

铜铟镓铝硒 (Cu(InGaAl)Se₂) 薄膜制备及其光学性能

张宇龙¹, 张维佳¹, 马强^{1,2}, 蒋昭毅¹, 鲁超群¹, 倪聪¹

(1. 北京航空航天大学, 北京 100191)

(2. 宁夏大学, 宁夏 银川 750002)

摘要: 采用溶剂热法制备掺铝的铜铟镓铝硒 Cu(InGaAl)Se₂ (CIGAS) 纳米粉末, 并直接将此纳米粉末作为蒸镀材料制备铜铟镓铝硒 (CIGAS) 薄膜, 再将其放置在装有高纯硒粉的自制密封法兰内在真空下进行硒化和退火处理, 从而得到符合化学计量比的 CIGAS 薄膜。利用 X 射线衍射(XRD)和拉曼光谱(Raman)对样品结构和成分进行测量, 确认 CIGAS 薄膜样品是黄铜矿结构和铜铟镓铝硒成分。使用椭圆偏振光谱测量技术对 CIGAS 薄膜进行椭圆偏振光谱测量, 进而得出薄膜光学参数如折射率 $n(\lambda)$ 、消光系数 $k(\lambda)$ 、吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 以及薄膜光能隙 E_g , 并发现 Al 元素的掺杂明显增加了薄膜光能隙, 并进行了相关物理分析。

关键词: 铜铟镓铝硒薄膜; 溶剂热法; 掺杂元素; 硒化工艺; 椭圆偏振光谱测量

中图分类号: TG88; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2104-05

近年来铜铟镓硒 (CIGS) 薄膜太阳能电池发展迅速, 其转换效率高达到 22.6%^[1], 该电池增长率高于硅基薄膜电池和 CdTe 等薄膜电池的增长率^[2]。CIGS 薄膜材料是四元化合物, 在薄膜电池结构中作为 P 型光吸收层, 是该电池的核心部分。其具有光吸收强(10^5 cm^{-1})、无光致衰减效应、导电浆料易于牢接^[3]、并可制备出柔性 CIGS 薄膜太阳能电池等而广泛受到关注。采用 X 射线衍射(XRD)和拉曼光谱(Raman)等现代测试技术对该薄膜结构和性能表征有大量报道^[4-7], 但是用椭圆偏振测量技术对 CIGS 薄膜进行表征还很少见, 并且对五元化合物 CIGAS 薄膜材料的研究也不多。本工作旨在进行这种 CIGAS 薄膜的制备及其椭圆偏振光谱特性研究。

1 实验

1.1 铜铟镓铝硒 (CIGAS) 薄膜制备

制备 CIGS 薄膜有多种方法^[5-13], 如共蒸发、磁控溅射加硒化、电化学沉积、丝网印刷、微粒沉积、分子束外延、溶胶凝胶等等。本实验是采用溶剂热法制备 CIGAS 纳米粉末, 并再以此为蒸发材料用蒸发镀膜技术制备 CIGAS 薄膜, 进而在特制的法兰内进行硒化和退火处理, 从而制备出符合化学计量比的

Cu(InGaAl)Se₂ 薄膜。具体制备过程如下:

先按化学计量比分别称取 CuCl₂·2H₂O(AR)、InCl₃·4H₂O(99.99%)、GaCl₃(99.999%)、AlCl₃(99.999%)、硒粉(99.99%), 并加入到带有石英内衬的高压反应釜中, 在反应釜中缓慢注入无水乙二醇, 填充度为反应釜容积的 80%。将反应釜密封后加热至 280 °C, 在此温度下保温 20 h。反应釜温度降至室温后取出反应物, 分别用无水乙醇和去离子水离心清洗 5 次, 80 °C 干燥 10 h 后得到黑色的 CIGAS 纳米粉末。

