

Selenization 압력이 CuInSe₂ 박막의 특성에 미치는 영향

김상덕 · 김형준 · 송진수* · 윤경훈*

서울대학교 재료공학부

*한국에너지기술연구소

(1998년 5월 20일 접수)

Effect of Selenization Pressure on the Properties of CuInSe₂ Thin Films

S. D. Kim, H. J. Kim, J. S. Song* and K. H. Yoon*

School of Material Science and Engineering, Seoul National University

*Korea Institute of Energy Research

(Received May 20, 1998)

요 약

Cu-In 금속층을 증착한 뒤, 이를 selenization하는 이단계 방법에 의하여 CuInSe₂ 박막을 형성하였다. Cu-In 금속층은 co-sputtering 방법을 이용하여 상온에서 증착하였다. Cu₁₁In₉ 상과 CuIn₂ 상이 공존하였고, Cu의 양이 증가할수록 Cu₁₁In₉ 상이 많이 존재하였다. Selenization은 진공과 상압의 두가지 조건에서 증착하였다. 상압하에서 증착할 때보다 진공중에서 증착할 때, 더 소수의 화합물만을 형성하고 낮은 온도에서 CuInSe₂ 단일상을 형성하였다. 이로 인해 진공중에서 증착하였을 때 표면 거칠기가 적고 입자가 크며 결정성이 좋은 CuInSe₂ 박막을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

CuInSe₂ thin films have been formed by two-step method, in which Cu-In alloy layer was first deposited and then it was selenized. Cu-In alloy layers were deposited by co-sputtering method at ambient temperature. XRD analysis showed that both of Cu₁₁In₉ and CuIn₂ phases were formed from these films. Cu₁₁In₉ peak intensity was increased with varying the composition from In-rich to Cu-rich. The metallic layers were selenized either in low pressure of 10 mTorr or in atmospheric pressure (AP). Less compounds of Cu-Se and In-Se were observed during the early stage of selenization and also CuInSe₂ single phase was more easily formed in vacuum than in atmospheric pressure. Therefore, CuInSe₂ thin films selenized in vacuum showed lower roughness, larger grain size and better crystallinity than those in AP.

Key words : CuInSe₂, Selenization, Co-sputtering

1. 서 론

CuInSe₂ 및 그 화합물(Ga 또는 S)은 좋은 광전압 특성을 가지고 있기 때문에, 태양전지의 광흡수층으로 주목받고 있다. 이러한 CuInSe₂ 박막을 증착하는 방법은 스퍼터링법,¹⁾ 전기도금법,²⁻⁴⁾ 삼원증발증착법,⁵⁾ flash evaporation,⁶⁾ spray pyrolysis,⁷⁾ selenization법⁸⁻¹⁰⁾ 등 여러 가지가 있다. 이 중 0.5 cm² 정도의 작은 면적에서 가장 높은 효율은 삼원증발증착법에 의하여 얻어지고 있다.¹¹⁾ 하지만 이 방법은 대면적화시 진공장비의 대형화로 인한 비용의 증가로 인하여 실용화에 문제가 있다. 이 방법 외에 10% 이상의 효율을 나타내는 방법은

selenization 방법뿐이다. 이는 Cu-In 금속층을 먼저 증착한 뒤에 Se를 반응시켜서 CuInSe₂ 화합물을 만드는 것인데, 양질의 태양전지용 박막을 형성할 수 있기 때문에 현재 많은 연구가 이루어지고 있다. CuInSe₂ 박막의 성질은 초기에 형성되는 Cu-In 금속층의 형태와 성질에 크게 영향을 받기 때문에, 금속층에 대한 정확한 이해와 조절이 필요하다고 할 수 있다. Cu-In 조성이 균일하게 섞여 있을 때 화학양론적이고 양질의 CuInSe₂ 박막을 형성하기 쉬운 것이기 때문에, 많은 연구자들은 two layers, three layers, ultra thin multi layers 등의 여러 가지 적층 방법에 의하여 금속층을 형성하였다.¹²⁾ 이 중 Cu-In의 동시증착이 가장 균일한 박막을 얻을 수 있을

것으로 예측되나, 아직까지 이에 관한 연구는 많이 이루어지지 않고 있다. 또한 selenization 시에 압력이나 분위기에 따른 박막 특성 변화에 대한 연구는 매우 중요한 것임에도 불구하고 많은 연구가 이루어져 있지 못하다.

