

مهدی دهقانی<sup>۱</sup>، عباس بهجت<sup>۱\*</sup>، فریبا تاج‌آبادی<sup>۲</sup>  
نیما تقوی‌نیا<sup>۳</sup>

۱. گروه اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

۲. گروه تحقیقاتی فوتونیک، مرکز تحقیقات مهندسی، دانشگاه یزد

۳. پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

۵. پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، ایران، تهران

# اثر پیش‌ماده‌ی ایندیوم بر خواص نانوکریستال‌های $\text{CuInS}_2$ و کمیت‌های سلول خورشیدی لایه نازک قابل چاپ

## چکیده

استفاده از پیش‌ماده مناسب در سلول‌های خورشیدی لایه نازک به منظور افزایش کارایی سلول بسیار حیاتی است. در این مقاله اثر نوع پیش‌ماده‌ی ایندیوم کلراید و ایندیوم استات بر اندازه‌ی نانوکریستال، مورفولوژی و خلوص لایه نازک  $\text{CuInS}_2$  که در دمای پایین کریستال آن شکل یافته مورد بررسی قرار گرفته است. نشان داده شده است که این کمیت‌ها به طور مستقیم بر عملکرد سلول خورشیدی اثر می‌گذارند. روش‌هایی که برای ساخت سلول‌های خورشیدی نمونه استفاده شده است از روش‌های ارزان و قابل چاپ‌کردن است. سلول‌های خورشیدی با دو نمونه از جوهرهای استاتی و کلریدی ساخته شدند. بررسی‌ها نشان داد که سلول‌های جوهر کلریدی نسبت به سلول‌های جوهر استاتی جریانی بیش از ۳/۵ برابر تولید می‌کنند.

**کلمات کلیدی:** سلول خورشیدی لایه نازک، نانوکریستال  $\text{CuInS}_2$ ، ساختار رولایه، روش‌های لایه‌نشانی محلول

## ۱- مقدمه

سلول‌های خورشیدی لایه نازک  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  (CIGS) که به اختصار (CIGS) نامیده می‌شوند امروزه یکی از زمینه‌های تحقیقاتی در بخش فوتولتائیک هستند [۱]. روش‌های قبلی ساخت سلول‌های خورشیدی CIGS بر پایه‌ی روش‌های تبخیر در خلاء انجام می‌شود و در نهایت یک بلور خوب در دمای بالای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد شکل می‌گیرد [۲]. هر چند بازده بسیار بالایی تاکنون از این روش‌ها بدست آمده ولی با توجه به حجم مورد نیاز بسیار زیاد به انرژی، روش‌های فوق نمی‌توانند نیاز جامعه‌ی جهانی را در سال‌های آینده برطرف کنند. بر این اساس در سال‌های اخیر روش‌های متنوعی برای تولید سلول‌های خورشیدی CIGS با روش‌های بدون استفاده از سیستم تبخیر خلاء و عمدتاً بر پایه‌ی محلول شیمیایی ابداع شده است [۳]. این روش‌ها شامل ساخت نانوذرات CIGS و یا  $\text{CuInS}_2$  [۴-۶] و یا استفاده از محلول پیش‌ماده‌هاست [۷-۱۰]. به طور کلی سلول‌هایی که با روش ساخت نانوذرات ساخته می‌شوند بازده بالاتری دارند و از بین بردن ناخالصی‌هایی مانند کربن از بین تخلخل موجود در نانوذرات کار بسیار راحتی است. لکن این گونه روش‌ها باید در محیط گاز خنثی و تحت شرایط خاصی انجام شوند. علاوه بر این موضوع خالص‌سازی و سانتریفیوژ کردن نانوذرات، کلوخه‌شدن آن‌ها در حین جداسازی از محلول مشکلات زیادی را به همراه دارد. در بسیاری از این روش‌ها نیز از محلول‌هایی بسیار سمی و گران‌قیمت استفاده می‌شود [۵]. مزیت روش پیش‌ماده‌ها در این است که در حین گرمادهی برای از بین بردن حلال و مواد آلی اضافی بلور هم شکل می‌گیرد و بعلاوه نیاز به فرایندهای اضافی شستشو و خالص‌سازی نیست. ولی در مقایسه با روش ساخت به کمک نانوذرات، کربن بیش‌تری در فیلم نهایی باقی می‌ماند و گاهی اوقات مثل یک لایه‌ی عایق بین زیرلایه و لایه‌ی جاذب سلول قرار می‌گیرد [۷، ۱۱، ۱۲]. این لایه کربن اضافی بر خواص الکترونیکی سلول اثر خواهد گذاشت و باعث افت کارایی سلول می‌شود. در روش‌های ساخت سلول خورشیدی بر پایه‌ی محلول علی‌رغم مزیت‌هایی که در ساخت به روش نانوذرات دارد، بیش‌ترین بازده از روش پیش‌ماده‌ها با حلال

