌有很大影响。当薄膜生长速率从63 nm·min<sup>-1</sup>增加到231 nm·min<sup>-1</sup>时,CIGS薄膜内出现了大量的黑点。

图2(a)是样品H的SEM表面形貌图。在每个黑点的位置都可以观察到岛状堆积物。图2(b)~(e)为Cu、In、Ga和Se的元素扫描分布图,由此可知岛状堆积物的成分。这些元素分布图表明岛状堆积物内In含量较高,这似乎与未充分硒化的金属相有关。另外,在所有元素分布图中,岛状堆积物旁边始终存在两个黑点,这种现象可能是由在EDS扫描过程中,高能电子束被岛状堆积物阻挡所致。为了进一步区分岛状堆积物的成分,样品H的聚焦离子束结果如图3所示。随机选取岛状堆积物中的三个位置,分别标记为1、2、3,表2分别总结了它们的EDS成分。Cu扩散系数较高[7],在薄膜中几乎均匀分布;但是GGI值从0.692下降到0.255,表明在岛状堆积物中存在大量的In,这与图2(c)中元素分布图的结果一致。之前的研究提出,CIGS薄膜中的 $2\chi_{Se}/[\chi_{Cu} + 3(\chi_{In} + \chi_{Ga})]$ 的理想摩尔分数应接近于1

表1 XRF测定的不同沉积速率下CIGS薄膜的成分

Sample	Growth rates (nm·min <sup>-1</sup> )	GGI	CGI	Thickness (nm)
L	63	0.362	0.932	2276
M	104	0.353	0.878	2066
H	231	0.346	0.887	2309

GGI: molar fraction ratio of  $\chi_{Ga}/(\chi_{Ga} + \chi_{In})$ ; CGI: molar fraction ratio of  $\chi_{Cu}/(\chi_{Cu} + \chi_{In})$ .

[11,12]。然而, 样品1、2、3位置的摩尔分数分别为0.447、0.808、0.612, 这可能与二元相的存在有关。由表3中的霍尔测量结果可知, 样品H的载流子浓度高于样品L, 电阻率低于样品L, 说明在样本H中存在一些类金属相[13]。

### 3.2. 消除黑点的方法

为了消除这些类金属相, 有必要将CIGS薄膜完全硒化。以往的研究表明, CIGS薄膜的硒化程度与Se通量相关, 较高的Se通量可以提高硒化程度[14]。然而, 无论CIGS薄膜的沉积速率如何, Se蒸发源的温度始终保持在310 °C, 这表明样品H的Se通量可能不足。因此, 我们将样品H的Se蒸发源温度分别从310 °C提高到320 °C、330 °C、340 °C和350 °C, 其光学显微镜结果如图4所示。但是, 这些薄膜中仍然含有大量的黑点, 说明单纯提高Se蒸发源温度, 并不是消除CIGS薄膜中岛状堆积物的有效方法。

事实上, 在Cu和Ga蒸发源坩埚的喷嘴处, 也可以

观察到冷凝和液滴喷射的现象, 这表明传统的单加热蒸发源无法生长出高质量的CIGS薄膜。然而, 在我们的实验室中, 当坩埚高度为2 cm左右时, 类似结构的单加热蒸发源没有出现冷凝现象, 说明坩埚的高度可能是冷凝现象的关键因素。

假设蒸发源没有热量损失, 则坩埚内各处的温度都是一样的。在这里, 质量损失模型被用于探讨冷凝和坩埚高度之间的关系。在单位时间 $t$ 内, 蒸气压 $P$ 可由式(1)和式(2)计算[15,16]:

$$P = (m/\omega_0 A_0 t)(2\pi RT/M)^{1/2} \quad (1)$$

$$\omega_0 = [1 + (3l/8r)]^{-1} \quad (2)$$

式中,  $m$ 为蒸发金属元素的质量;  $t$ 为时间;  $T$ 为热力学温度;  $A_0$ 为坩埚面积;  $\omega_0$ 为蒸发源的透射概率系数;  $R$ 为摩尔气体常量;  $r$ 为坩埚半径;  $l$ 为蒸发源孔口长度;  $M$ 为摩尔质量。如图5(a)所示, 由于坩埚的半径从上到下都是一样的, 所以

