

**Tomasz GRUDNIEWSKI<sup>1</sup>**  
**Sławomir CZERNIK<sup>2</sup>**  
**Zofia LUBAŃSKA<sup>3</sup>**  
**Marta CHODYKA<sup>4</sup>**  
**Jerzy NITYCHORUK<sup>5</sup>**

## **ANALIZA WŁASNOŚCI WARSTW CDS W ZALEŻNOŚCI OD PARAMETRÓW PROCESU WYTWARZANIA Z WYKORZYSTANIEM NAPYLANIA PLAZMOWEGO**

W prezentowanym artykule, autorzy skupili się na analizie zmian wydajności ogniw fotowoltaicznych, których jednym z kluczowych składników jest CdS. Wykorzystując urządzenie do (napylania) sputteringu magnetronowego, autorzy podjęli próbę modyfikacji wybranych składników procesu nanoszenia warstw materiału. Celem wskazanego działania było zwiększenie wydajności ogniw, usprawnienie oraz obniżenie kosztów procesu produkcyjnego. Autorzy przebadali grupę wytworzonych przez siebie w różnych (wskazanych eksperymentem) warunkach ogniw, analizując ich wydajność w przypadku światła białego, wydajność względem długości fali oświetlającej oraz odnieśli otrzymane wyniki do zmian w topografii warstw CdS. Domniemywano, że podobnie jak w przypadku innych materiałów (autorzy we wcześniejszych pracach zajmowali się poprawą parametrów elektro-optycznych podłoży przewodzących), utrzymywanie procesu w możliwie wysokiej temperaturze spowoduje lepsze uporządkowanie struktury CdS a tym samym poprawę parametrów elektro-optycznych. Postanowiono zbadać, czy podobna zależność wpłynie na wydajność ogniwa fotowoltaicznego. Równolegle autorzy pracują nad technikami mającymi zmodyfikować topografię ogniw fotowoltaicz-

---

<sup>1</sup> Autor do korespondencji / corresponding author: Tomasz Grudniewski, Państwowa Szkoła Wyższa im. Papieża Jana Pawła II w Białej Podlaskiej, Wydział Nauk Ekonomicznych i Technicznych, Zakład Informatyki, ul. Sidorska 95/97, 21-500 Biała Podlaska; tel. 833449909; knt@pswbp.pl

<sup>2</sup> Sławomir Czernik, Państwowa Szkoła Wyższa im. Papieża Jana Pawła II w Białej Podlaskiej, Centrum Badań nad Innowacjami, ul. Sidorska 105, 21-500 Biała Podlaska; cbni@pswbp.pl

<sup>3</sup> Zofia Lubańska, Państwowa Szkoła Wyższa im. Papieża Jana Pawła II w Białej Podlaskiej Wydział Nauk Ekonomicznych i Technicznych, Zakład Informatyki, ul. Sidorska 95/97, 21-500 Biała Podlaska

<sup>4</sup> Marta Chodyka, Państwowa Szkoła Wyższa im. Papieża Jana Pawła II w Białej Podlaskiej Wydział Nauk Ekonomicznych i Technicznych, Zakład Informatyki, ul. Sidorska 95/97, 21-500 Biała Podlaska

<sup>5</sup> Jerzy Nitychoruk, Państwowa Szkoła Wyższa im. Papieża Jana Pawła II w Białej Podlaskiej, Wydział Nauk Ekonomicznych i Technicznych, Zakład Budownictwa, ul. Sidorska 95/97, 21-500 Biała Podlaska; tel. 833449907; jerzy.nitychoruk@pswbp.pl

nych w celu zwiększenia powierzchni czynnej. Postanowiono zatem zbadać przedstawione powyżej zagadnienia w możliwie najszerszy sposób.

