

CIGS 太阳电池的低成本制备工艺

张晓科^{1,2}, 王 可¹, 解晶莹¹

(1.中国科学院 上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:目前铜铟镓硒(CIGS)太阳电池的工业化生产基本采用真空技术制备,需要很大的设备投资,生产周期长,增加了生产成本。详细介绍了几种具有潜在应用前景的低成本直接制备工艺:电沉积、丝网印刷、热解喷涂。这几种方法都使用简单、快速的非真空设备,预组装成分子级别的前驱物层,经化学或热处理形成 CIGS 薄膜。前驱物的选择,杂相的去,以及后处理条件是影响非真空工艺的关键因素。

关键词:铜铟镓硒(CIGS)太阳电池;非真空工艺;硒化处理;薄膜

中图分类号:TM 914.4 文献标识码:A 文章编号:1002-087 X(2005)12-0849-04

Low cost processing of CIGS solar cells

ZHANG Xiao-ke^{1,2}, WANG Ke¹, XIE Jing-ying¹

(1. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The industrial production of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) solar cell is based on vacuum processes, which requires high initial investment, long manufacturing cycle and high cost. In this article, some low cost manufacturing techniques with potential applications, including electrodeposition, screen printing and spray pyrolysis, were reviewed. In these methods, simple and fast non-vacuum deposition processes are used, and the molecular level precursor layers are primarily obtained, which is subsequently chemically and thermally treated to form a CIGS film. The choice of precursor, avoiding impurity phases and the condition of selenization are the key factors of low cost processing.

Key words: CIGS; non-vacuum technique; selenization; thin-film

直接利用太阳能发电是最有可能在不久的将来大规模应用的绿色、安全可再生能源产品之一。但是与传统的化石能源发电相比,利用太阳能来发电的成本仍然过高。目前光伏研发主要还是集中在空间以及偏远地区的离网发电上的小规模应用。

在众多的光伏材料中,新一代的多晶铜铟镓硒(CIGS)太阳电池显示出了很多优势,如吸收系数高、带隙可调、转换效率高、晶界效应等,因而受到各国的关注。典型的 CIGS 电池结构如图 1 所示^[1],主要由钼/glass、CIGS 吸收层、薄 CdS 或 ZnS 等缓冲层、本征 ZnO 和掺 Al 的低阻 ZnO 做为窗口层、MgF₂ 抗反射层组成。其中吸收层材料是影响电池光电转化效率的关键层。

目前效率处于领先状态的 CIGS 光伏吸收层材料都是在真空条件下沉积制得的,如共蒸法或者溅射工艺。但是真空技术需要的设备投资比较大,增加了太阳电池的成本,不利于大规模开发利用。假如这些步骤能被电沉积(Electrodeposition)、丝网印刷(Screen printing)和喷涂热解(Spray pyrolysis)等非真空沉积技术所代替,那么整个太阳电池成本就会

有显著地降低。通常吸收层是沉积在钠玻璃衬底上的,而现在的研究开发越来越趋向于使用聚合物或金属薄膜作为衬底材料沉积吸收层,使用这些柔性衬底能使 CIGS 太阳电池更适用于建筑和空间电站,也更方便采用卷绕技术(Roll-to-roll),而进一步降低成本。

