

Maciej SIBIŃSKI
Katarzyna ZNAJDEK
Katarzyna TADASZAK
Witold POSADOWSKI
Mirośław SAWCZAK

ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH WARSTW TiO_2 DO APLIKACJI W ELASTYCZNYCH PRZYRZĄDACH FOTOWOLTAICZNYCH I OPTOELEKTRONICZNYCH

STRESZCZENIE *Artykuł jest opisem analizy nowej metody nakładania cienkich warstw dwutlenku tytanu pod kątem jej aplikacji w ogniwach słonecznych z uwzględnieniem elastycznych struktur fotowoltaicznych. Uzyskane warstwy zostały poddane zarówno charakteryzacji optycznej i elektrycznej, jak również badaniom strukturalnym w celu weryfikacji możliwości ich zastosowań w charakterze emiterowych pokryć przewodzących w strukturach fotowoltaicznych. Dodatkowo, w ramach oceny potencjału zastosowania TiO_2 w elastycznych ogniwach słonecznych, badane warstwy otrzymane na elastycznych podłożach PET zostały przetestowane pod kątem wpływu dynamicznych cykli zginania na zmianę ich rezystancji na kwadrat. Jako ostateczna weryfikacja potencjału uzyskanych warstw do produkcji przyrządów fotowoltaicznych wykonano prototypowe ogniwo słoneczne, pokryte TiO_2 , oraz sprawdzono jego podstawowe parametry elektryczne.*

Słowa kluczowe: *dwutlenek tytanu (TiO_2), ogniwa fotowoltaiczne, transparentne tlenki przewodzące (TCO)*

dr inż. Maciej SIBIŃSKI, mgr inż. Katarzyna ZNAJDEK

e-mail: [maciej.sibinski; katarzyna.znajdek]@p.lodz.pl

Katedra Przyrządów Półprzewodnikowych i Optoelektronicznych, Politechnika Łódzka
ul. Wólczańska 211/215, 90-924 Łódź

mgr inż. Katarzyna TADASZAK, dr hab. inż. Witold POSADOWSKI

e-mail: [katarzyna.tadaszak; witold.posadowski]@pwr.wroc.pl

Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Politechnika Wrocławska
ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław

dr inż. Mirośław SAWCZAK

e-mail: miroslaw.sawczak@imp.gda.pl

Instytut Maszyn Przepływowych, Polska Akademia Nauk, ul. Fiszerka 14, 80-952 Gdańsk

1. ROLA I METODY NAKŁADANIA WARSTW TLENKÓW PRZEWODZĄCYCH (TCO) W FOTOWOLTAICE

Kontakt emiterowy współczesnych cienkowarstwowych ogniw słonecznych wykonuje się, zazwyczaj wykorzystując przewodzące transparentne tlenki metali TCO (ang. *Transparent Conductive Oxides*), takie jak SnO_2 , ITO, Zn_2O_4 , CdSnO_4 lub ZnO:Al . [1, 2], a także CdO , ZnO oraz RuSiO_4 [3]. Wybór konkretnego materiału jest podyktowany przede wszystkim jego rezystywnością i rozkładem spektrum transmisyjności optycznej, lecz również dostępnością i zakresem technologii produkcyjnych, a także, podobnie jak w przypadku tlenków pasywujących, wielkością współczynnika załamania światła.

Istotny w tym przypadku jest również stopień porowatości uzyskanej powierzchni tlenku, gdyż jej zbyt duża nierówność prowadzi do niejednorodności lub nawet nieciągłości warstwy emitera, której grubość nie przekracza zwykle kilkuset nanometrów. W przypadku właściwie wykonanej warstwy tlenku, te nierówności powierzchni nie przekraczają wartości kilku nanometrów [4]. Wymagania te, istotne z punktu widzenia cienkowarstwowych ogniw sztywnych, zostały w ostatnim czasie uzupełnione o elastyczność i dużą wytrzymałość mechaniczną ze względu na próby wprowadzenia w pełni elastycznych modułów słonecznych. Z wymienionych powodów ciągle prowadzone są eksperymenty, mające na celu uzyskanie nowych materiałów i technik produkcyjnych dla efektywnych warstw TCO i TCL (ang. *Transparent Conductive Layer*). Jednym z potencjalnych kandydatów dla tego typu zastosowań jest dwutlenek tytanu.

Tlenek tytanu jest półprzewodnikiem o szerokości pasma zabronionego wynoszącej ok. 3 eV, zależnej od struktury krystalograficznej [5]. Jest to materiał zazwyczaj przezroczysty w zakresie światła widzialnego, stosowany jako materiał fotokatalityczny, antybakteryjny, antyrefleksyjny czy samoczyszczący [6-8]. W ostatnich latach badane są także możliwości wykorzystania go w charakterze transparentnych elektrod ogniw fotowoltaicznych. Jak dotąd najpopularniejszym materiałem wykorzystywanym w takich aplikacjach jest ITO, czyli tlenek indowo-cynowy, jednak ze względu na małą dostępność i rosnący koszt indu, coraz częściej poszukuje się innych rozwiązań, jakimi są przewodzące tlenki, takie jak ZnO czy TiO_2 .

Cienkie warstwy przewodzących tlenków mogą być osadzone wieloma technikami, zarówno fizycznymi, jak i chemicznymi, m.in. metodą zol-żel [9], CVD (ang. *Chemical Vapor Deposition*) [10], PLD (ang. *Pulsed Laser Deposition*) [11] czy w procesach rozpylania magnetronowego [12]. Reaktywne osadzanie magnetronowe jest szeroko stosowane ze względu na kilka podstawowych zalet, które oferuje:

- relatywnie niskie temperatury osadzania,
- możliwość stosowania w wielkogabarytowych instalacjach przemysłowych,
- łatwe osadzanie związków niestechiometrycznych i kompozytów.

W tak uzyskanych materiałach transport ładunku zapewniają różnego rodzaju procesy rozpraszania charakterystyczne dla półprzewodników, których źródłem najczęściej są intencjonalne lub nie domieszki warstwy, czy defekty sieci krystalicznej. W większości przypadków wysoka przewodność jest skutkiem zaburzeń w stechiometrii warstw, powodujących powstanie dodatkowych poziomów donorowych związanych z wakansami tlenowymi lub nadmiarowymi jonami metali.

