

Roman LICHOGRAJ¹
Jan Marian OLCHOWIK²
Piotr LICHOGRAJ³
Sławomir CZERNIK⁴

WPLYW TRAWIENIA PLAZMĄ NA WYBRANE PARAMETRY CIENKICH WARSTW CdTe i SnO₂ DLA ZASTOSOWAŃ FOTOWOLTAICZNYCH

Powszechnie wiadomo, iż w oddziaływaniu fotonów z materią może dojść do odbicia, absorpcji i przenikania. W rozwiązaniach fotowoltaicznych, możliwość pomiaru i kontroli tych zjawisk na poziomie badań i produkcji ma kluczowe znaczenie w odniesieniu do ich późniejszej wydajności. Możliwość kontroli grubości warstw w czasie ich nanoszenia metodą napyłania magnetronowego, czy też ich redukcjonowania stosując trawienie plazmą, pozwala na dobór optymalnych parametrów optycznych i elektrycznych tworzonych ogniw cienkowarstwowych. W niniejszej pracy trawiono plazmą cienkie warstwy CdTe i SnO₂, naniesione w wcześniejszym etapie metodą rozpylania magnetronowego w próżni. Określono parametry technologiczne napyłania magnetronowego i trawienia plazmą wpływające na właściwości warstw. Warstwy obrazowano przy użyciu AFM, natomiast pomiary grubości i pomiary współczynnika odbicia dokonano z wykorzystaniem elipsometrii. Przeprowadzone badania wykazały, że trawienie plazmą cienkich warstw w istotny sposób wpływa na zmianę ich refleksyjności (zarówno warstwy półprzewodnika ditlenku cyny jak i tellurku kadmu). Wykazano również ścisły związek użytej mocy i czasu trawienia z redukcją grubości warstwy. Obrazowanie AFM uwidocznilo zmiany w wielkości i ilości ziaren powierzchni trawionych warstw i wzrost ich nieregularności ułożenia, wraz ze zmieniającymi się parametrami procesu. Stwierdzono możliwość całkowitego usunięcia cienkich warstw w procesie trawienia plazmą i w efekcie możliwość uszkodzenia podłoża warstw trawionych co jednak wymaga dalszych badań w tym zakresie.

Słowa kluczowe: tellurek kadmu, tlenek cyny, sputtering magnetronowy, rozpylanie jonowe, modyfikacja powierzchni, ogniwa fotowoltaiczne

¹ Państwowa Szkoła Wyższa im. Papieża Jana Pawła II, Centrum Badań nad Innowacjami, 21-500 Biała Podlaska, ul. Sidorska 105, tel.: (83) 3446903, robbie@wtorek.net

² Autor do korespondencji: Politechnika Lubelska, Instytut Inżynierii Odnawialnych Źródeł Energii, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel.: (81) 5384700, j.olchowik@pollub.pl

³ Państwowa Szkoła Wyższa im. Papieża Jana Pawła II, Centrum Badań nad Innowacjami, 21-500 Biała Podlaska, ul. Sidorska 105, tel.: (83) 3446903, p.lichograj@dydaktyka.pswbp.pl

⁴ Państwowa Szkoła Wyższa im. Papieża Jana Pawła II, Centrum Badań nad Innowacjami, 21-500 Biała Podlaska, ul. Sidorska 105, tel.: (83) 3446903, czernikslawomir@gmail.com

1. Wprowadzenie

Pierwsze ogniwa PV wykonane na bazie tellurku kadmu powstały w latach 70. XX w. a ich początkowa niewielka sprawność (4,7%) w wyniku badań wzrastała osiągając w 2002 roku sprawność 16,5%. Obecnie ogniwa tego typu w powszechnym użytku osiągają sprawność na poziomie 8%, a oszacowana maksymalna możliwa wydajność ogniw CdTe, to 31%. Ze względu na swój charakter, cienka warstwa tellurku kadmu o grubości rzędu 2 μ m jest w stanie zaabsorbować do 90% fotonów padających na jej powierzchnię [1, 2, 3].

W rozwiązaniach cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych, oprócz warstw półprzewodników, istotnymi elementami mającymi między innymi wpływ na ich sprawność są warstwy przewodzące. Muszą one wykazywać dużą transparentność, by nie stanowić bariery dla padającego na powierzchnię ogniwa światła, dodatkowo muszą zapewniać jak najlepszą przewodność elektryczną. Takimi własnościami charakteryzują się między innymi cienkie warstwy utworzone z SnO₂, ITO, ZnO [4].

W niniejszej pracy skupiono się nad modyfikacją cienkich warstw półprzewodnika CdTe oraz warstwy przewodzącej SnO₂ z wykorzystaniem trawienia plazmą.

2. Sposób przeprowadzenia eksperymentów

Cienkie warstwy naniesiono na szkła mikroskopowe BiosigmaVBS653 – Silver Quality 26x76mm o grubości 1mm. W celu usunięcia zanieczyszczeń powierzchni, próbki zostały wstępnie wytrawione. Proces napyłania magnetronowego oraz trawienia plazmą przeprowadzono w urządzeniu Alliance Concept Line – 440. W celu oksydacji warstwy Sn, dodatkowo przed procesem trawienia plazmą, próbki zostały wygrzane w piecu laboratoryjnym muflowym w powietrzu w temperaturze 450⁰C przez 15 minut. Badań powierzchni dokonano z użyciem mikroskopu AFM NT-MDT w trybie semi-contact. Do wyznaczenia współczynnika odbicia oraz grubości warstw wykorzystano elipsometr Horiba Uvisel 2.

