

Zofia LUBAŃSKA<sup>1</sup>  
Tomasz GRUDNIEWSKI<sup>2</sup>

## ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI STRUKTUR OTRZYMANYCH W PROCESIE NANOSZENIA WARSTW METODĄ SPUTTERINGU MAGNETRONOWEGO Z WYKORZYSTANIEM TARGETÓW O MODYFIKOWANYM SKŁADZIE

Wykorzystanie sputteringu jako metody nanoszenia cienkich warstw materiałów wykorzystywanych w produkcji paneli fotowoltaicznych jest powszechnie znane. W sferze eksperymentalnej częstym problemem pozostaje ekonomiczne źródło pozyskiwania targetów o modyfikowanym składzie (wieloskładnikowych) – szczególnie targetów niezbędnych do wykonania pojedynczych eksperymentów. Szczególnie problem ten jest dotkliwy w urządzeniach wykorzystujących targety o dużych rozmiarach, takich jak Line 440 firmy Alliance Concept. Rozmiar targetu w Line 440 to 38 x 13 cm i sporadycznie używana jest powierzchnia całego targetu. Uwarunkowania techniczne umieszczania targetów (w urządzeniach w konfiguracji odwróconej, gdzie target znajduje się nad napyłaną próbką), koncepcji ich wytwarzania, statystyk dystrybucji materiału oraz wprowadzania niepożądanych pierwiastków zanieczyszczeń, wymagała opracowania i przygotowania oddzielnego, poświęconego tylko tej tematyce procesu badawczego. Ważne jest, że konfiguracja odwrócona magnetronu, uniemożliwia zastosowanie dodatków w postaci np. sprasowanych tabletek z materiałem. Należy nadmienić, że próba stworzenia własnych targetów do pojedynczych napyleń była rzeczą priorytetową w przedstawionych badaniach. Przeanalizowano możliwość zastosowania siatki jako elementu umożliwiającego wybijanie dodatkowego pierwiastka znajdującego się pod stworzonym targetem wieloskładnikowym. W niniejszej pracy został zawarty opis prób polegających na wytworzeniu własnych targetów wieloskładnikowych oraz metod ich montażu. Dodatkowo wykonano szczegółową analizę składu napylonych powłok, przeanalizowano możliwość mieszania się składników pochodzących z targetu w wytworzonej cienkiej warstwie oraz dystrybucję pierwiastków targetu w obrębie komory magnetronu.

**Słowa kluczowe:** napyłanie, cienkie warstwy, fotowoltaika, ogniwa fotowoltaiczne

<sup>1</sup> Autor do korespondencji: Zofia Lubańska, Państwowa Szkoła Wyższa im. Papieża Jana Pawła II w Białej Podlaskiej, Biała Podlaska 21-500, ul. Sidorska 95/97, +48 83 344 99 00 w. 255, z.lubanska@dydaktyka.pswbp.pl

<sup>2</sup> Tomasz Grudniewski, Państwowa Szkoła Wyższa im. Papieża Jana Pawła II w Białej Podlaskiej, Biała Podlaska 21-500, ul. Sidorska 95/97, +48 83 344 99 00 w.908, gisbourne2@gmail.com

## 1. Wstęp

Wytwarzanie fotowoltaicznych ogniw cienkowarstwowych jest jedną z najbardziej obiecujących technik ze względu na własności otrzymywanych warstw oraz koszty procesu produkcyjnego. Jedną z metod uzyskiwania warstw cienkich jest sputtering magnetronowy [1-3]. Technika ta polega na wybijaniu atomów targetu i nanoszeniu ich na przygotowane podłoża. Nie jest jednak możliwe modyfikowanie składu w trakcie procesu. Pojawiają się zatem niedogodności polegające na ograniczeniu procesu do otrzymywania pojedynczych warstw mono-materiałowych zbudowanych wyłącznie z posiadanych targetów. Modyfikacja własności otrzymywanych warstw jest możliwa jedynie poprzez zmianę czynników związanych z procesem napyłania, takich jak: temperatura, rodzaj gazu i czas [4,5].

