

1. Wprowadzenie

Cienkie warstwy oraz struktury cienkowarstwowe wytwarzane metodami próżniowymi stanowią ciekawą grupę tak zwanych materiałów funkcjonalnych. Autor niniejszej książki od końca lat siedemdziesiątych zajmował się cienkimi warstwami półprzewodników o szerokiej przerwie energetycznej. Swoje badania autor prowadził na Akademii Górniczo-Hutniczej i Politechnice w Turynie. Materiały te znajdują praktyczne zastosowanie w wielu działach techniki z wyraźnym ukierunkowaniem na mikro- i optoelektronikę. Istotna jest niewysoka temperatura wytwarzania umożliwiająca użycie podłoży z tworzyw sztucznych. Bliskie są również autorowi proekologiczne zastosowania struktur w obszarze konwersji energii słonecznej. Z tego też powodu już na początku książki w rozdziale 2 przedstawione zostały problemy konwersji fotowoltaicznej i metody charakteryzacji ogniw słonecznych. Wprowadzony zarys problematyki fotowoltaicznej powinien ułatwić czytelnikowi ocenę znaczenia i wpływu cienkich warstw na parametry użytkowe ogniw słonecznych. Autor tej książki podaje przykłady wybranych rozwiązań konstrukcyjnych ogniw słonecznych, gdzie dzięki zastosowaniu technik cienkowarstwowych uzyskuje się wyraźne zwiększenie sprawności ogniw. Do problemu znaczenia odnawialnych źródeł energii i aspektów ekonomicznych autor odniósł się w dodatku 1. Omówił przyczyny rosnącego zainteresowania odnawialnymi źródłami energii (*renewable energy sources*) na świecie i w Polsce, i stojącymi przed naukowcami i inżynierami wyzwaniami opracowywania nowych metod pozyskiwania energii słonecznej. Od ponad czterdziestu lat obserwuje się stały rozwój fotowoltaiki, pomimo iż wysoka cena blokuje jej powszechne zastosowanie. Jednak rosnąca cena ropy naftowej powoduje zwiększenie zainteresowania alternatywnymi źródłami energii oraz wzrost liczby systemów fotowoltaicznych. Znaczna część produkcji ogniw słonecznych opiera się na technologii monokrystalicznego i polikrystalicznego krzemu. Wysoka cena krzemu wymusza konieczność rozwoju systemów opartych na strukturach cienkowarstwowych. Obu rodzajom ogniw słonecznych i ich badaniom autor poświęcił dalsze rozdziały książki.

Autor uzyskiwał warstwy i struktury cienkowarstwowe uwodornionych amorficznych i mikrokryształicznych stopów krzemu z węglem i azotem przy użyciu

metody chemicznego nanoszenia z fazy gazowej ze wspomaganie plazmowym PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) w technologii ultrawysokiej próżni na AGH i Politechnice w Turynie. Celem prowadzonych badań było opracowanie technologii wytwarzania elementów cienkowarstwowych ogniw słonecznych na bazie amorficznego krzemu. Autor zajmował się również powłokami antyrefleksyjnymi i pasywacyjnymi dla ogniw słonecznych wykonanych z monokrystalicznego i multikrystalicznego krzemu w celu podniesienia ich sprawności. Wspomniane struktury były poddawane w szerokim zakresie badaniom, które doprowadziły do znalezienia optymalnych warunków technologicznych ich wytwarzania.

Autor zajmował się również warstwami amorficznego węgla i warstwami diamentopodobnymi DLC wytwarzanymi przy użyciu systemów RF PECVD (*Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) oraz MW PECVD (*Micro Wave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*). Celem tych prac było określenie przydatności tych struktur w kilku gałęziach techniki takich jak elektronika, mechanika i inżynieria biomedyczna. Warstwy DLC charakteryzowały się szeroką optyczną przerwą energetyczną i wysoką rezystywnością oraz dużą mechaniczną trwałością i niewielkim współczynnikiem tarcia. Warstwy węglowe dzięki właściwościom takim jak: wysoka biogodność, bardzo dobra odporność elektrochemiczna na korozję wewnątrz organizmu, duża mikrotwardość i odporność na ścieranie znalazły zastosowanie w medycynie jako warstwy zewnętrzne pokrywające implanty chirurgiczne.