在蒸发镀膜仪 (DMD-450) 的样品盘中放置清洗好的钠钙玻璃, 称取上述 CIGS 纳米粉末 0.6~0.8 g 并放入钼蒸发舟中并压实, 抽真空至 $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 给钼蒸发舟通入 20 V 直流电并调节电流, CIGAS 粉末开始蒸发, 蒸发时间 3 min, 从而在上述钠钙玻璃片上蒸镀上一层 CIGAS 薄膜。

上述蒸发制备出的 CIGAS 薄膜因为存在化学计量比偏离现象并且显非晶态结构, 所以需要进行硒化和退火处理, 其具体过程是: 将蒸镀有 CIGAS 薄膜的钠钙玻璃放入自制的不锈钢法兰密封硒化室内, 硒化空间仅有 $\Phi 150 \text{ mm} \times 24 \text{ mm}$, 硒化室四周有凹槽, 称取 0.1 g 硒粉均匀放在凹槽中并密封硒化室后放进马弗炉里, 对硒化室抽真空后关闭真空泵, 加热至 380

收稿日期: 2019-06-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51572008)

作者简介: 张宇龙, 男, 1988 年生, 博士, 北京航空航天大学物理科学与核能工程学院, 北京 100191, 电话: 010-82338147, E-mail: zyl1881117@qq.com

℃保温 30 min 进行硒化,再升温至 480 ℃保温 30 min 进行退火处理,在真空下自然冷却后取出样品。

1.2 CIGAS 表征

首先采用 X 射线衍射仪 (XRD-6000, 日本) 和激光拉曼光谱仪 (LabRAM HR800, 德国) 对样品进行 X 射线衍射(XRD)分析和拉曼表征(Raman),结果如图 1 和图 2 所示。从图 1 可以看出,用上述方法制备的样品表现出了黄铜矿结构的特征峰,这表明 CIGAS 薄膜材料在结构上属黄铜矿结构。众所周知,铜硒 (CIS) 黄铜矿结构^[13-15],其晶胞属于立方晶系,相当于 2 个闪锌矿的晶格叠放而成,每个 Se 原子均与 2 个 Cu 原子和 2 个 In 原子成键,每个金属原子均有 4 个 Se 原子作为其最近邻原子。黄铜矿结构 (112) 面属密排面且能量低,所以在 (112) 晶面上有很强的 X 射线衍射峰。黄铜矿结构 CIS 薄膜的光能隙较低^[14,15],不利于高效光伏电池制备。为了适当提高光能隙值,人们在 CIS 中掺入适当的镓 (Ga) 原子来替代部分铜原子,从而构成 CIGS 黄铜矿结构。本实验是在 CIS 中掺入适当的 Ga 原子和 Al 原子来替代部分铜原子,从而构成五元化合物 CIGAS。图 1 和图 2 也表现出了黄铜矿结构的特征峰,这表明掺 Al 和掺 Ga 一样,可以进入到 CIS 黄铜矿结构中代替部分铜原子。

从图 2 可以看出,样品在 176.6 cm⁻¹ 处出现了 Raman 特征峰,这比黄铜矿结构 CIS 的 Raman 特征峰 173 cm⁻¹ 稍大一点。从文献[16]知,成分评估值 $x=(176.6-173)/12.93=0.278$,表明样品属富 CuGa 和富 CuAl,这说明 Al 元素和 Ga 元素一样掺入到了黄铜矿结构 CIS 中。

从图 2 还可以看到,在 210~220 cm⁻¹ 处有 1 个弱而宽的小峰,这也是 CIG 的特征峰,属 B2 模和 E 模。对于 CIG 共有 19 个模,但大都很弱^[16]。Raman 谱图中未在 258~263 cm⁻¹ 处出现 Cu-Se 二次相特征峰。

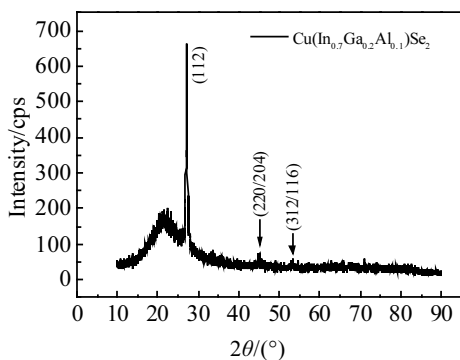


图 1 CIGAS 薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of CIGAS thin film

