

电沉积法制备 CuInSe_2 薄膜的组成与形貌

张治安, 刘芳洋, 吕 莹, 赖延清, 李 劫, 刘业翔

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用电沉积法制备了 CuInSe_2 薄膜材料, 研究了制备工艺条件对材料组成、结构与性能的影响。研究结果表明: 最佳的沉积电位范围为 $-0.6 \sim -0.8 \text{ V (vs SCE)}$; 硒化退火是获得高质量 CuInSe_2 薄膜的必要过程, 硒化退火温度应控制在 $440 \sim 610 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内; 在不同沉积电位和不同电解质浓度组成溶液中, 通过电沉积并在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下硒化退火均可获得黄铜矿结构 CuInSe_2 多晶薄膜; 沉积电位的负移会使膜层中 CuInSe_2 的相对含量增加, 晶型完善, 且杂相减少; 随着电解质浓度的增加, 电沉积 CuInSe_2 退火后结晶程度变好, 颗粒变得粗壮, 致密性也有所改善; 电沉积并硒化退火后薄膜中的铜铟摩尔比受沉积电位和电解质浓度影响较大, 当沉积电位为 -0.7 和 -0.8 V 时, 铜铟摩尔比约为 1 较为理想, 且铜铟摩尔比的变化与电解液中 CuCl_2 和 InCl_3 的摩尔比变化一致。

关键词: CuInSe_2 (CIS); 太阳电池; 薄膜; 电沉积; 硒化退火

中图分类号: TM 914

文献标识码: A

Composition and morphology of CuInSe_2 thin films by electrodeposition

ZHANG Zhi-an, LIU Fang-yang, LÜ Ying, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang

((School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China))

Abstract: CuInSe_2 thin films were obtained by electrodeposition, and the preparation conditions and their effect on performance of CuInSe_2 films were investigated. The results show that the optimum ranges of potentials for electrodeposition and annealing temperature are about $-0.6 \sim -0.8 \text{ V (vs SCE)}$ and $440 \sim 610 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. Annealing is a necessary step for getting high-quality CuInSe_2 thin films. CuInSe_2 thin films can be prepared at different deposition potentials and electrolyte concentrations. As the potential moves to negative, the concentration of CuInSe_2 increases, crystallinity and uniformity become better, and impurity phase decreases. The crystallinity and density improve, and the grains grow bulkier as the concentration of electrolyte increases. In all electrodeposited CuInSe_2 thin films, the potential and electrolyte concentration can influence the mole ratio of Cu to In greatly. At the potentials of -0.7 and -0.8 V (vs SCE) , the mole ratio of Cu to In is very reasonable at about 1. The change of mole ratio of Cu to In has the same trend as that of CuCl_2 to InCl_3 in electrolyte.

Key words: CuInSe_2 (CIS); solar cells; thin film; electrodeposition; selenized annealing

CuInSe_2 (CIS)薄膜太阳电池已成为最重要和最具发展前景的太阳电池之一^[1-3]。 CuInSe_2 薄膜是直接能隙半导体材料, 能隙为 1.05 eV , 而且可以通过掺杂 Ga 形成 Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS)使能隙宽度在 $1.05 \sim 1.67 \text{ eV}$ 内连续调整, 适合于太阳光的光电转换要求; 它具

有较高光吸收系数(达 10^5), 且性能稳定, 不存在光衰效应(S-W 效应), 因此受到光伏界广泛关注^[4-6]。

CuInSe_2 薄膜的制备方法很多, 包括真空蒸镀^[7]、电沉积^[8]、溅射^[9]、化学浴沉积^[10]、金属有机物化学气相沉积^[11]、分子束外延^[12]、喷射热解^[13]、封闭空间

气相输运法(CsCVT)^[14]等。其中美国 NREL 采用真空蒸镀法制备的 CIS 和 CIGS 太阳能电池光电转换效率最高,分别达 15.0%和 19.5%^[15]。我国 CIS 电池研究起步较晚,虽受条件限制,但也取得了一定的进展。南开大学孙云等^[1, 16]利用蒸发硒化法制备的 CIS 薄膜电池效率目前达到 9.13%,利用三步共蒸发法制备的 CIGS 太阳能电池效率达到 12.1%。在各种 CIS 制备方法中,溅射、真空蒸镀等物理气相沉积法(PVD)需要昂贵的真空设备和复杂的制备工艺,限制了该类方法的大规模应用。电沉积法由于具有非真空、廉价、简便、高效等优点,得到了广泛研究,并成为一种极具发展潜力和竞争力的 CIS 薄膜制备方法^[17-20]。