2. 실험방법

Cu-In 금속층은 상온에서 d.c. co-sputtering 방법으로 동시증착하였다. 기판과 타겟 사이의 거리를 20 cm로 멀리하고, 증착시 기판을 회전시켜서 기판 전체의 균일성을 향상시켰다. Indium 타겟의 전력을 60 watt로 고정시키고, copper 타겟의 전력을 20 watt에서 50 watt까지 변화시켜서 조성을 조절하였다. 기판은 soda lime silica glass를 사용하였다. rotary pump와 turbo molecular pump를 사용하여 10^{-7} torr까지 초기진공을 유지한 뒤, 1.5×10^{-3} torr에서 증착하였다. 두께는 대략 8000 Å으로 고정시켰다.

CuInSe_2 박막을 형성하기 위하여 두 가지 장비를 이용하여 selenization 반응을 하였다. 하나는 Ar 분위기의 상압하에서 증착할 수 있는 장비이다. 기판과 원료 쪽을 heating coil을 이용하여 각각 가열할 수 있으며, 각 증착시간은 1시간으로 하였다. H_2Se 기체의 극독성으로 인한 비용 및 안전상의 문제 때문에, selenium pellet을 원료로 사용하였다. Selenium의 녹는 온도인 217°C 보다 훨씬 높은 온도인 350°C 이상의 온도로 원료 쪽을 가열하여, 충분한 증기압을 얻은 뒤 Ar 기체를 이용하여 기판 쪽으로 이동시켜서 반응을 시켰다. 다른 하나는 rotary pump를 이용하여 10 mtorr까지 진공을 유지하면서 증착할 수 있는 장비이다. 기판과 원료를 graphite box 속에 같이 넣고 가열하여, 높은 증기압을 유지할 수 있도록 하였다. Graphite box를 넣은 quartz관 주변에 4개의 할로젠 램프를 장착하여 기판을 가열하였다. 두 가지 장비에서 온도 상승은 동일하게 다단계법을 이용하였다. 즉, selenium의 녹는 온도보다 약간 높은 온도인 250°C 에서 10분간 유지한 뒤, 다시 350°C 이상의 고온으로 상승시켰다. 이는 반응 초기에 낮은 온도를 유지함으로써, 급격한 반응을 억제할 수 있기 때문이다. 증착한 시편들은 x-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope(SEM), energy dispersive spectroscopy(EDS), 4 point probe, Auger electron spectroscopy(AES), Raman spectroscopy 등을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

증착한 Cu-In 금속층에 대한 XRD 분석결과를 나타

낸 것이 Fig. 1이다. 이 때 In 전력을 고정시킨 채 Cu 전력만 변화시켜서 Cu/In 전력비를 조절하였고, 증착된 막의 조성은 EDS를 통하여 분석하였다. 대부분 영역에서 CuIn_2 와 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 의 두 가지 상으로 존재하였고, In이 매우 과잉인 영역인 Fig. 1(a)에서만 In 상이 조금 존재하였다. 상평형도에서 확인할 수 있듯이, 열역학적으로 안정한 CuIn 상이 존재하지 않는다.¹³⁾ 이로 인해 Cu-In 금속층은 Cu 과잉상인 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 상과 In 과잉상인 CuIn_2 상을 가지게 되며, Cu와 In의 조성이 변함에 따라 그 상대적인 양이 변하게 된다. Cu/In 비가 증가할수록 Cu 과잉상인 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 상이 증가하기 때문에, Fig. 1에서 보듯이 CuIn_2 상의 특성피크가 감소하고 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 상의 특성피크가 증가하게 된다.

이들 금속층에 대한 표면형상을 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. EDS 분석 결과 입자 형태로 존재하는 것은 In 과잉인 상(Cu:0.38, In:0.62)이고, 기저에 평활한 막으로 존재하는 것은 Cu 과잉인 상(Cu:0.54, In:0.46)임을 확인할 수 있었다. 비록 EDS 분석시 입사전자빔에 의하여 방출되는 X선의 반응부피가 상당히 크고 또 EDS에 의한 측정방법이 어느 정도 오차를 가지고 있기 때문에, 측정된 EDS 값이 그 상의 정확한 조성비를 나타내지는 못할지라도, Fig. 1의 XRD 결과와 더불어 생각할 때 입자 형태로 존재하는 것은 CuIn_2 상이고, 기저에 평활한 막으로 존재하는 것은 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 상임을 알 수 있었