Opracowanie metody umożliwiającej mieszanie składników z posiadanych targetów na potrzeby badawcze było niezbędne. Możliwy jest oczywiście zakup wskazanych składnikowo targetów, lecz niepewność rezultatów naraża na duże koszty budżet jednostek badawczych. W przypadku targetów 38x13 cm jest to koszt zaczynający się od 20 000 zł. Warto zatem zainteresować się przygotowaniem targetów o zadanym składzie do pojedynczych eksperymentów. W prezentowanej pracy zdecydowano się na metodę modyfikacji własności otrzymywanych struktur poprzez mieszanie materiałów i budowanie nowych własnych targetów [4,5]. Proces ten wydaje się stosunkowo prosty w urządzeniach posiadających tagrety w taki sposób, że możliwe jest umieszczenie na nich np. sproszkowanych materiałów (proces oddolny). Trudność pojawia się dopiero wtedy, gdy targety umieszczone są nad próbką (proces odgórny), co uniemożliwia zastosowanie dodatków w formie sypkiej czy sprasowanych tabletek [6]. By rozwiązać ten problem i rozszerzyć możliwości zastosowań posiadanego przez Państwową Szkołę Wyższą w Białej Podlaskiej magnetronu Line 440 Alliance Concept zdecydowano się na serię eksperymentów prowadzących do sprawdzenia możliwości uzyskania targetów wieloskładnikowych w urządzeniu pracującym w trybie odgórnym. Postanowiono zgłębić temat wykonania, modyfikacji, jakości i składu otrzymywanych warstw w targetach wieloskładnikowych własnej produkcji.

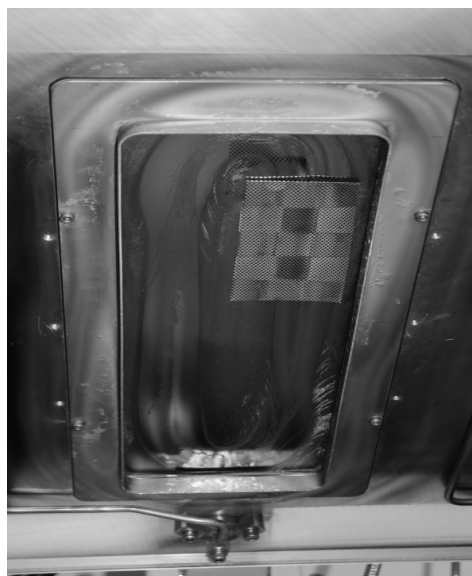
Autorzy w prezentowanej pracy postanowili w oparciu o posiadane targety stworzyć źródła wieloskładnikowe. Zbadano również własności warstw otrzymanych w procesie sputteringu magnetronowego, naniesionych z targetów własnej produkcji.

## 2. Eksperyment

Eksperymenty wykonano stosując Magnetron Line 440 Alliance Concept wyposażony w targety: Si, In, Sn, Cu. Magnetron stanowi element wyposażenia laboratorium Centrum Badań nad Innowacjami przy Państwowej Szkole Wyż-

szej w Białej Podlaskiej. Analizowane warstwy były nanoszone na podłoża szklane (Microscope slides LABGLASS). Pomiarów składu warstwy wykonano mikroskopem SEM (Hitachi T3000) wyposażonym w mikrosondę Swift ED 3000.