Ostatni rodzaj opisanych materiałów to cienkowarstwowe struktury tlenków metali o wysokim współczynniku dobroci elektrooptycznej, czyli połączeniu wysokiego przewodnictwa elektrycznego i wysokiego współczynnika transmisji światła w obszarze widzialnym. Stosowana metoda otrzymywania tej klasy materiałów to reaktywne rozpylanie. Do dnia dzisiejszego zainteresowanie cienkowarstwowymi strukturami tego typu ciągle wzrasta, głównie dzięki rozwojowi technologii wyświetlaczy TFT-LCD, wzrostowi produkcji cienkowarstwowych ogniw słonecznych, rozwojowi tak zwanej przezroczystej elektroniki (*transparent electronics*) wykorzystującej przezroczyste tlenki metali TCO *Transparent Conducting Oxides* i produkcji papieru elektronicznego (Toppan Printing Co., Ltd.).

Badane przez autora ogniwa słoneczne były modyfikowane przez nałożenie struktur cienkowarstwowych pełniących rolę układów antyrefleksyjnych i pasywacyjnych. Autor prowadził również badania czasu zaniku fotoprądu w monokrystalicznych i multikrystalicznych ogniwach słonecznych w celu lepszego poznania mechanizmów rekombinacyjnych wpływających na sprawność tych urządzeń. Zajmował się też amorficznymi materiałami fotowoltaicznymi na bazie amorficznego krzemu w celu zbadania potencjalnej możliwości ich zastosowania w cienkowarstwowych strukturach fotowoltaicznych. Materiały te zostały poddane dogłębnej charakteryzacji.

W rozdziale 2 autor tej książki omawia zjawiska fotoprzewodnictwa w półprzewodnikach z uwzględnieniem fotoprzewodnictwa stacjonarnego i nie-stacjonarnego. Autor przedstawia wyniki badań zaniku fotoprądu w półprzewodnikach oraz w ogniwach słonecznych na bazie amorficznego krzemu i krystalicznego krzemu. Przeprowadza też pełną charakteryzację ogniw słonecznych w oparciu o modele ogniwa słonecznego oraz omawia niskokosztowe technologie produkcji ogniw słonecznych z krystalicznego krzemu. Autor zwraca uwagę na wpływ struktur cienkowarstwowych o charakterze antyrefleksyjnym (ARC) – *AntiReflective Coatings* na parametry użytkowe ogniw słonecznych. W technologii ogniw słonecznych możliwe są zastosowania struktur tak na bazie warstw tlenkowych jak i azotkowych, wytwarzanych metodami próżniowymi. Istotny jest też próżniowy proces pasywacji defektów w materiałach fotowoltaicznych.

