



Kalkopirit İnce Film Güneş Hücrelerinde Yeni Çalışmalar: Gümüş Alaşımlama

New Studies on Chalcopyrite Thin Film Solar Cells: Silver Alloying

Semih Ağca^{1*}

^{1*}Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 06010 Ankara, TÜRKİYE

Başvuru/Received: 29/09/2023

Kabul/Accepted: 24/11/2023

Çevrimiçi Basım/Published Online: 31/01/2024

Son Versiyon/Final Version: 31/01/2024

Öz

Bu çalışmada, kalkopirit güneş hücreleri ile ilgili genel bilgiler verildikten sonra farklı üretim yöntemleri, güneş hücresi tabakalarına uygulanan geliştirme yöntemleri ve dünya genelinde yapılan araştırmaların durumu incelenmiştir. Kalkopirit güneş hücrelerinin %26 verim ile farklı tipteki güneş hücreleri ile yarışabilir pozisyonda olduğu gösterilmiştir. Geleneksel kalkopirit yapının son yıllarda yerini gümüş alaşımlanmış kalkopirit yapıya bıraktığı tespit edilmiştir. Gümüş alaşımlama araştırmaları gümüş alaşımlanmış kalkopirit yapının geleneksel kalkopirit yapıya kıyasla aynı üretim sıcaklıklarında daha iyi tane büyümesi sergilediğini göstermiştir. Bu durum da kristal kalitesinin artmasını sağlamıştır. Ayrıca, gümüş alaşımlama ile yasak bant aralığının genişletilebilmesi çok katlı tandem güneş hücresi çalışmalarına katkıda bulunmuştur. Geniş yasak bant aralığı çalışmalarına yapmış olduğu en büyük katkı kalkopirit yapıdaki galyumun dağılımının kontrol edilebilmesini sağlamasıdır. Bununla birlikte, gümüş alaşımlama rekombinasyonu azaltıp açık devre voltajını artırdığı için daha iyi verim sonuçları alınmıştır. Bu teknoloji ile şeffaf ve esnek güneş hücresi tasarlanabiliyor olması da çok önemlidir. Kalkopirit güneş hücreleri ile ilgili çalışmaların geleceğinin gümüş alaşımlama ile şekilleneceği öngörülmektedir. Hem esnek hem de şeffaf güneş hücrelerinin giyilebilir güneş hücresi, bina uygulamaları ve tarım arazilerinde kullanılabilen agrivoltaik gibi alanlarda kullanılabileceği gerçeği konunun önemini artırmaktadır.

Anahtar Kelimeler

“Gümüş alaşımlama, Kalkopirit, İnce film, Güneş hücresi”

Abstract

In this study, after giving general information about chalcopyrite solar cells, different production methods, development methods applied to solar cell layers and the status of research conducted around the world are examined. It has been shown that chalcopyrite solar cells can compete with different types of solar cells with an efficiency of 26%. It has been determined that the traditional chalcopyrite structure has been replaced by silver alloyed chalcopyrite structure in recent years. Silver alloying research has shown that the silver alloyed chalcopyrite structure exhibits better grain growth at the same production temperatures compared to the traditional chalcopyrite structure. This has enabled the crystal quality to increase. Additionally, widening the bandgap by silver alloying has contributed to multilayer tandem solar cell studies. The biggest contribution of silver alloying to wide bandgap studies is the ability to control the distribution of gallium in the chalcopyrite structure. Moreover, better efficiency results were obtained because silver alloying reduced recombination and increased the open circuit voltage. It is also very important that transparent and flexible solar cells can be designed with this technology. It is predicted that the future of studies on chalcopyrite solar cells will be shaped by silver alloying. The fact that both flexible and transparent solar cells can be used in areas such as wearable solar cells, building applications and agrivoltaics that can be used in agricultural lands increases the importance of the subject.

Key Words

“Silver alloying, Chalcopyrite, Thin film, Solar cell”

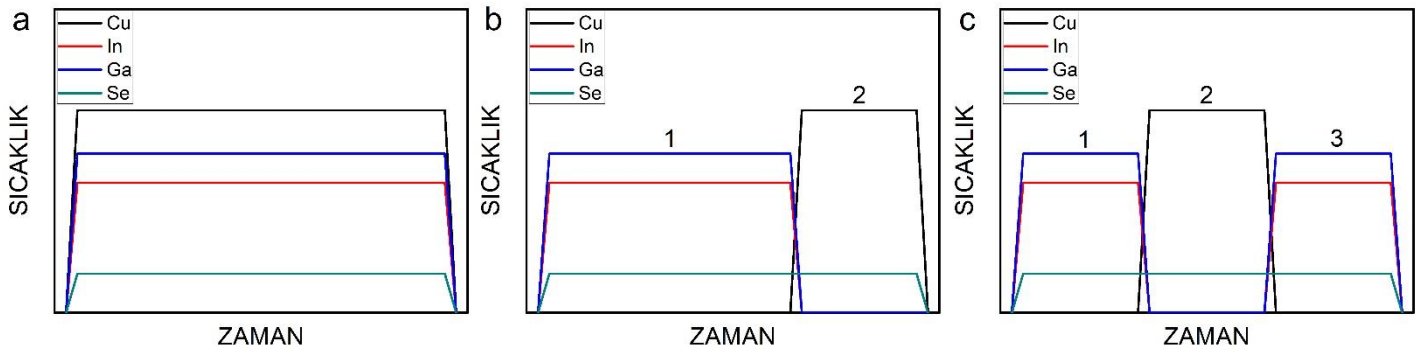
1. Giriş

Kalkopirit güneş hücreleri genellikle bakır, indiyum, galyum ve selenyum elementlerinden oluşturulan bileşiğin birkaç mikron kalınlıkta ince film olarak kaplanması ile oluşturulur. Bu bileşik p tipi yarıiletken olup güneş ışıklarının absorbe edilmesi işlevini yerine getirmektedir. Absorbe edici p tipi yarıiletken kalkopirit yapı üzerine n tipi bir tampon tabakası biriktirilerek p-n eklemi oluşturulur ve böylece elektron-boşluk üretimi mümkün hale gelir. Filtre ve iletim tabakalarının da ilave edilmesiyle devre tamamlanır ve böylece elektrik üretimi gerçekleştirilir. Kalkopirit yapı metal ve kalkojenlerin bir araya gelmesinden oluşur. Aynı grupta bulunmaları nedeniyle metalik malzemelerden bakır yerine gümüş veya altın, indiyum yerine de galyum kullanılabilir. Kalkojenlerde ise selenyum yerine sülfür kullanımı veya her ikisinin bir arada kullanımı mevcuttur. Bakır yerine altın kullanımı maliyetleri önemli ölçüde artıracığından dolayı gümüş yeni bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Kalkopirit güneş hücreleri yüksek absorpsiyon katsayısı, ayarlanabilir yasak bant aralığı, farklı altlıklar üzerine üretilebilmesi sayesinde şeffaf ve esnek üretilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı diğer güneş hücrelerine göre farklı avantajlara sahiptir (Kaelin vd. 2004). Bu özellikleriyle birlikte, National Renewable Energy Laboratory (NREL) 2023 verilerine göre, laboratuvar ölçekli hücre boyutunda %23,6 ve modül boyutunda da %20,3 verim değerlerine ulaşabilmektedirler. Kalkopirit güneş hücreleri birçok farklı yöntem ile üretilebilmektedir.

2. Kalkopirit güneş hücresi üretim yöntemleri

Kalkopirit güneş hücreleri birçok katmandan oluşmakla birlikte bunlar arasından en önemlisi ve üzerine en çok araştırma yapılanı absorbe edici katmandır. Farklı güneş hücresi üretim yöntemlerinden bahsedilirken genellikle absorbe edici katmanın farklı şekilde üretilmiş olduğu görülmektedir. Bununla birlikte diğer katmanlara uygulanan farklı yöntemlere de vurgu yapılacaktır.