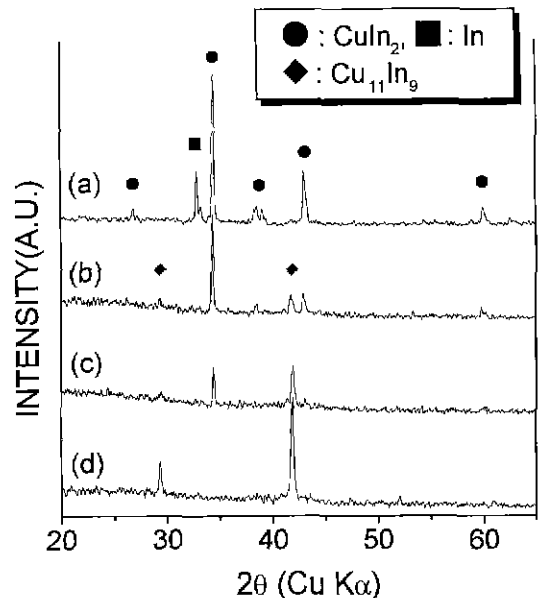


Fig. 1. XRD patterns of Cu-In alloy films with various compositions; (a) Cu/In=0.46, (b) 0.64, (c) 0.81 and (d) 1.11.

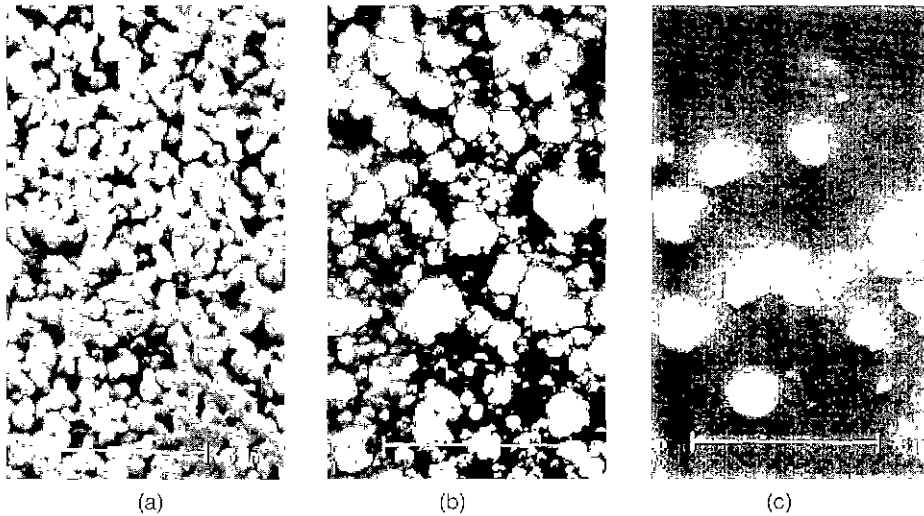


Fig. 2. SEM micrographs of Cu-In alloy films with various compositions; (a) Cu/In=0.64, (b) 0.81 and (c) 1.11.

다. 한편, XRD 결과에서와 마찬가지로 Cu/In 조성비가 증가할수록 CuIn₂ 입자의 양이 줄어들음을 알 수 있다.

Cu/In 전력비에 따른 박막의 조성비를 나타낸 것이 Fig. 3이다. 넓은 범위에서 거의 직선적으로 변함을 알 수 있다. 이는 Cu 타겟의 전력이 변함에 따라 선형적으로 비례하여 Cu 입자가 스퍼터링 되어지기 때문이다. Cu 타겟만을 스퍼터링하였을 때, Cu 타겟의 전력에 선형적으로 비례하여 증착속도가 변하는 것으로부터도 이를 확인할 수 있었다. 이로부터 전력비를 조정함으로써, 원하는 조성의 박막을 제현성있게 증착할 수 있음을 알

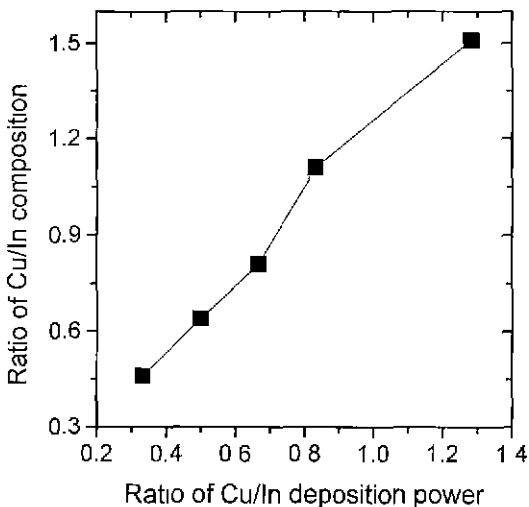


Fig. 3. A plot of the Cu/In compositional ratio versus the ratio of Cu/In deposition power.