Rozdział 3 jest poświęcony otrzymywaniu oraz charakteryzacji amorficznych i mikrokrystalicznych cienkich warstw na bazie krzemu otrzymywanych metodami próżniowymi. Materiały amorficzne definiuje się wykorzystując ogólne założenia teoretyczne przyjęte przez laureata nagrody Nobla Sir Nevil'a Motta, którego teorię przytoczono w tym rozdziale. Amorficzne i mikrokrystaliczne warstwy i struktury cienkowarstwowe na bazie krzemu autor niniejszej książki wytwarzał metodami PVD (*Physical Vapour Deposition*) oraz CVD (*Chemical Vapour Deposition*) ze wspomaganiami plazmowym (PECVD) na AGH i Politechnice w Turynie. Badał ich właściwości elektryczne, optyczne i strukturalne oraz analizował ich możliwości aplikacyjne w urządzeniach optoelektronicznych i sensorach. Badane materiały charakteryzowały się szeroką przerwą energetyczną, dużą czułością fotoelektryczną jak również właściwościami piezorezystancyjnymi. Przeprowadzono charakteryzację cienkowarstwowych struktur i materiałów stosując metody eksperymentalne takie jak mikroskopia elektronowa, spektroskopia optyczna w zakresie widzialnym i podczerwieni, spektroskopia Ramana, fototermiczna spektroskopia odchyleniowa, efekt Halla, pomiar fotoprądu oraz przewodnictwa. Na podstawie wyników badań dobrano parametry procesu technologicznego wytwarzania warstw i struktur w celu ich zastosowania w ogniwach słonecznych, diodach elektroluminescencyjnych, detektorach kolorów i w tensometrii. Prowadzone badania strukturalne oraz analiza składu chemicznego oprócz celów poznawczych służyły optymalizacji technologii otrzymywania warstw i struktur pod kątem przyszłych aplikacji. W fotowoltaice istotna jest pasywacja wodorem niewysyconych wiązań krzemowych w celu zwiększenia sprawności krzemowych ogniw słonecznych. Właściwości optyczne warstw pasywacyjno-antyrefleksyjnych (ARC) silnie zależą od współczynnika załamania światła oraz grubości warstwy. Zadanie stojące przed technologiem, to dobranie właściwej grubości i współczynnika załamania materiału tak, ażeby uzyskać jak najmniejsze odbicie światła od granicy ośrodków. Współczynnik odbicia od krzemu monokrystalicznego zawiera się w przedziale 30–35 %, a od krzemu multikrystalicznego – 25–30 %. Wskazuje to jak ważne jest wytworzenie właściwej warstwy ARC. Autor niniejszej

książki porównuje właściwości stosowanych w świecie warstw antyrefleksyjnych i warstw wytwarzanych przez niego i współpracowników. Prace prowadzone w Katedrze Elektroniki AGH dotyczyły głównie ogniw słonecznych na krzemie multikrystalicznym pokrywanych warstwami pasywacyjno – antyrefleksyjnymi typu a-Si:C:H wykonanymi w technologii PECVD. Szczegółowo badano zjawiska optyczne zachodzące w warstwach a-Si:C:H oraz a-Si:N:H w celu znalezienia optymalnych parametrów technologii ich nanoszenia. Autor przeprowadził porównanie możliwości aplikacyjnych warstw antyrefleksyjnych w fotowoltaice. Analiza spektralnych charakterystyk prądowych jak i napięciowych jednoznacznie pokazuje, że wpływ warstw a-Si:C:H jest szczególnie istotny dla mono- i multikrystalicznych struktur optoelektronicznych. Otwiera to nowe możliwości aplikacyjne warstw a-Si:C:H dla detektorów światła w zakresie czerwieni i bliskiej podczerwieni. Inną omawianą grupę stanowią mikrokrystaliczne warstwy krzem-węgiel ($\mu\text{c-Si:C:H}$) o strukturze złożonej z drobnokrystalicznych ziaren krzemu ulokowanych w osnowie amorficznej. Materiały te uzyskuje się podobnymi metodami próżniowymi jak cienkowarstwowe struktury amorficzne i mogą być one stosowane w ogniwach słonecznych, diodach elektroluminescencyjnych oraz w sensorach piezorezystancyjnych. Metody charakteryzacji tych struktur i ich potencjalne zastosowania są również omawiane w tym rozdziale książki.