**Słowa kluczowe:** ogniwa fotowoltaiczne, modyfikacja topografii warstwy, wydajność kwantowa, nanoszenie warstw

## 1. Wprowadzenie

Coraz powszechniej stosowaną techniką wytwarzania ultra cienkich warstw materiałów w mikroelektronice staje się napylenie cienkich warstw z wykorzystaniem plazmy. Ze względu na aspekty ekonomiczne jest to proces szczególnie opłacalny w eksperymentach na skalę laboratoryjną. Pojedyncza inwestycja w źródła materiału (targety), pozwala przeprowadzać eksperymenty przez wiele lat. Jedynymi kosztami są: obsługa urządzenia oraz doprowadzone media. Sam proces napylenia polega na wzbudzeniu plazmy w otoczeniu gazu szlachetnego i doprowadzenia do wybicia atomów pierwiastka ze źródła. Wybite atomy, w sposób losowy są rozpraszane na materiale podłoża [1,2]. O ile idea wykorzystania urządzenia do nanoszenia pojedynczych warstw jest powszechnie znana, to pojawiają się problemy w przypadku chęci modyfikacji topografii napylnego materiału, napylenia w sposób selektywny w wybranych obszarach bądź wprowadzenia do istniejących źródeł dodatkowego pierwiastka. Autorzy w swoich dotychczasowych pracach zajmowali się wymienionymi zagadnieniami. Szczególną uwagę w przypadku wytwarzania warstw ultra cienkich, kładzie się na ich jakości. Jakość warstw jest czynnikiem kluczowym i oznacza płaską jednolitą strukturę bez zbędnych artefaktów [3]. Jednym z czynników poprawiających jakość warstw jest temperatura [4]. Powszechnie wiadomo, że przeprowadzenie procesu napylenia w wysokiej temperaturze daje znacznie lepsze efekty co do jakości warstwy niż przeprowadzenie tego samego procesu w temperaturze pokojowej [5,6]. Autorzy wytworzyli 27 ogniw fotowoltaicznych i postanowili sprawdzić, czy w przypadku warstwy absorpcyjnej jakość odgrywa rolę znaczącą.

## 2. Opis procedury badawczej

W eksperymencie do nanoszenia kolejnych warstw ultracienkich ogniw fotowoltaicznych, użyto maszyny firmy Alliance Concept Line 440 (Rys. 1.). Urządzenie to posiada możliwość instalacji czterech źródeł materiałów (targetów), odpowiednie oprogramowanie procesu, przesuwanie próbką (powstającym ogniwem) pod kolejnymi targetami umożliwia budowę zaawansowanych struktur. Urządzenie jest z powodzeniem stosowane w komercyjnej produkcji pojedynczych warstw jak i nawet całych paneli fotowoltaicznych [3-5]. Niewątpliwą zaletą urządzenia jest funkcja służąca umożliwiająca wprowadzanie próbek bez konieczności wypompowywania gazów roboczych. Pomędzy służą a obszarem, w którym znajdują się źródła producent zainstalował obszar, w którym możliwe



Rys. 1. Alliance Concept Line 440

Fig. 1. Alliance Concept Line 440

jest oczyszczanie powierzchni w próżni (trawienia) - wysoko energetycznego wybijania atomów z powierzchni próbki.

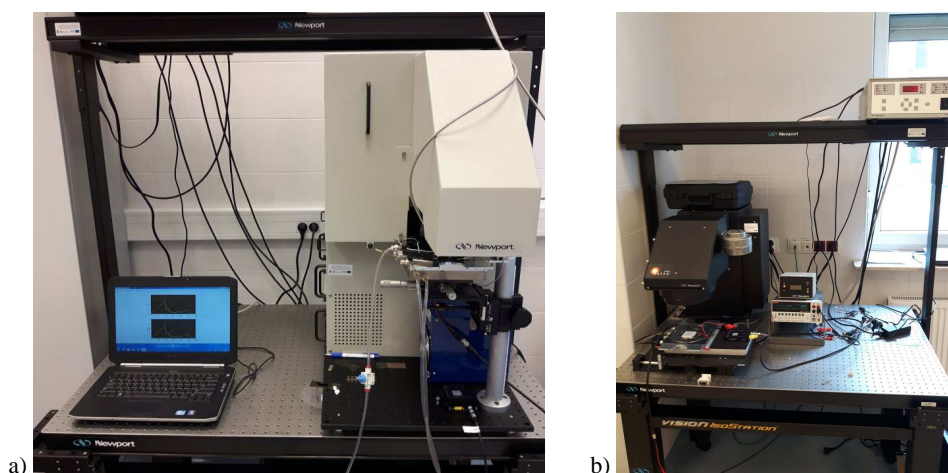
Opanowanie procesów technologicznych związanych z użytkowaniem Line 440 umożliwiło autorom sprawne kontrolowanie parametrów wytwarzanych warstw. Schematyczny wygląd wytwarzanych na potrzeby prezentowanych eksperymentów ogniw przedstawia Rys. 2.