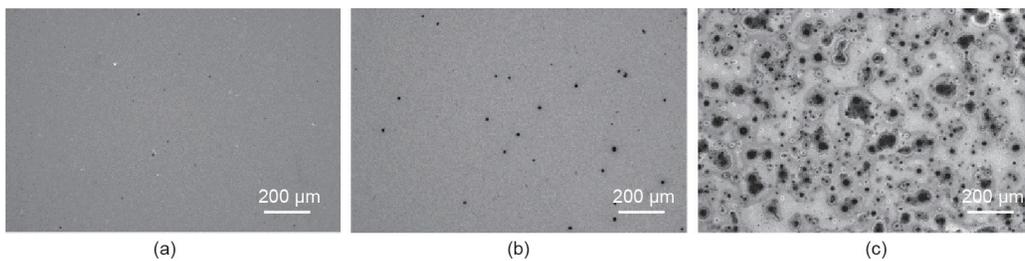


图1. 样品L (a)、样品M (b) 和样品H (c) 的光学显微镜照片。

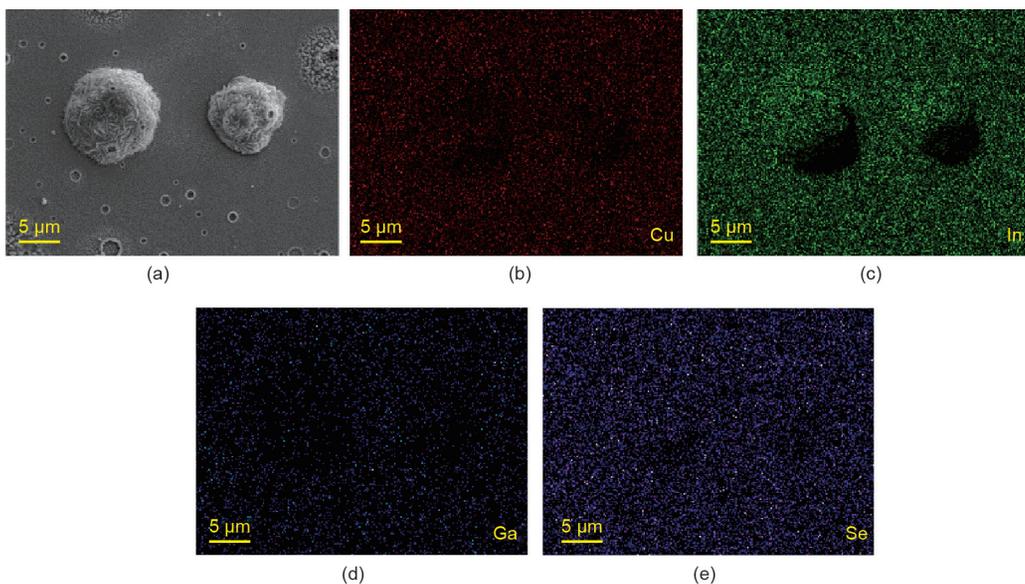


图2. 样品H (a) 的表面形貌及其EDS元素分布情况。其中, (b)~(e) 分别是Cu、In、Ga和Se元素的扫描分布图。

可以把蒸发源孔口的长度 $l$ 看作坩埚的高度。此外,假定整个坩埚中的蒸气压是相同的。根据式(1)和式(2),坩埚的

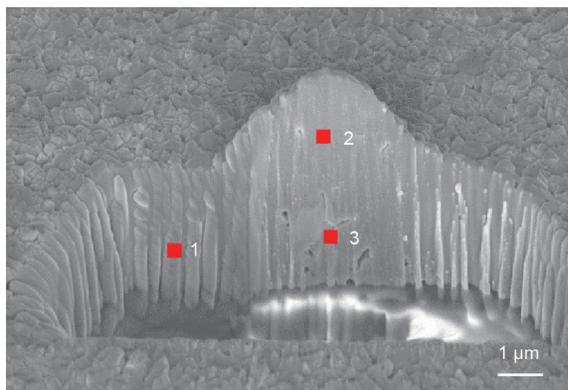


图3. 样品H的聚焦离子束结果。位置1、2和3取自黑点的不同位置。

高度可以用下式表示:

$$l = \frac{8r}{3} \left( \frac{A_0 t P}{m \sqrt{\frac{2\pi R T}{M}}} - 1 \right) \quad (3)$$

根据式(3)可知,随着坩埚高度的增加,坩埚温度会降低。若 $T_0$ 为液化温度,当坩埚高度大于 $\frac{8r}{3} \left( \frac{A_0 t P}{m \sqrt{\frac{2\pi R T_0}{M}}} - 1 \right)$ 时,坩埚的温度将低于液化温度,出现凝结现象。事实上,由于坩埚的喷嘴处发生严重的热损失,喷嘴与坩埚底部的温差远大于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。从理论上讲,传统的单加热蒸发源的热损失可以粗略估算。总热损失( $Q_{T0}$ )可表示为:

表2 岛状堆积物中不同位置处样品的组分和GGI值

Location	Components (%)				GGI
	Cu	Ga	Se	In	
1	26.84	27.80	32.96	12.40	0.692
2	27.90	8.72	44.61	18.78	0.317
3	27.95	8.44	38.95	24.67	0.255