수 있다. 즉, Cu-In 동시증착법은 넓은 조성영역에서 원하는 조성을 간편하고 정확하게 조절할 수 있는 방법이라 할 수 있다.

일반적으로 selenization 반응 초기에 Cu-In 상이 Se와 반응하여 Cu-Se 화합물들과 In-Se 화합물들을 생성하고, 이들이 반응을 하여 CuInSe₂ 박막을 형성한다고 알려져 있다.^{14,15)} 이 때 생성되는 Cu-Se 화합물과 In-Se 화합물은 각 보고자들에 의해 다른 결과를 보이는데, 이는 Cu-In 금속층 증착 방법 및 selenization 조건이 다르기 때문이다. Selenization 압력이 변할 때 낮은 온도에서 어떤 반응 과정을 거쳐서 CuInSe₂ 박막을 형성하는지 알아보기 위하여, 온도별 화합물을 살펴보았다. 이를 나타낸 것이 Table 1인데 반응시간은 1시간으로 하였으며, 각 화합물은 XRD를 통하여 확인하였다. 진공중에서 증착하였을 때는 250°C에서 모든 Cu₁₁In₉ 상과 CuIn₂ 상이 selenium과 반응하여 CuSe₂ 상과 InSe 상을 형성하였고, 300°C에서는 CuInSe₂ 단일상을 형성하였다. 반면 상압하에서 증착하였을 때는 다양한 화합물을 형성하였다. 250°C에서는 CuIn₂ 상과 Cu₁₁In₉ 상이 selenium과 반응하여 여러 가지 상들을 형성하지만, 일부 Cu₁₁In₉ 상이 Se와 반응하지 않고 존재하였다. 온도가 증가함에 따라 여러 가지 Cu-Se 화합물들과 In-Se 화합물들이 형성되며 400°C 이상의 고온에서 CuInSe₂ 단일상을 형성하였다. 이로부터 진공중에서 반응을 시켰을 때, 더 낮은 온도에서 반응이 일어나고 열역학적으로 보다 안정한 소수의 화합물들이 쉽게 형성됨을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 selenization 반응 후의 박막의 두께는 약 2 μm로 selenization 전보다 대략 2.5 배

Table 1. List of Compounds in Various Selenization Temperatures and Pressures

Temperature(°C) Atmosphere	Precursor	250°C	300°C	350°C	Above 400°C
Selenization In Ar at 1 atm	Cu ₁₁ In ₉ , CuIn ₂	Cu ₁₁ In ₉ , Cu ₂ Se, InSe, In ₂ Se ₃ , In. CIS(CuInSe ₂)	Cu _{2-x} Se, CuSe, InSe, In ₂ Se ₃ , CIS	Cu _{2-x} Se, CIS	CIS
Selenization In vacuum	Cu ₁₁ In ₉ , CuIn ₂	CuSe ₂ , InSe	CIS	CIS	CIS

정도 부피가 팽창하였다. 상압하에서는 기상의 Ar 입자들에 의한 압력 때문에 자유롭게 각 원소들이 이동을 하지 못하게 된다. 이로 인해 열역학적으로 가장 안정한 상을 형성하지 못하고 여러 가지 상들이 혼재하며, 또 원소들이 어느 정도 충분한 에너지를 가질 수 있는 높은 온도에서 반응이 이루어지는 것이다.

일반적으로 non-molecularity(Δm)과 non-stoichiometry(Δs)는 CuInSe₂ 조성을 나타내는 두 가지 척도로 널리 사용되고 있다.¹⁶⁾

$$\Delta m = [\text{Cu}]/[\text{In}] - 1 \tag{1}$$

$$\Delta s = 2[\text{Se}]/([\text{Cu}] + 3[\text{In}]) - 1 \tag{2}$$

여기서 [Cu], [In], [Se]는 각각 Cu, In, Se 원자의 농도를 의미한다. Cu 과잉일 때는 $\Delta m > 0$ 이 되고, In 과잉일 때는 $\Delta m < 0$ 이 된다. Se이 과잉일 때는 $\Delta s > 0$ 이 되고, Se이 부족할 때는 $\Delta s < 0$ 이 된다.

