

基于激光诱导击穿光谱技术的铜铟镓硒 纳米薄膜的分析探测研究

修俊山¹, 刘世明¹, 王琨琨¹, 付圣贵¹, 汪涛², 刘云燕^{1*}

¹ 山东理工大学物理与光电工程学院, 山东 淄博 255049;

² 山东淄博汉能薄膜太阳能有限公司, 山东 淄博 255000

摘要 铜铟镓硒薄膜中 4 种元素的含量比对薄膜的性能有非常大的影响。采用磁控溅射方法在不同工作气压下制备了铜铟镓硒薄膜, 利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术实现了铜铟镓硒薄膜中 Ga 含量与(In+Ga)含量之比以及 Cu 含量与(In+Ga)含量之比的定量分析。分析了不同工作气压下制备的铜铟镓硒薄膜中元素谱线的强度, 结果表明: $I_{\text{Ga}}/I_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 与薄膜的禁带宽度是对应的, 均随工作气压的增加而先增大后减小, 当工作气压为 2.0 Pa 时, 获得了最大的薄膜禁带宽度; $I_{\text{Cu}}/I_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 与能谱仪测得的浓度变化一致。LIBS 技术能够实现薄膜中元素含量比例的快速检测, 不同元素谱线强度的相对比值能够间接反映薄膜中元素含量的比值, 验证了 LIBS 技术在薄膜分析方面的潜力, 为优化磁控溅射制备铜铟镓硒薄膜的工作参数提供了方法和技术支持。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 薄膜分析; 铜铟镓硒; 磁控溅射; 光学禁带宽度

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.1211002

Analytical Investigation of Cu(In, Ga)Se₂ Thin Films Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy Technology

Xiu Junshan¹, Liu Shiming¹, Wang Kunkun¹, Fu Shenggui¹, Wang Tao², Liu Yunyan^{1*}

¹ School of Physics and Optoelectronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China;

² Shandong Zibo Hanergy Thin Film Solar Cell Co. Ltd., Zibo, Shandong 255000, China

Abstract The content ratios of four elements in Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) thin film have great impact on performance of the thin film. CIGS thin films are deposited by magnetron sputtering at different work pressures, and the laser induced breakdown spectroscopy is used to quantitatively analyze the ratio of Ga content to In and Ga contents, as well as the ratio of Cu content and In and Ga contents. The spectral intensities of elements in CIGS deposited at different working pressures are analyzed, the results show that the intensity ratio of Ga spectral line to In and Ga spectral lines is corresponding to optical band gap, and they increase initially and then reduce with the increase of the work pressure, and the maximum optical band gaps are achieved at the pressure of 2.0 Pa, the intensity ratio of Cu spectral line to In and Ga spectral lines is nearly invariable corresponding to the value obtained from energy spectroscopy. The rapid detection of element content proportion in thin film can be realized by LIBS technology, the relative ratios of different intensities of spectral lines can indirectly reflect the element content ratios in thin film, which indicates the potential of LIBS technology in thin film analysis, providing method and technical support for optimizing working parameters in CIGS preparation by magnetron sputtering.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; thin film analysis; Cu(In, Ga)Se₂; magnetron sputtering; optical band gaps

OCIS codes 300.6365; 140.3440; 310.6860

收稿日期: 2018-06-21; 修回日期: 2018-07-11; 录用日期: 2018-07-20

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2016AQ22)、国家自然科学基金(11704228, 11404191)、淄博市校城融合发展计划(2016ZBXC205)

* E-mail: liyunyan@sdu.edu.cn

1 引 言

铜钢镓硒(CIGS)在薄膜太阳能电池领域是一种非常有应用前景的半导体材料,而且铜钢镓硒太阳能电池在光电转化效率方面已经有了很大改善。目前,在类似的薄膜太阳能电池中,铜钢镓硒太阳能电池的转化效率最高。为了获得较高的转化效率,铜钢镓硒薄膜中4种元素的组分必须要精确控制^[1]。因此,研究一种快速实现铜钢镓硒薄膜中元素组分定性和定量检测的方法是非常有必要的。

