

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská
metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Mikrokryсталické křemíkové tenké vrstvy pro fotovoltaické články
III. generace

Autor: **Bc. Lenka Michalcová**

Vedoucí práce: **Doc. RNDr. Pavol Šutta, Ph.D.**

Akademický rok 2013/2014

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou/diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou/diplomovou práci vypracovala samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské/diplomové práce.

V Plzni dne:

**.....
podpis autora**

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ (BAKALÁŘSKÉ) PRÁCE

AUTOR	Příjmení Michalcová	Jméno Lenka	
STUDIJNÍ OBOR	3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. RNDr. Šutta, Ph.D.	Jméno Pavol	
PRACOVISŤE	ZČU - FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Mikrokrytalické křemíkové tenké vrstvy pro fotovoltaické články III. generace		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2014
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	59	TEXTOVÁ ČÁST	59	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<p style="text-align: center;">STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p>	<p>Diplomová práce se zabývá studiem křemíkových absorpčních tenkých vrstev solárních článků 2. a 3. generace. Tenké vrstvy byly deponovány na různé substráty s cílem vyhodnotit vliv těchto substrátů na mikrostrukturu a optické vlastnosti vrstev.</p>
<p style="text-align: center;">KLÍČOVÁ SLOVA</p> <p style="text-align: center;">ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p>	<p>Tenké vrstvy, solární články, Si, mikrostrukturní a optické vlastnosti, spektroskopie, elektromagnetické záření</p>

SUMMARY OF DIPLOMA (BACHELOR) SHEET

AUTHOR	Surname Michalcová	Name Lenka	
FIELD OF STUDY	3911T016 Materials Engineering and Engineering Metallurgy		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. RNDr. Šutta, Ph.D.	Name Pavol	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Microcrystalline silicon thin films for III. generation of fotovoltaic cells		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	Materials Engineering and Engineering Metallurgy	SUBMITTED IN	2014
----------------	------------------------	-------------------	--	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	59	TEXT PART	59	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The thesis deals with study of Si thin films used for 2. and 3. generation of fotovoltaic cells. Thin films were deposited on different substrates. The goal of this thesis was to determinate if the substrates influence microstructure and optical properties of the films.
KEY WORDS	Thin films, solar cells, Si, microstructure and optical properties, spectroscopy, elektromagnetic radiation

Poděkování

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce Doc. RNDr. Pavolu Šuttovi, Ph.D za jeho vedení, množství cenných rad a informací a také za trpělivost při zodpovídání mých nekončících dotazů. Můj velký dík patří konzultantce Ing. Marii Netrvalové, Ph.D za odbornou pomoc a podporu během celé této práce. Dále děkuji Ing. Janu Říhovi, Ph.D a Ing. Veronice Vavruňkové, Ph.D za rady poskytnuté při vyhodnocování experimentální části i ostatním pracovníkům Výzkumného centra nových technologií v Plzni za odpovědi na mé neustálé otázky.

Tato práce vznikla v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI.

Tato diplomová práce vznikla také za podpory projektu ESF OP VpK „Posílení spolupráce mezi vysokými školami, výzkumnými ústavy a průmyslovými partnery v Plzeňském kraji -CZ.1.07/2.4.00/17.0052“. Tento projekt napomohl při propojení výstupů diplomové práce mezi aplikačním a akademickým prostředím.

OBSAH

1	Cíle práce.....	9
2	Úvod.....	9
3	Elektromagnetické záření	10
4	Pásová struktura pevných látek	13
5	Polovodiče	14
5.1	Vlastní (intrinsické) polovodiče	14
5.2	Nevlastní (extrinsické/příměsové) polovodiče	15
5.2.1	Nevlastní polovodiče typu P	15
5.2.2	Nevlastní polovodič typu N	15
5.3	Přímé a nepřímé polovodiče.....	16
5.4	Princip PN přechodu	17
5.5	Princip P-I-N přechodu	18
6	Fotoelektrický jev	19
7	Fotovoltaický jev	20
8	Solární články.....	20
8.1	Materiály pro solární články	20
8.2	Generační rozdělení solárních článků	24
9	Metody depozice tenkých vrstev	28
10	Příprava vzorků – depoziční technika PECVD.....	29
11	Metody studia vlastností materiálů pro experimentální část	29
11.1	Interakce elektromagnetického záření se vzorkem.....	30
11.2	Mikrostrukturní metody	32
11.2.1	RTG difrakce	32
11.2.2	Ramanova spektroskopie	38
11.2.3	IČ spektroskopie (FTIR).....	40
11.3	Optické metody	42
11.3.1	UV/Vis spektroskopie	42
11.3.2	Spektroskopická elipsometrie	44
11.4	Vyrovňávání spekter	45
11.5	Normalizace spekter	46
12	Výběr vzorků	47
13	Hodnocení vzorků	47
13.1	Hodnocení mikrostruktury	47
13.2	Optické vlastnosti	55

14	Závěr.....	57
15	Seznam použité literatury	58

Seznam použitých symbolů a zkratek

λ	vlnová délka
c	rychlost světla ve vakuu
f	frekvence
T	perioda
h	Planckova konstanta
E	energie
ΔE_g	šířka zakázaného pásu
F	síla
e	náboj elektronu
k	vlnový vektor
T	transmitance
Φ	tok záření
R	reflektance
I	intenzita
A	absorbance
d	mezirovinná vzdálenost
U	napětí
$\langle \varepsilon \rangle$	mikrodeformace
$\langle D \rangle$	velikost zrna
ϑ	difrakční úhel
β_C^f	Cauchyho složka integrální šířky
β_G^f	Gaussova složka integrální šířky
β	integrální šířka
$\sigma_1 + \sigma_2$	biaxiální napětí
μ	mikrostrukturní faktor
N	komplexní index lomu
Ψ	azimut
Δ	rozíl fází
α	absorpční koeficient

1 Cíle práce

Diplomová práce se zabývá studiem optických a mikrostrukturních vlastností sérií tenkých vrstev vytvořených plazmou aktivovanou chemickou depozicí ze silanu zředěného argonem a vodíku. Cílem práce je vyhodnotit experimentální údaje, porovnat získané fyzikální vlastnosti těchto vrstev v závislosti na jejich tloušťce a úrovni zředění vodíkem, a dále určit vliv substrátu, na který jsou tenké vrstvy deponovány.

2 Úvod

Fotovoltaika je v mnoha ohledech nezastupitelným obnovitelným, respektive udržitelným zdrojem energie. Zásoby ropy a zemního plynu jako zdroj energie jsou vyčerpateľné, nemluvě o znečišťování životního prostředí s nimi spojeném. Ze všech druhů výroby energie z obnovitelných zdrojů má fotovoltaika největší možnosti, proto by tomuto oboru měl být věnován adekvátní výzkum a vývoj zaměřený na veškerý potenciál i rizika.

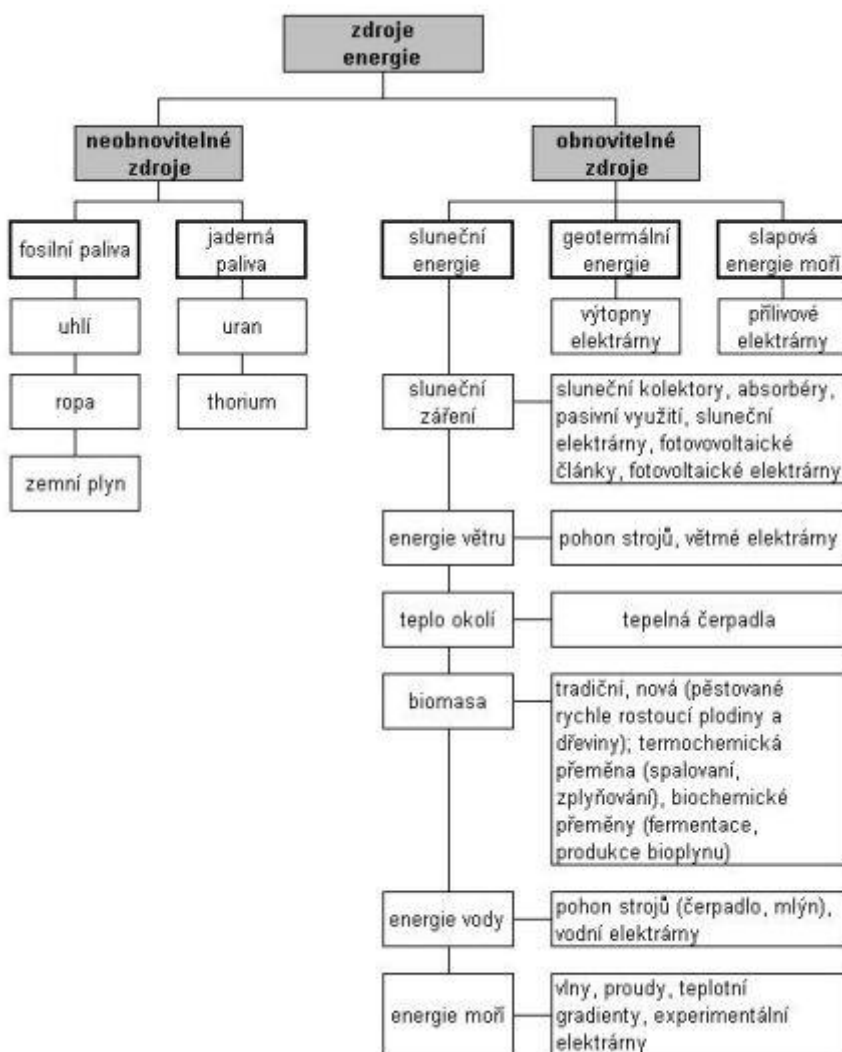
Historie solárních článků je přímo spjata s objevem fotovoltaického jevu v roce 1839 francouzem Antoine E. Becquerelem. První solární článek s účinností 1% vyrobil v roce 1884 americký vynálezce Charles Fritts z polovodivého selenu. Důležitým mezníkem byl rok 1905, kdy Albert Einstein ve své práci vysvětlil podstatu fotoelektrického jevu, za který získal v roce 1921 Nobelovu cenu. Roku 1946 si konstrukci solárního článku nechal patentovat americký inženýr Russel Ohl, který pracoval na výzkumu materiálů pro telekomunikační firmu AT&T Bell Laboratories, kde byl také roku 1954 vyroben první solární článek z monokrystalického křemíku s účinností 6%. Impulsem pro rozvoj a využití fotovoltaiky byl v 60. letech 20. století nástup kosmonautiky, kde solární panely sloužily jako zdroj energie pro družice. Od druhé poloviny 70. let 20. století jsou solární články využívány na výrobu elektrické energie pro domácnosti [26].

Na výrobu solárních článků je potřeba polovodičový materiál a nejvhodnějším se ukázal být křemík jak z hlediska optimální šířky zakázaného pásu, tak z hlediska dostatečných zásob tohoto prvku. Ve sloučeninách, zejména jako SiO_2 tvoří 26% – 28% zemské kůry a je po kyslíku 2. nejrozšířenějším prvkem na Zemi [8].

Z hlediska časového vývoje rozdělujeme konstrukci článků na solární články 1., 2. a 3. generace. Na rozdíl od článků 1. generace, které využívají křemíkové desky, 2. generace využívá tenké vrstvy na bázi amorfního a polykrystalického křemíku, čímž klesla spotřeba materiálu. 3. generace má mnoho směrů výzkumu, např. vícevrstevných článků z tenkých vrstev, termofotovoltaických nebo termofotonických článků, článků využívající kvantové struktury, organické články a další. Fungující články 3. generace, přímo navazující na články 2. generace, jsou vícevrstevné (tandemové články), jejichž vrstvy využívají větší část spektra. Tím je zvýšena jejich účinnost. Výzkumy se tedy ubírají jak novými směry a technologiemi, tak vylepšením dosud známých poznatků zvláště v oblasti tenkých vrstev. Cílem výzkumných prací je vytvořit takovou strukturu vrstev, aby se co největší množství fotonů ze Slunce účastnilo přeměny v elektrickou energii.

3 Elektromagnetické záření

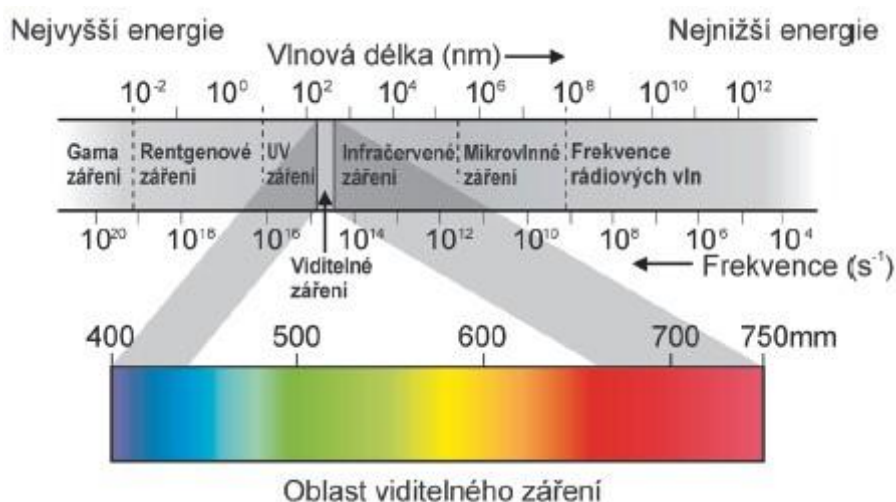
Většina druhů energie, které lidstvo využívá, pochází kromě jaderné energie ze Slunce, respektive z energie elektromagnetického záření, které Slunce svými vnitřními pochody (jadernými přeměnami) vysílá. Jedná se o energii fosilních paliv (ropa, uhlí, zemní plyn) nebo biomasy, kde je tato energie akumulovaná po fotosyntetické přeměně anorganických látek na organické v zelených rostlinách. Další využití nacházíme ve větrné energetice, kde vítr získává svojí kinetickou energii z nerovnoměrně zahřívání povrchu Země, vodní energetice a samozřejmě ve fotovoltaice díky samotnému principu fotoelektrického jevu [8].



Obr. 1 Zdroje energie [8]

Hlavním zdrojem elektromagnetického záření je tedy Slunce, dále na Zemi proniká i kosmické záření hvězd a dalších objektů galaxie. Mimo to máme i vlastní umělé zdroje elektromagnetického záření, jako vysílače, magnetrony, zářivky, zahřátá tělesa nebo přirozené zdroje v podobě radioaktivních materiálů.

Elektromagnetické záření je Sluncem vysíláno všemi směry a v širokém spektru vlnových délek (obr. 2), z nichž infračervené (IR) a viditelné spektrum (Vis) je využitelné pro solární články. Určité spektrum vlnových délek, které nedopadne na zemský povrch je pohlceno atmosférou. Spektrum viditelného záření se nachází v intervalu 360-780nm, přičemž každá vlnová délka je charakteristická barvou od červené po fialovou. Slunce vyzařuje elektromagnetické záření jako spojité spektrum všech vlnových délek, proto oblast viditelná pro oko se jeví jako bílá. Hranice mezi jednotlivými typy záření nejsou ostré, ale plynule přecházejí nebo se částečně překrývají. [8]



Obr. 2 Elektromagnetické spektrum Slunečního záření [26]

Kvanta elektromagnetického záření jsou fotony, které vykazují duální charakter. To znamená, že se chovají i jako částice i jako vlny.

Částicový charakter elektromagnetického záření se projevuje zejména při velkých frekvencích, tedy vysokých energiích. Při nízkých frekvencích převažuje spíše vlnový charakter. Foton je popsán frekvencí, vlnovou délkou, rychlostí a hybností s tím, že jeho klidová hmotnost je nulová, tedy za klidu neexistuje.

Pro vztah mezi vlnovou délkou a frekvencí platí:

$$\lambda = \frac{c}{f} = c \cdot T,$$

kde λ je vlnová délka, c rychlost světla ve vakuu, f frekvence a T perioda.

S rostoucí vlnovou délkou klesá frekvence a naopak. Na základě rovnice pro energii fotonu vyplývá, že se zmenšující se vlnovou délkou roste frekvence vlny a zároveň i energie vlny, respektive daného fotonu.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot f,$$

kde h je Planckova konstanta $h=6,626 \times 10^{-34}$ J.s

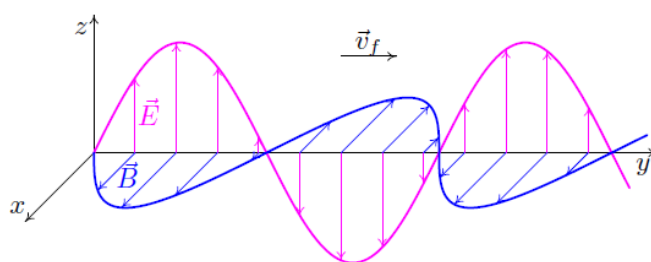
Energii fotonů udáváme v Joulech (J), v mikrosvětě jsou však častěji používány jednotky energie v elektronvoltech (eV). Přepočítání z Joulů je následující:

$$1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Typ záření	Vlnová délka	Frekvence (Hz)	Energie (eV)	Interakce s hmotou	Zdroje	Použití
Záření gama (γ)	0,1nm - 1pm	3×10^{18} - 3×10^{20}	od $1,2 \times 10^4$	Rozpady atomových jader	Jaderné přeměny, kosmické záření	Jaderné reaktory, urychlovače částic, zdravotnictví
Rentgenové záření (RTG)	$0,03 \mu\text{m}$ - $0,1 \text{nm}$	10^{17} - 3×10^{18}	$1,2 \times 10^4$ - 40	Ionizace	Rentgenka	Zdravotnictví, průmysl
Ultrafialové záření (UV)	$0,4 \mu\text{m}$ - $0,03 \mu\text{m}$	$7,5 \times 10^{14}$ - 10^{17}	40 - 3,1	Přechody elektronů	UV zářič, Slunce	Solaria, sterilizace
Viditelné záření (VIS)	$0,7 \mu\text{m}$ - $0,4 \mu\text{m}$	$4,3 \times 10^{14}$ - $7,5 \times 10^{14}$	3,1 - 1,8	Přechody elektronů	Zahřátá tělesa, Slunce	Umělé a přirozené osvětlení
Infračervené záření (IR)	$0,3 \text{mm}$ - $0,7 \mu\text{m}$	10^{12} - $4,3 \times 10^{14}$	$1,8$ - 4×10^{-3}	Vibrace molekul	Zahřátá tělesa, Slunce	Topení, noční vidění
Mikrovlnné záření (MW)	300mm - $0,3 \text{mm}$	10^9 - 10^{12}	4×10^{-6} - 4×10^{-3}	Rotace molekul	Vysílač, magnetron	GPS, mikrovlnné trouby, radar, mobilní
Rádiové záření (LW)	100km - 300mm	3×10^3 - 10^9	4×10^{-6} - $1,2 \times 10^{-11}$	Přechody jaderného spinu	Vysílač	Rozhlas, TV

Obr. 3. Základní rozdělení elektromagnetického záření, jeho vlastnosti, zdroje a použití

Vlnový charakter je určen a popsán elektrickým a magnetickým polem, přičemž časová změna jednoho pole budí druhé. Vektory intenzit magnetického a elektrického pole jsou navzájem kolmé, jsou ve fázi a elektromagnetická vlna se šíří příčně a postupně kolmo na oba vektory (obr. 4). Elektrickou intenzitu E [V/m] měříme ve voltech na metr a magnetickou intenzitu B [H/m] v jednotkách henry na metr [6].



Obr. 4. Elektrická a magnetická složka příčné elektromagnetické vlny [1]



Obr. 5. Popis elektromagnetické vlny vlnovou délkou a amplitudou

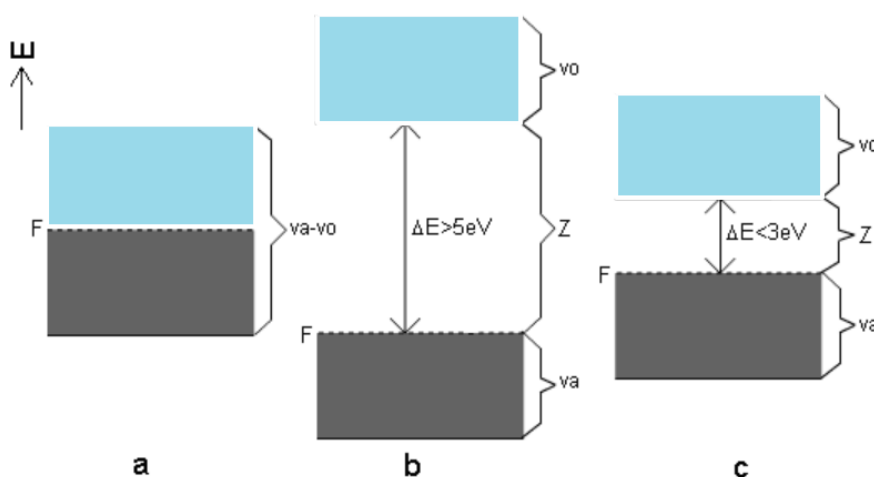
4 Pásová struktura pevných látek

Podle zákonů kvantové mechaniky platících v mikrosvětě může energie vázaných elektronů nabývat pouze určitých diskrétních hodnot, na rozdíl od volné částice, která nabývá hodnot libovolných. Krystaly jsou tvořeny množstvím atomů, jejichž možné energetické hladiny se vzájemně překrývají a z diskrétních hladin tak vznikají dovolené a zakázané pásy. To je důsledek Pauliho vylučovacího principu, který říká, že v určitém kvantovém stavu se mohou nacházet maximálně 2 elektrony s opačným spinem. A právě pásová struktura (obr. 6), respektive poloha a rozmístění pásů, určuje rozlišení pevných látek na vodiče, polovodiče a izolanty.

