

基于磁控溅射技术的铜铟镓硒纳米薄膜的 LIBS 定量分析方法研究

董丽丽¹, 刘世明², 修俊山^{2*}

¹ 山东理工大学化学化工学院, 山东 淄博 255049;

² 山东理工大学物理与光电工程学院, 山东 淄博 255049

摘要 铜铟镓硒(CIGS)纳米薄膜作为一种半导体材料,在太阳能电池领域发挥着重要作用。本文基于磁控溅射技术,在不同溅射功率、工作压强和溅射时间下制备了一系列 CIGS 纳米薄膜样品,并利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术完成了 CIGS 纳米薄膜中 Ga 与(In+Ga)原子比以及 Cu 与(In+Ga)原子比的定量分析;然后结合每个溅射参数下绘制的单一定标曲线,绘制了两个含量比的综合定标曲线,综合定标曲线的拟合系数均达到了 0.99 以上,说明拟合效果良好。同时,针对三个随机溅射参数下制备的 CIGS 纳米薄膜样品,对比了能量色散 X 射线光谱(EDS)技术和 LIBS 技术的分析结果,两者之间的误差均小于 5%,验证了 LIBS 技术分析的精确性。本研究为 CIGS 薄膜的快速分析和性能的及时判定提供了一种新手段,也开发了 LIBS 技术在薄膜半导体材料领域的新应用。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 磁控溅射; 铜铟镓硒; 定标曲线

中图分类号 O657.3

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.233003

Quantitative Analysis of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering Technology Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Dong Lili¹, Liu Shiming², Xiu Junshan^{2*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering of Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China;

² School of Physics and Optoelectronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China

Abstract As a semiconductor material, Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) nano film plays an important role in the field of solar cells. In this paper, a series of CIGS thin film samples were deposited using the magnetron sputtering technology under different sputtering powers, working pressures, and sputtering time. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) was quantitatively analyze the atomic concentration ratios of Ga to In+Ga and Cu to In+Ga in CIGS thin film samples. Then combined with the single calibration curve drawn under each sputtering parameter, a merged calibration curve of two content ratios was drawn, and the fitting coefficient of the merged calibration curve reached more than 0.99, indicating that the fitting effect is good. Moreover, the three samples of CIGS thin films under random sputtering parameters were used to assess the accuracy of LIBS by comparing the analysis results of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and LIBS. The errors of the analytical results were all less than 5%, verifying the accuracy of LIBS. This research provides a new method for the rapid analysis of CIGS thin film and the timely determination of performance and develops new applications of LIBS technology in the field of thin film semiconductor materials.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; magnetron sputtering; Cu(In,Ga)Se₂; calibration curves

OCIS codes 300.6365; 140.3440

收稿日期: 2020-04-06; 修回日期: 2020-05-03; 录用日期: 2020-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(11704228)、山东省自然科学基金(ZR2016AQ22)

* E-mail: xiujunshan@126.com

1 引言

铜铟镓硒(CIGS)纳米薄膜是一种成熟的太阳能电池薄膜,已被广泛应用到实际生活中;然而在制备 CIGS 纳米薄膜过程中,磁控溅射参数(如溅射功率、工作压强和溅射时间等)会对薄膜中元素含量之比产生巨大影响,影响薄膜的禁带宽度或载流子浓度,进而影响电池的转换效率^[1-3]。目前,探测 CIGS 薄膜样品中元素含量之比的技术主要有 X 射线荧光(XRF)分析法^[4]和 X 射线能量色散光谱(EDS)法^[5-6]等。但这些方法大都需要对样品进行前期预处理,而且操作繁琐,需要进行预约检测,不能实现在线快速分析。比如,EDS 分析法往往需要与扫描电镜或透射电镜配合使用,而且需要预约设备、样品前期处理(镀金膜)等,花费时间较长。因此,急需开发一种实时快速、无需预处理的检测手段,用它来监测薄膜中元素含量之比的变化,从而通过参数的及时优化制备出性能优良的 CIGS 薄膜。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术作为定量分析中的一种新兴且有前景的手段,已被广泛应用到各领域,并取得了较好的分析结果^[7-10]。人们采用 LIBS 对 CIGS 纳米薄膜进行了广泛研究^[11-14]。LIBS 通常采用绘制定量曲线的方法对元素进行定量分析,而对利用磁控溅射制备的 CIGS 薄膜进行检测时,因薄膜中元素的含量会随着磁控溅射参数的变化而改变,所以难以获得用于绘制定标曲线的标准样品。为解决这一难题,本课题组在前期的研究中^[15-17],通过改变磁控溅射中的单一参数,获得了一系列 CIGS 薄膜样品,然后将采用 EDS 方法获得的薄膜中各元素的含量之比作为标准样品的浓度,绘制出以 EDS 值为横坐标、LIBS 强度值为纵坐标的定标曲线,实现了 LIBS 技术对 CIGS 纳米薄膜的定量分析。

