

Sławomir ZIMOWSKI*, **Barbara SWATOWSKA****,
Wiesław RAKOWSKI*

**WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWZUŻYCIOWE
AMORFICZNYCH WARSTW a-Si:C:H
STOSOWANYCH W OGNIWACH
FOTOWOLTAICZNYCH**

**ANTIWEAR PROPERTIES OF AMORPHOUS a-Si:C:H
LAYERS ON PHOTOVOLTAIC CELLS**

Słowa kluczowe:

warstwa przeciwzużyciowa, ścieranie, zarysowanie, ogniwo fotowoltaiczne

Key words:

antiwear layer, abrasion, scratch, photovoltaic cell

* Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

** Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Elektroniki, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

Streszczenie

Amorficzne uwodornione warstwy na bazie krzemu i węgla a-Si:C:H pełnią rolę warstw antyrefleksyjnych w ogniwach fotowoltaicznych. Warstwy o grubości rzędu 100 nm zostały osadzone niskotemperaturową techniką PECVD na podłożach z krzemu monokrystalicznego i multikrystalicznego. Analiza składu chemicznego metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni FTIR potwierdza obecność dużej ilości wiązań wodorowych w strukturze warstw. Przyczepność warstw do obydwu typów podłoży określono na podstawie testów zarysowania. Odporność na zużycie wyznaczono w teście tribologicznym w styku kula Al_2O_3 –tarcza. Nałożenie warstwy a-Si:C:H obniża współczynnik tarcia do ok. 0,1 i zwiększa odporność na zużycie ok. 4 razy w stosunku do krzemu monokrystalicznego bez powłoki i w mniejszym stopniu w stosunku do krzemu multikrystalicznego.

WPROWADZENIE

W ostatnich latach obserwuje się na świecie gwałtowny wzrost zainteresowania generatorami fotowoltaicznymi. Tempo rozwoju energetyki odnawialnej w Polsce jest niezadowolające, a jej udział w ogólnym bilansie energetycznym kraju wciąż jest niewielki i wynosi ok. 2%.

W produkcji ogniw fotowoltaicznych stosowany jest głównie krzem multikrystaliczny i monokrystaliczny [L. 1]. Ogniwa słoneczne bazujące na krzemie wymagają stosowania warstw i powłok zabezpieczających ich powierzchnię przed uderzeniami, zużyciem erozyjnym, zarysowaniem, a także korozją [L. 2]. Podstawową funkcją warstw zewnętrznych w takich ogniwach jest obniżenie współczynnika odbicia światła i w ten sposób zwiększenie sprawności konwersji. Dlatego dąży się do tworzenia warstw wielofunkcyjnych, łączących kilka cech użytkowych, np. antyrefleksyjnych (ARC – *antireflective coating*) i przeciwużyciowych, zarazem zwiększających odporność mechaniczną ogniwa. Warstwy antyrefleksyjne otrzymuje się wykorzystując różne techniki: nakładanie metodami CVD, rozpylanie roztworu (*spray*), rozwirowywanie emulsji (*spin-on*) lub sitodruk [L. 3]. Metoda PECVD umożliwia otrzymanie warstw ARC znacznie podnoszących sprawność ogniwa i posiadających bardzo korzystne parametry optyczne, takie jak – współczynnik załamania światła, przerwa wzbroniona oraz dużą jednorodność składu chemicznego i łatwość kontrolowania grubości [L. 4].

Powierzchnię płytki krzemowej pokrywa się jedną lub dwoma warstwami antyrefleksyjnymi. Jako materiały na ARC stosuje się: TiO_2 , Si_3N_4 , Sn_xO_x , ZnS , MgF_2 , Ta_2O_5 , SiO_2 , a w ostatnich latach do tego zastosowania testuje się także warstwy amorficzne [L. 5, 6]. Zaletą materiałów amorficznych jest znacznie niższa temperatura ich otrzymywania w porównaniu z materiałami krystalicznymi. Poza tym amorficzne warstwy charakteryzują się bardzo dobrą jednorodnością, a obecność wodoru sprawia, że w zastosowaniach fotowoltaicznych pełnią podwójną rolę – są zarazem warstwą antyrefleksyjną i pasywującą. Pozwala to pominąć dodatkowy etap w technologii wytwarzania ogniw, jakim jest nakładanie warstwy pasywującej, a tym samym obniżyć koszty ich produkcji.