Nejvyšší energetickou hladinu valenčního pásu označujeme E_v , nejnižší hladinu vodivostního pásu E_c , tedy šířka zakázaného pásu E_g je:

$$\Delta E_g = E_c - E_v$$

Vedení elektrického proudu zprostředkovávají volné elektrony vodivostního pásma. V kovech se valenční a vodivostní pás překrývá, naopak v izolantech se mezi nimi nachází zakázaný pás, jehož šířka více než 5 eV je tak velká, že žádný elektron z valenční vrstvy nezíská přirozeně takovou energii, aby „přeskočil“ do vodivostního pásu a mohl tak vést elektrický proud. Elektrony v polovodičích mohou být buď volné, nebo vázané. Valenční pás je množina všech přípustných energií elektronů ve vazbách a vodivostní pás představuje množinu všech přípustných energetických stavů elektronů uvolněných z vazeb. U polovodičů má zakázaný pás šířku do 3 eV v závislosti na druhu atomu nebo molekule, proto je možné využívat v případě solárních článků energii fotonů ze slunečního záření. Fotony ze slunečního záření, zejména fotony viditelného, ultrafialového a infračerveného spektra, mají dostatečnou energii, kterou interakcí s elektronem způsobí přeskok elektronu z valenčního do vodivostního pásu. Energie fotonu potřebná k vyražení elektronu z valenčního do vodivostního pásu tedy musí být rovna nebo větší, než je šířka zakázaného pásu [1].



Obr. 6. Energetický pásový model pevných látek: a) vodiče, b) izolanty, c) polovodiče

5 Polovodiče

Obecně lze říci, že atomární polovodiče jsou prvky IV. skupiny periodické tabulky a další polovodiče skupiny III – V nebo II - VI s šířkou zakázaného pásu 0,1eV-3eV. Při velmi nízkých teplotách se chovají jako izolanty, naopak přivedením energie se elektrony přesunou do vodivostní oblasti. Na rozdíl od kovů, kde elektrická vodivost s rostoucí teplotou klesá, u polovodičů stoupá. Elektrické vlastnosti polovodičů závisí na chemické čistotě. Fyzikální vlastnosti polovodičů lze ovlivňovat elektrickým a magnetickým polem, teplotou, tlakem a působením elektromagnetického záření.

V souvislosti s původem nositele elektrického náboje rozdělujeme polovodiče na vlastní a nevlastní. Další důležité rozdělení polovodičů na přímé a nepřímé souvisí s polohou zakázaného pásu v k -prostoru – základní energetický pásový model tedy představuje graficky zjednodušený model.

5.1 Vlastní (intrinsické) polovodiče

Čisté polovodiče nazýváme vlastní polovodiče, které při $T = 0K$ mají zcela zaplněný valenční pás, vodivostní pás zůstává volný a polovodiče se chovají, jak už jsme řekli v předchozí kapitole, jako izolanty.

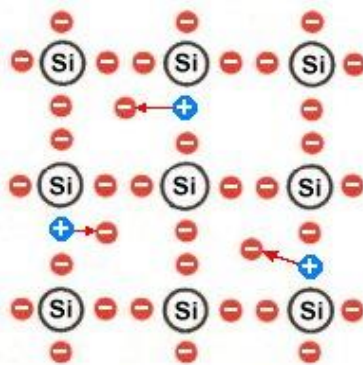
Dodáním energie větší než je šířka zakázaného pásma (zvýšením teploty/ vystavením elektromagnetickému záření) dojde v případě čistého Si k porušení kovalentní vazby a elektron se stává volným. Vazba je nenasycená, dochází zde k přebytku kladného náboje a vzniká kladná díra. Tato nezaplňená vazba může být zaplněna uvolněným elektronem z jiné vazby. To znamená, že v mřížce vzniknou volné záporné elektrony a kladné díry, jejichž počet je stejný a navzájem se rekombinují. Krystal zůstává elektricky neutrální. V případě připojení vnějšího elektrického pole E se kladné díry šíří směrem k záporné a elektrony ke kladné elektrodě [15].

Na volné elektrony působí síla:

$$F = -eE, \text{ na díry } F = eE,$$

kde e je náboj a E je intenzita elektrického pole.

Výsledná elektrická vodivost je součet elektronové a děrové vodivosti. Pro fotony s nižší energií než je šířka zakázaného pásu, je polovodič transparentní. Ze vztahu pro energii fotonu vyplývá, že například krystalickým Si se šířkou zakázaného pásu $\Delta E_g = 1,1 \text{ eV}$ prochází fotony vlnových délek $\lambda \geq 1100\text{nm}$. Až fotony menších vlnových délek způsobí generaci elektron – děrových párů [7].



Obr. 7. Schéma vlastního polovodiče Si [27]

5.2 Nevlastní (extrinšické/příměsové) polovodiče

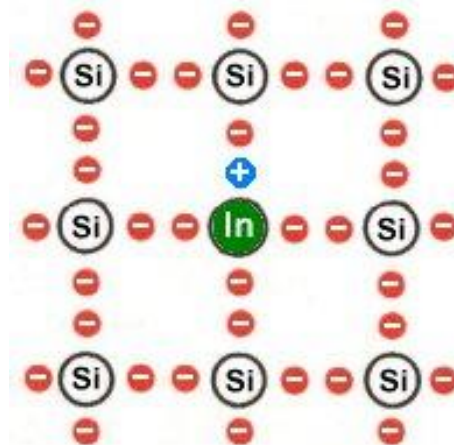
Elektrickou vodivost můžeme zvýšit příměsí prvků. Vznikají tak nevlastní polovodiče typu P nebo typu N, které jsou využívány v solárních článcích, elektronických a optoelektronických součástech a integrovaných obvodech.

5.2.1 Nevlastní polovodiče typu P

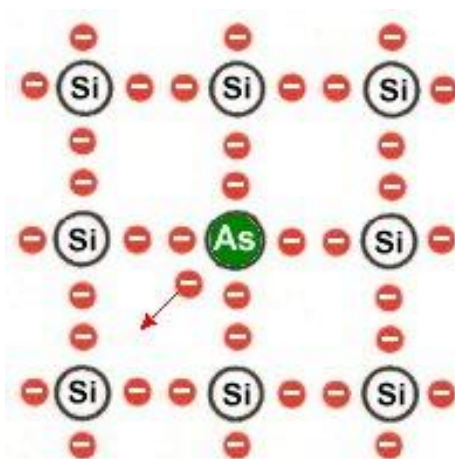
Mějme Si, který má 4 valenční elektrony. Substituční příměsí prvků ze III. skupiny periodické tabulky, tedy prvků se 3 valenčními elektrony, zůstává jedna vazba nenasycená. Přeskokem elektronu z jiné vazby, kde vznikne kladná díra, se z atomu příměsí stává záporný iont. Tyto příměsí nazýváme akceptorové, protože elektrony přijímají a vytváří děrovou vodivost. Koncentrace děr (majoritní nosič) nosičů náboje je tak větší, než koncentrace volných elektronů (minoritní nosič). Díry obsazují akceptorové hladiny, které se v pásovém modelu nacházejí nad valenčním pásem [4].

5.2.2 Nevlastní polovodič typu N

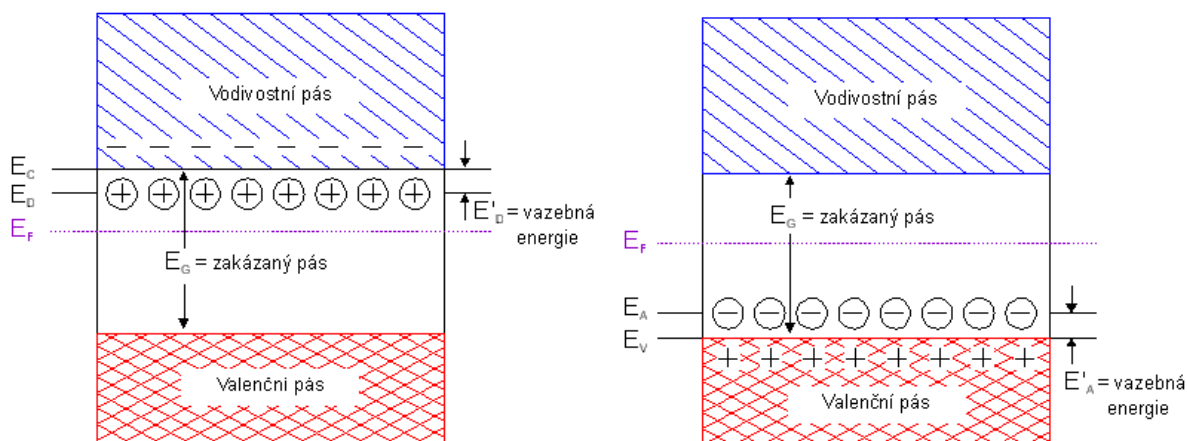
Naopak při dotování Si prvkem z V. skupiny, tzn. prvkem s pěti valenčními elektrony, vytvoří 4 elektrony kovalentní vazby s Si a pátý zůstává vázán k prvku příměsí relativně slabou elektrostatickou interakcí. Příměs se nazývá donorová a vytváří elektronovou vodivost. Protože pátý elektron je k atomu příměsí vázán slabě, je zapotřebí mnohem menší aktivační energie, než u vlastního polovodiče pro přechod do vodivostního pásu. Elektrony pak obsazují takzvané donorové hladiny, které se nachází těsně pod spodním okrajem vodivostního pásu. Tyto typy polovodičů mají větší koncentraci volných elektronů (majoritní nosič), než děr (minoritní nosič) [4].



Obr. 8. Schéma nevlastního polovodiče typu P [27]



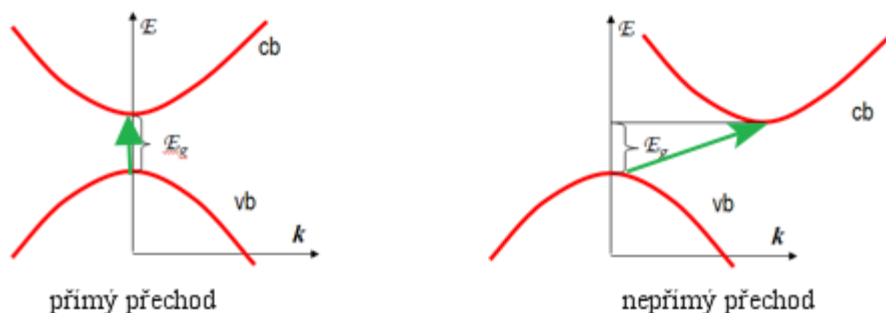
Obr. 9. Schéma nevlastního polovodiče typu N [27]



Obr. 10. Pásový model polovodiče typu N a P, energie donorové E_D a akceptorové E_A hladiny [7]

5.3 Přímé a nepřímé polovodiče

Možné polohy valenčního a vodivostního pásu můžeme vyjádřit i v souřadnicovém systému $x = k$, $y = E$. Na základě toho existují polovodiče s přímým nebo nepřímým přechodem (obr. 11) v souvislosti s polohou elektrického a optického zakázaného pásu. Přímý přechod je typický polohou energetického minima vodivostního pásu a maxima valenčního pásu v témže bodě Brillouinovy zóny, v bodě $k = 0$. Elektrický a optický pás jsou tedy totožné, hybnost elektronu se nemění – jeho vektor má směr totožný nebo rovnoběžný s osou y . Naopak u polovodičů s nepřímým přechodem extrémy těchto dvou pásů odpovídají různým hodnotám vektoru k .



Obr. 11. Schéma valenčního a vodivostního pásma přímého a nepřímého polovodiče

Pro přechody elektronů z jednoho pásu do druhého platí výběrové pravidlo:

$$\Delta k = k' - k = 0,$$

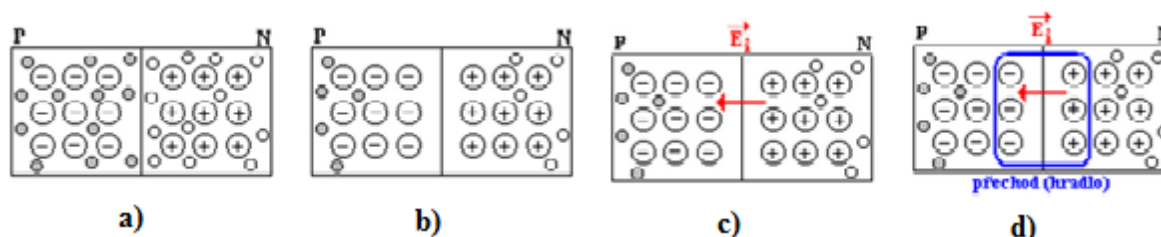
kde k je vlnový vektor valenčního pásu a k' je vlnový vektor vodivostního pásu. Výběrové pravidlo tedy určuje za dovolené přechody přímé přechody.

V určitých situacích se mohou dovolenými stát i nepřímé přechody, a to za účasti (absorpce/emise) fononu. Šířka elektrického zakázaného pásu je menší než optického. Elektron za pomoci fononu změní svoji hybnost, přičemž v případě excitace elektronu vektor hybnosti směřuje k místu nejmenší energetické hladiny vodivostního pásu. Tyto přechody jsou pravděpodobnější za vyšších teplot, protože za nižších teplot je malá hustota fononů [4].

5.4 Princip PN přechodu

Solární článek využívající PN přechod funguje stejně jako polovodičová dioda. Oba polovodiče musí být spolu spojené na mikroskopické úrovni, tedy na úrovni vazeb [7].

Na rozhraní nevlastního (příměsového) polovodiče typu P a typu N, tedy na rozhraní polovodičů s různým typem vodivosti se vytvoří oblast PN přechodu se silným koncentračním gradientem elektronů ve vodivostním pásu a děr ve valenčním pásu (obr. 12a). Bez přiloženého napětí se vlivem difuze (podle 1. Fickova zákona) část volných elektronů z oblasti N dostává do oblasti P a naopak. Elektrony s dírami rekombinují a v blízkosti PN přechodu vzniká oblast bez volných nosičů náboje (obr. 12b). Tato úzká oblast se nazývá hradlová vrstva a je tvořena kromě základního materiálu pouze ionty příměsí – anionty příměsí v polovodiči P a kationty v polovodiči N. Ionty jsou pevně vázané v mřížce, tudíž jsou nepohyblivé. Velký odpor v této vrstvě zabraňuje volným elektronům a díram dalšímu pohybu přes PN přechod. Vzniká elektrické pole, jehož intenzita směřuje z oblasti N do oblasti P (obr. 12c) [4, 7, 15].



Obr. 12. Jednotlivé fáze vzniku elektrického napětí na PN přechodu [7]

Připojíme-li k polovodiči N kladný pól a k polovodiči P záporný pól zdroje, působením vnějšího elektrického pole se volné náboje od PN přechodu vzdalují a hradlová vrstva se tak rozšiřuje. Volné elektrony z polovodiče N jsou přitahovány ke kladnému pólu a díry z polovodiče P k zápornému pólu. PN přechod je zapojen v závěrném směru (obr. 13a) a proud neprochází [4, 7, 15].

Změníme-li polaritu zapojení, přechází přes PN přechod volné elektrony z oblasti N ke kladnému pólu a díry z oblasti P k zápornému pólu. Elektrické pole působí od kladného k zápornému pólu, tedy směrem proti působení elektrického pole hradlové vrstvy, která je tím potlačena. Zapojení je tedy v propustném směru (obr. 13b) a PN přechodem prochází proud. Při tomto zapojení elektrony prochází obvodem, vracejí se zpět a prochází znovu PN přechodem nebo rekombinují s dírami a následně jsou opět generovány během fotoelektrického jevu při srážkách s fotony [4, 7, 15].

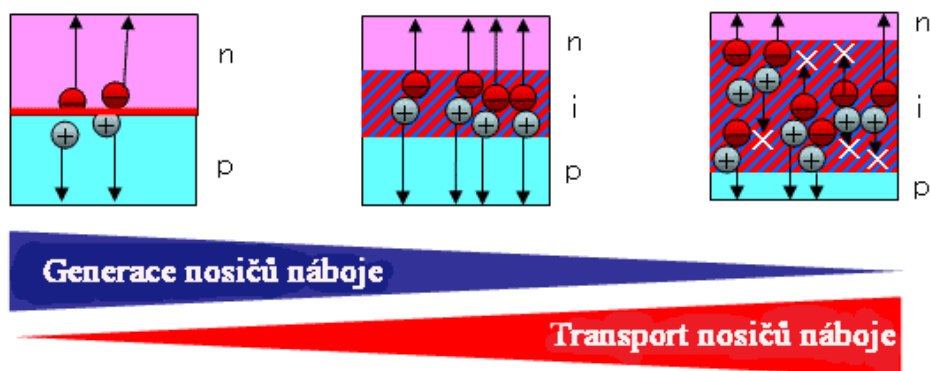


Obr. 13. Zapojení PN přechodu: a) závěrný směr, b) propustný směr [7]

5.5 Princip P-I-N přechodu

P-I-N přechod je tvořen třemi různě dopovanými oblastmi. Na rozdíl od PN přechodu, kde polovodiče P a N jsou spojené na mikroskopické úrovni, u P-I-N struktur je mezi nevlastní polovodiče P a N vložena absorpční vrstva I intrinsického (vlastního) polovodiče. Hlavním úkolem vrstev P a N je díky vzniklému elektrickému poli separovat kladné a záporné nosiče náboje z I vrstvy. Proto je také tloušťka jednotlivých vrstev volena tak, aby největší objem připadl na absorpční vrstvu I. Polovodič P s děrovou vodivostí má obvykle tloušťku 10 – 15nm, I vrstva 300 – 450nm a polovodič N 15 – 20nm. Pokud je absorpční vrstva příliš tenká, počet uvolněných nosičů je nízký, naopak při velkých tloušťkách dochází v důsledku střední volné dráhy elektronů k jejich rekombinaci (obr. 14).

Jak již bylo napsáno v předchozím textu, excitace elektronu do vodivostního pásu je za nižších teplot pravděpodobnější u přímých polovodičů, ze kterých je většinou složena I vrstva (např. amorfni křemík a-Si:H). Díky okamžitému vzniku elektrického pole jsou elektrony a díry z intrinsické vrstvy ihned separovány, přičemž volné elektrony jsou přitahovány kladnými nepohyblivými ionty příměsi do vrstvy N a díry zápornými ionty do vrstvy P. Tímto se snižuje počet rekombinačních procesů.



Obr. 14. Souvislost mezi tloušťkou intrinsické vrstvy, generací a transportem vodivostních částic

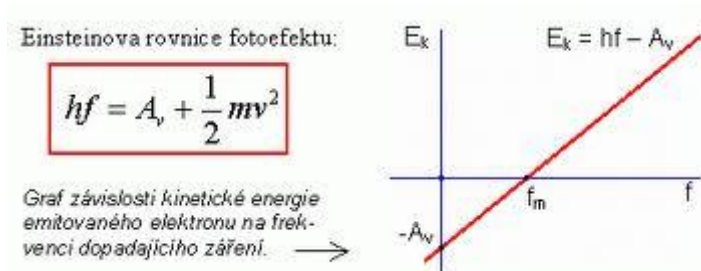
6 Fotoelektrický jev

Fotoelektrický jev se uplatňuje v kovech – vodičích a polovodičích. V kovech se v důsledku jejich pásové struktury projevuje takzvaný vnější fotoelektrický jev, při kterém se z materiálu uvolňují elektrony a unikají k povrchu. Pro polovodiče je typický vnitřní fotoelektrický jev, během kterého elektrony zůstávají v materiálu jako vodivostní elektrony [7].

Při ozáření materiálu elektromagnetickým vlněním dochází v závislosti na jeho optických vlastnostech k absorpci, transmisi a reflexi různých vlnových délek. Pro fotoelektrický jev je klíčová absorpce fotonů. V roce 1905 A. Einstein zformuloval teoreticky rovnici vnějšího fotoefektu, která představuje zákon zachování energie během interakce fotonu elektronem pevné látky, následovně:

$$hf = E_a + E_k,$$

kde součin Planckovy konstanty h a frekvence f představuje energii dopadajícího fotonu, E_a reprezentuje výstupní práci, neboli energii, kterou potřebuje elektron na uvolnění se z kovu a $E_k = 1/2mv^2$ odpovídá kinetické energii elektronu [4].