目前采用电沉积法制备 CuInSe₂ 薄膜主要存在成分偏离理想化学计量比严重、膜层质量较 PVD 法差等问题,这使得基于电沉积的 CIS 或 CIGS 薄膜太阳能电池效率较低,阻碍了该电沉积法的推广和应用。针对这些问题,本文作者以采用电沉积法制备太阳能电池用黄铜矿结构 CuInSe₂ 薄膜为目标,在确定合适的沉积电位范围和硒化退火温度的基础上,研究了沉积电位和电解质浓度对薄膜的物相组成、组织形貌与化学成分的影响规律,以探求高质量的太阳能电池用 CuInSe₂ 薄膜的制备工艺,推动促进电沉积制备 CuInSe₂ 薄膜的大规模应用。

1 实验

1.1 电沉积工艺

实验系统采用三电极体系,以金属钼为基底(d 8 mm)电沉积制备薄膜。参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极为大面积Pt片电极;由 PRINCETON APPLIED RESEARCH Potentiostat/Galvanostat Model 273A提供恒电位;电解液组分为:5~10 mmol/L CuCl₂, 100 mmol/L InCl₃, 10~20 mmol/L SeO₂, 500 mmol/L KCl(支持电解质), 500 mmol/L 柠檬酸钠(络合剂和缓冲剂)。用浓盐酸调整pH值为 1.50 ± 0.01 ,无搅拌电沉积。通过线性电位扫描分析,确定沉积电位范围。其他条件为:25 ℃,常压,电沉积时间60 min。

1.2 硒化退火工艺

适当的热处理可以改善CIS薄膜的结晶度和组分均匀性,减少缺陷,对薄膜的各种性能有较大的影响。本研究采用硒化退火的方式对电沉积制备的薄膜样品进行退火处理。

将电沉积制备的样品进行热分析,确定合适的退

火温度。然后将样品放入管式炉中,在合适的退火温度下和氩气保护气氛中退火1 h,以形成黄铜矿结构CuInSe₂多晶薄膜并改善结晶程度和化学计量比。为了在退火过程中减少Se的过度挥发和杂质氧元素的引入,将样品和1 g Se粉置于带盖石墨坩埚中,以获得弱还原性气氛。

1.3 CIS薄膜表征

采用SDTQ-600同步热分析仪(DTA-TGA)分析升温过程中样品中物相的演变等物理化学性质变化,升温速率为10 ℃/min,测试温度范围为室温至100 ℃,Ar气氛。

采用日本理学Rigaku3014型X射线衍射仪(XRD)表征样品的物相组成,测试条件如下:电压40 kV,电流300 mA,扫描速度10(°)/min,步宽0.02°,扫描区间10°~90°,Cu K_α靶。

采用日本电子公司JSM-6360型扫描电镜(SEM)观察材料的表面形貌,测试电压为20 kV。

采用美国EDAX公司EDX-GENESIS 60S型X射线能谱分析仪(EDX)检测薄膜中的化学组分及元素分布,工作电压为15 kV。

2 结果与讨论

2.1 沉积电位范围与退火温度的确定

采用线性电位扫描法来确定每一组分的氧化还原电势,分析电沉积过程中的电化学反应,确定最佳沉积电位范围。图1所示为线性电位扫描I-φ曲线。

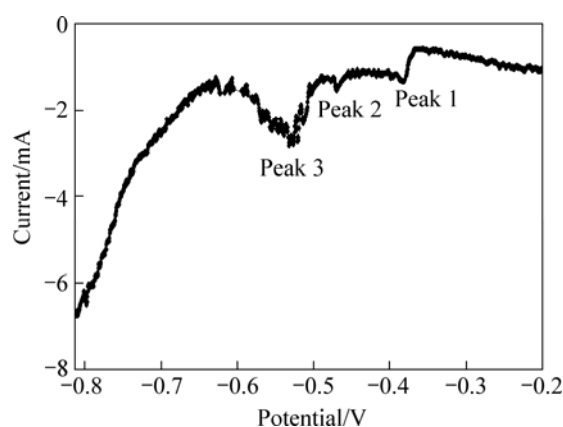


图1 扫描速率为5 mV/s时线性电位扫描I-φ曲线

Fig.1 I-φ curve of linear potential scan with scanning rate of 5 mV/s(Electrolyte composition: 8 mmol/L CuCl₂, 100 mmol/L InCl₃, 16 mmol/L SeO₂, 500 mmol/L Na-citrate, 500 mmol/L KCl, pH=1.50±0.01)

从图1可以看出, Cu^{2+}/Cu 、 $\text{SeO}_3^{2-}/\text{Se}$ 、 In^{3+}/In 的还原电位分别为 -0.38 、 -0.47 和 -0.55 V(vs SCE), 分别对应图1中的还原峰1、2和3, 各还原电位比较接近, 能实现共沉积^[21]; 当沉积电位大于 -0.8 V时, 开始有氢气的析出。因此, 电沉积 CuInSe_2 薄膜的最佳沉积电位应为 $-0.55 \sim -0.8$ V。本研究选取在 $-0.6 \sim -0.8$ V范围内来进行 CuInSe_2 的电沉积制备。