本文在前期研究的基础上,进一步改善 LIBS

定量分析方法,同样以影响 CIGS 纳米薄膜禁带宽度、载流子浓度的 Ga 与(In+Ga)的原子比 $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 以及 Cu 与(In+Ga)的原子比 $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 作为研究对象,在相同的 LIBS 探测条件下,将溅射功率、工作压强和溅射时间三个参数单独改变时绘制的分立定标曲线进行融合,绘制成综合定标曲线,并用随机溅射参数制备的薄膜样品进行检测实验,评估综合定标曲线探测结果的精确性。优化后的定量分析方法将为 LIBS 技术更灵活、准确、稳定地应用在薄膜检测方面奠定基础。

2 实验部分

2.1 实验装置

用于对 CIGS 纳米薄膜进行分析的 LIBS 实验装置如图 1 所示,实验装置介绍详见文献[15]。LIBS 实验装置对 CIGS 薄膜进行检测的方法如下:一束能量为 60 mJ 的调 Q 脉冲激光(基频为 1064 nm,脉宽为 5 ns,重复频率为 10 Hz)通过透镜 L1(焦距 $f=50$ mm)聚焦在 CIGS 样品表面,在样品表面烧蚀直径约为 400 μm 的坑,激光功率密度约为 48 J/cm²。样品到透镜的距离由斜入射的连续激光照射在样品表面的激光点的成像进行控制(图 1 未显示,可参考文献[15]),诱导产生的等离子体由双透镜组合 L2($f=100$ mm)和 L3($f=50$ mm)侧向收集。光谱信号经由光纤传输到 Mechelle 5000 型中阶梯光栅光谱仪和 DH734i-18F-03 型增强型电荷耦合器件(ICCD),最终在 ICCD 光谱软件中呈现。ICCD 由经过一个光电二极管的调 Q 脉冲激光进行触发(图 1 未显示,可参考文献[15])。每一张光谱图为 80 个脉冲激光烧蚀 80 个不同位置累加得到的,样品烧蚀形貌如图 1 所示。一次探测波长范围为 220 ~ 850 nm。在整个实验过程中,所有实验条件保持不变,ICCD 探测延时为 1000 ns,探测门宽为 2000 ns。

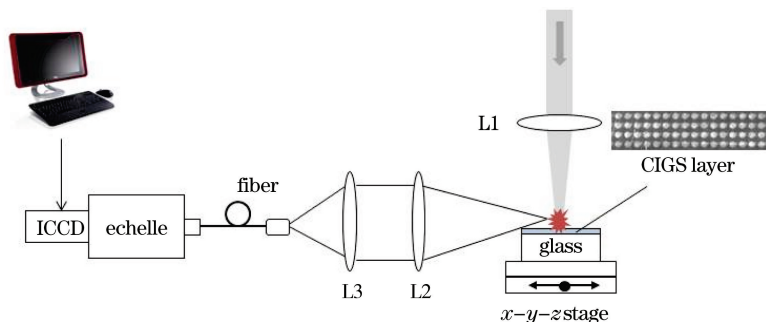


图 1 用于分析 CIGS 纳米薄膜的 LIBS 实验装置图

Fig.1 LIBS experimental setup for analyzing CIGS thin film

2.2 样品制备

本文利用中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司生产的高真空多层膜磁控溅射系统对 CIGS 靶材进行溅射,在钙钠玻璃基片上形成均匀的纳米量级的 CIGS 薄膜层。在不同的磁控溅射参数下,本研究团队制备了一系列 CIGS 样品。样品组 F1 选用的溅射参数如下:溅射功率为 90 W,工作压强为 1.0 Pa,溅射时间分别为 10, 20, 30, 40, 50 min;样品组 F2 的溅射参数如下:溅射功率为 90 W,工作压强分别为 0.5, 1.0, 2.0, 2.5 Pa,溅射时间为 60 min;样品组 F3 的溅射参数如下:溅射功率分别为 70, 80, 90, 95 W,工作压强为 2.0 Pa,溅射时间为 55 min。磁控溅射系统溅射的 CIGS 四元合金靶的规格为 $\Phi 75 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,绑定的铜背靶厚度为 1 mm,靶材中铜、镉、镓、硒的原子比 1 : 0.88 : 0.34 : 2.34,靶材的纯度 99.99%。溅射之前需要进行预溅射,以保证溅射的稳定性和薄膜的均匀性。