Kalkopirit güneş hücrelerinde yüksek verim değerlerine ulaşılabilmesi için yapıda bulunan bakır, indiyum, galyum, selenyum ve sülfür elementlerinin oranlarının çok hassas bir şekilde ayarlanması gerekmektedir. Bu nedenle çalışmaların birçoğunda fiziksel buhar biriktirme yöntemi tercih edilmiştir. Bu yöntem temel olarak tek adımda üretim ve iki adımda üretim olarak iki grupta incelenebilir. Tek adımda üretim bir, iki veya üç aşamalı eş buharlaştırma yöntemlerini içermektedir. Bu yöntemlerde absorbe edici katmanın bütün bileşenleri tek seferde aynı vakumda buharlaştırılmaktadır. Kim vd. (2011) absorbe edici katmanı bütün elementleri eş zamanlı olarak buharlaştırarak tek aşamalı yöntemle üretmişlerdir. Böylece çok aşamalı yöntemlere göre daha kolay kontrol edilebilir bir alternatif oluşturularak endüstriyel ölçeğe geçişin kolaylaştırılması amaçlanmıştır. Sheu vd. (2016) iki aşamalı buharlaştırma yöntemini kullanmışlardır. Birinci aşamada indiyum, galyum ve selenyum elementlerini buharlaştırarak $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ yapısını oluşturduktan sonra ikinci aşamada bakır ve selenyum buharlaştırarak $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ bileşiğini elde etmişlerdir. Bommersbach vd. (2013) ise üç aşamalı eş buharlaştırma yöntemini tercih etmiştir. Bu yöntemde ilk aşamada indiyum, galyum ve selenyum, ikinci aşamada bakır ve selenyum, üçüncü aşamada ise yeniden indiyum, galyum ve selenyum buharlaştırılmıştır. Tek adımda kalkopirit absorbe edici katman üretiminin bir, iki ve üç aşamalı eş buharlaştırma yöntemlerine ait grafikler Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. (a) Tek Aşamalı; (b) İki Aşamalı ve (c) Üç Aşamalı Eş Buharlaştırma Yöntemleri

Şekil 1'de görüldüğü üzere, tek adımda (bir, iki ve üç aşamalı) gerçekleştirilen üretimlerde metaller ve kalkojenler aynı ortamda ve eş zamanlı olarak buharlaştırılmaktadır. Xu vd. (2013) tek adımda buharlaştırma ile kaplamayı farklı bir yöntemle gerçekleştirmişlerdir. Bakır, indiyum, galyum ve selenyum tozlarını belirlenen oranda karıştırdıktan sonra tek bir pota içerisinde elektron demeti ile buharlaştırma yöntemini kullanarak kaplama yapmışlardır. Bununla birlikte elektron demeti akımı ve numune sıcaklığını değiştirerek kimyasal kontrolü sağlayabilmişlerdir. Islam vd. (2009) ise buharlaştırma işlemi molekül ışınli biriktirme yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Diğer taraftan, iki adımda üretimde ise ilk adımda metal bileşenler biriktirildikten sonra ikinci adımda metal bileşenler H_2S gibi kalkojen içeren bir atmosferde yüksek sıcaklığa maruz bırakılarak selenizasyon işlemi uygulanır ve kalkopirit yapı elde edilir (Hamtaei vd. 2021). İki adımda üretimin ilk adımında metaller buharlaştırmadan farklı yöntemlerle yüzeye biriktirilebilmektedir. Acciarri vd. (2018) birinci adımda metalleri saçtırma biriktirme yöntemi ile kapladıktan sonra ikinci adımda selenyum buharlaştırarak selenizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Liu vd. (2012) solvotermal yöntem ile elde ettikleri nano boyutta tozları solüsyon haline getirdikten sonra döndürme ile kaplama yöntemi kullanarak yüzeye kaplamışlardır. Daha sonra elemental selenyum

buharlaştırarak selenizasyon işlemini gerçekleştirmiş ve kalkopirit yapısını elde etmişlerdir. Matur vd. (2015) yine solüsyon bazlı bir yöntem geliştirmiş ve solüsyonu daldırarak biriktirme yöntemi ile kaplamışlardır. Solüsyon bazlı kaplamalara bir diğer örnek de akımlı kaplamadır. Bu yöntemde metal iyonlarının elektroliz çözeltisinden akım ile yüzeye kaplanması sağlanır (Saji vd. 2011). Chu vd. (2014) ise hazırladıkları solüsyonu indiyum kalay oksit nano çubukların üzerine biriktirerek farklı bir güneş hücresi çalışması yapmışlardır. Yadav vd. (2017) hazırladıkları bakır, indiyum ve galyum içeren solüsyonu püskürtme (inkjet) yöntemi ile biriktirdikten sonra selenyum atmosferinde yüksek sıcaklıkta bekleterek istenilen kompozisyonu oluşturmuşlardır.

Bu üretim yöntemlerinin birçoğu laboratuvar ölçekli ve küçük boyutlarda güneş hücrelerinin üretimini mümkün kılmaktadır. Bununla birlikte, her bir yöntemin ticarileşebilmesi için büyük ölçeklerde üretim potansiyeline sahip olması gerekmektedir. Powalla ve Dimmler (2000) vakum altında buhar biriktirme yöntemini 30 cm büyüklükteki kare numunelere uygulayarak ürettikleri modüllerde yaklaşık %10 verim elde etmişlerdir. Powalla vd. (2003) daha sonra yüzey alanını daha da büyüterek 0,7 metrekairelik güneş hücresinde %12 verim seviyelerine ulaşabilmişlerdir.

Absorbe edici katman üzerine araştırmaların bir kısmı da alkali element takviyesiyle ilgilidir. Chirila vd. (2013) absorbe edici katmana sodyum florür ve potasyum florür ilave ederek fotovoltaiik kayıpları azaltmak suretiyle verim değerlerini artırabilmişlerdir. Jackson vd. (2016) potasyum florür, rubidyum florür ve sezyum florür eklemelerini çalışmış, rubidyum florür katkılı güneş hücrelerinde daha iyi diyot kalitesi elde ederek %22,6 verime ulaşmışlardır. Bununla birlikte, Avrupa Birliği'nin Sharc25 projesinin öngörmüş olduğu %25 verim değerine ulaşılabilmesi için sodyum, potasyum, rubidyum, sezyum ve florürlerinin güneş hücresi üzerine etkilerinin çok daha ayrıntılı bir şekilde araştırılması gerekmektedir (Sun vd. 2017). Kalkopirit güneş hücrelerinin absorbe edici katmanında galyum ve indiyum oranları değiştirilerek yasak bant aralığı ayarlanabilmektedir. Ancak bundan farklı olarak, yasak bant aralığının katman boyunca gradyan yapıda olması da güneş hücresinin verim değerini önemli ölçüde artırabilmektedir (Gloeckler ve Sites 2005).

Kalkopirit güneş hücrelerindeki araştırmaların çoğunluğu absorbe edici katman üzerine olmasına rağmen, diğer katmanlarla ilgili de birçok çalışma bulunmaktadır. Güneş hücresine altlık olarak genellikle sodyum kireç camı tercih edilmiştir. Ancak, titanyum, krom çeliği, kovar alaşımı (Ni-Co-Fe), paslanmaz çelik, bakır, molibden, alüminyum, polyester ve polyamid gibi esnek altlıklar da kullanılmaktadır (Feurer vd. 2017; Herz vd. 2003; Reinhard vd. 2013). Aynı anda hem esnek hem de cama göre daha hafif olan bu altlıklar kullanılarak üretilen kalkopirit güneş hücreleri uzay uygulamalarında kullanıma oldukça uygun hale gelmektedir (Dabbabi vd. 2019). Absorbe edici katmanın üzerine biriktirilen n tipi tampon tabakası için genellikle CdS kimyasal banyo yöntemi ile biriktirilir. Kimyasal banyodaki kadmiyum kaynağı olarak daha çok kadmiyum asetat tercih edilmekle birlikte kadmiyum sülfür, kadmiyum iyodür ve kadmiyum sülfat da kullanılmaktadır (Khallaf vd. 2008). Üretim kolaylığı açısından kimyasal banyo yöntemi daha fazla kullanılmaktadır. Bununla birlikte, saçırma ile kaplama ve yakın aralıklı buhar taşınması gibi farklı yöntemler de denenmiştir (Islam vd. 2013; Lisco vd. 2015). CdS tampon tabaka kullanılarak üretilen güneş hücrelerinde oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Diğer taraftan kadmiyumun toksik yapısından dolayı araştırmacılar doğaya verilen zararı azaltabilecek alternatifler üzerinde çalışmışlardır. Siebentritt vd. (2002) CdS yerine metal organik kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle ürettikleri ZnSe tampon tabakayı kullanmış ve oldukça ümit verici sonuçlar elde etmişlerdir.