表3 样品H和L的霍尔测量结果

Sample	Resistivity ( $\Omega\text{-cm}$ )	Carrier concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )
L	55.24	$4.31 \times 10^{15}$
H	6.47	$8.63 \times 10^{19}$

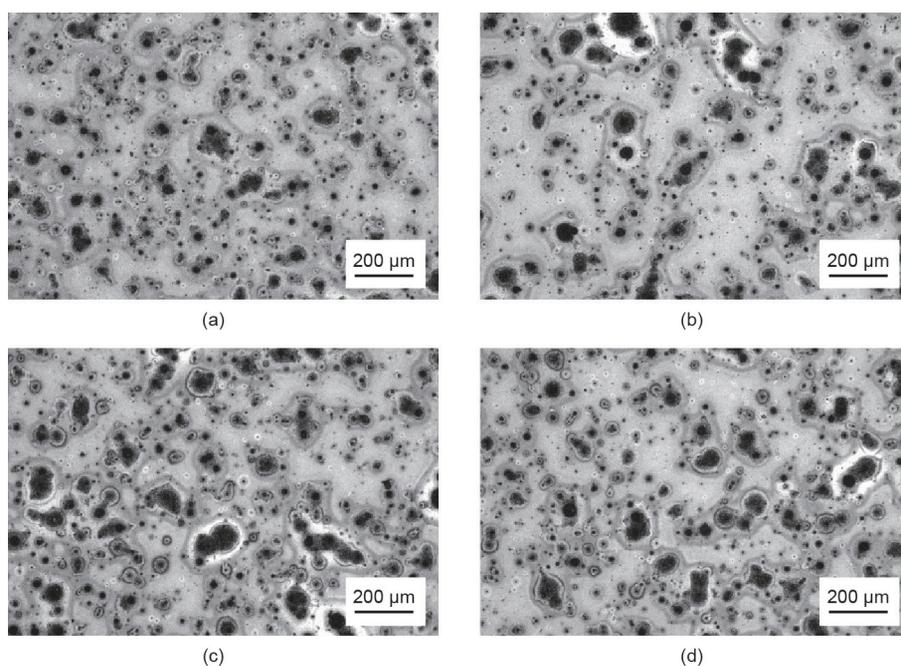


图4. 在不同Se蒸发源温度下,沉积速率约为 $230\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ,衬底温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,CIGS薄膜的光学显微镜结果。(a)  $320\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $330\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $340\text{ }^\circ\text{C}$ ; (d)  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。

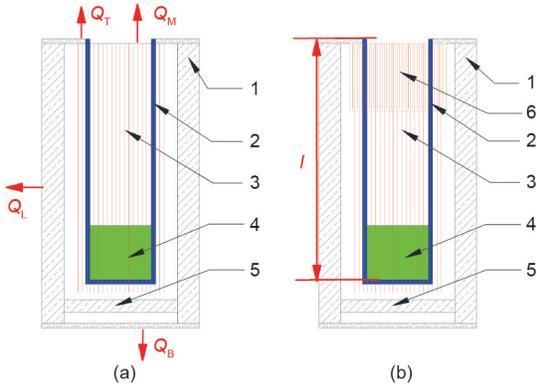


图5. 传统的单加热蒸发源 (a) 和新型单加热蒸发源 (b) 示意图。热损失  $Q_M$  是金属蒸气从坩埚中带走能量。  $Q_T$ 、 $Q_B$  和  $Q_L$  分别是单加热蒸发源顶部、底部和侧面的热损失。1: 蒸发源隔热层; 2: 坩埚; 3: 单加热丝; 4: 镀膜材料; 5: 蒸发源底部隔热层; 6: 延长加热区域。  $l$  是蒸发源孔口长度。

$$Q_{T0} = Q_M + Q_T + Q_B + Q_L \quad (4)$$

式中, 热损失  $Q_M$  是金属蒸气从坩埚中带走能量。  $Q_T$ 、 $Q_B$  和  $Q_L$  分别是单加热蒸发源顶部、底部和侧面的热损失, 如图5 (a) 所示。虽然蒸发源的底部和侧面对坩埚的热交换没有明显的影响, 但  $Q_T$  和  $Q_M$  会明显增加总的热损失, 导致冷凝形成。根据喷嘴和坩埚底部的温度,  $Q_T$  和  $Q_M$  可通过热辐射公式计算[17]:

$$Q_{LS} = \varepsilon \frac{ac}{4} (T_1^4 - T_2^4) \quad (5)$$

式中,  $\varepsilon$ 、 $a$  和  $c$  分别为发射率、辐射常数和真空中的辐射传播速度。这里用  $Q_{LS}$ 、 $T_1$  和  $T_2$  来表征热损失能量、辐射绝对对温度和吸收绝对温度。随着热损失能量的增加, 坩埚喷嘴处的温度会降低。根据麦克斯韦速度分布函数, 气体平均速度  $\bar{v}$  为[18]:

$$\bar{v} = \left( \frac{8kT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (6)$$

