

ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ ГИБКИХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Cu}_2\text{NiSn}(\text{Se,S})_4$

Осмоловская Т.Н.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь*

Научный руководитель: Станчик А.В. – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры ПИКС

Аннотация. Проведён литературный анализ ряда материалов, применимых в качестве гибких подложек для формирования $\text{Cu}_2\text{NiSn}(\text{Se,S})_4$. Показано, что важнейшими параметрами являются шероховатость поверхности, температурный коэффициент линейного расширения, максимальная температура подложки и процесс последующего внедрения натрия.

Ключевые слова: температурный коэффициент линейного расширения, полупроводниковые материалы, гибкие подложки

Введение. Полупроводниковые материалы на основе $\text{Cu}_2\text{NiSn}(\text{Se,S})_4$ рассматриваются в качестве перспективных материалов в оптоэлектронике, т.к. обладают высокими значениями коэффициента оптического поглощения $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$, высокой радиационной стойкостью, оптимальными значениями ширины запрещённой зоны для поглощения солнечного излучения [1]. Безусловно, силикатное стекло (*SLG*) является наиболее отработанным, и соответственно, предпочтительным материалом для промышленного производства жестких тонкопленочных солнечных элементов (ТЭС), поскольку полностью удовлетворяют базовым требованиям к подложке. Кроме того, диффузия Na из стекла в поглощающий слой оказывает положительный эффект на его характеристики, что позволяет исключить из цикла дополнительный процесс введения Na. Поскольку стеклянные подложки могут иметь очень малые толщины (вплоть до 30 мкм), возможно создание СЭ на стеклянных подложках. Главным и наиболее серьезным недостатком стеклянных подложек является их низкая механическая прочность и негибкость, что значительно ограничивает область применения. Многочисленными преимуществами обладают высокоэффективные тонкие, легкие модули на гибких подложках (не стеклянных), пригодных для непрерывного технологического процесса “с катушки на катушку”.

Важнейшим при этом показателем является согласование температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР). В данной статье автором проведён обзор ряда материалов, используемых в качестве гибких подложек с целью выбора оптимального решения.

Основная часть. На данный момент только полиимид является полимером, который в достаточной степени всем критериям. Этот не плавящийся материал с толщиной $d \geq 7.5 \text{ мкм}$ поставляется рядом производителей за приемлемую цену. Другими полимерными материалами с подобными свойствами близкой температурой плавления являются полибензимидазол (*PBI*) и полибензоксазол (*PBO*). Оба этих материала являются более дорогими, чем полиимид и менее доступны в качестве пленок. Только полиимид, выдерживающий температуры порядка $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше является доступным материалом. Пленки из полиимида являются легкими, имеют изолирующие свойства и более гладкую поверхность чем металлические фольги, однако имеют относительно низкую термостабильность и более высокий ТКЛР. Только некоторые из них имеют ТКЛР менее $30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и относительно устойчивы к вакуумным процессам.

Обычно, возрастание КТР полимеров с ростом температуры происходит при температуре более высокой, чем температура деструкции стекла, которая значительно ниже температуры их разложения. Соответственно, для некоторых полимеров температура осаждения *CIGS* слоя ограничена скорее несоответствием коэффициентом термического

расширения, а не их термостабильностью. Коммерчески доступными полимерными пленками для осаждения *CIGS* слоя являются *Upilex-S* and *Kapton-E*, температура разложения которых является достаточно высокой, превышающей 500 °С, и имеющих относительно низкий по сравнению с другими полимерами КТР (таблица 1).

Таблица 1 – Свойства материалов для гибких подложек [2-10]

Материал	СТЕ (10 ⁻⁶ К ⁻¹)	Ts; max (°C)	Примечание
Стекло <i>SLG</i>	9 - (20–300 °C)	600	Стандартная стеклянная подложка, содержащая <i>Na</i> , <i>K</i> и т.д.
Стекло <i>Corning 7059</i>	4.6	>600	<i>Alkali-free</i> стекло
Нержавеющая сталь	10–11	>600	Диффузия <i>Fe</i> , <i>Ni</i> , <i>Cr</i> и т.д.; подложки низкой стоимости
<i>Ti</i>	8.6	>600	Низкая диффузия <i>Ti</i> , ограниченная чистота <i>Ti</i>
<i>Ni/Fe</i> -сплав, например, <i>Kovar</i>	5–11	>600	Должно быть хорошее согласование СТЕ
<i>Al₂O₃</i>	6-8	>600	
<i>Al</i>	23–24	600	Низкая стоимость, малый вес, очень высокий СТЕ
<i>Mo</i>	4.8-5.9 (20-600 °C)	>600	
<i>Kapton-E</i>	16 (15-200 °C)	<500 ^a	Полиимид
<i>Upilex-S</i>	12–24 (20–400 °C)	<500 ^a	Полиимид
<i>Cu₂NiSn(Se,S)₄</i>	11.2–11.4 (20 °C)		

Как металлы, так и фольги обычно не содержат *Na*, что приводит к необходимости его дополнительного введения. Это обстоятельство может быть недостатком при упрощении технологического процесса, однако, в то же время преимуществом, обеспечивающим однородность, и соответственно, воспроизводимость процесса. Более того, подложки, не содержащие *Na*, могут быть необходимы при низкотемпературных процессах формирования *Cu₂NiSn(Se,S)₄* слоя, при которых внедрение *Na* после синтеза является положительным фактором. Существует широкий выбор металлических фольг, удовлетворяющих этим критериям.