Jak wspomniano wcześniej, odgórny tryb pracy posiadanego urządzenia uniemożliwia zastosowanie targetów w postaci tabletek lub proszków. Konieczne było zatem zastosowanie elementu mocującego – zarazem nośnika targetu wieloskładnikowego. Ze względu na konstrukcję magnetronu, a konkretnie wbudowane weń magnesy zdecydowano się na siatkę stalową (Rys. 1), która była przyciągana do zamocowanego targetu z materiałem. Dodatkowymi atutami zastosowania siatki stalowej były własności samej siatki takie jak: spodziewana odporność na wybijanie atomów żelaza czy odporność na zmiany temperatury. Stwierdzono równocześnie, że zastosowanie siatki umożliwi wybijanie atomów targetu, do którego przymocowana jest siatka – co w rezultacie pozwala dodać jeden element do targetu wieloskładnikowego. Przy współczynniku wypełnienia zbliżonym do: 2/3 drut stalowy i 1/3 otwór w siatce, możliwe jest teoretycznie optymalne rozdzielanie ilości materiałów dla 3 składników (Rys. 1).



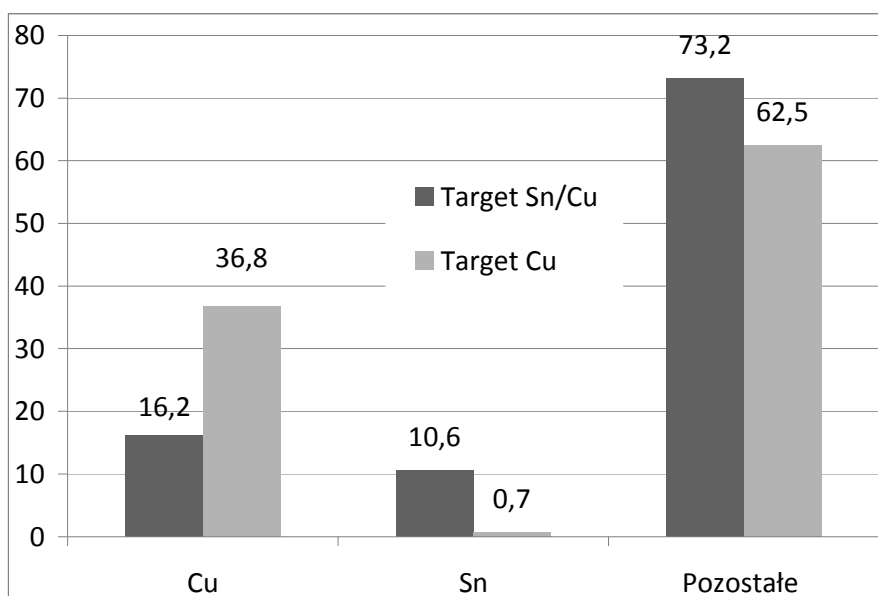
Rys.1. Zdjęcie siatki stalowej zamocowanej w Line 440

Fig.1. Photo of the steel mesh mounted in Line 440

### 3. Rezultaty badań

W ramach prowadzonych eksperymentów wykonano cztery próby napylenia, w celu porównania i wybrania najlepszych parametrów konfiguracji nowego targetu i zbadania możliwości zastosowań w praktyce.

W pierwszej próbie na stalową siatkę napyłono cynę (czas 1 minuta, moc 600 W DC, gaz roboczy - argon), następnie siatkę przymocowano do targetu z miedzią. Ułożono dwie płytki szklane: główną oraz referencyjną. Pierwszą pod siatką z napyłoną cyną, a drugą obok siatki (celem obserwacji migracji i oszacowania ilości wybijanych atomów z siatki). W eksperymentach zdecydowano się na umieszczanie płytki referencyjnej w maksymalnie skrajnym obszarze pracy manetronu - tak aby wyeliminować atomy pochodzące z targetu wytworzonego. Wykonano napylenie miedzią (czas 1 minuta, moc 600 W DC, gaz roboczy - argon). W wyniku pracy urządzenia oraz wybijania atomów metali na podłoże szklane nanoszone były zarówno atomy miedzi jak i cyny. Atomy miedzi były przesiewane przez oczka siatki, z której wybite były dodatkowo atomy cyny. Zaobserwowano, że zamocowana siatka nie wpływała na utrzymanie oraz nie zaburzała w sposób widoczny procesu powstawania plazmy. Po wykonanym procesie napylenia zbadano skład próbek rezultaty zamieszczono na Rys. 2.