Autor tej książki opisuje również wybrane zastosowania warstw i struktur z amorficznego krzemu i jego stopów takie jak elektrofotografia, będąca jednym z najstarszych zastosowań oraz optoelektroniczne układy scalone (*ang. Optoelectronic Integrated Circuits* – OEIC). W latach dziewięćdziesiątych nastąpił intensywny rozwój fotodetektorów kolorów opartych na strukturach cienkowarstwowych o różnym składzie na bazie krzemu. Obiecującą grupę zastosowań w elektronice nowej generacji stanowią supersieci na bazie amorficznego krzemu i jego stopów z węglem i azotem, gdzie możliwe jest obserwowanie efektów kwantowych w układach wielowarstwowych o grubościach rzędu nanometrów. W ostatnich latach można odnotować ogromny rozwój wyświetlaczy zarówno ciekłokrystalicznych jak i elektroluminescencyjnych tak w oparciu o materiały organiczne (OLED) jak i związki półprzewodnikowe III–V (LED – RGB). Amorficzny uwodorniony krzem a-Si:H jest od lat stosowany do budowy cienkowarstwowych tranzystorów TFT jako elementów matryc aktywnych do sterowania. Zastosowanie cienkich warstw typu a-Si:H w technologii wyświetlaczy stwarza możliwość wykonania bardzo cienkich urządzeń (Sanyo Epson, wyświetlacz TFT–LCD o grubości 1,1 mm). W skład urządzeń optoelektronicznych (ogniwa słoneczne, LED i fotorezystory) jak i cienkowarstwowych tranzystorów TFT wchodzi badane i opisane przez autora niniejszej książki warstwy amorficznego i mikrokrystalicznego krzemu i jego stopów z węglem i azotem.

W rozdziale 4 autor zajmował się cienkimi warstwami diamentopodobnymi i węglowymi o różnej strukturze i składzie. Autor wziął pod uwagę próżniowe metody technologiczne uzyskiwania tego typu materiałów obejmujące metody

wiązek jonowych i plazmowych, metody niskoenergetycznych wiązek jonów węgla, platerowanie jonowe, rozpylanie RF, wyładowanie łukowe ARC, jak również laserowe odparowanie grafitu. Jako prekursorów używać można tak węgla w postaci ciała stałego (grafit) jak i gazowego w postaci węglowodorów. W próżniowych technikach CVD obniżenie temperatury podłoża osiągnąć można przez stosowanie pól zewnętrznych. Pole elektromagnetyczne może być generowane tak w zakresie częstości radiowych (RF) jak i mikrofal. W ostatnich latach badania amorficznego węgla objęły również proces jego domieszkowania, w szczególności azotem. Na uwagę zasługuje związek β - C_3N_4 jako potencjalny materiał na pokrycia twardych dysków. Warstwy diamentopodobne DLC *Diamond Like Carbon* oraz węgiel-azot-wodor będące w centrum zainteresowania autora były otrzymywane na Akademii Górniczo-Hutniczej przy użyciu techniki *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition* – PACVD. Badany był wpływ warunków technologicznych procesu otrzymywania na ich właściwości. Zbadano skład chemiczny warstw w zależności od temperatury procesu, składu plazmy, a w szczególności udziału wodoru. Obecność azotu w plazmie powoduje zmianę składu i właściwości strukturalnych warstw węglowych, które określa się jako a-C:N:H. Ważnym zagadnieniem jest stabilność termiczna warstw DLC i a-C:N:H, gdyż obróbka termiczna warstw węglowych w atmosferze zawierającej gaz obojętny prowadzi do strukturalnej reorganizacji materiału i można zaobserwować ucieczkę związanego z węglem wodoru. Badania właściwości optycznych warstw węglowych dotyczyły wyznaczenia przerwy energetycznej w zależności od parametrów technologicznych procesu nanoszenia warstw oraz ich składu chemicznego i temperatury procesu wygrzewania. Wygrzanie warstw a-C:N:H w azocie w temperaturze 400°C prowadzi do zmniejszenia się przerwy wzbronionej z 2.5 do 1.7 eV. Zauważa się też zmianę współczynnika załamania warstw DLC oraz grubości warstw po wygrzewaniu i wyjaśnione są tego przyczyny. W ramach badań właściwości mechanicznych przeprowadzono testy odporności na ścieranie oraz testy tribologiczne, mające na celu określenie wpływu nałożonych warstw na trwałość i współczynnik tarcia pokrytych elementów mechanicznych. Wyniki badań świadczyły o zwiększeniu odporności elementów na ścieranie oraz zmniejszeniu współczynnika tarcia. Warstwy węglowe cechuje znaczna odporność tribologiczna, twardość oraz biogodność. Obróbka termiczna w temperaturze niższej niż 200°C w wypadku warstw a-C:N:H nie powoduje degradacji ich właściwości. Właściwości elektryczne warstw DLC mogą się zmieniać w szerokim zakresie od półmetalicznych do typowych dla izolatorów z szeroką przerwą energetyczną. W technologii PACVD dominującym czynnikiem wpływającym na przewodnictwo elektryczne jest temperatura procesu. Wraz z jej wzrostem zaobserwowano znamienny spadek przewodnictwa o kilka rzędów wielkości, co jest analizowane przez autora w tym rozdziale. Badania właściwości elektrycznych cienkich warstw a-C:N:H wykazały, iż przewodnictwo elektryczne powoli wzrasta wraz z koncentracją azotu do granicznej koncentracji, a obróbka termiczna warstw wpływa znacząco na przewodnictwo elektryczne. Optymalizacja parametrów procesu otrzymywania