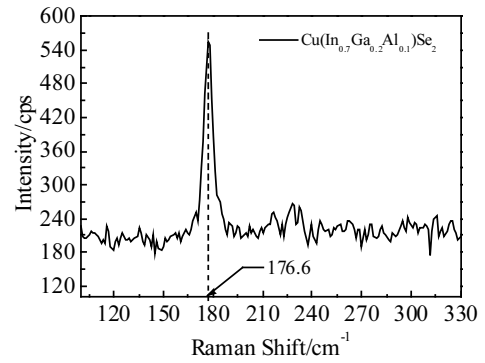


图 2 CIGAS 薄膜的 Raman 光谱

Fig.2 Roman spectrum of CIGAS thin film

Cu-Se 相导电性很好,若在 PN 结即耗尽区内出现便形成导电通道,从而影响 PN 结质量,这对太阳能电池性能是不利的。未出现 Cu-Se 二次相特征峰,说明样品质量较好。

1.3 椭圆偏振光谱测量

椭圆偏振光谱测量精度高且无损样品,可同时测出薄膜的折射率 n 和消光系数 k ,进而求出薄膜的吸收系数 α 和光能隙 E_g ^[17,18]。椭圆偏振光谱测量原理是由椭圆方程给出,方程如下^[19]:

$$\tan \psi e^{i\Delta} = \tilde{r}_p / \tilde{r}_s \quad (1)$$

式中, ψ 和 Δ 是椭圆参数, \tilde{r}_p , \tilde{r}_s 分别是一束波长为 λ 单色偏振光斜入射样品表面而反射出来的 P 分量反射系数 (平行于入射面的光波) 和 S 分量反射系数 (垂直于入射面的光波),不同的材料这种反射比数据是不同的。可见椭圆参数 $\psi(\lambda)$ 和 $\Delta(\lambda)$ 含有被测材料的光学参数信息。椭圆理论公式^[19]如下:

$$2nk = \frac{n_0^2 \sin^2 \phi_0 \tan^2 \phi_0 \sin 4\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \quad (2)$$

$$n^2 - k^2 = n_0^2 \sin \phi_0 \left[1 + \frac{\tan^2 \phi_0 (\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta)}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right] \quad (3)$$

从测得的椭圆参数 $\psi(\lambda)$ 和 $\Delta(\lambda)$ 可以得到材料的折射率 $n(\lambda)$ 、消光系数 $k(\lambda)$,进而得到吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 和光能隙 E_g 等^[20,21]。

采用中国科学院国家纳米科学研究中心的椭圆偏振光谱仪 (SE850DUV, 德国) 对 3 种成分的样品 1#, 2#, 3#进行了椭圆光谱参数 $\psi(\lambda)$ 和 $\Delta(\lambda)$ 测量,结果如图 3 所示。样品 1#成分为 CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂, 样品 2#成分为 CuIn_{0.3}Ga_{0.7}Se₂, 样品 2#镓含量比样品 1#多, 样品 3#是掺铝样品,即 CuIn_{0.7}Ga_{0.2}Al_{0.1}Se₂。具体测试条件是:光谱波段即波长 λ 范围 300~850 nm,入射角 70°,光斑尺寸 $\Phi 2 \mu\text{m}$,环境温度 23 ℃。由此椭圆数据可