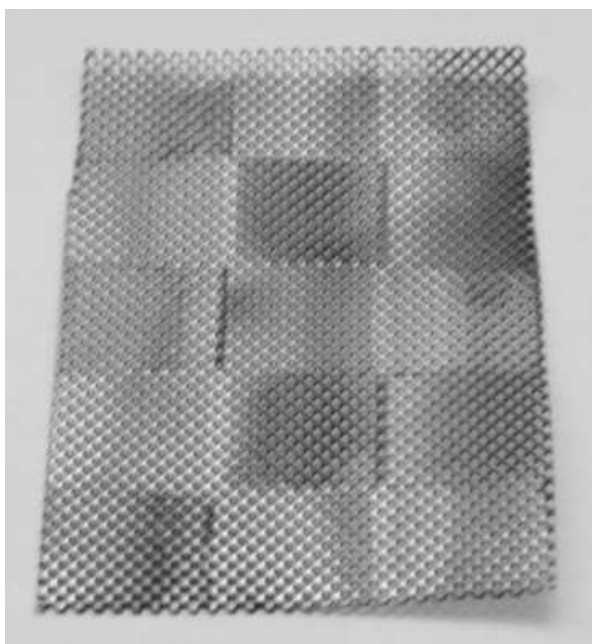


Rys. 2. Składy warstw napylnych w pierwszym eksperymencie [%]

Fig. 2 The composition of the layers sputtered in the first experiment [%]

Porównując składy próbek z naniesionymi warstwami do czystego szkła, można zaobserwować kilkunastoprocentowy udział miedzi i cyny. W próbce, która nie była umieszczona pod zmodyfikowanym targetem ilość miedzi znacząco się zwiększyła, a śladowe ilości cyny (0,7 %) to prawdopodobny rezultat migracji atomów tego pierwiastka w obszarze komory magnetronu w trakcie procesu. Na duży udział pozostałych składników (niepożądanych – żelazo z siatki, zanieczyszczenia) miał (jak sprawdzono w późniejszych eksperymentach) czas napylenia kolejnych pierwiastków. Ilość pierwiastków niepożądanych malała ilościowo w stosunku do składników targetu do 20% przy czasie napylenia równym około 15 minut.

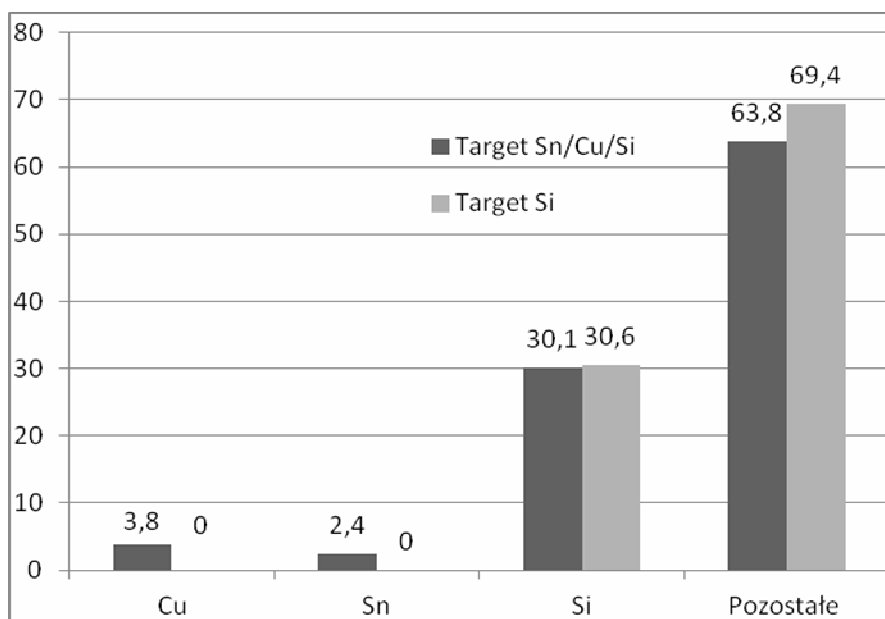
Druga próba wykonana była w celu zbadania możliwości wytworzenia targetu trójskładnikowego. Dwa składniki: Cu (czas napylenia 3 minuty, moc 600 W DC, gaz roboczy – argon), Sn (czas napylenia 3 minuty, moc 600 W DC, gaz roboczy – argon) napyłono na siatkę z wykorzystaniem maski o współczynniku wypełnienia 50 %. Najpierw naniesiono miedź (stosując przysłonę), a następnie cynę (stosując negatyw przysłony). W wyniku tego procesu otrzymano target dwuskładnikowy (Rys. 3). Trzecim składnikiem źródła materiałów miał być target właściwy, do którego przymocowana była siatka, a którego atomy były wybijane przez oczka siatki. Ze względu na dostępność zdecydowano się na target krzemowy typu n.