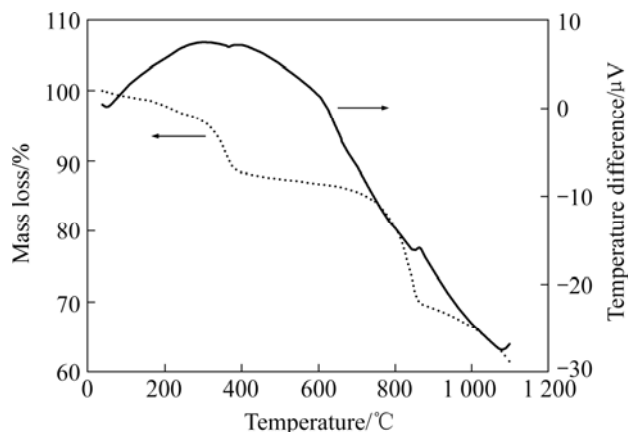


图2 电沉积 CuInSe_2 的差热—热重分析曲线

Fig.2 DTA—TGA curves of electrodeposited CuInSe_2

对电沉积所得薄膜进行了DTA—TGA分析, 结果如图2所示, 实线为DTA曲线, 虚线为TGA曲线。由于 CuInSe_2 熔点为 987°C , 当温度低于 665°C 时, CuInSe_2 为结晶的黄铜矿结构; 当温度高于 810°C 时, CuInSe_2 为非晶的闪锌矿结构; 当温度在 $665 \sim 810^\circ\text{C}$ 之间时 CuInSe_2 为过渡结构^[22]。为获得具有黄铜矿结构的 CuInSe_2 薄膜, 本研究考查电沉积所得薄膜在 665°C 以下温度区间的物理化学变化情况。

分别对 DTA 和 TGA 曲线作一阶微商, 以获取更多的信息用于解析。图 3 和 4 所示分别为 DTA、TGA

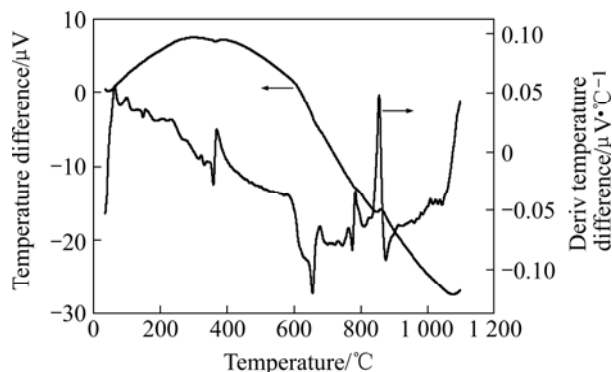


图3 电沉积薄膜的 DTA 曲线及其一阶微商曲线

Fig.3 DTA and its derivative(temp) curves of electrodeposited film

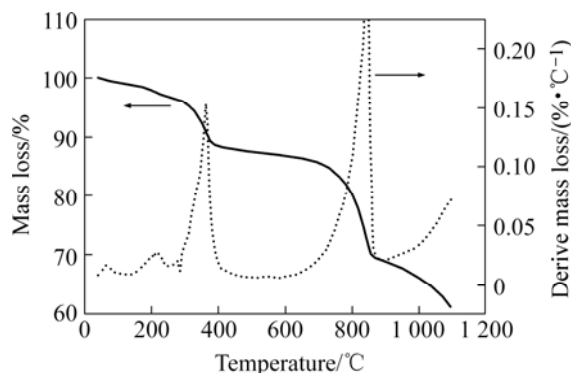


图4 电沉积薄膜的 TGA 曲线及其一阶微商曲线

Fig.4 TGA and its derivative(temp) curves of electrodeposited film

曲线及两者对温度作一阶微商。

根据薄膜的 DTA—TGA 曲线及两者的一阶微商曲线, 可大致将整个热处理过程分为如下 3 个阶段。

第一个阶段为室温至 281.4°C , 这一阶段总的变化趋势是向 Cu-Se 二元相(CuSe 、 Cu_2Se)和 In-Se 二元相(InSe 、 In_2Se_3)演化。第二个阶段为 301°C 至 440.3°C , 这可能是由二元相向 CuInSe_2 三元相演变的一个弛豫过程。第三阶段为 440.3°C 至 610°C 左右, 这一阶段主要是 CuInSe_2 的晶体进一步长大和完善的过程, 晶型为黄铜矿结构。当温度大于 610°C 时, CuInSe_2 的化学键断裂、晶体结构破坏, CuInSe_2 开始向非晶的闪锌矿结构过渡。

