

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

Katedra elektroenergetiky a ekologie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Vývoj transparentní vodivé vrstvy oxidu
zinku (ZnO) pro použití v tenkovrstvém
solárním článku**

vedoucí práce: Ing. Lucie Prušáková, PhD

2014

autor: Bc. Martin Sláma

Anotace

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na vývoj transparentní vodivé vrstvy ZnO, která je využívána v tenkovrstvém solárním článku.

Úkolem práce bylo prostudovat současný stav poznání elektrických vlastností oxidu zinku a vlivu příměsí. Seznámit se s procesem magnetronového naprašování a modifikovat depoziční parametry k dosažení nízké rezistivity a zároveň vysoké propustnosti ve využitelné části spektra.

Dále jsem analyzoval připravené vrstvy (tloušťka, struktura, rezistivita, propustnost) a zkoumal vliv depozičních parametrů na změny ve struktuře připravených vrstev a jejich vliv na elektrické a optické vlastnosti vrstev ZnO:Al.

Klíčová slova: fotovoltaický článek, vrstva, elektromagnetické záření, tandemový článek, tenkovrstvý fotovoltaický článek, depozice, naprašování, ZnO

Abstract

This thesis deals with development of transparent conductive aluminium doped zinc oxide (ZnO:Al) layers, used in thin films and solar cells.

Task of the thesis was to study present state of art of electrical properties of zinc oxide and influence of texture. Meet with proces of magnetron sputtering modify parametres of the deposition and ato chieve low resistivity and equally hight transmission in available part of spektra.

I analysed the layers under study (thickness, structure, resistivity, transmission) to determine the influence of deposition parameters onto the resulting structure influencing the electrical and optical properties of aluminium doped zinc oxide layers.

Key words: photovoltaic cell, layer, electromagnetic emission, tandem cell, thicknes sollar cell, deposition, sputtering, ZnO

Prohlášení

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

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

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

V Plzni dne 7.5.2014

Jméno příjmení

.....

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Lucii Prušákové, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce.

Tento výsledek vznikl 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.

Obsah

OBSAH.....	7
SEZNAM SYMBOLŮ.....	9
ÚVOD.....	10
TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1.1 FOTOVOLTAIKA.....	11
1.1.1 Základy fotovoltaické přeměny.....	11
1.1.2 Polovodiče.....	13
1.1.3 Generace fotovoltaických článků.....	14
1.1.4 Tenkovrstvý fotovoltaický článek.....	16
1.1.5 Tandemový fotovoltaický článek.....	16
1.2 TRANSPARENTNÍ VODIVÉ OXIDY (TCO-TRANSPARENT CONDUCTIVE OXIDES).....	19
1.2.1 Funkce TCO.....	19
1.2.2 Příklady používaných TCO.....	20
1.2.3 Oxid zinečnatý (ZnO).....	21
1.3 DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV.....	24
1.4 ZJIŠŤOVÁNÍ FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTÍ.....	27
1.4.1 UV/Vis spektroskopie.....	27
1.4.2 Rentgenová difrakce (XRD).....	29
1.4.3 Profilometr.....	33
1.4.4 Skenovací elektronový mikroskop (SEM).....	35
CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE.....	37
PRAKTICKÁ ČÁST.....	37
1.5 DEPOZIČNÍ PROCES.....	37
1.5.1 Příprava substrátu.....	37
1.5.2 Použité experimentální zařízení.....	38
1.5.3 Parametry depozice.....	39
1.6 ANALÝZA VRSTEV.....	40
1.6.1 Měření tloušťky.....	40
1.6.2 UV-VIS spektrometrie.....	41
1.6.3 Měření rezistivity.....	41
1.6.4 Rentgenová difrakce.....	42
1.6.5 Skenovací elektronový mikroskop – SEM.....	42
VYHODNOCENÍ EXPERIMENTU.....	43
1.7 STRUKTURA.....	44
1.8 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE.....	47
1.9 OPTICKÉ VLASTNOSTI.....	49
1.10 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI.....	50
1.11 VLASTNOSTI VRSTEV DEPONOVANÝCH Z KOVOVÝCH TERČŮ.....	52
ZÁVĚR	54
POUŽITÁ LITERATURA.....	53
[1] FIALA, JAROSLAV, VACLAV MENTL A P SUTTA. STRUKTURA A VLASTNOSTI MATERIALU. VYD. 1. PRAHA: ACADEMIA, 2003, 572 P. ISBN 80-200-1223-0.	53
[2] HTTP://WWW.CZREA.ORG/ . [ONLINE]. [CIT. 2014-04-09]. DOSTUPNÉ	

Z: HTTP://WWW.CZREA.ORG/CS/DRUHY-OZE/FOTOVOLTAIKA	53
[3] KAJLOVÁ, MARTINA. VLIV KLIMATICKÝCH FAKTORŮ NA PROVOZ A EFEKTIVITU FVE. PLZEŇ, 2012. BAKALÁŘSKÁ PRÁCE. ZČU PLZEŇ.	53
[4] TANDEMOVÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY: JEDEN ZE SMĚRŮ VÝZKUMU A VÝVOJE V OBLASTI FOTOVOLTAIKY III.GENERACE.TANDEMOVÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY [ONLINE]. 2012, I, S. 6 [CIT. 2014-04-21]. DOSTUPNÉ Z: 147.228.94.30/IMAGES/PDF/ROCNIK2012/CISLO1_2012/R6C1C3.PDF.....	53