Rys. 3. Siatka stalowa z napyłonymi dwoma składnikami: Sn i Cu

Fig. 3. Used steel mesh with two components: Sn and Cu

Stworzony target (siatkę) umieszczono pod targetem Si, zamocowanym w magnetronie Line 440. Podobnie jak w pierwszym eksperymencie posłużono się dwoma szklanymi płytkami. Docelową i referencyjną. Jedną umieszczono pod stworzonym targetem (siatką) a drugą obok siatki. W procesie napylenia wybijane były atomy z uzyskanego targetu (Cu-Sn) w połączeniu z atomami Si, które były przesiewane przez oczka siatki (czas napylenia 3 minuty, moc 800 W RF, gaz roboczy – argon). Po wykonanym procesie napylenia zbadano skład próbek. Rezultaty zamieszczono na Rys. 4.



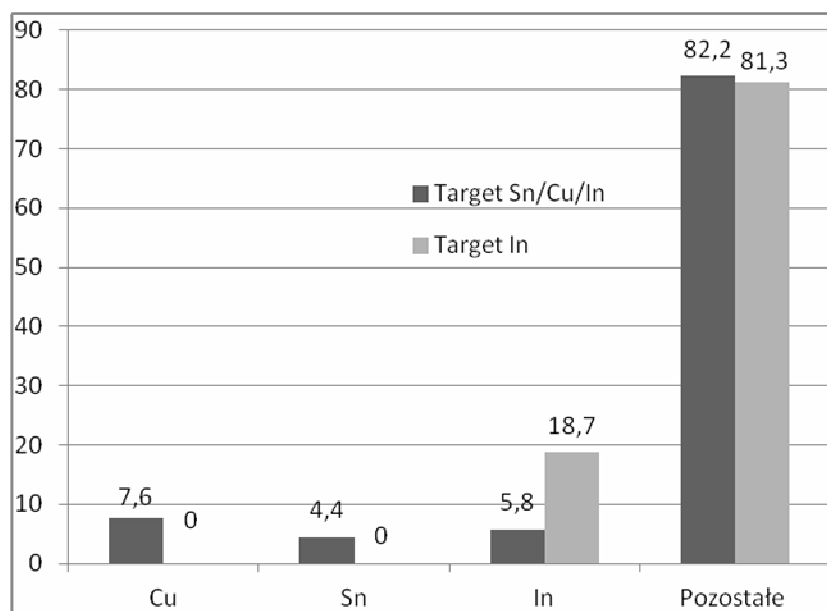
Rys. 4. Składy warstw napylnych w drugim eksperymencie [%]

Fig.4. The composition of sputtered layers in the second experiment [%]

Porównując składy próbek z naniesionymi warstwami do czystego szkła, można zaobserwować kilkuprocentowy udział miedzi, cyny i krzemu. W próbce, która nie była umieszczona pod zmodyfikowanym targetem zaobserwowano jedynie krzem. Jak wspomniano powyżej, w odróżnieniu od targetów metalicznych w przypadku krzemu zastosowano sterowanie generatorem RF (generator wykorzystywany w procesie napylenia krzemu). Zdecydowano się powtórzyć testy z targetem trójskładnikowym z tym, że krzem zastąpiono łatwym do napylenia indem (z zastosowaniem generatora DC).