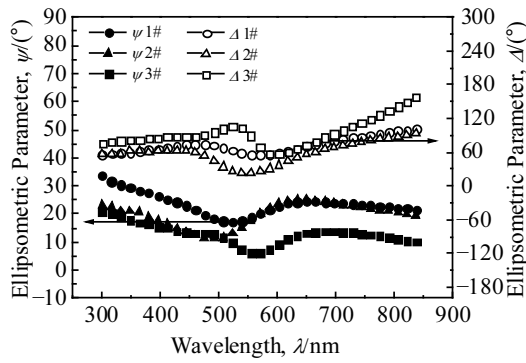


图 3 样品 1#, 2#, 3# 椭圆光谱参数 $\Psi(\lambda)$ 和 $\Delta(\lambda)$ 曲线

Fig.3 Elliptic spectral parameter $\Psi(\lambda)$ and $\Delta(\lambda)$ curves of sample 1#, 2#, 3#

以求出薄膜的折射率 $n(\lambda)$ 和消光系数 $k(\lambda)$, 进而得到薄膜的吸收率 $\alpha(\lambda)$ 和光能隙 E_g 。

2 结果与讨论

2.1 铜铟镓铝硒 (CIGAS) 薄膜讨论

采用溶剂热制备出 CIGAS 纳米粉末, 并采用特制舟直接将此纳米粉末作为蒸镀材料制备出 CIGAS 薄膜, 这是本实验制备 CIGAS 薄膜的特点。而一般蒸镀材料是颗粒状。但应该指出, 该方法制备出的薄膜其化学计量比有梯度偏离现象, 即铜元素内少外多等。分析其原因是: 镓和硒元素熔点低, 先蒸发, 铟元素跟随其后, 铜熔点最高, 而后才蒸发, 从而形成元素成分有梯度的非晶薄膜。将样品放置在特制不锈钢法兰真空腔里进行硒化和退火处理, 上述问题得到了很好的解决。分析其原因是: 在高温下样品中过量的硒易蒸发出来, 同时预先放置在凹槽内的硒粉末蒸发出来, 从而腔内出现足够的硒蒸气使得样品成分按自身的化学计量比组合, 并且高温使得非晶态向晶态转变。

2.2 椭圆偏振光谱测量结果和讨论

采用椭圆偏振光谱测量技术测量了上述 CIGAS 薄膜。

从图 3 可知, 3 种不同元素比例的 CIGAS 薄膜样品 1#, 2#, 3# 的椭圆参数 $\Psi(\lambda)$ 和 $\Delta(\lambda)$ 曲线大致相同, 这归因于具有相同的结构。但也看出这 3 条曲线的差异, 尤其是波峰波谷位置有变化。当镓含量增加时: 样品 1# 和 2# 椭圆参数 $\Psi(\lambda)$ 波峰波谷位置几乎不动, 而样品 3# 椭圆参数 $\Psi(\lambda)$ 波峰波谷位置向右移动; 样品 1# 和 2# 椭圆参数 $\Delta(\lambda)$ 波峰波谷位置几乎不动, 而样品 3# 椭圆参数 $\Delta(\lambda)$ 波型向右移动少许, 并在短波区出现小波峰, 这表明掺铝样品内部有变化。从椭圆方程, 知椭圆参数 $\Psi(\lambda)$ 反映的是光束在样品表面上反射前后 P

和 S 分量的振幅比, 说明掺铝对这种比值有影响, 而铜铟镓硒 (Cu(InGa)Se_2) 内部铟和镓比例变化对其影响小些。而椭圆参数 $\Delta(\lambda)$ 反映的是光束在样品表面反射前后 P 和 S 分量的位相差, 说明掺铝对其相位差值影响也较大, 尤其在波长 530 nm 附近变化较大。说明掺铝会改变样品椭圆参数, 从而反映出样品内部变化, 这有助于分析铜铟镓硒 (CIGS) 掺铝后靶材的烧结性能得到一定程度提高^[22,23]。

