

硒化技术对 CuInSe_2 薄膜表面形貌和晶相的影响^{*}

李 健 朱 洁[†]

(北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

(2005 年 12 月 8 日收到, 2006 年 5 月 29 日收到修改稿)

以共溅射法制备的 Cu-In 预制膜为衬底材料, 以硒粉为原料, 尝试了几种特殊的硒化方案, 包括单源硒化法、双源硒化法、表面喷粉硒化法、分步硒化退火和同步硒化退火等 5 种具有代表性和创新性的方案, 研究了硒源的摆放方式、升温方法对薄膜质量的影响, 比较了不同方法制备的 CuInSe_2 (CIS) 薄膜在形貌、成分、相结构等方面的异同. 系统地分析了硒化温度、退火温度和退火时间对 CuInSe_2 薄膜成分的影响, 研究了各元素的百分含量随硒化退火条件的变化规律, 为更准确地把握 CIS 薄膜的成分和相结构提供有益的借鉴.

关键词: Cu-In 预置膜, 共溅射, 硒化, CIS 膜

PACC: 8140, 8115N, 8115G, 8220

1. 引 言

CuInSe_2 (CIS) 是具有黄铜矿结构的直接带隙半导体材料, 具有超高的光吸收率. CIS 薄膜太阳能电池是最具发展前景的太阳能电池之一^[1-4]. CIS 电池之所以受到重视是由其优异的光伏特性决定的: 1) CuInSe_2 的禁带宽度为 1.04 eV, 与地面太阳光谱有良好的匹配; 2) CIS 是一种直接带隙半导体材料, 具有高达 $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收系数, 有利于少数载流子的收集和太阳能电池的薄膜化; 3) 黄铜矿的 CIS 和闪锌矿的 CdS 具有良好的晶格匹配, 失配率仅为 1.2%, 从而大大减少了界面复合效应; 4) CIS 为本征缺陷型半导体, 可沉积为 p 型薄膜或 n 型薄膜; 5) 具有 a-Si 电池不可比拟的稳定性^[5-8]. 多年来, 提高铜硒薄膜的质量一直是提高电池效率的关键. CIS 薄膜的制备方法主要有多元共蒸法和硒化法^[9-14], 其中, 硒化法是在衬底上首先生成 Cu-In 预置膜, 然后在 Se 或 H_2Se 气氛中硒化形成 CIS 薄膜^[15-17]. 采用 H_2Se 硒化是当前硒化技术的主流, 由该方法得到的 CIS 质量较好, 但是 H_2Se 是剧毒气体, 且易燃, 造价高, 对保存和操作的要求非常严格, 影响了此种方法的实际应用. 而采用以硒粉为原料的固态源硒化法则具有设备简单, 操作安全, 控制条

件要求不严格等优点, 更适合于大面积生产.

在 CIS 薄膜的制备过程中, Cu-In 预置膜的质量和后硒化条件对薄膜的属性具有重要的影响, 一些文献曾介绍过预置膜成分、硒化温度、退火温度等条件对 CIS 薄膜质量的影响, 在此以一种崭新的 CuIn 相为主相的预制膜作为衬底材料, 尝试了几种特殊的硒化方法, 其中单源硒化法, 双源硒化法具有一定的可比性和代表性, 表面喷粉硒化法具有创新性和可行性. 本文分析了硒源的摆放方式、升温方法对薄膜质量的影响, 并系统的研究了硒化温度、退火温度和退火时间对 CuInSe_2 薄膜成分的影响, 为把握各元素百分含量的变化规律和进一步提高 CIS 薄膜的质量提供有益的借鉴.

2. 实验方法

2.1. 共溅射法制备 Cu-In 预置膜

采用三靶磁控溅射装置, 三靶的位置在同一个球面上, 样品衬底到三个靶的距离相等, 均为 8 cm, 本实验选取了其中的两个靶位(第三个靶位可同时进行 Ga 的溅射). 在溅射时为了增加薄膜的均匀性, 衬底可以在水平方向转动. 具体的实验条件如下. 铜靶和硒靶的直径均为 76 mm, 厚度 3 mm, 纯度

^{*} 北京科技大学“422 高层次创新人才工程”(批准号: 00007411)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jiejzhu@skl.ustb.edu.cn

99.99% 衬底采用 2 mm 厚的镀钼玻璃, 本底真空度为 0.8×10^{-4} Pa, 溅射真空度为 0.533 Pa, Ar 气流量 220 sccm, Cu 靶采用射频磁控溅射, 功率 20 W, In 靶采用直流磁控溅射, 功率为 25.5 W. 溅射时间为 40 min, 薄膜厚度约为 $0.4 \mu\text{m}$.

2.2. 不同硒化方案制备 CuInSe_2 薄膜

以硒粉为原料, 采用固态源硒化法, 对石英管抽真空, 本底真空度 $< 10^{-1}$ Pa. 图 1 所示为三种不同的硒源摆放方法: 第一种, 硒舟和 Cu-In 衬底近距

离、面对面摆放, 即 Cu-In 预置膜正面朝下, 如图 1 (a) 所示; 第二种, 采用双硒源对称放置, Cu-In 预置膜正面朝上, 如图 1 (b) 所示; 第三种, 无需硒源, 在 Cu-In 预置膜表面均匀喷涂硒粉, 如图 1 (c) 所示. 图 2 给出了两种不同的温度控制方式: 第一种如图 2 (a) 表示, Cu-In 预置膜于 250°C 硒化 30 min, 450°C 退火 60 min, 然后空冷; 第二种如图 2 (b) 表示, 直接将 Cu-In 预置膜升温至 450°C , 恒温 60 min, 然后空冷. 将三种硒源布置方式和两种温度控制方式相结合, 组成了 5 种具有代表性的硒化方案, 如表 1 所示.