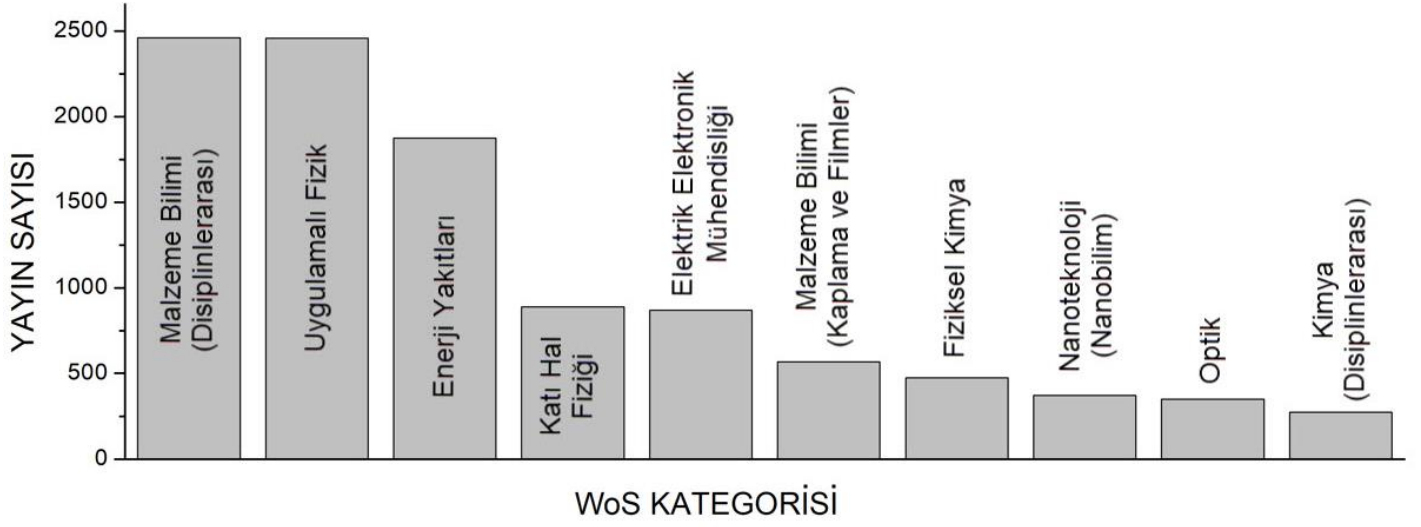
Tampon tabakadan sonraki tabaka pencere tabakasıdır. Bu tabaka ön kontak malzemesi olarak kullanılan alüminyumun absorbe edici katmana difüze olmasını engelleyen bir filtre gibidir. Pencere katmanı olarak birçok çalışmada saçırma ile biriktirme yöntemiyle kaplanan ZnO tercih edilmiştir. Ancak, ZnMgO gibi farklı malzemelerin kullanıldığı örnekler de bulunmaktadır (Serhan vd. 2011). Bir sonraki katman şeffaf iletken oksit tabaka olarak adlandırılmaktadır. Bu tabaka dikey doğrultuda kendisine kadar ulaşmış olan elektronların yatay doğrultudaki hareketlerini mümkün kılarak en yakın ön kontak malzemesine ulaşabilmelerine yardımcı olur. Ayrıca güneş hücresinin bütün yüzeyini kaplayan en üst katman olduğundan dolayı şeffaf olmalı ve güneş ışıklarının absorbe edici katmana kadar ulaşmasını sağlamalıdır. Bu sebeplerden dolayı hem iyi iletken hem de oldukça şeffaf olması beklenmektedir. Bu özellikleri yüksek seviyede barındırdığı için genellikle indiyum kalay oksit tercih edilmiştir. Bu katmanda birçok alternatif denenmiştir. Bunlardan bazıları indiyum çinko oksit, alüminyum katkılı çinko oksit, bor katkılı çinko oksit ve galyum katkılı çinko oksittir (Hagiwara vd. 2001; Warasawa vd. 2012; Shen vd. 2018).

Güneş hücresinde devrenin tamamlanması için alt ve üst kontaklar gereklidir. Alt kontak olarak çoğunlukla molibden tercih edilirken üst kontak ise alüminyumdan üretilmektedir. Üst kontak malzemesinin iyi bir iletken olmasının yanında güneş hücresine gelen güneş ışıklarını engelleyip gölge etkisiyle birlikte güneş hücresinin verimini düşürebileceği de göz önüne alınarak optimize edilmesi gerekmektedir (Van Deelen vd. 2017; Delgado-Sanchez vd. 2017). Ön kontak biriktirme işleminden sonra devre tamamlanmış ve güneş hücresi çalışmaya hazır hale gelmiş olur. Güneş hücresinin verimini bir miktar daha artırabilmek için yansıma önleyici katman uygulanabilir. En çok tercih edilen yansıma önleyici katman magnezyum florürdür (Shim vd. 2016). Bu katmanın kalınlığı da güneş hücresi verimini doğrudan etkileyebileceği için oldukça önemlidir ve optimize edilmelidir (Rajan vd. 2020). Wakefield vd. (2015) farklı bir yöntem geliştirerek magnezyum florür yerine nano partikül silika kullanmış ve magnezyum florüre benzer özellikler sergilediğini tespit etmişlerdir.

3. Dünya genelinde kalkopirit güneş hücresi ile ilgili çalışmalar

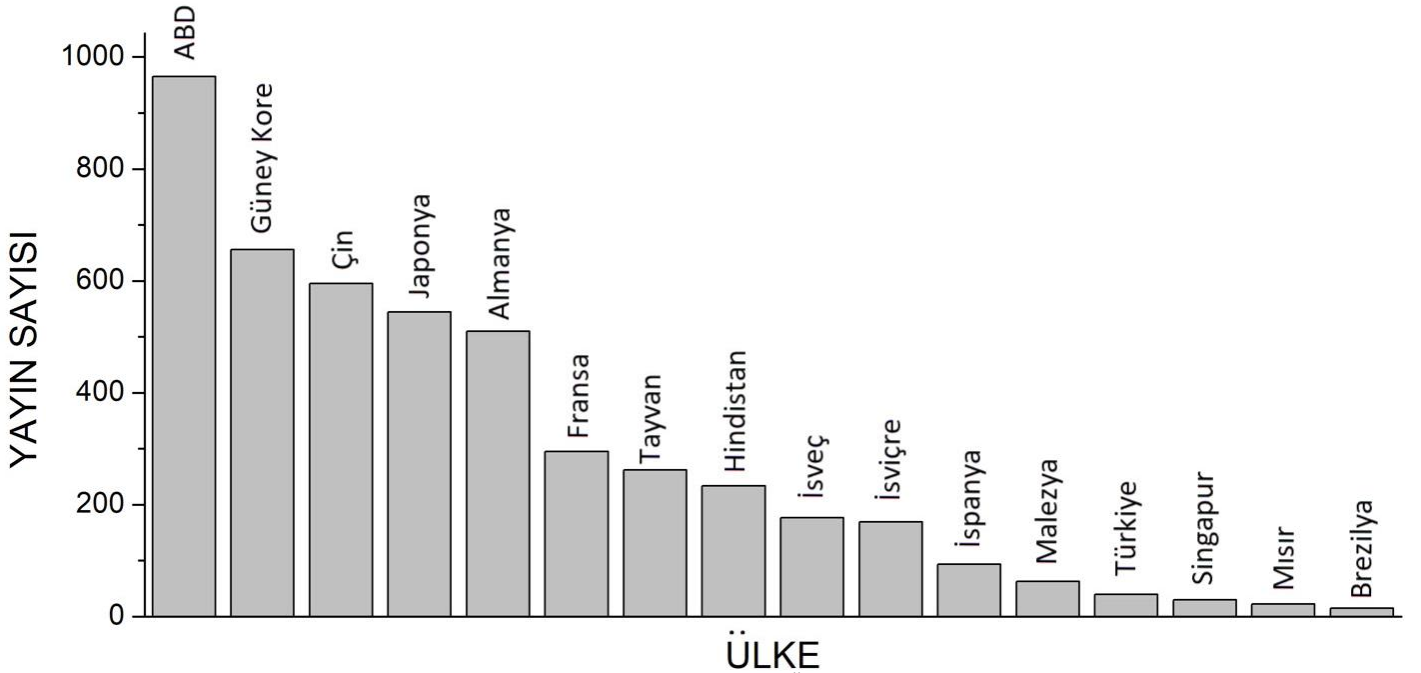
Kalkopirit yapı genellikle bakır, indiyum, galyum ve selenyumdan oluştuğu için dünya genelinde içerdiği elementlerin ilk harfleri olan CIGS kısaltması kullanılmaktadır. Dünyadaki kalkopirit güneş hücrelerinin trendiyle alakalı bilgiler Web of Science (WoS) çekirdek koleksiyondan 1975-2023 tarihleri arasında kapsayacak şekilde ve "CIGS solar cell" başlığı ile tespit edilmiştir. Bu konudaki

araştırmaların hangi WoS kategorisine dahil olduğu, hangi ülkede ne kadar araştırma yapıldığı, yıllara göre araştırmaların dağılımı ve en çok yayını olan yazarlar bu bölümde incelenmiştir. Yapılan çalışmaların ilgili oldukları WoS kategorilerinden en çok yayının bulunduğu 10 kategori Şekil 2’de gösterilmiştir.