2.1. Napyłanie magnetronowe – przygotowanie warstw

W celu naniesienia cienkich warstw na szkła laboratoryjne poddano je procesowi napyłania magnetronowego, zgodnie z określonymi parametrami (Tabela 1). Wszystkie procesy na tym etapie przeprowadzono w warunkach próżni o ciśnieniu 2*10⁻² mbar, natomiast gazem roboczym był argon o stałym przepływie 100sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute). Temperatura procesów napyłania była stała i wynosiła 150⁰C.

W celu uzyskania jednolitej grubości nanoszonych warstw na całej powierzchni próbki były one przemieszczane pod targetem (Sn lub CdTe) ze stałą prędkością 710mm/min. w czasie trwania procesu.

Tabela 1. Parametry procesu napylania magnetronowego

Table 1. The parameters of the magnetron sputtering process

Warstwa	Moc generatora RF (W)	Czas procesu (min)	Użyta energia (kJ)	Moc obita (W)
CdTe	600	15	537	7
Sn	600	15	101	480

2.2. Trawienie plazmą

Po etapie napylania magnetronowego otrzymane cienkie warstwy poddano procesom trawienia plazmą. Parametry poszczególnych etapów trawienia zostały ściśle określone (Tabela 2). Wszystkie procesy przeprowadzono w komorze próżniowej o ciśnieniu $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, natomiast gazem roboczym był argon o przepływie 100 sccm. Temperatura procesów trawienia była stała i wynosiła 150°C (równa temperaturze procesów nanoszenia tych warstw).

Po przeprowadzeniu etapu trawienia próbki zostały poddane badaniom optycznym oraz obrazowaniu powierzchni.

Tabela 2. Parametry procesu trawienia plazmą

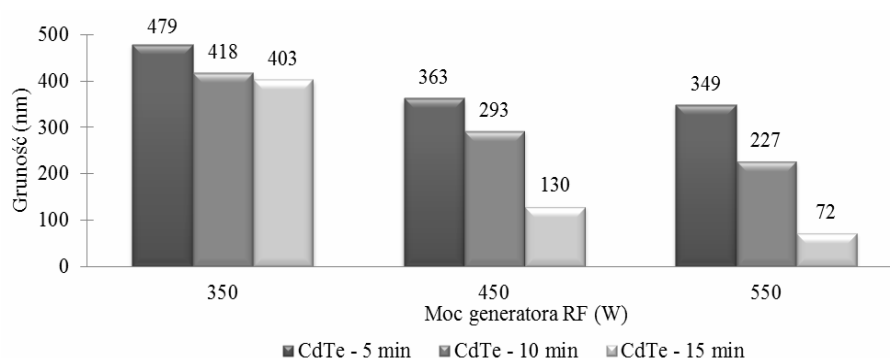
Table 2. The parameters of the plasma etching process

Warstwa	Numer próbki (#)	Moc generatora RF (W)	Czas procesu (min)	Moc odbita (W)	Użyta energia (kJ)
CdTe	1	-	-	-	-
	2	350	5	305	13,7
	3	450	5	7	134,7
	4	550	5	7	163,1
	5	350	10	305	27,1
	6	450	10	7	266,0
	7	550	10	7	325,2
	8	350	15	305	42,5
	9	450	15	7	398,0
	10	550	15	7	489,2
SnO ₂	11	-	-	-	-
	12	350	5	305	13,7
	13	450	5	7	134,7
	14	550	5	7	163,1
	15	350	10	305	27,1
	16	450	10	7	266,0
	17	550	10	7	325,2
	18	350	15	305	42,5
	19	450	15	7	398,0
	29	550	15	7	489,2

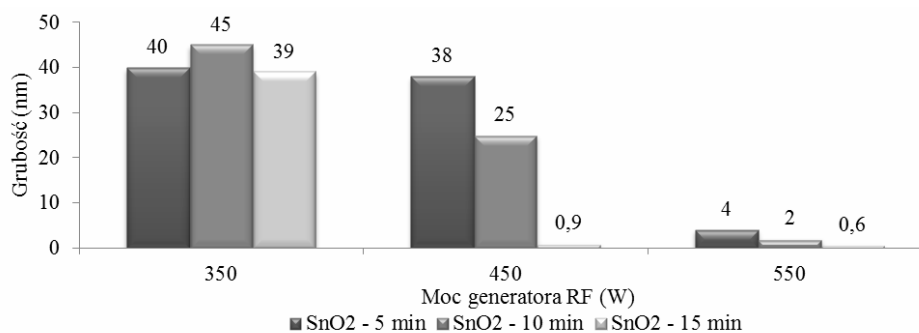
3. Wyniki i dyskusja

Warstwy naniesione w procesie napyłania magnetronowego osiągnęły grubość odpowiednio 480nm – CdTe i 47nm - SnO₂. Na tym etapie różnice w grubości pomiędzy warstwami wynikły z wystąpienia odbicia mocy o wartości 480W podczas napyłania cyny (Tabela 1).

Cienkie warstwy poddane procesowi trawienia plazmą uległy redukcji poprzez zmniejszenie swojej grubości. Grubość warstwy zależna była od mocy użytej i czasu jej trwania (Rys. 1, 2).