目前,X射线荧光分析法(XRF)是用于快速检测铜钢镓硒薄膜组分的方法^[2]。然而,XRF更适合重元素的探测,而且检测的是平均组分含量,在铜钢镓硒薄膜中,元素组分对于研究电池的转化效率是非常重要的^[3]。辉光放电发射光谱也是一种能够实现快速定量分析的方法^[4],但该方法需要的样品尺寸较大,不利于薄膜电池产品的重复性评价。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种能够快速实现物质元素定性和定量分析的技术,而且不需要对样品进行前期预处理,需要的样品面积较小,可以实现多种元素的同时检测,因此LIBS技术在铜钢镓硒薄膜组分检测方面具有广阔的应用前景。目前,已有研究人员采用LIBS技术对铜钢镓硒薄膜进行了分析。In等^[7]利用LIBS技术实现了铜钢镓硒薄膜中元素的定量分析^[5-6],并研究了不同激光波长下铜钢镓硒薄膜中元素的辐射特性。他们检测的铜钢镓硒薄膜是采用共蒸发法制备的,该方法制备的铜钢镓硒薄膜太阳能电池具有很高的转化效率^[8-9],但该方法的样品处理过程复杂,难以形成铜钢镓硒分布均匀的大面积薄膜材料。磁控溅射方法能够制备高质量、大面积的铜钢镓硒薄膜,而且样品的制备过程比较简单^[10-11]。但利用单靶磁控溅射方

法制备铜钢镓硒薄膜时,磁控溅射的工艺参数,如溅射功率、工作气压、温度等,会影响制备薄膜的特性^[12-14],为了获得高质量的铜钢镓硒薄膜,本课题组对磁控溅射的工作气压进行优化,获得不同工作气压下的铜钢镓硒薄膜,然后通过表征方法分析其结构,同时结合LIBS技术分析在不同气压下制备的铜钢镓硒薄膜中元素的强度比,挖掘LIBS技术在检测铜钢镓硒薄膜成分方面的潜力。

2 实验部分

2.1 实验装置

LIBS实验装置如图1所示,光源为调Q的Nd:YAG激光器(Quantel,Brilliant),激光波长为基频1064 nm,频率为5 Hz,脉宽为5 ns,脉冲能量为60 mJ。激光脉冲通过透镜L1(焦距 $f=50$ mm)聚焦在样品表面,侧向射入的激光光束在样品表面形成激光点,然后成像到M1上方的成像器件上,通过控制激光点成像的位置决定样品到透镜的距离,激光脉冲在样品表面的直径约为 $400\ \mu\text{m}$,铜钢镓硒薄膜样品放在一个三维微调平台上,可以保证每一个激光脉冲烧蚀在不同的样品位置上。产生的等离子体辐射通过双透镜L2($f=100$ mm)和L3($f=50$ mm)收集耦合到直径为 $50\ \mu\text{m}$ 的光纤中,并经光纤传输到中阶梯光栅光谱仪(Mechelle 5000, Andor Technology)和增强型电荷耦合器件(ICCD, iStar, Andor Technology),探测波长范围为 $220\sim 850$ nm。一个光电二极管(PD)由一个分束器(BS)反射大约4%的激光脉冲能量触发,然后同步触发控制ICCD。实验中,每张光谱图通过累加80个单脉冲在80个不同位置烧蚀产生的等离子体辐射得到的,单个脉冲通过图1中的射束光闸(BSH)进行控制,ICCD的探测延时和门宽分别为1000 ns和2000 ns。