Selenization 압력에 따른 온도별 조성을 나타낸 것이

Fig. 4와 Fig. 5이다. Fig. 4에서는 Cu와 In의 비를 나타내는 Δm 에 대하여 나타냈고, Fig. 5에서는 금속물질에 대한 Se의 비를 나타내는 Δs 에 대하여 나타냈다. 진공중에서 증착할 때는 250°C일 때 Cu와 Se의 조성이 매우 크다. 이는 Table 1에서 보듯이 250°C에서 모든 Cu-In 금속층이 selenium과 반응을 하여 Cu-Se 화합물과 In-Se 화합물을 형성하였고, 그 과정에서 휘발성이 강한 In₂Se 상이 휘발되었기 때문이다. 300°C 이상에서는 CuInSe₂ 단일상을 형성하기 때문에 조성의 변화가 거의 없다. 한편 상압하에서 selenization할 때는 250°C에서는 Cu-In 금속층이 selenium과 완전히 반응하지 못하기 때문에 낮은 Δs 값을 가진다. 300°C에서 모든 Cu-In 금속층이 selenium과 반응을 하기 때문에 Cu-Se 화합물과 In-Se 화합물 형성이 가장 활발하다. 이로 인해 In₂Se 상이 많이 휘발되어 가장 큰 Δm 값을 나타낸다. 하지만 그 값은 진공하에서 250°C에서 증착할 때보다는 훨씬 작은 값이다. 즉, 상압하에서 증착할 때는 여러 가

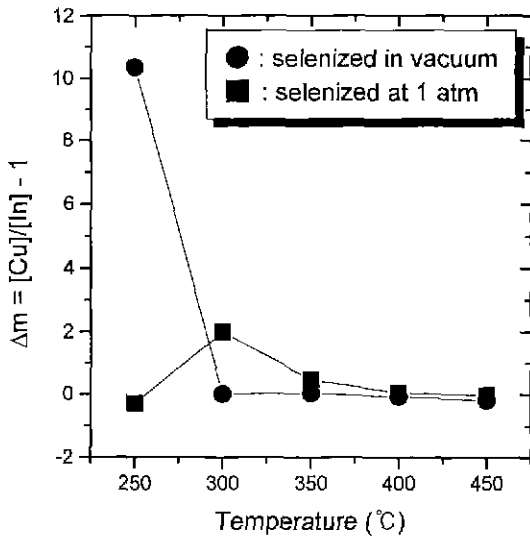


Fig. 4. A variation of the non-molecularity(Δm) of the selenized CuInSe₂ film as a function of selenization temperature at two different chamber pressures.

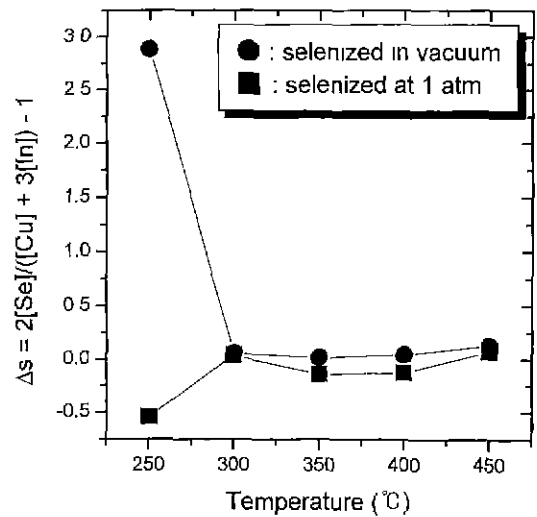


Fig. 5. A variation of the non-stoichiometry(Δs) of the selenized CuInSe₂ film as a function of selenization temperature at two different chamber pressures.

지 화합물들이 넓은 범위의 온도에 걸쳐서 형성되기 때문에 In₂Se 상으로 형성되는 양이 적어서 휘발되는 In의 양이 많지 않다. CuInSe₂ 단일상으로 존재할 때를 비교하여 보면, 진공중에서 증착한 경우에 상압에서 증착한 경우보다 In과 Se의 양이 더 많이 존재한다. 이는 진공중에서 증착할 때는 밀폐된 graphite box 속에서 증착하였기 때문이다. 즉, In과 Se의 부분증기압이 더 높아서, In이 적게 휘발하고 Se의 양이 더 많이 존재하는 것이다.