从图 4 可知, 样品 1#, 2#, 3# 薄膜折射率 $n(\lambda)$ 和消光系数 $k(\lambda)$ 波形基本相同, 但数值有差异, 即样品折射率 $n(\lambda)$ 随镓元素增加而增加, 消光系数 $k(\lambda)$ 随镓元素增加而减少, 而掺铝样品上述变化更明显。这表明在样品中掺入铝元素对 CIGAS 薄膜的光学参数影响很大, 尤其是在近红外区。一般认为, 折射率 n 是反映材料对光束阻碍的程度, 折射率 n 越大, 则其阻碍程度越大, 光在其中传播速度就越慢。这大体表现为该材料致密程度越高, 反之亦然。消光系数 k 是电磁波理论研究电磁波在吸收介质中传播时为方便研究而引入复折射率带来的物理量, 该物理量可间接反映材料对光束吸收的程度, 消光系数 k 越大, 则光在其中传播时被吸收程度越大。而直接反映材料对光吸收程度的物理量是吸收系数 α , 它有明确的物理意义, 即表示光进入材料 $1/\alpha$ 路程时, 光因吸收而衰减致入射光强的 $1/e$ 。由于两者都是反映材料对光的吸收, 所以两者必有联系, 由电磁波理论知: $\alpha(\lambda)=4\pi k/\lambda$ (λ 是波长)。

图 5 给出样品的吸收光谱。从中可以看出, CIGS 薄膜的吸收系数 α 高达 10^5 cm^{-1} 数量级。这表明不同铟镓比例的 CIGS 薄膜其吸收率都很高。但比较而言, 随镓元素增加, 其吸收系数有下降趋势, 而掺铝样品 CIGAS 薄膜在短波区吸收强, 而长波区吸收相对较

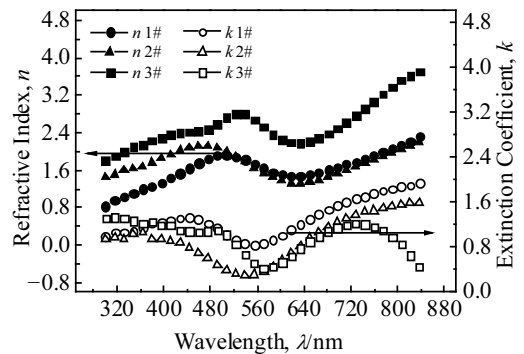


图 4 样品 1#, 2#, 3# 的折射率 $n(\lambda)$ 和消光系数 $k(\lambda)$

Fig.4 Refractive index $n(\lambda)$ and extinction coefficient $k(\lambda)$ of sample 1#, 2#, 3#

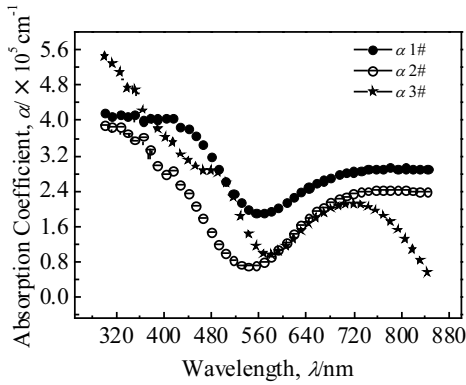


图 5 样品 1#, 2#, 3# 的吸收系数 $\alpha(\lambda)$

Fig.5 Absorption coefficient $\alpha(\lambda)$ of sample 1#, 2#, 3#

弱，但平均吸收系数 α 也高达 10^5 cm^{-1} 数量级。一般而言，硅材料吸收系数 α 为 10^4 cm^{-1} 数量级，这表明在吸收同样入射光强时，CIGAS 薄膜厚度要比硅薄得多，这是采用 CIGAS 薄膜制备柔性太阳能电池的物理依据。

本实验采用椭圆偏振光谱测量技术从椭圆参数 $\Psi(\lambda)$ 和椭圆参数 $\Delta(\lambda)$ 来得到薄膜光能隙 E_g ，而一般是采用分光光度计获得薄膜光能隙^[15]。本实验的方法是：从测得的椭圆参数 $\Psi(\lambda)$ 和椭圆参数 $\Delta(\lambda)$ 出发得到上述薄膜的吸收系数 α ，再将此乘以光子能量 $h\nu$ 并开平方即 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ，绘出 $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$ 曲线 (如图 6 所示)，其延长线与光子能量横轴相交便得出光能隙 E_g 值。