twardych i pasywacyjnych warstw węglowych przez dobór składu mieszaniny gazowej, ciśnienia i innych parametrów prowadziła do widocznego obniżenia temperatury podłoża tak istotnego dla przyszłych zastosowań. O przydatności warstw węglowych świadczy odporność na działanie kwasów i zasad i dobra adhezja DLC do krzemu, kwarcu, żelaza, stali nierdzewnej. Pod koniec rozdziału autor omówił szereg zastosowań warstw węglowych (a-C:H, DLC, a-C:N:H) w urządzeniach zapisu i odczytu informacji, systemach MEMS, tranzystorach TFT, układach ULSI, detektorach, kondensatorach, wyświetlaczach, fotowoltaice, motoryzacji i inżynierii biomedycznej.

Rozdział 5 dotyczy cienkich warstw tlenków kadmowo-cynowych otrzymanych próżniową metodą stałoprądowego jonowego rozpylania (*sputtering*). Materiał ten podobnie jak dobrze znany domieszkowany trójtlenek indu i dwutlenek cyny jest przezroczysty dla światła w obszarze widzialnym, przewodzi prąd elektryczny i odbija promieniowanie podczerwone. Z powodzeniem może znaleźć zastosowanie w optoelektronice jako przezroczysta elektroda (np. w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych i diodach elektroluminescencyjnych), w energetyce jako element urządzeń do konwersji energii słonecznej, w przemyśle maszynowym jako powłoka grzejna oraz w budownictwie w postaci szkła refleksyjnego. Możliwe jest też użycie warstw tlenkowych tego typu jako elementu gazoczułego. Współczynnik jakości elektrooptycznej dla przezroczystych przewodników *ang. figure of merit* jest podstawowym parametrem do określenia jakości i przydatności elektrooptycznej przewodzących prąd elektryczny cienkich warstw. Warstwy cynianu kadmowego Cd_2SnO_4 mają współczynnik jakości o znacznie wyższej wartości niż warstwy tlenku indowo-cynowego $In_2O_3:Sn$ (*ang. ITO – Indium-Tin Oxide*) czy tlenku cynku domieszkowanego galem ($ZnO:Ga$). Prowadzone przez autora badania podstawowe warstw miały na celu określenie parametrów materiałowych takich jak koncentracja defektów, szerokość przerwy wzbronionej, czy parametrów oddziaływań nadształtnych jak i mechanizmu przewodnictwa elektrycznego oraz struktury krystalicznej. Obecnie wzrastające zainteresowanie warstwami Cd_2SnO_4 podyktowane jest rozwojem systemów fotowoltaicznych na bazie CdTe (CIS, CIGS), dynamicznie rozwijającym się rynkiem sensorów i detektorów jak również poszukiwaniem nowego rodzaju wyświetlaczy na bazie przezroczystych materiałów elektronicznych (*Transparent TFT*). Tematyka wczesnych badań autora tej książki stała się znowu jedną z wiodących i jest nadal intensywnie rozwijana. Zastosowanie spektroskopii mossbauerowskiej do badań warstw tlenków kadmowo-cynowych miało na celu określenie struktury i stopnia ich utlenienia. Zbadanie wpływu otaczającej warstwę fazy gazowej na powstawanie defektów wymagało przeprowadzenia eksperymentów w warunkach równowagi termodynamicznej ciało stałe-gaz. W rozdziale 5 poruszono również zagadnienie właściwości elektrycznych cienkich warstw tlenków kadmowo-cynowych. Niezależna od temperatury koncentracja elektronów świadczyła o tym, że materiał ten jest półprzewodnikiem zdegenerowanym. Prowadzone przez innych autorów wiele lat później badania podstawowe potwierdziły mechanizm przewodnictwa zaproponowany przez autora