\*Correspondent Author Email: abehjat@yazd.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۶

تاریخ دریافت: ۹۳/۹/۲۴

هیدرازین و گرما دهی در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بدست آمده است [۱۰]. در روش هیدرازین از ساختار مرسوم زیرلایه که به صورت ZnO:Al / ZnO / CdS / CIGS / Mo / sodalime glass / لایه‌نشانی می‌شود استفاده شده است. در این روش لایه‌های ZnO و Al / ZnO و هم‌چنین اتصال کاتدی با روش‌های خلأ ایجاد می‌شود. علاوه بر آن سمی بودن و اشتعال‌زا بودن هیدرازین از تجاری شدن این روش جلوگیری نموده است [۱۰]. در روش پیش‌ماده نوع جوهری که ساخته می‌شود مستقیماً بر خلوص، مورفولوژی، چگالی حامل‌ها در لایه اثر می‌گذارد. بعلاوه برای بدست آوردن بازده بالاتر این لایه‌ها بعد از خشک شدن در دماهای پایین نیاز به بازپخت در مجاورت سولفور یا سلنیوم دارند [۷، ۱۳، ۱۴].

در حالی که اکثر گزارش‌های قبلی بر استفاده از ساختار زیر لایه تاکید دارند، سلول‌های خورشیدی بر پایه‌ی ساختار ناهمگون رولایه (TCO / Blocking-layer / buffer-layer / absorber-layer / back-contact) از نظر فرایند ساخت بسیار راحت‌تر هستند. هر چند بازده آن‌ها نسبت به روش‌های استفاده از خلأ بسیار پایین است. هم‌چنین گرمادهی در این گونه ساختارها محدود است زیرا لایه‌ی بافر قبل از لایه‌ی جاذب لایه‌نشانی می‌شود [۶]. در اکثر گزارش‌هایی که با روش پیش‌ماده کار شده همه از پیش‌ماده‌های استاتی برای ایندیوم استفاده کرده‌اند. استفاده از جوهر کلریدی ایندیوم به روش پیش‌ماده تا بحال برای ساخت سلول گزارش نشده است [۸، ۹].

در این مقاله به بررسی اثر پیش‌ماده‌های ایندیوم (کلریدی و استاتی) بر مورفولوژی و هم‌چنین خلوص لایه نهایی می‌پردازیم. هم‌چنین با استفاده از ساختار ناهمگون رولایه‌ی دوبعدی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با روش‌های تمام چاپ بر اساس هر دو جوهر کلریدی و استاتی مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. برای ساخت لایه‌ی نازک جاذب از فرایندهای سلنیداسیون و سولفیداسیون اجتناب شده است و حتی کریستال در دمای بسیار پایین و کم‌تر از ۲۶۰ درجه شکل داده می‌شود. ترکیب لایه‌ی جاذب با حالت فقر مس ساخته می‌شود به طوری که نسبت مولی مس به ایندیوم برابر با ۰/۹ شود. لایه‌های نازک در دمای ۲۵۰ درجه شکل می‌گیرند و متخلخل بودن لایه‌های کلریدی باعث فرار هر چه بیشتر ناخالصی‌های آلی می‌شود. در نهایت با ساخت سلول جریان نزدیک به ۱۴ میلی‌آمپر از سلولی که با جوهر کلریدی ساخته شده بدست آمد. این جریان تقریباً سه و نیم برابر بزرگ‌تر از جریان جوهر استاتی است. بازده سلول استاتی نزدیک به ۰/۹ است در صورتی که تحت همان شرایط بازده سلول با جوهر کلریدی نزدیک به ۲/۴ درصد بدست آمده است.