本文从低成本制备 CIGS 光伏吸收层材料的角度出发,着重介绍了初期投资成本小的非真空制备技术(电沉积、丝网印刷和热解沉积工艺)。

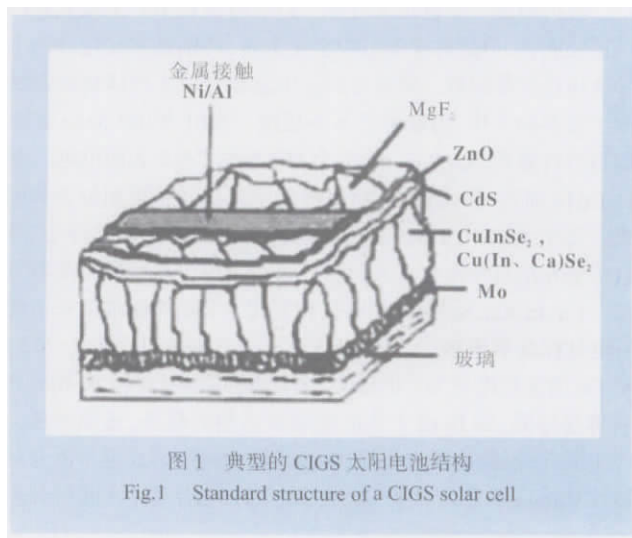


图1 典型的 CIGS 太阳电池结构

Fig.1 Standard structure of a CIGS solar cell

收稿日期:2005-04-18

作者简介:张晓科(1980—),男,江苏省人,硕士研究生,主要研究方向为CIGS薄膜太阳能电池研究。

Biography: ZHANG Xiao-ke(1980—),male,candidate for master.

1 真空 CIGS 沉积工艺

首先简单介绍一下真空 CIGS 沉积工艺。真空 CIGS 沉积工艺主要指共蒸 (Co-evaporation) 技术和溅射 (Sputtering) 技术。精密的真空技术可以严格的控制组分,从而达到所需的组成要求。CIGS 太阳能电池转换效率的最高记录就是通过“三态共蒸工艺”(Three-stage co-evaporation process)获得的,其转化效率达到了 21.5%^[2]。目前三态共蒸工艺尚未得到工业化应用,但是已有其他共蒸工艺在工业上取得了成功。德国的 Wurth Solar 公司采用 Cu、In、Ga、Se 共蒸,然后再二次硒化的方法,制得的 CIGS 太阳电池平均转化效率 8.5%^[3]。

与 Wurth Solar 公司的工艺不同,Shell Solar (壳牌)和

Showa Shell (昭和) 采用另外一条生产路线:先将 Cu、In、Ga 溅射成薄膜得到前驱物,然后再控制反应气氛(H_2Se 或 H_2S) 进行硒化退火,所以也可以称为“二态工艺”(Two-stage process)。“二态工艺”很难控制带隙梯度,但是得到的大面积($30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$)器件效率还是大于 14%,同时其产率比较大,显示出较强的竞争优势^[4]。表 1 简单比较了两种真空技术的制备过程。虽然这些真空沉积技术能制备出转化效率高的 CIGS 薄膜,但是由于精密的真空设备需要很大的设备投资,而且真空沉积技术的产率不具优势,使得太阳电池的成本较高,难以推广应用。因此越来越多的研究人员把目光投向低成本工艺。

表 1 CIGS 真空沉积技术
Tab. 1 Vacuum methods for CIGS deposition

真空技术	过 程
共蒸技术 Co-evaporation	Se 过量的气氛下,计量比的金属流在加热基底上 ($400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$) 热蒸发沉积。
二态工艺 Two-stage process	在温度较低 ($<200\text{ }^\circ\text{C}$) 基底溅射前驱物; 在 H_2Se 或 H_2S 气氛下,较高的基底温度 ($450\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$), 硒化反应。

2 低成本工艺

低成本工艺通常指非真空技术,如电沉积、丝网印刷和喷涂热解等,其设备投资小、原料利用率高、生长速度快。用低成本工艺制备 CIGS 太阳电池具有非常大的吸引力。表 2 列出了 3 种低成本非真空沉积技术制备吸收层材料的大致过程。但目前来说用低成本工艺制作电池的最重要也是最复杂的部分(CIGS 光伏吸收层材料)还是一项具有挑战性的工作。

与溅射技术类似,低成本工艺通常都采用二步法,即首先在低温基底上直接形成 CIGS 化合物前驱体,然后热处理硒化前驱物。第一步中得到的材料通常都存在杂质相,而且由于沉积温度低 ($<400\text{ }^\circ\text{C}$),前驱物大多是无定型态或者是微晶态,通过第二步的热处理可以提升材料的质量。在非真空条件下沉积吸收层,必须精心挑选前驱物和添加剂,以避免沉积不期望的组分。