W przypadku osadzania warstw tlenku tytanu metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego istnieje możliwość kontrolowania składu warstwy, a tym samym ilości wtrąceń metalicznych w materiale. Właściwości tlenku zależą od warunków, w jakich przebiegał proces, między innymi od ciśnienia cząstkowego tlenu, ciśnienia całkowitego w komorze roboczej, czy mocy dostarczanej do targetu tytanowego. Istnieje możliwość otrzymania warstwy z wakansami tlenowymi podczas rozpylania tytanu w modzie metalicznym pracy magnetronu, nie dopuszczając do całkowitego utlenienia powierzchni targetu. Oprócz zapewnienia odpowiedniego składu warstwy, umożliwia się w ten sposób osadzanie związku z większą szybkością, gdyż współczynnik rozpylania tytanu (0,5) jest znacznie wyższy niż jego tlenku (0,015). Korzystając z tych możliwości, autorzy przeprowadzili eksperymenty, mające na celu uzyskanie warstwy o parametrach odpowiednich dla warstw TCL ogniw słonecznych na bazie warstw polimerowych.

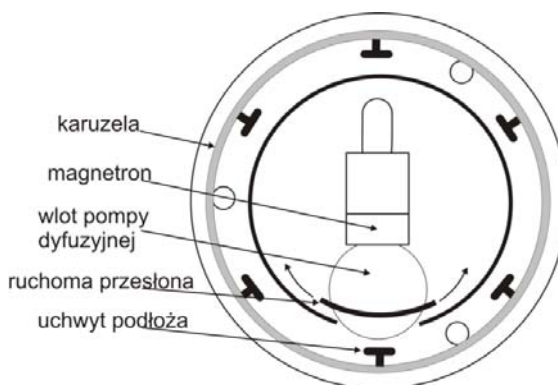
2. TECHNOLOGIA NAKŁADANIA TiO_x NA PODŁOŻA POLIMEROWE

W doświadczeniach wykorzystano magnetron WMK-50 [13], wyposażony w target tytanowy o średnicy 50 mm i grubości 7,5 mm. Podłoża podczas rozpylania umieszczone były w odległości 80 mm od powierzchni katody. Proces prowadzono w komorze próżniowej wyposażonej w układ pompowy składający się z pompy obrotowej i dyfuzyjnej (2000 l/s). Ciśnienie końcowe w komorze wynosiło 2,66 mPa (tj. $2 \cdot 10^{-5}$ Tr). Warstwy osadzone były w atmosferze mieszaniny tlenu i argonu, przy całkowitym ciśnieniu w komorze próżniowej równym 0,53 Pa ($4 \cdot 10^{-3}$ Tr).

Proces rozpylania prowadzono z użyciem zasilacza DPS (ang. *Dora Power Supply*), pracującego z częstotliwością 150 kHz i 4 kHz modulacją ilości impulsów (ang. PDM – *Pulsed Density Modulation*) [14]. Gęstość mocy dostarczanej do katody wynosiła 76 W/cm^2 (moc całkowita równa 1,5 kW). Rysunek 1 przedstawia przekrój komory próżniowej wraz z opisaną aparaturą.

W opisywanych eksperymentach zastosowano kolejno trzy procedury osadzania warstw TiO_x . Wszystkie uwzględniały proces oczyszczania targetu poprzez rozpylanie w czystym argonie trwający 3 do 5 minut oraz stabilizację wyładowania (w mieszaninie $Ar+O_2$) trwającą 1,5 minuty. Oba te procesy odbywały się przy zamkniętej przesłonie, chroniącej podłoże przed nieintencjonalnym napyleniem.

Jako pierwszy etap eksperymentów wykonano kilka prób napylenia na nieruchome podłoże w pracy ciągłej (bez przerw). Niestety, stwierdzono niekorzystny wpływ bombardowania jonowego na podłoża z folii PET, po 1,5 minucie



Rys. 1. Schemat rozmieszczenia elementów wewnątrz komory próżniowej (widok z góry)

następowało wygięcie podłoża, wskazujące na jego degradację, po którym przerywano rozpylanie. Jako rozwiązanie problemu zaproponowano proces z ruchomymi podłożami lub przerwami w rozpylaniu.

W celu poprawy jednorodności warstwy i zmniejszenia wpływu temperatury wykonano proces z wykorzystaniem karuzeli z ruchomymi podłożami. Obracała się ona ze stałą szybkością 10 obrotów na minutę, a podłoża były rozmieszczone jak na rysunku 1. Czas trwania procesu wydłużono do 30 minut, aby otrzymać warstwy o grubościach porównywalnych z poprzednimi procesami.

Ostatnim rodzajem eksperymentów było nakładanie w procesie nieciągłym i sprawdzenie wpływu przerw w rozpylaniu na właściwości otrzymanej warstwy. Aby zmniejszyć wpływ temperatury oraz procesu bombardowania jonowego na deformację folii, zastosowano rozpylanie z 30-sekundowymi przerwami. W toku tych eksperymentów wykonano osiem procesów trwających 30 sekund każdy. Ich zebrane parametry przedstawia tabela 1.