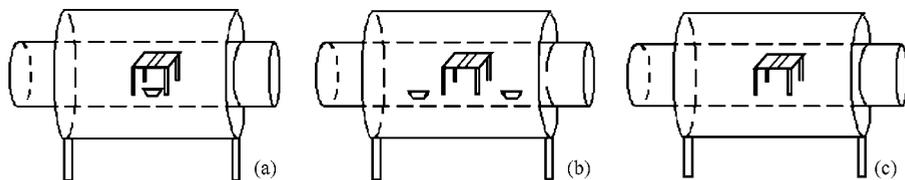


图 1 硒化装置示意图 (a) 硒舟和衬底近距离、面对面摆放 (b) 双硒源对称放置, Cu-In 预置膜正面朝上 (c) Cu-In 预置膜表面喷涂硒粉

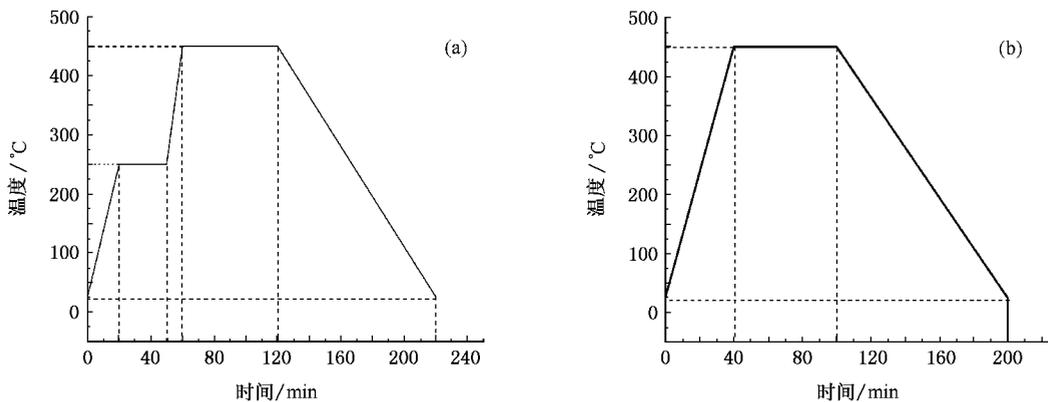


图 2 硒化过程温度控制示意图 (a) 250°C 硒化 30 min, 450°C 退火 60 min; (b) 直接升温至 450°C , 恒温 60 min

表 1 硒化方案

方案 1	图 1(a) + 图 2(a)
方案 2	图 1(a) + 图 2(b)
方案 3	图 1(b) + 图 2(a)
方案 4	图 1(c) + 图 2(a)
方案 5	图 1(c) + 图 2(b)

方案 1——硒舟和衬底近距离、面对面摆放, 250°C 硒化 30 min, 450°C 退火 60 min, 空冷;

方案 2——硒舟和衬底近距离、面对面摆放, 直接升温至 450°C , 恒温 60 min, 空冷;

方案 3——双硒源对称放置, 衬底正面朝上, 衬底温度直接升至 450°C , 硒源温度保持 250°C , 恒温 60 min, 空冷;

方案 4——无需硒源, 衬底表面喷涂硒粉, 250°C 硒化 30 min, 450°C 退火 60 min, 空冷;

方案 5——无需硒源, 衬底表面喷涂硒粉, 直接升温至 450°C , 恒温 60 min, 空冷.

采用扫描电子显微镜 (SEM) 和能量弥散 X 射线谱仪 (EDX) 观察和分析了材料的表面形貌和成分, EDX 的分析误差为 $\pm 0.8\%$. 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 表征薄膜的相结构, X 射线的波长为 0.154 nm , 扫描范围 2θ 为 10° — 110° , 步长 0.02° .

3. 结果与讨论

如图 3 所示,为硒蒸气压随温度变化的关系曲线,硒的熔点为 217°C ,实验发现:当温度超过 200°C 时,硒气压开始上升,压强的增加与温度的增加近似呈直线关系,当温度超过 240°C 时,气压稳定在 5.5 Pa . 图 3 表明:在该工艺下, 250°C 是能够获得稳定硒蒸气压的最低温度.