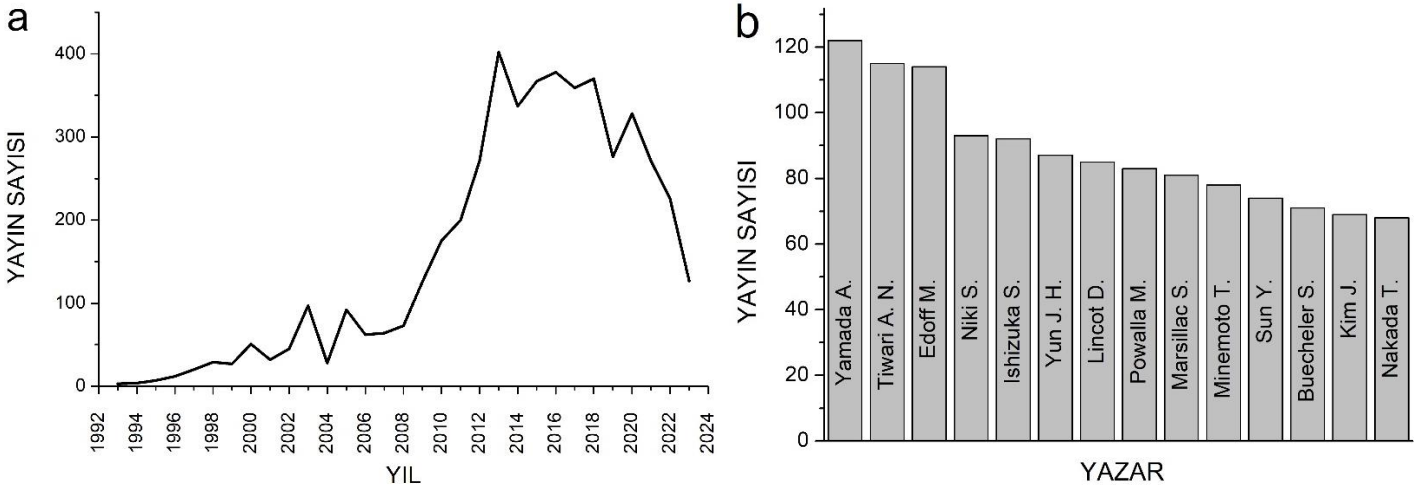
Şekil 2. Yapılan Çalışmaların İlgili Oldukları WoS Kategorileri

Toplam 4859 yayının %50,62’si Malzeme Bilimi (Disiplinlerarası) kategorisinde bulunmaktadır. Diğer kategorilerin birçoğu da malzeme bilimi ile yakından ilişkilidir. Bu durum güneş hücresi çalışmalarında malzeme biliminin önemini göstermektedir. Malzeme bilimi araştırmalarına daha fazla bütçe ayıran ülkelerin kalkopirit güneş hücresi araştırmalarında da daha ileride olabileceği tahmin edilmektedir. Bütün ülkelerin yoğun bir şekilde temiz enerji kaynaklarına geçme çabası bulunmaktadır. Güneş enerjisi de temiz ve sürdürülebilir enerji kaynakları arasında en büyük potansiyele sahip olanıdır. Kalkopirit güneş hücresiyle alakalı yayınların yapılmış olduğu ülkeler ve yayın sayıları Şekil 3’te gösterilmiştir.



Şekil 3. Çalışmaların Yapılmış Olduğu Ülkeler ve Yayın Sayıları

En yüksek yayın sayısı 965 ile ABD’de bulunmaktadır. Türkiye bu alana 40 yayın ile destek vermiştir. Ülkemizde son yıllarda güneş hücresi alanındaki çalışmalara önemli ölçüde yatırımlar yapılmıştır. Ancak yapılan yatırımlar daha çok silisyum bazlı güneş hücreleri üzerine olmuş ve kalkopirit güneş hücresi araştırmaları arka planda kalmıştır. Silisyum bazlı güneş hücrelerinden sonra ikinci nesil güneş hücresi olarak belirli bir piyasa değeri olan ve şeffaf ve esnek güneş hücresi üretim potansiyelini bünyesinde barındıran kalkopirit güneş hücrelerine dair araştırmaların yıllara göre dağılımları ve en çok yayını olan yazarlar Şekil 4’te gösterilmiştir.



Şekil 4. (a) Çalışmaların Yıllara Göre Dağılımı ve (b) En Çok Yayını Olan Yazarlar ve Yayın Sayıları.

2011-2021 yılları arasında çok daha fazla araştırma bulunmaktadır ve son yıllarda yayın sayısında bir azalma söz konusudur. Kalkopirit güneş hücresi yapımında kullanılan malzemelerden bazılarının stratejik malzeme grubuna girmesi ve ilgili malzemenin üretildiği ülke tarafından diğer ülkelere ihracatının yasaklanması yayın sayısının azalmasına sebebiyet vermiş olabilir (Galyum-Çin örneği gibi). Bunun dışında, araştırmacılar içerdiği toksik malzemelerin çevreye verebileceği zararları engellemek için daha az zararlı alternatiflere yönelmiş olabilirler. Şekil 4 (b)'de kalkopirit güneş hücresi konusunda en çok yayın yapan yazarlar gösterilmiştir. Yamada 122 yayınlı WoS çekirdek koleksiyonda en çok yayın üreten yazar konumundadır.

4. Gümüş alaşımlama

Kalkopirit güneş hücrelerinde laboratuvar ölçekli NREL 2023 verilerinden en iyi verim değerlerinin son on yıldaki değişimi incelendiğinde, 2013'te Almanya'daki ZSW enstitüsünün %20,8 verim değerini yakaladığı ancak 2023'e gelindiğinde bu değer %23,6'ya ulaşabildiği görülmektedir. Bu durum geleneksel kalkopirit güneş hücresi araştırmalarının doyum noktasına ulaştığı ve verim değerlerinde yıllara göre önemli bir artış olmadığını göstermektedir. Bundan dolayı araştırmacılar teorik limit olan %33 verim değerine ulaşmak için farklı yöntemler geliştirmişlerdir. Bu yöntemlerin en önemlilerinden biri de yapıdaki bakırın yerini belirli oranda gümüşün aldığı gümüş alaşımlamadır.

Ishizaki vd. (2004) $AgGa_5Se_8$ yapısına farklı oranlarda indiyum ilavesi yaparak $Ag(In,Ga)Se_2$ kalkopirit yapısını stabil bir şekilde elde etmişlerdir. Erslev vd. (2009) kapasitans bazlı karakterizasyon yöntemleri ile farklı Ag/Cu oranlarındaki numuneleri incelemiş ve gümüş alaşımlamanın yapıdaki kusurları azaltarak açık devre voltajını artırdığını tespit etmişlerdir. Benzer bir çalışmada ise numunelerin ışık altında bekletildikten sonra elektriksel ölçümlerinin yapılması ile arayüzey tuzakları pasifleştirilerek rekombinasyon azaltılabildiği (Erslev vd. 2011). Boyle vd. (2011) $Ag/(Ag+Cu)$ oranı 0'dan 1'e kadar olan numunelerin kristalografik yapısını XRD ile ayrıntılı olarak incelemesi sonucunda $Ag/(Ag+Cu)$ oranının 0,5'ten büyük olduğu numunelerde az miktarda ikincil fazların oluştuğunu göstermişlerdir. Bu malzemelerin optik özelliklerinin incelendiği diğer bir çalışmada ise gümüş alaşımlamanın anyon yer değiştirmesi ve katyon elektronegatifliğine sebep olarak yasak bant aralığını genişlettiği tespit edilmiştir (Boyle vd. 2014). Edoff vd. (2017) farklı $Ag/(Ag+Cu)$ oranlarındaki numuneler üzerinde yaptıkları geniş araştırmalar sonrasında dar yasak bant aralığına sahip kalkopirit güneş hücreleri için $Ag/(Ag+Cu)$ oranının 0,2 değerinde olmasının güneş hücresinin verimliliği konusunda oldukça faydalı olduğunu belirtmişlerdir. Wang vd. (2022-a) kalkopirit yapıya gümüş ilave edildiği zaman kristal kalitesindeki artışı kalkopirit yapının ergime sıcaklığının düşüşüyle birlikte atomların ve tane sınırlarının hareketinin kolaylaşması mekanizmasıyla açıklamaktadırlar.