TABELA 1

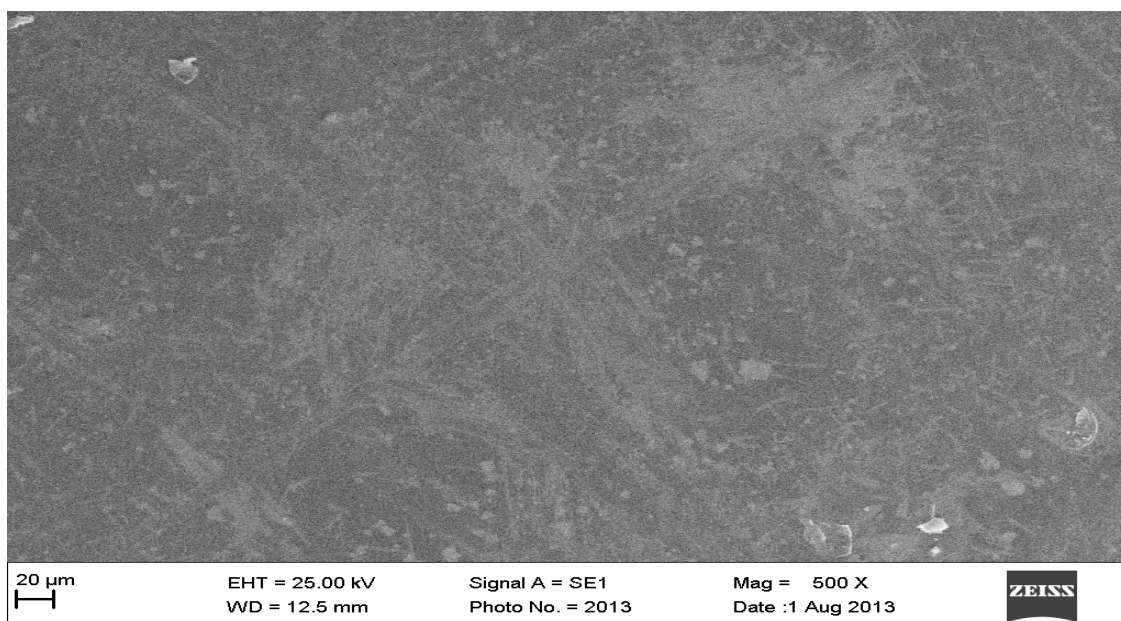
Parametry procesu osadzania

| Nr próbki | Ciśnienie tlenu p_r [Tr] | Czas t [min] | Uwagi |
|--------------------------|----------------------------|--------------|---|
| 2.1 szkło | $5,2 \cdot 10^{-4}$ | 2 | Podłoże umieszczone na nieruchomym uchwycie; bez przerw w rozpylaniu |
| 2.2 folia PET | $5,6 \cdot 10^{-4}$ | 1,5 | Podłoże umieszczone na nieruchomym uchwycie; bez przerw w rozpylaniu |
| 2.3 szkło | $5,6 \cdot 10^{-4}$ | 5 | Podłoże umieszczone na nieruchomym uchwycie; bez przerw w rozpylaniu |
| 2.4 szkło oraz folia PET | $5,6 \cdot 10^{-4}$ | 30 | Podłoża umieszczone na kolejnych uchwytach karuzeli, która obraca się ze stałą prędkością (10 obrotów na minutę) (rys. 1) |
| 2.5 folia PET | $5,6 \cdot 10^{-4}$ | 4 | Podłoże umieszczone na nieruchomym uchwycie; po 30 s rozpylania następowała przerwa (30 s) |

3. ANALIZA PARAMETRÓW OPTOELEKTRYCZNYCH UZYSKANYCH WARSTW

W celu oceny możliwości zastosowania otrzymanych warstw TiO_2 w charakterze elektrod transparentnych, przeprowadzono wszechstronną charakteryzację wszystkich uzyskanych próbek. Na pierwszym etapie przebadano jakość powierzchni i skład naniesionych warstw. Badania strukturalne próbek zostały przeprowadzone przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM, EVO-40 Zeiss) wyposażonego

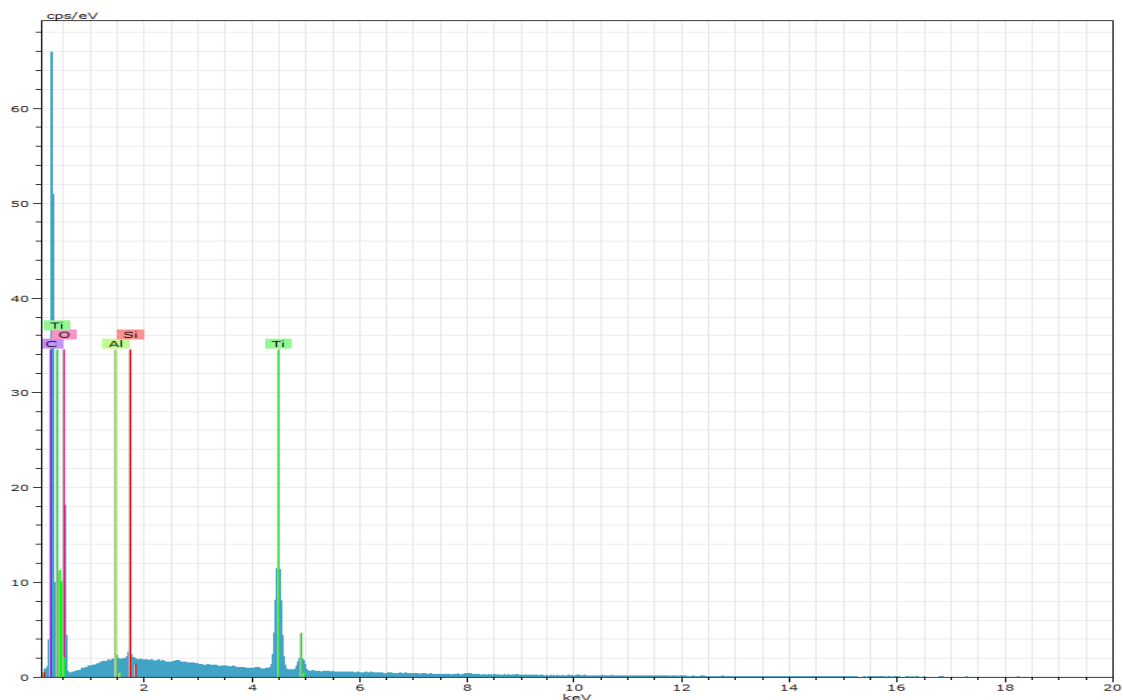
w mikroanalizator rentgenowski (EDS BRUKER AXS Quantax 200) do badania składu pierwiastkowego nanoszonych warstw. Na podstawie analizy SEM stwierdzono dobrą jednorodność warstw tlenkowych oraz brak widocznych mikropęknięć oraz defektów powierzchniowych. Przykładowe wyniki próbek serii 2.4 przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Obraz SEM powierzchni próbki z serii 2.4

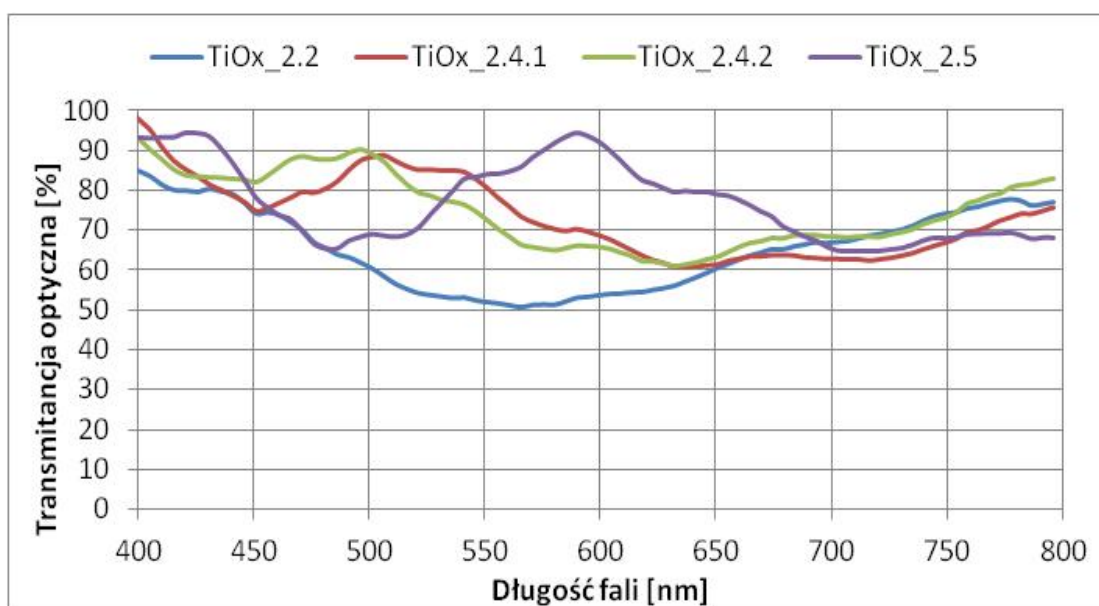
Aby potwierdzić skład uzyskanych warstw, wykonano spektroskopię rentgenowską, której przykładowe wyniki przedstawia rysunek 3. W widmie EDX obserwuje się silne linie Ti oraz O – głównych składników warstwy. Słabe linie Al oraz Si świadczą o obecności śladowych zanieczyszczeń, które mogły zostać wprowadzone do warstwy w procesie napyłania magnetronowego.