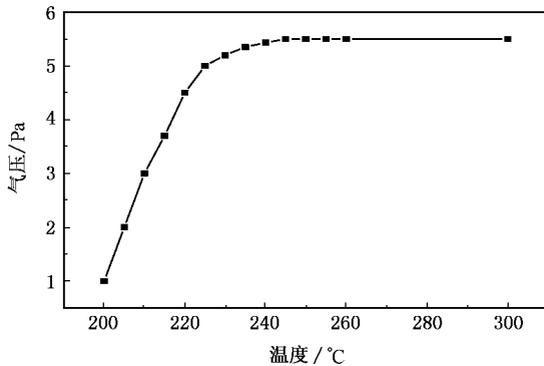


图 3 硒蒸气压随温度的变化曲线

硒化反应在 $< 10^{-1}\text{ Pa}$ 的真空气氛下进行,实验过程中不通入氩气,因为氩气虽然可以起到携带硒分子的作用,但是由于 Ar 离子的散射会造成 Se 分子的能量下降(氩气氛下的 Se 分子能量只有真空下的 $1/100$),使其不能与 Cu-In 预置膜充分反应,这样很容易得到形成能较低的 CuSe , In_2Se_3 等二元化合物,所以该硒化反应采用了低真空气氛. 冷却时,考虑了玻璃衬底与 CIS 薄膜在热膨胀系数上的差异及所带来的压应力,将硒化后的冷却速度控制在 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

本文的目的在于比较几种硒化方案的优缺点,分析新方案的可行性. 为此,几种硒化方案选取相同的 Cu-In 预置膜,该预置膜由共溅射法制备,以 CuIn 相为主相. Cu-In 预置膜及不同硒化方案制备的 CIS 薄膜的形貌如图 4 所示. 图 5(a)为 Cu-In 预置膜的 XRD 衍射谱,图 5(b)(c)分别为第一种硒化方案中 250°C 硒化后和 450°C 退火后 CIS 薄膜的 XRD 衍射谱. 图 6(a)(b)(c)(d)分别为第二种、第三种、第四种、第五种方案硒化退火后的 CIS 薄膜的 XRD 衍射谱.

Cu-In 预置膜的表面形貌如图 4(a)所示,晶粒尺寸均匀,晶粒之间有适量的空隙,有利于硒化过程

中 Se 原子的扩散. EDX 分析表明 Cu-In 膜的成分接近 $\text{Cu}:\text{In} = 0.9$ (原子比). 图 5(a)的 XRD 衍射谱表明 Cu-In 预置膜以 CuIn 相为主相,此外,还含有少量的 CuIn_2 相和 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 相.

第一种硒化方案中,预置膜经 250°C 硒化后, CIS 薄膜的表面形貌如图 4(b)所示. 镀层晶粒均匀致密,晶粒尺寸大约为 $0.4\ \mu\text{m}$,原子比 $\text{Cu}:\text{In}:\text{Se} = 22:24:48$,具有理想的化学计量比,图 5(b)的 XRD 谱表明该薄膜具有黄铜矿 CuInSe_2 结构, XRD 衍射峰与卡片的峰值一一对应.

硒化后的 CuInSe_2 薄膜再经过 450°C 退火处理,得到了图 4(c)所示的表面形貌,该形貌和国外一些文献中的 CuInSe_2 薄膜形貌相近似,为块状晶体结构,晶粒尺寸大约为 $1\ \mu\text{m}$,原子比 $\text{Cu}:\text{In}:\text{Se} = 24:26:46$. 表明硒化前、后, CIS 薄膜的成分基本稳定. CuInSe_2 薄膜经退火后, XRD 衍射谱如图 5(c)所示:该结构的三个主峰相对增强,黄铜矿结构更加明显,而主峰的半高宽变小,说明晶粒长大,空隙和晶界所占面积缩小,这些都说明晶形得到改善. 热处理促进了原子在镀层内的扩散与再结晶,使薄膜成分更均匀,晶粒排列更致密,这些都是对光电转换和光电子传输有益的性能. 图 4(d)的侧面照片表明, CuInSe_2 薄膜致密均匀,厚度大约为 $1.4\ \mu\text{m}$.

第二种硒化方案的特点在于:硒化反应与退火处理一步完成. 该工艺下 CIS 薄膜的表面形貌如图 4(e)所示,晶粒尺寸较小,没有出现方案 1 中的大块晶体结构,薄膜成分为 $\text{Cu}:\text{In}:\text{Se} = 24:25:47$. 虽然薄膜的表面形貌有所变化,但在结构上仍属于黄铜矿型 CuInSe_2 薄膜,而且在几种方案中,该方案下样品衍射谱的主峰相对强度最高,如图 6(a)所示.

第三种硒化方案制备的 CIS 薄膜的表面形貌如图 4(f)所示,该方案的特点在于:两个硒源对称放置于 Cu-In 预置膜两侧,并保持相同温度,同时蒸镀. 双硒源硒化的方案类似于一些学者所采用的“封闭石墨盒双源蒸镀法”. 该方案的优点在于可以控制预置膜和硒源处于不同的温度,处于硒化炉中心的 Cu-In 预置膜温度为 450°C ,距离预置膜 25 cm 的两个硒源温度均为 250°C ,当硒源和衬底材料位于石英管不同位置时,可以获得不同的硒源温度和衬底温度,不同位置的温度可由热电偶测量. 如图 4(f)所示,采用该方案制备的 CIS 薄膜的晶粒排列疏松,尺寸不均匀. 图 6(b)所示的 XRD 衍射谱表明:薄膜呈现了明显的黄铜矿结构,同时还带有少量的杂