Identycznie przygotowany target dwuskładnikowy Cu-Sn (siatkę) umieszczono pod targetem In. W analogiczny sposób - jak poprzednio - ułożono dwie szklane płytki, jedną pod siatką drugą obok (czas napylenia 1 minuta, moc 600 W DC, gaz roboczy – argon). Tym razem wybijane atomy indu miały mieszać

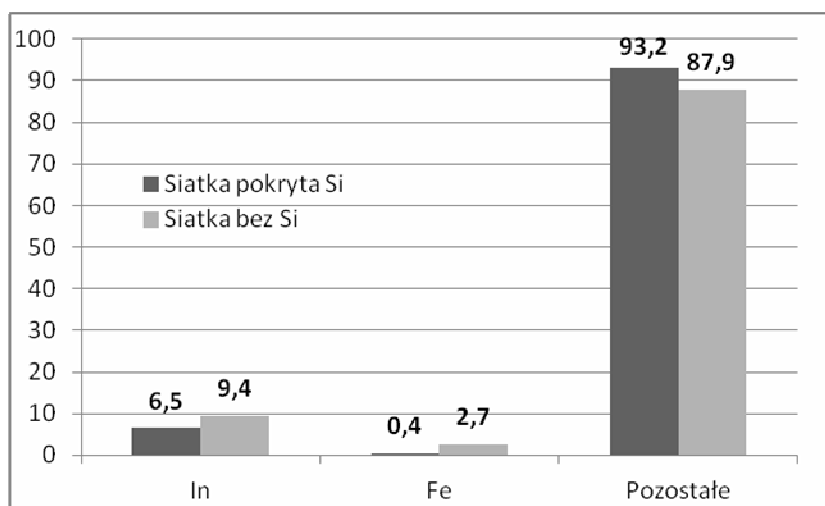
się z atomami miedzi i cyny. Po wykonanym procesie napylenia zbadano skład próbek. Rezultaty zamieszczono na Rys. 5.



Rys. 5. Składy warstw napylnych w trzecim eksperymencie [%].

Fig. 5. The composition of sputtered layers in the third experiment [%].

W trakcie kolejnych eksperymentów zaobserwowano pojawianie się atomów żelaza w napyłonej warstwie. Jedynym źródłem tego pierwiastka mogła być siatka (nośnik targetu). Postanowiono zbadać, jaki wpływ wnosi siatka do eksperymentu oraz czy istnieją możliwości wyeliminowania atomów żelaza z procesu nanoszenia warstw. Zaobserwowano, że pełne pokrycie siatki poprzez napylenie na nią targety jest bardzo trudne, co więcej czas rozpylania materiałów jest różny. Różnice w czasie mogą powodować występowanie artefaktów w warstwach materiałów na siatce i tym samym ułatwiać migrację atomów żelaza. W związku z relatywnie bardziej wymagającym procesem napylenia krzemu, zdecydowano się na eksperyment polegający na naniesieniu targetu na siatkę stalową pokrytą krzemem. Dodatkowo proces naniesienia krzemu wykonano w wysokiej temperaturze (350 stopni). Rezultaty prac zawarto na Rys. 6. Czas napylenia 1 minuta, moc 600 W DC, gaz roboczy – argon.



Rys. 6. Ilość żelaza i indu w procesie napyłania przez stalową siatkę [%].