Geleneksel kalkopirit güneş hücrelerinin üretiminde kullanılan birçok yöntem gümüş alaşımlanmış kalkopirit güneş hücresi imalatında da kullanılmaktadır. Soltanmohammad vd. (2017) saçırma ile biriktirme yöntemiyle ürettikleri numunelerde gümüş alaşımlama sonrasında yüzeye daha iyi yapışmayla birlikte işlem toleransı ve fotovoltajik özelliklerde iyileşme olduğunu göstermişlerdir. Thompson vd. (2015) üç aşamalı eş buharlaştırma yöntemini tercih etmişlerdir. Bu çalışmada gümüş alaşımlama ile yasak bant aralığının genişliğini ve absorbe edici katman boyunca dağılımını kontrol edebileceklerini tespit etmişlerdir. Bulmuş oldukları sonuç literatürdeki hesaplama ve simülasyonlarla aynı doğrultuda çıkmıştır (Zhang vd. 2021). Bunların dışında solüsyon bazlı, nano partikül takviyeli ve selenizasyon içeren iki adımda üretim gibi yöntemlerle de iyi sonuçlar elde edilmiştir (Wu vd. 2015; Wu vd. 2016; Schmid vd. 2016; Jeng vd. 2015; Cheng vd. 2021).

Gümüş alaşımlanmış kalkopirit güneş hücresi çalışmalarının bir kısmını da geleneksel kalkopirit çalışmalarında olduğu gibi alkali elementlerin etkisi oluşturmaktadır. Helder vd. (2022) rubidyum alkali ilave edilmiş kalkopirit güneş hücresinde yapıdaki bakırın az miktarda bile olsa gümüş ile değiştirildiğinde birçok mekanizmayı değiştirdiğini göstermişlerdir. Aboufadel vd. (2021) kalkopirit yapıya gümüş ilavesinin sodyum ve potasyum elementlerinin dağılımı üzerine etkilerini incelemişler ve gümüş alaşımlama uygulanmış

numunelerin alkali çözünürlüğünün daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Valdes vd. (2019) gümüş alaşımlanmış kalkopirit yapıya potasyum alkali katkısını araştırdığı çalışmada CdS tampon tabakasının kalınlığının azaltılmasının güneş hücresi verimi üzerine olumlu etkisini tespit etmişlerdir. CdS tampon tabaka kalınlığı geleneksel kalkopirit güneş hücreleri ile aynı kalınlıkta uygulandığı zaman gümüş alaşımli güneş hücresinde açık devre voltajını düşürerek verimini azaltabilmektedir (Valdes vd. 2018). Martin vd. (2022) rubidyum ve sezyum alkali ilavesinin gümüş alaşımlanmış kalkopirit yapıya etkilerini araştırdıkları çalışmalarında alkali ilavesi sonrası gümüş ve indiyumun yüzeydeki oranının arttığını ve bu durumun açık devre voltajı artışının sebebi olduğunu vurgulamışlardır. Bununla birlikte, aşırı alkali ilavesinin de çöktürer dolayısıyla yeni bir yüzey oluşturarak güneş hücresinin fotovoltaiik özelliklerini ciddi ölçüde azaltacağı göz önünde bulundurulmalıdır (Donzel-Gargand vd. 2018).

Gümüş alaşımlamanın bir diğer avantajı da kalkopirit güneş hücresinin üretim sıcaklığında esneklik sağlayarak çok daha düşük sıcaklıklarda, güneş hücresi veriminde ciddi düşüşler olmadan, üretime imkan tanınmasıdır. Bu özelliği ile esnek altlıklar üzerine üretimi kolaylaştırmakta ve endüstriyel ölçüğe geçişi hızlandırmaktadır (Yang vd. 2021). Esnek altlık olarak çelik gibi yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemeler kullanıldığında gümüş alaşımlamanın önemi tam olarak anlaşılammamaktadır (Lu vd. 2016; Lu vd. 2018). Diğer taraftan, polimer esnek altlık üzerine yapılan güneş hücrelerinde sıcaklık oldukça önemlidir. Gümüş alaşımlamanın avantajlarından faydalanılan diğer uygulamalardan bazıları ultra-ince ve şeffaf güneş hücresi üretimleridir (Keller vd. 2018). Saifullah vd. (2016) bina uygulamaları için geliştirmiş oldukları şeffaf kalkopirit güneş hücresine gümüş ilave ederek verim değerini %1.31'den %5,94'e yükseltebilmişlerdir. Oliveira vd. (2023) ultra-ince kalkopirit güneş hücresine gümüş alaşımlama uygulayarak verimini %2 artırabilmişlerdir. Yang vd. (2023) gümüş alaşımlanmış kalkopirit yapı ile şeffaf ve çok katlı tandem güneş hücresi tasarladıkları çalışmalarında gümüş alaşımlamanın zararlı GaO_x yapısının oluşumunu engelleyerek güneş hücresi verimini artırdığını göstermişlerdir. Çok katlı tandem güneş hücrelerinde yüzey pürüzlülüğü diğer uygulamalara göre daha önemli olmaktadır. Gümüş alaşımlama yüzey pürüzlülüğünü azaltarak kalkopirit yapının çok katlı tandem güneş hücresinde kullanımını daha uygun hale getirmektedir (Kanevce vd. 2022). Krause vd. (2023) gümüş alaşımlamanın çok katlı tandem güneş hücrelerine faydalarını daha büyük taneler, daha yüksek kristal kalitesi ve daha az kusur olarak sıralamışlardır.

Görüldüğü üzere gümüş alaşımlamanın kalkopirit güneş hücreleri üzerine faydaları oldukça fazladır. Bununla birlikte, yasak bant aralığı gradyanını düzenleyebiliyor olması gümüş alaşımlama uygulamalarına farklı bir bakış açısı getirmektedir (Bothwell vd. 2022). Kalkopirit yapıda galyum miktarı arttıkça galyumun dağılımını kontrol etmek zorlaşmaktadır. Gümüş alaşımlama ile galyum dağılımı kontrol edilebilmektedir (Zhang vd. 2020). Yasak bant aralığı genellikle galyum miktarını artırarak genişletildiği için geniş bant aralıklı kalkopirit güneş hücrelerindeki temel problem fazla galyumu kontrol etmektir ve bu sorun gümüş alaşımlama ile çözülebilir.

4.1. Geniş bant aralıklı kalkopirit güneş hücrelerinde gümüş alaşımlama

Geniş bant aralıklı güneş hücresi çalışmalarında iki temel hedef vardır. İlki, güneş hücresi veriminin teorik olarak maksimum olduğu yasak bant aralığı olan 1,1 eV ve 1,4 eV değerleri arasında yüksek verim elde etmek. Dar bant aralığı olarak tabir edilebilecek 1,1 eV değerlerinde çok daha yüksek verim değerleri elde edilirken, teorik olarak aynı değerlere ulaşmak mümkünken, geniş bant aralığına sahip hücrelerde verim değerleri çok daha düşüktür. İkinci hedef ise, çok katmanlı tandem güneş hücrelerinin üst katmanı için yüksek verimde çalışan geniş bant aralıklı güneş hücresi tasarlamaktır.

Shafarman vd. (2010) geniş yasak bant aralığına sahip kalkopirit güneş hücrelerinde yüksek verim elde edebilmek için gümüş alaşımlamaya ihtiyaç duyulduğunu göstermişlerdir. Hanket vd. (2010) galyum oranını artırarak bant aralığını genişlettikleri çalışmalarında kalkopirit güneş hücresinin verimini gümüş alaşımlama ile %8'den %12'ye çıkarmışlardır. Bakırın kısmi olarak gümüş ile değiştirildiği çalışmaların dışında bakırın tamamen gümüş ile değiştirildiği çalışmalar da mevcuttur. Nakada vd. (2005) moleküler ışını biriktirme yöntemi kullandıkları çalışmalarında kalkopirit yapıyı $Ag(In_{0.2}Ga_{0.8})Se_2$ bileşiği ile elde etmiş ve bu bileşik kullanılarak ürettikleri güneş hücresinde 1,7 eV geniş yasak bant aralığında %9.3 verim elde etmişlerdir. Yamada vd. (2006) ise farklı altlık malzemeler denemiş ve $Ga/(Ga+In)$ oranının 0,8 olduğu $Ag(In,Ga)Se_2$ kalkopirit numunede %8 verim değerini yakalayabilmişlerdir. Nakada vd. (2006) de $Ag(In,Ga)Se_2$ üst katman ve $Cu(In,Ga)Se_2$ alt katmandan oluşan tandem güneş hücresi çalışmasında açık devre voltajını 1,46 V değerine kadar artırmışlardır. Benzer yapıda tandem güneş hücresinin araştırıldığı bir başka çalışmada ise yasak bant aralığı arttıkça gümüş alaşımlamanın faydasının da arttığı tespit edilmiştir (Kim vd. 2018).