Rys. 1. Grubości warstw CdTe w odniesieniu do nastawy mocy generatora RF i czasu ekspozycji
Fig. 1. Thickness of the CdTe layers with regard to setpoint power RF generator and exposition time



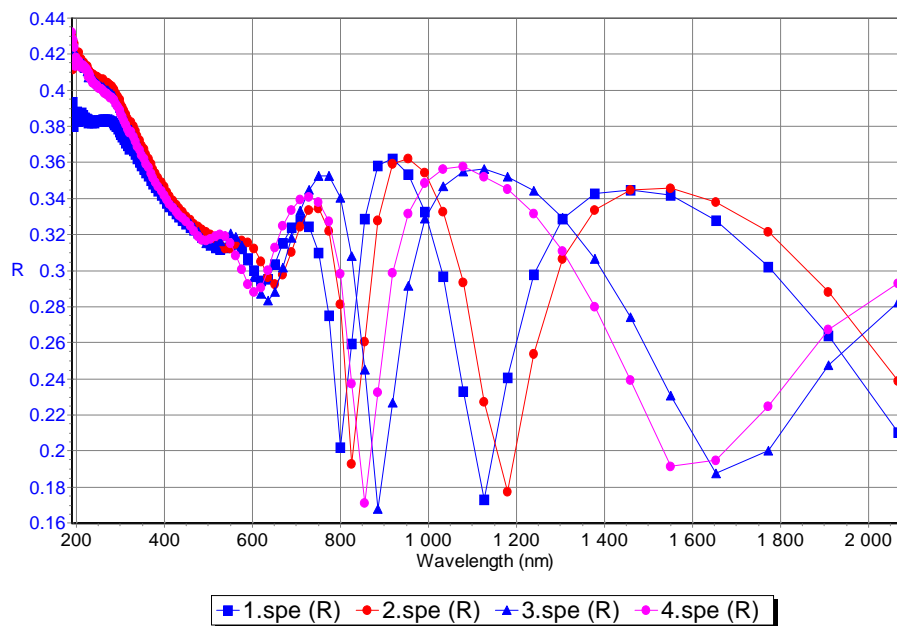
Rys. 2. Grubości warstw SnO₂ w odniesieniu do nastawy mocy generatora RF i czasu ekspozycji
Fig. 2. Thickness of the SnO₂ layers with regard to setpoint power RF generator and exposition time

Warstwy CdTe jak i SnO₂ przy trawieniu w 350W uległy najmniejszej redukcji swojej grubości odpowiednio: CdTe od 1nm do 77nm, SnO₂ od 3nm do 8nm. Główną przyczyną tego stanu było niewykorzystanie pełnej mocy nastawy generatora RF z uwagi na powstanie w urządzeniu trawiącym efektu odbicia mocy o wartości 305W.

Przy zbliżonych użytych energiach a różnych czasach trawienia i mocach nastawy generatora otrzymuje się zbliżone grubości wynikowe (Rys.1, 2). Analizując grubości filmu tellurku kadmu przy zastosowaniu względnie dużej mocy (550W) i czasie ekspozycji 15 minut zaobserwowano największą redukcję grubości wynoszącą 408nm. Przy trawieniu z mocą 450W czasie 15 minut grubość warstwy CdTe zredukowana została o 350nm (Rys.1). Regulacja czasem ekspozycji zarówno przy mocy 450W i 550W wpływa w istotny sposób na grubość wynikową (Rys.1, 2).

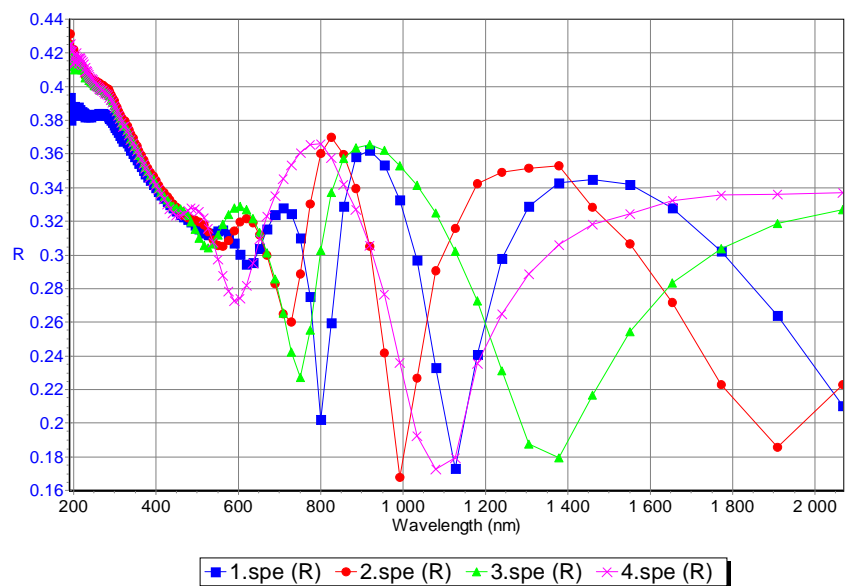
Warstwy ditlenku cyny trawione przy użyciu względnie wysokich mocy generatora (450W, 550W) i 15 minutowego czasu ekspozycji, osiągnęły znikome grubości w zakresie od 0,6nm do 4nm (Rys. 1). Dalsze zwiększanie nastawy mocy (powyżej 550W) i czasu ekspozycji (powyżej 15 minut) mogłoby skutkować całkowitym usunięciem warstwy, a w dalszym etapie trwałym uszkodzeniem podłoża (w tym przypadku szkła laboratoryjnego).

Na wykresach współczynnika odbicia warstw tellurku kadmu (Rys. 3, 4, 5) wraz ze wzrostem użytej energii w procesie trawienia, obserwuje się mniejsze zagęszczenie oscylacji oraz mniejsze ich amplitudy. Obserwowane różnice mają ścisły związek ze zmniejszającą się grubością oraz zmianami na powierzchni trawionych warstw.