tej książki. Wartość optycznej przerwy energetycznej cienkich warstw jest bardzo ważnym czynnikiem przesądzającym o możliwościach aplikacyjnych danego materiału, a uzyskana wartość (ponad 3 eV) wskazuje na możliwość stosowania tego typu warstw jako przezroczystych elektrod w urządzeniach optoelektronicznych. Występujące również zjawisko plazmowego odbicia światła znajduje praktyczne zastosowanie w technice. Uzyskane przez autora wyniki badań optycznych, a w szczególności transmisji i odbicia światła są w pełnej zgodności z najnowszymi wynikami uzyskiwanymi we wiodących ośrodkach amerykańskich. Pod koniec rozdziału omówiono liczne zastosowania warstw Cd_2SnO_4 w cienkowarstwowej fotowoltaice, wskazujące, iż stosowane w ogniwach cienkie warstwy Cd_2SnO_4 pozwalały uzyskiwać wyższe sprawności ogniw CdS/CdTe niż tradycyjne warstwy SnO_2 . Rekordową sprawność ogniw słonecznych CdS/CdTe , uzyskano w 2005 roku dla przewodzących warstw Cd_2SnO_4 w połączeniu z nieprzewodzącą warstwą buforową Zn_2SnO_4 . Zastosowanie metody MOCVD (*Metal Organic CVD*) do wytwarzania cienkich przewodzących warstw Cd_2SnO_4 umożliwia wytwarzanie wyświetlaczy na bazie organicznych diod elektroluminescencyjnych OLED. Istotne też wydają się zastosowania elektrochemiczne w procesach fotoelektrolizy wody. Efekt oddziaływania z atmosferą gazową otwiera możliwości stosowania tlenków kadmowo–cynowych w konstrukcjach sensorowych czułych na obecność etanolu, butanu, benzyny, metanu i tlenku węgla.

Niniejszą książkę kończy aż pięć dodatków. Dodatek 1. jak już wspomniano odnosi się do zagadnienia energii odnawialnej. W pozostałych dodatkach znalazł się opis metod otrzymywania cienkich warstw, stanowisk technologicznych, systemów pomiarowych, oraz podstawowych właściwości węgla.

Autor chciałby serdecznie podziękować Panu prof. Edwardowi Leji za wprowadzenie przed laty w świat cienkich warstw, Pani prof. Stanisławie Jonas za możliwość wspólnej pracy naukowej od połowy lat dziewięćdziesiątych oraz Pani Dr. inż. Barbarze Swatowskiej za udostępnienie wybranych danych eksperymentalnych i pomoc edytorską. Dziękuję Panu prof. Jerzemu Zdanowskiemu z Politechniki Wrocławskiej za podjęcie się roli recenzenta i przekazanie szeregu cennych uwag, które wpłynęły na końcowy kształt tej książki.

Kraków, kwiecień 2008

Tomasz Stapiński