表 2 CIGS 非真空沉积技术
Tab. 2 Non-vacuum methods for CIGS deposition

非真空技术	前驱物沉积	硒化后处理
电沉积	Cu、In、Ga、Se 的化合物或者元素堆积层	在惰性/ $Se/H_2Se/H_2S$ 的气氛中,硒化再结晶
丝网印刷	Cu、In、Ga、O 化合物	高温退火再结晶
喷涂热解	Cu、In、Ga、Se 化合物	粘结剂清除、在 H_2 下还原成金属合金 在 $Se/H_2Se/H_2S$ 的气氛中硒化反应

2.1 电沉积

2.1.1 电沉积薄膜

电沉积是一种电化学过程。目前电沉积单一金属元素已经比较成熟,但是对于电沉积多元金属,特别是多元化合物半导体还是非常困难。研究者在电沉积合成半导体材料领域做了很多的工作,也取得了不少成绩。2001 年 BP Solar 宣布制得器件面积为 0.9 m^2 ,效率为 10.6% 的 CdTe 太阳电池。相比 CdTe 而言,四元化合物 CIGS 的电沉积制备更加复杂和困难。每个元素 (Cu、In、Ga、Se) 都具有不同的电化学性能,并且需要在溶液中电化学共沉积,这使得整个系统变得非常复杂。Cu、In、Ga、Se 的沉积电位相差很大,Se 的标准沉积电位 (相对标准氢电极) 为 0.75 V ,Cu 为 0.34 V ,In 则为 -0.34 V ,Ga 的沉积电位为 -0.53 V 。这表明溶液中 Cu 和 Se 相对比较容易还原,而 In 由于其标准电位值相对较负,还原时还会产生氢气,因此比较难还原,Ga 则最为困难。因此通常需要通过优化溶液条件 (pH 值、浓度、络合剂、电位等) 才能得到质量较好

的镀层。

1983 年美国国家可再生能源实验室 (NREL) 的 Bhattacharya 首先在含有 Cu、In、Se 三个元素的溶液中一步电沉积 CIS 前驱物薄膜。一步直接沉积在原理上比较简单,但在电化学方面变得很复杂,因为除了沉积出三元的 CIS 外,还有可能沉积出单一元素或者其他二元杂相^[5]。Guillen 等人用 XRD 和选择化学刻蚀的方法确定了 $CuSe_x$ 和 $InSe_x$ 化合物是前驱物膜中的主要杂相^[6]。另外已有研究表明一步法电沉积的前驱物薄膜为纳米晶或无定型态的混合相^[7]。

1997 年 Bhattacharya 使用脉冲电镀方法首次把 Ga 添加到氯化物电解溶液中,成功地一步电沉积 CIGS 四元化合物。尽管掺入的 Ga 很少 ($n_{Ga}:n_{In} = 0.1$),而且前驱物中铜过量 [$n(Cu):n(Ga+In) = 2.1$],但是也验证了采用电沉积方法一步制备 CIGS 光伏吸收层材料的可行性。随后他们对研究做了一系列改进:通过添加氨基磺酸和苯二甲酸钾作为盐酸溶液的缓冲剂,使得溶液的 pH 值稳定在 3 左右;改变溶液的组分

浓度(也就相应的改变了沉积电位)使得 Ga 与 In 的质量比从 0.3 上升到 0.7, 得到轻微富铜的前驱物薄膜^[8,9]。Fahoume 把沉积电位调节到更负值, 甚至低于 Ga 的标准沉积电位, 也成功地得到了 CIGS 化合物, $n(\text{In}):n(\text{Ga})=0, 0.4, 1$ 分别对应的沉积电位为 -0.38 V 、 -0.68 V 和 -0.78 V ^[10]。Kampmann 研究了溶液中主要阴离子的影响, 用硫酸盐代替氯化盐镀液制备了 CIGS 化合物, 其中 Ga 与 In 的质量比例是 0.11^[11]。