式中,  $k$  和  $T$  分别为玻尔兹曼常量和热力学温度。当坩埚喷嘴处的温度降低时, 蒸气的速度就会降低。由于液滴的摩尔质量大于金属蒸气的摩尔质量, 如果这些金属蒸气变成金属液滴, 这些液滴的速度会进一步降低。当这些液滴喷射到衬底时, 会在 CIGS 薄膜上形成黑点。此外, 蒸发温度越高, 形成的金属液滴越大, 这是由金属元素分子碰撞频率增加造成的。因此, 样品 H 中的黑点比样品 L 中的多。总的来说, 坩埚口部热辐射严重是冷凝的主要因素。

在上述理论分析的基础上, 我们提出了一种新型单加热蒸发源, 如图5 (b) 所示。与传统单加热蒸发源相

比, 新型单加热蒸发源在坩埚的上半部有一个延长加热器, 作用是提供额外的能量, 以补偿坩埚喷嘴处的热量损失。延长加热器是单加热丝的一部分, 因此不需要引入新的加热电路和改变单加热系统的绕线密度。只需根据以下公式确定延长加热器的长度:

$$Q_S = I_S R_S t \quad (7)$$

$$R_S = \frac{\rho L_S}{S} \quad (8)$$

式中,  $I_S$  为新型单加热蒸发源电阻丝的电流;  $Q_S$ 、 $R_S$ 、 $\rho$ 、 $S$ 、 $L_S$  分别为延长加热器的热能、电阻、电阻率、截面积和第二层热丝的长度。为了使坩埚喷嘴处保持较高的温度,  $Q_S$  必须大于  $Q_{SL}$  或  $Q_M$  与  $Q_T$  之和。延长加热器的长度可表示为:

$$L_S \geq \frac{(Q_M + Q_T)S}{I_S \rho t} \quad (9)$$

为了研究新型单加热蒸发源对 CIGS 薄膜的影响, 图6 比较了由传统单加热蒸发源和新型单加热蒸发源制备的不同样品。由图可知, 样品 H-N 的表面比样品 H 的更光滑, 说明新型单加热蒸发源可以有效地减少蒸发源坩埚喷嘴处的冷凝和液滴喷射现象, 并且提高 CIGS 薄膜的质量。低速沉积的样品 L 和 L-N 也显示出类似的结果。

### 3.3. 太阳能电池器件性能

图7 展示了样品 H、H-N、L 和 L-N 太阳能电池的  $C-V$  和 EQE 测试结果。显然, 利用新型蒸发源制备的太阳能电池器件性能优于传统的蒸发源, 这主要归功于高质量的 CIGS 薄膜。此外, 图8 (a)~(c) 分别是电池的短路电流密度 ( $J_{SC}$ )、开路电压 ( $V_{OC}$ ) 和填充因子 ( $FF$ ) 的箱线统计图。这些数据表明, 使用新型单加热蒸发源可提高太阳能电池的效率, 这主要来自于  $V_{OC}$  和  $FF$  的升高。然而, 样品 H 和 H-N 的  $J_{SC}$  略大于样品 L 和 L-N, 这可能与样品的生长速率有关。根据参考文献[19], 共蒸发三步法中的第二步高速率沉积会造成薄膜最小带隙值变小。因此, 样品的  $J_{SC}$  值不同与吸收层的最小 GGI 值有关 (增加了长波光的吸收) [20]。