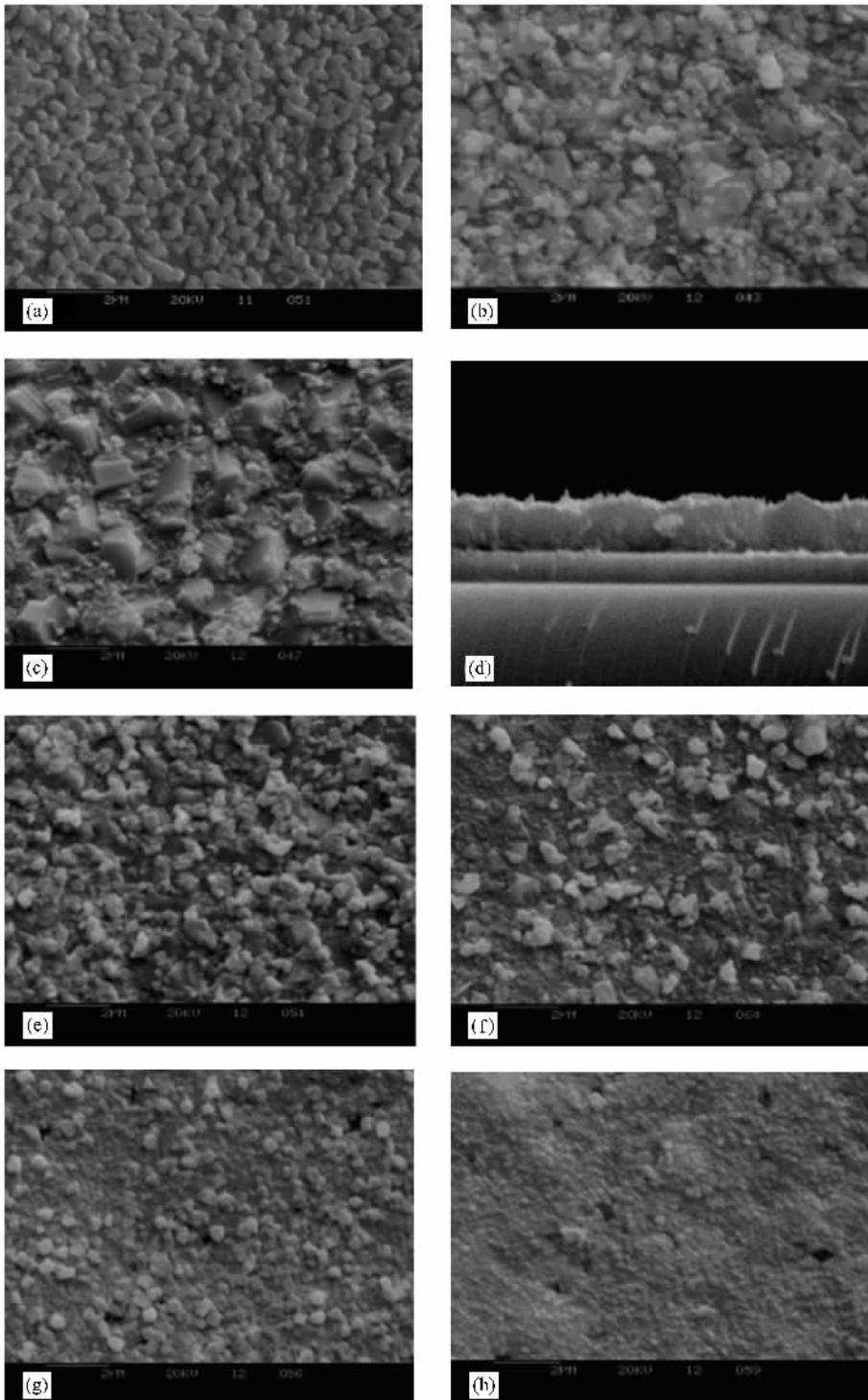


图 4 Cu-In 膜与不同方法制备的 CuInSe_2 膜的 SEM 表面形貌 (a) Cu-In 预制膜 (b) 第一种方案硒化后 ; (c) 第一种方案热处理后 (d) 第一种方案热处理后的薄膜断面 (e) 第二种方案硒化后 (f) 第三种方案硒化后 (g) 第四种方案硒化后 (h) 第五种方案硒化后

质相.

第四种方案采用喷粉的方法将硒粉均匀的覆盖 Cu-In 预置膜表面,然后于 250°C 硒化 30 min, 450°C

退火 60 min, CIS 薄膜的表面形貌和 XRD 衍射谱分别如图 4 (g) 及 (c) 所示.