## ۲- روش تجربی

برای ساخت جوهر  $\text{CuInS}_2$ : استیک اسید و تیواوره و بوتیل آمین (مرک)، ایندیوم استات (آلدریچ)، ایندیوم کلراید و مس کلراید (I) (استریم کیمیکال)، برای ساخت لایه‌ی پکیده دی اکساید تیتانیوم: اتانول و تیتانیوم ایزوپروپوکساید و استیل استون (مرک)، برای ساخت لایه بافر: ایندیوم کلراید چهار آبه (استریم کیمیکال) و تیواوره (مرک)، و چسب کربنی (شریف سولار) تهیه گردید. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی و آنالیز پراکندگی انرژی پرتو ایکس با دستگاه (SEM, Philips, XL30) که مجهز به دستگاه EDS است تهیه گردید. ساختار کریستالی نمونه‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس مرکز نانوی کفا (XRD, X'Pert, Pro MPD, PAnalytical) بررسی گردید. دستگاه شبیه ساز نور خورشید (شریف سولار) و در شدت ۱۰۰ میلی‌وات بر سانتی متر مربع و دستگاه اندازه‌گیری جریان ولتاژ (Keithely 2400) برای مشخصه‌یابی سلول‌های ساخته شده مورد استفاده قرار گرفت.

### ۱-۲- ساخت جوهر $\text{CIS}_2$

برای ساخت جوهر  $\text{CIS}_2$ ، ۵۰ میکرولیتر استیک اسید، ۰/۱ میلی مول ایندیوم استات (جوهر الف) (یا ایندیوم کلراید برای جوهر نوع ب)، ۰/۰۹ میلی مول مس کلراید (I) و ۰/۴ میلی مول تیواوره بعنوان منبع سولفور با ۰/۶ میلی لیتر بوتیل آمین مخلوط می‌شوند. این جوهرها به روش لایه‌نشانی چرخشی یا قطره اندازی لایه‌نشانی می‌شوند. در روش لایه‌نشانی چرخشی تکرار لایه‌نشانی تا دوبار ضروری است. این لایه‌ها در دمای ۱۵۰ درجه برای تبخیر حلال آلی به مدت ۱۰ دقیقه حرارت داده می‌شوند. سپس به منظور بلورینه شدن به مدت ده دقیقه در دمای ۲۵۰ درجه باقی می‌مانند.

## ۲-۲- ساخت سلول خورشیدی

این سلول بر پایه‌ی ساختار ناهمگون دوبعدی ساخته می‌شود و ساختار لایه‌های آن به صورت زیر است / CIS<sub>2</sub> / In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> / FTO / carbon paste برای لایه‌های دی اکسید تیتانیوم و ایندیوم سولفاید از روش افشانه‌کردن استفاده می‌کنیم. تمام مراحل ساخت سلول در فضای آزاد و بدون استفاده از خلاء انجام شده است. مراحل ساخت به شرح زیر است:

### ۱. لایه‌ی سدکننده دی اکسید تیتانیوم:

برای لایه‌نشانی دی اکسید تیتانیوم به روش افشانه‌کردن محلولی از اتانول (۵ میلی‌لیتر)، استیل استون (۰/۳۶ میلی‌لیتر) و ایزوپروپوکساید تیتانیوم (۰/۲۴ میلی‌لیتر) تهیه می‌شود. این محلول با آهنگ ۲ میلی‌لیتر بر دقیقه بر زیرلایه رسانای شفاف که در دمای ۴۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار دارد افشانه می‌شود.

### ۲. لایه بافر ایندیوم سولفاید:

برای لایه‌نشانی سولفید ایندیوم از محلول آبی ۲۵ میلی مولار ایندیوم استفاده می‌کنیم. از تیواوره بعنوان منبع گوگرد استفاده می‌شود. نسبت مولی گوگرد به ایندیوم معمولاً ۶ است. این محلول در دمای ۳۲۰ درجه با آهنگ ۲/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه بر لایه دی اکسید تیتانیوم که از قبل ساخته شده لایه‌نشانی شود.

### ۳. لایه جاذب:

برای لایه‌نشانی لایه جاذب از جوهر نوع الف و ب استفاده می‌شود. این جوهر چنانچه در قبل توضیح داده شد با حلال آلی ساخته می‌شود و به روش لایه‌نشانی چرخشی بر روی سولفید ایندیوم قرار می‌گیرد. سپس در دمای ۱۵۰ درجه حرارت داده می‌شود تا حلال‌های آلی آن تبخیر شوند. در دمای ۲۵۰ درجه نیز برای تشکیل کریستال به مدت ۱۰ دقیقه حرارت دهی انجام می‌شود.