3 结果与讨论

3.1 CIGS 纳米薄膜的 LIBS 探测分析

CIGS 纳米薄膜中 Cu、In 和 Ga 元素的含量之比会对薄膜的光电性能产生显著影响。 $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 与薄膜的透射率、禁带宽度有关, $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 会影响 CIGS 薄膜电池的转换效率,因此常用 $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 和 $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 来表征纳米薄膜的特性。

图 2 为 300~550 nm 范围内 CIGS 纳米薄膜的 LIBS 光谱图。从光谱图中可以看出,CIGS 薄膜中 Cu、In 和 Ga 元素的辐射谱线比较丰富。而 Se 作为一种非金属元素,其最强辐射波长在 200 nm 附近,在本实验中难以探测到。根据谱线的选择准则^[15-17]

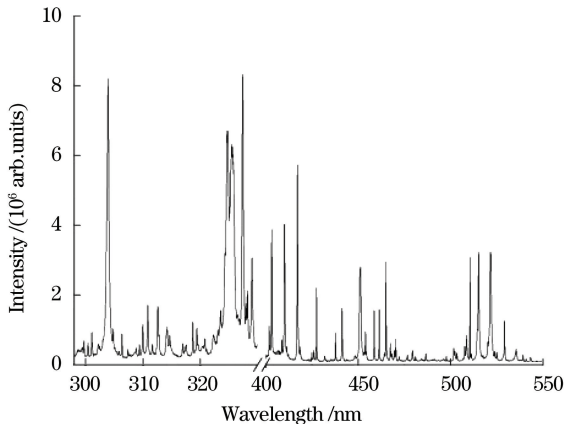


图 2 CIGS 薄膜的 LIBS 光谱图

Fig.2 LIBS spectrum of CIGS thin film

和图 2,可以确定 Ga 元素、In 元素和 Cu 元素的最佳分析谱线分别位于 417.20, 303.93, 327.39 nm 处。本文以 Ga 和 Cu 为研究对象,利用 In 和 Ga 元素的辐射谱线强度和对 Ga 和 Cu 的辐射谱线强度分别进行归一化,实现了 LIBS 技术对 CIGS 薄膜中 $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 和 $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 的检测。

3.2 CIGS 纳米薄膜的 EDS 表征

为了获得薄膜样品中各元素含量之比,本文利用 EDS 对制备的 F1、F2 和 F3 样品组中各样品的元素含量进行了探测,并得到了一系列 $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 和 $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 值,如表 1 所示。

从表 1 可以看出:对于样品组 F1,随着溅射时间延长, $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 先减小后增大, $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 先增大后减小再增大;同样,样品组 F2 和样品组 F3 中的 $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 和 $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 也没有因为溅射功率或工作压强的改变而呈规律性的线性变化。但是在文献 [15-17] 中, $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 与薄膜禁带宽度的变化规律是一致的。本论文改变思路,将三组样品的数据进行整合,以 EDS 测得的元素含量比作为已知浓度,以 LIBS 测得的元素谱线的强度比作为测量值,绘制定标曲线,以期实现对未知薄膜样品的定量分析。

3.3 CIGS 纳米薄膜中元素的定量分析

在前期的研究中,本研究团队发现,改变溅射功率、工作压强或溅射时间中的任何一个参数, $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 和 $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 的 EDS 测量值都会发生变化。因此,可以通过 LIBS 检测绘制相应的定标曲线^[15-17]。本文采用相同的实验方法,即在相同的 LIBS 实验条件下,分别得到了三个样品组中 $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 和 $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 的 EDS 测量值及 LIBS 谱线的强度比;然后以 EDS 测量值为横坐标,以 LIBS 谱线的强度比为纵坐标,分别绘制三个样品组中 $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 和 $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 的定标曲线,结果如图 3 所示。定标曲线上的每个点为 7 次重复测量的平均值,误差棒为 7 次重复测量的标准偏差。定标曲线采用线性拟合,参数见表 2,其中 a 为定标曲线的截距, s 定标曲线的斜率, c 为二次项系数。