Warstwa	Materiał	Parametry procesu	Grubość
	Szkoło		1mm
	SnO <sub>2</sub>	15 min, Ar: 33,75 sccm, O <sub>2</sub> : 11,25 sccm, 800 W/RF, 250 °C	~500nm
	CdS	10min, Ar: 100 sccm	~250nm
	CdTe	40 min, Ar: 100 sccm, 800 W/RF, 150 °C	~2250nm
	Cu	5 min, Ar: 100 sccm, 600 W/DC	>3um

Rys. 2. Schemat oraz parametry wykonania ogniw wykorzystywanych w eksperymentach

Fig. 2. Scheme and process parameters of the cells used in the experiments

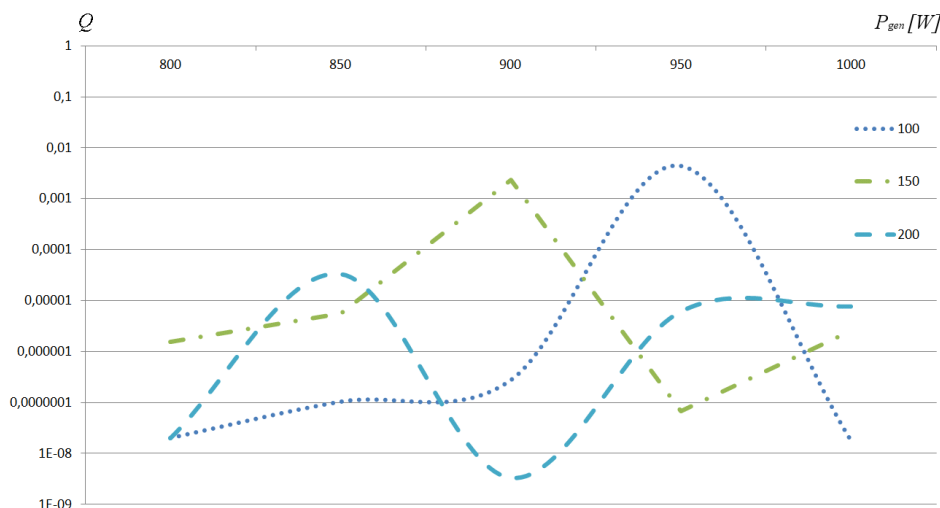
Grubości warstw określono na podstawie wcześniejszych eksperymentów dotyczących powiązania warunków procesu oraz pomiarów z wykorzystaniem elipsometru (Horiba Uvisel-2). Pomiarów wydajności wykonanych przetworników dokonano z wykorzystaniem dwóch układów symulatorów firmy Oriol (Rys. 3). Wykorzystane układy umożliwiały pomiar wydajności kwantowej przetworników w odniesieniu do długości fali oświetlającej (Oriol IQE-200) oraz dla światła białego (Oriol Sol 3A). Porównania topografii wybranych próbek dokonano stosując mikroskop sił atomowych (NT-MDT Ntegra Spectra C).