国内的香港理工大学杨宏兴等采用二电极方法电沉积 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 薄膜, 取得了初步的成果^[12]。清华大学材料科学与工程系也取得不错的成绩, 他们用一步沉积法获得了 23% Ga 含量的 CIGS, 并发现在退火处理时结晶度增加^[13]。尽管现阶段在薄膜的电沉积方面取得了大量的研究成果, 但是沉积过程的精确分析以及对 Ga 沉积机理的解释目前还不清楚。另外 Friedfeld 采用分步制备 CIGS, 先沉积 CuGa 合金, 然后再沉积 CIS 层, 提出了制备 CIGS 的另一条思路^[14]。

2.1.2 热处理

电沉积的前驱物薄膜电学性能非常差, 而后续热处理可以提高电学性能, 因此显得非常重要。前驱物薄膜的后处理温度范围在 $450\sim 600$ 之间, 时间大概在几十分钟到几个小时不等。在中性气氛或者真空气氛下的热处理可以显著地提高一步沉积薄膜的结构与光学性能, 但是却不能明显改善电学性能, 因此通常需要在饱和 Se 气氛下热处理。Guillemoles^[15,16]的工作证实了这一点, 他们通过改变 Se 分压, 同时保持衬底的温度不变, 结果发现随着 Se 气氛的增加, 薄膜的电学性能有着显著提高, 同时结构性能也有明显改善。

热处理通常在密闭的容器中进行, 但也可以在蒸发室中退火, 这样在退火的同时蒸镀元素 In 或 Ga 以调节化合物的组分^[17]。这也可称为混合法 (Hybrid approach): 一步法电沉积得到器件所需的最大材料量, 然后用真空方法以最小材料消耗量来调节组分, 以获得器件级性能。此外, Shell Solar 公司也采用快速热处理方法 (Rapid thermal annealing processes, RTP) 后处理电沉积前驱物^[18]。

2.1.3 器件研究

上面介绍了电沉积技术在薄膜材料上的发展情况, 以下主要阐述电沉积方法在器件上的应用。

1988 年, McGill 大学^[19]和 NREL^[20]在 Mo 玻璃基底上制备了 CIS 器件, 在氩气氛或真空中进行退火, 分别取得了 5.2% 和 1.9% 的转化效率。1994 年 CISEL 报道了在元素 Se 气氛下退火一步沉积 CIS, 得到了 5.6% 的转化效率。

2000 年 Kampmann 工作组首次报道了用一步沉积做成器件, 制备的 CIGS 电池具有 4.8% 的效率。其中 Ga 的含量在 10%~15%, 选择在 Se 气氛下退火, 衬底温度 $300\sim 400$ 。但是电池开路电压比 CIGS 电池计算得到的开路电压 (363 mV) 要低^[11]。从上述结果可以看出, 用直接一步电沉积前驱物, 再后处理得到的吸收层材料其效率很低。

1996 年 NREL 使用混合法 (Hybrid approach) 突破了这一瓶颈。他们在一步沉积前驱物后, 在蒸镀腔中后处理并蒸镀 In、Cu, 调整了薄膜组分, 改善了薄膜的结构、电学性能, 得到了效率 9.4% 的 CIS 器件^[21]。

1997 年 NREL 采用同样的混合方法 (Hybrid approach) 的思想, 在电沉积和后处理过程中添加元素, 使得器件效率达到了 12.3%^[9]。随后两年效率相继达到了 14.1% 和 15.4%, 是目前用电沉积方法得到的最高效率。但是他们在后处理过程中蒸镀了 300 nm 的 Ga 和 720 nm 的 In, 物理沉积的 Ga 和 In 的量占整个材料 Ga、In 量的 50% 以上。这样一来在实际应用上就大大抵消了电沉积带来的低成本优势^[17]。