从图 3(a)中可以看到, $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 的三条定标曲线的拟合系数 R^2 均达到了 0.99 以上(见表 2),拟合效果较好,尤其是当 EDS 测量值在 0.27~0.30 时,三条定标曲线交叉融合。由图 3(b)可知:对于 $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 的定标曲线,当 EDS 测量值小于 0.9 时,LIBS 强度比的变化较小;样品组 F1 定标曲线的拟合效果低于 0.99,样品组 F2 和 F3 定标曲线的拟

表1 不同溅射参数下 $x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$ 和 $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$ 的EDS测量值

Table 1 EDS measured $x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$ and $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$ in CIGS thin films obtained at different sputtering parameters

Sputtering parameter			Atomic concentration ratio		Sample set
Power/W	Pressure/Pa	Time/min	$x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$	$x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$	
90	1.0	10	0.298	0.811	F1
		20	0.284	0.842	
		30	0.275	0.820	
		40	0.244	0.851	
		50	0.266	0.882	
90	0.5	60	0.273	0.855	F2
	1.0		0.320	0.935	
	2.0		0.346	0.990	
	2.5		0.290	1.000	
70	2.0	55	0.271	0.976	F3
80			0.288	0.923	
90			0.333	0.944	
95			0.321	0.910	

表2 定标曲线的参数

Table 2 Parameters of calibration curves

Atomic concentration ratio	Fitting equation	Parameter	Single calibration			Merged calibration
			F1	F2	F3	
$x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$	$y = a + sx$	a	0.239	0.276	0.271	0.264
		s	0.940	0.810	0.818	0.846
		R^2	0.996	0.998	0.992	0.991
$x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$	$y = a + sx + cx^2$	a	0.460	0.438	0.441	0.561
		s	0.031	0.056	0.052	-0.206
		c	—	—	—	0.139
		R^2	0.950	0.992	0.995	0.995

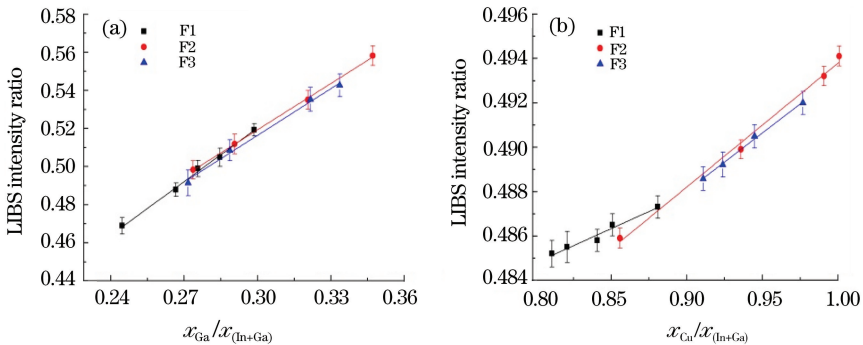


图3 不同样品组的定标曲线。(a) $x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$ 的定标曲线; (b) $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$ 的定标曲线

Fig. 3 Calibration curves of different sample sets. (a) Calibration curves of $x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$; (b) calibration curves of $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$

合系数均大于 0.99, 且拟合曲线的斜率和截距也相近。可以看出, 在磁控溅射过程中, 溅射时间对 Cu 元素沉积的影响较大。当溅射时间小于 50 min 时, 样品组 F1 中的 Ga、In 元素比 Cu 元素更容易被溅射, 导致 $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$ 偏小; 当溅射时间大于 50 min 时, 样品组 F1 中的 $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$ 与样品组 F2 和 F3 的相差不大。图 3(b) 可以看出, 溅射时间为 50 min

时, 样品组 F1 的 $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$ 在样品组 F2 的定标曲线上。由此可知, 可以通过控制磁控溅射的溅射时间来控制 CIGS 纳米薄膜中 Cu 元素的含量比, 从而改变 CIGS 太阳能电池薄膜的载流子浓度, 提高电池的转化效率。

考虑到磁控溅射的任一参数都会影响 $x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$ 和 $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$, 在实际制备 CIGS 纳米薄膜

过程中,如果把溅射参数限定在表 1 给出的参数上,则制备的 CIGS 薄膜的含量比就会局限在单一的定标曲线上,只能优化单一的溅射参数。为了利用 LIBS 技术快速、无需样品前期处理的优点以及 EDS 测量不受溅射参数影响的优点,本文以 EDS 测量值为横坐标,以三个样品组中所有样品的 LIBS 强度比为纵坐标,使用与单一定标曲线相同的拟合方式,绘制了不同溅射参数下的综合定标曲线,如图 4 所示,拟合参数显示在表 2 中。