从上述分析可以大致确定退火的温度为 $440 \sim 610^\circ\text{C}$, 这个温度范围有利于具有黄铜矿晶型结构的 CuInSe_2 的形成和长大。因此, 本研究采用的退火温度为 500°C 。

2.2 电沉积薄膜退火前后的组成与形貌变化

在 CuCl_2 、 InCl_3 、 H_2SeO_3 、 Na-citrate 、 KCl 的浓度分别为 8、100、16、500、500 mmol/L 以及恒电位为 -0.7 V 条件下制备了电沉积薄膜, 并对比了电沉积薄膜退火前后的物相结构(见图 5), 发现电沉积薄膜退火前 CuInSe_2 相不明显, 为 Cu_{2-x}Se 、 In_2Se_3 和 Se 的混合物, 这三者的衍射峰不强并有重叠, 导致分辨较为困难; 且各衍射峰的半高宽峰宽较大, 表明样品结晶较差。而硒化退火后则出现大量具有黄铜矿结构的 CuInSe_2 相, 薄膜在(112)、(220)、(312)、(332)面(2θ 分别为 26.68° 、 44.22° 、 52.44° 、 70.98°)具有优先生长的趋势。退火后衍射峰增强, 半高宽减小。由 Scherrer 公式可知, 随着半高宽的减小, 薄膜沿 c 轴方向的晶粒尺寸增大, 晶形变好, 这也可以从图 6 所示电沉积

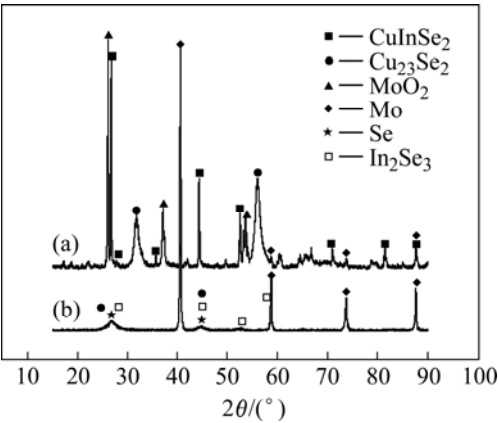


图5 电沉积制备的CuInSe₂退火前后的XRD谱
Fig.5 XRD patterns of electrodeposited CuInSe₂: (a) After annealing; (b) Before annealing

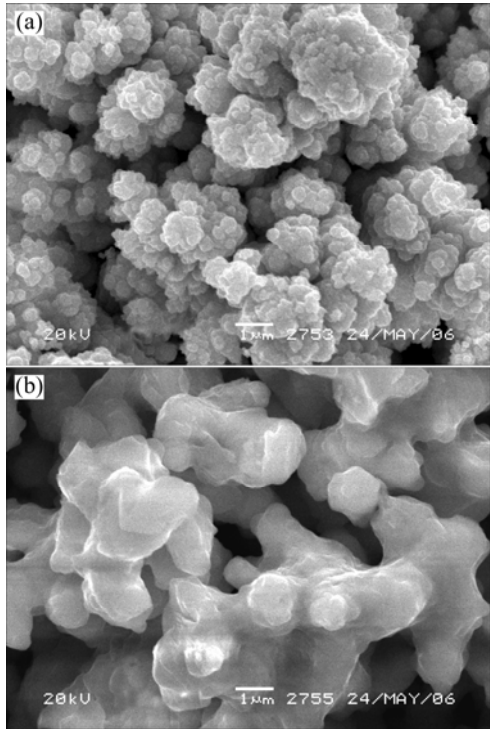


图6 电沉积CIS薄膜退火前后的表面形貌
Fig.6 Morphologies of electrodeposited CIS thin films before and after annealing: (a) After annealing; (b) Before annealing

CIS 薄膜的表面形貌得到证实。上述结果表明退火的重要性 and 必要性。

图 6 所示为电沉积 CIS 薄膜退火前后的表面形貌。由图可见, 退火前膜由大量小颗粒附聚在一起, 颗粒粒径比较均匀, 在 0.5 μm 左右, 粒子之间存在大量界面和空隙, 表面均匀性和致密性均不理想; 退火后薄膜呈鱼齿状, 均匀性和致密性均有所改善, 颗粒之间的界面大大减少甚至消失, 颗粒变得粗大, 结晶

程度大大提高。

表 1 所列 EDX 检测的膜层化学成分在退火前 (No.a)和退火后(No.b)的变化对比。结果表明, 退火可改善膜层的化学计量比, 使之接近 Cu:In:Se=1:1:2 的理想化学组成。

表1 电沉积CuInSe₂退火前后化学组成
Table 1 Composition of CIS thin films before and after annealing

Sample No.	x(Cu)/%	x(In)/%	x(Se)/%	Cu:In:Se
a	11.70	4.41	83.9	2.7:1:19.0
b	21.95	21.59	56.45	1:1:2.6