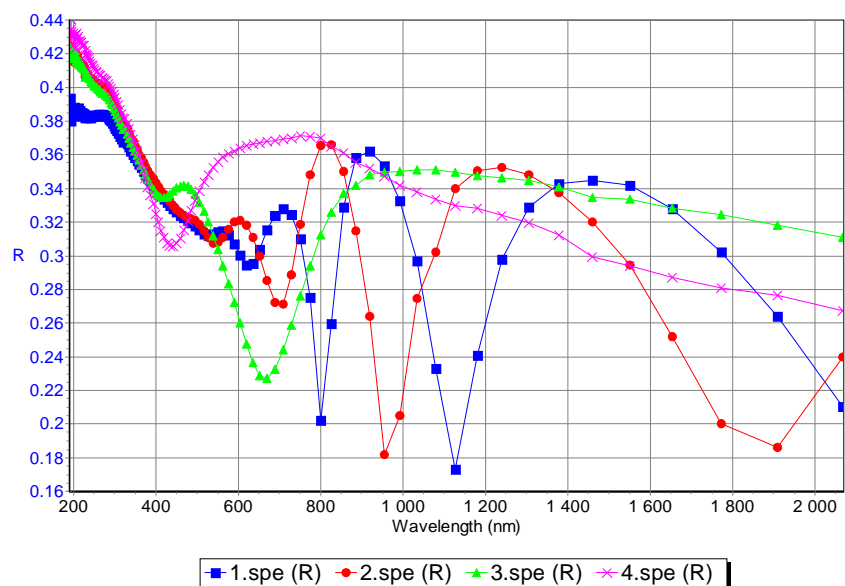
Rys. 3. Współczynniki odbicia warstwy CdTe po 5 min trawienia plazmą: 1.spe) bez trawienia, 2.spe) 350W, 3.spe) 450W, 4.spe) 550W

Fig. 3. The reflectances of CdTe layers after 5 min plasma etching process: 1.spe) without etching, 2.spe) 350W, 3.spe) 450W, 4.spe) 550W



Rys. 4. Współczynniki odbicia warstwy CdTe po 10 min trawienia plazmą: 1.spe) bez trawienia, 2.spe) 350W, 3.spe) 450W, 4.spe) 550W

Fig. 4. The reflectances of CdTe layers after 10 min of plasma etching process: 1.spe) without etching, 2.spe) 350W, 3.spe) 450W, 4.spe) 550W



Rys. 5. Współczynniki odbicia warstwy CdTe po 15 min trawienia plazmą: 1.spe) bez trawienia, 2.spe) 350W, 3.spe) 450W, 4.spe) 550W

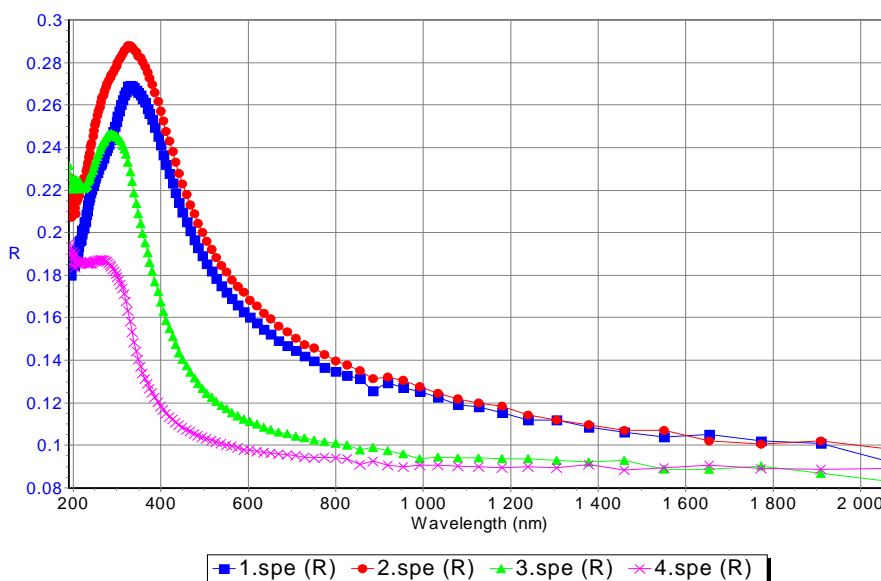
Fig. 5. The reflectances of CdTe layers after 15 min of plasma etching process: 1.spe) without etching, 2.spe) 350W, 3.spe) 450W, 4.spe) 550W

W odniesieniu do próbki nie poddanej trawieniu (Rys. 3.1.spe) współczynnik odbicia R ulegał zmianom zależnym od mocy generatora RF i czasu ekspozycji. Liczba minimów i maksimów na wykresie reflektancji CdTe zmniejsza się wraz ze spadkiem grubości warstwy (Rys. 3,4,5).

Podczas analizy doświadczeń przeprowadzonych w czasie 5 minut (Rys. 3) nie zaobserwowano istotnych zmian na wykresie odbicia. Ilość minimów i maksimów nieznacznie zmalała wraz z zmniejszeniem grubości podczas trawienia.