Obr. 15. Závislost kinetické energie emitovaných elektronů na frekvenci dopadajících kvant fotonů

U polovodičů tedy vnitřní fotoelektrický jev může nastat pouze v případě, kdy vlnová délka záření je menší, než určitá mezní hodnota, vyplývající z aktivační energie, přičemž

aktivační energie v tomto smyslu odpovídá energii potřebné na uvolnění elektronu z vazby, neboli šířce zakázaného pásma [4].

$$\lambda_{hr} = \frac{h \cdot c}{E_{akt}}$$

$$E_{akt} = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Aby došlo k fotoelektrickému jevu, musí platit $\lambda < \lambda_{hr}$, převedeme-li na frekvenci, pak $f > f_{hr}$.

U přímé mezipásové absorpce na základě známé šířky zakázaného pásma E_g , určíme mezní vlnovou délku nebo frekvenci fotonů, které mohou způsobit fotoelektrický jev:

$$\lambda_{hr} = \frac{c}{f_{hr}} = \frac{h \cdot c}{E_g} = \frac{1,24}{E_g},$$

kde λ_{hr} je mezní vlnová délka a f_{hr} je mezní frekvence.

7 Fotovoltaický jev

Díky samotnému principu fotoelektrického jevu, během kterého se v ozářené látce separují elektrony a díry, vzniká elektrické napětí. Tento jev nazýváme fotovoltaickým jevem. Fotoelektrický jev je tedy vyrazení elektronu do vodivostního pásu v důsledku ozáření dostatečnou vlnovou délkou a fotovoltaický jev vzniká až v okamžiku, kdy jsou nosiče náboje separovány a vzniká mezi nimi napětí.

8 Solární články

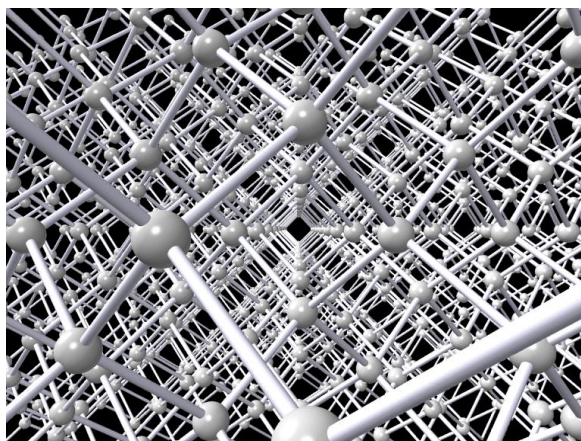
8.1 Materiály pro solární články

Vzhledem k principu přeměny slunečního záření na elektrickou energii se pro solární články využívají polovodičové materiály. Nejrozšířenější jsou fotovoltaické články na bázi Si, dále pak na bázi Ge a Se. Mezi využitelné sloučeniny patří i CdTe, GaAs.

Křemíkové materiály jsou v současné době nejpoužívanější z několika důvodů. Jednak křemík je 2. nejrozšířenějším prvkem zemské kůry hned po kyslíku, a to především ve formě SiO_2 , dále má optimální šířku zakázaného pásu a díky jeho dostupnosti je nejvhodnějším materiálem pro výzkum. V současné době se setkáváme s monokrystalickým, polykrystalickým a amorfním křemíkem. V posledních letech se podařilo vytvořit strukturu na bázi nanostrukturních kvantových teček.

Obecné vlastnosti křemíku

Křemík je 14. prvkem periodické tabulky, obsahuje 14 protonů a 14 elektronů, z nichž 4 jsou valenční. Jedná se tedy o čtyřvazný prvek, tvořící se sousedními atomy kovalentní vazby. Krystalografická struktura je diamantového typu (obr. 16). Protože mřížkový parametr Si je větší, než u diamantové alotropní modifikace C, tvrdost dosahuje 6,5 v Mohsově stupnici (tvrdost diamantu je 10). Křemík má teplotu tání 1414°C a teplotu varu 2900°C . V přírodě se vyskytuje pouze ve sloučeninách.



Obr. 16. Kubická plošně centrovaná mřížka Si

Monokrystalický Si

Nejstarší typy křemíkových solárních článků jsou vyrobeny z monokrystalického křemíku takzvanou Czochralského metodou, která je však energeticky i finančně nákladná. Z křemíkové taveniny je tažen vložený zárodečný krystal vysoce čistého křemíku. Výsledné ingoty se následně řezou na tenké plátky.

Pro dnes nejběžnější solární články se používá polykrystalický křemík (obr. 17), který se odlévá do speciálních forem a stejně jako monokrystalický křemík je řezán na tenké plátky. Jeho výroba je levnější, a přestože elektrické vlastnosti jsou horší díky odporu, který vzniká po hranicích zrn, je účinnost srovnatelná s monokrystalickým Si díky lepšímu využití difúzního světla a světla přicházejícímu z boku [28].

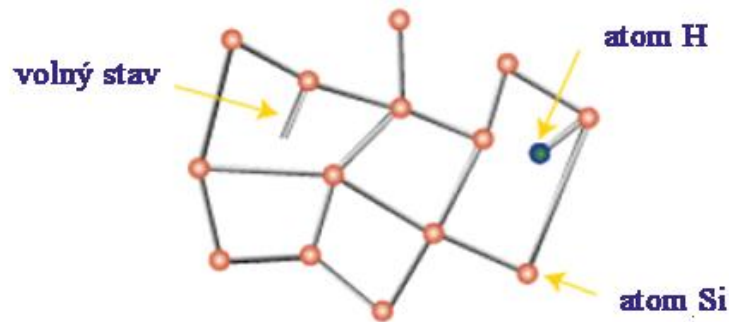


Obr. 17 Vzhled solárního článku z monokrystalického a polykrystalického křemíku [28].

Amorfní Si

Tenké vrstvy vodíkem pasivovaného amorfního křemíku tzv. amorfního hydrogenizovaného křemíku a-Si:H se deponují z plynné fáze silanu SiH_4 pomocí metody PECVD při teplotách 80 – 200°C. Díky jeho neuspořádané struktuře jej řadíme do skupiny

přímých polovodičů a v solárních článcích je používán výhradně jako součást P-I-N struktury. Neuspořádaná struktura vykazuje velké množství poruch – volných stavů (obr. 18). Protože volné (nenасыčené) vazby ve vlastním polovodiči způsobují zvýšený počet rekombinačních procesů, je amorfni křemík pasivován vodíkem, který se naváže ve formě hydridů SiH_x na volné stavy křemíku.



Obr. 18 Schéma struktury amorfního Si

Přestože se jedná o přímý polovodič s vyšší pravděpodobností absorpce fotonu, dochází v důsledku silného osvětlení k degradaci článku vytvořením velkého počtu rekombinačních center, která vznikají dvěma mechanismy:

- uvolněním vodíku v důsledku slabé vazby k Si
- přerušením vazeb Si-Si, které jsou v amorfni fázi méně stabilní, délky vazeb jsou odlišné

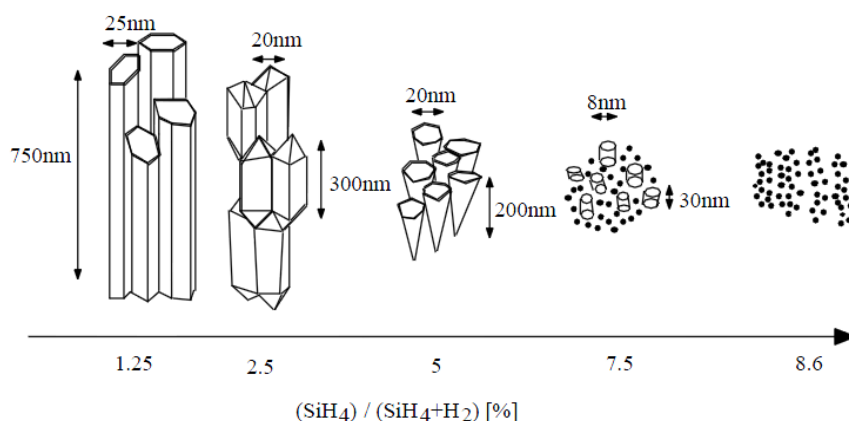
I když je účinnost takového článku vysoká, v důsledku této světelné degradace klesá po 1000 h provozu účinnost o 15 – 30 % v závislosti na počtu P-I-N struktur (u jednovrstvého článku klesne účinnost o 30%, u trojvrstvého jen o 15%). Výzkumy tedy směřují k vytvoření takové struktury amorfni křemíku, která bude odolná vůči této degradaci [9].

Mikrokrystalický Si

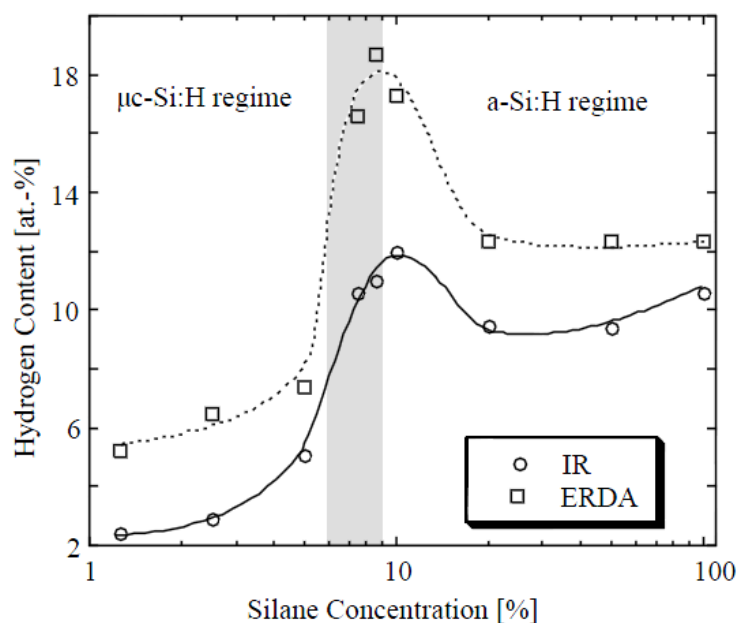
Mikrokrystalický křemík $\mu\text{-Si:H}$ je nejčastěji deponován stejně jako a-Si:H z plazmou aktivovaného silanu SiH_4 . Existují dvě hlavní metody, jak získat mikrokrystalický křemík, ačkoliv strukturní spektrum tohoto výstupního materiálu je velmi široké. Jedním způsobem je tepelné zpracování amorfni křemíku a druhým způsobem je dodatečné ředění silanu ještě dalším vodíkem.

Tepelným zpracováním amorfni křemíku dochází k jeho krystalizaci. Na základě zadaných parametrů tepelného zpracování vzniká částečně uspořádaná struktura s podílem amorfni fáze. Na velikost krystalů a kvantitativní podíl krystalické fáze má zásadní vliv teplota a způsob, jakým byl amorfni křemík deponován (PECVD/EBPVD/PVD) [22, 23].

Mikrokrystalické struktury lze dosáhnout ještě vyšším ředěním plazmou aktivovaného silanu vodíkem. Míra mikrokrystalické a amorfni struktury závisí na množství přidaného vodíku (obr. 19, 20). Krystality jsou v takovéto struktuře zcela náhodně uspořádány.



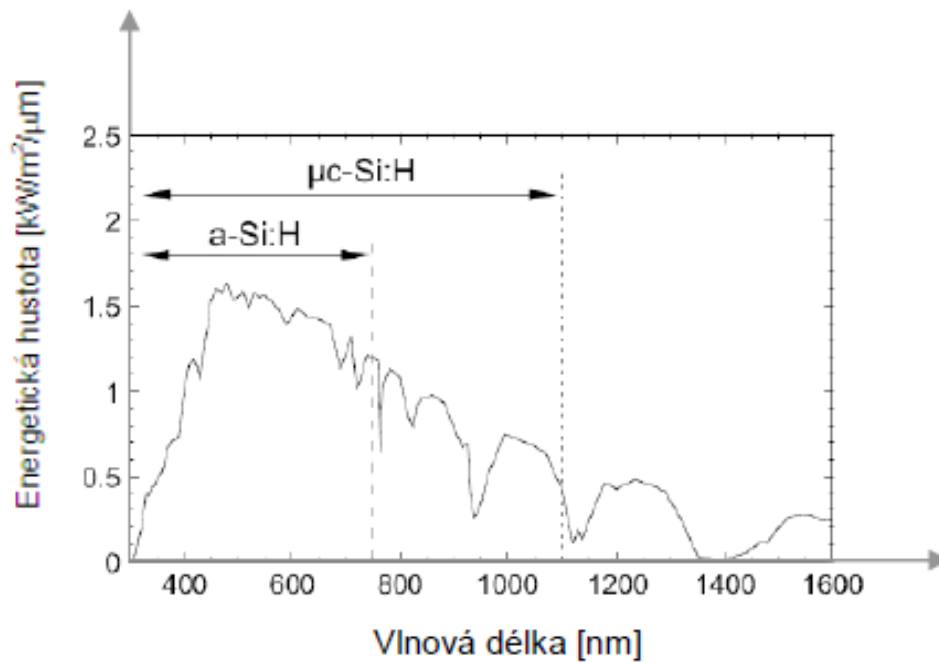
Obr. 19 Podíl krystalické a amorfní fáze a dále velikosti krystalitů na vodíkovém ředění silanu během depozičního procesu [22]



Obr. 20 Závislost koncentrace silanu a obsahu vodíku na výslednou mikrokrystalickou a amorfní fázi [22]

Mikrokrystalický křemík $\mu\text{c-Si:H}$ je stejně jako amorfní křemík a-Si:H využíván jako absorpční vrstva P-I-N struktur o šířce zakázaného pásma 1,12eV, ale místo přímé absorpce se u něj projevují nepřímé přechody. Pro dosažení stejného proudového výtěžku jako u a-Si:H vrstev, musí být vrstva $\mu\text{c-Si:H}$ silnější v důsledku nižší absorpce. Na rozdíl od a-Si:H u něhož přímý přechod zaručuje vyšší absorpce a následně výrobu slabších vrstev. Krystalická struktura se projevila jako odolná vůči světelné degradaci (na rozdíl od a-Si:H), avšak vzhledem k obrovskému množství rozdílů v mikrostrukturách $\mu\text{c-Si:H}$ byla u některých typů struktur světelná degradace potvrzena. U typů s velkým zředěním vodíkem během depozice byla také pozorována takzvaná post – oxidace, jejímž důsledkem je zvýšená

kontaminace kyslíkem již po 12-ti dnech vystavení atmosféře a následné snížení účinnosti [22, 23].



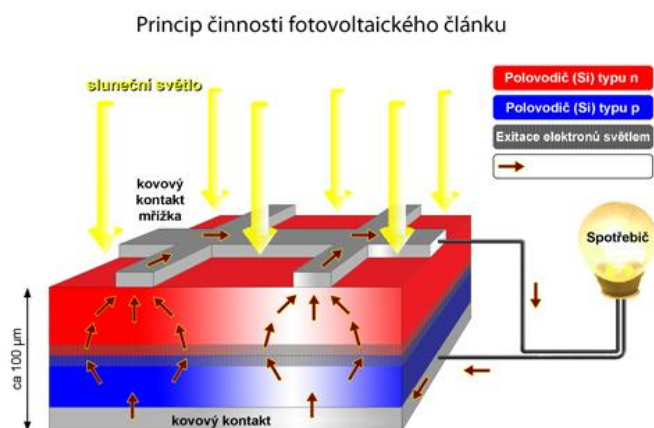
Obr. 21 Absorpční hrana amorfního a-Si:H a mikrokrystalického křemíku $\mu\text{c-Si:H}$ [14]

8.2 Generační rozdělení solárních článků

Vývoj solárních článků je generačně rozdělen do třech kategorií v souvislosti s pokrokem v oblasti výzkumu jak materiálovém, tak i technologickém.

Solární články I. generace

Jedná se o takzvané objemové články, které využívají velkoplošný PN přechod (obr. 22). Typickým materiálem absorpční vrstvy je monokrystalický, polykrystalický nebo multikrystalický Si. Články jsou tvořeny z křemíkových destiček o tloušťkách 150 – 300 μm . S účinností 15-19% jsou stále nejrozšířenějšími články.



Obr. 22 Schéma solárního článku I. generace s PN přechodem

Solární články II. generace

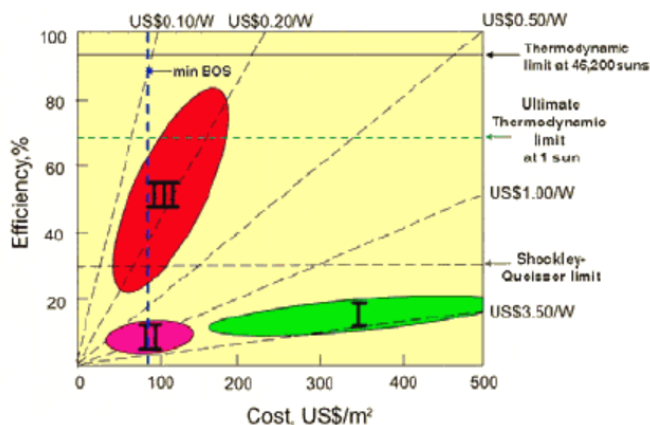
Snaha o snížení výrobních nákladů solárních článků vyústila v použití tenkých vrstev, které jsou 100 – 1000x tenčí oproti objemovým článkům. Jejich tloušťka nepřesahuje 1 μm . Hojně využívaným absorpčním materiálem je amorfni nebo mikrokrytalický Si s účinností do 13 %. Ze skupiny směsných polovodičů jsou využívány CdTe s účinností do 16,5 % a skupina materiálů s označením CIGSS o účinnosti do 18 %. Pro generaci volných nosičů náboje je využita P-I-N struktura, přičemž absorpční vrstva I je z intrinsických polovodičů, tedy polovodičů s přímým přechodem. Tyto tenkovrstvé struktury bývají deponované na sklo (možnost depozice i na jiné materiály jako keramika, ocel...), vzhledem k nárokům na pružnost a ohebnost mohou být nanášeny i na flexibilní fólie dlouhé i několik set metrů. Přestože účinnost těchto tenkovrstvých článků je menší, než objemových, mnohonásobně menší spotřeba materiálu nižší účinnost vyrovná. V současné době je podíl na trhu článků II. generace 15 % [26, 27, 28].

Solární články III. generace

Kombinace nových koncepcí a tenkých vrstev vedla k výzkumům III. generace fotovoltaických článků, jejichž teoretická účinnost překračuje 31 % (podle Shockey – Queisserova limitu, obr. 23). Jedná se zejména o vícevrstvé (multispektrální) struktury se dvěma nebo více P-I-N přechody (obr. 24). Tato nová koncepce využívá co nejširší spektrum slunečního záření použitím materiálů o různé šířce zakázaného pásma. Jednotlivé struktury jsou seřazeny do série tak, že s klesající vzdáleností od povrchu mají vrstvy menší šířku zakázaného pásu. Pokud totiž foton o vysoké energii interaguje s elektronem, jen část energie fotonu je využita na excitaci elektronu do vodivostního pásma. Zbytek jeho energie je ztracen v podobě tepla, které předá materiálu. Materiál díky tomu tepelně degraduje a jeho charakteristiky se zhoršují. Díky multispektrálním strukturám jsou absorbovány fotony širšího spektra energií. Horní vrstva absorbuje fotony o vyšších energiích, fotony s nižší energií touto vrstvou projdou a mohou interagovat s elektronem v další vrstvě o menší šířce zakázaného pásu. Účinnost těchto článků dosahuje 10 % [26, 28].

Materiály jsou používány stejné jako u článků II. generace, tedy amorfni vodíkem pasivovaný křemík a-Si:H a jeho sloučeniny s germaniem Ge a mikrokrystalický křemík $\mu\text{-Si:H}$.

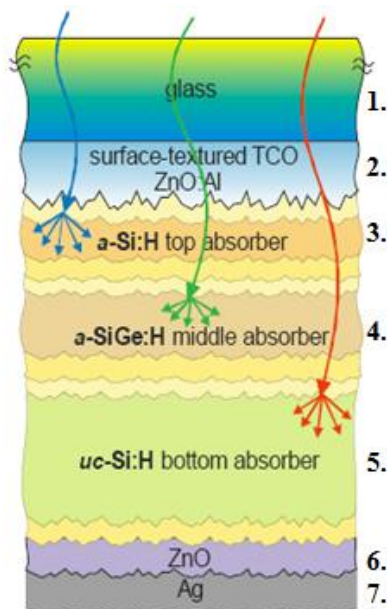
Dalšími směry výzkumu fotovoltaických článků III. generace jsou křemíkové materiály s kvantovými strukturami, u kterých lze řízením velikosti kvantových struktur měnit šířku zakázaného pásma. Pozornost je také věnována organickým článkům a článkům s koncentrátory.



Obr. 23 Poměr ceny a teoretické účinnosti jednotlivých generací solárních článků [28]

Struktura tandemového solárního článku III. generace

Jak bylo napsáno v předešlé kapitole, hlavní směr vývoje fotovoltaických článků III. generace se ubírá k tenkovrstevným tandemům s dvěma a více P-I-N strukturami. Dalším rozdílem oproti objemovým PN článkům je přední kontakt, který již není upraven do podoby kovové mřížky, ale je nanesen jako souvislá tenká vrstva transparentního vodivého oxidu (TCO).