Warstwa antyrefleksyjna jest pokrywana zewnętrzną powłoką przeciwwzyciową, zwykle polimerową [L. 7, 8]. Jednak na etapie montażu ogniw, gdy z powodu zarysowania powierzchni lub ukruszenia płytek przy nawet niewielkich obciążeniach występują duże straty w produkcji, istotna staje się odporność mechaniczna warstw ARC.

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości przeciwwzyciowych oraz przywierania do podłoża antyrefleksyjnych warstw a-Si:C:H, osadzonych metodą PECVD na płytkach z krzemu monokrystalicznego i multikrystalicznego.

METODYKA BADAŃ

Amorficzne uwodornione struktury na bazie krzemu i węgla a-Si:C:H stanowią zewnętrzną warstwę antyrefleksyjną nałożoną na podłoże multikrystalicznego (multi-Si) i monokrystalicznego krzemu (mono-Si), który wcześniej poddano procesowi dyfuzji chemicznej umożliwiającej wytworzenie złącza p-n niezbędnego do powstania ogniwa słonecznego [L. 4]. Warstwy a-Si:C:H o grubości około 100 nm osadzono niskotemperaturową techniką chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganą plazmą PECVD (13,56 MHz). Ustalono następujące parametry technologiczne procesu: moc generatora – 5W; ciśnienie – 80Pa; temperatura – 180°C; zawartość metanu w_m w mieszaninie gazowej CH_4+SiH_4 (metan+silan) – 0,14–0,23; czas nanoszenia warstw 14 minut. Kontrola zawartości metanu w mieszaninie reaktywnej miała istotne znaczenie dla właściwości optycznych warstw a-Si:C:H. Badanie składu chemicznego warstw a-Si:C:H wykonano spektrometrem fourierowskim FTS-60V firmy Bio-Rad w podczerwieni. Jakość powierzchniową warstw badano

z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), a pomiary chropowatości powierzchni wykonano profilometrem stykowym Hommel Tester T500.

Przyczepność warstw do podłoża oraz ich odporność na zarysowanie określono w teście zarysowania (*scratch test*) zgodnie z PN-EN 1071-3 na urządzeniu Micro-Combi-Tester firmy CSM Instrument. Testy wykonano przy następujących parametrach: wgłębnik Rockwella C o promieniu zaokrąglenia 200 nm, siła obciążająca wgłębnik liniowo narastająca od 0,01 do $P_{\max} = 5$ N i $P_{\max} = 20$ N, prędkość względna przesuwu wgłębnika odpowiednio 5 i 20 mm/min, długość zarysowania 3 mm.

Badania odporności warstw na zużycie przeprowadzono na triboteście typu kula-tarcza zgodnie z normami ISO 20808:2004 i ASTM G99-95. Testy wykonano w styku niesmarowanym w temperaturze otoczenia 22°C i wilgotności 50% przy współpracy z kulą Al_2O_3 o średnicy 1 mm w zakresie 1000 cykli, stosując obciążenie $F_N = 0,25$ N, promień tarcia 5 mm i prędkość 60 obr./min. Miarą zużycia jest rozmiar przekroju bruzdy powstałej po tarcu. Geometria bruzdy została zmierzona profilometrem stykowym i na tej podstawie wyznaczono jej pole przekroju poprzecznego i objętość zużytego materiału próbki.