각 온도별 비저항을 측정할 결과를 나타낸 것이 Fig. 6이다. 낮은 온도에서 비저항이 낮다가 온도가 올라감에 따라 저항이 높아졌는데, 이는 낮은 온도에서 비저항이

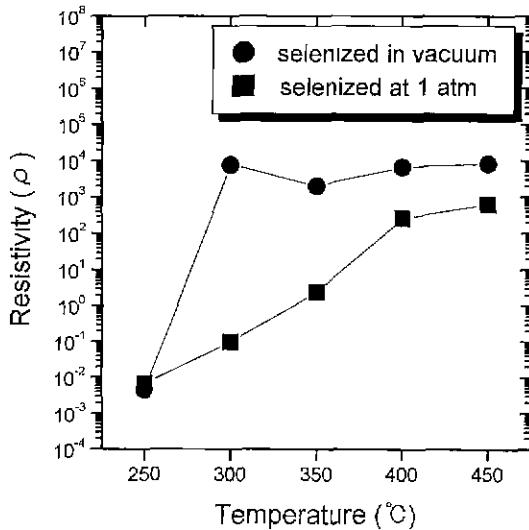


Fig. 6. A variation of the CuInSe₂ films resistivities as a function of selenization temperature at two different chamber pressures.

낮은 Cu-Se 화합물이 존재하기 때문이다. 그리고 진공중에서 증착한 경우가 상압하에서 증착한 경우보다 비저항이 높게 나타났다. 일반적으로 CuInSe₂ 박막은 In의 조성이 증가할수록 더 높은 비저항을 가진다고 알려져 있다.¹⁴⁾ Fig. 4에서 보듯이 진공중에서 증착한 박막의 In의 조성이 더 높기 때문에 비저항이 더 높게 나타난 것이다. 진공중에서 증착한 경우에는 300°C부터 일정한 비저항을 가지고, 상압하에서 증착한 경우에는 400°C부터 일정한 저항을 가지는데 이는 Table 1에서 보듯이 그 온도부터 CuInSe₂ 단일상으로 존재하기 때문이다. 즉 고온이 되면서 selenization 초기에 나타나는 Cu-Se 화합물이 사라짐으로 인해 일정한 비저항 값을 가진다.

Selenization 압력에 따른 표면 형상 변화를 알아보기 위하여 SEM 분석을 하였다. 그 결과를 나타낸 것이 Fig. 7이다. Table 1에서 알 수 있듯이 selenization 반응시 박막이 부피 팽창을 하면서 원소들이 재배열할 때 상압하에서는 기상압력으로 인하여 이동이 제한되기 때문에 넓은 온도 범위에서 많은 화합물을 형성하면서 반응이 일어난다. 한편 진공하에서는 원소들이 비교적 자유롭게 이동을 하여 열역학적으로 안정한 소수의 화합물들만을 형성하고 좁은 온도 범위에서 모든 반응이 일어난다. 즉, 상압하에서는 박막이 전체적으로 균일하지 못한 반응을 거쳐서 CuInSe₂ 단일상을 형성하게 되는데 비해, 진공하에서는 박막이 균일한 반응이 거쳐서 CuInSe₂ 상을 형성하게 된다. 이로 인해 상압하에서 증착한 것은 두 가지 형태의 입자모양을 가지는 반면 진공중에서 증착한 것은 한가지만의 입자들로 이루어진다. 그리고 진공중에서 증착한 박막은 상압하에서 증착한 것에 비하여 평활하며 더 큰 입자들로 이루어져 있다.

Raman spectroscopy로 분석한 결과를 나타낸 것이 Fig. 8이다. 이 때 selenization 온도는 400°C로 하였다.