综合上述XRD、SEM及EDX分析结果, 表明对电沉积的样品进行退火处理是获得具有黄铜矿结构、结晶程度高、晶粒粗壮、致密、接近理想化学计量比的 CuInSe₂薄膜的一道十分必要的步骤。

2.3 沉积电位对薄膜组成与形貌的影响

图7所示是不同电位下恒电位沉积CIS薄膜退火后的XRD谱。制备样品时, 电解液组成中CuCl₂、InCl₃、H₂SeO₃、Na-citrate、KCl的浓度分别为8、100、16、500、500 mmol/L。由图可见, 不同电位下电沉积制备的CuInSe₂为黄铜矿结构, 其在面(112)、(204)、(312)、(332)的特征峰均可以从谱中检出, 其中(112)面的衍射峰最强。

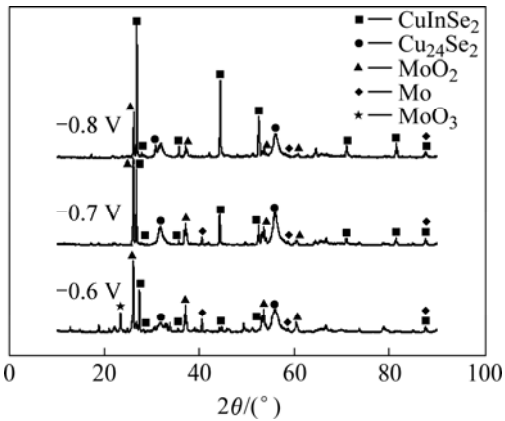


图7 不同电位下沉积CIS薄膜退火后的XRD谱
Fig.7 XRD patterns of electrodeposited CIS thin films at different potentials after annealing

从图 7 中还可以看出, 随着沉积电位的增大, 薄膜中 CuInSe₂ 的衍射峰强度逐渐增强。这表明随着沉积电位的增大, 具有黄铜矿晶型的 CuInSe₂ 在薄膜中

的相对含量逐渐增加,且晶体结构更为完善。此外从图7中还发现有 Cu_{2-x}Se 化合物的衍射峰,这可能是电沉积及硒化退火过程中,富余的Cu和Se反应生成的 Cu_{2-x}Se 二元化合物;而且可以看出随着沉积电位的负移,薄膜中杂相的衍射峰强度和数目均减少,表明杂相含量随沉积电位负移而减少。

图8所示是不同沉积电位下制得的 CuInSe_2 薄膜的表面形貌。由图可见,不同沉积电位下制备的 CuInSe_2 在相同条件硒化退火后的表面形貌有一定的差异。主要表现在颗粒间融合(或界面消失)的程度不同、颗粒长大的程度不同和颗粒尺寸的不同。

从图8(a)可以看出, CuInSe_2 结晶程度较好,颗粒间界面基本消失,融合成鱼齿状,连续性和致密性较好,颗粒最为粗壮。从图8(a)和(c)可见, CuInSe_2 呈颗粒状,颗粒之间仍互相连接,表现出界面消失和颗粒

长大的趋势,与图8(b)相比, CuInSe_2 颗粒连接不紧密,结晶程度和致密性也较差。总的来说,各薄膜样品的平整性和致密性均不理想,需要进一步优化制备工艺条件。

表2所示为不同电位下电沉积 CuInSe_2 薄膜退火后样品经EDX检测的化学组成。从表2可以看出,样品1中Se的相对含量很高,且较样品2和3要高得多;而且样品1的铜铟摩尔比远大于1,这可能是在-0.6 V时各组分的析出速率为 $\text{Se} \gg \text{Cu} \gg \text{In}$,表明沉积电位不够负,离最佳沉积电位较远。样品2和3的Cu/In均在1:1附近,较为理想,但样品2的Se相对含量过高,样品3中则虽Se仍过量,但有所改善。

表2 不同电位下电沉积 CuInSe_2 薄膜退火后的化学组成

Table 2 Composition of electrodeposited CuInSe_2 thin films at different potentials

Sample	Potential/V	$x(\text{Cu})/\%$	$x(\text{In})/\%$
1	-0.6	17.92	12.92
2	-0.7	21.95	21.59
3	-0.8	23.64	24.04
Sample	$x(\text{Se})/\%$	Cu:In	Cu:In:Se
1	69.16	1.38	1.38:1:5.35
2	56.45	1	1:1:2.6
3	52.31	0.98	0.98:1:2.17