Rys. 3. Układy wykorzystywane w badaniach: a) symulator Oriel IQE-200; b) symulator Oriel Sol 3A  
 Fig. 3. The systems used in experiments: a) simulator Oriel IQE-200; b) simulator Oriel Sol 3A

### 3. Metodyka i wyniki badań

Jak wspomniano wcześniej, autorzy postanowili skorelować, uprościć i ulepszyć proces nanoszenia warstw CdS w celu otrzymania jak najkorzystniejszej relacji pomiędzy wydajnością przetwornika a uproszczeniem procesu. Magnetron Line 440 umożliwia modyfikację m.in.: czasu nanoszenia warstwy, mocy dostarczonej w procesie napyłania, modyfikacji składu gazów roboczych oraz temperatury procesu. Najbardziej czasochłonnym i pochłaniającym najwięcej energii jest proces powolnego podgrzewania próbek. Dotychczasowe doświadczenia autorów (oraz dane literaturowe), polegające na nanoszeniu cienkich warstw materiałów oraz wytwarzaniu tlenków, potwierdzały teorię, iż warstwy wysokotemperaturowe cechowały się znacznie lepszą topografią oraz lepszymi parametrami elektrooptycznymi [3,7,8]. Postanowiono zatem sprawdzić, czy podobne zależności można zaobserwować w przypadku nanoszenia warstwy pełniącej rolę absorbera. Autorzy domniemywali, że fluktuacje powierzchni (cecha charakterystyczna dla struktur otrzymywanych w niskich temperaturach) mogą nie wpływać znacząco na pogorszenie parametrów absorpcyjnych a znacząco skrócić czas potrzebny na wytworzenie. Autorzy na potrzeby eksperymentu wytworzyli 27 funkcjonujących ogniw. Na Rys. 4 zawarto krzywe wydajności, wykreślone dla próbek otrzymanych przy różnych temperaturach i różnych mocach generatora magnetronu. Krzywe otrzymano z połączenia wyników dla poszczególnych ogniw (otrzymanych dla różnych mocy generatora), celem zaobserwowania kierunku zmian w wydajności. Na wykresie umieszczono wykresy przy trzech wybranych temperaturach (po analizie uznano je za najbardziej reprezentatywne). Poza wskazanymi na wykresie, identyczne eksperymenty wykonano dla temperatur: 125 i 175°C.



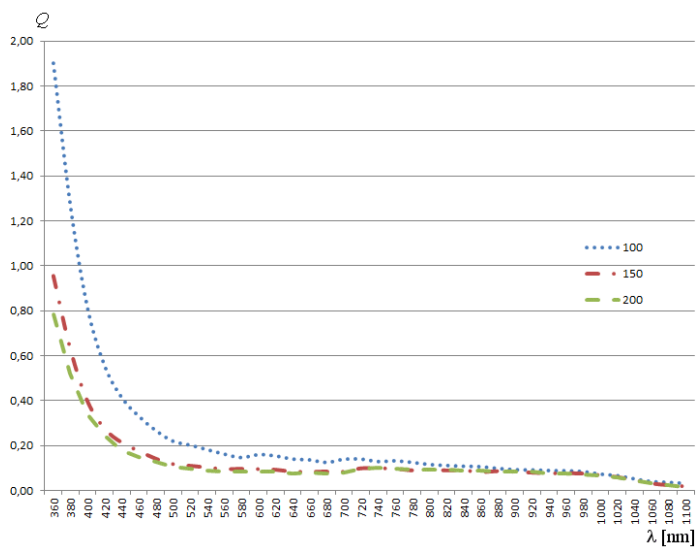
Rys. 4. Wydajność [%] ogniw w funkcji temperatury oraz mocy generatora magnetronu

Fig. 4. The cells efficiency [%] as a function of temperature and power of the magnetron generator

Jak łatwo zaobserwować, odpowiednia kombinacja odpowiednio dobranej mocy generatora oraz temperatury może doprowadzić do bardzo obiecujących efektów. Z przedstawionego powyżej wykresu wynika, że z punktu widzenia użyteczności ogniwa, największą wydajnością wykazały się warstwy naniesione w temperaturze 100 stopni.