第五种方案也采用了表面喷粉的方法,和方案

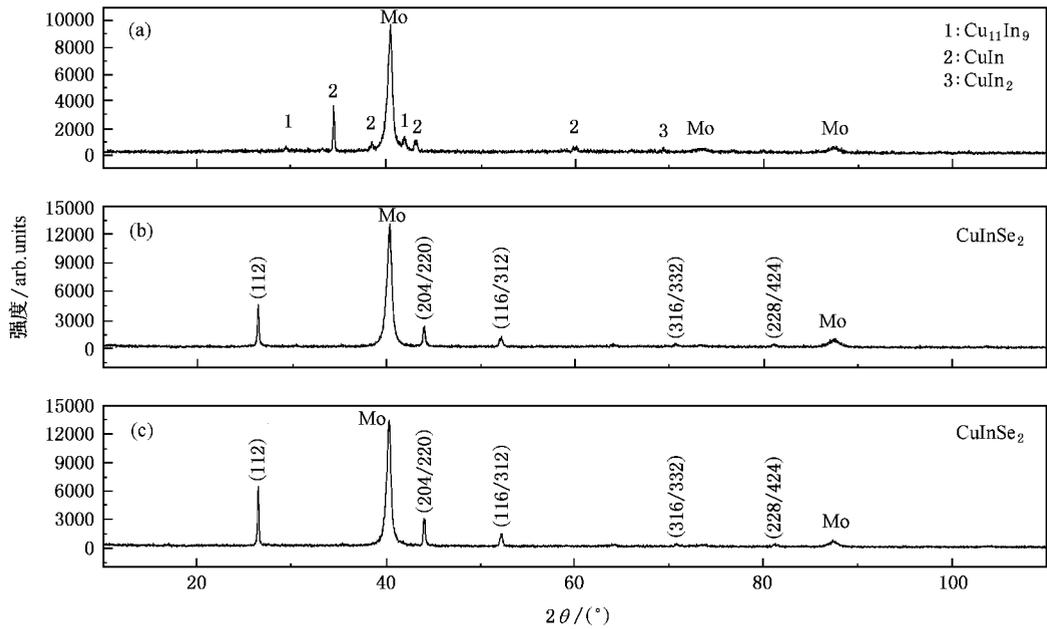


图5 Cu-In 预置膜与 CuInSe_2 薄膜(由第一种硒化方案制备)的 XRD 谱 (a) Cu-In 预置膜 (b) 第一种硒化方案 250°C 硒化后的 CuInSe_2 (c) 第一种方案 450°C 热处理后的 CuInSe_2

4 的不同点在于省去了 250°C 的硒化过程, 直接升温至 450°C . 该方案制备的 CIS 薄膜的表面形貌如图 4 (h) 所示. 第四种方案和第五种方案制备的 CIS 薄膜的表面平整, 晶粒均匀致密, 薄膜均为黄铜矿 CuInSe_2 结构. 区别在于方案 5 的 CIS 薄膜的晶粒尺寸约为方案 4 的晶粒尺寸 $1/5$ (如图 4 (g) (h) 所示), Cu 的含量由方案 4 的 26% 降低到方案 5 的 20%, 而同样是直接升温到 450°C 的方案 2 和方案 3 却没有出现这一问题, 这是与表面喷粉硒化这一独特的硒源设计方法有关, 可见仅在表面覆盖硒粉硒化法中 (方案 4 和方案 5), 直接升温到 450°C (方案 5) 会比 250°C 硒化、 450°C 退火的方案 (方案 4) 损失更多的 Cu 元素.

在 Cu-In 预置膜表面喷涂硒粉加热硒化的方法 (方案 4 方案 5) 与传统的硒气氛下硒化的方法 (前三种方案) 具有不同的动力学过程. 表面喷粉硒化法的成膜过程如图 7 所示: 在共溅射的 Cu-In 预置膜表面喷涂硒粉, 在低真空气氛下加热, 当硒源温度达到熔点以后, 表层硒粉融化成为液态, 随即向底部的 Cu-In 层扩散, Cu-In 预置膜与硒源的反应属于固-液反应, 反应首先发生在 Cu-In 层与硒粉的接触面上, 反应界面随时间向预置膜内层移动, 直到反应结束. 在界面处化学反应能很快完成, 硒元素的扩散成为控制环节. 与其相比, 在硒气氛下的硒化过程

中, 硒的气态分子以较高的扩散自由能, 迅速通过晶粒间隙, 进入 Cu-In 预置膜, 使预置膜表层和内层同时生成 CuInSe_2 化合物, 反应速率与扩散速率相当, 很难确定控制环节.

在另一个研究方向, 硒化、退火同步完成与分步完成的区别在于前者保留了一个 250°C , 30 min 稳定的硒化过程, 而后者则是直接步入高温阶段, 使硒化过程在升温途中完成. 两种方法都可以实现硒化反应制备 CIS 薄膜的目的, 而且高温退火处理可以在一定程度上缩小二者在形貌、相结构等方面的差异, 但是 250°C 的硒化过程是不能忽略的. 首先, 硒化反应选用 250°C 较为合理, 因为这一温度高出硒的熔点几十度, 由图 3 所示, 硒蒸气压在这一温度已基本达到稳定, 而且 Se 在这一温度的蒸发速率和气流速率适中, 能使反应速率和扩散速率达到理想状态, 而采用硒化和退火同步完成的方案, 硒化过程实际是在升温途中完成, 温度、气压及反应速率不断变化, 反应在不稳定的过程中进行, 由此制备的 CIS 薄膜的性能和质量必然会受到影响. 选用 250°C 作为硒化温度而不是更高的温度是因为: 一方面该硒化温度为 Cu-In 预置膜提供了缓慢而充分的硒化反应, 避免了高温快速反应时 In-Se 化合物的生成. 另一方面, 可以为高温再结晶提供结晶充分而稳定的 Cu-In 预置膜.