### 3.4. CIGS 器件的缺陷表征

为了进一步研究器件  $V_{OC}$  和  $FF$  提升的原因,  $C-V$  测试结果如图9 所示。样品 H、H-N、L 和 L-N 的掺杂

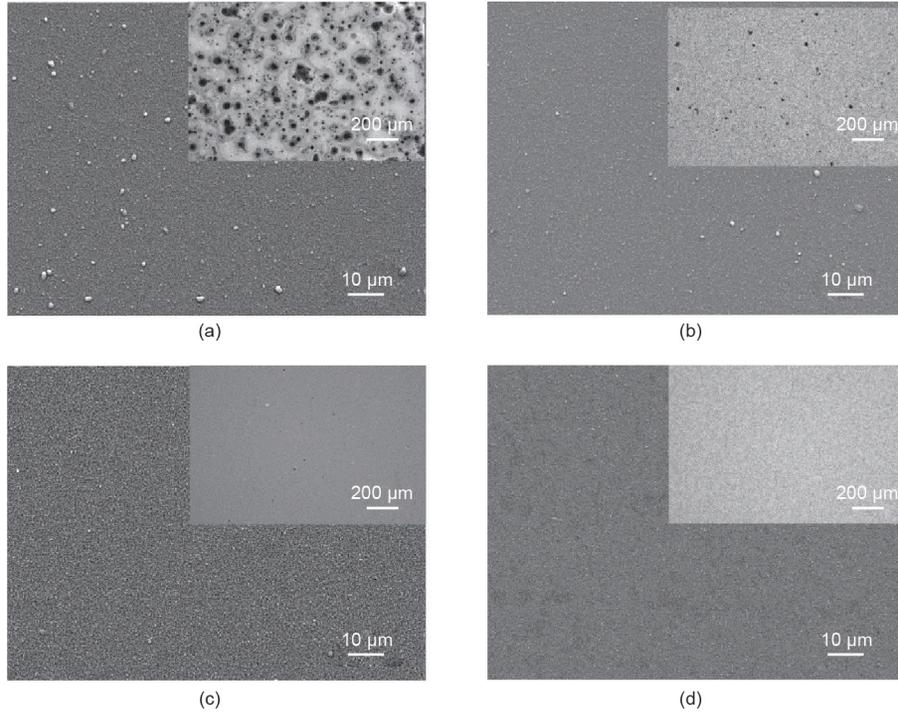


图6. (a)~(d) 分别是样品H、H-N、L和L-N的SEM表面形貌图。其中，样品L-N和H-N是新型单加热蒸发源制备的样品。插图分别是相对应薄膜的光学显微镜照片。

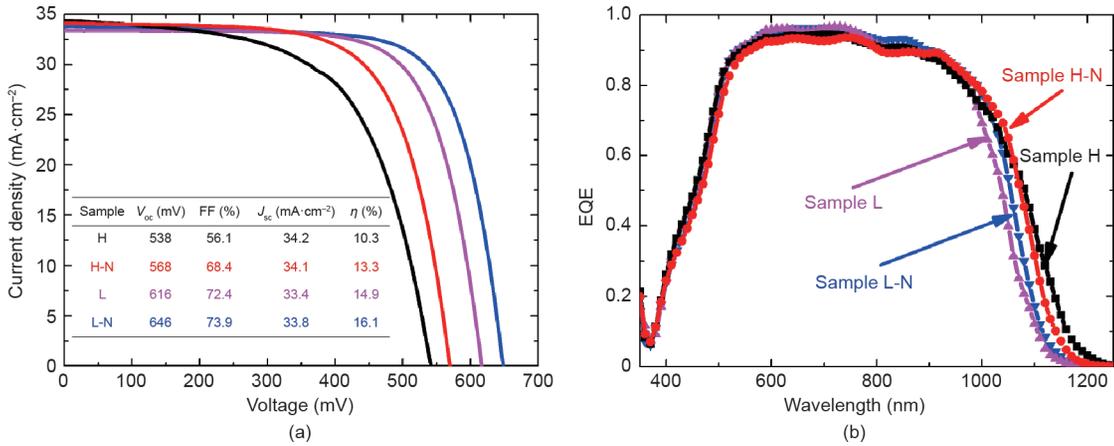


图7. 不同样品最高效率的*I-V*曲线 (a) 与EQE响应。 $\eta$ 是每组样品的最高效率。

浓度 ( $N_A$ ) 分别为  $1.24 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.04 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $6.46 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  和  $3.72 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，因此，新型单加热蒸发源能降低样品掺杂浓度。根据文献[10,21]， $V_{oc}$ 和 $N_A$ 之间的关系可以用下式表示：

$$\Delta V_{oc} = V_{oc2} - V_{oc1} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{N_{A2}}{N_{A1}} \right) \quad (10)$$

式中， $q$ 表示元电荷。根据这种关系，较高的掺杂浓度会导致较高的 $V_{oc}$ [21]。然而，样品中的 $N_A$ 越高， $V_{oc}$ 就越低，所以，可以推断，应该还有其他因素影响这些器件的 $V_{oc}$ 。

为了探索影响 $V_{oc}$ 的主要原因，采用导纳谱对样品的缺陷态密度和分布进行表征，结果如附录A中的图S1所示。由导纳谱推导的缺陷态密度如图10所示。从图中可以看出：样品H的缺陷浓度过高，导致器件性能明显下降。此外，可以看到一个能级约为33.1 meV的浅缺陷，这与吸收层薄膜中一些不完全硒化的金属有关，可以从霍尔测试中得到证明。从图10 (b) 中可知，样品H-N的缺陷态密度从  $3.17 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}\cdot\text{eV}^{-1}$  减小到  $1.05 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}\cdot\text{eV}^{-1}$ ，缺陷能级从33.1 meV增加到173.1 meV，表明新型加热源的高速率生长提高了CIGS