另外也有几个工作组研究在金属衬底上进行电沉积的实验。2003 年 Kampmann 等人采用 Mo、Cu 和不锈钢作为基底, 电沉积了 Cu、In、Ga 元素堆积层, 然后蒸发一层 Se, 在 $580\sim 620$ 下氮气气氛中快速退火, 获得了 9% 的效率。他们还在柔性基底上一步沉积了效率为 7.5% 的 CIS 电池^[22], 此后经过改进效率达到 10.2%。另有报道在 Cu 箔 /TaN/Mo 基底上制备了效率 9% 的 CIGS 电池^[23]。

2.2 丝网印刷 (Screen printing)

丝网印刷 (Screen printing) 方法是另外一种非真空技术, 就是先配置出混有液体粘结剂的前驱物溶液, 溶液中各元素调配成期望的计量比, 沉积后的前驱物在控制的气氛下烧结, 再转变成 CIGS 薄膜。丝网印刷方法容易控制材料、活性剂的用量, 很方便地控制膜的厚度和均匀性, 而且充分利用材料、堆积密度高, 可以减少贵金属 Ga 和 In 的使用量, 这对 CIGS 电池来说非常有益。

丝网印刷法在 CdTe/CdS 太阳能电池中已经取得了成功。而对 CIS 太阳能电池来说, 用于丝网印刷的前驱物颗粒太大 ($5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$), 不能形成紧密的单一相薄膜。这问题可以通过球磨气雾法加以解决。由于气雾法得到的合金比较脆, 所以通过球磨可以得到较细的 Cu-In 合金粉末作为前驱物中的原料。沉积完前驱物后, 把前驱物放在 H_2Se 的气氛下烧结硒化。Basol 用此方法制备了转化效率为 10% 的 CIS 器件, 吸收层薄膜呈多孔性, 这可能是由前驱物颗粒随机分布在衬底上造成的^[24]。

Eberspacher 等人用金属氧化物纳米颗粒代替合金粉末, 由于纳米颗粒呈圆球状且尺寸小, 因此薄膜堆积得更为密集, 形貌也更均匀。同时他们还在氧化物前驱物中添加了 Ga, 使得电池的开路电压更高, 得到的器件转化效率为 11.7%^[25]。Kapour 认为如果沿吸收层方向能形成 Ga 的浓度梯度, 那么效率可以达到 15% 以上^[26]。把稳定的氧化物转变到计量比的 CIGS 化合物半导体材料, 需要精心优化转变条件, 通常在 H_2Se 硒化前, 先用 H_2 进行还原反应。

尽管用 H_2Se 气氛硒化可以得到均匀且形貌较好的薄膜, 但是由于 H_2Se 是剧毒气体, 因此许多研究小组改用 Se 气氛来代替 H_2Se 气体。Kaelin 研究了金属、金属氧化物和金属硒化物等纳米前驱物材料在 Se 气氛下硒化的效果。在含有两个温度区的石英反应器中进行硒化反应。衬底区温度是 $500\sim 550$, 硒源区温度是 $300\sim 450$, 反应时间控制在 $10\sim 30\text{ min}$ 。结果发现金属的前驱物形成了顶部晶粒大小约为 1 μm 的致密 CIS 层, 在顶层下面是晶粒较小的亚层。对金属硒化物前驱物的硒化退火处理, 观察到晶粒粗化现象, 在硒化后薄膜有裂纹形成。在金属氧化物的前驱物硒化退火处理中同样观察到类似的情况。采用加大硒分压和增加硒浓度的措施也不能消除这些吸收层的裂痕。由于烧结反应是从顶部开始, 然后

逐渐向下进行,直至贯穿薄膜。对于厚的吸收层来说,致密的顶层减缓了烧结过程,可能会影响前驱物在硒化过程中的完全转变,而在退火后的薄膜中存在杂质相(主要是氧化物,如 In_2O_3 、 Ga_2O_3),这些杂质相显著地降低了光电转化效率,对于金属硒化物和金属氧化物的前驱物尤其明显。因此必须设法在硒化的过程中阻止 In 和 Ga 的氧化物相形成^[27,28]。