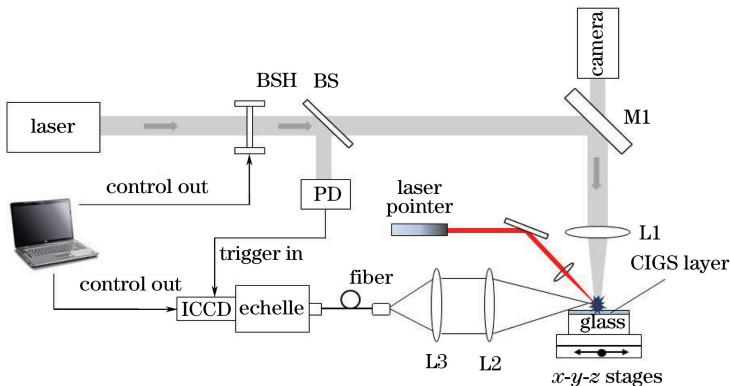


图1 检测铜钢镓硒薄膜的LIBS实验装置图

Fig. 1 Diagram of LIBS experimental set-up for detecting CIGS thin film

2.2 样品制备

本次实验制备的铜钢镓硒样品是通过直流脉冲磁控溅射方法制备而成的。制备设备为 JGP500C2 型高真空多层膜磁控溅射系统(中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司),采用的铜钢镓硒四元合金靶的规格为 $\Phi 75 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,绑定 1 mm 铜背靶,靶材中铜、钢、镓、硒的原子比 1:0.88:0.34:2.34,靶材的纯度为 99.99%。磁控溅射工作条件为:调节靶基的距离为 150 mm,在室温下当高真空的背景真空度达到 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时打开氩气的进气阀,通入纯度为 99.99% 的高纯氩气(工作气体),并调节流量显示仪为 20 mL/min,调节 SY 型 500 W 射频功率源使射频功率保持在 90 W,溅射时间设定为 1 h。制备铜钢镓硒采用的基片是厚度为 1 mm 的钙钠玻璃片,将玻璃片依次放入丙酮、酒精、去离子水中分别超声清洗 20 min,然后再用无水乙醇擦拭玻璃片表面,除去表面的颗粒状杂质,最后用吹风机吹干。经过这样一系列操作后的玻璃片表面干净,无水纹,是较为理想的基片。在此基础上,分别调节工作气压为 0.5, 1.0, 2.0, 2.5 Pa 制得铜钢镓硒薄膜样品。采用 X 射线能谱仪(EDS, 英国 Oxford INCA Energy)对制得的不同条件下的 CIGS 薄膜样品进行 EDS 表征,测量薄膜的成分;采用多晶 X-射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker AXS D8 Advance)对 CIGS 薄膜样品的晶体结构进行表征。

2.3 样品成分的表征

X 射线衍射(XRD)是一种探究物质组成和晶体结构的重要手段,本实验利用 X 射线衍射仪对样品的晶体结构和组成进行分析。图 2 给出了工作气压为 1.0 Pa 时制备的铜钢镓硒薄膜的 XRD 谱图,可见,薄膜的 XRD 谱中只有一个衍射峰,峰位是 26.73° ,与铜钢镓硒(PDF: 00-006-0680)的(111)峰相吻合。在铜钢镓硒薄膜生长过程中,(112)面是原子排列最密集的面,且平行于基片生长,但由于工作气压的改变使得薄膜上形成结晶,对应的衍射峰

较强。通过 XRD 检测可以得出,铜钢镓硒的晶体结构会发生改变,但是物质的组成没有发生变化,这也说明实验制备的铜钢镓硒薄膜没有混入其他杂质,是非常纯净的铜钢镓硒薄膜。

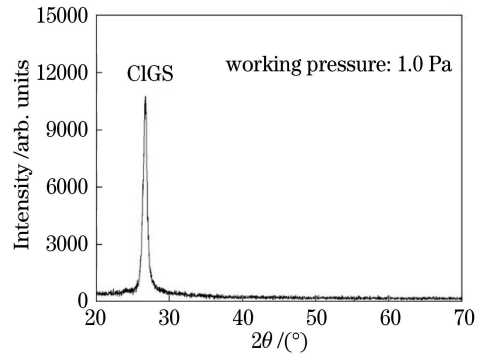


图 2 铜钢镓硒薄膜样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectrum of CIGS thin film

为了获得不同工作气压下铜钢镓硒薄膜中元素含量之比以及验证 LIBS 技术分析 CIGS 薄膜成分的精确性,利用 EDS 对铜钢镓硒薄膜的成分进行分析,得到的样品所含成分比例如表 1 所示。表中每种元素的分析结果是对样品在 4 个不同位置测得的 EDS 值的平均值。从表 1 中可以看出:在不同的工作气压下,铜钢镓硒薄膜中 4 种元素的含量都会发生变化;随着工作气压增大,每种元素的绝对含量并不呈现有规律的变化。随着工作气压增大,入射原子的散射作用增加,导致入射原子的水平动量分量增加以及入射原子的平均动能减小,从而在薄膜表面形成了不均匀的岛状生长结构^[15]。铜钢镓硒薄膜中元素的原子数分数之比,如 $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 和 $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$,对于制备的铜钢镓硒薄膜的禁带宽度和载流子浓度非常重要^[16-17],因此本课题组计算了不同工作气压下 $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 和 $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 的值。可以看出: $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 的值随着工作气压增大而逐渐增加,但当工作气压超过 2.0 Pa 时,该值又迅速降低; $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 的值随着工作气压增加而逐渐增大,但当工作气压大于 2.0 Pa 时,该值逐渐接近 1。