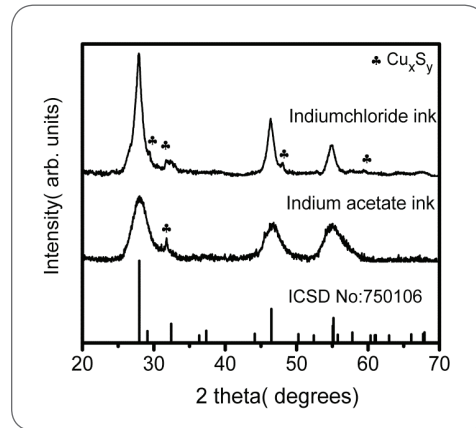
### ۴. چسب کربنی:

این لایه بصورت تجاری از شرکت شریف سولار خریداری می‌شود و حاوی کربن، گرافیت، اتیل سلولوز و نانوذرات تیتانیوم P۲۵ است. این لایه به روش دکتر بیلد لایه‌نشانی شده و در دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه خشک می‌گردد.

## ۳- نتایج و بحث

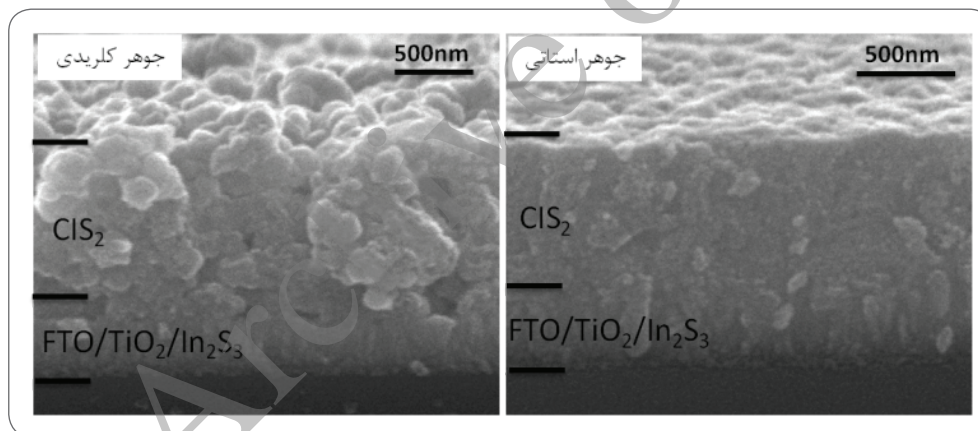
در این کار سعی شده است تا تمام مراحل با کم‌ترین زمان و حداقل امکانات لازم و در هوای آزاد لایه‌نشانی شوند. هیچ کدام از لایه‌ها تحت خلاء نبوده و روش‌های لایه‌نشانی آسان، در دسترس و قابل چاپ‌کردن هستند. برای بررسی اثر نوع پیش ماده، مطابق آنچه در قبل گفته شد جوهر CIS<sub>2</sub> با استفاده از دونوع پیش ماده ایندیوم ساخته می‌شود. جوهر نوع (الف) با ایندیوم استات و جوهر نوع (ب) با ایندیوم کلراید ساخته شد. این جوهرها در شرایط مشابهی لایه‌نشانی و حرارت دهی شدند. نسبت مس به ایندیوم در هر دو نوع جوهر برابر و مساوی با ۰/۹ است. با توجه به طیف پراش پرتو ایکس که در شکل ۱ نشان داده شده است جوهر کلریدی نسبت به جوهر استاتی بلورهای بسیار بزرگ‌تری را تشکیل می‌دهد. با استفاده از فرمول معروف دبای شرر<sup>(۱)</sup>  $d = \frac{0.94\lambda}{\cos\alpha}$  که در آن  $d$  اندازه ذرات،  $\lambda$  طول موج منبع اشعه ایکس (۰/۱۵۴ نانومتر برای منبع مس)،  $\beta$  اندازه پهنای قله در نیمه ارتفاع ماکزیمم و  $\alpha$  زاویه قله مرکزی است، اندازه بلورها برای جوهر استاتی حدود ۶ نانومتر بدست آمد. در حالی که این اندازه برای جوهر کلرید برابر ۱۱ نانومتر