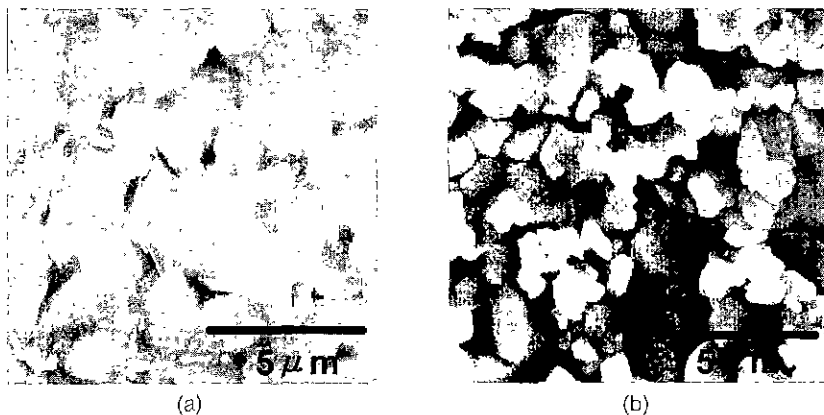


Fig. 7. SEM micrographs of CuInSe₂ films selenized: (a) in vacuum and (b) at 1 atm.

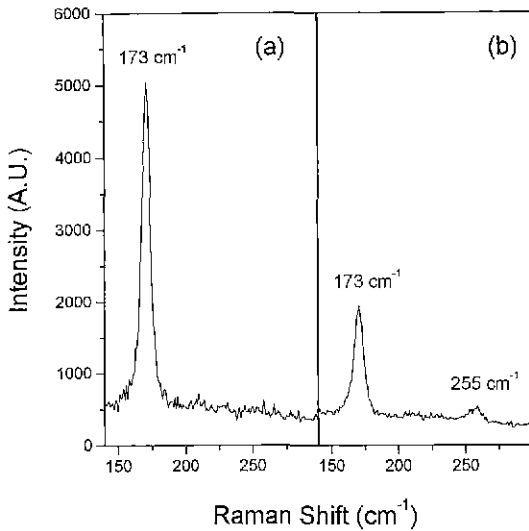


Fig. 8. Raman spectra of CuInSe_2 films for two different selenization pressures; (a) selenized in vacuum and (b) selenized at 1 atm.

CuInSe_2 chalcopyrite 상의 A1 mode를 나타내는 173 cm^{-1} 을 비교하여보면, 상압하에서 증착한 경우보다 진공중에서 증착한 경우에 훨씬 더 피크의 강도가 크게 나타났다.¹⁷⁾ 또 상압하에서 증착한 경우에는 255 cm^{-1} 근처에 나타나는 Cu-Se 이차상 특성 피크가 조금 나타나는 반면, 진공중에서 증착한 경우에는 이차상이 전혀 없었다.¹⁸⁾ 이로 미루어 상압하에서 증착하였을 때는 비록 XRD 상으로는 나타나지 않지만 Cu-Se 이차상이 일부 존재함을 알 수 있다. 이는 앞에서 살펴본 바와 같이 진공하에서는 균일한 반응이 거쳐서 CuInSe_2 상을 형성하는데 비해, 상압하에서는 박막이 균일하지 못한 반응을 거쳐서 CuInSe_2 박막을 형성하기 때문에 결정성이 떨어지고 이차상이 존재하게 된다.

태양전지로 응용시에 그 효율에 가장 크게 영향을 미치는 것이 minority carrier의 diffusion length와 life time, 그리고 광창층과의 계면특성 등이다. 여기에 영향을 미치는 것은 여러 가지가 있지만, 입계가 적게 존재해야 하고, 입자들이 균일하고, 이차상이 적게 존재하며, 계면에 불순물이 적게 존재하는 것이 좋다. 앞에서 확인하였듯이 진공중에서 증착한 박막이 이러한 조건을 충족시키고 있다. 따라서 진공하에서 증착한 박막이 고효율 태양전지로의 응용에 충분한 양질의 박막임을 알 수 있다.

4. 결 론

Cu-In 금속층을 co-sputtering 법으로 동시 증착하였을 때, CuIn_2 입자와 평활한 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 의 두 가지 상으로

존재하며, Cu의 양이 증가할수록 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 상이 더 많이 존재한다. Cu/In 전력비를 변화시켰을 때 넓은 범위에서 거의 선형적으로 조성이 변하기 때문에, Cu-In 동시 증착 방법은 원하는 조성을 재현성있고 정확히 조절할 수 있는 방법임을 알 수 있다. Selenization 압력을 진공으로 하였을 때가 상압으로 하였을 때보다 더 소수의 화합물만을 형성하고 낮은 온도에서 CuInSe_2 단일상을 형성하였다. 이로 인해 진공하에서 반응시켰을 때 표면 거칠기가 적고, 입자가 크며, 조성균일성이 좋은 양질의 CuInSe_2 박막을 형성하였다.