表 1 不同工作气压下制备的铜钢镓硒薄膜样品的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of CIGS thin film deposited at various working pressures

Pressure /Pa	$x_{\text{Cu}} / \%$	$x_{\text{In}} / \%$	$x_{\text{Ga}} / \%$	$x_{\text{Se}} / \%$	$x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$	$x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$
0.5	21.660	18.4125	6.9575	52.855	0.2730	0.855
1.0	21.900	15.9000	7.3600	54.800	0.3200	0.935
2.0	20.035	13.1625	6.9950	59.805	0.3465	0.990
2.5	21.030	14.9000	6.0800	57.990	0.2900	1.000

3 结果与讨论

3.1 铜钢镓硒薄膜的 LIBS 光谱图及元素谱线选择

图 3 给出了铜钢镓硒薄膜的 LIBS 谱图,其中图 3(a)显示了铜、钢、镓元素谱线比较集中的波段,因为硒元素作为非金属元素,其发射谱线在 200 nm 附近,而实验中探测仪器的光谱范围为 220 ~ 850 nm,所以没有检测到硒元素的辐射。图 3(b)给出了不同工作气压下制备的铜钢镓硒薄膜中铜元素 327.39 nm 发射谱线的光谱图,可以看出:在不同的工作气压下制备的薄膜中的铜元素的谱线强度发生了变化,变化趋势与 EDS 结果(表 1 所示)中铜元素原子数分数的变化趋势是一致的,表明铜钢镓硒薄膜中元素含量的变化会导致相应元素的谱线强度发

生变化,同时也可说明铜钢镓硒薄膜 LIBS 光谱中元素谱线强度的变化可以反映相应元素含量的变化。为了更好地获得分析结果,通常选择一种元素的某条谱线作为分析谱线。表 2 列出了 LIBS 探测到的每种元素的多条辐射谱线,铜的谱线共有 13 条,钢的谱线共有 6 条,镓的谱线共有 3 条,这些谱线主要是根据相应元素谱线的信号与噪声比值大于 3 选择出来的。根据图 3 光谱图中谱线的相对强度、有无自吸收、是否被干扰等原则以及美国国家标准技术研究院(NIST)数据库中谱线的特征参数,如跃迁几率、上下能级的能量等,得出每种元素的分析谱线,最终确定铜钢镓硒薄膜中三种元素的 LIBS 分析谱线分别为:Cu 327.39 nm, In 303.93 nm, Ga 417.20 nm。

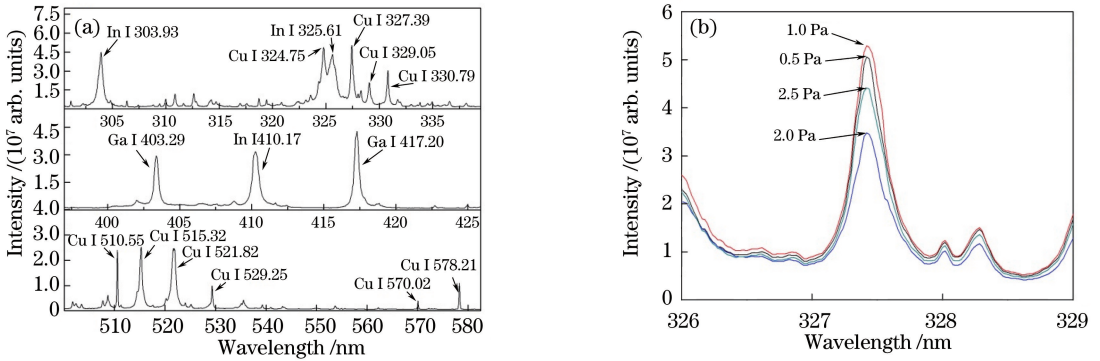


图 3 铜钢镓硒薄膜的 LIBS 光谱。(a)铜、钢、镓谱线;(b)不同工作气压下 Cu I 327.39 nm 的谱线
Fig. 3 LIBS spectra of CIGS thin film. (a) Spectral lines of Cu, In and Ga; (b) spectral lines of Cu I 327.39 nm at various working pressures