Obr. 24 Solární článek se třemi P-I-N strukturami

Podle obr. 24 je fotovolataický článek se třemi P-I-N strukturami tvořen následujícími vrstvami:

1. Skleněný substrát, sloužící jako podkladová destička pro nanášení vrstev.
2. Tenká vrstva z TCO propouští dopadající fotony do absorpčních vrstev a zároveň slouží jako přední kontakt a odvádí volné nosiče elektrického náboje do vnějšího obvodu.
3. P-I-N přechod s intrinsickou vrstvou z a-Si:H s největší šířkou zakázaného pásma $E_g = 1,7$ eV. Fotony s vlnovou délkou větší, než 750 nm vrstvou projdou.
4. P-I-N přechod s intrinsickou absorpční vrstvou z a-SiGe:H s menší šířkou E_g (než vrstva a-Si:H), ve které se zachytí elektrony, které první vrstvou pouze prošly, tedy jejich energie E byla nižší, než E_g vrstvy.
5. P-I-N struktura z $\mu\text{-Si:H}$ s nejmenší E_g z těchto tří P-I-N struktur absorbuje elektrony s nejnižšími energiemi. Absorpční hranu má mikrokryсталický křemík na hladině 1,1eV.
6. Tenká vrstva ZnO, která za poslední P-I-N vrstvou vrací neabsorbované fotony zpět a zvyšuje tak pravděpodobnost interakce foton – elektron.
7. Zadní kontakt z Ag napojený na vnější obvod.

Z popisu je zřejmé, že cíleným řazením P-I-N struktur s klesající šířkou zakázaného pásu E_g směrem od povrchu, dosahuje takovýto typ fotovolataického článku vyšší účinnosti, která přímo úměrně souvisí s počtem absorbovaných fotonů. Tyto struktury musí být navrhnutы tak, aby proudový výtěžek byl ve všech vrstvách stejný a tak nedocházelo ke ztrátám. Jak je vidět z obr. 24, jednotlivé vrstvy vykazují značnou drsnost. Povrchová drsnost vrstvy způsobí změnu dráhy fotonu. Namísto směru šíření kolmo k povrchu se bude šířit pod určitým úhlem, díky kterému se prodlouží jeho dráha ve vrstvě a pravděpodobnost interakce s elektronem opět stoupá. Šířky jednotlivých P a N vrstev jsou vyrobeny v řádech desítek nm s ohledem na hodnotu střední volné dráhy elektronu tak, aby elektron nestihl zrekombinovat [9].

9 Metody depozice tenkých vrstev

Tenké vrstvy se deponují dvěma základními principy, které jsou pro lepší použití a vlastnosti různě modifikované. Tyto metody se nazývají PVD – Physical Vapour Deposition a CVD – Chemical Vapour deposition.

PVD je metoda založená na fyzikálních principech vypařování nebo odprašování materiálu z pevného terče, který má tvořit vrstvu a jeho následné nanesení na substrát. Nejprve je potřeba převést materiál do plynné fáze a poté jej přenést na substrát, kde se desublimací za určitého tlaku a teploty vytvoří tenká vrstva pevné fáze. Výhodou PVD procesů jsou nízkoteplotní pracovní podmínky [29].

Chemické depoziční procesy naopak využívají chemicky reaktivní plynné fáze, které se v depoziční komoře za vysokých teplot a sníženého tlaku rozloží a poté na povrchu substrátu vytvoří tenkou vrstvu heterogenní reakcí. Obrovskou výhodou těchto metod je možnost depozice vrstev rozmanitého množství sloučenin (kovy, polovodiče atd.) o různých strukturách - krystalické i amorfni fáze. Za nevýhodu jsou považovány vysoké pracovní teploty (950 – 1050 °C). Aby bylo možné chemickou depozicí připravovat i materiály, které by za vysokých teplot degradovaly, byly CVD metody pro širší využití různými způsoby modifikovány [29].

PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, nebo-li plazmou aktivovaná CVD metoda umožňuje depozici na mnohem nižších teplot, než klasická CVD metoda. Ke zvýšení energie plynné atmosféry v komoře dochází díky její ionizaci v plazmovém výboji. K chemickým reakcím dochází za mnohem nižších teplot, a proto mohou být použity materiály, které by za vyšších teplot degradovaly.

10 Příprava vzorků – depoziční technika PECVD

Vzorky pro experimentální část práce byly připraveny metodou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) na aparatuře Samco model PD-220N (obr. 25) na skleněné substráty Corning glass Eagle2000 o rozměrech 1,5x3cm.



Obr. 25 Depoziční aparatura Samco PD-220N

Touto metodou byly vytvořeny série vzorků a-Si:H a $\mu\text{-Si:H}$ na 4 různé substráty. Na sklo s přesně definovanými mechanickými a optickými vlastnostmi – tzv. Corning glass (typ Eagle 2000), dále na monokrystalický Si a na leptanou a neleptanou vrstvu ZnO:Al (TCO) nanesenou na Corning glass substrát. Všechny 4 série byly připraveny ve výbojové atmosféře H_2/SiH_4 v poměrech 5, 20, 40, 50, 60 a 70. Depozice tenkých vrstev probíhala ve vakuové komoře o základním tlaku 9×10^{-4} Pa a pracovním tlaku 67 Pa. Jako vstupní látky byly použity směsi plynů $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$ a H_2 .

Plazmatický výboj o frekvenci 13,56MHz rozštěpí vazby SiH_4 směsi vstupního plynu silanu SiH_4 s Ar (90% Ar, 10% SiH_4) za vzniku atomů a iontů Si, hydridů SiH, SiH_2 a SiH_3 . Zároveň se štěpením vazeb SiH_4 kondenzuje na podložce o teplotě 250°C Si (s určitým množstvím hydridů) v amorfni formě. Během depozice dochází neustále k odčerpávání atmosféry. Při ředění vstupního silanu ještě dalším vodíkem H_2 dochází s rostoucím zředěním k růstu krystalické fáze.

11 Metody studia vlastností materiálů pro experimentální část

Hlavním cílem experimentální části bylo vyhodnotit optické a mikrostrukturní vlastnosti sérií vzorků tenkých vrstev $\mu\text{-Si:H}$ s různým zředěním vodíku, deponovaných na čtyři různé substráty (Corning glass, monokrystalický Si, leptaný a neleptaný ZnO) metodou PECVD.

Z hlediska efektivního využití materiálu pro solární články jsou jeho důležitými optickými vlastnostmi spektrální index lomu, absorpce a optická šířka zakázaného pásma. Tyto vlastnosti se odvíjí od chemického složení, obsahu a rozložení prospěšných a škodlivých sloučenin a od samotné mikrostruktury, tj. zda se jedná o krystalickou či amorfní fázi, popřípadě kombinaci obou fází. K získání takovýchto informací o materiálech jsou využívány rozličné metody.

Pro experimentální část práce byly vlastnosti vzorků měřeny pomocí molekulových a atomových spektroskopických metod, konkrétně pomocí Ramanovy spektroskopie, infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), UV/Vis spektroskopie a spektroskopické elipsometrie a také pomocí difrakčních metod, a to RTG difrakce. Kombinace těchto metod by měla poskytnout kompletní informace o zkoumaném materiálu.

Tab.1 Metody a jejich využití pro experimentální část

RTG difrakce	velikost zrna, mikrodeformace, biaxiální napětí
Ramanova spektroskopie	podíl krystalické a amorfní fáze
Infračervená spektroskopie	množství a rozložení hydridů
UV/Vis spektroskopie	transmitační spektrum, absorpční hrana, tloušťka vrstvy
Spektroskopická elipsometrie	index lomu, extinční koeficient, šířka zakázaného pásu, tloušťka vrstvy

11.1 Interakce elektromagnetického záření se vzorkem

Existují různé možnosti, jakým způsobem interaguje elektromagnetické záření s pevnou látkou. V této práci jsme získali informace z difraktovaných vln RTG záření po interakci s atomy vzorku, ze změn vibračních stavů molekul, ze změn polarizace použitého vlnění i z excitačních elektronových stavů.

Procesy, které se během interakcí dějí, jsou zkoumány a následně jsou analyzovány vlastnosti materiálů. Všechny vázané atomy a molekuly podléhají zákonům kvantové fyziky, jejich možné stavy tedy nabývají diskrétních hodnot.

Zmíněné spektrální metody použité v této práci poskytují na výstupu spektra, která jsou závislostmi intenzit, absorbancí nebo transmitancí na vlnových délkách.

Ve vibrační (molekulové) spektroskopii se namísto vlnové délky λ používá její převrácená hodnota - vlnčet σ s jednotkou reciproký centimetr (cm^{-1}), a to zejména pro lepší grafické znázornění.

Absorbance, reflektance a transmittance

Při interakci monochromatického záření s tenkou vrstvou dochází v závislosti na použité vlnové délce a vlastnostech vzorku k určité reflexi, absorpci a transmisi vlny (obr. 27). Výstupem z měření jsou spektra vyjadřující závislost reflektance, absorbance nebo transmittance na vlnové délce [6].

Transmittance (propustnost T) je definována jako poměr propuštěného toku záření ϕ vzorkem k toku dopadajícímu na vzorek ϕ_0 :

$$T = \frac{\phi}{\phi_0}$$

Reflektance (odrazivost) R nebo-li koeficient odrazu je poměr intenzit (lze použít i tok záření) odraženého paprsku I_r a dopadajícího I_0 :

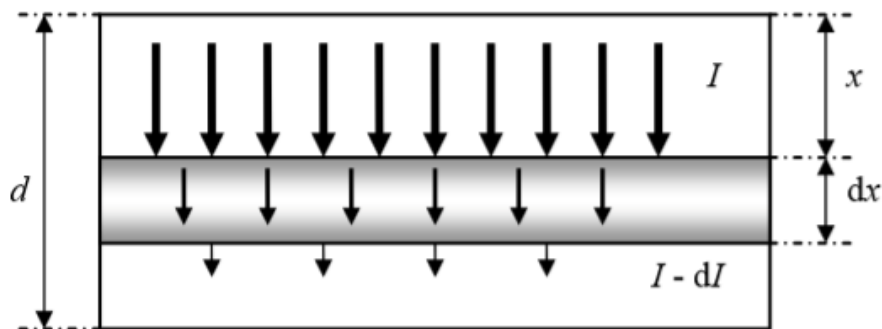
$$R = \frac{I_r}{I_0}$$

Absorbanci (pohltivost) A vyjadřuje vztah:

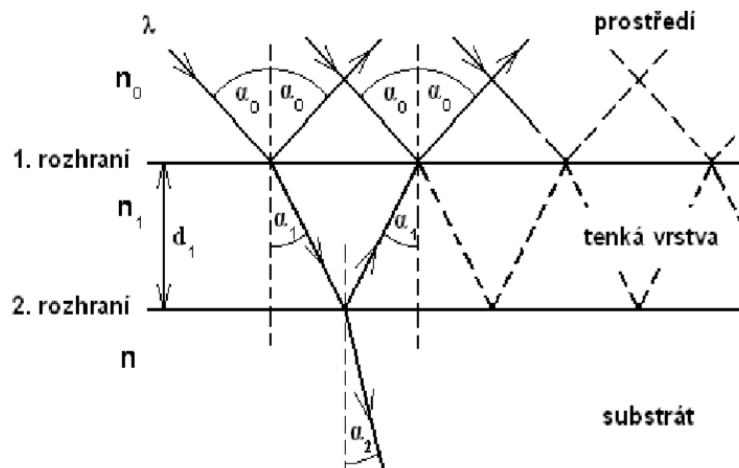
$$A = \frac{\log I_0}{I} = -\log T$$

Průchodem paprsku materiálem se jeho intenzita zmenšuje. Pokles intenzity ovlivňuje tloušťka vrstvy a absorpční koeficient α , který je charakteristický pro různá prostředí [4].

$$-dI = \frac{\alpha}{dx}$$



Obr. 26 Absorpce záření ve vrstvě



Obr. 27 Elektromagnetické záření na tenké vrstvě [6]

11.2 Mikrostrukturní metody

11.2.1 RTG difrakce

Vznik RTG záření

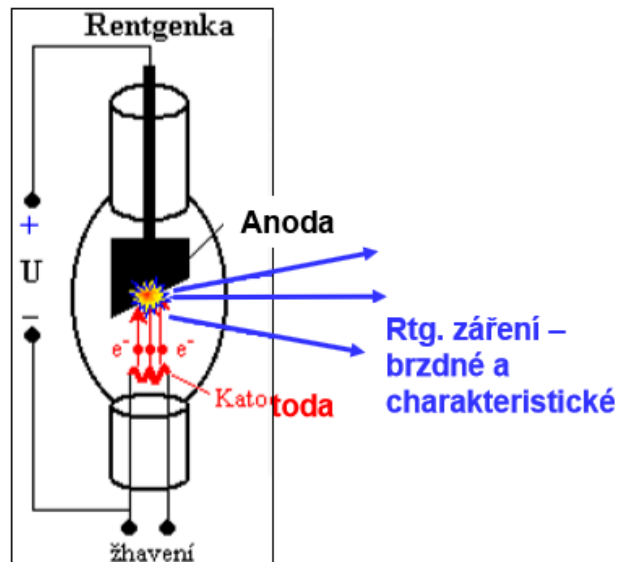
RTG záření je elektromagnetické záření vlnových délek $10^{-12} - 10^{-8}$ a jeho přírodním zdrojem jsou především hvězdy. Bylo objeveno německým fyzikem A. Röntgenem při studiu výbojů v plynech.

Pro studium materiálů pomocí RTG difrakce je využit pružný rozptyl elektronu při interakci s pevnou látkou. V zásadě můžeme procesy probíhající během RTG difrakce rozdělit na 4 části:

1. Uvolnění a urychlení elektronů z katody
2. Interakce urychlených elektronů s anodou = vznik RTG záření
3. Dopad RTG záření na zkoumaný vzorek a jeho následná difrakce
4. Detekce intenzity RTG záření a následné vyhodnocení

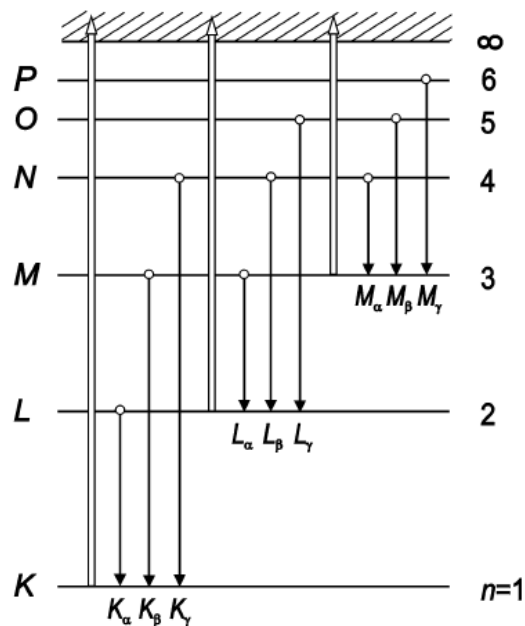
Ad 1, 2:

Primárním umělým zdrojem RTG záření je RTG lampa složená z elektrody (obr. 28). Vláknem wolframové katody je proudem o velké intenzitě rozžhaveno na teplotu, při které dojde k termoemisi elektronů (tedy uvolnění elektronů z atomů wolframu). Napětím jsou elektrony urychleny a dopadají na měděnou anodu (popř. Co, Fe). Přibližně 99 % energie elektronů je přeměněna na teplo (nutné chlazení anody) a jen cca 1% na RTG záření. Podle způsobu vzniku rozlišujeme brzděné (spojité) nebo charakteristické (diskrétní) RTG záření.



Obr. 28 Rentgenka [29]

V případě charakteristického záření dochází na atomech Cu k pružnému rozptylu. Elektrony W katody se srazí s elektrony Cu anody a vyrazí je z vnitřní energetické hladiny K, čímž jim předají veškerou svou energii. Na hladině K vznikne díra, kterou zaplní elektron z hladiny L za vzniku RTG záření. Jinými slovy je vyzářeno elektromagnetické vlnění (RTG) rovné rozdílu energií hladin L a K. Emitované RTG záření je dále fokusováno na zkoumaný vzorek.

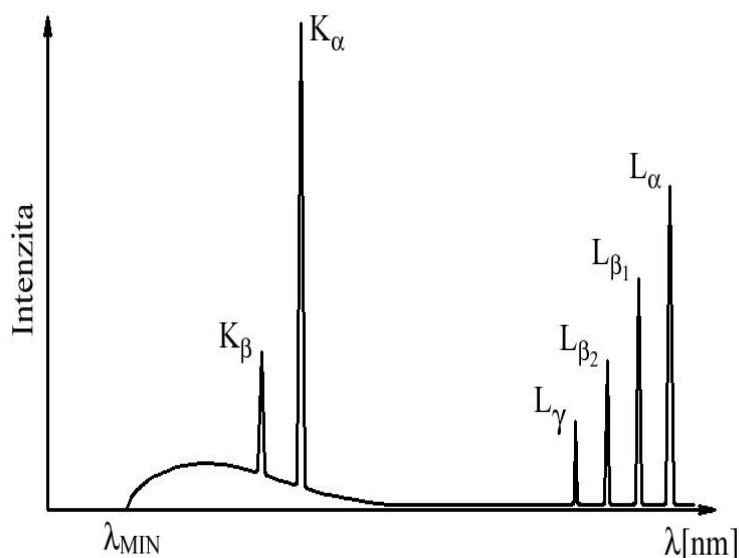


Obr. 29 Dovolené přechody elektronů mezi hladinami [19]

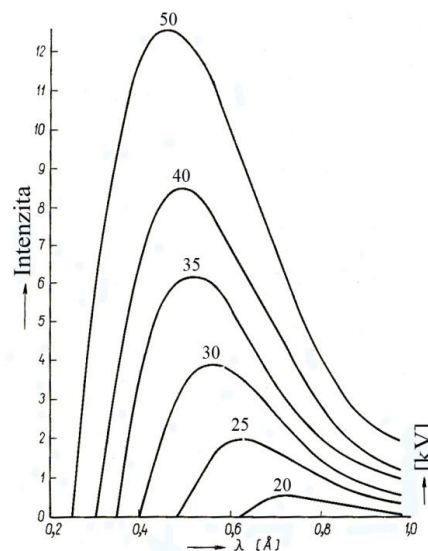
Dovolené přechody (obr. 29) elektronů mezi energetickými hladinami jsou dány výběrovými pravidly kvantových čísel. Pro RTG analýzy jsou nejdůležitější přechody K_α a K_β , které jsou v důsledku rozštěpení L hladin rozděleny na $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, K_{\beta 1}, K_{\beta 2}$, přičemž přechody K_α jsou intenzivnější a pravděpodobnější. Délka vlny, která se při přechodu vyzáří

je charakteristická pro určitý atom a udává tak charakteristické (diskrétní) spektrum (obr. 30a), pro které platí:

$$E_{rtg} = E_2 - E_1 = h \cdot \nu$$



Obr. 30 a) Diskrétní spektrum [19]



Obr. 30 b) Spojité spektrum [19]

Spojité spektrum (obr. 30b) naopak vzniká, pokud elektron ztrácí srážkami s atomy anody svoji energii postupně. Energie elektronu je dána urychlujícím napětím.

$$E_e = e \cdot U ,$$

kde e je náboj elektronu a U je urychlující napětí.

Vzniká tak brzdné záření a vyzářeny jsou fotony různých vlnových délek.

$$E_{rtg} = h \cdot \nu$$

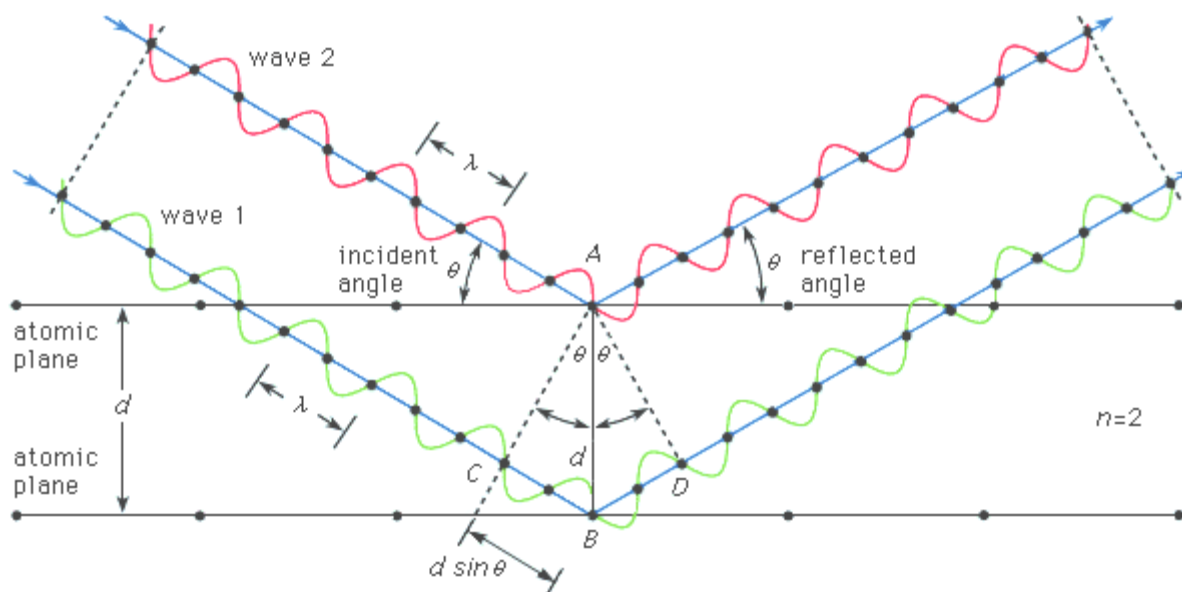
Energie fotonů závisí na napětí, jakým byly elektrony urychleny. Tedy roste-li urychlující napětí, roste i energie.