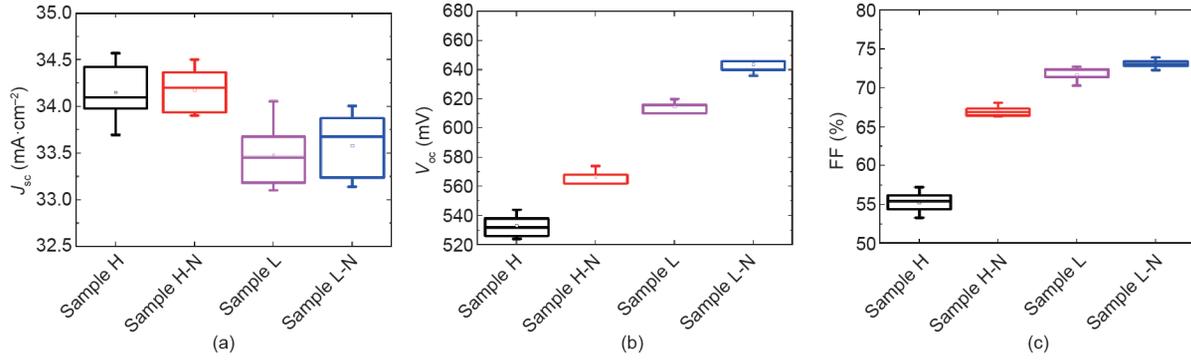


图8. CIGS太阳能电池 $J_{sc}$  (a)、 $V_{oc}$  (b) 和 $FF$  (c) 的箱线统计图。

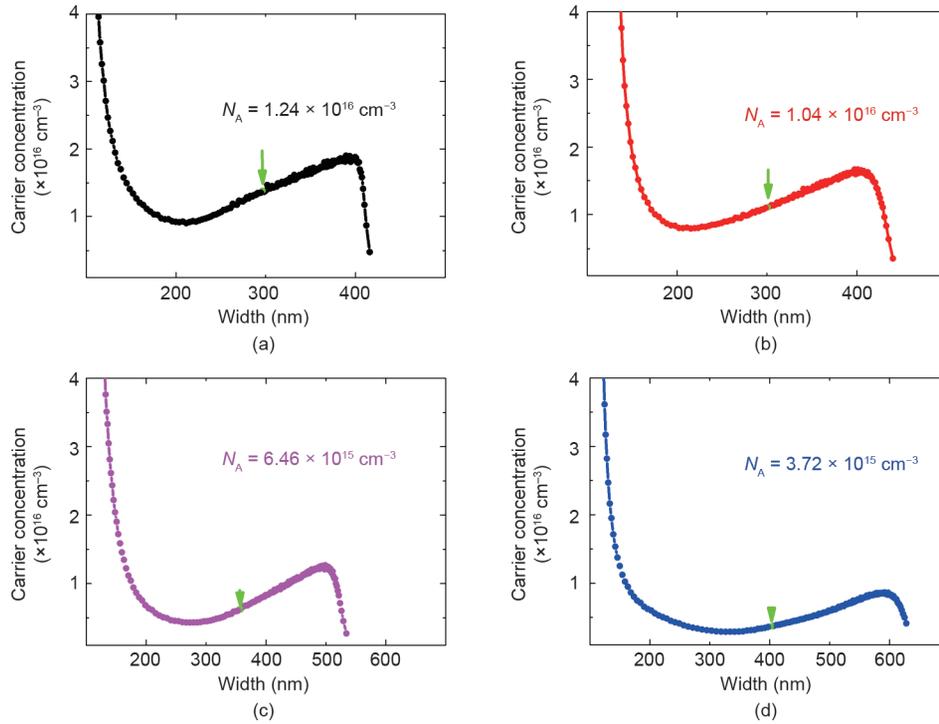


图9. 样品H (a)、H-N (b)、L (c) 和L-N (d) 的载流子浓度分布情况。

薄膜质量。另外从图10 (c)、(d) 中可以看出，正常生长速率的样品也表现出类似的现象。因此，我们得到结论：新型单加热蒸发源可以提高薄膜的质量。

根据以上的分析推断，缺陷态密度和分布情况会对器件 $V_{oc}$ 和 $FF$ 产生影响。从图6对所有样本表面形貌的比较，可以看出样品H、L和H-N都存在黑点；相比样品L-N，这些样品的 $V_{oc}$ 有显著的降低，这些缺陷明显地降低了 $V_{oc}$ ，这与浅能级缺陷（即N1缺陷）有关[22,23]。因此，CIGS薄膜中的黑点会导致高的缺陷态密度和深的缺陷能级。此外，分布在250~300 meV的N2缺陷，对器件性能无明显影响[23]。因此，样品L-N的缺陷可能是N2缺陷。