REFERENCES

1. T. Nakada, K. Migata and A. Kunioka, "Polycrystalline CuInSe_2 Thin Films for Solar Cells by Three-Source Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1169-1172 (1993).
2. C. Guillen and J. Herrero, "Reaction Pathways to CuInSe_2 Formation from Electrodeposited Precursors," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(6), 1834-1838 (1995)
3. J. F. Guillemoles, P. Cowache, A. Lussan, K. Fezzaa, F. Boisivon, J. Vedel and D. Lincot, "One Step Electrodeposition of CuInSe_2 : Improved Structural, Electronic and Photovoltaic Properties by Annealing under High Selenium Pressure," *J. Appl. Phys.*, **79**(9), 7293-7302 (1996).
4. S. Endo, Y. Nagahori and S. Nomura, "Preparation of CuInSe_2 Thin Films by the Pulse-Plated Electrodeposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L1101-L1103 (1996).
5. Y. H. Cheng, B. H. Tseng and H. L. Hwang, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies on Surface Modification of CuInSe_2 ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, Suppl. 32-3, 86-87 (1993)
6. R. D. L. Kristensen, S. N. Sahu and D. Haneman, "Flash Evaporation of CuInSe_2 Films," *Solar Energy Materials*, **17**, 329-345 (1988).
7. S. Shirakata, T. Murakami, T. Kariya and S. Isomura, "Preparation of CuInSe_2 Thin Films by Chemical Spray Pyrolysis," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 191-199 (1996).
8. Y. E. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, K. K. Lee, B. H. Choi, K. H. Yoon and J. S. Song, "Preparation of Homogeneous Polycrystalline CuInSe_2 Thin Films by a Two-Step Chemical-Vapor-Transport Process," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(2), 558-561 (1994).
9. S. T. Lakshmikummar and A. C. Rastogi, "Selenization of Cu and In Thin Films for the Preparation of Selenide Photo-Absorber Layers in Solar Cells using Se Vapour Source," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **32**, 7-19 (1994).
10. M. Casteleyn, M. Burgelman, B. Depuydt and A. Vervaet, "High Pressure Selenization of CuInSe_2 ," *13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice*,

- October, 1987-1990 (1995).
11. J. R. Tuttle, J. S. Ward, A. Duda, T. A. Berens, M. A. Contreras, K. R. Ramanathan, A. L. Tennant, J. Keane, E. D. Cole, K. Emery and R. Noufi, "The Performance of Cu(In,Ga)Se₂-Based Solar Cells in Conventional and Concentrator Application," *Proc. of the 1996 Spring MRS Meeting*, San Fran., CA, **8-12**, 143 (1996).
 12. J. Kessler, H. Dittrich, F. Grunwald and H. W. Schock, "Low Pressure Vapor Phase Selenization of Cu-In Films without H₂Se," *10th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 879-882 (1991).
 13. P. R. Subramanian and D. E. Laughlin, "Cu-In (Copper-Indium) System," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **10**, 554-568 (1989).
 14. F. Adurodija, J. Song, S. K. Kim, K. H. Kang, K. H. Yoon, S. H. Kwon, B. T. Ahn and S. D. Kim, "CuInSe₂ Thin Films Prepared from High-Vapor Selenization of Co-sputtered Cu-In Precursor Layers," *J. Korean Physical Society*, **32**(1), 87-92 (1998).
 15. S. Yamanaka, B. E. McCandless and R. W. Birkmire, "Reaction Chemistry of CuInSe₂ Formation by Selenization Using Elemental Se," *Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 607-612 (1993).
 16. C. Rincon, C. Bellabarba, J. Gonzalez and G. S. Perez, "Optical Properties and Characterization of CuInSe₂," *Solar Cells*, **16**, 335-349 (1986).
 17. H. Tanino, T. Maeda, H. Fujikake, H. Nakanishi, S. Endo and T. Irie "Raman Spectra of CuInSe₂," *Phys. Rev. B*, **45**(23), 13323-13330 (1992).
 18. J. H. Park, I. S. Yand and H. Y. Cho, "Micro-Raman Spectroscopy on Polycrystalline CuInSe₂ Formation," *Appl. Phys. A*, **58**, 125-128 (1994).