Diğer taraftan, yasak bant aralığını artırırken kullanılan fazla miktarda galyumdan dolayı gümüş alaşımlama sonrasında faz stabilizasyonunda problemler ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle galyum ve gümüş miktarlarının optimizasyonu söz konusudur (Sopiha vd. 2020). Gümüş alaşımlamanın dezavantajlarından bir diğeri de geleneksel kalkopirit yapı ile CdS tampon tabakası arasındaki uyumu bozabiliyor olmasıdır. Wang vd. (2022-b) bu problemi ortadan kaldırmak için absorbe edici katman üretimi sırasında gümüş alaşımlamak yerine üretim sonrası yüzeye gümüş biriktirmişlerdir. Böylece CIGS/CdS arayüzündeki rekombinasyonu azaltarak güneş hücresi verim değerini %15,2'den %17,8'e yükseltebilmişlerdir. Keller vd. (2020) ise bu problemi farklı tampon tabakalarını deneyerek çözmeye çalışmışlardır. CdS yerine $ZnSnO$ tampon tabakası kullanarak güneş hücresinin verim değerini artırmışlardır. Gümüş alaşımlamada dikkat edilmesi gereken bir diğer konu da kalkopirit yapı içerisindeki sodyum miktarının kontrol edilmesidir. Gümüş alaşımlama sodyumun difüzyon mekanizmalarını değiştirerek geleneksel kalkopirit yapıya göre difüze olan miktarı değiştirmektedir. Fazladan ilave edilen sodyum güneş hücresi verimini düşürdüğünden dolayı, gümüş alaşımlama uygulanmış kalkopirit güneş hücrelerinde altlıktan difüze olan veya sonradan yüzeye ilave edilen sodyum miktarının kontrol edilmesi gerekmektedir (Keller vd. 2022).

5. Sonuçlar

Kalkopirit güneş hücreleri, gelişmiş özellikleri ve birçok farklı üretim yöntemi yelpazesine sahip olmasıyla endüstrileşmeye açık ve diğer güneş hücresi teknolojileriyle yarışabilir potansiyele sahiptir. Son yıllarda daha fazla araştırma konusu olan gümüş alaşımlama ile geleneksel kalkopirit güneş hücrelerinin fotovoltaik özellikleri daha da artırılabilir. Gümüş alaşımlama ile daha iyi tane büyümesi, kristal kalitesinin artması, yasak bant aralığının genişletilebilmesi, rekombinasyonun azalarak açık devre voltajının artması ve kalkopirit yapıdaki galyumun dağılımının kontrol edilebilmesi gibi avantajlar elde edilebilmiştir. Gümüş alaşımlamanın önemi geniş yasak bant aralıklı kalkopirit güneş hücrelerinde ön plana çıkmaktadır. Kalkopirit güneş hücreleri ile ilgili çalışmaların geleceğinin gümüş alaşımlama ile şekilleneceği öngörülmektedir. Dünyadaki bu trendle beraber ülkemizde de bu teknoloji üzerine yatırım ve araştırmaların artması beklenmektedir. Hem esnek hem de şeffaf güneş hücrelerinin giyilebilir güneş hücresi, bina uygulamaları ve tarım arazilerinde kullanılabilen agrivoltaik gibi alanlarda kullanılabileceği gerçeği konunun önemini artırmaktadır.

Referanslar

- Aboufadel, H., Sopiha, K. V., Keller, J., Larsen, J. K., Scragg, J. J. S., Persson, C., Thuvander, M., & Edoff, M. (2021). Alkali dispersion in (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ thin film solar cells – Insight from theory and experiment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 7188-7199. doi:10.1021/acsami.0c20539
- Acciarri, M., Le Donne, A., Marhionna, S., Meschia, M., Parravicini, J., Gasparotto, A., & Binetti, S. (2018). CIGS thin films grown by hybrid sputtering-evaporation method: Properties and PV performance. *Solar Energy*, 175, 16-24. doi:10.1016/j.solener.2018.02.024
- Bommersbach, P., Arzel, L., Tomassini, M., Gautron, E., Leyder, C., Urien, M., Dupuy, D., & Barreau, N. (2013). Influence of Mo back contact porosity on co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ thin film properties and related solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(3), 332-343. doi:10.1002/pip.1193
- Bothwell, A. M., Li, S., Farshchi, R., Miller, M. F., Wands, J., Perkins, C. L., Rockett, A., Arehart, A. R., & Kuciauskas, D. (2022). Large-area (AgCu)(InGa)Se₂ thin-film solar cells with increased bandgap and reduced voltage losses realized with bulk defect reduction and front-grading of the absorber bandgap. *Solar RRL*, 2200230. doi:10.1002/solr.202200230
- Boyle, J. H., McCandless, B. E., Hanket, G. M., & Shafarman, W. N. (2011). Structural characterization of the (AgCu)(InGa)Se₂ thin film alloy system for solar cells. *Thin Solid Films*, 519, 7292-7295. doi:10.1016/j.tsf.2011.01.138
- Boyle, J. H., McCandless, B. E., Shafarman, W. N., & Birkmire, R. W. (2014). Structural and optical properties of (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin film alloys. *Journal of Applied Physics*, 115, 223504. doi:10.1063/1.4880243
- Cheng, K., Shen, X., Liu, J., Liu, X., & Du, Z. (2021). Sputtered Ag-alloyed Cu(In,Ga)(Se,S)₂ solar cells by sequential process. *Solar Energy*, 217, 70-77. doi:10.1016/j.solener.2021.01.056
- 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., & Tiwari, A. N. (2013). Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells. *Nature Materials*, 12, 1107-1111. doi:10.1038/NMAT3789
- Chu, V. B., Cho, J. W., Park, S. J., Hwang, Y. J., Park, H. K., Do, Y. R., & Min, B. K. (2014). Fabrication of solution processed 3D nanostructured CuInGaS₂ thin film solar cells. *Nanotechnology*, 25, 125401. doi:10.1088/0957-4484/25/12/125401
- Dabbabi, S., Nasr, T. B., & Kamoun, N. K. (2019). CIGS solar cells for space applications: Numerical simulation of the effect of traps created by high-energy electron and proton irradiation on the performance of solar cells. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 71, 602-607. doi:10.1007/s11837-018-2748-9
- Delgado-Sanchez, J-M., Lopez-Gonzalez, J. M., Orpella, A., Sanchez-Cortezon, E., Alba, M. D., Lopez-Lopez, C., & Alcubilla, R. (2017). Front contact optimization of industrial scale CIGS solar cell for low solar concentration using 2D physical modeling. *Renewable Energy*, 101, 90-95. doi:10.1016/j.renene.2016.08.046
- Donzel-Gargand, O., Larsson, F., Törndahl, T., Stolt, L., & Edoff, M. (2018). Secondary phase formation and surface modification from a high dose KF-post deposition treatment of (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ solar cell absorbers. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27, 220-228. doi:10.1002/pip.3080
- Edoff, M., Jarmar, T., Nilsson, N. S., Wallin, E., Högstrom, D., Stolt, O., Lundberg, O., Shafarman, W. N., & Stolt, L. (2017). High Voc in (Cu,Ag)(In,Ga)Se₂ solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 7(6), 1789-1794. doi:10.1109/JPHOTOV.2017.2756058