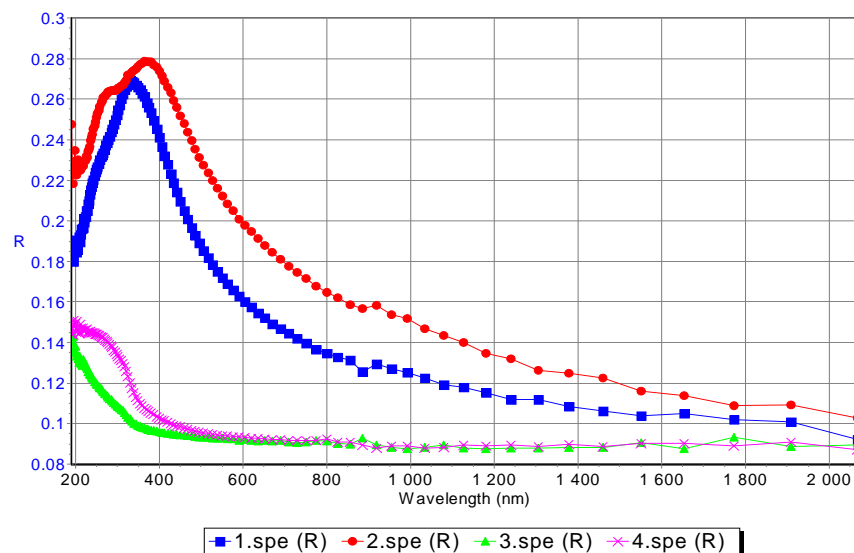
Analizując wykresy badań wykonane w czasie 10 i 15 minut (Rys. 4,5) zauważyć można znaczący zmianę odbicia. Powodem zaistniałych zmian współczynnika R jest zupełna modyfikacja struktury i grubości podczas trawienia. W przypadku maksymalnej mocy generatora (550 W) w czasie 10 i 15 min (Rys. 5) liczba minimów i maksimów na wykresie odbicia wynosiła 2. Wskazuje to na istnienie bardzo cienkiej grubości, przezroczystej warstwy CdTe oraz jej odmiennej strukturze.

Biorąc pod uwagę pełne spektrum świetlne we wszystkich analizowanych przypadkach poziom odbicia wahał się w zakresie od 18 - 42 %. Badania dowiodły, że zwiększenie czasu trawienia oraz mocy nie miało wpływu na odbicie w zakresie UV (do 400nm).



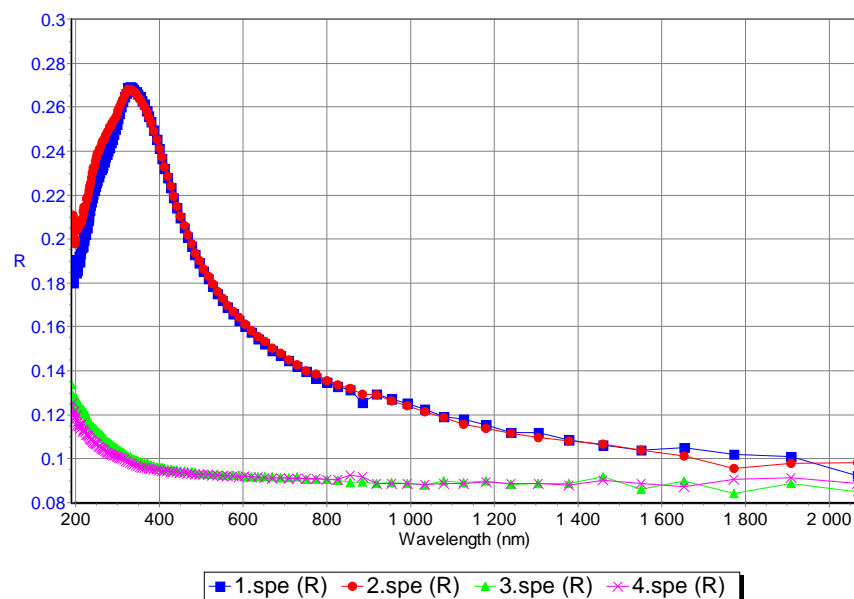
Rys. 6. Współczynniki odbicia warstwy SnO₂ po 5 min trawienia plazmą: 1.spe) bez trawienia, 2.spe) 350W, 3.spe) 450W, 4.spe) 550W

Fig. 6. The reflectances of SnO₂ layers after 5 min of plasma etching process: 1.spe) without etching, 2.spe) 350W, 3.spe) 450W, 4.spe) 550W



Rys. 7. Współczynniki odbicia warstwy SnO₂ po 10 min trawienia plazmą: 1.spe) bez trawienia, 2.spe) 350W, 3.spe) 450W, 4.spe) 550W

Fig. 7. The reflectances of SnO₂ layers after 10 min of plasma etching process: 1.spe) without etching, 2.spe) 350W, 3.spe) 450W, 4.spe) 550W



Rys. 8. Współczynniki odbicia warstwy SnO₂ po 15 min trawienia plazmą: 1.spe) bez trawienia, 2.spe) 350W, 3.spe) 450W, 4.spe) 550W

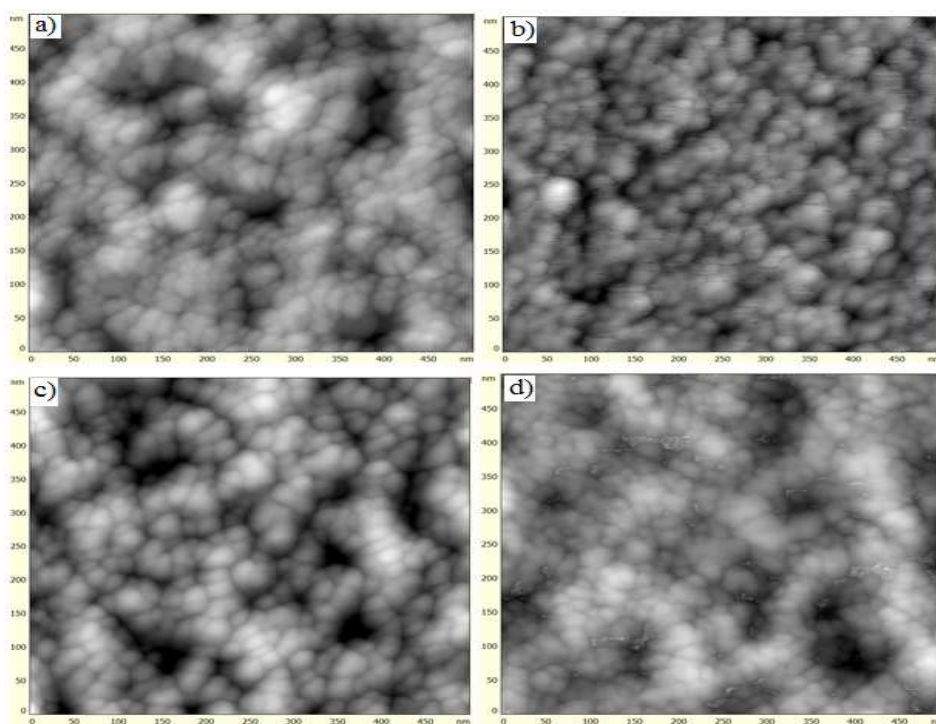
Fig. 8. The reflectances of SnO₂ layers after 15 min of plasma etching process: 1.spe) without etching, 2.spe) 350W, 3.spe) 450W, 4.spe) 550W