2.3 喷涂热解(Spray pyrolysis)

喷涂热解主要用来非真空沉积 CuInS_2 , 其具有的分散和沉积前驱溶液能力,非常适合于均匀性大面积成膜。喷涂热解的主要过程包括:在加热的基底(300~400℃)分解、反应生成前驱物,通常是金属氯化物和硫族化合物,然后进行退火热处理形成多晶 CIS 吸收层。热解技术主要缺点在于通常有杂相(二元相)生成、得到的晶粒较小,还有微量杂质(氯、碳等)。在控制气氛中热处理可以有效地降低杂质浓度、消除杂相、提高结晶度。

虽然喷涂热解是非常好的成膜方法,但是国内外的研究却不是很多,而且大多集中在材料合成、表征层面的研究。如 Duchemin 在 1989 年制备效率 5% 的小面积器件^[29]。Banger 等人采用 $[(\text{PBu}_3)_2\text{Cu}(\text{SET})_2]\text{In}(\text{SET})_2$ 作为一种新型的单一源的有机前驱物溶液来制备 CIS。喷涂热解合成都是控制在分子水平上进行,这些有机前驱物在 400℃ 以下形成 CIS。采用单一源好处是降低了 CIS 的形成温度并能避免形成杂质相^[30]。

3 结论

采用电沉积、丝网印刷和喷涂热解等技术均可以得到性能优异的 CIGS 太阳能电池。其中一步电沉积、后续蒸镀调整计量比方法得到了 15% 的转化效率;用预制的前驱物溶液,通过丝网印刷制备的太阳能电池效率有 13.6%;喷涂热解法也有 5% 的转化效率。这三种方法都还有提升效率的空间,意味着非真空低成本工艺可以制备高质量的 CIGS 吸收层薄膜。其简单、快速、利用率高等优点将有可能使得光伏发电在成本上能于火电和水电等传统发电技术相竞争,从而具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 李文崎,蔡珣,陈秋生. CIS 光伏材料的发展[J]. 机械工程材料, 2003, 6:1—7.
- [2] WARD J S, RAMANATHAN K, HASOON F S, et al. A 21.5% efficient $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film concentrator solar cell[J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2002, 10(1): 41—46.
- [3] 庄大明,张弓. 铜铟镓硒薄膜太阳能电池的发展现状以及应用前景[J]. 真空, 2004, 41(2): 1—7.
- [4] KUSHIYA K. Progress in large-area $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based thin-film modules with the efficiency of over 13%[A]. Proceedings of the 3rd WCPEC[C]. Japan, Osaka, 2003, 319—324.
- [5] BHATTACHARYA R N. Solution growth and electrodeposited CuInSe_2 thin films[J]. J Electrochem Soc, 1983, 130:2 040—2 042.
- [6] GUILLEN C, HERREO J. Effects of thermal and chemical treatments on the composition and structure of electrodeposited CuInSe_2 thin films[J]. J Electrochem Soc, 1994, 141:225—230.
- [7] THOUIN L, VEDEL J. Electrodeposition and characterization of CuInSe_2 thin films[J]. J Electrochem. Soc, 1995, 142:2 996—3 000.
- [8] BHATTACHARYA R N, FERNANDEZ A M. CuInGaSe_2 based photovoltaic cells from electrodeposited precursor films[A]. Photovoltaic Materials, Proceedings Mat Res Symp 668[C]. 2001.
- [9] BHATTACHARYA R N, FERNANDEZ A M. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -based photovoltaic cells from electrodeposited precursor films[J]. Solar Energy Mater and Solar Cells, 2003, 6:331—337.
- [10] FAHOUME M, CHRAIBI F, AGGOUR M, et al. Electrodeposition of CuInGaSe_2 thin films[A]. Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference [C]. 2001.1 247—250.
- [11] KAMPMANN A, SITTINGER V, RECHID J, et al. Large area electrodeposition of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [J]. Thin Solid Films, 2000, 361: 309—313.
- [12] 杨洪兴,郑广富,文卓豪,等. 太阳能电池新材料新方法[J]. 太阳能学报, 2002, 3:301—308.
- [13] ZHANG L, JIANG F D, FENG J Y. Formation of CuInSe_2 and $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ films by electrodeposition and vacuum annealing treatment[J]. Solar Energy Mater and Solar Cells, 2003, 80:483—490.
- [14] FRIEDFELD R, RAFAELLE R P, MANTOVANI J G. Electrodeposition of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ thin films[J]. Solar Energy Mater and Solar Cells, 1999, 58 :3 375—3 385.