- Erslev, P. T., Hanket, G. M., Shafarman, W. N., & Cohen, J. D. (2009). Characterizing the effects of silver alloying in chalcopyrite CIGS solar cells with junction capacitance methods. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1165, 107. doi:10.1557/PROC-1165-M01-07
- Erslev, P. T., Lee, J. W., Hanket, G. M., Shafarman, W. N., & Cohen, J. D. (2011). The electronic structure of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ alloyed with silver. *Thin Solid Films*, 519, 7296-7299. doi:10.1016/j.tsf.2011.01.368
- Feurer, T., Reinhard, P., Avancini, E., Bissig, B., Löckinger, J., Fuchs, P., Carron, R., Weiss, T. P., Perrenoud, J., Stutterheim, S., Buecheler, S., & Tiwari, A. N. (2017). Progress in CIGS thin film photovoltaics – Research and development, manufacturing, and applications. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25, 645-667. doi:10.1002/pip.2811
- Gloeckler, M., & Sites, J. R. (2005). Band-gap grading in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, 1891-1894. doi:10.1016/j.jpcs.2005.09.087
- Hagiwara, Y., Nakada, T., & Kunioka, A. (2001). Improved J_{sc} in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO:B window layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 67, 267-271. doi:10.1016/S0927-0248(00)00291-9
- Hamtaei, S., Brammertz, G., Meuris, M., Poortmans, J., & Vermang, B. (2021). Dominant processing factors in two-step fabrication of pure sulfide CIGS absorbers. *Energies*, 14, 4737. doi:10.3390/en14164737
- Hanket, G. M., Boyle, J. H., Shafarman, W. N., & Teeter, G. (2010). Wide-bandgap $(\text{AgCu})(\text{InGa})\text{Se}_2$ absorber layers deposited by three-stage co-evaporation. *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 11625837. doi:10.1109/PVSC.2010.5614576
- Helder, T., Kanevce, A., Zinsser, M., Gutzler, R., Paetel, S., Hempel, W., Friedlmeier, T. M., & Powalla, M. (2022). How small changes make a difference: Influence of low silver contents on the effect of RbF-PDT in CIGS solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. doi:10.1002/pip.3628
- Herz, K., Eicke, A., Kessler, F., Wachter, R., & Powalla, M. (2003). Diffusion barriers for CIGS solar cells on metallic substrates. *Thin Solid Films*, 431-432, 392-397. doi:10.1016/S0040-6090(03)00259-1
- Ishizaki, H., Yamada, K., Arai, R., Kuromiya, Y., Masatsugu, Y., Yamada, N., & Nakada, T. (2004). Structural properties of Ag-based chalcopyrite compound thin films for solar cells. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 865, 512. doi:10.1557/PROC-865-F5.12
- Islam, M. M., Ishizuka, S., Yamada, A., Sakurai, K., Niki, S., Sakurai, T., & Akimoto, K. (2009). CIGS solar cell with MBE-grown ZnS buffer layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 970-972. doi:10.1016/j.solmat.2008.11.047
- Islam, M. A., Hossain, M. S., Aliyu, M. M., Chelvanathan, P., Huda, Q., Karim, M. R., Sopian, K., & Amin, N. (2013). Comparison of structural and optical properties of CdS thin films grown by CSVT, CBD and sputtering techniques. *Energy Procedia*, 33, 203-213. doi:10.1016/j.egypro.2013.05.059
- Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W., & Powalla, M. (2016). Effects of heavy alkali elements in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Physica Status Solidi RRL*, 10(8), 583-586. doi:10.1002/pssr.201600199
- Jeng, M-J., Chen, Z-Y., Xiao, Y-L., Chang, L-B., Ao, J., Sun, Y., Popko, E., Jacak, W., & Chow, L. (2015). Improving efficiency of multicrystalline silicon and CIGS solar cells by incorporating metal nanoparticles. *Materials*, 8, 6761-6771. doi:10.3390/ma8105337
- Kaelin, M., Rudmann, D., & Tiwari, A. N. (2004). Low cost processing of CIGS thin film solar cells. *Solar Energy*, 77, 749-756. doi:10.1016/j.solener.2004.08.015
- Kanevce, A., Essig, S., Paetel, S., Hempel, W., Hariskos, D., & Friedlmeier, T. M. (2022). Impact of Ag content on device properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells. *EPJ Photovoltaics*, 13, 28. doi:10.1051/epjpv/2022026
- Keller, J., Nilsson, N. S., Aijaz, A., Riekehr, L., Kubart, T., Edoff, M., & Törndahl, T. (2018). Using hydrogen-doped In_2O_3 films as a transparent back contact in $(\text{Ag,Cu})(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26, 159-170. doi:10.1002/pip.2977
- Keller, J., Sopiha, K. V., Stolt, O., Stolt, L., Persson, C., Scragg, J. J. S., Törndahl, T., & Edoff, M. (2020). Wide-gap $(\text{Ag,Cu})(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with different buffer materials – A path to a better heterojunction. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 28(4), 237-250. doi:10.1002/pip.3232

- Keller, J., Stolt, L., Donzel-Gargand, O., Kubart, T., & Edoff, M. (2022). Wide-gap chalcopyrite solar cells with indium oxide-based transparent back contacts. *Solar RRL*, 6, 2200401. doi:10.1002/solr.202200401
- Khallaf, H., Oladeji, I. O., Chai, G., & Chow, L. (2008). Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources. *Thin Solid Films*, 516, 7306-7312. doi:10.1016/j.tsf.2008.01.004
- Kim, C., Rhee, I., Hwang, D-K., & Kim, D-H. (2011). Optimum substrate temperature in one-stage co-evaporation of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high efficiency solar cells. *Journal of the Korean Physical Society*, 59(6), 3432-3435. doi:10.3938/jkps.59.3432
- Kim, K., Ahn, S. K., Choi, J. H., Yoo, J., Eo, Y-J., Cho, J-S., Cho, A., Gwak, J., Song, S., Cho, D-H., Chung, Y-D., & Yun, J. H. (2018). High efficient Ag-alloyed Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with wide bandgaps and their application to chalcopyrite-based tandem solar cells. *Nano Energy*, 48, 345-352. doi:10.1016/j.nanoen.2018.03.052
- Krause, M., Yang, S-C., Moser, S., Nishiwaki, S., Tiwari, A. N., & Carron, R. (2023). Silver-alloyed low-bandgap CuInSe₂ solar cells for tandem applications. *Solar RRL*, 7, 2201122. doi:10.1002/solr.202201122
- Lisco, F., Kaminski, P. M., Abbas, A., Bass, K., Bowers, J. W., Claudio, G., Losurdo, M., & Walls, J. M. (2015). The structural properties of CdS deposited by chemical bath deposition and pulsed direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 582, 323-327. doi:10.1016/j.tsf.2014.11.062
- Liu, Y., Kong, D., Li, J., Zhao, C., Chen, C., & Brugger, J. (2012). Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film by solvothermal and spin-coating process. *Energy Procedia*, 16,217-222. doi:10.1016/j.egypro.2012.01.036
- Lu, H-T., Yang, C-Y., & Lu, C-H. (2016). Formation process and photovoltaic properties of Cu(In,Ga)Se₂ and (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ on flexible stainless steel substrates formed at different selenization temperatures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 10642-10649. doi:10.1007/s10854-016-5161-6
- Lu, H-T., Ou, C-Y., & Lu, C-H. (2018). (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ thin films fabricated on flexible substrates via non-vacuum process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 1614-1622. doi:10.1007/s10854-017-8072-2
- Martin, N. M., Törndahl, T., Wallin, E., Simonov, K. A., Rensmo, A., & Platzer-Björkman, C. (2022). Surface/interface effects by alkali postdeposition treatments of (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. *ACS Applied Energy Materials*, 5, 461-468. doi:10.1021/acsaem.1c02990
- Matur, U. C., Akyol, S., Baydoğan, N., & Cimenoglu, H. (2015). The optical properties of CIGS thin films derived by sol-gel dip coating process at different withdrawal speed. *Procedia – Social and Behavioral Sciences*, 195, 1762-1767. doi:10.1016/j.sbspro.2015.06.328
- Nakada, T., Yamada, K., Arai, R., Ishizaki, H., & Yamada, N. (2005). Novel wide-band-gap Ag(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin film solar cells. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 865, 111. doi:10.1557/PROC-865-F11.1
- Nakada, T., Kijima, S., Kuromiya, Y., Arai, R., Ishii, Y., Kawamura, N., Ishizaki, H., & Yamada, N. (2006). Chalcopyrite thin film tandem solar cells with 1.5 V open-circuit-voltage. *IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*, 9286444. doi:10.1109/WCPEC.2006.279474
- Oliveira, A., Curado, M., Teixeira, J., Tome, D., Çaha, I., Oliveira, K., Lopes, T., Monteiro, M., Violas, A., Correia, M., Fernandes, P., Deepak, F., Edoff, M., & Salome, P. (2023). Over 100 mV Voc improvement for rear passivated ACIGS ultra-thin solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2303188. doi:10.1002/adfm.202303188
- Powalla, M., & Dimmler, B. (2000). Scaling up issues of CIGS solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362, 540-546. doi:10.1016/S0040-6090(99)00849-4
- Powalla, M., Hariskos, D., Lotter, E., Oertel, M., Springer, J., Stellbogen, D., Dimmler, B., & Schaffler, R. (2003). Large-area CIGS modules: Process and properties. *Thin Solid Films*, 431-432, 523-533. doi:10.1016/S0040-6090(03)00255-4
- Rajan, G., Karki, S., Collins, R. W., Podraza, N. J., & Marsillac, S. (2020). Real-time optimization of anti-reflective coatings for CIGS solar cells. *Materials*, 13, 4259. doi:10.3390/ma13194259
- Reinhard, P., Chirila, A., Blösch, P., Pianezzi, F., Nishiwaki, S., Buecheler, S., & Tiwari, A. N. (2013). Review of progress toward 20% efficiency flexible CIGS solar cells and manufacturing issues of solar modules. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(1), 572-580. doi:10.1109/JPHOTOV.2012.2226869