虽然图 4(a)所示的综合定标曲线的拟合系数比单个定标曲线低,但也超过了 $0.99x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$ 综

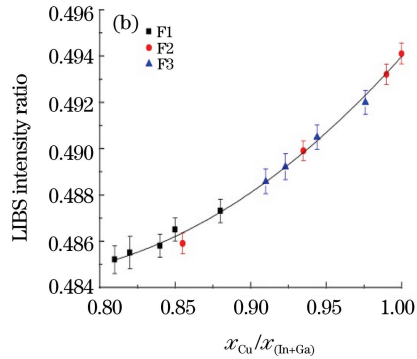
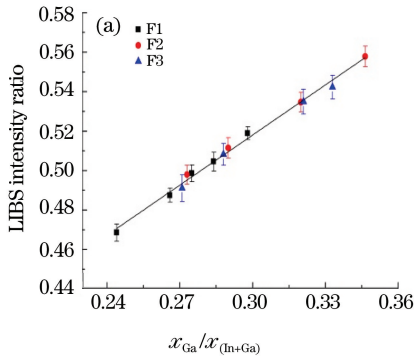


图 4 综合定标曲线。(a) $x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$ 的综合定标曲线;(b) $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$ 的综合定标曲线

Fig. 4 Merged calibration curves. (a) Merged calibration curve of $x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$; (b) merged calibration curve of $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$

3.4 LIBS 定量分析的精确度评估

为了评估 LIBS 定量分析 CIGS 纳米薄膜的精确度,验证 LIBS 定标曲线的实用性,本文对三种不

同溅射参数下制备的 CIGS 纳米薄膜样品 S1、S2 和 S3 进行了 EDS 分析和 LIBS 分析,实验中采用的溅射参数列在表 3 中,分析结果如图 5 所示。

表 3 三种 CIGS 纳米薄膜样品 S1、S2 和 S3 的溅射参数以及 LIBS 与 EDS 测量值的相对误差

Table 3 Sputtering parameters of three CIGS thin film samples and relative errors between LIBS and EDS results

Sample	Sputtering parameter			Relative error/%	
	Power /W	Pressure /Pa	Time /min	$x_{Ga}/x_{(In+Ga)}$	$x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$
S1	85	1.5	35	2.26	1.36
S2	100	1.0	45	4.05	1.31
S3	65	1.5	25	1.49	0.46

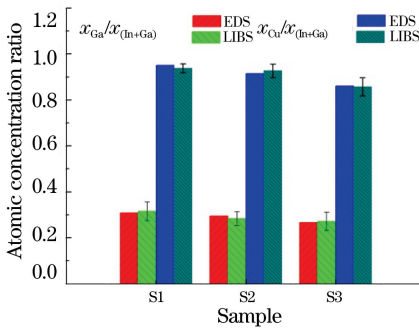


图 5 三种不同溅射参数下制备的 CIGS 纳米薄膜样品 S1、S2 和 S3 的 EDS 分析和 LIBS 分析

Fig. 5 EDS and LIBS results of CIGS thin film samples S1, S2 and S3 deposited at different sputtering parameters

合定标曲线的拟合系数为 0.991,说明拟合效果较好。在图 4(b)中,因样品组 F1 的综合定标曲线与样品组 F2、F3 的综合定标曲线偏离较大,因此对 $x_{Cu}/x_{(In+Ga)}$ 的综合定标曲线采用二次多项式拟合,拟合系数达到了 0.995(如表 2 所示),比单个定标曲线的拟合效果更优。

通过 LIBS 测量可以计算出薄膜中元素的含量比,实现纳米薄膜中元素含量的在线快速分析。该技术比 EDS 测量更快、更简便,而且无需预约。LIBS 检测技术与 EDS 检测技术相比精确度如何,是本文接下来要进行的工作。

在图 5 中,LIBS 分析结果是将 LIBS 光谱线的强度比代入综合定标曲线公式中计算得出的,是重复探测 7 次得到的平均值,误差棒为 7 次测量的标准偏差。从图 5 中可以看到,LIBS 的分析结果与 EDS 的测量值匹配得较好,两者的相对误差均小于 5%(见表 3)。分析以上结果可以看出,LIBS 技术在 CIGS 纳米薄膜的定量分析方面是可行的,综合定标曲线可以得到与传统 EDS 探测结果相匹配的分析结果,为 LIBS 技术应用于 CIGS 纳米薄膜的实际探测提供了支持。