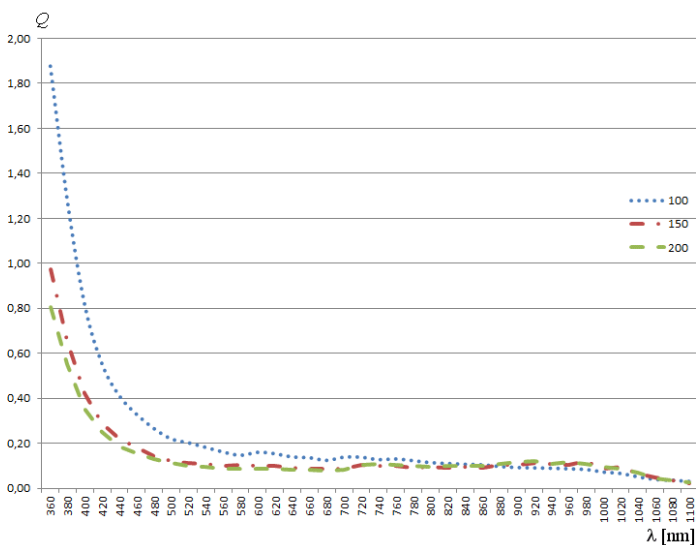
Dodatkowo postanowiono zbadać wydajności kwantowe w zależności od długości fali świetlnej celem potwierdzenia danych zilustrowanych na Rys. 4. Otrzymane rezultaty przedstawiono na Rys. 5 i Rys. 6. Jak łatwo zaobserwować potwierdziły one dane z Rys. 4.

Interesujące zatem stało się przeanalizowanie topografii próbek. We wcześniejszych eksperymentach autorzy dążyli do modyfikacji topografii z zastosowaniem różnych metod (głównie mechanicznych). Autorzy we wcześniejszych eksperymentach obserwowali, iż ze spadkiem temperatury procesu, topografia otrzymywanych warstw jest zaburzona. Po analizie wykresu (Rys. 4) istniało prawdopodobieństwo, że w wyniku spadku temperatury na powierzchni CdS również pojawiły się fluktuacje. Jedyną metodą umożliwiającą sprawdzenie tego stanu było wykorzystanie mikroskopii sił atomowych (Rys. 7). Pokazane na Rys. 7 fotografie dotyczą wycinka CdS o wymiarach  $1 \times 1 \mu\text{m}$ .



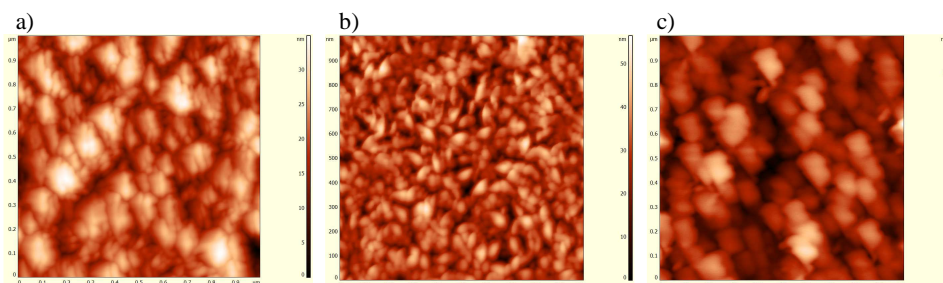
Rys. 5. Wydajność kwantowa [EQE %] w funkcji długości fali oświetlającej

Fig. 5. The quantum efficiency [EQE %] as a function of the illuminating wavelength



Rys. 6. Wydajność kwantowa [IQE %] w funkcji długości fali oświetlającej

Fig. 6. The quantum efficiency [IQE %] as a function of the illuminating wavelength



Rys. 7. Obrazy topografii warstwy CdS w zależności od zmian temperatury nanoszenia: a) 100°C; b) 150°C; c) 200°C