- Saifullah, M., Ahn, S., Gwak, J., Ahn, S., Kim, K., Cho, J., Park, J. H., Eo, Y. J., Cho, A., Yoo, J.-S., & Yun, J. H. (2016). Development of semitransparent CIGS thin-film solar cells modified with a sulfurized-AgGa layer for building applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 10542-10551. doi:10.1039/c6ta01909a
- Saji, V. S., Choi, I.-H., & Lee, C. W. (2011). Progress in electrodeposited absorber layer for CuIn_(1-x)Ga_xSe₂ (CIGS) solar cells. *Solar Energy*, 85, 2666-2678. doi:10.1016/j.solener.2011.08.003
- Schmid, M., Manley, P., Ott, A., Song, M., & Yin, G. (2016). Nanoparticles for light management in ultra-thin chalcopyrite solar cells. *Journal of Materials Research*, 31, 3273-3289. doi:10.1557/jmr.2016.382
- Serhan, J., Djebbour, Z., Favre, W., Migan-Dubois, A., Darga, A., Mencaraglia, D., Naghavi, N., Renou, G., Guillemoles, J.-F., & Lincot, D. (2011). Investigation of the metastability behavior of CIGS based solar cells with ZnMgO-Zn(S, O, OH) window-buffer layers. *Thin Solid Films*, 519, 7606-7610. doi:10.1016/j.tsf.2010.12.148
- Shafarman, W. N., Thompson, C., Boyle, J., Hanket, G., Erslev, P., & Cohen, J. D. (2010). Device characterization of (AgCu)(InGa)Se₂ solar cells. 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 11625968. doi:10.1109/PVSC.2010.5615949
- Shen, X., Yang, M., Zhang, C., Qiao, Z., Wang, H., & Tang, C. (2018). Utilizing magnetron sputtered AZO-ITO bilayer structure as transparent conducting oxide for improving the performance of flexible CIGS solar cell. *Superlattices and Microstructures*, 123, 251-256. doi:10.1016/j.spmi.2018.09.001
- Sheu, H.-H., Hsu, Y.-T., Jian, S.-Y., & Liang, S.-C. (2016). The effect of Cu concentration in the photovoltaic efficiency of CIGS solar cells prepared by co-evaporation technique. *Vacuum*, 131, 278-284. doi:10.1016/j.vacuum.2016.07.008
- Shim, B.-H., Kang, J.-W., Jeong, H., Jeong, Y., Kumar, T. P., Jang, J.-H., & Park, S.-J. (2016). Enhanced efficiency of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with antireflection coating layers of MgF₂ and ZnO nanorods. *Thin Solid Films*, 603, 103-107. doi:10.1016/j.tsf.2016.01.056
- Siebert, S., Kampschulte, T., Bauknecht, A., Blieske, U., Harneit, W., Fiedeler, U., & Lux-Steiner, M. (2002). Cd-free buffer layers for CIGS solar cells prepared by a dry process. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 70(4), 447-457. doi:10.1016/S0927-0248(01)00035-6
- Soltanmohammad, S., Chen, L., McCandless, B. E., & Shafarman W. N. (2017). Phase stability in Ag-Cu-In-Ga metal precursors for (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 172, 347-352. doi:10.1016/j.solmat.2017.08.009
- Sopiha, K. V., Larsen, J. K., Donzel-Gargand, O., Khavari, F., Keller, J., Edoff, M., Platzer-Björkman, C., Persson, C., & Scragg, J. J. S. (2020). Thermodynamic stability, phase separation and Ag grading in (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ solar absorbers. *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 8740-8751. doi:10.1039/d0ta00363h
- Sun, Y., Lin, S., Li, W., Cheng, S., Zhang, Y., Liu, Y., & Liu, W. (2017). Review on alkali element doping in Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells. *Engineering*, 3, 452-459. doi:10.1016/J.ENG.2017.04.020
- Thompson, C. P., Chen, L., Shafarman, W. N., Lee, J., Fields, S., & Birkmire, R. W. (2015). Bandgap gradients in (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ thin film solar cells deposited by three-stage co-evaporation. *IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference*, 15664747. doi:10.1109/PVSC.2015.7355692
- Valdes, N. H., Lee, J. W., & Shafarman, W. N. (2018). Ag alloying and KF treatment effects on low bandgap CIGS solar cells. *IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 18288577. doi:10.1109/PVSC.2018.8547372
- Valdes, N. H., Jones, K. J., Opila, R. L., & Shafarman, W. N. (2019). Influence Ga and Ag on the KF treatment chemistry for CIGS solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 9(6), 1846-1851. doi:10.1109/JPHOTOV.2019.2930210
- Van Deelen, J., Omar, A., & Barink, M. (2017). Optical desing of textured thin film CIGS solar cells with nearly-invisible nanowire assisted front contacts. *Materials*, 10, 392. doi:10.3390/ma10040392
- Wakefield, G., Adair, M., Gardener, M., Greiner, D., Kaufmann, C. A., & Moghal, J. (2015). Mesoporous silica nanocomposite antireflective coating for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 134, 359-363. doi:10.1016/j.solmat.2014.12.022
- Wang, C., Zhuang, D., Zhao, M., Li, Y., Dong, L., Wang, H., Wei, J., & Gong, Q. (2022-a). Effect of siler doping on properties of Cu(In,Ga)Se₂ films prepared by CuInGa precursors. *Journal of Energy Chemistry*, 66, 218-225. doi:10.1016/j.jechem.2021.08.008

- Wang, C., Hu, Z., Liu, Y., Cheng, S., Yao, Y., Zhang, Y., Yang, X., Zhou, Z., Liu, F., Zhang, Y., Sun, Y., & Liu, W. (2022-b). Wide bandgap CIGS thin films via Ag-PDT to ameliorate the interface quality of CIGS/CdS heterojunction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33, 11055-11066. doi:10.1007/s10854-022-08083-2
- Warasawa, M., Kaijo, A., & Sugiyama, M. (2012). Advantages of using amorphous zinc oxide films for window layer in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 520, 2119-2122. doi:10.1016/j.tsf.2011.08.093
- Wu, J-J., Yang, C-Y., Sung, J-C., & Lu, C-H. (2015). Nonvacuum solution synthesis of (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ absorbers for applications in thin-film solar cells. *Journal of American Ceramic Society*, 98(12), 3911-3917. doi:10.1111/jace.13818
- Wu, J-J., Yang, C-Y., & Lu, C-H. (2016). Preparation and characterization of silver doped Cu(In,Ga)Se₂ films via nonvacuum solution process. *Journal of American Ceramic Society*, 99(10), 3280-3285. doi:10.1111/jace.14339
- Xu, C., Zhang, H., Parry, J., Perera, S., Long, G., & Zeng, H. (2013). A single source three-stage evaporation approach to CIGS absorber layer for thin film solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 117, 357-362. doi:10.1016/j.solmat.2013.06.006
- Yadav, B. S., Day, S. R., & Dhage, S. R. (2017). Chalcopyrite CIGS absorber layer by inkjet printing for photovoltaic application. *Materials Today: Proceedings*, 4, 12480-12483. doi:10.1016/j.matpr.2017.10.047
- Yamada, K., Hoshino, N., & Nakada, T. (2006). Crystallographic and electrical properties of wide gap Ag(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin films and solar cells. *Science and Technology of Advanced Materials*, 7, 42-45. doi:10.1016/j.stam.2005.11.016
- Yang, S-C., Sastre, J., Krause, M., Sun, X., Hertwig, R., Ochoa, M., Tiwari, A. N., & Carron, R. (2021). Silver-promoted high-performance (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells grown at very low temperature. *Solar RRL*, 5(5), 2100108. doi:10.1002/solr.202100108
- Yang, S-C., Lin, T-Y., Ochoa, M., Lai, H., Kothandaraman, R., Fu, F., Tiwari, A. N., Carron, R. (2023). Efficiency boost of bifacial Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells for flexible and tandem applications with silver-assisted low-temperature process. *Nature Energy*, 8, 40-51. doi:10.1038/s41560-022-01157-9
- Zhang, Y., Hu, Z., Lin, S., Cheng, S., He, Z., Wang, C., Zhou, Z., Sun, Y., & Liu, W. (2020). Facile silver-incorporated method of tuning the back gradient of Cu(In,Ga)Se₂ films. *ACS Applied Energy Materials*, 3(10), 9963-9971. doi:10.1021/acsaem.0c01644
- Zhang, Y., Shi, L., Wang, Z., Dai, H., Hu, Z., Zhou, S., Chen, H., Feng, X., Zhu, J., Sun, Y., Liu, W., & Zhang, Q. (2021). Silver-assisted optimization of band gap gradient structure of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells via SCAPS. *Solar Energy*, 227, 334-342. doi:10.1016/j.solener.2021.09.011