表 2 铜钢镓硒薄膜中目标元素的 LIBS 谱线

Table 2 LIBS spectral lines of target elements in CIGS thin film

Element	Number of lines	Wavelength / nm
Cu	13	324.75, 327.39, 329.05, 330.79, 465.11, 510.55, 515.32, 521.82, 529.25, 570.02, 578.21, 793.31, 809.26
In	6	275.38, 283.69, 303.93, 325.61, 410.17, 451.13
Ga	3	287.42, 403.29, 417.20

3.2 铜钢镓硒薄膜中元素的 LIBS 强度比与 EDS 浓度值的定标曲线

为了更好、更快地分析出不同工作气压下制备的铜钢镓硒薄膜中特定元素含量的变化,绘制了 $x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$ 、 $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$ 与 LIBS 强度比 ($I_{Ga}/I_{(In+Ga)}$ 、 $I_{Cu}/I_{(In+Ga)}$) 的定标曲线,如图 4 所示。图中每个点为表 1 中 EDS 值对应的不同工作气压下 7 次 LIBS 重复测量的平均值,误差棒代表了 7 次重复测量的标准偏差。从图中可以看到,每一条定标曲线的线性拟合系数 R^2 都大于 0.99,说明定标曲线

具有良好的线性拟合度。

$x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$ 、 $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$ 与制备的铜钢镓硒薄膜的禁带宽度、载流子浓度是息息相关的,因此,由定标曲线可以得出, $x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$ 和 $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$ 可以通过 LIBS 谱线强度的比值反映出来。当对未知的铜钢镓硒薄膜进行分析时,首先通过 LIBS 探测分析谱线强度的比值,然后根据定标曲线得出相应的 $x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$ 和 $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$,就可以得到铜钢镓硒薄膜的物理化学特性,进而实现快速的分析探测。

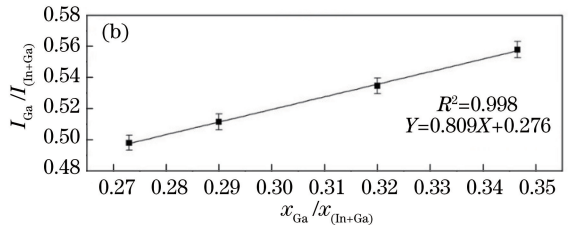
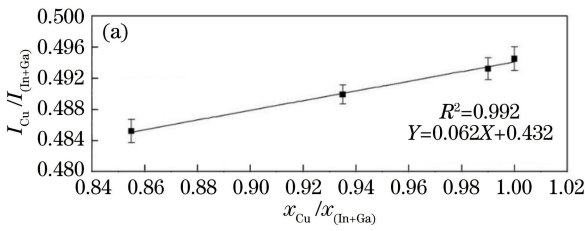


图 4 LIBS 强度比与 (a) $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$ 、(b) $x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$ 的曲线

Fig. 4 Curves of LIBS intensity ratio and (a) $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$ or (b) $x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$

3.3 铜钢镓硒薄膜中元素的 LIBS 强度比演化

铜钢镓硒薄膜中铜、钢、镓三种元素的含量对薄膜特性的影响较大,而通过 LIBS 检测三种元素的含量就可以得到薄膜的相关特性。为了快速获得铜钢镓硒薄膜中铜、钢、镓三种元素的含量,采用 LIBS 技术对不同工作气压下制备的铜钢镓硒薄膜进行检测。通过 LIBS 光谱图中不同元素的辐射强度的相对比值来反映样品中元素的含量。图 5 显示了 Ga 417.20 nm 谱线强度与 In 303.93 nm 和 Ga 417.20 nm 谱线强度之和的比值 ($I_{Ga}/I_{(In+Ga)}$) 随工作气压的演化,以及 Cu 327.29 nm 谱线强度与 In 303.93 nm 和 Ga 417.20 nm 谱线强度之和的比值 ($I_{Cu}/I_{(In+Ga)}$) 随工作气压的演化。图中每个点代表了 7 次重复测量的平均值,误差棒代表了 7 次重复测量的标准偏差。从图 5 中可以看出:随着工作气压增加, $I_{Ga}/I_{(In+Ga)}$ 先增大后减小,当工作气压为 2.5 Pa 时, $I_{Ga}/I_{(In+Ga)}$ 介于 0.5 Pa 和 1.0 Pa 之间,与 EDS 计算值的演化一致; $I_{Cu}/I_{(In+Ga)}$ 在 0.48 到 0.5 之间略有增大,演化规律与 EDS 计算值一致。该强度比值的演化主要是由于磁控溅射的工作气压不同,从而导致制备的铜钢镓硒薄膜中元素的含量不同引起的。LIBS 谱线强度的比值能反映元素含量的变化,验证了 LIBS 更快、更直接地获得分析结果的可行性和有效性。