Ad 3, 4:

Krystalická látka se chová jako difrakční mřížka. Fotony primárního RTG záření dopadají pod určitým úhlem na atomy vzorku a rozkmitají je na stejnou frekvenci. Pod stejným úhlem je opačným směrem emitováno sekundární RTG záření. Tuto skutečnost popisuje Braggův zákon:

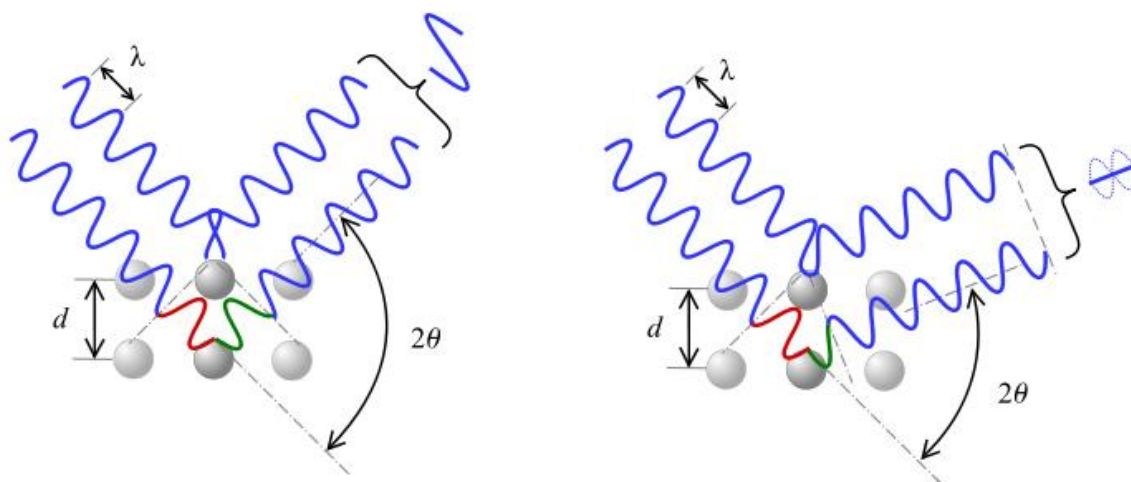
$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda ,$$

kde d_{hkl} je meziorovinná vzdálenost, θ Braggův úhel, λ vlnová délka dopadajícího a difraktovaného záření a n řád difrakce [6].



Obr. 31 Schematické znázornění Braggova zákona [14]

Pokud je splněna Braggova podmínka (obr. 31), vlny spolu interferují (jejich amplitudy se sčítají, vlnové délky zůstávají stejné) a můžeme je detekovat. Čím více vln interferuje, tím je větší amplituda (intenzita) výsledné vlny. Když Braggova podmínka splněna není, amplitudy se vyruší a detekce není možná (obr. 32).



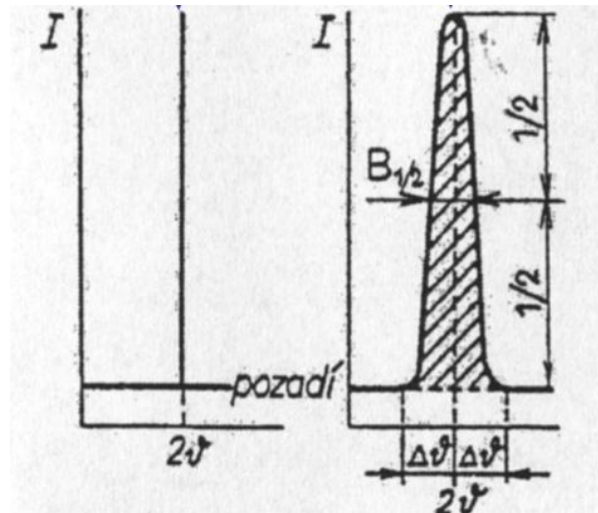
Obr. 32 Difrakce na atomové rovině pokud je splněna/nesplněna Braggova podmínka [18]

Interferovaná difraktovaná vlna následně dopadá na polovodičový detektor (detektory pracují na různých fyzikálních principech; polovodičový detektor je nejrozšířenější), ve kterém jsou generovány elektron – děrové páry a vzniká elektrický proud. Čím má vlna větší amplitudu, tím je intenzivnější a vygeneruje více elektronů.

Grafickým výstupem měření je graf závislosti intenzity na Braggově úhlu.

Po úpravě difraktogramu lze z umístění jednotlivých čar, ploch pod křivkami a dalších parametrů vyhodnotit následující informace:

- typy fází
- množství fází u vícefázových materiálů
- rozměr mřížky
- zbytková napětí ve struktuře
- určení přednostní orientace mikrostruktury
- určení velikosti krystalitů
- určení mikrodeformace mřížky



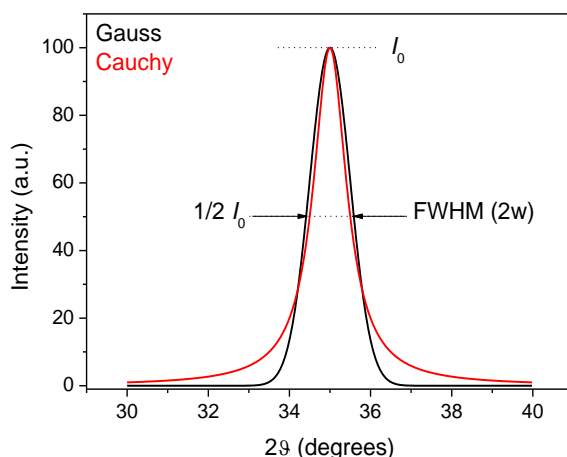
Obr. 33 Ideální a reálné difrakční maximum [29]

Z Braggova zákona je z polohy difrakčního maxima získán úhel θ a při známé vlnové délce použitého RTG záření je vypočtena mezivzrostová vzdálenost.

Ve skutečnosti dochází k rozšíření difrakčního maxima a difrakce probíhá v intervalu $2\theta - \Delta\theta$, $2\theta + \Delta\theta$ (obr. 33). To je způsobeno nedokonalou monochromatickostí záření, defekty krystalů, vnitřním napětím atd. [29]

V této práci byla RTG difrakce využita ke zjištění množství krystalické fáze a průměrné velikosti krystalitů.

Průměrná velikost krystalitů v kolmém směru od povrchu a průměrná hodnota mikrodeformace je získána z parametrů Gaussových a Cauchyho složek (obr. 34) – distribučních křivek vzniklých dekonvolucí Voigtovy křivky, která nejlépe vyhovuje pro vyrovnání experimentálně získaných profilů.



Obr. 34 Gaussova a Cauchyho křivka [20]

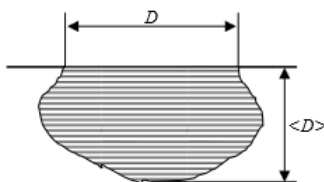
Mikrodeformace a průměrná velikost krystalitů

Cauchyho a Gaussovy křivky nesou informace o průměrné velikosti krystalitů a mikrodeformaci v kolmém směru od povrchu.

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_G^f}{4t \sin \theta}$$

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_c^f \cos \theta}$$

kde β je integrální šířka Gaussovy nebo Cauchyho křivky a θ je Braggův úhel.



Obr. 35 Určování velikosti koherentně difraktující oblasti (průměrné velikosti krystalitů)

Integrální šířka β je určena jako poměr integrální intenzity A (plocha pod křivkou) a intenzity v maximu difrakční čáry I_0 , tedy:

$$\beta = \frac{A}{I_0}$$

Biaxiální napětí

Zbytkové napětí ve sktruktuře tenké vrstvy vzniká během její depozice a vzhledem k tomu, že v kolmém směru není tenká vrstva nijak zatížená, napětí působí pouze ve dvou směrech, proto je napětí biaxiální.

$$\sigma_1 + \sigma_2 = -\frac{E(d - d_0)}{\mu d_0}$$

$\sigma_1 + \sigma_2$ představují biaxiální napětí, d_0 je referenční mezivzrost pro konkrétní materiál, d je naměřená hodnota mezivzrostu analyzovaného vzorku, μ je Poissonova konstanta a E je Youngův modul.

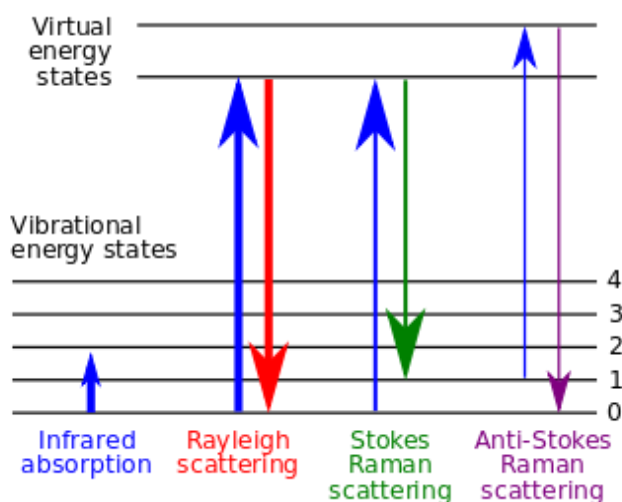
11.2.2 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie patří mezi molekulové vibrační spektroskopické metody. Elektromagnetické záření použité pro interakci se zkoumaným vzorkem je nízkoenergetické – tedy takové, aby dokázalo změnit na dobu určitou pouze vibrační stavy molekul vzorku. Musí mít tedy energii menší, než je energie vedoucí k excitaci elektronů. Ramanova spektroskopie získává spektrální záznamy na základě změn vibračních energetických stavů molekul, během kterých dochází k takzvanému kombinačnímu rozptylu záření po srážce fotonu s molekulou. Tento rozptyl (Ramanův posuv) je sledován kolmo od směru působícího záření. Během této interakce, kde E_p je energie počátečního vibračního stavu molekuly a E_k je konečný stav molekuly, mohou nastat 3 různé varianty (obr. 36) [5].

1. $E_p > E_k$, emitované záření má menší frekvenci (větší vlnovou délku, menší energii) než budící; spektrální linie jsou nazývány Stokesovy. Tyto přechody jsou nejjintenzivnější.
2. $E_p < E_k$, emitované záření má větší frekvenci (menší vlnovou délku, větší energii), než budící; spektrální čáry se nazývají anti-Stokesovy. Tyto přechody jsou za pokojové teploty méně intenzivní, protože při této teplotě je jen malé množství molekul ve vyšším vibračním stavu.

První dva případy jsou Ramanovy nepružné rozptyly.

3. Je-li $E_p = E_k$, jde o normální rozptyl světla, který převládá a je nazýván Rayleighovým elastickým rozptylem. Molekula vyzáří stejné kvantum energie jaké získala při změně vibračního stavu.



Obr. 36 Schematické znázornění vibračních stavů molekul při interakci s elektromagnetickým zářením

Ramanův posuv nezáleží na použitém záření. Molekula je ozářena určitou vlnovou délkou (vlnočtem) a výsledná hodnota Ramanova posuvu je posun od hodnoty vlnočtu budícího záření. Poloha Ramanových pásů je dána počtem a hmotností vibrujících atomů, silovými konstantami a geometrií molekuly. V Ramanově spektru jsou aktivní ty vibrace, během kterých se mění polarizovatelnost molekuly (polarizovatelnost molekuly = schopnost elektrických nábojů v molekule se vlivem elektrického pole posouvat). Tuto schopnost mají zejména nepolární části molekul, tedy i vazba Si – Si.

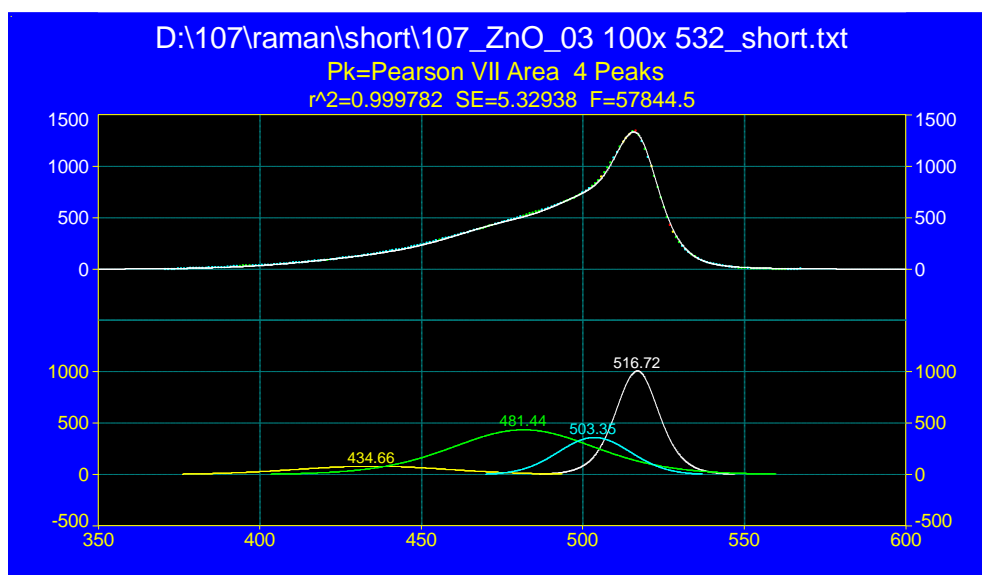
Ramanova spektroskopie je využívána k získávání mikrostrukturních vlastností na lokální úrovni. Lze jí získat informace o distorzi mřížky, rozmístění složek, krystalových defektech nebo fázových transformacích materiálu [27].

V této práci byl použit jako zdroj záření monochromatický laser vlnové délky 532 nm vysílající paprsky na kruhovou plochu vzorku o průměru 700 nm.

Ramanova spektroskopie byla použita k určení množství amorfni a krystalické fáze ve vzorku a následně byly vyhodnoceny poměry jednotlivých fází v závislosti na úrovni zředění vodíkem a také v závislosti na substrátu, na který byl vzorek deponován. Každá vazba potřebuje k rozkmitání (ke změně svého vibračního stavu) určitou energii. Díky tomu je možné rozlišit energie vazeb amorfniho a mikrokrystalického Si.

Výslednou křivku je nejprve nutné vyrovnat – tedy rozdělit pomocí distribučních funkcí na jednotlivé části.

V případě mikrokrystalického Si vyrovnáním získáme zpravidla 1 – 4 křivky, které odpovídají amorfni nebo krystalické fázi a dále nehomogenitám (defekty, hranice zrn apod.) amorfni nebo krystalické fáze. Z grafu je patrný rozdíl mezi amorfni a krystalickou fází – amorfni fáze, kde jsou atomy uspořádány na různé vzdálenosti, vykazuje širší pás kmitů (obr. 37). Oproti tomu vazby uspořádané krystalické fáze kmitají v užším rozsahu frekvencí. U mikrokrystalického Si odpovídají vlnočty do 500 cm^{-1} fázi amorfni a vlnočty nad 517 cm^{-1} fázi krystalické. Hodnoty mezi výše uvedenými vlnočty zaznamenávají již zmíněné nehomogenity.



Obr. 37 Ramanovo spektrum a-Si:H mikrokrystalické struktury Si (na vzorku č.3)

11.2.3 IČ spektroskopie (FTIR)

Fotony infračerveného spektra elektromagnetického záření nemají dostatečnou energii na excitaci elektronů, ale jejich nižší energie stačí na dočasnou změnu rotačního nebo vibračního stavu molekuly. Pomocí infračervené spektroskopie měříme absorbované vlnové délky infračerveného záření vzorkem, tedy ty vlnové délky, které způsobí vibračně rotační změny stavů molekul (na dobu určitou). Na základě spektrálních měření změn těchto molekulových stavů je možné identifikovat látky a určovat jejich strukturu, protože hodnoty souvisí s pevností chemických vazeb, molekulovou geometrií a hmotností jader. Absorbováno je záření, které odpovídá rotačním a vibračním přechodům [12].

Základní podmínka aktivity vibrace molekuly v infračerveném spektru je změna dipólového momentu molekuly během vibrace. Dipólový moment je vektorová veličina, jejíž absolutní hodnota je součin velikosti kladného náboje a vzdálenosti obou pólů molekuly. Touto metodou lze zjistit jak valenční vibrace (atomy vibrují podél vazby – mění se jejich vzdálenost, úhly zůstávají stejné), tak i deformační vibrace (vzdálenosti jader jsou konstantní, úhly se mění).







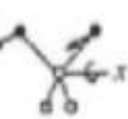





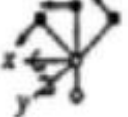

Je zřejmé, že v mnoha ohledech se tato metoda doplňuje s Ramanovou spektroskopií, například vazba Si - Si nemá dipólový moment, a proto jsou vibrace aktivní v Ramanových spektrech a neaktivní v infračervených. Zatímco vazba Si-O není aktivní v Ramanových spektrech a v infračervených spektrech aktivní je.

Infračervené spektrometry s Fourierovou transformací pracují na principu interference spektra, které měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Matematická metoda Furierovy transformace je nutná k získání klasického spektrálního záznamu.

Vlnové délky IČ spektra se pohybují v intervalu $0,78 - 1000\mu\text{m}$, což odpovídá vlnočtu $12800 - 10\text{cm}^{-1}$. Spektrum je rozděleno na blízké, střední a vzdálené IČ spektrum, z něhož je v praxi nejpoužívanější střední o vlnočtech $4000 - 200\text{cm}^{-1}$.

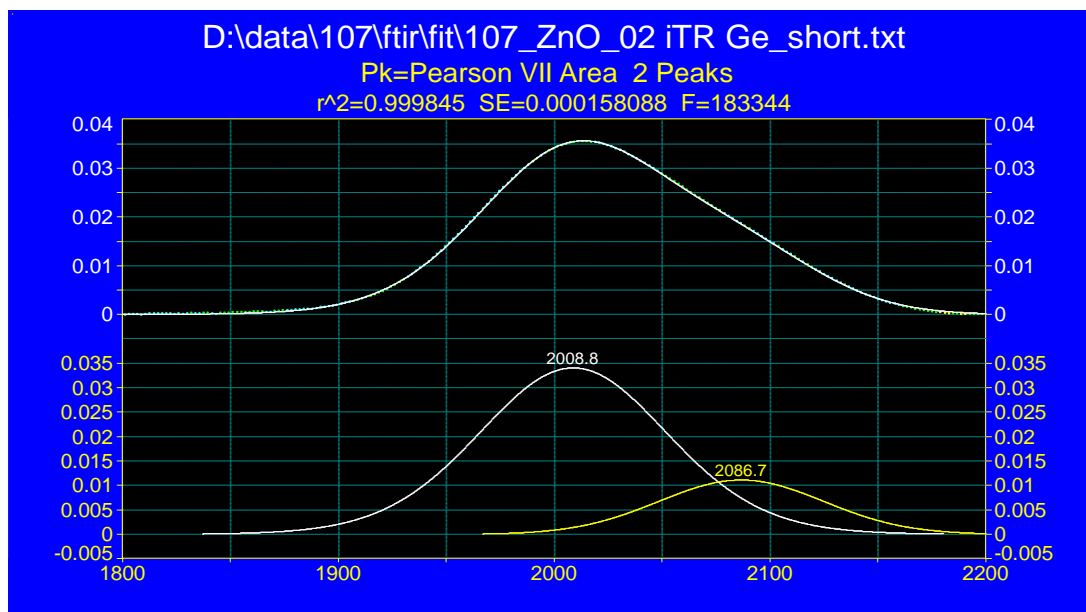
Zdroje IČ záření pro experimentální metody jsou odporově žhavená tělesa (např. keramické tyčinky).

V této práci bylo této metody využito ke zjištění přítomnosti a koncentrace vodíku ve formě hydridů ve zkoumaném $\mu\text{c-Si:H}$. Na základě energie vazby bylo možné určit, v jaké míře vzorky obsahují monohydridy SiH, dihydridy SiH₂, popřípadě trihydridy SiH₃. Obecně monohydrid SiH vykazuje větší energii vazby a na její rozkmitání je tedy třeba větší energie, tedy záření kratší vlnové délky. Energie vazby dihydridů je menší a trihydridů ještě menší. Konkrétní typy vibračních vazeb a jejich hodnoty v cm^{-1} ukazuje obrázek 38. Vlnočty v intervalu $1980 - 2030\text{cm}^{-1}$ patří valenčním vibracím SiH a jsou označeny zkratkou LSM (low stretching mode), vlnočty v intervalu $2060 - 2140\text{cm}^{-1}$ popisují valenční symetrické vibrace SiH₂ a SiH₃ a jsou označeny jako HSM (high stretching mode) [12].