各样品均表现为Se过量,对比各样品可见,在-0.8 V下电沉积制备的 CuInSe_2 最接近理想的化学计量比。

2.4 电解质浓度对薄膜组成与形貌的影响

图9所示为不同电解质浓度下电沉积并硒化退火获得CIS膜的XRD谱。由图可见,采用不同电解质组成的电解液体系在相同沉积电位(-0.7 V)下电沉积并硒化退火均可得到具有黄铜矿结构的 CuInSe_2 ,其在面(112)、(204)、(312)、(332)的特征衍射峰均可以从谱中检出(2θ 分别为 26.68° 、 44.22° 、 52.44° 、 70.98°),其中(112)面的衍射峰最强;在(424)和(512)面(2θ 分别为 81.43° 、 87.62°)的衍射峰也比较明显,这进一步说明电沉积制备的 CuInSe_2 在各个方向结晶较好,晶型较为完整;随着电解质浓度(Cu^{2+} 、 SeO_3^{2-})的增加,各薄膜中 CuInSe_2 的衍射线强度有所增大,但增幅不大。

图10所示为不同电解质浓度下恒电位沉积CIS薄膜退火后的表面形貌。从图10可以看到,在不同电解质浓度及恒电位(-0.7 V)下沉积并退火获得的 CuInSe_2 膜层结晶良好,颗粒呈球状或齿状,较为均匀和粗壮,致密性较好;随着电解质浓度(Cu^{2+} 、 SeO_3^{2-})的上升,

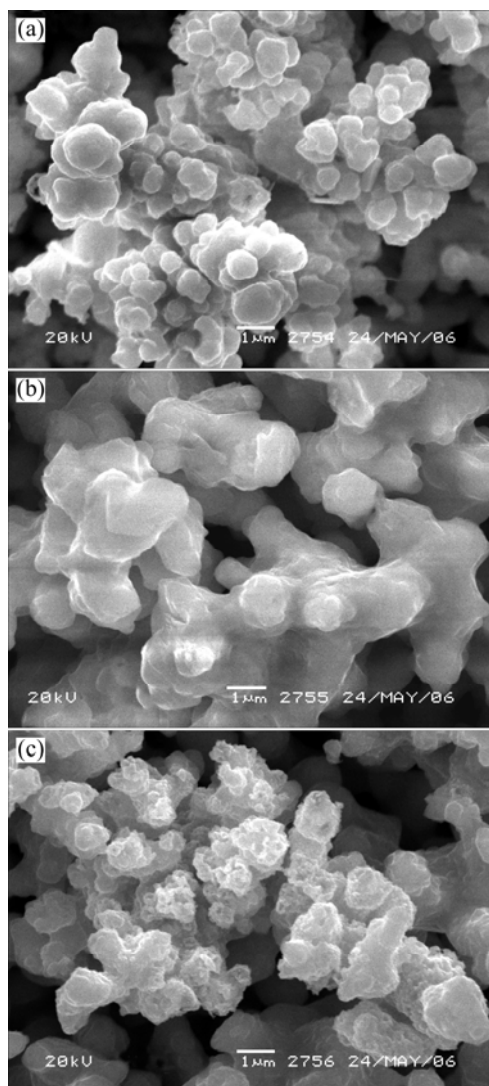


图8 不同沉积电位下制得的 CuInSe_2 薄膜表面形貌

Fig.8 Morphology of electrodeposited CIS thin films at different potentials: (a) -0.6 V; (b) -0.7 V; (c) -0.8 V

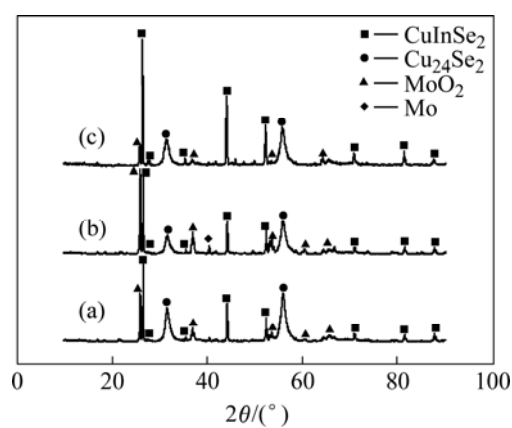


图9 不同电解质浓度下恒电位(-0.7 V)电沉积CIS膜退火后的XRD谱

Fig.9 XRD patterns of electrodeposited CIS thin films at -0.7 V with different electrolyte concentrations(mmol/L):
(a) CuCl₂:InCl₃:H₂SeO₃:N-acitrate:KCl=5:100:10:500:500;
(b) CuCl₂:InCl₃:H₂SeO₃:Na-citrate:KCl=8:100:16:500:500;
(c) CuCl₂:InCl₃:H₂SeO₃:Na-citrate:KCl=10:100:20:500:500

电沉积CuInSe₂颗粒尺寸逐渐增大,膜层致密性增强。这可能是由于电解质浓度的增加会促进成核与生长。但各薄膜的均匀性均不理想,表面起伏不平,这可能是电流密度不均匀以及电解液的均镀能力不佳等造成。