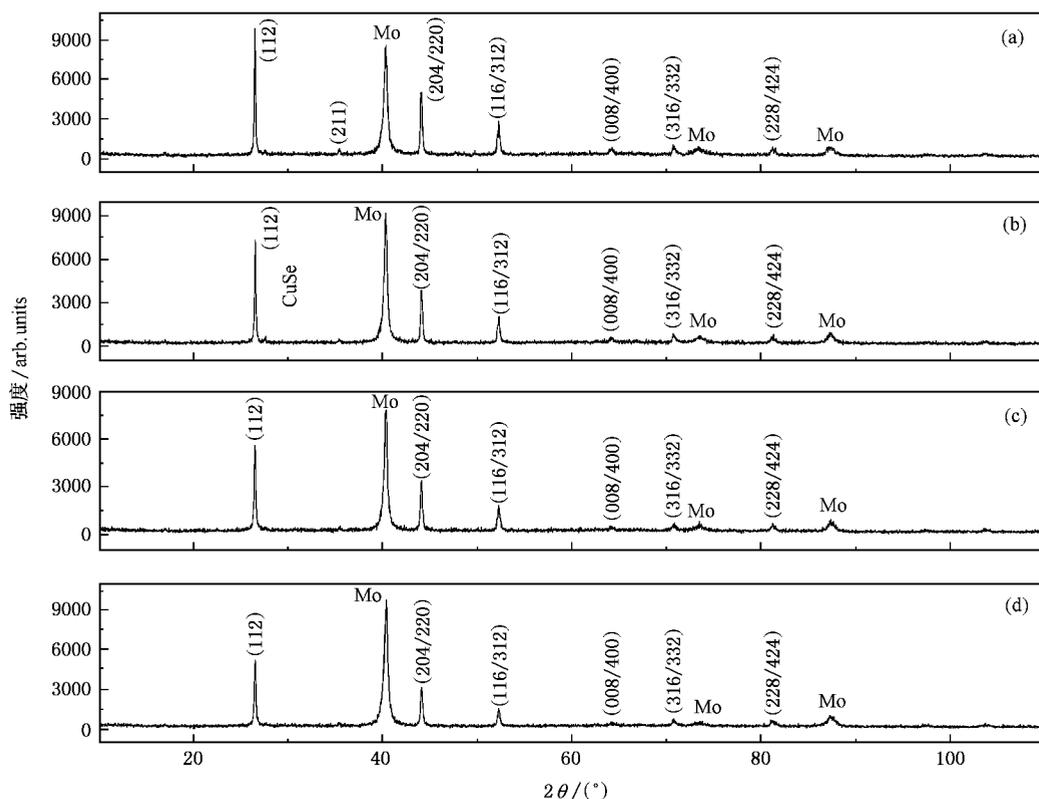


图6 采用不同硒化方案制备的 CuInSe_2 薄膜的 XRD 谱 (a) 第二种硒化方案 (b) 第三种硒化方案 (c) 第四种硒化方案; (d) 五种硒化方案

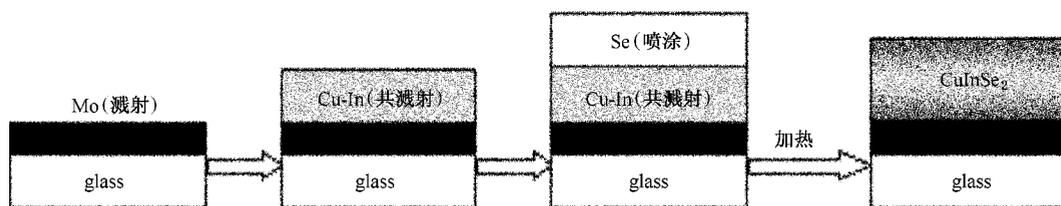


图7 表面喷粉硒化法的成膜过程示意图

通过对以上五种方案的比较,不难发现:采用硒舟和衬底近距离、面对面摆放, 250°C 硒化 30 min, 450°C 退火 60 min 的方法(方案 1)可以得到更为理想的晶粒和薄膜形貌,制备出符合化学计量比的黄铜矿型 CIS 薄膜。表面喷涂硒粉真空硒化的方法虽然没有得到理想的大块晶粒,但是 XRD 衍射谱(图 6(c)(d))表明该薄膜仍属于黄铜矿 CuInSe_2 结构,而且该工艺的优点在于可以根据预置膜的面积和厚度,在预置膜表面覆盖适量的硒粉作为硒源,从而大大节省了原料,避免了硒蒸气的污染。随着对该工艺的进一步研究与改进,该方案仍不失为一种合理而有效的制备技术。

在以上的研究中还发现,硒化温度的变化会导致薄膜成分的差异,因此实验室选用方案 1(最理想的方案),改变部分参数,进一步研究了硒化温度、退火温度和退火时间对薄膜成分的影响。如图 8(a)所示,为了分析硒化温度对薄膜成分的影响,在 $210\text{--}350^\circ\text{C}$ 之间选取了 4 个不同的硒化温度, Cu, In, Se 三种元素百分含量的变化趋势如图 8(b)所示,随硒化温度的增加, Cu% 下降, In% 相对上升, Se% 变化不明显。如图 8(c)所示,为了分析退火温度对薄膜成分的影响,在 $400\text{--}550^\circ\text{C}$ 之间选取 4 个不同的退火温度,图 8(d)的关系曲线表明随退火温度的增加, In% 下降, Cu% 相对上升, Se% 变化不明显。如图 8