从图 6 可以看出，该材料光吸收分 3 段，即低能光子吸收区、中能光子吸收区和高能光子吸收区。若过中/高能吸收区交界处 A 点作中能光子吸收区吸收曲线的延长线与能量横轴相交，则得出的光能隙 E_g 值与用传统分光光度计法得出的值基本是相同的，而椭圆光谱法测量精度一般比传统分光光度计法高 1 个

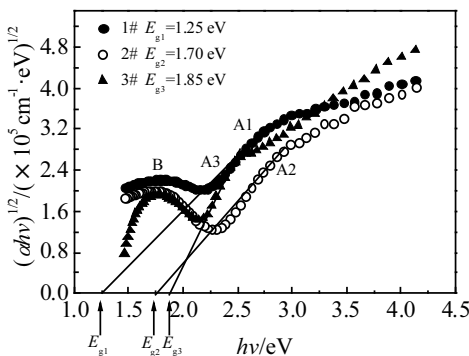


图 6 样品 1#, 2#, 3# 的 $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$ 曲线

Fig.6 $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$ curves of sample 1#, 2#, 3#

数量级^[18-20]。从图 6 可知，CIGS 样品 1# 和 2# 光能隙 E_g 分别为 1.25 和 1.70 eV，CIGAS 薄膜样品 3# 光能隙 E_g 为 1.85 eV，说明掺镓和掺铝会使薄膜光能隙增加，并且掺铝提高光能隙更多。中能光子吸收区属电子跃迁吸收物理机制，对产生光生载流子有价值。低能光子吸收区的物理机制应该与分子振动能和转动能的变化有关。高能光子吸收区的物理机制比较复杂，如光子与声子相互作用等并转换成热能等，这些几乎不产生光生载流子，这正是固体物理学中仅考虑价带顶导带低电子跃迁的缘故。事实上材料对光子低能吸收和高能吸收都还在深入研究中，尤其是低能吸收区峰值，如图 6 中 B 点，对应于该材料中什么物理机制。

3 结 论

- 1) 采用溶剂热法可以制备出铜铟镓铝硒 (CIGAS) 纳米粉末，并直接将此纳米粉末作为蒸镀材料能制备出 CIGAS 薄膜。
- 2) 在法兰式真空小密封腔里进行硒化和退火处理有助于形成化学计量比的 CIGAS 薄膜。
- 3) 用椭圆偏振光谱测量技术可同时测出薄膜光学参数，如折射率 n 、消光系数 k 、吸收系数 α 以及薄膜光能隙 E_g 。若过中/高能吸收区交界处作中能吸收区的吸收曲线延长线与能量横轴相交，则得出的光能隙 E_g 值与传统分光光度计法得出的值基本相同。
- 4) 掺镓和掺铝会使薄膜光能隙增加，并且掺铝提高光能隙更多，掺铝的 CIGAS 薄膜光能隙 E_g 为 1.85 eV。

参考文献 References

[1] Jackson P. *Phys Status Solidi-Rapid Res Lett*[J], 2016, 10: 583

[2] Martin A Green, Yoshihiro Hishikawa, Ewan D Dunlop *et al. Progress in Photovoltaics* [J], 2018, 26(1): 3

[3] Mo Libin(莫丽芬), Zhao Lei(赵雷), Zhou Chunlan(周春兰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(3): 994

[4] Rebekah L Garris, Steve Johnston, Jian V L *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2018, 174: 77

[5] Wang Ying(王影), Zhou Aijun(周爱军), Dai Xinyi(戴新义) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 506

[6] Peng Xiao, Zhao Ming, Zhuang Daming *et al. Vacuum*[J], 2017, 146: 282

[7] Jae Young Park. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 629: 162