Fig. 7. Topography images of the CdS layers obtained in different temperatures: a) 100°C; b) 150°C; c) 200°C

#### 4. Wnioski

1. Potwierdzono zależność wpływu temperatury procesu wytwarzania na końcową topografię otrzymanej warstwy (Rys. 7).
2. Zrealizowano założenia wstępne polegające na optymalizacji procesu wytwarzania ogniwa fotowoltaicznego poprzez obniżenie temperatury procesu i modyfikację mocy generatora magnetronu.
3. Stwierdzono brak istotnej zależności pomiędzy jakością warstwy CdS a wydajnością ogniwa fotowoltaicznego.
4. Potwierdzono, że metoda modyfikacji procesu nanoszenia warstw może posłużyć do zmian w topografii a tym samym modyfikacji obszaru czynnego ogniwa fotowoltaicznego.

#### Literatura

- [1] Posadowski W. M.; Pulsed magnetron sputtering of reactive compounds, *Thin Solid Films*, vol. 343-344, s. 85-89, 1999.
- [2] Mech K, Kowalik R., Żabiński P.; Cu thin films deposited by DC magnetron sputtering for contact surfaces on electronic components, *Archives of Metallurgy and materials*; vol. 56; 2011.
- [3] Grudniewski T, Lubańska Z., Czernik S.: Charakterystyka AFM cienkich warstw SnO<sub>2</sub> uzyskanych podczas sputteringu magnetronowego przy wybranych warunkach procesu. *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury* – *Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture, JCEEA*, t. XXXII, z. 62 (2/15), 2015, s. 99-103, DOI:10.7862/rb.2015.40.
- [4] S. Gulkowski, E. Krawczak, J. Olchowik. Optimization of metallic precursor thickness ratio for CIGS solar cell prepared by magnetron sputtering process. *Proceedings of 31<sup>st</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany*, s. 1330-1332.
- [5] M. Batzill, U. Diebold, *The surface and materials science of thin oxide*, *Progress in Surface Science* 79, s.47-154, 2005.

- [6] Kaczmarek D.: Modyfikacja wybranych właściwości cienkich warstw  $\text{TiO}_2$ , Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.
- [7] Takayuki I., Hiroaki M., Takashi I., Wide erosion nickel magnetron sputtering using an eccentrically rotating center magnet; *Vacuum* 83, s. 470-474, 2009.
- [8] Takayuki I., Target utilization of planar magnetron sputtering using a rotating tilted unbalanced yoke magnet, *Vacuum* 84, s. 339-347, 2010.

## **ANALYSIS OF CdS LAYERS PROPERTIES ACCORDING TO THE MANUFACTURING PROCESS USING MAGNETRON SPUTTERING**

### **S u m m a r y**

In this paper, the authors focused on the analysis of changes in the efficiency of photovoltaic cells, where one of the main components is CdS. Using the magnetron sputtering device, the authors attempted to modify the selected components during applying layers of material. The purpose of that experiment was to increase cell efficiency, streamlining and reducing the cost of the production process. The authors studied a group of 27 prepared photovoltaic cells, created in different (indicated by experiment) process conditions. The different effects was examined: the cell efficiency in the case of white light illumination, efficiency in relation to the wavelength of the illumination, and also the obtained results to changes in the topography of the CdS layer. It was alleged that, as in the case of other materials (the authors of the earlier work dealt with the improvement in performance electro-optical conductive substrates), keeping the process as possible high temperature will result in a better structuring of CdS and thus improving the performance of electro-optical devices. It was decided to investigate whether a similar relationship will affect the performance of the photovoltaic cell. In parallel, the authors are working on techniques having to modify the topography of photovoltaic cells to increase the active surface. It was therefore decided to examine the above issues in the widest possible way.

**Keywords:** photovoltaic cells, layer topography modification, quantum efficiency, thin layer creation

DOI:10.7862/rb.2016.262

*Przesłano do redakcji: 30.06.2016 r.*

*Przyjęto do druku: 20.12.2016 r.*