Trawienie ditlenku cyny wpłynęło w sposób istotny na refleksyjność, powodując przy dużych mocach i czasach ekspozycji jej duży spadek w całym badanym zakresie długości fal (Rys. 7, 8). Próbka poddana 15 minutowemu trawieniu i mocy trawienia 550W prezentuje zbliżone wartości współczynnika odbicia do użytego w badaniach czystego szkła laboratoryjnego (Rys. 8). Potwierdza to wynik badanej elipsometrem względnie niewielkiej grubości cienkiej warstwy (Rys. 2, 7).

Na podstawie analizowanych wykresów odbicia ditlenku cyny zauważono, że poziom R waha się od 10 do 28 %. Na tej podstawie nie ma wątpliwości, że jest to warstwa transparentna.

Analizując przypadek SnO₂ można stwierdzić, że stosowanie czasu trawienia powyżej 5 minut i nastawianej w tym czasie mocy 450W i 550 W powoduje niemal całkowite usunięcie naniesionej warstwy.

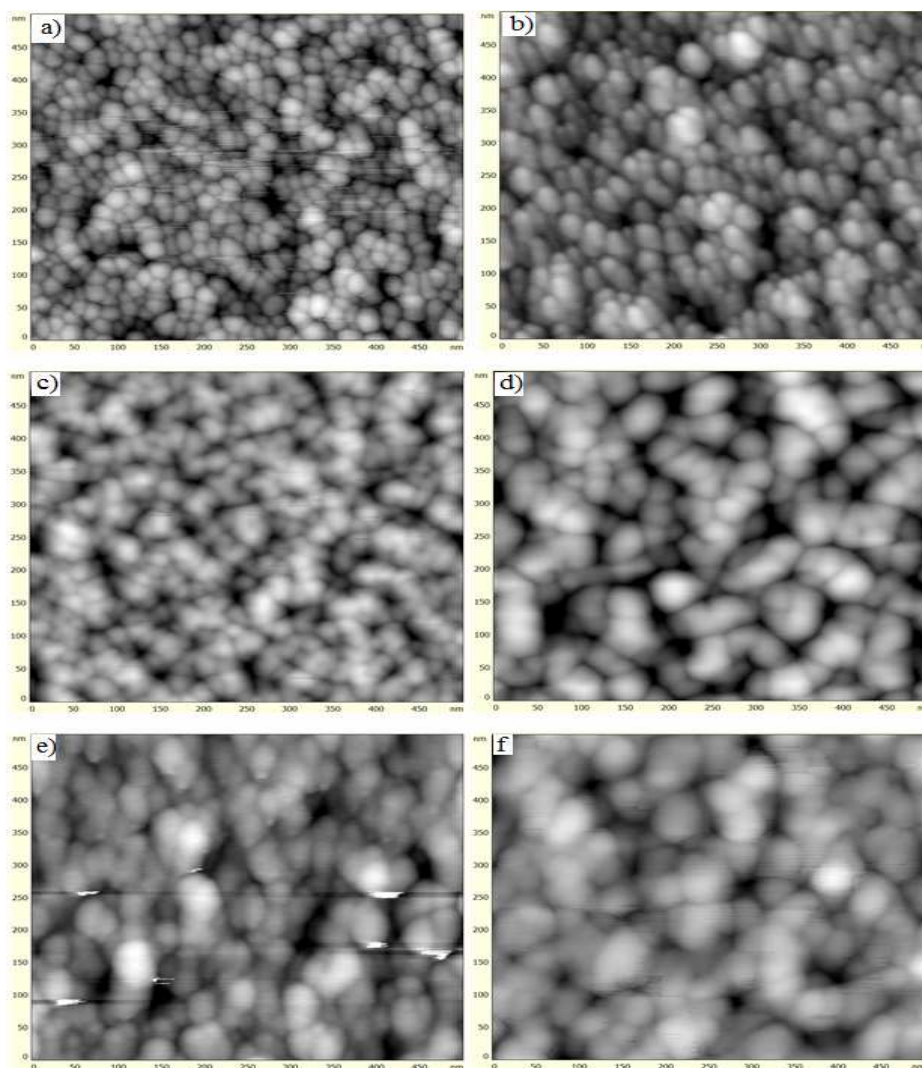
Na podstawie wykresów(Rys. 6, 7, 8) można stwierdzić, iż zmniejszenie grubości warstwy ditlenku cyny ma wpływ na obniżenia odbicia w zakresie UV. Zmiany są zauważalne w zakresie 300-500 nm, gdzie występowało jedyne maksimum krzywej dla próbki bazowej. Stopniowe usuwanie warstwy podczas trawienia plazmą powodowało zanik pikę maksimum, co definiowało istnienie SnO₂.



