

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПЛЕНОК $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ МЕТОДОМ СЕЛЕНИЗАЦИИ СЛОЕВ ZnSe/Cu-In

И.Н. ЦЫРЕЛЬЧУК¹, В.А. МИШУТО¹, В.В. ХОРОШКО¹, В.Ф. ГРЕМЕНОК²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь
tsyrelchuk@gmail.com

²НПЦ НАН Беларуси по материаловедению
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Республика Беларусь
gremenok@gmx.net

Синтез тонких пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ методом селенизации слоев для создания тонкопленочных фотопреобразователей является перспективным направлением развития, так как обеспечивает получение однородных слоев большой площади. В работе представлены результаты оценки расхода селена в процессе селенизации.

Ключевые слова: двухстадийная селенизация, солнечные элементы, тонкие пленки $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$.

На основании анализа достоинств и недостатков известных методов синтеза пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ (CIZS), $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS), CuInSe_2 (CIS) [1] и экологической безопасности был разработан метод селенизации в объёме, ограниченном подложками с нанесёнными прекурсорами ZnSe/Cu-In и источником металлического селена, прототипом которого является метод селенизации в графитовом боксе.

Процессы селенизации осуществлялись следующим образом: контейнер с селенизуемыми пленками помещался в реактор диффузионной печи. Диффузионная печь разогревалась на двух смежных рабочих зонах до температур, соответствующих стадиям селенизации. Первая стадия селенизации осуществлялась при температуре 240-270 °С в течение 10-30 минут, вторая стадия – при температурах 460 – 540 °С в течение 10-50 минут. Процессы селенизации протекали при потоке азота, равном 35 л/час. Перед проведением селенизации контейнер выдерживался в сильном потоке азота, для создания инертной атмосферы (подготовительная стадия), после завершения селенизации проводилось 2-3 часовое постепенное остывание реакторной зоны диффузионной печи, необходимое для охлаждения синтезированных образцов до комнатной температуры.

На основании анализа ряда литературных источников [1-2] и изучения диффузионных, дрейфовых и химических процессов, протекающих в реакторной системе селенизации общую формулу, описывающую расход селена можно представить в виде выражения (1).

$$\Delta m_{\text{Se}} \approx \frac{\mu_{\text{Se}} P_{\text{Se}}(T) ab \tau}{RT} + \frac{4b\tau}{3d_{\text{Se}}^2 \Delta z} \cdot \sqrt{\frac{k\mu_{\text{Se}}T}{N_a \pi^2}} \cdot \frac{P_{\text{Se}}(T)}{P_{\text{Se}}} \cdot \Delta t +$$

$$+ \frac{4P_{\text{Se}}(T)\mu_{\text{Se}}v b \tau}{\pi d_{\text{mp}}^2 RT} \cdot \Delta t + \frac{\mu_{\text{Se}} ab \delta}{2} \cdot \sum_{i=1}^n \rho_i \sum_{i=1}^n \frac{\gamma_i n_i}{\mu_i}, \quad (1)$$

где Δm_{se} – общая масса селена, необходимая в системе для селенизации; *первое слагаемое* – масса селена, необходимого для поддержания избыточного парциального давления его паров; *второе слагаемое* – масса селена, теряемого за счёт его диффузии через открытые границы системы; *третье слагаемое* – масса селена, теряемого за счёт его дрейфа вместе с потоком инертного газа; *четвёртое слагаемое* – масса селена, связываемого в результате химических реакций с плёнкой внутри системы; μ_{se} – молярная масса селена; $P_{se}(T)$ – парциальное давление паров селена при температуре T ; a , b – длина и ширина подложек; δ – толщина прекурсора; τ – величина зазора между селенизуемыми подложками; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; $d_N = 3.8 \cdot 10^8$ м – эффективный диаметр молекулы азота; Δz – диффузионная длина паров селена в реакторной системе; $k = 1.38 \cdot 10^{-26}$ Дж/К – постоянная Больцмана; $N_A = 6.02 \cdot 10^{26}$ Дж/К – постоянная Авогадро; $P_{вн}$ – давление инертного газа; Δt – общее время процесса; V – расход азота на поддержание инертной газовой атмосферы; $d = 0.1$ м – диаметр реактора диффузионной печи, в котором проводится термообработка; ρ_i , μ_i , n_i – плотность, молярная масса и массовая доля i -го элемента в прекурсор; γ_i – атомный коэффициент химической реакции между i -ым элементом в прекурсор и селеном.

Сравнение математических расчётов для четвёртого слагаемого, отвечающего за расход селена при селенизации металлического слоя ZnSe/(Cu-In), с экспериментальными данными, полученными в результате взвешивания обрабатываемых плёнок до и после процесса, показывает максимальное расхождение между ними до 16 %. Вклад подготовительного и первого этапов селенизации в оценку расхода селена в сумме составляют менее 1.0 %. Таким образом, при проведении практических расчетов можно ограничиваться вычислением потерь селена только на второй (высокотемпературной) стадии процесса. Сравнение экспериментальных данных и результатов теоретических расчётов по формуле 1 показывает хорошее соответствие между ними при максимальном отклонении до 18 %. Однако несмотря на такую величину погрешности, точность вычислений затрат селена по формуле 1 оказывается приемлемой для проведения практических расчетов. Минимальная масса селена, необходимая для селенизации прекурсоров площадью 25×75 мм², составляла 75 – 100 мг.

Список литературы

1. *Ivanov V.A., Gremenok V.F., Victorov I.A., Zaretskaya E.P., Bente K., Schmitz W.* // Properties of Cu(In,Zn)Se₂ // Thin Films Prepared by Selenization of Co-Sputtered Cu-In- Zn Alloys. Abstract at POLYSE 2004 Conference, 5-10 September, 2004, Germany.
2. *Rastogi A.C., Balakrishnan K.S., Sharma R.K., Jain K.* Growth phases during electrochemical selenization of vacuum deposited CuIn metal layers for formation of semiconducting CuInSe₂ films. Thin Solid Films 1999, 357, 179-188.