WYNIKI BADAŃ

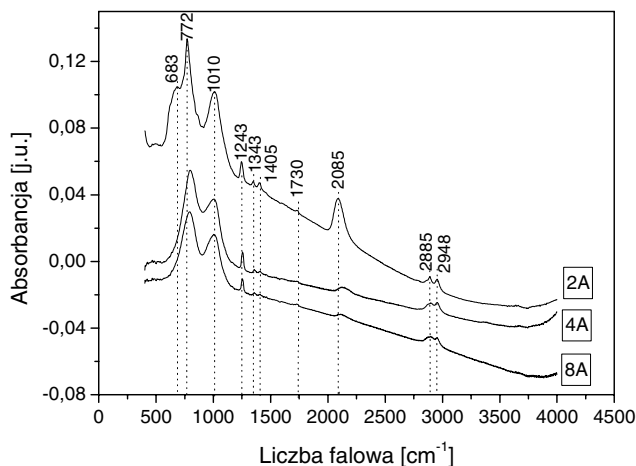
Charakterystyka strukturalna materiału

Rysunek 1 przedstawia widma absorpcyjne FTIR w zakresie od 400 do 4000 cm^{-1} dla warstw a-Si:C:H otrzymanych przy różnej koncentracji metanu w mieszaninie $CH_4 + SiH_4$.

Analiza otrzymanych widm w podczerwieni FTIR wykazała obecność wiązań Si-C, a z intensywności pasm absorpcyjnych IR można wnioskować o dominującym ich charakterze. Stwierdzono również obecność w widmach IR, pasm świadczących o występowaniu różnego rodzaju wiązań wodorowych. Występowanie tych wiązań jest bardzo pożądane w warstwach antyrefleksyjnych na słoneczne ogniwa, ponieważ sprzyjają one pasywacji defektów w krzemie multikrystalicznym. W warstwach a-Si:C:H są to wiązania typu: $SiH > Si-CH_3 > CH_2(sp^3) > CH_n > CH(sp^2) > CH(sp^3) > CH_3(sp^3) > CH_2(sp^2) > Si-CH_2-Si > Si-H_n > SiH_2 > C-SiH > C-H_n$ [L. 4]. Zidentyfikowano również obecność wiązań węglowych w fazie grafitowej sp^2 oraz diamentowej sp^3 . Ich wpływ zagna-

czył się w uzyskanych wartościach przerwy wzbronionej oraz właściwościach wytrzymałościowych warstwy.

Generalnie widma FTIR wskazują, że wzrost koncentracji metanu w_m w mieszaninie gazowej metan+silan powoduje spadek intensywności pasm pochodzących od wiązań SiH i SiH₂ oraz wzrost intensywności pasm CH₂.



Rys. 1. Widma absorpcyjne FTIR warstw a-Si:C:H osadzonych na podłożu mono-Si przy zawartości metanu w mieszaninie CH₄+SiH₄ w_m równej: 0,14 (2A); 0,63 (4A); 0,75 (8A)

Fig. 1. FTIR spectra of a-Si:C:H layers obtained on mono-Si substrates with 0,14 (2A); 0,63 (4A); 0,75 (8A) methane contents (w_m) in CH₄+SiH₄ gas mixture

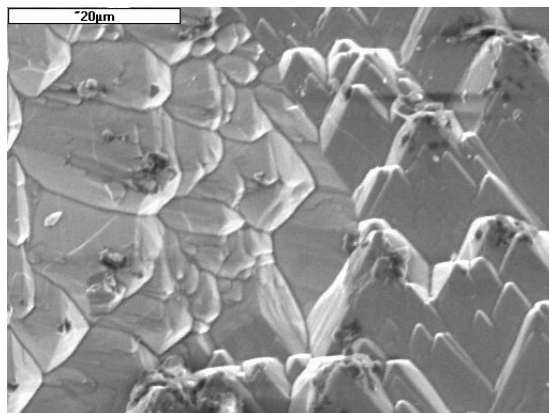
Tabela 1. Średnia wartość parametrów chropowatości powierzchni R_a , R_t , R_z

Table 1. Average value of R_a , R_t , R_z surface roughness parameters

Próbka	R_a	R_t	R_z
	[μm]		
mono-Si	0,01	0,25	0,10
a-Si:C:H/mono-Si	0,01	0,14	0,07
multi-Si	1,39	13,16	11,62
a-Si:C:H/multi-Si	1,16	11,76	9,80