- [15] GUILLEMOLES J F, COWACHE P, MASSACCESI S, et al. Electrodeposited copper indium diselenide thin films based solar cells with improved efficiencies[J]. Adv Mater, 1994, 6:379—381.
- [16] GUILLEMOLES J F, LUSSON A, COWACHE P, et al. Recrystallisation of electrodeposited copper indium diselenide thin films under selenium pressure[J]. Adv Mater, 1994, 6:376—379.
- [17] BHATTACHARYA R N, BATCHELOR W, HILENER J F, et al. Thin-film $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ photovoltaic cells from solution-based precursor layers[J]. Appl Phys Lett, 1999, 75:1 431—1 433.
- [18] CHAURE N B, YOUNG J, SAMANTILLEKE A P, et al. Electrodeposition of p-i-n type CuInSe_2 multilayers for photovoltaic applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 81: 125—133.
- [19] QIU C X, SHIH I. Thin film cells on electrodeposited CuInSe_2 [A]. Proceedings of the Eighth European Photovoltaic Solar Energy Conference[C]. 1988. 1 051—1 055.
- [20] PERN F J, GORAL J, MATSON R J, et al. Device quality thin films of CuInSe_2 by a one-step electrodeposition process[J]. Solar Cells, 1988, 311(24): 101—106.
- [21] BHATTACHARYA R N, FERNANDEZ A M, CONTRERAS M A, et al. Electrodeposition of In—Se, Cu—Se, and Cu—In—thin films[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143:854—858.
- [22] KAMPMANN A, RECHID J, RAIZIG A, et al. Electrodeposition of CIGS on metal substrates[A]. Proceedings of the Materials Research Society Symposium[C]. 2003, 763: 323—328.
- [23] RECHID J, THYEN R, RAIZIG A, et al. Electrodeposition of CIGS on metal substrates[A]. Proceedings of the Third World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion [C]. 2003, 559—561.
- [24] BASOL B M. Low cost techniques for the preparation of $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ absorber layers[J]. Thin Solid Films, 2000, 361: 514—519.
- [25] EBERSPACHER C, PAULA K, SERRA J. Non-vacuum processing of CIGS solar cells[A]. Photovoltaic Specialists Conference, 2002. Conference Records of the 29th IEEE PVSEC [C]. USA: New Orleans, 2002. 684—687.
- [26] KAPOUR V K, BANSAL A, LE P, et al. Non-vacuum processing of CIGS solar cells on flexible polymeric substrates[A]. Proceedings of the 3rd WCPEC [C]. Japan: Osaka, 2003. 465—468.
- [27] KAELEN M, RUDMANN D, KURDESAU F, et al. CIS and CIGS layers from selenized nanoparticle precursors[J]. Thin Solid Films, 2003, 431:58—62.
- [28] KAELEN M, RUDAMANN D, KURDESAU F, et al. Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization[J]. Thin Solid Films, 2004, 457:391—396.
- [29] DUCHEMIN S, BOUGNOT J, GHIZAL A, et al. Studies on the improvement of sprayed CdS-CuInS solar cells[A]. Proceedings of the 9th EPVSEC[C]. Germany: Freiburg, 1989, 684—687.
- [30] HOLLINGSWORTH J A, BANGER K K, JIN M H-C, et al. Single source precursors for fabrication of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin-film solar cells via spray CVD[J]. Thin Film, 2003, 432:63—67.