Następnym etapem weryfikacji właściwości otrzymanych warstw były pomiary ich transmitancji optycznej oraz powierzchniowej rezystancji na kwadrat, co determinuje możliwość ich praktycznego wykorzystania jako elastycznych kontaktów emiterowych. Wyniki przedstawione są na rysunkach 4 i 5 (transmitancja optyczna odpowiednio, warstw osadzonych na folii PET oraz na szkle), a także w tabeli 2 (rezystancja na kwadrat powierzchni danej warstwy). Pomiary transmitancji optycznej wykonano przy zastosowaniu monochromatora o zakresie spektralnym od 200-800 nm, wyposażonego w krzemowy fotodetektor i dedykowane oprogramowanie. Ich wyniki wskazują na satysfakcjonujące właściwości optyczne wytworzonych warstw TiO_2 . Niemal dla wszystkich badanych próbek transmitancja optyczna przekracza 60%, uzyskując średnią wartość powyżej 70% w zakresie spektrum światła widzialnego. Wyjątek stanowią próbki nr 2.1 wykonane na szkle oraz 2.2 wykonane na folii. Warstwy te wykonane w procesie ciągłym, według procedury opisaney w poprzednim rozdziale, w której stwierdzono degradację podłoża w wyniku realizacji procesu, co miało znaczący wpływ na mierzone właściwości optyczne.

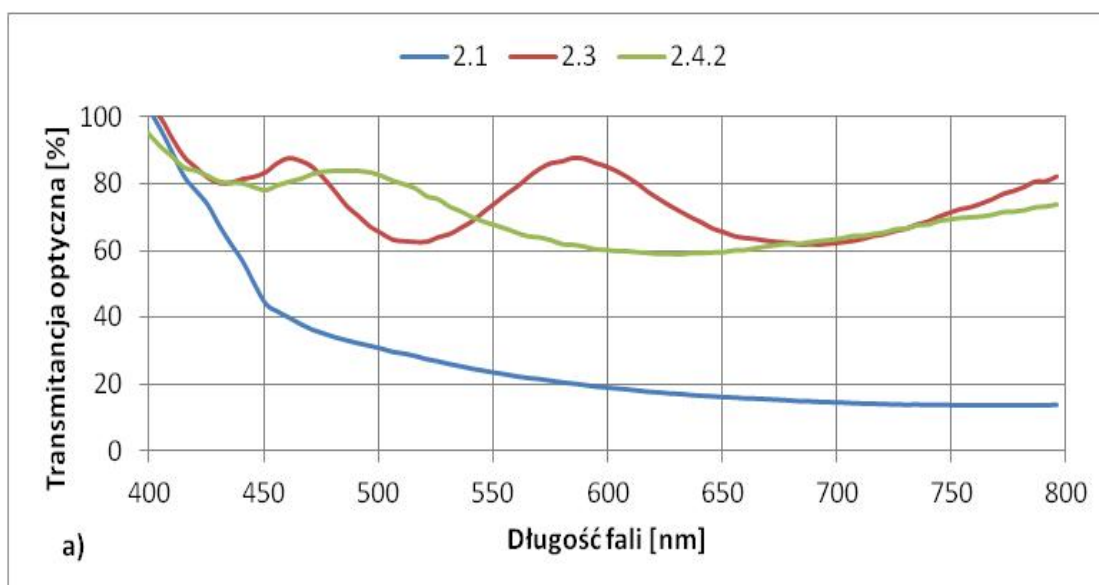


Rys. 3. Spektrum EDX próbki, pochodzącej z serii eksperymentów nr 2.4

Wszystkie badane warstwy charakteryzują się podobną grubością (w granicach 100-200 nm) oraz stosunkowo niejednorodnym rozkładem procentowym transmitancji optycznej w spektrum widzialnym. Najbardziej korzystne charakterystyki, z punktu widzenia zastosowania w ogniwach słonecznych, wykazano dla próbek z serii 2.4, czyli umieszczonych, podczas osadzania, na obracającym się uchwycie oraz przy wydłużeniu czasu trwania procesu.



Rys. 4. Transmitancja optyczna warstw TiO₂ osadzonych na folii PET



Rys. 5. Transmitancja optyczna warstw TiO_2 osadzonych na szkłe

Wielkości rezystancji na kwadrat powierzchni badanych próbek (tab. 2) uzyskane zostały w wyniku pomiarów przy zastosowaniu sondy czterostrzowej o rozstawie ostrzy równym 1 mm. W celu uśrednienia wyników, pomiary przeprowadzono w zróżnicowanych obszarach powierzchni dla każdej próbki. Wyniki wskazują na jednorodność wszystkich badanych warstw pod względem tej wielkości (zarówno w centrum próbki, jak i na jej obrzeżach, wartości są bardzo zbliżone), jednakże stwierdzone wysokie wielkości rezystancji pozostają jeszcze problemem do rozwiązania. Obecnie autorzy realizują dalsze eksperymenty technologiczne, mające na celu poprawę tego parametru, przy jednoczesnym zachowaniu właściwości optycznych materiału.