Zmiany w koncentracji metanu w_m w mieszaninie gazowej CH₄+SiH₄ w przedziale od 0,14 do 0,75 były jednoznaczne ze zmianami w zawartości węgla w_C w warstwach w przedziale od 0,12 do 0,48. Analiza liniowa EDS, przeprowadzona na krzemie multikrystalicznym wyka-

zała, że warstwa ujednocila próbkę pod względem koncentracji pierwiastków na jej powierzchni.



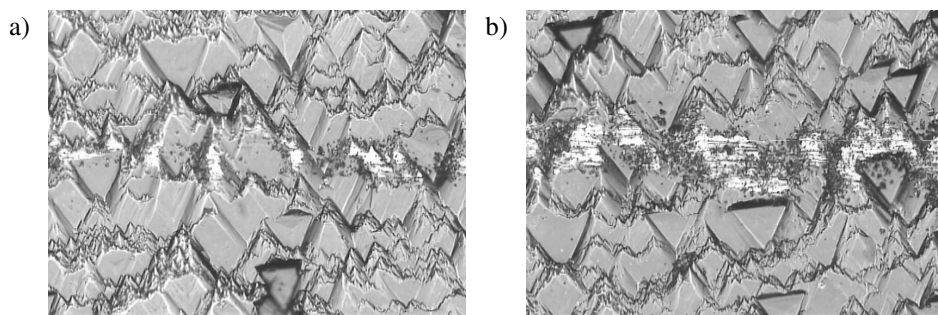
Rys. 2. Obraz SEM powierzchni krzemu multikrystalicznego stosowanego w technologii ogniw, pow. 2000x

Fig. 2. SEM image of multi-crystalline silicon surface applied in solar cells (2000x)

Obserwacje mikroskopowe (SEM) dowiodły, że powierzchnię krzemu monokrystalicznego, pokrytego warstwą α -Si:C:H, cechuje duża gładkość i spójność. Powierzchnia multikrystalicznego krzemu o większej chropowatości uległa wygładzeniu po nałożeniu warstwy, lecz w mniejszym stopniu (**Tab. 1**). Pomimo wygładzenia podłoża po nałożeniu powłoki, znaczącym problemem ze względu na eksploatację warstw są wciąż duże lokalne różnice w gładkości powierzchni krzemu multikrystalicznego (**Rys. 2**). Na powierzchni wyróżnić można obszary o różnych wielkościach kryształitów oraz różnym ich zorientowaniu względem siebie, które tworzą „makronierówności” o charakterystycznym daszkowatym kształcie.

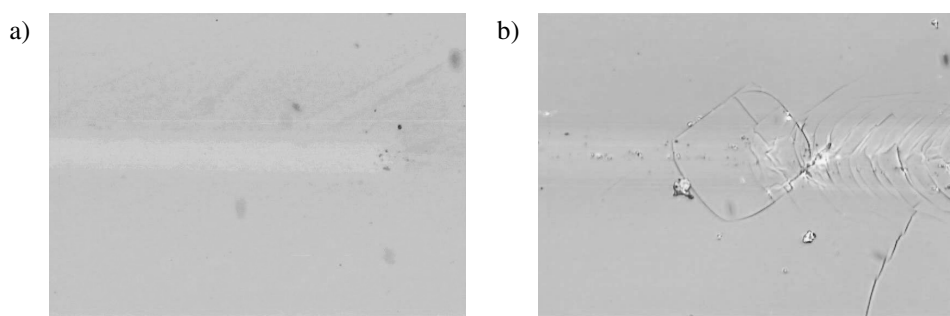
Odporność na zarysowanie

W teście zarysowania obserwowano proces niszczenia warstw oraz zdefiniowano wartość obciążenia krytycznego L_{C1} , przy którym widoczne są pierwsze objawy ścierania warstwy oraz L_{C2} , wywołujące całkowite jej usunięcie z toru zarysowania.