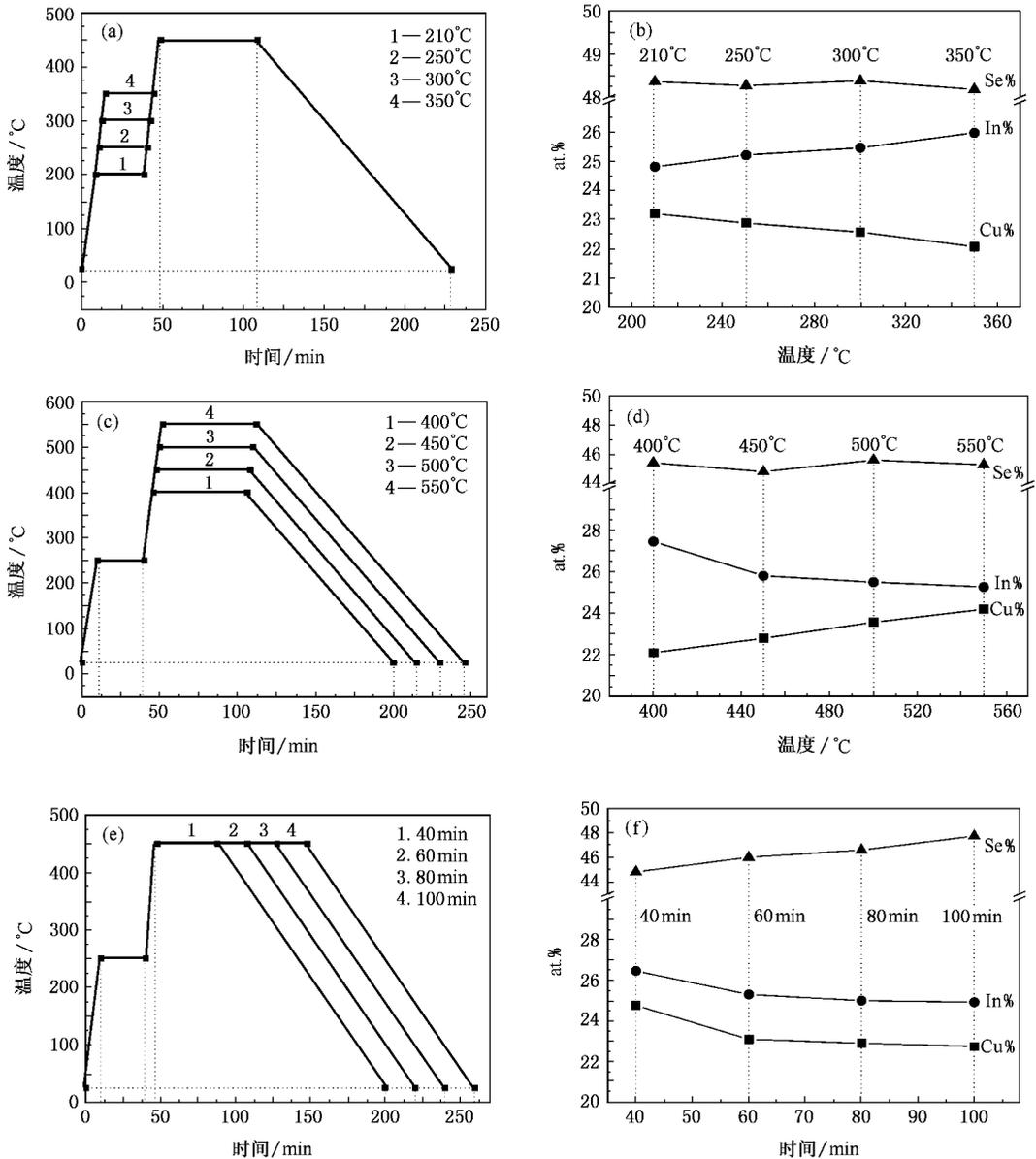


图 8 硒化退火条件与 CIS 薄膜成分的关系曲线 (a) 不同硒化温度的温度-时间曲线 (b) 薄膜成分-硒化温度曲线 (c) 不同退火温度的温度-时间曲线 (d) 薄膜成分-退火温度曲线 (e) 不同退火时间的温度-时间曲线 (f) 薄膜成分-退火时间曲线

(e) 所示, 为了分析退火时间的影响, 针对 450°C 退火过程, 选取了 40 min, 60 min, 80 min 和 100 min 四个不同的退火时间, 图 8 (f) 的关系曲线表明: 随退火时间的增加, Se% 相对上升, Cu% 和 In% 呈下降趋势。

在硒化退火过程中, 由于单质或化合物的蒸发和分解, Cu, In 元素会有一定程度的损失, 图 8 反映了硒化温度、退火温度和退火时间对薄膜成分的影响。Cu, In, Se 的百分含量和硒化退火条件的关系表明: 采用低温 (210°C) 硒化时 (如图 8 (b) 所示), 预置

膜中的 Cu/In 原子比 (0.90) 和硒化后 CuInSe_2 薄膜的 Cu/In 原子比 (0.91) 相接近。随硒化温度的增加, Cu/In 比例下降, 说明 Cu 元素的损失随温度的增加而增加。在分析退火温度的影响时发现, 预置膜经过 400°C 低温退火后, CIS 薄膜中的 Cu/In (0.82) 低于 Cu-In 预置膜中的 Cu/In (0.90), 如图 8 (d) 曲线所示, 说明在 400°C 退火, 薄膜中 Cu 元素的损失高于 In 的损失, 但随退火温度的增加, Cu/In 比例呈现上升趋势, 表明 In 的损失加剧; 在分析退火时间的影响时发现, 随退火时间的延长 (从 40 min 到 80 min),