SiH	2000 cm^{-1}		630 cm^{-1}			
	Valenční vibrace		Deformační vibrace (kolébavá nebo kývavá)			
SiH₂	2090 cm^{-1}		2090 cm^{-1}		880 cm^{-1}	
	Valenční symetrická		Valenční asymetrická		Deformační nůžková	
	630 cm^{-1}		(850) cm^{-1}		(820) cm^{-1}	
	Kolébavá („rocking“)		Kývavá („wagging“)		Kroutivá („twisting“)	
SiH₃	2140 cm^{-1}		2140 cm^{-1}		862 cm^{-1}	
	Valenční symetrická		Degenerovaná sym.		Deformační symetrická	
	907 cm^{-1}		630 cm^{-1}		(500) cm^{-1}	
	Degenerovaná def.		Kolébavá, kývavá		Kroutivá	

Obr. 38 Vibrační módy jednotlivých typů vazeb Si – H [11]

Během růstu vrstvy při depozičním procesu vodík pasivuje volné vazby vznikem SiH, což vede ke snížení počtu rekombinačních center a souvisí s lepšími elektrickými vlastnostmi materiálu. Kromě SiH však vznikají i SiH₂ a SiH₃, které ve vzorku indikují přítomnost dutin. Ty se pravděpodobně tvoří díky volnému prostoru kolem jednovazného vodíku. Dutiny zhoršují elektrické vlastnosti materiálu, proto je důležitá detekce jejich množství a rozložení.



Obr. 39 Infračervené spektrum a-Si:H na vzorku č.2

Na obr. 39 je vidět spektrum experimentální křivky při zředění $R=20$ a jeho matematické proložení dvěma Pearsonovými křivkami, z nichž křivka s maximem na $2008,8 \text{ cm}^{-1}$ odpovídá vazbě SiH a křivka s maximem na $2086,7 \text{ cm}^{-1}$ odpovídá vazbě SiH₂. Plocha pod křivkou je rovna množství jednotlivých hydridů pro homogenní a izotropní materiál.

Míru porézности materiálu určuje mikrostrukturní faktor μ , který udává poměr integrálních intenzit dihydridů a trihydridů k celkovému množství vodíku ve všech vazbách, jinými slovy poměry dekomponovaných HSM a LSM spekter. Při hodnotách $\mu \leq 10\%$ lze říci, že materiál obsahuje malý podíl dutin a vyhovuje využití pro solární články.

$$\mu = \frac{\int I_{\text{SiH}_2}(\nu) d\nu}{\int I_{\text{SiH}_2}(\nu) d\nu + \int I_{\text{SiH}}(\nu) d\nu}$$

11.3 Optické metody

11.3.1 UV/Vis spektroskopie

Optické vlastnosti zkoumaných materiálů jsou získávány pomocí UV/Vis spektroskopie, která využívá ultrafialovou, viditelnou a infračervenou část oblasti elektromagnetického spektra. Experimentální vzorky byly měřeny na UV/Vis spektrofotometru SPECORD 210 BU Analytic Jena, jehož zdrojem viditelného a části blízkého IČ záření je halogenová lampa, zdrojem UV záření deuteriová lampa.

Vzhledem k energii použitého záření je tato metoda excitační – dochází k přechodům elektronů mezi jednotlivými energetickými hladinami. Na základě známých konstant, informací o použitém záření (vlnová délka) a výstupních excitačních spekter lze určit optické vlastnosti zkoumaných materiálů.

Index lomu a extinkční koeficient

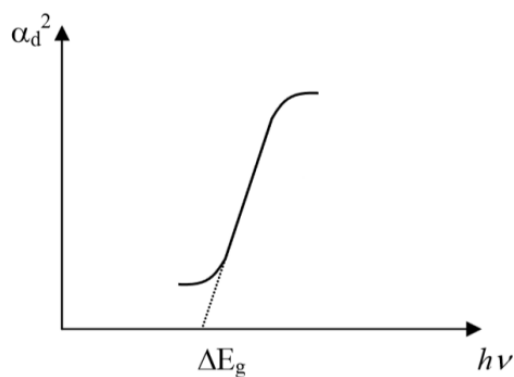
Komplexní index lomu N materiálu závisí na standardním indexu lomu n a na extinkčním koeficientu k . Ten vyjadřuje pokles intenzity světla procházejícího materiálem. Index lomu n je bezrozměrná veličina vyjadřující poměr rychlosti světla c ve vakuu k rychlosti světla v daném prostředí.

$$N = n + ik$$

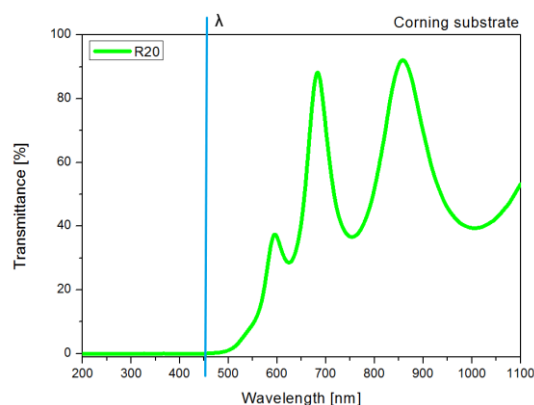
Optická šířka zakázaného pásu

Optická šířka zakázaného pásu může být určena experimentálně z grafu více způsoby. Například závislostí energie fotonu $h\nu$ na kvadrátu absorpčního koeficientu α^2 . V určitém intervalu je funkční závislost lineární a průsečík této lineární části s osou x určí hodnotu E_g (obr. 40).

Z transmittančního spektra lze určit E_g z absorpční hrany, tedy z mezní hodnoty vlnové délky, při které je ještě absorbováno 100% záření (obr. 41).

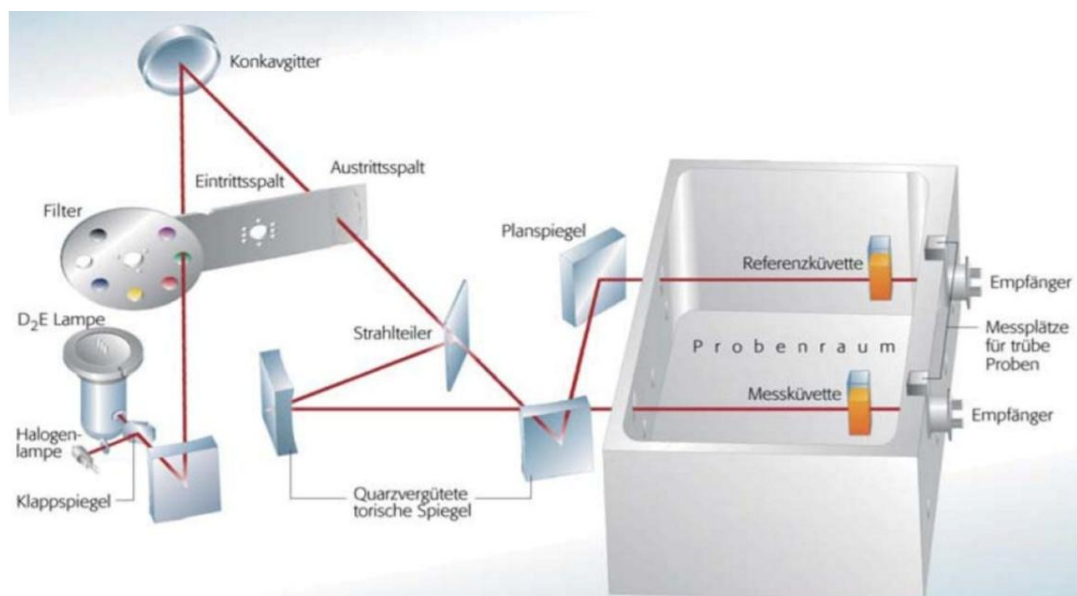


Obr. 40 Experimentální určení E_g ze závislosti E na α^2 [4]



Obr. 41 Experimentální určení E_g z transmittančního spektra

V souvislosti s typem a využitím zkoumaných materiálů v této práci jsou důležité naměřené hodnoty optické šířky zakázaného pásu, indexy lomu a transmittanční spektra. Transmittance materiálu je určena vzhledem ke slepému vzorku.



Obr. 42 Vnitřní uspořádání UV/Vis spektromertru

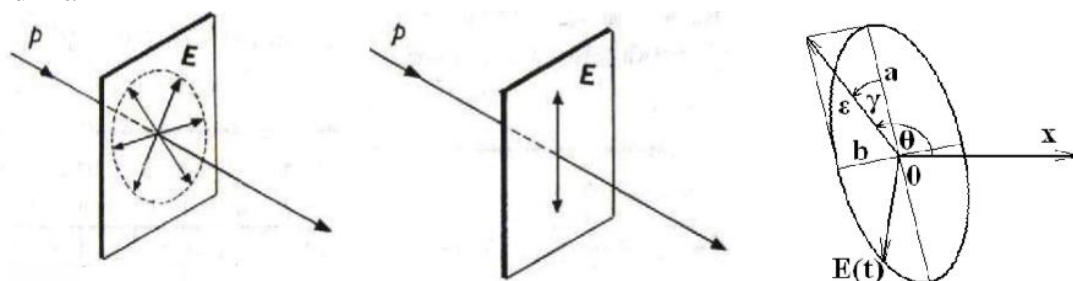
11.3.2 Spektroskopická elipsometrie

Tato nedestruktivní optická metoda je určena k analýze povrchů a optických vlastností tenkých vrstev v oblasti ultrafialového, viditelného a infračerveného záření. Princip této metody je založen na změně polarizace záření po odrazu od vzorku na rozhraní dvou různých prostředí s různým indexem lomu.

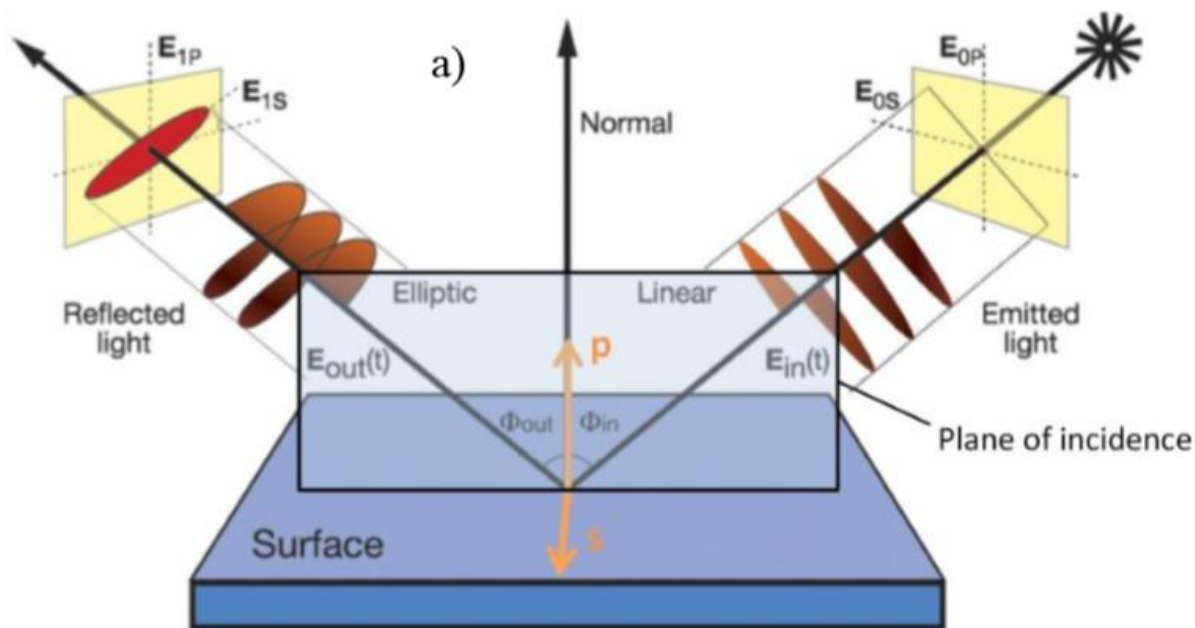
Na vzorek dopadá monochromatické lineárně polarizované záření. Po odrazu od vzorku pod určitým úhlem (v blízkosti Brewsterova úhlu) je záření elipticky polarizované, tedy koncový bod vektoru elektrické intenzity E opisuje v čase elipsu. Elipsa je charakterizována úhly:

Ψ ...azimut

Δ ...rozdíl fází



Obr. 43 Nepolarizovaná, lineárně a elipticky polarizovaná vlna [6]

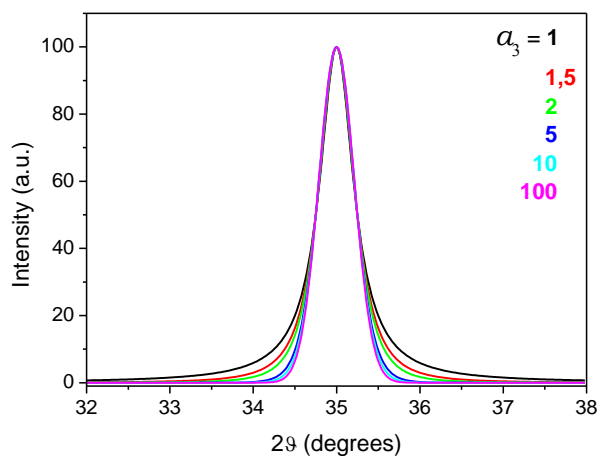


Obr. 44 Schéma dopadu záření a odrazu od vzorku [13]

11.4 Vyrovnávání spekter

Všechna experimentálně získaná spektra (platí pro všechny metody) je nutné vyrovnat – vyrovnat experimentálně získanou křivku proložením přesně matematicky definovaných distribučních funkcí. Spektra je možné hodnotit až po těchto úpravách.

Úpravě nejlépe vyhovuje Pearsonova křivka (obr. 45).



Obr. 45 Pearsonova distribuční křivka [20]

O tvaru Pearsonovy křivky rozhoduje parametr a_3 .

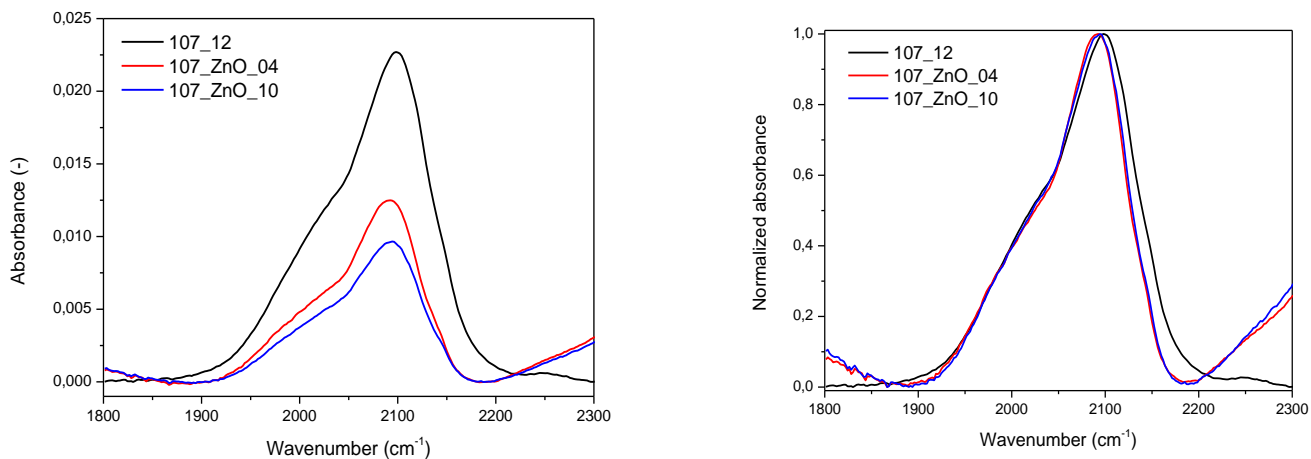
$$P_{VII} = \frac{a_0}{\left[1 + 4 \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \cdot (2^{1/a_3} - 1) \right]^{a_3}}$$

Z parametrů křivek jsou získány důležité parametry:

- integrální intenzita (plocha pod křivkou),
- amplituda (maximální intenzita vztažená k ose y),
- FWHM (šířka profilu v polovině maxima),
- poloha maxima vztažená k ose x.

11.5 Normalizace spekter

Kvantitativní analýza získaných hodnot z naměřených spekter sice poskytuje potřebné informace o vzorku, na druhou stranu však může být zavádějící. Celkovou podobnost mikrostruktury zkoumaných materiálů popisují tvary experimentálních křivek. Aby bylo možné křivky srovnávat, je nutné je normalizovat, tj. přizpůsobit parametry všech křivek k jedné vybrané křivce (obr. 46).



Obr. 46 Normalizace spekter

12 Výběr vzorků

Následující tabulka ukazuje výběr a označení vzorků. Vrstvy byly nadeponovány na čtyři různé substráty, a to na neleptaný ZnO:Al na skleněném substrátu, leptaný ZnO:Al na skleněném substrátu a dále pro referenční hodnocení na monokrystalický Si a na Corning glass. Vrstvy na všech substrátech byly připraveny pro šest různých zředění vodíkem ($R = 5, 20, 40, 50, 60, 70$). Vybrány byly všechny vzorky kromě zředění 5, které se po depozici oloupaly.

Tab.2 Označení vzorků v závislosti na substrátu a zředění

zředění	označení vzorků			
	ZnO:Al neleptané	ZnO:Al leptané	Corning glass	Si
5	1	7	107/9	
20	2	8	107/10	
40	3	9	107/11	
50	4	10	107/12	
60	5	11	107/13	
70	6	12	107/14	

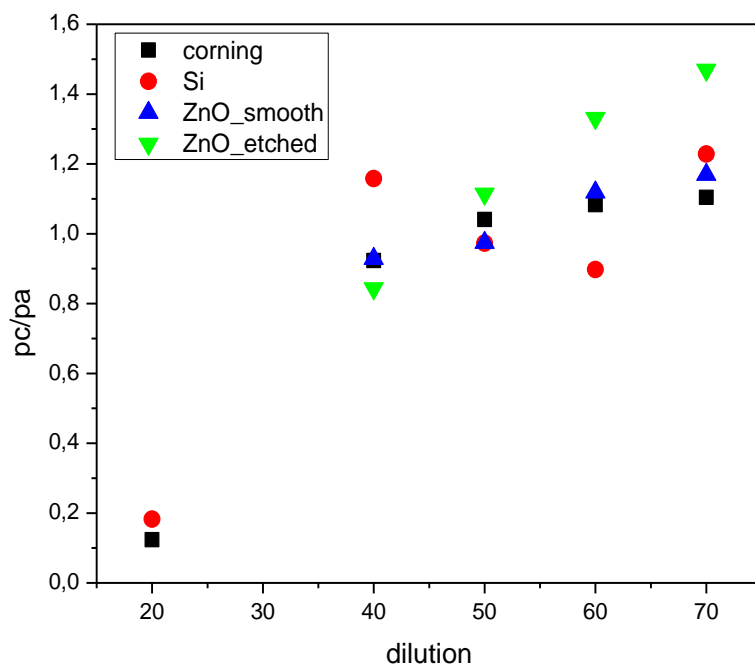
13 Hodnocení vzorků

Hlavním cílem hodnocení vzorků bylo určit, zda má či nemá substrát vliv na optické vlastnosti vrstvy v závislosti na zředění. Interpretace optických vlastností se odvíjí právě od mikrostrukturní analýzy.

13.1 Hodnocení mikrostruktury

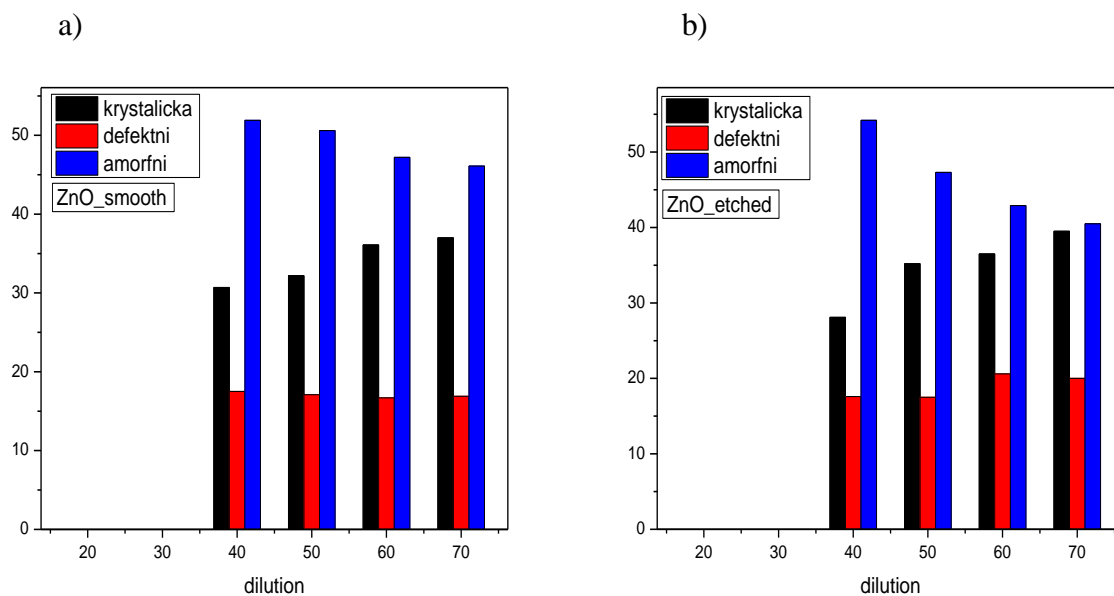
Strukturní analýza vrstev byla provedena pomocí měření z Ramanovy a infračervené spektroskopie a pomocí RTG difrakce.