Rys. 3. Tor zarysowania a-Si:C:H/multi-Si, a) wytarcia pomiędzy krystalitami ($L_{C1} = 0,5$ N), b) zniszczenie warstwy na całej szerokości ($L_{C2} = 2,5$ N)

Fig. 3. Scratch tracks of a-Si:C:H/multi-Si, a) abrasion between crystallites ($L_{C1} = 0.5$ N), b) wear of the layer on all width of the scratch



Rys. 4. Tor zarysowania a-Si:C:H/mono-Si, a) zużycie ściernie w torze zarysowania (przy 5N), b) pęknięcia podłoża i kruszenie warstwy ($L_{C2} = 15$ N)

Fig. 4. Scratch tracks of a-Si:C:H/mono-Si, a) abrasion wear in scratch track (at 5 N), b) cracks of the substrate and fracture of the layer ($L_{C2} = 15$ N)

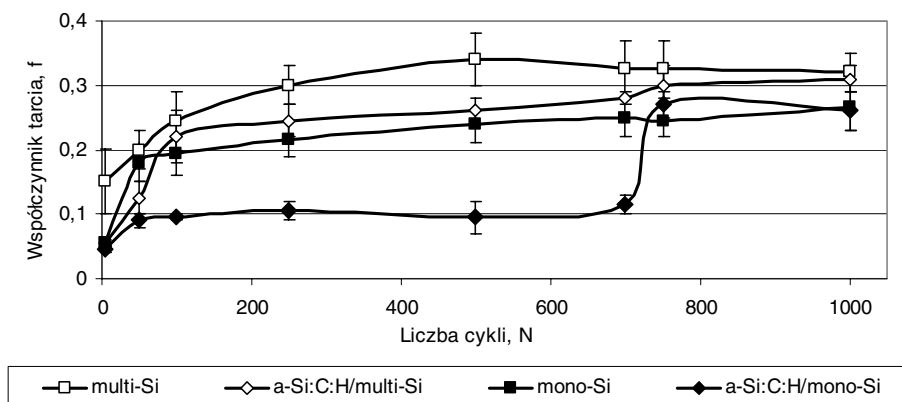
Warstwa a-Si:C:H na multi-Si ulegała ścieraniu w miejscach pomiędzy „makronierównościami” już przy niewielkim obciążeniu $L_{C1} = 0,5$ N (**Rys. 3a**), następnie na szczytach nierówności, zwłaszcza w obszarze gdzie wgłębnik styka się z dużymi krystalitami o wystających krawędziach (test przy $P_{max} = 5$ N). Proces niszczenia postępował wraz ze wzrostem obciążenia, a przy $L_{C2} = 2,5$ N warstwa została usunięta na całej szerokości toru zarysowania (**Rys. 3b**). W obszarze o drobniejszych krystalitach krzemowego podłoża warstwa uległa zniszczeniu przy nieco większym obciążeniu.

Ścieranie warstwy a-Si:C:H na mono-Si postępowało stopniowo i po obciążeniu 15 N nie nastąpiło odsłonięcie podłoża (**Rys. 4a**). Po przekro-

czeniu obciążenia $L_{C2} = 15$ N pojawiły się pierwsze pęknięcia, które były wynikiem kruszenia podłoża i wraz z nim całkowitego zniszczenia warstwy (**Rys. 4b**).

Odporność na zużycie ściernie

Średnią wartość współczynnika tarcia badanych próbek przy współpracy z Al_2O_3 w zakresie 1000 cykli przedstawiono na **Rys. 5**. Wyniki badań dla materiałów z nałożonymi warstwami porównano z niepokrytym podłożem mono- i multikrystalicznego krzemu.