表3所列为EDX检测的不同电解质浓度下恒电位沉积CIS薄膜退火后的化学组成。

表3 不同电解质浓度下恒电位沉积CIS薄膜退火后的化学组成

Table 3 Composition of electrodeposited CIS films at different electrolyte concentrations

Sample	CuCl ₂ :InCl ₃ :H ₂ SeO ₃ :Na-citrate:KCl	x(Cu)/%
1	5:100:10:500:500	18.46
2	8:100:16:500:500	21.95
3	10:100:20:500:500	24.93

Sample	x(In)/%	x(Se)/%	Cu:In	Cu:In:Se
1	22.95	58.58	0.8	0.8:1:2.55
2	21.59	56.45	1	1:1:2.6
3	13.57	61.5	1.83	1.83:1:4.53

从表3可以看到,薄膜中各组分含量的变化趋势与电解液中电解质浓度变化的趋势是基本一致的。薄膜中Cu/In摩尔比的变化与电解液体系中CuCl₂和InCl₃的摩尔比的变化一致。

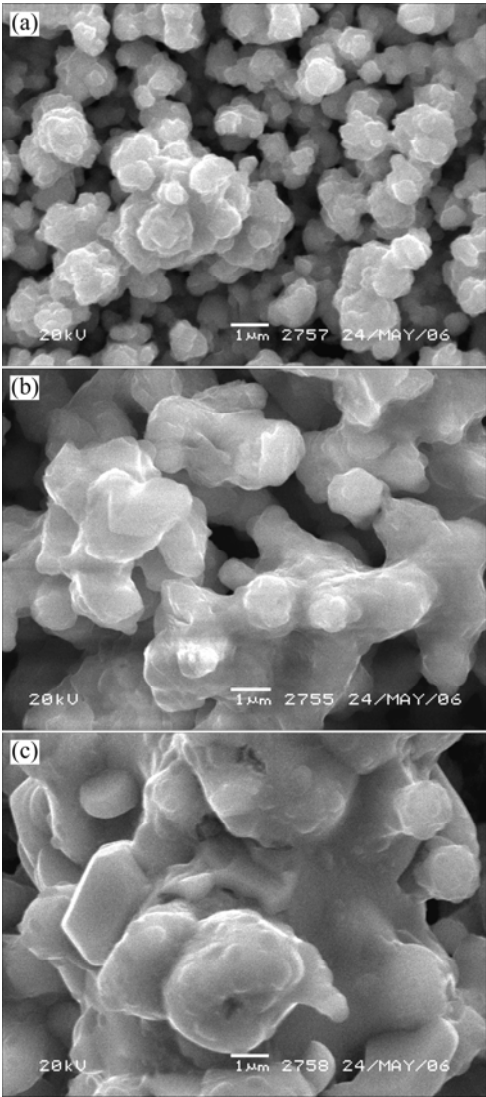


图10 不同电解质浓度下恒电位沉积CIS薄膜退火后的表面形貌

Fig.10 Morphology of electrodeposited CIS thin films at different electrolyte concentrations(mmol/L): (a) CuCl₂:InCl₃:H₂SeO₃:N-acitrate:KCl=5:100:10:500:500; (b) CuCl₂:InCl₃:H₂SeO₃:Na-citrate:KCl=8:100:16:500:500; (c) CuCl₂:InCl₃:H₂SeO₃:Na-citrate:KCl=10:100:20:500:500

3 结论

- 1) 采用线性电位扫描法确定了沉积电位的范围为-0.6~-0.8 V(vs SCE); 采用热重-差热分析确定了硒化退火的温度范围为440~610℃。
- 2) 对电沉积薄膜退火前后的组成与形貌变化分析表明,适当的热处理是获得具有黄铜矿结构、结晶程度高、晶粒粗壮、组成接近理想化学计量比的

CuInSe₂多晶薄膜的必要步骤。

3) 在不同的沉积电位下电沉积并硒化退火可制备出具有黄铜矿晶型的CuInSe₂多晶薄膜, 在(112)、(204)、(312)面表现出较强择优取向; 随着沉积电位的负移, 薄膜中CuInSe₂的含量增加, 晶型完善, 且杂相减少; 铜铟摩尔比在沉积电位为-0.7和-0.8 V(vs SCE)时接近理想值1。

4) 不同电解质浓度下电沉积并硒化退火可以获得具有黄铜矿晶型的CuInSe₂多晶薄膜; 随着电解质浓度的增加, 退火后的电沉积CuInSe₂的结晶程度变好, 颗粒变得粗壮, 致密性有所改善; Cu/In摩尔比与电解液中CuCl₂和InCl₃的摩尔比的变化趋势一致。