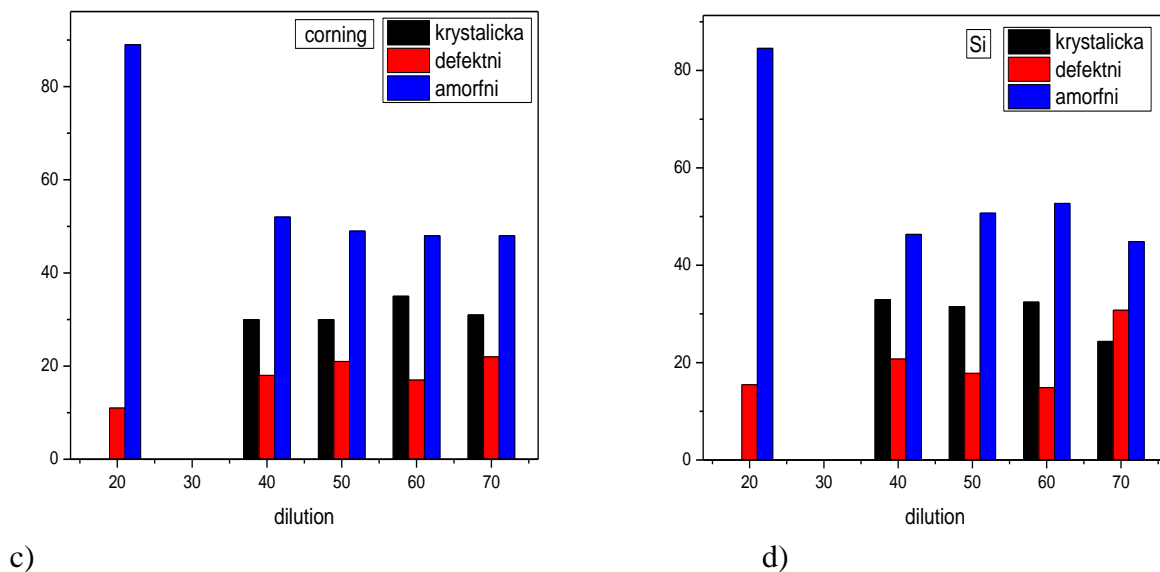
Již v teoretické části bylo uvedeno, že při zvyšujícím se zředění vodíkem roste poměr krystalické a amorfni fáze. Ramanova spektra ukazují kromě krystalické a amorfni fáze také přítomnost určitého množství fáze defektní. Defektní fáze může znamenat částečné uspořádání amorfni fáze. Obecně se tato fáze řadí ke krystalické fázi, protože má velmi podobné vlastnosti. Z Ramanových spekter byly určeny poměry amorfni p_a a krystalické p_c fáze (p_c/p_a), tedy poměry součtů integrálních intenzit jednotlivých fází. Je zřejmé, že s rostoucím zředěním roste podíl krystalické fáze pro všechny substráty, přičemž vrstvy s $R=20$ vykazují pouze amorfni a defektní fázi. Pro vyhodnocení poměrů p_c/p_a byly k amorfni fázi přiřazeny vlnočty do 500 cm^{-1} , vyšší vlnočty ke krystalické fázi, popřípadě jejím defektům (např. hranice zrn).



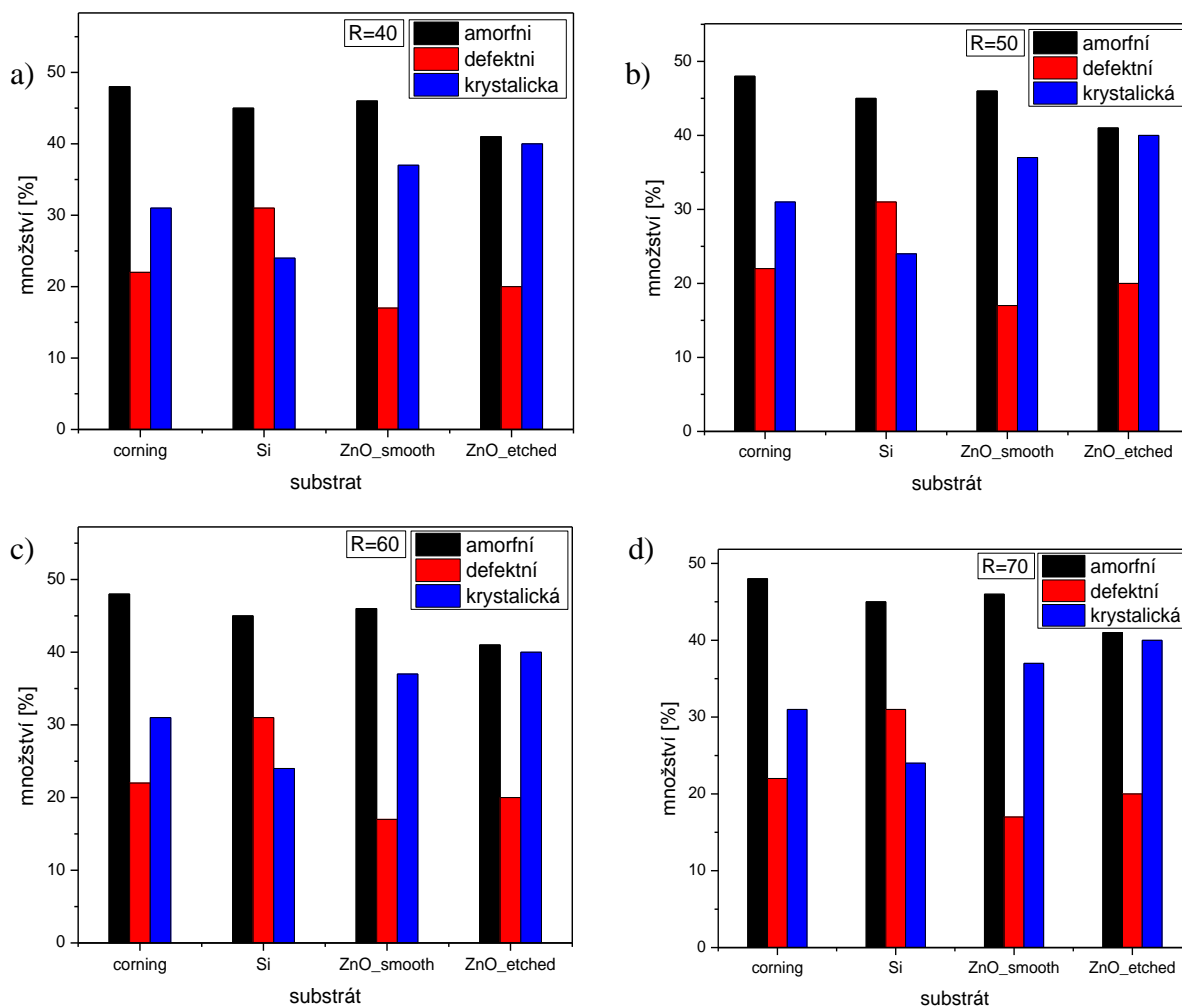
Obr. 46 Poměry krystalické a amorfni fáze v závislosti na zředění a substrátu

Defektní fáze zaujímá značný objem vzorku, proto bylo dále z Ramanových spekter určeno množství amorfni, krystalické a defektní fáze. Z grafů 2-9 je patrné, že v rámci všech zředění nejlépe krystalizují vrstvy na leptaném ZnO:Al, naopak nejméně krystalizují vrstvy na monokrystalickém Si. Vrstvy na Si a corning skle obsahují narozdíl od vrstev na ZnO:Al větší množství fáze defektní.





Obr. 47 Procentuální množství krystalické, defektní a amorfní fáze při daných zředěních na a)neleptaném ZnO, b)leptaném ZnO, c)corning skle, d)monokrystalickém Si



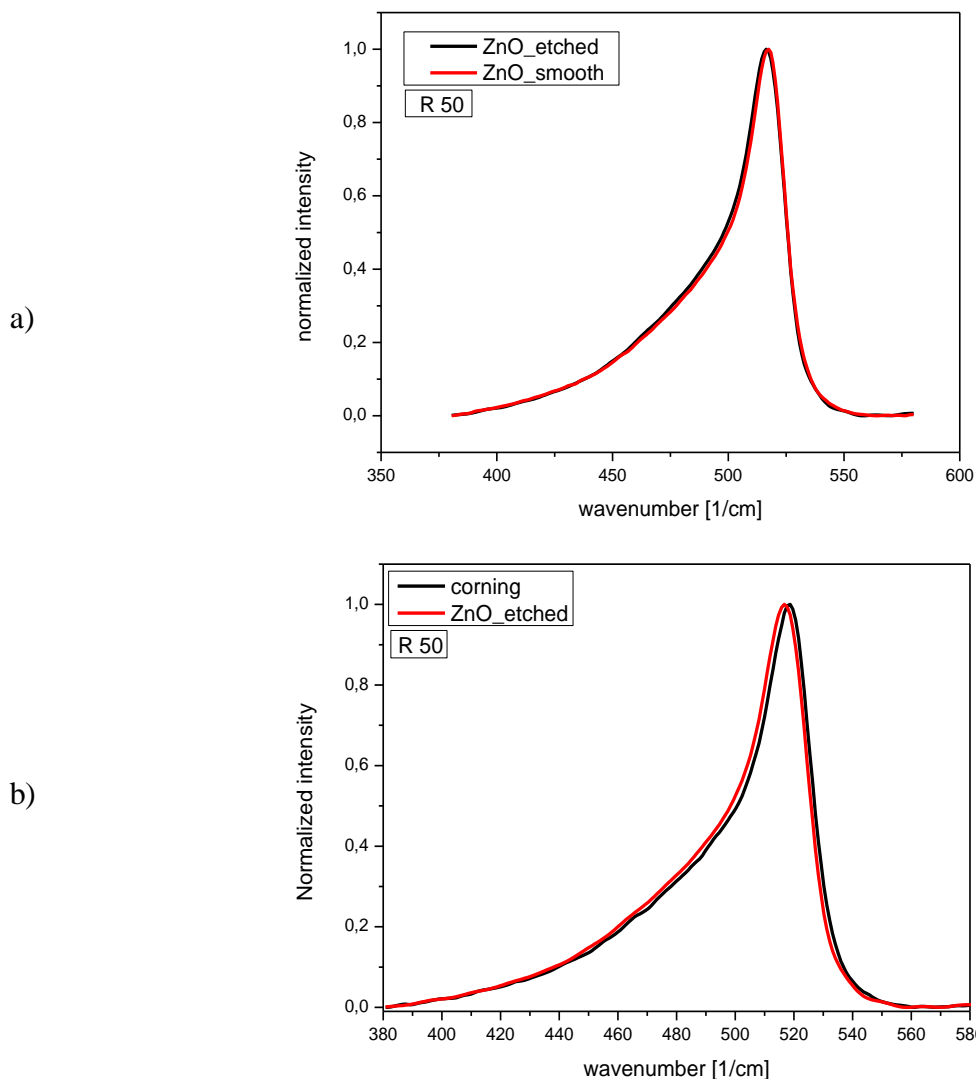
Obr. 48 Procentuální množství krystalické, defektní a amorfní fáze na daných substrátech v rámci zředění a)R=40, b)R=50, c)R=60, d)R=70

Přestože nejvíce krystalické fáze je obsaženo ve vzorcích deponovaných na leptaném krystalickém ZnO:Al a je tedy možno usuzovat na určitý epitaxní růst zrn analyzované mikrokystalické vrstvy, rozdílná krystalizace oproti ostatním substrátům je zanedbatelná.

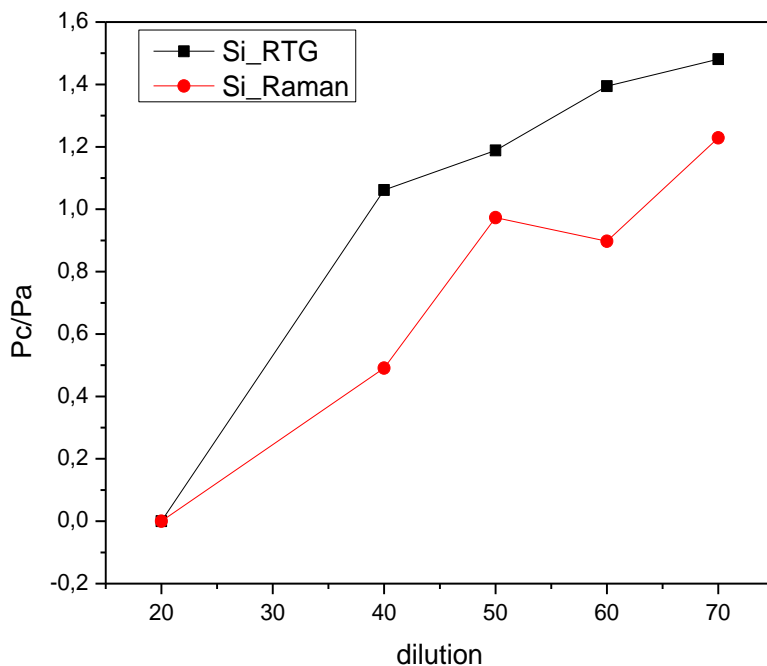
Tvary experimentálních křivek jsou nejdůležitější pro určení výsledné struktury, proto byly vytvořeny normalizované grafy (obr. 49). Tvary křivek pro určité zředění a různé substráty se ukázaly být shodné, což potvrzuje předpoklad – substrát nemá význačný vliv na množství krystalické a amorfni fáze.

Podíl amorfni a krystalické fáze bylo možné určit také z difraktogramů RTG difrakce. Na rozdíl od Ramanovy spektroskopie, kde byly podíly fází určeny z lokálního objemu vzorku (plocha kruhovém Ø700 nm), byly z RTG difrakce získány informace z plochy 1 x 1 cm. Z porovnání výsledků obou metod je patrné, že mají podobný trend (obr. 50).

U vrstev na corning skle není možné určit RTG difrakcí amorfni fázi připadající zkoumané vrstvě, protože corning sklo je čistě amorfni struktura. Poměry fází byly určeny na vrstvách na Si substrátu.

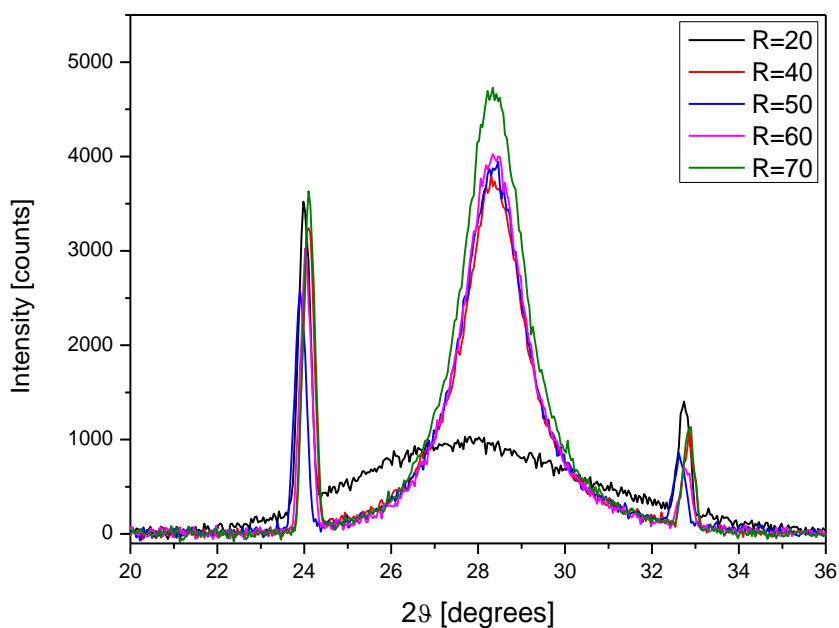


Obr. 49 Porovnání experimentálních křivek při R=50 vzorků na a) 4 a 10, b) 107/12 a 10



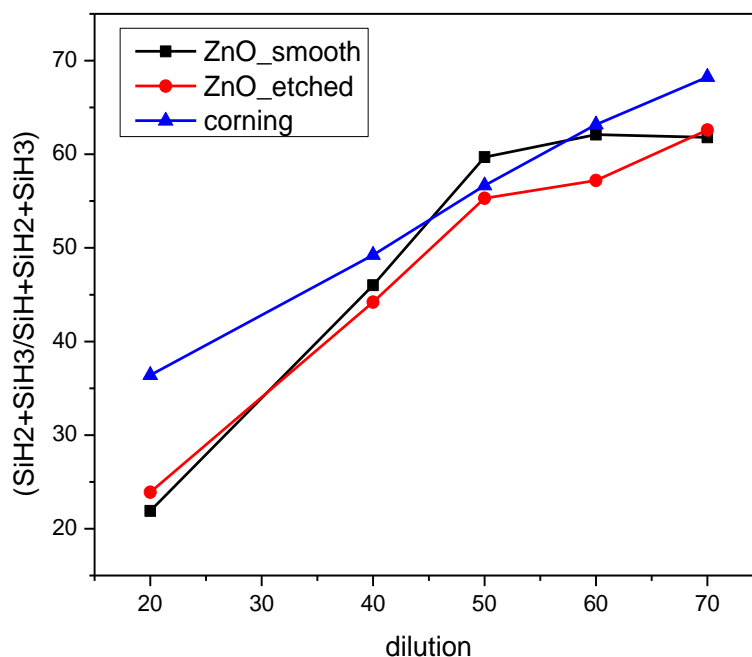
Obr. 50 Srovnání vývoje poměrů amorfni a krystalické fáze určených RTG difrakcí a Ramanovou spektroskopií na vrstvách deponovaných na Si substrát

Růst krystalické fáze se zvyšujícím zředěním na Si substrátu je patrný z obr. 51. Při R=20 se ve vrstvě vyskytuje pouze amorfni fáze, skoková změna nastává od R=40, přičemž pro R=40, R=50 a R=60 je množství krystalické fáze přibližně stejné. Tytéž výsledky byly potvrzeny i Ramanovou spektroskopií.



Obr. 51 Srovnání difraktogramů vrstev na Si substrátu pro všechny zředění

Hodnocení vzorků z infračervených spekter jednozačně udává zvyšující se počet hydridů, a tedy zvyšující se množství dutin ve struktuře v závislosti na zředění, a to pro všechny substráty (obr. 52). Při zředění $R=20$ a $R=40$ byl zjištěn výskyt monohydridů a dihydridů, při zředění $R=50$, $R=60$ a $R=70$ vzorky obsahovaly také velmi malé množství trihydridů. Hodnota mikrostrukturního faktoru přesahuje u všech vzorků 10 %, všechny vzorky tedy vykazují porézitu.