Нержавеющая сталь, молибден и даже медь успешно применяются в различных лабораториях в качестве подложек [2-8]. Кроме того, в *ZSW* проведены успешные испытания специального сплава (а. и., *Fe/Ni/Co*- сплав *Kovar*) с низким ТКЛР [1-5]. С другой стороны, дешевые *Al* фольги оказались непригодными в связи очень высоким КТР [*i*], а *Ti* фольги, имеющие превосходные физические характеристики (вес = 4.51 г/см³ и КТР = 8.4 10⁻⁵К⁻¹¹), соответствующие поглощающему слою, стоят достаточно дорого. По этой причине *Ti* фольги являются очень перспективным материалом для космического назначения.

Преимуществом *Mo* фольг является возможность их использования в качестве темнового контакта. Однако это преимущество не может компенсировать то обстоятельство, что *Mo* имеет высокую стоимость и высокий удельный вес.

Медные (*Cu*) подложки могут представлять значительный интерес для специальных технологических процессов [6-10]. **Ошибка! Закладка не определена.** Однако, в связи с их высокой стоимостью, сравнимой с нержавеющей сталью, большим КТР и вязкостью, медные фольги не являются предпочтительным материалом. Таким образом, сталь может служить наиболее перспективным материалом для наземного назначения, в особенности с учетом потенциальной возможности снижения стоимости жестких тонкопленочных модулей.

Следующим аспектом альтернативных материалов для подложек является их поверхностная морфология. Особенностью металлических фольг является зависимость их морфологии от типа процесса их прокатки, приводящего к образованию глубоких канавок, выступов и каверн. Промышленно доступные металлические листы фольг проявляют

различную текстуру поверхности (шероховатость), возникающую в процессе производственном прокатки. Для устранения неоднородностей и каверн фольги обычно полируются или покрываются выравнивающим слоем. Как правило, шунтирование вызывается значительными изменениями высоты поверхности (ступеньками или кавернами), а не ее средней шероховатостью. Средняя шероховатость поверхности является менее важным фактором, чем ее максимальная неоднородность, которая может достигать $2 \mu\text{m}$ для стандартных промышленных фольг. Все неоднородности, препятствующие росту сплошной пленки, могут приводить к образованию сквозных отверстий между фронтальным и тыльным контактами. Другим источником шунтирования являются частицы, прилипающие к поверхности. Таким образом, процесс очистки должен быть включен в технологический цикл создания подложек. В принципе, специально отполированные фольги могут поставляться в значительных количествах порядка тонн. Альтернативным процессом может быть механическая полировка или в определенной степени – электролитическая.

Заклучение. Рассмотрены основные материалы, пригодные для формирования тонких пленок на гибких подложках. Показано, что базовым материалов по-прежнему остаётся кальциево-натриевое стекло в следствии отработанности процесса формирования тонких плёнок, высоких температур плавления, диффузии натрия в поглощающий слой, однако с учётом требований производства современных ТСЭ ряд материалов таких как нержавеющая сталь, полиимид могут успешно применяться для формирования ТСЭ.

Список литературы

1. Ait elhaj D., El kissani, A., Elyaaoubi, M., Ait dads H., Welatta, F., Nkhaili, L., ... Outzourhit, A. (2020). Development of $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ based thin film solar cells without a sulfurization step. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107, 104811. doi:10.1016/j.mssp.2019.104811.
2. N.G. Dhere, S.R. Ghongadi, M.B. Pandit, A.H. Jahagirdar, D. Scheimann // *Prog. Photovolt. Res. Appl.* – 10 (2002) . – p.407.
3. S. Wiedemann, M.E. Beck, R. Butcher, I. Repins, N. Gomez, B. Joshi, R.G. Wendt, J.S. Britt // *Proc. of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., New Orleans.* – 2002. - p.575.
4. J.R. Tuttle, A. Szalaj, J. Keane // *Proc. of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Anchorage.* - p.1042.
5. V. Probst, J. Palm, S. Visbeck, T. Niesen, R. Tjlle, A. Lerchenberger, M. Wendl, H. Vogt, H. Calwer, W. Stetter, F. Karg // *Technical Digest of the International PVSEC-14, Bangkok.* – 2004. - p.663.
6. V.K. Kapur, A. Bansal, P. Le, O. Asensio, N. Shigeoka // *Proc. of the 3rd World Conf. on Photovolt. Energy Conversion, Osaka.* – 2003. - p.465.
7. Y. Hashimoto, T. Satoh, S. Shimakawa, T. Negami // *Proc. of the 3rd World Conf. on Photovolt. Energy Conversion, Osaka.* - 2003. - p.574.
8. F. Kessler, K. Herz, M. Powalla, M. Hartmann, M. Schmidt, A. Jasenek, H.W. Schock // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* - 668 (2001). - H3.6.1.
9. O. Tober, J. Wienke, M. Winkler, J. Penndorf, J. Griesche // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* - 763 (2003). – p.371.
10. A. Kampmann, J. Rechid, A. Raitzig, S. Wulff, M. Mihhailova, R. Thyen, K. Kalberlah // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* - 763 (2003). – p.323.

UDC 621.315.592

ANALYSIS OF MATERIALS FOR FLEXIBLE SUBSTRATES FOR THE FORMATION OF THIN $\text{Cu}_2\text{NiSn}(\text{Se,S})_4$ FILMS

Osmolovskaya T. N.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

Stanchik A.V. – PhD, associate professor of the department of ICSD

Annotation. A literature analysis of a number of materials used as flexible substrates for the formation of $\text{Cu}_2\text{NiSn}(\text{Se,S})_4$ has been carried out. It is shown that the primary parameters are surface roughness, temperature coefficient of linear expansion, elevated substrate temperature, and sodium detection process.

Keywords: temperature coefficient of linear expansion, semiconductor materials, flexible substrates