TABELA 2

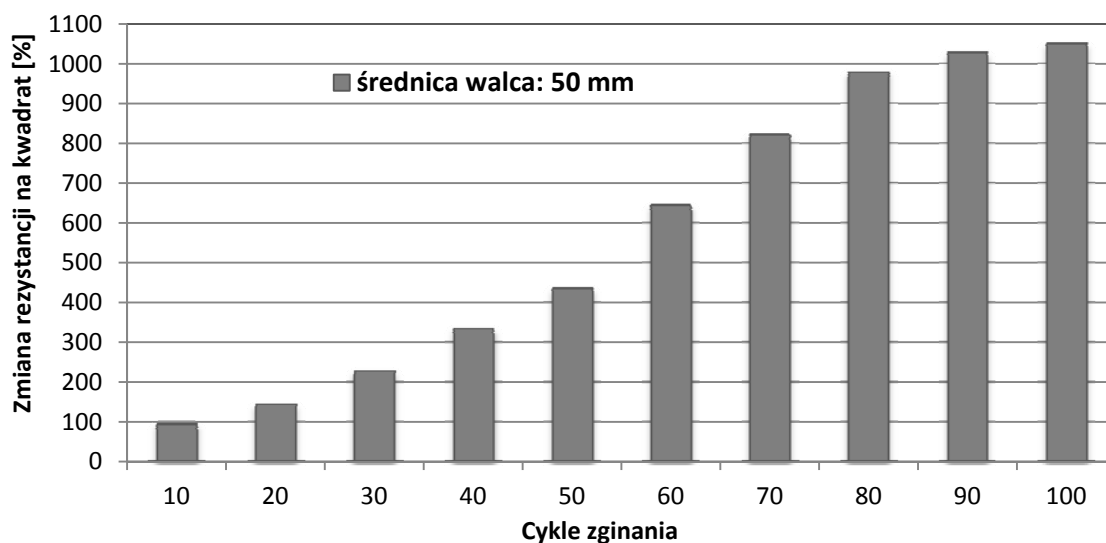
Wartości powierzchniowej rezystancji na kwadrat badanych próbek

| Nr próbki | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 2.4.1 | 2.4.2 | 2.4.3 | 2.5 |
|----------------------------------|-------------------|-------------|-------------|------------------|------------------|------------------|-------------|
| Podłoże | szkło | PET | szkło | PET | szkło | PET | PET |
| Rezystancja [Ω/\square] | $18,5 \cdot 10^3$ | poza zakres | poza zakres | $9,5 \cdot 10^6$ | $7,1 \cdot 10^6$ | $7,0 \cdot 10^6$ | poza zakres |

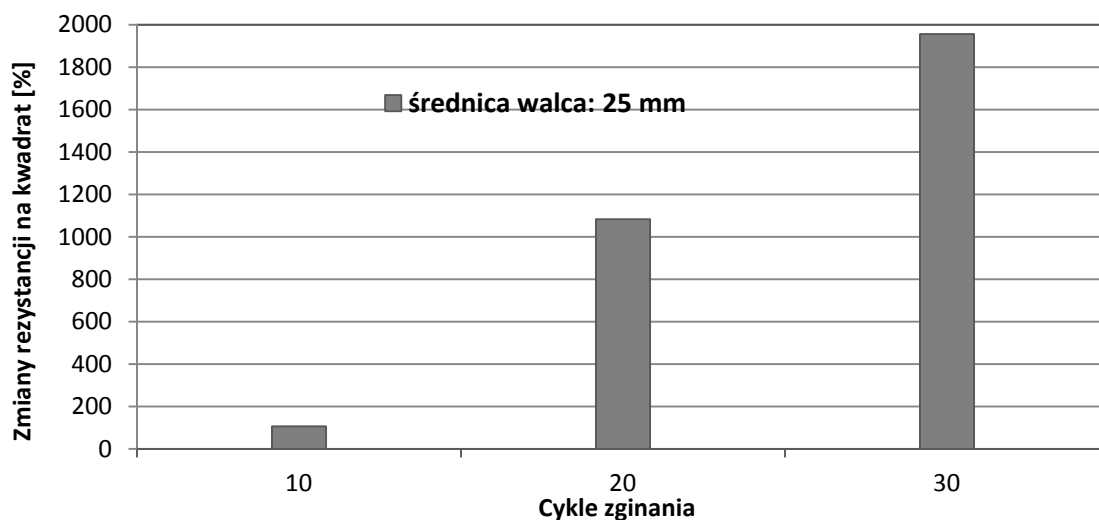
4. EWALUACJA MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWAŃ BADANYCH WARSTW TiO_2 NA PODŁOŻACH ELASTYCZNYCH

Ponieważ celem pracy było sprawdzenie możliwości wykorzystania warstw tlenku tytanu w elastycznych ogniwach słonecznych, warstwy TiO_2 osadzone na folii PET poddane zostały próbom mechanicznego zginania dynamicznego, w celu oceny wpływu naprężeń na właściwości elektryczne materiału. Ze względu na wysokie

wartości rezystancji na kwadrat otrzymanych warstw, próby te przeprowadzone zostały jedynie dla warstw wytworzonych w procesie z zastosowaniem ruchomej karuzeli (2.4). Testy wpływu zginania na rezystancję powierzchniową zostały wykonane za pomocą metody A-De Mattia, zgodnie z normą PN-EN ISO7854, na walcach o średnicy 50 mm i 25 mm. Wyniki prezentujące procentowe zmiany R/\square przedstawione są odpowiednio na rysunkach 6 i 7. W przypadku zginania dynamicznego na walcu o średnicy 25 mm pomiar możliwy był jedynie do 30 cykli zgięć. W procesie dalszego zginania rezystancja warstwy przekroczyła zakres układu pomiarowego ($\sim 200 \text{ M}\Omega$).