Rys. 9. Obrazy AFM warstwy CdTe: a) 550W, 10 min., b) 350W, 15 min., c) 450W, 15 min., d) 550W, 15 min.

Fig. 9. The AFM images of CdTe layers: a) 550W, 10 min., b) 350W, 15 min., c) 450W, 15min., d) 550W, 15 min

Obrazowanie AFM warstw tellurku kadmu (Rys. 9, 10) ukazuje istotny wpływ trawienia na powierzchnię cienkich warstw. Średnia wielkość ziaren po procesie sputteringu warstwy CdTe (nie poddanej trawieniu) wynosiła 25 nm (Rys.10a). Trawienie plazmą spowodowało wzrost ziaren na powierzchni filmu i średnia ich wielkość przy mocy 450 W i czasie ekspozycji 10 min. osiągnęła 100 nm (Rys. 10f). Przy mocy 550W wraz ze wzrostem czasu procesu trawienia CdTe zaobserwowano silną aglomerację ziaren (Rys. 9a, 9d, 10d).

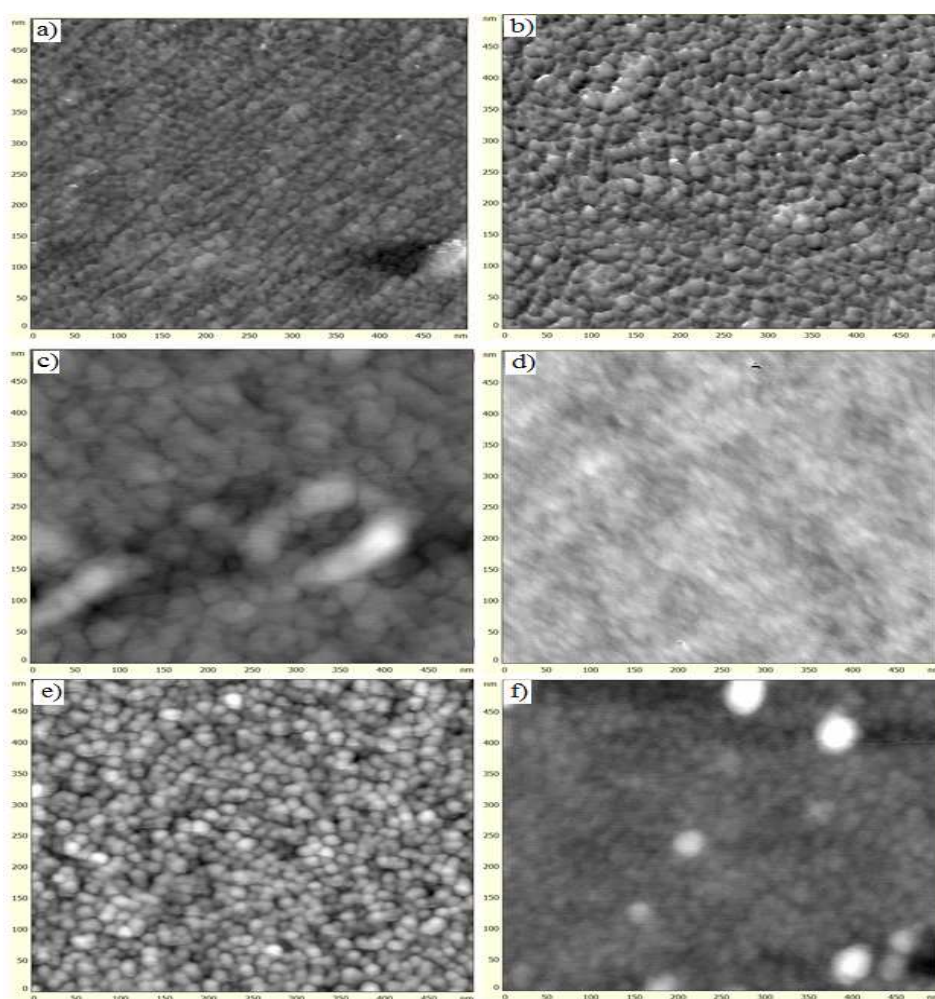


Rys. 10. Obrazy AFM warstw CdTe: a) bez trawienia, b) 350W, 5 min., c) 450W, 5 min., d) 550W, 5 min., e) 350W, 10 min., f) 450W, 10min.

Fig. 10. The AFM images of CdTe layers: a) without etching, b) 350, 5 min., c) 450W, 5 min., d) 550W, 5 min., e) 350W, 10 min., f) 450W, 10min.