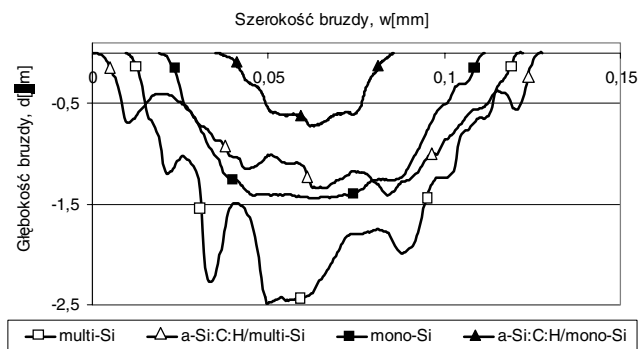


Rys. 5. Współczynnik tarcia podczas współpracy próbek z kulką Al_2O_3 w zakresie pomiarowym do 1000 cykli

Fig. 5. Friction coefficient of the samples sliding against alumina ball during 1000 cycles in friction test

Wartość współczynnika tarcia badanych próbek, a zwłaszcza charakter jego zmienności w zdecydowanym stopniu uzależniony jest od rodzaju stosowanego podłoża oraz zwłaszcza struktury geometrycznej powierzchni. Największą zmienność (oscylacje) siły stycznej obserwowano zarówno dla krzemu multikrystalicznego niepokrytego, jak i z warstwą ARC. Wprawdzie warstwy ARC powoduje obniżenie oporów ruchu, ale zakres zmienności współczynnika tarcia jest nadal duży. Należy sądzić, że jest to wynik względnie dużej chropowatości powierzchni. Warunki tarcia zdecydowanie ulegają polepszeniu w przypadku tarcia układu a-Si:C:H/Si-mono. Współczynnik tarcia dla tego układu jest zdecydowanie najmniejszy i wynosi ok. 0,1 aż do momentu, kiedy warstwa zostaje całkowicie zniszczona, tj. do ok. 700 cykli. Dobre właściwości ślizgowe

warstwy są wynikiem jej odpowiedniej kompozycji oraz obecności wiązań węglowych w fazie grafitowej sp^2 .



Rys. 6. Profil przekroju poprzecznego bruzdy po współpracy z kulką Al_2O_3

Fig. 6. Wear profile of cross-section groove after sliding against alumina ball

Tabela 2. Średnia głębokość (d), pole przekroju poprzecznego (A_p) i objętość bruzdy (V_w) oraz współczynnik tarcia w połowie testu (f)

Table 2. Mean value of depth (d), cross-section area (A_p), volume of the groove (V_w) and friction coefficient in the middle of the test (f)

Próbka	d [μm]	A_p [μm^2]	V_w [mm^3]	f
multi-Si	2,45 $\pm 0,25$	161,7 ± 20	0,0041	0,35
a-Si:C:H /multi-Si	1,52 $\pm 0,14$	103,1 ± 12	0,0026	0,25
mono-Si	1,56 $\pm 0,13$	98,5 ± 6	0,0025	0,25
a-Si:C:H /mono-Si	0,76 $\pm 0,05$	21,9 ± 1	0,0006	0,11

Pomimo zaawansowanej technologii obróbki krzemu powierzchnia krzemu multykryształicznego nie jest idealnie gładka, a powstałe uskoki o znacznej głębokości nawet rzędu $1 \mu\text{m}$ są niekorzystne podczas współpracy w warunkach styku skoncentrowanego. Podczas tarcia warstwy a-Si:C:H ulegają zużyciu ścieranemu, a proces ten jest bardzo szybki dla warstwy na krzemie multykryształicznym ze względu na łatwość jej niszczenia na granicy styku kryształitów o różnej wielkości lub ułożeniu (**Rys. 1**). W miejscach tych następuje inicjowanie procesu zużywania w wyniku ścierania warstwy z krawędzi uskoku kryształitu, a także wy-

kruszania podłoża łącznie z warstwą. Porównując pole przekroju bruzdy powstałej po tarcii stwierdzono ponad 4-krotnie większą odporność na zużycie systemu a-Si:N:H/mono-Si w porównaniu z systemem z multikrystalicznym podłożem krzemowym (a-Si:N:H/multi-Si) (**Rys. 6, Tab. 2**).