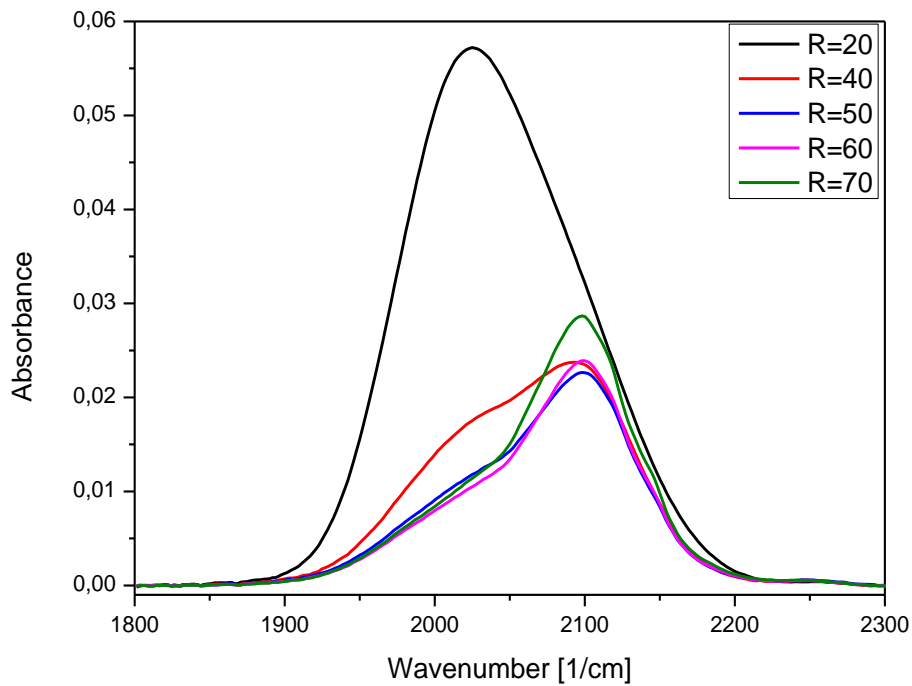


Obr. 52 Porovnání mikrostrukturního faktoru v závislosti na substrátu a zředění

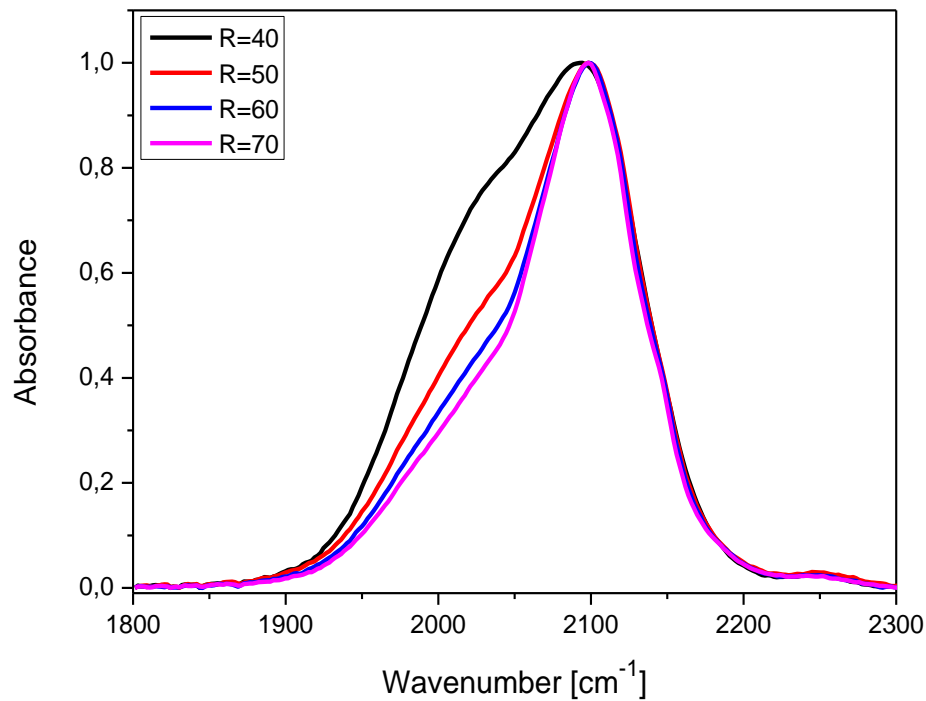
Mikrostrukturní faktor byl hodnocen pouze na vrstvách deponovaných na obou substrátech ZnO a na corning skle. Signál infračervených spekter vrstev na Si byl velmi slabý, proto tyto vrstvy nebyly vyhodnoceny.

Měření infračervených spekter probíhaly v intervalu vlnočtů $700 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Vlnočty vazeb SiH a SiH_x se nacházejí v intervalu $2000 \text{ cm}^{-1} - 2140 \text{ cm}^{-1}$, ostatní pásy odpovídají vibračním módům substrátu.

Normalizovaná spektra z infračervené spektroskopie v rámci substrátu na corning skle (obr. 54, 55) ukazují změnu profilu křivek, posuny k vyšším vlnočtům. Tyto posuny znamenají úbytek monohydridů a přírůstek zejména dihydridů se zvyšujícím zředěním.

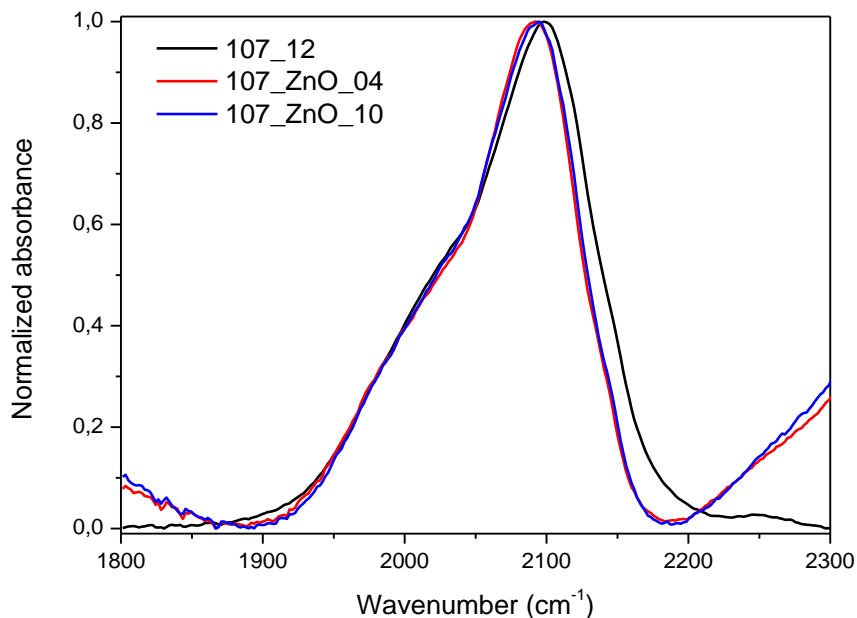


Obr. 54 Infráčervená spektra odpovídající vazbám Si – H při všech zředěních na skleněném substrátu

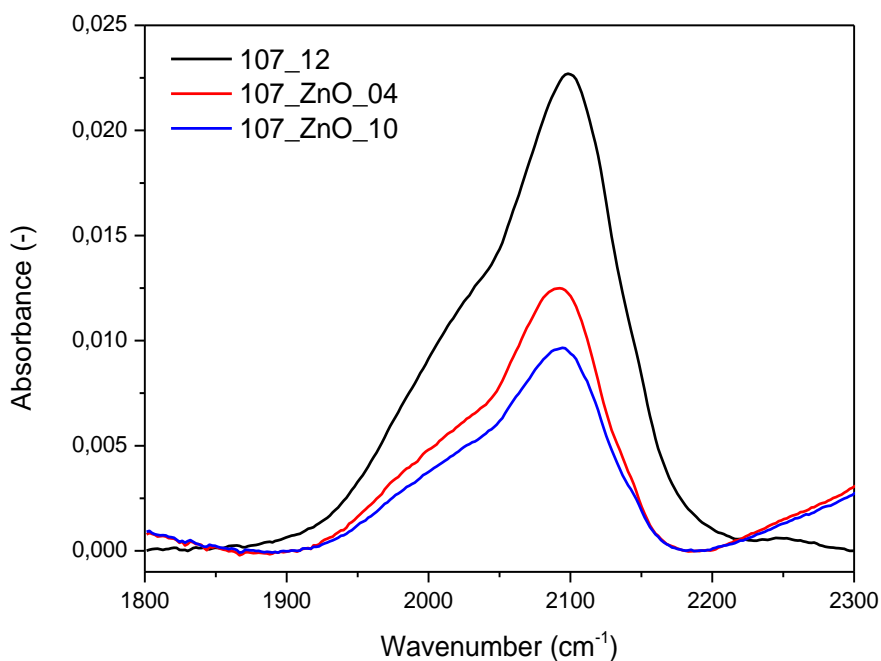


Obr. 55 Normalizované křivky vrstev na skleněném substrátu

Porovnáním normalizovaných spekter stejného zředění na skleněném substrátu, leptaném a neleptaném ZnO (obr. 56) lze opět vyvodit závěr, že na různých substrátech má experimentální křivka téměř totožný profil. Struktura je tedy stejná a substrát na ní nemá vliv.



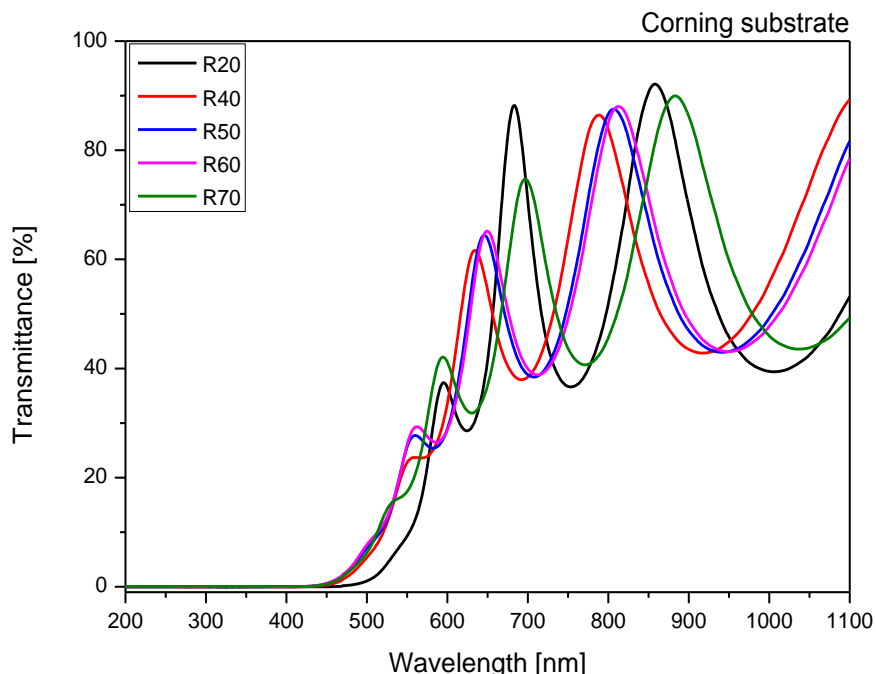
Obr. 56 Normalizované křivky vzorků s $R=50$



Obr. 57 Původní křivky vzorků s $R=50$

13.2 Optické vlastnosti

Z optických vlastností byly naměřeny transmittační spektra a vyhodnoceny indexy lomu vrstev na corning skle pomocí UV/Vis spektroskopie.

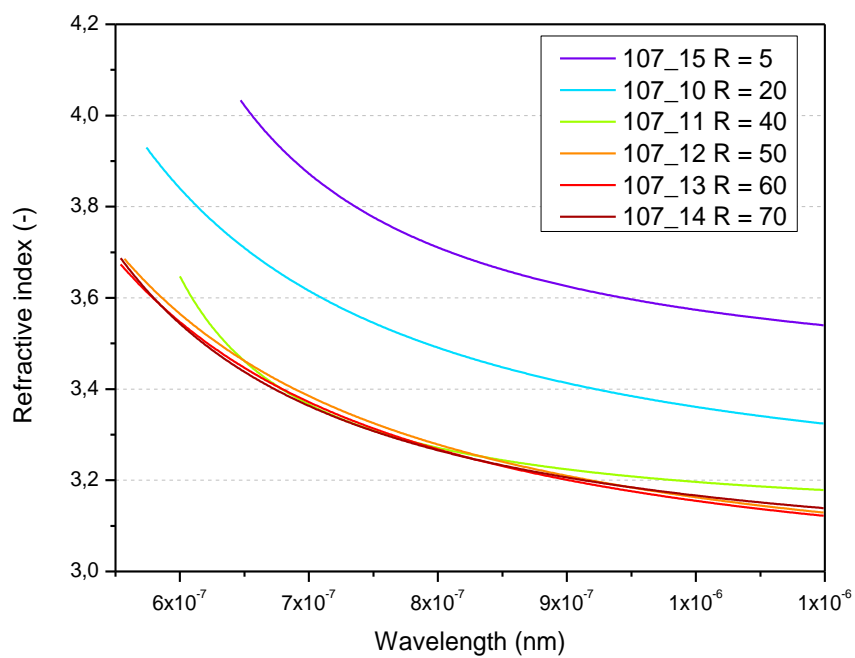


Obr. 58 Transmittační spektrum vzorků na corning skle

Z transmittačních spekter (obr. 58) je patrné, že absorpční hrana je posunuta k delším vlnovým délkám pouze u amorfního vzorku R=20. Mezní vlnová délka, kterou vzorek přestává absorbovat a začíná propouštět je u ostatních zředění stejná.

V rámci měření indexu lomu (obr. 59) je zahrnut i vzorek s R=5. Index lomu má klesající tendenci s rostoucím zředěním, přičemž u vrstev se zředěním R50, R60 a R70 je téměř stejný. Tyto vrstvy obsahují značné množství dutin, které přispívají k nižšímu indexu lomu. Naopak amorfni struktura vzorku s R=20 obsahuje méně dihydridů (a žádné trihydridy), tedy méně dutin, proto je index lomu vyšší.

Naměřené indexy lomu z elipsometrie v zásadě potvrdily výsledky z UV/Vis spektroskopie, jen vykazují lehce zvýšené hodnoty. UV/Vis spektrometr počítá s vrstvou jako s celkem, kdežto elipsometrie pracuje s vrstvou detailněji a dokáže určit drsnost, povrchový oxid a další mezivrstvy. Drsnost i tenká vrstva oxidu křemičitého, která vzniká na povrchu v důsledku vysoké afinity Si a O₂, snižují index lomu celé vrstvy.



Obr. 59 Index lomu pro vrstvy na corning skle

14 Závěr

Hlavním cílem této práce bylo určit vliv substrátu na vlastnosti absorpčních vrstev fotovoltaických článků. V praxi jsou solární články 2. a 3. generace složeny z mnoha účelových vrstev z různých materiálů, které samozřejmě také podléhají materiálovému a technologickému rozvoji. Proto bylo důležité zjistit, zda optické vlastnosti absorpčních vrstev budou či nebudou negativně ovlivněny substrátem, na který byly deponovány.

Amorfní hydrogenizovaný křemík a-Si:H krystalizuje s rostoucím zředěním H_2 . Hodnocení vrstev byla analyzována jak z hlediska substrátu, tak i podílu amorfní a krystalické fáze ve vzorku.

Mikrostrukturní analýza jednoznačně prokázala rostoucí podíl krystalické fáze s rostoucím zředěním. Ve struktuře byla dále zjištěna tzv. defektní fáze, která byla při určování podílů přiřazena, vzhledem k podobným vlastnostem, ke krystalické fázi. Podíly fází byly učeny pomocí dvou metod (Ramanovy spektroskopie a RTG difrakční analýzy). Vzorky na všech substrátech při $R=20$ prokázaly amorfní strukturu s minimálním podílem fáze defektní. Vzorky o zředěních $R=40 - R=70$ vykazovaly podobný poměr fází, se zvyšujícím se zředěním rostl podíl krystalické fáze minimálně. V Ramanových spektrech se projevil v rámci určitého zředění rozdíl pro různé substráty v množství jednotlivých fází. Následně byla provedena normalizace spekter a jejich následné porovnání pro různé substráty. Tímto srovnáním byla potvrzena stejná mikrostruktura vrstev deponovaných na různé substráty při stejném zředění.

Ve vzorcích byla dále zjištěna přítomnost mono-, di- a tri-hydridů křemíku. S rostoucím zředěním ubývalo volné stavy pasivujícího SiH na úkor SiH_2 a SiH_3 . Tyto vyšší hydridy indikují dutiny. Pro částečně krystalické struktury $R=40 - R=70$ se mikrostrukturní faktor pohyboval v rozmezí 42-68%, což značí značnou porozitu materiálu. Normalizovaná spektra se srovnáním ukázala stejná při jednom zředění na různých substrátech, tedy opět byla potvrzena stejná mikrostruktura a substrát na ni nemá vliv.

Optická měření byla provedena pouze na vrstvách deponovaných na skleněném substrátu. Měření pomocí IR spektroskopie, RTG difrakční analýzy i Ramanovy spektroskopie byly potvrzeny stejné struktury vzorků při daném zředění, tedy i optické vlastnosti budou stejné, proto bylo měření optických vlastností postačující pro jeden substrát. Index lomu klesá s rostoucím zředěním. Pro vrstvy $R=40 - R=70$ byla hodnota indexu lomu naměřena téměř totožná, což koresponduje s téměř stejným podílem fází pro tyto zředění.

Předložená práce ukázala, že mikrostruktura křemíkových vrstev při daném zředění silanu vodíkem nezávisí na použitém substrátu (ať už krystalickém nebo amorfním). Lze proto předpokládat, že optické vlastnosti se nebudou výrazně lišit.

15 Seznam použité literatury

- [1] HOROVÁ, Zuzana. Elektromagnetické vlny ve vakuu. In: FyzWeb [online]. 2008 [cit. 2012-11-01]. Dostupné z: http://fyzweb.cz/materialy/hvizdy/3_elmagvakuum.pdf.
- [2] VOVES, Jan. Fyzika polovodičů (kap. 1-5). In: ČVUT: Katedra mikroelektroniky [online]. 2006 [cit. 2012-10-27]. Dostupné z: <http://www.micro.feld.cvut.cz/home/34epo/prednasky/fy1-5.pdf>.
- [3] Ramanova spektroskopie. In: VŠCHT: Ústav analytické chemie [online]. 2009 [cit. 2012-11-15]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>.
- [4] Struktura a vlastnosti materiálů. In: FIALA, Jaroslav, Václav MENTL a Pavol ŠUTTA. Praha: Nakladatelství Akademie věd České republiky, 2003.
- [5] Populární přednášky o fyzice, svazek 18: Stavba atomů a molekul. In: TRKAL, Viktor. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1980.
- [6] HALLIDAY, David, Robert RESNICK a Jearl WALKER. Fyzika, část 4: Elektromagnetické vlny - Optika - Relativita. Brno: Nakladatelství Vutium, 2006.
- [7] Encyklopedie fyziky. © 2006 – 2011, Encyklopedie podléhá licenci CC, Jaroslav Reichl, Martin Všeticka, Podpora vývoje. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/>.
- [8] Fotovoltaika – Stručný generační vývoj. © 2009 iSolar. [Cit. 15. 11. 2011]. Dostupné z: <http://www.isolar.cz/technologie.html>.
- [9] ŠUTTA, Pavol. Studie likvidace velkoplošných fotovoltaických elektráren, 2009.
- [10] Physics: Ellipsometry. In: SMITH, Christopher. *Trinity College Dublin* [online]. [cit. 30.11.2012]. Dostupné z <http://www.tcd.ie/Physics/Surfaces/ellipsometry2.php>.
- [11] VAVRUŇKOVÁ, Veronika. Studium mikrostruktury tenkých vrstev a povrchů. Plzeň, 2012. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [12] PAPOUŠEK, Dušan. Infračervená spektra a struktura molekul. 1. vyd. Praha: Academia, 1976, 836 s.
- [13] NETRVALOVÁ, Marie. *Studium morfologie povrchu a optických vlastností transparentních vodivých oxidů*. Plzeň, 2012. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [14] BUBLÍKOVÁ, Petra. Tvorba polykrystalických křemíkových vrstev rekrytalizací amorfního křemíku deponovaného metodami PVD a CVD. Plzeň, 2012. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [15] FRANK, Helmar. *Fyzika a technika polovodičů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1990, 283 s.
- [16] KRAUS, Ivo. *Úvod do strukturní rentgenografie*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1985, 235 s.

- [17] VALVODA, Václav, Milena POLCAROVÁ a Pavel LUKÁČ. *Základy strukturní analýzy*. 1. vyd. Praha: Univerzita Karlova, 1992, 489 s.
- [18] ŘÍHA, Jan, Denisa BREJCHOVÁ, Petr MENŠÍK, Petr KOSCELNÍK a Ondřej CHVOJKA. Možnosti využití nedestruktivních analýz na bázi RTG záření v archeologii. s. 16.
- [19] ŘÍHA, Jan. Studium fázových transformací Zr-slitin při vysokých teplotách metodami rtg difrakce. Plzeň, 2012. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [20] ŠUTTA, P.: Reálna štruktúra α -Zr s obsahom vodíka z rtg difrakcie. Výzkumné centrum nové technologie Západo české univerzity v Plzni. 2011.
- [21] Tenké vrstvy. In: [online]. [cit. 2013-01-22]. Dostupné z: <http://ebookbrowse.com/tenke-vrstvy-fel-1-pdf-d71651366>.
- [22] SHAH, A.V. Material and solar cell research in microcrystalline silicon. In: [online]. University of Neuchatel, 2003 [cit. 2012-10-05].
- [23] SHAH, A. V., H. SCHADE, M. VANECEK, J. MEIER, E. VALLAT-SAUVAIN, N. WYRSCH, U. KROLL, C. DROZ a J. BAILAT. *Thin-film silicon solar cell technology* [online]. [cit. 2012-09-21]. DOI: 10.1002/pip.533.
- [24] GREEN, M.A. *Clean Electricity from Photovoltaics: Chapter 4: Crystalline Silicon Solar Cells* [online]. 2001 [cit. 2013-05-22]. ISBN 978-1-78326-205-2. Dostupné z: http://www.worldscientific.com/doi/suppl/10.1142/p139/suppl_file/p139_chap4.pdf
- [25] Elektronika polovodičů: Fyzika polovodičů (kap. 12-14). In: VOVES, Jan. [online]. [cit. 2013-01-22]. Dostupné z: http://www.micro.feld.cvut.cz/home/34epo/prednasky/opt_bezo.pdf
- [26] Czech RE Agency. [online]. [cit. 2012-09-30]. Dostupné z: <http://www.czrea.org/cs/druhy-oze/fotovoltaika>
- [27] CEZ,a.s.: Polovodiče - fyzikální základy. [online]. [cit. 2012-10-14]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/microsites/elektrina/fyz9.htm>
- [28] Fyzikální ústav Akademie věd ČR. [online]. [cit. 2012-11-18]. Dostupné z: <http://www.fzu.cz/popularizace/premena-slunecni-energie-v-energii-elektrickou>
- [29] JANDOVÁ, D., KASL, J.: Experimentální metody studia materiálů – EMI. Přednášky dostupné z: <http://portal.zcu.cz>