## 4. 结论

本文研究了传统单加热克努森蒸发源对不同沉积速率CIGS薄膜的影响。通过比较不同生长速率的样品发现，CIGS薄膜质量显著受生长速率的影响：生长速率越高，薄膜往往会产生大量的黑点。此外，CIGS薄膜中存在一些类金属相，增强了薄膜的金属特性。单纯提高Se蒸发源的温度并不能消除黑点，说明Se通量并不能促使硒化物完全硒化。鉴于传统单加热克努森蒸发源的结构，坍塌喷嘴处存在严重的热损失，这可能是形成黑点的原因。在热力学分析的基础上，我们设计了一种新型单加热克努森蒸发源，可以补偿坍塌喷嘴处的热

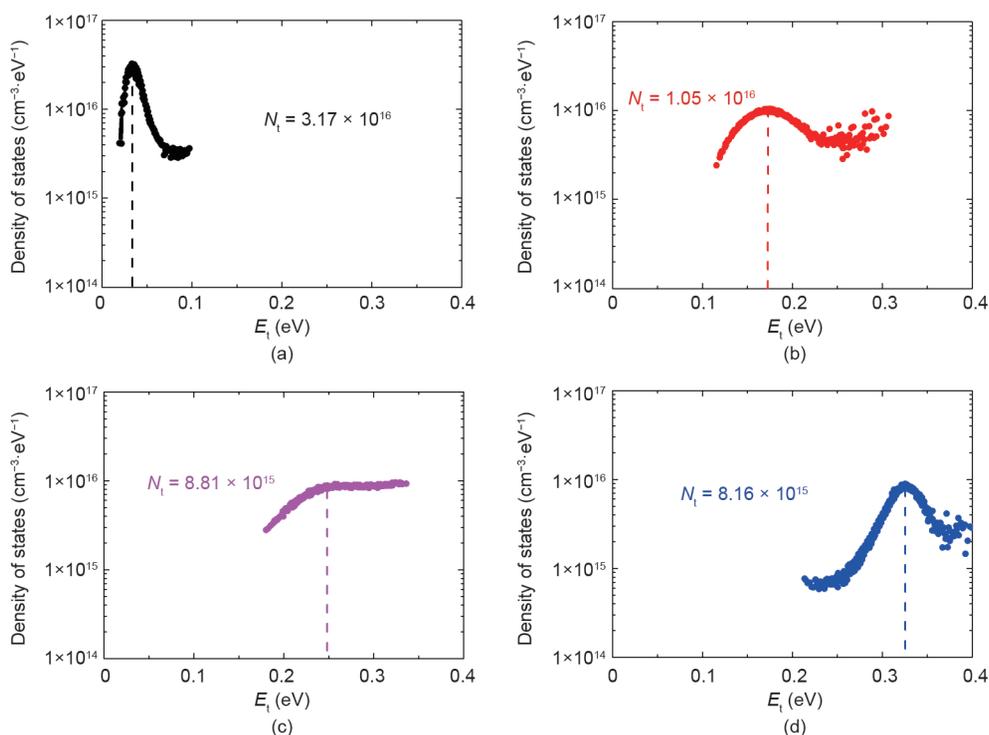


图10. 由导纳谱推导的样品H (a)、H-N (b)、L (c) 和L-N (d) 的缺陷态密度。 $E_i$ 为对应的缺陷能级； $N_i$ 为缺陷态密度。

损失，防止喷嘴处冷凝。最后，采用新型单加热克努森蒸发源，在衬底温度为450 °C的条件下，在沉积速率为 $60 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $230 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时，分别获得了16.1%和13.3%的最佳太阳能电池的转换效率。此外，AS导纳谱测量结果表明，岛状堆积物的形成与N1缺陷有关，会导致CIGS薄膜内缺陷密度升高，缺陷能级变低，使器件性能恶化。我们希望这一工作将有助于通过低成本的单加热克努森蒸发源制备高质量的CIGS薄膜。

## 致谢

本项目得到了国家自然科学基金（61774089、61974076）、国家重点研发计划（2018YFB1500200）和天津市自然科学基金重点项目（18JCZDJC31200）的资助。

## Compliance with ethics guidelines

Yunxiang Zhang, Shuping Lin, Shiqing Cheng, Zhichao He, Zhaojing Hu, Zhiqiang Zhou, Shulong Sun, Wei Liu, and Yun Sun declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.01.016>.