3.4 铜钢镓硒薄膜的透射率与 LIBS 结果分析

为了分析不同工作气压下制备的铜钢镓硒薄膜的光学特性,本课题组对 4 种铜钢镓硒薄膜样品的透射率进行分析,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,透射谱大致分为 3 个区域, I 区域代表透射率较低的区域,其右边区域为透射振荡区域,左边为吸收较强的区域。根据 I 区域的透射率,本课题组计算了不同铜钢镓硒薄膜的禁带宽度。禁带宽度的计算方法是通过绘制波长范围内的光子能量的平方(纵坐标)随光子能量(横坐标)的变化曲线,取每条曲线对应在横坐标上的切线值为对应的禁带宽度^[11],得到 0.5, 1.0, 2.0, 2.5 Pa 这 4 个工作气压对应的禁带

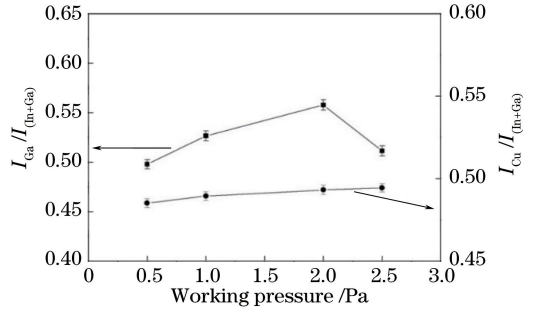


图 5 不同工作气压下制备的铜钢镓硒薄膜的 LIBS 目标谱线强度比值的演化

Fig. 5 LIBS intensity ratio of analytical spectral line of CIGS thin film deposited at various pressures

宽度分别为 1.181, 1.210, 1.227, 1.192 eV。从 I 区域的透射率也可以看出:随着工作气压增加,曲线的拐点向短波方向移动,但是当工作气压为 2.5 Pa 时,该曲线的拐点介于 0.5 Pa 和 1.0 Pa 之间,说明当工作气压大于 2.0 Pa 时,曲线的拐点将向长波方向移动。通过这些结果可知,随着工作气压增加,铜钢镓硒薄膜的光学禁带宽度先变大后减小。

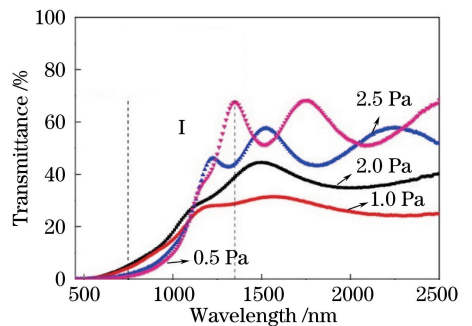


图 6 不同工作气压下制备的铜钢镓硒薄膜的透射率
Fig. 6 Transmittance of CIGS thin films deposited at various pressures

不同工作气压下制备的铜钢镓硒薄膜的透射率分析结果与 LIBS 分析的 $I_{Ga}/I_{(In+Ga)}$ 的变化是一致的。通过以上结果可知:采用 LIBS 分析铜钢镓硒薄膜中元素的含量比例是可行的;利用磁控溅射法制备铜钢镓硒薄膜时,随着工作气压从 0.5 Pa 增大到 2.5 Pa, $I_{Ga}/I_{(In+Ga)}$ 先增大后减小,当工作气压为

2.5 Pa 时, $I_{\text{Ga}}/I_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 介于 0.5 Pa 和 1.0 Pa 之间; LIBS 谱线强度比也表现出了相同的变化特性, 说明在 2.0 Pa 工作气压下制备的铜钢镓硒薄膜具有较好的光学特性。 $I_{\text{Ga}}/I_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 与铜钢镓硒薄膜透射谱的变化息息相关, $I_{\text{Ga}}/I_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 的值决定着铜钢镓硒薄膜的禁带宽度, 该值越大, I 区中的透射曲线就会向短波方向移动, 薄膜的光学禁带宽度就越高。可见, LIBS 分析获得的 $I_{\text{Ga}}/I_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 反映了铜钢镓硒薄膜光学禁带宽度的变化, 为获得性能更好的铜钢镓硒薄膜提供了参数支持。