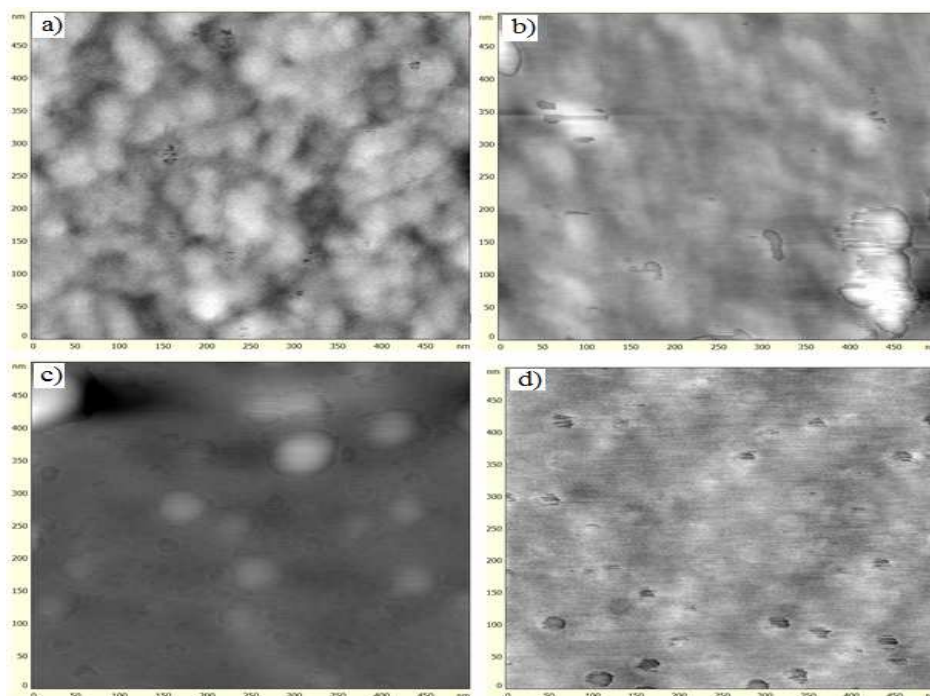
Z przeprowadzonych badań wynika, że wraz ze wzrostem mocy i czasu trawienia zmniejsza się ilość ziaren na rzecz ich wzrastającej wielkości. Struktura dodatkowo staje się mniej regularna, co świadczy o nierównomiernym wybijaniu atomów z powierzchni próbek w procesie trawienia plazmą.

Warstwy ditlenku cyny podobnie jak warstwy tellurku kadmu uległy widocznym na obrazowaniu AFM zmianom po zastosowaniu trawienia plazmą (Rys. 11, 12). Równomierna ziarnista struktura (Rys. 11a) ukazująca powierzchnię, której nie poddano trawieniu, została zmodyfikowana a w skrajnym przypadku w niektórych obszarach zupełnie usunięta (Rys. 12d).



Rys. 11. Obrazy AFM warstwy SnO₂: a) bez trawienia, b) 350W, 5 min., c) 450W, 5 min., d) 550W, 5 min., e) 350W, 10 min., f) 450W, 10 min.

Fig. 11. The AFM images of SnO₂ layers: a) without etching, b) 350W, 5 min., c) 450W, 5 min., d) 550W, 5 min., e) 350W, 10 min., f) 450W, 10 min.



Rys. 12. Obrazy AFM warstwy SnO₂: a) 550W, 10 min., b) 350W, 15 min., c) 450W, 15 min., d) 550W, 15 min.

Fig. 12. The AFM images of SnO₂ layers: a) 550W, 10 min., b) 350W, 15 min., c) 450W, 15 min., d) 550W, 15 min

Procesy trawienia przeprowadzone w 350W (gdzie występowało zjawisko odbicia mocy) miały najmniejszy wpływ na aglomerację i wielkość ziaren badanych powierzchni (Rys.11b, 11e, 12b).

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że trawienie plazmą w istotny sposób wpływa na naniesione cienkie warstwy CdTe jak i SnO₂. Głównymi czynnikami wpływającymi na intensywność trawienia była moc użyta w procesie trawienia oraz czas ekspozycji. W skrajnych przypadkach działanie plazmy może być niekorzystne, powodujące trwałe usunięcie warstwy i uszkodzenie podłoża.

Dzięki przeprowadzonym badaniom stwierdzono iż możliwa jest zmiana współczynnika odbicia (który ma istotny wpływ na wydajność ogniw fotowoltaicznych) naniesionych metodą napyłania magnetronego warstw.

Literatura

- [1] Dąbrowski M., Frydrychowicz-Jastrzębska G.: Nowe materiały w fotowoltaicznym przetwarzaniu energii, Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej, 2006, s41-64.
- [2] Jastrzębska G.: Ogniwa słoneczne. Budowa, technologia i zastosowanie, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2013.
- [3] Gupta A., Parikh V., Alvin D., High efficiency ultra-thin sputtered CdTe solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells Volume 90, Issue 15, 2006, s2263–2271.
- [4] Batzill M, Diebold U.: The surface and materials science of tin oxide, Progress in Surface Science, 2005.

THE INFLUENCE OF PLASMA ETCHING ON SELECTED PARAMETERS OF THIN LAYERS CdTe AND SnO₂ FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Summary

It is well known that the reaction of photons with matter may lead to reflection, absorption and permeation. In the photovoltaic solutions, the ability to measure and control these phenomena at the level of research and production is crucial in terms of their performance and quality. The ability to control the thickness of the layers at the time of applying magnetron sputtering method or the plasma etching using a reduction allows for selection of the optimum optical and electrical parameters of the formed thin-layer cells. In this study, plasma was digested with thin layers of CdTe and SnO₂, deposited by magnetron sputtering in a vacuum. Technological parameters of magnetron sputtering and plasma etching affecting the properties of layers have been specified. The layers were imaged using AFM, and the measurements of the thickness and reflectance measurements were made with the use of ellipsometry. The study showed the plasma etching of thin layers is an important contribution to change their reflectivity (both layers of semiconductors - tin dioxide and cadmium telluride). It was demonstrated the close relationship of the applied power and etching time with the reduction of the layer thickness. AFM imaging revealed changes in the size and number of grains etched surface layers and an increase of their irregular arrangement, together with changing process parameters. The possibility of complete removal of thin layers of plasma etching process, resulting in possible damage to the substrate etched layers has been stated, however, it requires further research in this area.

Keywords: cadmium telluride, tin oxide, magnetron sputtering, ion sputtering, surface modification, photovoltaic cells

Przesłano do redakcji: 24.01.2015 r.

Przyjęto do druku: 22.06.2015 r.

DOI:10.7862/rb.2015.57