PODSUMOWANIE

Zoptymalizowane parametry procesu PECVD 13,56 MHz umożliwiły otrzymanie amorficznych struktur o obiecujących właściwościach aplikacyjnych. Obecność plazmy sprawiła, że otrzymywane materiały cechuje bardzo dobra przyczepność do podłoża oraz jednorodność. Powierzchnia warstwy nałożonej na krzemie monokrystalicznym miała dużą gładkość i spójność, przeciwnie do warstwy nałożonej na krzemie multikrystalicznym, która zwłaszcza na granicach kryształitów była prawdopodobnie nieciągła. Nałożenie warstwy a-Si:C:H obniża współczynnik tarcia do ok. 0,1 i zwiększa odporność na zużycie ok. 4 razy w stosunku do podłoża monokrystalicznego, ale w znacznie mniejszym stopniu w stosunku do podłoża multikrystalicznego. Duże różnice wartości współczynnika tarcia i odporności na zużycie między badanymi warstwami wynikają z rodzaju podłoża, na które zostały nałożone.

Pomimo wygładzenia płytek krzemowych w wyniku osadzenia warstw ARC, znaczącym problemem ze względu na eksploatację ogniw słonecznych są wciąż duże różnice lokalne w gładkości powierzchni krzemu multikrystalicznego. Warstwa na Si-multi tylko lokalnie zabezpiecza powierzchnie przed zużyciem. Na granicy przejścia kryształitów następuje łatwe zainicjowanie zużycia tej warstwy wskutek jej wykruszenia i szybki rozwój pęknięć.

LITERATURA

1. Maycoch P.: PV Market Update. *Renewable Energy World* 6 (4) (2003) 84.
2. Jorgensen G.J., Terwilliger K.M., DelCueto J.A. i in.: Moisture transport, adhesion, and corrosion protection of PV module packaging materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006), 2739–2775.
3. Frisson L. i in.: *Proc. 5th European Photovoltaics*, Adam Hilger, Bristol, 1986.

4. Stapiński T., Swatowska B.: a-Si:C:H and a-Si:N:H thin films obtained by PECVD for applications in silicon solar cells. *J. Electron. Mater.*, 37(6) (2008), 905–911.
5. Lipiński M., i in.: Optimisation of SiN_x:H layer for multicrystalline silicon solar cells. *Opto-Electron. Rev.*, 12 (1) (2004), 41–44.
6. Duerinckx F., Szlufcik J.: Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 72 (2002), 231–246.
7. Kang-Soo Han, Hyunju Lee, Donghwan Kim, Heon Lee: Fabrication of anti-reflection structure on protective layer of solar cells by hot-embossing method. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009), 1214–1217.
8. Won Seok Choi, Kyunghae Kim, Junsin Yi, Byungyou Hong: Diamond-like carbon protective anti-reflection coating for Si solar cell. *Materials Letters* 62 (2008), 577–580.

Recenzent:
Janusz JANECKI

Summary

The amorphous hydrogenated silicon–carbon (a-Si:C:H) layers have been applied as the antireflective coating (ARC) in solar cells. The layers of 100 nm thickness were obtained on multi-crystalline (multi-Si) and mono-crystalline (mono-Si) silicon substrates by the PECVD method. Microscopic analyses (SEM) of a-Si:C:H on mono-Si confirm the homogeneity of the layer and the uniformity and flatness of their surfaces. The FTIR data indicate that the a-Si:C:H layers are hydrogen rich. Hydrogen present in the layers may have passive defects in multi-Si. The adherence of the layers to the both substrates was examined by a scratch test. The resistance to abrasion was determined in ball-on-disc tests. The wear resistance and friction coefficient of these layers are dependent on the geometrical structure of the silicon wafers surface.

The a-Si:C:H layers considerably increase (4 times) the wear resistance of the mono-crystalline silicon substrates and slightly the multi-crystalline silicon one. As they exhibit antiwear properties, they may also be applied as a protective layer for silicon solar cells.