4 结 论

为了对磁控溅射制备的 CIGS 纳米薄膜中的目标元素进行快速分析, 实现对其光电性能的快速判断, 本文利用 LIBS 技术对 CIGS 纳米薄膜进行了探测分析。鉴于前期报道中只改变一个溅射参数, 通过 LIBS 实现定量分析的局限性, 本文在三个溅射参数均改变的条件下, 通过绘制综合定标曲线实现了 LIBS 技术对 CIGS 纳米薄膜中 $x_{\text{Ga}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 和 $x_{\text{Cu}}/x_{(\text{In}+\text{Ga})}$ 的定量分析, 综合定标曲线的拟合系数均达到了 0.99 以上, 说明拟合效果较好。

针对随机选择的溅射参数制备的 CIGS 纳米薄膜样品进行 LIBS 分析, 将分析结果与 EDS 探测结果进行比较后发现, LIBS 技术利用综合定标曲线公式计算得到的结果与 EDS 测量结果的匹配度较好, 误差均低于 5%。

LIBS 技术在精确分析 CIGS 纳米薄膜中的元素含量方面是可行的。LIBS 凭借其在线、快速、无需对样品进行复杂处理的优势, 可以发展成为一种新的在 CIGS 纳米薄膜甚至其他薄膜材料领域进行探测分析的技术, 为薄膜材料的分析提供有价值的信息。

参 考 文 献

- [1] Fan P, Chi J R, Liang G X, et al. Fabrication of Cu(In, Ga)Se₂ thin films by ion beam sputtering deposition from a quaternary target at different substrate temperatures [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 23(11): 1957-1960.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Eisgruber I L, Joshi B, Gomez N, et al. *In situ* X-ray fluorescence used for real-time control of CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin film composition [J]. Thin Solid Films, 2002, 408(1/2): 64-72.
- [5] Zhang H X, Hong R J. CIGS absorbing layers prepared by RF magnetron sputtering from a single quaternary target [J]. Ceramics International, 2016, 42(13): 14543-14547.

- [6] Bai T R, Liu C Q, Wang N, et al. Effects of sputtering voltage and current on the composition and microstructure of the CIGS films prepared by one-step pulsed DC magnetron sputtering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 646: 532-540.
- [7] Harmon R S, DeLucia F C, McManus C E, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy - an emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications [J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(5): 730-747.
- [8] de Giacomo A, Dell'Aglio M, de Pascale O, et al. From single pulse to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(8): 721-738.
- [9] Wang Z, Yuan T B, Hou Z Y, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy in China [J]. Frontiers of Physics, 2014, 9(4): 419-438.
- [10] Yu J, Zheng R E. Laser-induced plasma and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in China: the challenge and the opportunity [J]. Frontiers of Physics, 2012, 7(6): 647-648.
- [11] In J H, Kim C K, Lee S H, et al. Rapid quantitative analysis of elemental composition and depth profile of Cu(In, Ga)Se₂ thin solar cell film using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Thin Solid Films, 2015, 579: 89-94.
- [12] In J, Kim C, Lee S, et al. Quantitative analysis of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films with fluctuation of operational parameters using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28(6): 890-900.
- [13] Kim C K, In J H, Lee S H, et al. Influence of laser wavelength on the laser induced breakdown spectroscopy measurement of thin CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cell films [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 88: 20-25.
- [14] In J, Kim C, Lee S, et al. Reproducibility of CIGS thin film analysis by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28(4): 473-481.
- [15] Xiu J S, Liu S M, Wang K K, et al. Analytical investigation of Cu(in, Ga)Se₂ thin films using laser induced breakdown spectroscopy technology [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(12): 1211002. 修俊山, 刘世明, 王琨琨, 等. 基于激光诱导击穿光

- 谱技术的铜镉硒纳米薄膜的分析探测研究[J]. 中国激光, 2018, 45(12): 1211002.
- [16] Liu S M, Xiu J S, Liu Y Y. Rapid quantitative analysis of element content ratios in Cu(In, Ga)Se₂ thin films using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(9): 0911001.
刘世明, 修俊山, 刘云燕. 基于激光诱导击穿光谱技术的铜镉硒薄膜中元素含量比的快速定量分析方法[J]. 中国激光, 2019, 46(9): 0911001.
- [17] Xiu J S, Liu S M, Fu S G, et al. Rapid qualitative and quantitative analysis of elemental composition of Cu(In, Ga)Se₂ thin films using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Optics, 2019, 58 (4): 1040-1047.