$\text{Cu}\%$ 、 $\text{In}\%$ 都呈下降趋势, 如图 8(f) 所示, 表明两种元素都有一定程度的损失. 当退火时间 $> 80 \text{ min}$ 时 Cu 、 In 元素的损失增幅缓慢, $\text{Cu}\%$ 、 $\text{In}\%$ 趋于稳定. 在实验过程中, 由于硒化温度没有超过 550°C , 所以 Se 没有出现明显的反蒸发现象. 实验中还发现, 在该设备和工艺下, 当薄膜成分满足化学计量比 1:1:2 的要求时, CIS 薄膜很少出现二元杂质相, 因此制备黄铜矿 CIS 薄膜的关键在于控制薄膜成分. 根据图 8 得出的硒化退火条件与 Cu 、 In 百分含量的关系曲线, 针对 Cu-In 预置膜的成分, 合理的选取硒化温度、退火温度和退火时间, 可以获得符合化学计量比, 且具有单一黄铜矿结构的 CuInSe_2 薄膜.

4. 结 论

本文以共溅射法制备的 Cu-In 预制膜为衬底材料, 以高纯硒粉为原料, 尝试了几种特殊的硒化方案, 包括单源硒化法、双源硒化法、表面喷粉硒化法、

分步硒化退火和同步硒化退火等 5 种具有代表性和创新性的方案, 研究了硒源的摆放方式、升温方法对薄膜质量的影响, 比较了不同方法制备的 CIS 薄膜在形貌、成分、相结构等方面的异同. 研究发现: 采用硒舟和衬底近距离、面对面摆放, 250°C 硒化 30 min, 450°C 退火 60 min 的方法可以得到最为理想的晶形, 制备出符合化学计量比的黄铜矿型 CIS 薄膜. 表面喷涂硒粉真空硒化的方法得到了细小的薄膜晶粒和平整致密的表面形貌, XRD 衍射谱表明该薄膜同样属于黄铜矿 CuInSe_2 结构, 而且该工艺在预置膜表面覆盖适量的硒粉, 大大节省了硒源的使用量, 在一定程度上避免了硒蒸气的污染. 随着对该工艺的进一步研究与改进, 该方案仍不失为一种合理而有效的 CIS 薄膜制备技术.

鉴于硒化退火条件对薄膜成分的影响, 本文系统的研究了各元素的百分含量随硒化温度、退火温度和退火时间的变化规律, 为更准确的把握 CIS 薄膜的成分和相结构提供有益的借鉴.

-
- [1] Adurodija F O, Song J, Kim S D *et al* 1999 *Thin Solid Films* **338** 13
- [2] Rau U, Schock H W 1999 *Appl. Phys. A* **69** 131
- [3] Schon J H, Alberts V, Bucher E 1999 *Semicond. Sci. Technol.* **14** 657
- [4] Yuksel O F, Baso B M, Safak H, Karabiyik H 2001 *Appl. Phys. A* **73** 387
- [5] Ramanathan K, Contreras M A, Perkins C L *et al* 2003 *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **11** 225
- [6] Caballero R, Guillen C 2002 *Thin Solid Films* **403** 107
- [7] Bekker J, Alberts V, Witcomb M J 2001 *Thin Solid Films* **12** 40
- [8] Powalla M, Dimmler B 2003 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **12** 27
- [9] Kenji Y, Daisuke M, Tetsuo I 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 259
- [10] Joachim K, Kai S, Ilka L *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5474
- [11] Hagiwara Y, Nakada T, Kunioka A 2001 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **14** 267
- [12] Wijesundera R P, Siripala W 2004 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **81** 147
- [13] Yukawa T, Kuwabara K, Koumoto K 1996 *Thin Solid Films* **286** 151
- [14] Nakamura S, Yamamoto A 2003 *Solar Energy Mater. Sol. Cells* **75** 81
- [15] Bekker J, Alberts V, Witcomb M J *et al* 2001 *Thin Solid Films* **387** 40
- [16] Pisarkiewicz T, Jankowski H 2003 *Vacuum* **70** 435
- [17] Caballero R, Guillen C 2005 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **86** 1

Influence of selenization on the surface morphology and phase structure of CuInSe_2 thin films^{*}

Li Jian Zhu Jie[†]

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China)

(Received 8 December 2005 ; revised manuscript received 29 May 2006)

Abstract

Co-sputtered Cu-In precursors were used as the backing materials , and selenium powder was employed as the raw materials . Five kinds of representative or innovative selenization schemes , including single selenium source , double selenium source , powder spraying , selenizing and annealing step by step or simultaneously , were applied to grow CuInSe_2 (CIS) thin films . The influence of selenium source location and temperature rising methods on the property of CIS films was evaluated . The similarities and differences in the morphology , composition and phase structure among different methods were compared . The relationship between selenization temperature , anneal temperature , anneal time and the composition of CIS thin films was researched . The rules how element percent alters with the selenization and anneal condition are established , which can provide a reference to better control the composition and phase structure of CIS thin films .

Keywords : Cu-In precursor , co-sputtering , selenization , CIS thin films

PACC : 8140 , 8115N , 8115G , 8220

^{*} Project supported by the 422 High Grade Innovation Personnel Project of USTB (Grant No. 00007411).

[†] Corresponding. E-mail : jiezh@skl.ustb.edu.cn