## References

- [1] Jackson P, Wuerz R, Hariskos D, Lotter E, Witte W, Powalla M. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Phys Status Solidi Rapid Res Lett* 2016;10(8):583–6.
- [2] Niki S, Contreras M, Repins I, Powalla M, Kushiya K, Ishizuka S, et al. CIGS absorbers and processes. *Prog Photovolt Res Appl* 2010;18(6):453–66.
- [3] Herrmann D, Kratzert P, Weeke S, Zimmer M, Djordjevic-Reiss J, Hunger R, et al. CIGS module manufacturing with high deposition rates and efficiencies. In: *Proceedings of the IEEE 40th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2014 Jun 8–13; Denver, CO, USA. p. 775–7.
- [4] Edoff M, Jarmar T, Nilsson NS, Wallin E, Höglström D, Stolt O, et al. High  $V_{oc}$  in (Cu,Ag)(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *IEEE J Photovolt* 2017;7(6):1789–94.
- [5] Ward JW, Mulford RNR, Bivins RL. Study of some of the parameters affecting Knudsen effusion. II. A Monte Carlo computer analysis of parameters deduced from experiment. *J Chem Phys* 1967;47(5):1718–23.
- [6] Hanket G, Fields SL, Elliott JR. Design and testing of pilot-scale Cu and mixed-vapor Ga-In evaporation sources. In: *Proceedings of the IEEE 40th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*; 2014 Jun 8–13; Denver, CO, USA; 2014.
- [7] Zhang X, Tsuyoshi K, Yasuyoshi K, Akira Y. Growth of Ag(In,Ga)Se<sub>2</sub> films by modified three-stage method and influence of annealing on performance of solar cells. *Jpn J Appl Phys* 2012;51(10):10NC05.
- [8] Hanket GM. *Manufacture of large-area copper indium (gallium) diselenide thin films for photovoltaic applications [dissertation]*. Newark: University of Delaware; 1999.
- [9] Zhang L, He Q, Jiang WL, Liu FF, Li CJ, Sun Y. Effects of substrate temperature on the structural and electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2009;93(1):114–8.
- [10] Lin S, Liu W, Zhang Y, Cheng S, Fan Y, Zhou Z, et al. Adjustment of alkali element incorporations in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films with wet chemistry Mo oxide as a hosting reservoir. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2018;174:16–24.

- [11] Canava B, Guillemoles JF, Vigneron J, Lincot D, Etcheberry A. Chemical elaboration of well defined Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> surfaces after aqueous oxidation etching. *J Phys Chem Solids* 2003;64(9–10):1791–6.
- [12] Chen CH, Lin TY, Hsu CH, Wei SY, Lai CH. Comprehensive characterization of Cu-rich Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorbers prepared by one-step sputtering process. *Thin Solid Films* 2013;535:122–6.
- [13] Zhang L, Liu F, Li F, He Q, Li B, Li C. Structural, optical and electrical properties of low-temperature deposition Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub> thin films. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2012;99:356–61.
- [14] Dwyer DJ, Schujman SB, Novak JA, Metacarpa DJ, Haldar P. Selenium flux effects on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> growth rate, and control by in-line X-ray fluorescence. In: *Proceedings of the IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*; 2013 Jun 16–21; Tampa, FL, USA. p. 1957–60.
- [15] Fonseca JMS, Pfohl O, Dohrn R. Development and test of a new Knudsen effusion apparatus for the measurement of low vapour pressures. *J Chem Thermodyn* 2011;43(12):1942–9.
- [16] Ribeiro da Silva MAV, Monte MJS, Santos LMNBF. The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus. *J Chem Thermodyn* 2006;38(6):778–87.
- [17] Petela R. Exergy of undiluted thermal radiation. *Sol Energy* 2003;74(6):469–88.
- [18] Huebner WF, Markiewicz WJ. The temperature and bulk flow speed of a gas effusing or evaporating from a surface into a void after reestablishment of collisional equilibrium. *Icarus* 2000;148(2):594–6.
- [19] Chirila A, Guettler D, Brémaud D, Buecheler S, Verma R, Seyrling S, et al. CIGS solar cells grown by a three-stage process with different evaporation rates. In: *Proceedings of the IEEE 34th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*; 2009 Jun 7–12; Philadelphia, PA, USA. p. 812–6.
- [20] Liu Y, Li B, Lin S, Liu W, Adam J, Madsen M, et al. Numerical analysis on effects of experimental Ga grading on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell performance. *J Phys Chem Solids* 2018;120:190–6.
- [21] Pianezzi F, Reinhard P, Chirilă A, Bissig B, Nishiwaki S, Buecheler S, et al. Unveiling the effects of post-deposition treatment with different alkaline elements on the electronic properties of CIGS thin film solar cells. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16(19):8843–51.
- [22] Eisenbarth T, Unold T, Caballero R, Kaufmann CA, Schock HW. Interpretation of admittance, capacitance–voltage, and current–voltage signatures in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. *J Appl Phys* 2010;107(3):034509.
- [23] Siebentritt S. What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells? *Sol Energy Mater Sol Cells* 2011;95(6):1471–6.