以上分析显示, LIBS 技术能够实现对薄膜样品的快速分析检测, 获得样品中不同元素含量的相对比值。当工作气压改变时, LIBS 强度的相对比值随之改变, 与 EDS 测量值一致, 验证了 LIBS 技术在铜钢镓硒薄膜分析方面具有巨大的应用潜力。

4 结 论

利用 LIBS 技术对不同工作气压下制备的铜钢镓硒薄膜中的元素进行光谱强度分析, 绘制了 $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 、 $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 与 LIBS 谱线强度比值的定标曲线, 线性拟合结果均超过 0.99, 显示了良好的拟合效果。在不同工作气压下制备的铜钢镓硒薄膜的 LIBS 光谱中, $I_{\text{Ga}}/I_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 的变化与铜钢镓硒薄膜禁带宽度的变化是一致的, 均随着工作气压的增大而先增大后减小, 当工作气压为 2.5 Pa 时, $I_{\text{Ga}}/I_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 和禁带宽度都介于 0.5 Pa 和 1.0 Pa 之间, 当工作气压约为 2.0 Pa 时, 铜钢镓硒薄膜表现出较好的光学特性, 为获得性能更好的铜钢镓硒薄膜的磁控溅射方法提供了参数支持。所有的实验结果均验证了 LIBS 光谱图中不同元素谱线强度的相对比值能够反映薄膜中元素含量的比例, 表明了 LIBS 技术分析铜钢镓硒薄膜元素含量比例的可行性。LIBS 技术凭借其在线快速检测的能力在纳米薄膜分析方面具有巨大的应用潜力。

参 考 文 献

- [1] In J H, Kim C K, Lee S H, *et al.* Reproducibility of CIGS thin film analysis by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(4): 473-481.
- [2] Eisgruber I L, Joshi B, Gomez N, *et al.* *In situ* X-ray fluorescence used for real-time control of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ thin film composition[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 408(1/2): 64-72.
- [3] Lundberg O, Edoff M, Stolt L. The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 480/481: 520-525.
- [4] Sanchez P, Fernandez B, Menendez A, *et al.* A path towards a better characterisation of silicon thin - film solar cells: depth profile analysis by pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry[J]. *Progress in Photovoltaics Research & Applications*, 2014, 22(12): 1246-1255.
- [5] In J H, Kim C K, Lee S H, *et al.* Rapid quantitative analysis of elemental composition and depth profile of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin solar cell film using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 579: 89-94.
- [6] In J H, Kim C K, Lee S H, *et al.* Quantitative analysis of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films with fluctuation of operational parameters using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(6): 890-900.
- [7] Kim C K, In J H, Lee S H, *et al.* Influence of laser wavelength on the laser induced breakdown spectroscopy measurement of thin $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ solar cell films [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2013, 88: 20-25.
- [8] Repins I, Contreras M A, Egaas B, *et al.* 19.9%-efficient $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ solar cell with 81.2% fill factor [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2008, 16(3): 235-239.
- [9] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, *et al.* Solar cell efficiency tables (version 35) [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2010, 18(2): 435-440.
- [10] Lin P Y, Fu Y S. Fabrication of CuInSe_2 light absorption materials from binary precursors via wet chemical process [J]. *Materials Letters*, 2012, 75: 65-67.
- [11] He J, Sun L, Zhang K Z, *et al.* Effect of post-sulfurization on the composition, structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sputtering from a single quaternary target [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264: 133-138.
- [12] Frantz J A, Bekele R Y, Nguyen V Q, *et al.* $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin films and devices sputtered from a single target without additional selenization [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(22): 7763-7765.
- [13] Krishna S. Handbook of thin film deposition processes and techniques [M]. 2nd ed. New York: William Andrew Publishing, 2002.
- [14] Yu Z, Yan C P, Huang T, *et al.* Influence of sputtering power on composition, structure and electrical properties of RF sputtered $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258

- (13): 5222-5229.
- [15] Fullerton E E, Pearson J, Sowers C H, *et al.* Interfacial roughness of sputtered multilayers: Nb/Si [J]. *Physical Review B*, 1993, 48 (23): 17432-17444.
- [16] Noufi R, Axton R, Herrington C, *et al.* Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe₂ [J]. *Applied Physics Letters*, 1984, 45(6): 668-670.
- [17] Jung S, Ahn S, Yun J H, *et al.* Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique [J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(4): 990-996.