[8] Zhou D, Zhu H, Liang X *et al. Applied Surface Science*[J],

- 2016, 362: 202
- [9] Niu X, Zhu H, Liang X *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 426: 1213
- [10] Bernadette Peace, Jesse Claypoole, Neville Sun *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 657: 873
- [11] Kim Suncheul, Ko Young Min, Kim Seung Tae *et al.* *Current Applied Physics*[J], 2017, 17: 820
- [12] Shiro Nishiwaki, Thomas Feurer, Benjamin Bissig *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2017, 633: 18
- [13] Mousavi S H, Müller T S, Karos R *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 659: 178
- [14] Zhang Leng, Zhuang Daming, Zhao Ming *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 157: 1074
- [15] Ma Qiang, Zhang Weijia, Ma Denghao *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 737: 160
- [16] Liu Wei(刘 玮), Sun Yun(孙 云), Li Fengyan(李凤岩) *et al.* *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学光谱分析)[J], 2007, 27(4): 716
- [17] Zhang Weijia(张维佳), Rong Ailun(戎霁伦). *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*(北京航空航天大学学报)[J], 1993, 68(4): 1
- [18] Zhang Rongjun(张荣君), Yao Mingyuan(姚明远), Zheng Yuxiang(郑玉祥) *et al.* *Research and Exploration in Laboratory*(实验室研究与探索)[J], 2010, 29(3): 30
- [19] Azzam R M A, Bashara N M. *Ellipsometry and Polarized Light*[M]. New York: North-Holland Pub Co, 1977: 182
- [20] Zhao Minglin(赵明琳). *The New Nano Elliptic Polarization Spectrum of Functional Thin Film Materials Research*(新型纳米功能薄膜材料的椭圆偏振光谱研究)[D]. Jinan: Shandong University, 2017
- [21] Chen Lei(陈 雷). *Using Elliptic Polarization Spectroscopy Analysis Pass More Careful Study of the Structure and the Optical Parameters of Alumina Membrane*(利用椭圆偏振光谱技术分析多孔型氧化铝薄膜的精细结构与光学参数的研究)[D]. Changchun: Jilin University, 2016
- [22] Ma Qiang, Zhang Weijia, Ma Denghao *et al.* *Crystal Research and Technology*[J], 2017, 52(6): 1 700 035
- [23] Zhang Jing(张 静), Zhang Weijia(张维佳), Ma Denghao(马登浩) *et al.* *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2017, 36(2): 34

Fabrication of Cu(InGaAl)Se₂ Thin Films and Ellipsometry and Polarized Light Spectrum on the Film

Zhang Yulong¹, Zhang Weijia¹, Ma Qiang^{1,2}, Jiang Zhaoyi¹, Lu Chaoqun¹, Ni Cong¹

(1. Beihang University, Beijing 100191, China)

(2. Ningxia University, Yinchuan 750002, China)

Abstract: The copper indium gallium aluminum selenium Cu(InGaAl)Se₂ (CIGAS) nanometer powders were prepared by the solvent thermal method, and the copper indium gallium aluminum selenium (CIGAS) film was prepared by directly using the nanometer powders as the evaporation materials. And then the amorphous film was placed in a sealing flange with high purity selenium powder to selenide and anneal under vacuum, and CIGAS film conformed to the stoichiometric ratio was obtained. The structure and composition of CIGAS thin films were determined by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The elliptic parameters $\Psi(\lambda)$ and $A(\lambda)$ of the CIGAS film were measured using elliptic polarization spectral measurement technique, and then the thin film optical parameters such as refractive index $n(\lambda)$, extinction coefficient $k(\lambda)$, absorption coefficient $\alpha(\lambda)$ and the light energy gap E_g were obtained. It is found that the doping of Al significantly increases the light energy gap E_g , and the related physical questions were also analyzed.

Key words: copper indium gallium aluminum selenium (CIGAS) thin film; solvent hot method; doped elements; selenization process; ellipsometry spectral measurement

Corresponding author: Zhang Weijia, Ph. D., Professor, School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191, P. R. China, Tel: 086-10-82338147, E-mail: zwjghx@buaa.edu.cn