1. Scherer



شکل ۱: طیف پراش پرتو ایکس از جوهر استاتی و جوهر کلریدی، در شکل فاز ناخالصی  $Cu_xS_y$  هم مشاهده می‌شود

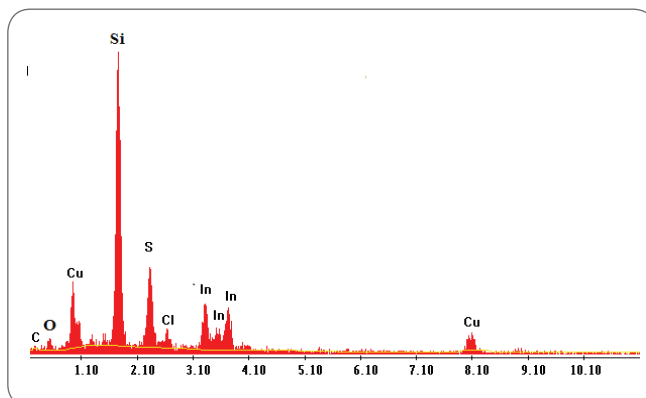
محاسبه شد. هم در جوهر استاتی و هم در جوهر کلریدی ترکیبات فاز ثانوی از مس تشکیل شده است (CuS ICSD No: ۲۰۸۲۰) اما در جوهر استاتی مقدار آن به مراتب کم‌تر است (شکل ۱). شکل ۲ عکس میکروسکوپ الکترونی از لایه‌هایی که با جوهر نوع الف و ب لایه‌نشانی شده‌اند را نشان می‌دهد. در شکل ۲ بلورهای جوهر کلریدی بیش‌تر شکل گرفته و بزرگ‌تر شده‌اند و این خود تأییدی بر صحت نتایج شکل ۱ است. اما در عوض لایه‌هایی که با جوهر کلریدی بدست آمده‌اند تخلخل بیش‌تری دارند. در نتیجه ساختن یک لایه‌ی بدون تخلخل از آن کار دشواری است. شاید همین علت اصلی گزارش نشدن ساخت سلول با جوهر کلریدی است. بزرگ‌تر بودن بلور نقش بیش‌تری در کیفیت سلول بازی می‌کند.



شکل ۲: عکس میکروسکوپ نوری از لایه‌های جذب  $CIS_2$  که بر روی بستر  $FTO/TiO_2/In_2S_3$  لایه‌نشانی شده‌اند

ضخامت لایه‌ی پکیده اکسید تیتانیوم در حدود ۱۰۰ نانومتر و ضخامت لایه بافر سولفید ایندیوم باید کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر باشد. زیرا ضخامت بیش‌تر لایه بافر باعث افت بیش‌تر جریان می‌گردد [۱۵]. ضخامت بهینه برای اکثر لایه‌های بافر بین ۴۰ تا ۸۰ نانومتر است [۱۶].

برای بررسی استکیومتری و هم‌چنین خلوص فیلم نهایی از این نمونه‌ها آنالیز EDS (آنالیز پراکندگی انرژی پرتو ایکس) به‌عمل آمد. شکل ۳ طیف EDS مربوط به ایندیوم کلراید را نشان می‌دهد.



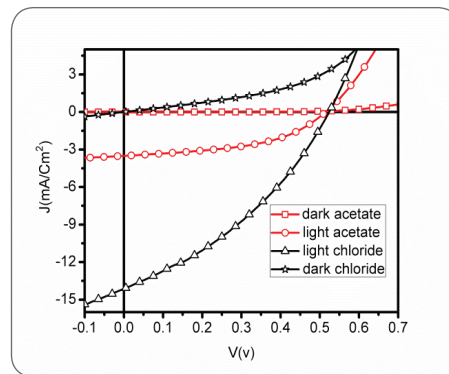
شکل ۳: طیف EDS برای بررسی استیکومتری و هم‌چنین نوع آلودگی موجود در فیلم‌های CIS<sub>2</sub> ساخته شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد

جدول 1 مقادیر عناصر را برای فیلم ساخته شده با جوهر کلریدی و فیلم ساخته شده با جوهر استاتی نشان می‌دهد. با توجه به داده‌ها معلوم می‌شود که تقریباً نیمی از فیلم ساخته شده با جوهر استاتی از کربن تشکیل شده است. در حالی که این مقدار برای جوهر کلریدی بسیار ناچیز است. در عوض ناخالصی کلر در جوهر کلریدی بیش‌تر است. این نشان می‌دهد که دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد برای از بین بردن کلرها کافی نیست. بنابراین درصد مس و ایندیوم در کلر لایه، در جوهر کلریدی بیش‌تر است. این موضوع بدین معنی است که بلور خالص‌تر است. درصد مس به ایندیوم در جوهر استاتی بعد از گرمادهی با ثبات‌تر است همانطور که قبل ذکر شد تشکیل فازهای ثانوی سولفید مس در جوهر کلریدی شایع‌تر است. هم‌چنین در هنگام گرمادهی سولفور بیش‌تری از فیلم کلریدی خارج می‌شود و کربن کم‌تری در آن وجود دارد این موضوع به سبب تشکیل بلور بزرگ‌تر و به تبع آن تخلخل بیش‌تر است.

جدول ۱: درصد عناصر موجود در فیلم استاتی و کلریدی (۱۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته‌اند)

نوع فیلم	ایندیوم به مس در جوهر	ایندیوم به مس در فیلم	کربن %	کلر %	سولفور به ایندیوم
جوهر استاتی	۰/۹	۰/۸۳	۴۳	۴	۱/۹
جوهر کلریدی	۰/۹	۰/۹۵	۹	۹	۱/۸

برای اتمام ساخت سلول بجای آند آن، از چسب کربنی استفاده می‌کنیم، با دو یا سه بار لایه‌نشانی چسب کربنی به روش دکتر بلید و خشک‌کردن در دمای ۱۲۰ درجه آند ساخته می‌شود و سلول خورشیدی تکمیل می‌گردد. این سلول‌ها بر پایه ساختار رولاپه تهیه شده‌اند. برای بررسی کارکرد سلول، از این سلول‌ها در زیر شبیه‌ساز سلول خورشیدی (شرکت شریف سولار) آزمایش جریان و ولتاژ به عمل آمد. شکل ۴ پارامترهای سلول خورشیدی را در زیر نور (و شرایط  $AM=1/5$ ) و در تاریکی نشان می‌دهد.



شکل ۴: نمودار جریان ولتاژ مربوط به سلول‌های ساخته شده با جوهر کلریدی و استاتی

با توجه به شکل ۴ مشخص شده که جریان جوهر کلریدی بسیار بزرگ‌تر از جریان استاتی است. همچنین مقاومت شانت و مقاومت سری در هر دو سلول کاملاً متفاوت هستند. مقاومت شانت در سلول استاتی نسبت به سلول کلریدی بالاتر است ولی در عوض مقاومت سری در سلول کلریدی بسیار پایین‌تر از سلول استاتی است. جریان تاریکی نیز این موضوع را قویاً تأیید می‌کند. این موضوع چند دلیل دارد. یکی از دلایل تخلخل زیاد جوهر کلریدی است که با نفوذ چسب کربنی درون تخلخل‌ها مساحت را بیش‌تر می‌کند. دوم اندازه‌ی بلورهای تشکیل شده در جوهر کلریدی است و سوم در خالص بودن بیش‌تر فیلم نهایی است که توسط جوهر کلریدی ساخته می‌شود. در جوهر کلریدی مجموع ناخالصی‌ها در حدود ۲۵ درصد است (با احتساب نیتروژن ۳ درصد و اکسیژن ۴ درصد) ولی در فیلم استاتی ۵۴ درصد است. بنابراین طبیعی است جوهر کلریدی باید جریان بیش‌تری تولید کند. جدول ۲ مشخصه‌های سلول خورشیدی را برای هر دو سلول ساخته شده نشان می‌دهد.