Fig. 6. The amount of iron and indium in the sputtering process thru the steel mesh [%]

#### 4. Wnioski

Przeprowadzone badania pokazały, że istnieje sprawna i ekonomicznie opłacalna metoda wytwarzania targetów wieloskładnikowych na potrzeby pojedynczych eksperymentów inżynierii materiałowej. Procentowy udział składników napyłanych na podłoża umieszczane pod targetem był uzależniony od własności nanoszonych materiałów, czasu i umiejscowienia próbki pod targetem. Zaobserwowanym podczas eksperymentów problemem był nośnik targetu. Zastosowanie materiałów, z których może być wykonany nośnik ograniczają własności samego urządzenia. Konieczność izolacji targetu od obudowy ogranicza możliwości mocowania, a zastosowanie innych technik niż przyciąganie (przyklejanie, przykręcanie) nie zdało egzaminu.

Zastosowanie nośnika w postaci siatki stalowej umożliwiło zwiększenie palety zastosowań, gdyż otwory w siatce pozwoliły na dodanie jednego składnika więcej. Napotkanym problemem okazała się migracja (wybijanie) atomów żelaza z siatki. Na obecnym stanie eksperymentów stwierdzono, że pokrycie siatki materiałem trudnym do napylenia (w badanym przypadku krzem), nie zmienia własności targetu a skutecznie obniża ilość atomów żelaza w naniesionej warstwie. Alternatywną metodą może być zwiększenie ilości materiałów targetu naniesionych na siatkę.

## Literatura

- [1] Dimitrova V. i in.: Aluminium nitride thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 51(1998).
- [2] Manova D. i in.: Investigation of D.C.-reactive magnetron-sputtered AlN thin films by electron microprobe analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and polarised infra-red reflection. *Surf.Coat.Techn.*, 106(1998).
- [3] Mars K., Technologia magnetronowa do przemysłowego otrzymywania powłok wielowarstwowych na szkło płaskim, *Elektronika: konstrukcje, technologie i zastosowania* 11, (2011).
- [4] R. Brüggemann, A. Hierzenberger, P. Reinig *et al.* Electronical and optical properties of hotwire deposited microcrystalline silicon, *J. Non-Cryst. Solids*, 227–230 (1998).
- [5] Posadowski W.M., Wiatrowski A., Tadaszak K., Gruszka M., Zdunek K., Wpływ parametrów pracy magnetronu na warunki nanoszenia cienki warstw podczas procesu rozpylania, *Elektronika: konstrukcje, technologie i zastosowania* 11, (2011).
- [6] Musil J., Baroch P., Vlcek J., Nam K.H., Han J.G.: Reactive magnetron sputtering of thin films: present and trends, *Thin Solid Films*, vol. 475 (2005).

## ANALYSIS OF THE LAYERS PROPERTIES OBTAINED IN THE MAGNETRON SPUTTERING PROCESS USING A TARGETS WITH MODIFIED COMPOSITION

### Summary

The magnetron sputtering method is well known as a technique for thin layers preparation. Obtained photosensitive thin layers can find usage in many fields of electronic and photovoltaic technology. Mainly prepared experiments are based on material targets provided by specialized manufacturers – with defined composition. Size of the targets define costs of its purchase specially when experiments do not provide usage of the prepared target more then once. This problem is important with devices equipped by large size targets - such as Alliance Concept Line 440 (38 x 13 cm target size). The common difficulty in experimental applications is a method of preparation of the targets with modified composition - specially multi-component ones. The technical specifications for targets (in used by presented experiments up-right magnetron construction), the concept of its preparation (compressed tablets, sputtered structures), material distribution statistics (aperture, mouting method), impurity elements – creates very interesting issue in own targets preparation and obtained layers analysis. Attempt to create targets for individual layer composition in Line 440, seemed very desirable thing and it was a priority in the presented research. In the present work has been included description of the prepared tests involving the creation of their own multiple targets and obtained structures analysis.

**Keywords:** layer creation, thin layers, photovoltaic

DOI:10.7862/rb.2014.99

Przesłano do redakcji: 25.11.2014 r.

Przyjęto do druku: 18.12.2014 r.