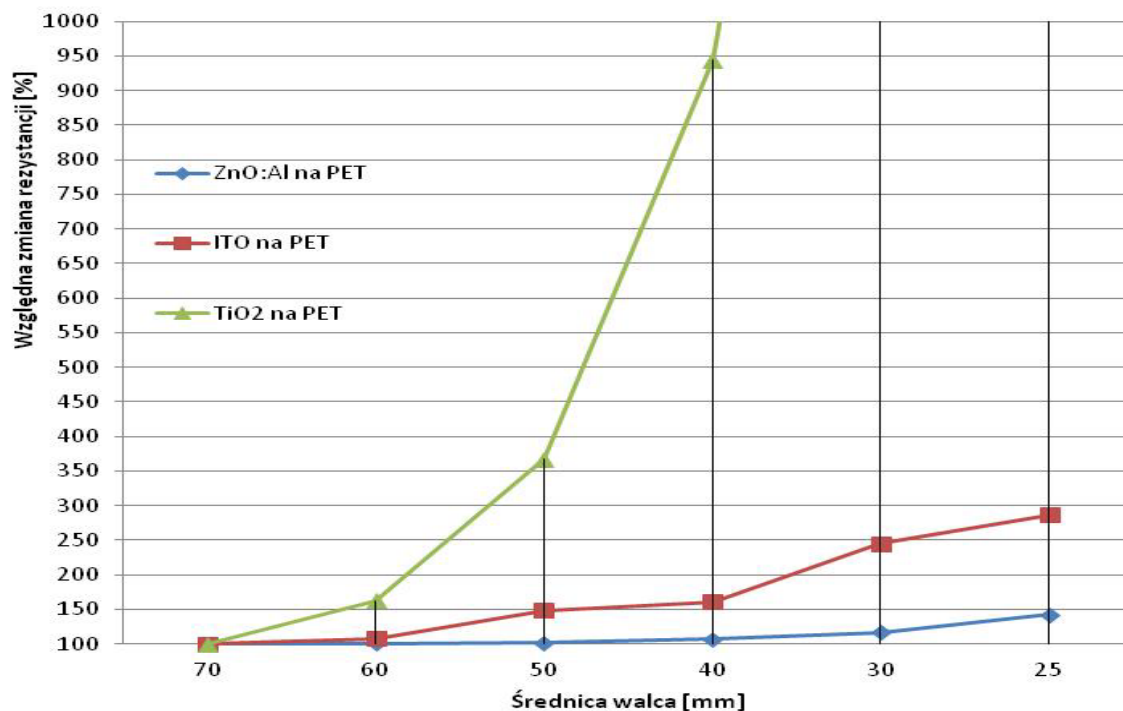


Rys. 6. Zmiana rezystancji warstw TiO_2 podczas dynamicznego zginania na walcu o średnicy 50 mm



Rys. 7. Zmiana rezystancji warstw TiO_2 podczas dynamicznego zginania na walcu o średnicy 25 mm

Wyniki pomiarów przeprowadzonych podczas prób zginania dynamicznego wykazują jednoznaczny spadek przewodności elektrycznej warstw pod wpływem naprężeń mechanicznych. Tak znaczący wzrost rezystancji warstwy (sięgający ponad 1000% dla walca o średnicy 5 mm i niemal 2000% dla walca o średnicy 2,5 mm), wywołany jej zginaniem eliminuje badany materiał z zastosowań w przyrządach elastycznych. Jak wynika z wcześniejszych badań autora, uzyskane zmiany są również znacznie większe, niż w przypadku innych nieorganicznych tlenków przewodzących (rys. 8).



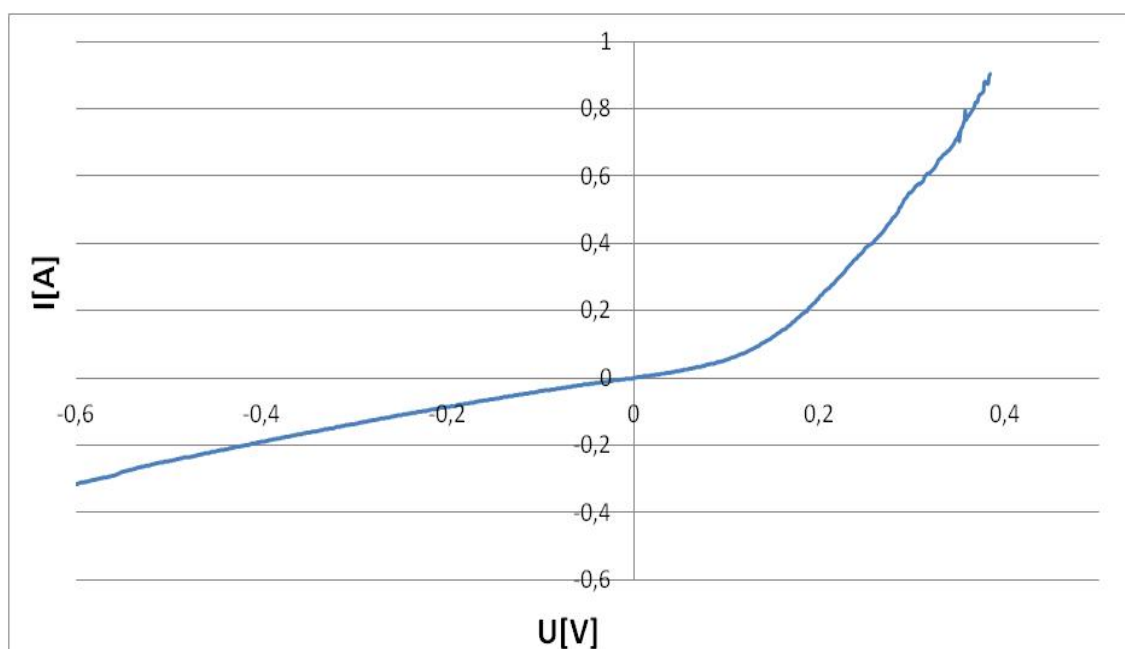
Rys. 8. Porównanie zmiany względnej rezystancji warstwy ZnO:Al, nałożonej na folii PET metodą PLD oraz warstw ITO i TiO_2 (seria 2.4), wykonanych metodami osadzania magnetronowego

Jednakże, poprawa parametrów technologicznych od kątem uzyskania warstw o niższej początkowej R/\square (przy utrzymaniu wysokiej transmitancji optycznej) może przyczynić się do poszerzenia możliwości aplikacyjnych TiO_2 o wykorzystanie w sztywnych ogniwach słonecznych w charakterze elektrod emiterowych.

5. EKSPERYMENTALNE OGNIWO Z WARSTWĄ TCO NA BAZIE TiO_x

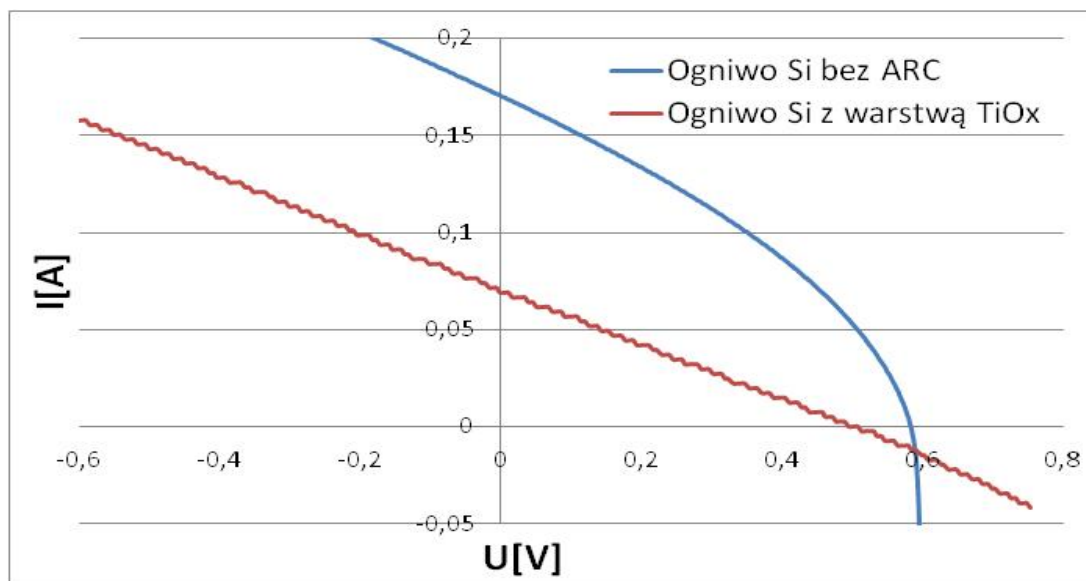
W celu ostatecznej weryfikacji wpływu wytworzonych warstw na działanie ogniwa słonecznych wykonano próby technologiczne, polegające na konstrukcji kompletnego ogniwa słonecznego. Do eksperymentów przygotowano ogniwa słoneczne wykonane na bazie monokrystalicznego krzemu o powierzchni 25 cm^2 i grubości