جدول ۲: پارامترهای سلول‌های خورشیدی ساخته شده با جوهرهای کلریدی و استاتی

نوع سلول	ولتاژ مدار باز (mV)	چگالی جریان mA/cm <sup>2</sup>	بازده %	فاکتور پرشوندگی %
جوهر استاتی	۵۰۹	۳/۵	۰/۹	۳۸
جوهر کلریدی	۵۱۰	۱۴	۲/۴	۴۳

#### ۴- نتیجه‌گیری

برای ساخت سلول خورشیدی CIS<sub>2</sub> بر پایه ساختار دوبعدی ناهمگون از دو نوع پیش‌ماده ایندیوم استفاده شده است. مورفولوژی و استکیومتری فیلم‌های ساخته شده با این دو نوع جوهر مورد بررسی قرار گرفته است. جوهر کلریدی نسبت به جوهر استاتی دارای کریستال بزرگ‌تر و خلوص بیش‌تری است هر چند گرمادهی در این گزارش بسیار کم‌تر از دمای لازم برای تشکیل بلور CIS<sub>2</sub> است (۲۵۰ درجه در مقایسه با ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد). در سلول نهایی جوهر کلریدی نسبت به جوهر استاتی ۳/۵ برابر جریان بیش‌تر تولید می‌کند و در نتیجه بازده بالاتری دارد.

- Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W and Powalla M, New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 19(2011), 894–904.
- Chirilă 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)Se<sub>2</sub> thin films for high-efficiency solar cells. *Nat. Mater.* 12(2013), 1107–11.
- Habas S E, Platt H A S, van Hest M F A M and Ginley D S, Low-cost inorganic solar cells: from ink to printed device. *Chem. Rev.* 110(2010), 6571–94.
- Guo Q, Ford G M, Hillhouse H W and Agrawal R, Sulfide nanocrystal inks for dense Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)(S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>)<sub>2</sub> absorber films and their photovoltaic performance. *Nano Lett.* 9(2009), 3060–5.
- Guo Q, Ford G M, Agrawal R and Hillhouse H W, Ink formulation and low-temperature incorporation of sodium to yield 12% efficient Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells from sulfide nanocrystal inks *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 21(2013), 64–71.
- Cho J W, Park S J, Kim W and Min B K, Fabrication of nanocrystal ink based superstrate-type CuInS<sub>2</sub> thin film solar cells. *Nanotechnology.* 23(2012), 265401.
- Ahn S, Son T H, Cho A, Gwak J, Yun J H, Shin K, Ahn S K, Park S H and Yoon K, CuInSe<sub>2</sub> thin-film solar cells with 7.72 % efficiency prepared via direct coating of a metal salts/ alcohol-based precursor solution. *ChemSusChem.* 5(2012), 1773–1780.
- Azimi H, Heumüller T, Gerl A, Matt G, Kubis P, Distaso M, Ahmad R, Akdas T, Richter M, Peukert W and Brabec C J Relation of Nanostructure and Recombination Dynamics in a Low-Temperature Solution-Processed CuIn S<sub>2</sub> Nanocrystalline Solar Cell. *Adv. Energy Mater.* 3(2013) 1589–96.
- Li L, Coates N and Moses D Solution-Processed Inorganic Solar Cell Based on in Situ Synthesis and Film Deposition of CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*132 (2010)22–25.
- Todorov T K, Gunawan O, Gokmen T and Mitzi D B Solution-processed Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> absorber yielding a 15.2% efficient solar cell. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 21(2013) 82–89.
- Uhl A R, Fella C, Chirilă A, Kaelin M R, Karvonen L, Weidenkaff A, Borca C N, Grolimund D, Romanyuk Y E and Tiwari A N Non-vacuum deposition of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber layers from binder free, alcohol solutions. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 20(2012) 526–533.
- Haug V, Quintilla A, Klugius I and Ahlswede E Influence of an additional carbon layer at the back contact-absorber interface in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. *Thin Solid Films.* 519(2011), 7464–7471.
- Weil B D, Connor S T and Cui Y CuInS<sub>2</sub> solar cells by air-stable ink rolling. *J. Am. Chem. Soc.* 132(2010) 6642–6645.
- Lee E, Park S J, Cho J W, Gwak J, Oh M-K and Min B K Nearly carbon-free printable CIGS thin films for solar cell applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95(2011) 2928–32.
- O'Hayre R, Nanu M, Schoonman J and Goossens A, A parametric study of TiO<sub>2</sub> /CuInS<sub>2</sub> nanocomposite solar cells: how cell thickness, buffer layer thickness, and TiO<sub>2</sub> particle size affect performance. *Nanotechnology.* 18(2007), 055702.
- Bhattacharya R N, Contreras M a. and Teeter G, 18.5% Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS) Device Using Single-Layer, Chemical-Bath-Deposited ZnS(O,OH). *Jpn. J. Appl. Phys.* 43(2004) 1475–1476.