REFERENCES

- [1] 孙云, 王俊清, 杜兆峰, 等. CIS和CIGS薄膜太阳能电池的研究[J]. 太阳能学报, 2001, 22(4): 192-195.
SUN Yun, WANG Jun-qing, DU Zhao-feng, et al. Research on cis and cigs thin film solar cells[J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2001, 22(4): 192-195.
- [2] Delahoy A E, Chen L. Advanced CIGS Photovoltaic Technology[R]. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2004.
- [3] Eberspacher C, Pauls K L, Serra J P. Non-vacuum processing of CIGS PV[A]. Proc 19th European PV Solar Energy Conf[C]. Paris, 2004.
- [4] Rega N, Siebentritt S, Beckers I E, Beckmann J, Albert J, Lux-Steiner M. Growth and transport properties of CuInSe₂/ZnO heterostructure solar cell [J]. Mater Sci Eng B, 2006, B127(1): 12-16.
- [5] 耿新华, 孙云, 王宗畔, 等. 薄膜太阳能电池的研究进展[J]. 物理, 1999, 28(2): 96-102.
GENG Xin-hua, SUN Yun, WANG Zong-pan, et al. Thin film solar cells [J]. Physics, 1999, 28(2): 96-102.
- [6] Jehad A M, Shama A, Johnston S, Noufi R. Bandlike and localized defect states in CuInSe₂ solar cells [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66(11): 1855-1857.
- [7] Moharram A H, Hafiz M M, Salem A. Electrical properties and structural changes of thermally co-evaporated CuInSe films[J]. Applied Surface Science, 2001, 172: 61-67.
- [8] Calixto M E, Sebastian P J, Bhattacharya R N, Noufi R. Compositional and optoelectronic properties of CIS and CIGS thin films formed by electrodeposition[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1999, 59(1): 75-84.
- [9] Müller J, Nowoczin J, Schmitt H. Composition, structure and optical properties of sputtered thin films of CuInSe₂[J]. Thin Solid Films, 2006, 496(2): 364-370.
- [10] Vidyadharan Pillai P K, Vijayakumar K P. Characterization of CuInSe₂/CdS thin-film solar cells prepared using CBD [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 51(1): 47-54.
- [11] Rega N, Siebentritt S, Beckers I E, Beckmann J, Albert J, Lux-Steiner M. Defect spectra in epitaxial CuInSe₂ grown by MOVPE[J]. Thin Solid Films, 2003, 431/432: 186-189.
- [12] White F R, Clak A H, Gxaf M C. Molecular beam epitaxy techniques fox preparing CuInSe₂ thin films[J]. Apply Physics, 1979, 50: 544-554.
- [13] Terasako T, Uno Y, Kariya T, Shirakata S. Structural and optical properties of In-rich Cu-In-Se polycrystalline thin films prepared by chemical spray pyrolysis[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 9(3): 262-275.
- [14] Kannan M D, Balasundaraprabhu R, Jayakumar S, Ramanathaswamy P. Preparation and study of structural and optical properties of CSVT deposited CuInSe₂ thin films[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 81: 379-395.
- [15] Kazmerski L L. Photovoltaics R & D: at the tipping point[A]. Proceedings of the 2004 DOE Solar Energy Technologies Program Review Meeting[C]. Denver, Colorado, 2004.
- [16] 何青, 孙云, 李凤岩, 等. 效率为12.1%的Cu(In,Ga)Se₂薄膜太阳能电池[J]. 太阳能学报, 2004, 25(6): 782-784.
HE Qing, SUN Yun, LI Feng-yan, et al. A 12.1% efficient Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cell[J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2004, 25(6): 782-784.
- [17] Bhattacharya R. Electrodeposition of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Materials for Solar Cells Final Report(24 April 1995-31 December 2001)[R]. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2002: 32775.
- [18] Kois J, Bereznev S, Melnikov E, Öpik A. Electrodeposition of CuInSe₂ thin films onto Mo-glass substrates [J]. Thin Solid Films, 2006, 511/512: 420-424.
- [19] Kang S H, Kim Y K, Choi D S, Sung Y E. Characterization of electrodeposited CuInSe₂ (CIS) film [J]. Electrochimica Acta. 2006, 51(21): 4433-4438.
- [20] Bhattacharya R N, Hiltner J F, Batchelor W, Contreras M A, Noufia R N, Sites J R. 15.4% CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-based photovoltaic cells from solution-based precursor films[J]. Thin Solid Films, 2000, 361/362: 396-399.
- [21] 周绍民. 金属电沉积—原理与研究方法(第1版)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 310-317.
ZHOU Shao-min. Metal Electrodeposition — Principle and Reseach Method[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 310-317.
- [22] 张加友. CIS薄膜的生长机理研究[D]. 天津: 南开大学, 2003.
ZHANG Jia-you. Growth Mechanism of CIS Films[D]. Tianjin: Nankai University, 2003.

(编辑 何学锋)