300 μm . Złącze p-n wykonano w temperaturze 850°C w czasie dyfuzji 30 min. W wyniku tego procesu na płytkach Si typu „p” o rezystywności 1 Ωcm , przy domieszkowaniu rzędu $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ wytworzono emiter o rezystancji warstwowej $\sim 35 \Omega/\text{kwadrat}$. Proces pasywacji wykonano w temperaturze 800°C w czasie 10 minut. Zbiorną elektrodę emiterową wytworzono metodą sitodruku, wykorzystując komercyjną pastę firmy DuPont. Ogniwa przygotowano w wersji zawierającej warstwę antyrefleksyjną ARC na bazie dwutlenku krzemu oraz w wersji niezabezpieczonej. Drugi rodzaj przyrządów został pokryty warstwą TiO_2 , wykonaną według opisanej poprzednio procedury. Po uzyskaniu gotowych przyrządów przeprowadzono pomiar ich charakterystyk ciemnych w celu określenia wpływu warstwy TCO na działanie złącza półprzewodnikowego. Wyniki tych pomiarów przedstawia rysunek 9.



Rys. 9. Charakterystyka ciemna ogniwa krzemowego wyposażonego w warstwę TiO_2

Uzyskana charakterystyka wskazuje na diodowy charakter otrzymanego przyrządu, jednocześnie potwierdzając wysoką wartość rezystancji szeregowej, wynikającą z rezystancji warstwy kontaktowej TiO_2 . Dla sprawdzenia wpływu wykorzystania opracowanej warstwy kontaktowej na parametry elektryczne ogniwa wykonano pomiary porównawcze charakterystyk jasnych ogniwa standardowego (bez warstwy ARC) oraz wykonaną warstwą TiO_2 . Pomiary elektryczne ogniw słonecznych wykonano w warunkach laboratoryjnych STC przy użyciu systemu Solar Lab. System pomiarowy wyposażony jest w symulator słoneczny klasy C widma słonecznego AM 1,5, którego stabilność natężenia światła kontrolowana jest umieszczonym na powierzchni stolika fotodetektorem krzemowym oraz w dedykowane oprogramowanie – SolarCellTracer, umożliwiające wyznaczenie charakterystyk I-V oraz najważniejszych parametrów ogniw. Wyniki tych pomiarów przedstawia rysunek 10.



Rys. 10. Charakterystyki jasne monokrystalicznego ogniw krzemowego wyposażonego w warstwę TiO_2 oraz ogniw referencyjnego

Otrzymane wyniki potwierdzają znaczny spadek mocy maksymalnej ogniw słonecznych wyposażonych w kontakty TiO_2 . Jest to spowodowane zarówno spadkiem prądu zwarcia, jak i niskim współczynnikiem wypełnienia, wynoszącym 25% wobec ponad 60% w przypadku ogniw referencyjnego.

6. WNIOSKI

W pracy przedstawiono autorską metodę optymalizacji technologii reaktywnego impulsowego osadzania magnetronowego do nanoszenia transparentnej warstwy przewodzącej na bazie TiO_2 . Nowym elementem badań było wykonanie prezentowanych warstw TCO na standardowej folii polimerowej PET. W wyniku prezentowanych prac uzyskano sukces w postaci skutecznej adaptacji technologii do produkcji tego typu warstw na polimerach o niskiej temperaturze zeszklenia bez naruszania ich struktury. Dodatkowo uzyskano zadowalające dla przyrządów optoelektronicznych wartości transmitancji optycznych otrzymanych warstw. Niestety, należy stwierdzić, że w chwili obecnej, ze względu na wysokie wartości rezystancji uzyskanych warstw, nie jest możliwe wykorzystanie ich w elastycznych przyrządach fotowoltaicznych, jednak prowadzone są dalsze prace w celu poprawy parametrów elektrycznych warstwy TCO, przy zachowaniu jej wysokiej transmitancji optycznej. Ze względu na wysoką, aktualną wartość rezystancji na kwadrat, nie można zmniejszyć grubości TiO_2 , dlatego prawdopodobnie jedyną drogą optymalizacji technologii jest modyfikacja struktury krystalicznej uzyskanej warstwy. Dodatkowo planuje się przebadanie możliwości osadzania badanej warstwy na rzeczywistych ogniwach słonecznych różnych typów, w tym cienkowarstwowych ogniw $CdS/CdTe$ oraz $a-Si$, w celu weryfikacji wpływu na ich parametry optoelektroniczne.

Podziękowania

Przedstawiona praca była współfinansowana ze środków projektu badawczego 2011/01/B/ST7/06571 pt. „Transparentna elektroda emiterowa do aplikacji fotowoltaicznych, wykonana na bazie nanorurek węglowych” oraz ze środków na naukę w ramach działań statutowych Politechniki Wrocławskiej.

Badania współfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/N/ST7/03614, w ramach projektu Preludium „Wytwarzanie warstw elastycznych ogniów fotowoltaicznych na bazie tellurku kadmu”.

LITERATURA

1. Ferekides C., Marinsky D., Viswanathan V., Tetali B., Palekis V., Selvaraj P., Morel D.: High efficiency CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films* 361-362, pp. 520-526, 2000.
2. Hartmann H., Mach R., Selle B.: Wide bandgap II-VI compounds as electronic materials. *Current Topics in Materials Science*, Amsterdam, pp. 1-414, 1981.
3. Goliszevska K., Kamińska E., Piotrkowska A., Rutkowski J., Kowalczyk E., Papis E., Kruszka R., Piotrkowski T., Wawro A.: Transparent Ohmic contacts to GaSb/In(Al)GaAsSb photovoltaic cells. 8th Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technology, EXMATEC, Kadyks, pp. 133, 2006.
4. Castaner L., Carter J., Silvestre S., Ashburn P., Alcubilla R., Luque A., Alonso J., Pons J., Markvart T.: Series resistance in polysilicon contacted solar cells. 24th Photovoltaic Energy Conversion Conference, Vol. 2, pp. 1489-1491, 1994.
5. Kavan L., Grätzel M., Gilbert S.E., Klemenz C., Scheel H.J.: Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 6716-6723, 1996.
6. Yang G., Jiang Z., Shi H., Xiao T., Yan Z.: Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst, *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 5301-5309, 2010.
7. Visai L., De Nardo L., Punta C., Melone L., Cigada A., Imbriani M., Arciola C.R.: Titanium oxide antibacterial surfaces in biomedical devices, *Int. J. Artif. Organs.*, vol. 34, pp. 929-946, 2011.
8. Huang J.J., Lee Y.T.: Self-cleaning and antireflection properties of titanium oxide film by liquid phase deposition, *Surface and Coatings Technology*, in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.078>, 2012.
9. Zhao L., Zhao X., Liu J., A.Z., Wang D., Wei B.: Fabrications of Nb-doped TiO₂ (TNO) transparent conductive oxide polycrystalline films on glass substrates by sol-gel method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 53, pp. 475-479, 2010.
10. Dunnill C.W., Kafizas A., Parkin I.P.: CVD Production of Doped Titanium Dioxide Thin Films, *Chemical Vapor Deposition*, vol. 18, pp. 89-101, 2012.
11. Dabney M.S., van Hest M.F.A.M., Teplin C.W., Arenkiel S.P., Perkins J.D., Ginley D.S., Pulsed laser deposited Nb doped TiO₂ as a transparent conducting oxide, *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 4133-4138, 2008.
12. Sakaguchi K., Fukazawa M., Shimakawa K., Hatanaka Y.: Highly conductive titanium oxide films by RF magnetron sputtering, *Phys. Status Solidi C*, vol. 8, pp. 2742-2745, 2011.

13. Posadowski W.M., Wiatrowski A., Dora J., Radzimski Z.: Magnetron sputtering process control by medium-frequency power supply parameter, *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 4478-4482, 2008.
14. Dora J.: Patent Nr 313150, 1996.

Rękopis dostarczono dnia 12.03.2013 r.

ANALYSIS OF PROPERTIES OF THIN TiO₂ LAYERS
FOR APPLICATION IN PHOTOVOLTAIC
AND OPTOELECTRONIC DEVICES

Maciej SIBIŃSKI, Katarzyna ZNAJDEK, Katarzyna TADASZAK
Witold POSADOWSKI, Mirosław SAWCZAK

ABSTRACT *This paper presents properties of titanium dioxide thin films prepared in reactive pulse magnetron deposition method using differential variants of process parameters. Layers of TiO₂ were deposited on both glass and polymer foil substrates. They were characterized in terms of optical and electrical parameters in order to verify their possible application as emitter conductive coatings in photovoltaic structures. Additionally, within the evaluation process of potential TiO₂ application in flexible solar cells, layers deposited on PET foils, were investigated for mechanical durability. They were tested in terms of the influence of dynamic bending cycles on surface resistance per square changes.*

Keywords: *titanium dioxide (TiO₂), photovoltaic cells, transparent conductive oxides (TCO)*

Dr inż. Maciej SIBIŃSKI – obronił pracę doktorską, poświęconą tematyce technologii ogniw słonecznych CdS/CdTe w roku 2008 i od tego momentu jest zatrudniony w Katedrze Przyrządów Półprzewodnikowych i Optoelektronicznych Politechniki Łódzkiej na stanowisku adiunkta. Jego praca naukowa jest związana z badaniami technologii wytwarzania cienkowarstwowych przyrządów fotowoltaicznych na podłożach sztywnych i elastycznych, a także z pomiarami i optymalizacją parametrów oraz opracowaniem ich modeli symulacyjnych. Dr Maciej Sibiński jest obecnie kierownikiem lub wykonawcą kilku projektów naukowych związanych z tą tematyką.





Mgr inż. Katarzyna ZNAJDEK jest doktorantką w dziedzinie Elektroniki na Wydziale Elektrotechniki i Elektroniki, Informatyki i Automatyki Politechniki Łódzkiej. Studia magisterskie na kierunku Elektronika i Telekomunikacja, tego samego wydziału, ukończyła w 2008 roku, a w roku 2009 studia podyplomowe „Technologie optoelektroniki”. Obecnie zajmuje się zagadnieniami związanymi z fotowoltaiką, ze szczególnym uwzględnieniem cienkowarstwowych i elastycznych ogniw PV oraz jest kierownikiem projektu badawczego dotyczącego elastycznych warstw ogniw fotowoltaicznych na bazie związków półprzewodnikowych.

Mgr inż. Katarzyna TADASZAK w 2003 r. rozpoczęła studia na kierunku Elektronika i Telekomunikacja na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej. Była członkiem i przewodniczącą Stowarzyszenia Naukowego Studentów „Optoelektronika i Mikrosystemy”. W 2008 r. obroniła pracę magisterską nt. „Koncepcja i badanie cienkiej wielowarstwy kontaktowej o zwiększonej odporności cieplnej”. Obecnie jest doktorantką na tym samym wydziale i prowadzi badania nad wydajnym reaktywnym rozpylaniem magnetronowym pod opieką dr. hab. inż. Witolda Posadowskiego, prof. PWr.



Dr hab. inż. Witold POSADOWSKI w 2001 r. otrzymał stopień doktora habilitowanego nauk technicznych w dyscyplinie elektronika (specjalność – urządzenia technologii próżniowych). Jest zatrudniony na stanowisku prof. nadzw. PWr. w Zakładzie Technologii Próżniowych i Plazmowych, na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej. Projektuje i wykonuje oryginalne magnetronowe układy rozpylające oraz opracowuje nowatorskie technologie nanoszenia cienkich warstw w próżni.

Dr inż. Mirosław SAWCZAK jest adiunktem w zakładzie Fotofizyki Instytutu Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku. W roku 2003 obronił pracę doktorską poświęconą diagnostyce oraz kształtowaniu parametrów promieniowania laserów technologicznych CO₂. Od tego momentu zajmuje się zagadnieniami związanymi z nieniszczącymi technikami badania materiałów, szczególnie w zastosowaniach do badań obiektów zabytkowych. Posiada duże doświadczenie w zakresie projektowania oraz budowy aparatury badawczej z wykorzystaniem laserów oraz promieniowania rentgenowskiego.