Seznam symbolů

λ [m]	vlnová délka
ν [°]	úhel odrazu paprsku
ZnO	oxid zinečnatý
E_p	excitovaná hladina
E_q	základní hladina
c [m/s]	rychlost světla
h [-]	Planckova konstanta
J.s	joul sekunda
T_i [%]	integrální propustnost
d_{hkl}	mezirovinná vzdálenost
ν_{hkl}	Braggův úhel
sin	sinus
n	řád difrakce
I_{int}	intenzita difrakční čáry
I_0	intenzita v maximu difrakční čáry
$2w$	úhlová vzdálenost mezi body
β	integrální šířka difrakční čáry
Φ	tvarový faktor čáry
$\langle \varepsilon \rangle$	průměrná velikost mikrodeformace
$\langle D \rangle$	průměrná velikost krystalitů
cos	cosinus
tan	tangens
β_g^f	Gaussova složka integrální šířky
β_c^f	Cauchyho složka integrální šířky
$\sigma_1 + \sigma_2$ [Pa]	velikost biaxiálního napětí
E	Youngův model
μ [-]	Poissonovo číslo
$d_{exp} - d_0$	mezirovinná vzdálenost z experimentálních dat
RF	radiofrekvenční
dc	stejnoseměrný proud
a-Si	amorfní křemík
a-Si:H	amorfní hydrogenizovaný křemík
TCO	transparentní vodivý oxid
ZnO:Al	hliníkem dopovaný oxid zinečnatý
ZnO:Ga	galiem dopovaný oxid zinečnatý
ZnO:Sc	skandiem dopovaný oxid zinečnatý
E_g [eV]	šířka zakázaného pásu
μ -Si	mikrokrystalický křemík
c-Si	krystalický křemík
A, B, C	složky prvků (sloučenin)
k	obecně počet atomů (molekul)
wA	hmotnostní zlomek složky A
M_r	molekulová relativní hmotnost látky
O	kyslík
A_r	atomová relativní hmotnost složky

Úvod

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na vývoj vodivých transparentních vrstev oxidu zinku pro použití v tenkovrstvém fotovoltaickém článku.

V úvodu práce se zabývám teorií fotovoltaiky, její historií, používanými materiály pro fotovoltaické články, přeměnou slunečního záření na elektrický proud, jejím rozdělením dle generací a popisem tenkovrstvého a tandemového fotovoltaického článku.

V kapitole 1.2 popisuji transparentní vodivý oxid – TCO, jeho funkci v článku, další příklady využití a podrobněji se zmiňuji o oxidu zinečnatém.

V třetí teoretické části se zabývám depozicí tenkých vrstev a zjišťování jejich fyzikálních vlastností pomocí UV/VIS spektrometru (propustnost), profilometru (tloušťka vrstev), rentgenovou difrakcí (struktura krystalitů ve vrstvách).

V následující části popisuji cíle své diplomové práce.

V experimentální části se zabývám popisem depozičních procesů a popisem konkrétních použitých přístrojů zmíněných výše a popisuji zde navíc měření rezistivity jednotlivých článků, přípravu substrátu a další.

V poslední části práce se zabývám vyhodnocením výsledků experimentu, vytvořením tabulek hodnot různých vzorků a popisuji vzniklé závislosti.

Teoretická část

1.1 Fotovoltaika

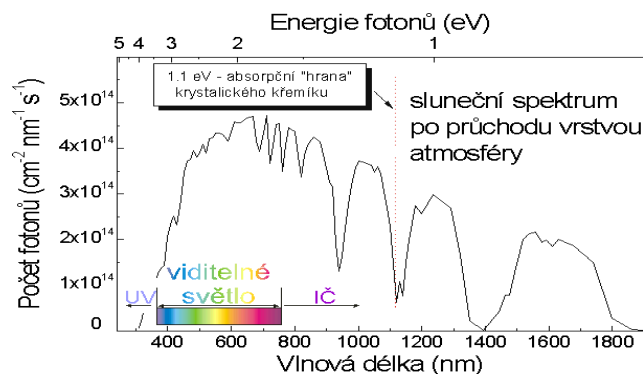
Slovo fotovoltaika označuje technologii, která umožňuje výrobu elektrické energie ze slunečního záření. Velkou výhodou sluneční energie je to, že se jedná o teoreticky nevyčerpatelný, ale pouze zatím z malé části využitý zdroj energie.

Historie fotovoltaického jevu spadá již do roku 1839, kdy mladík jménem Alexandr Edmond Becquerel objevil fotovoltaický jev při experimentech. Fyzikálně popsal tento jev Albert Einstein v roce 1904. Díky tomuto popisu získal Nobelovu cenu, za práci pro rozvoj teoretické fyziky, zejména za objev zákona fotoelektrického efektu. Toto ocenění získal v roce 1921. O pět let dříve pak další držitel Nobelovy ceny Robert Millikian experimentálně potvrdil platnost fotovoltaického jevu. První pokusy byly zaznamenány v sedmdesátých letech 19. století, kdy byly zjištěny změny vodivosti selenu při jeho osvětlení a byl sestaven první selenový fotočlánek s tenkou vrstvou zlata Charlesem Frittem kolem roku 1883, kdy jeho účinnost dosahovala pod 1%. První patent byl podán v roce 1946 Russellem Ohlem, který stál na počátku rozvoje křemíkových solárních článků. Skutečný fotovoltaický článek, který měl účinnost 6%, byl vyroben z krystalického křemíku v roce 1954, v Bellových laboratořích. Nástupem kosmického výzkumu nastává větší rozvoj fotovoltaiky v šedesátých letech 20. století, kdy sluneční články slouží jako zdroj energie pro družice. Vůbec první družicí, která využívala k získání energie sluneční paprsky, byl ruský Sputnik 3. Dalším mezníkem pro rozvoj fotovoltaiky byla celosvětová ropná krize v roce 1973.[2][14]

1.1.1 Základy fotovoltaické přeměny

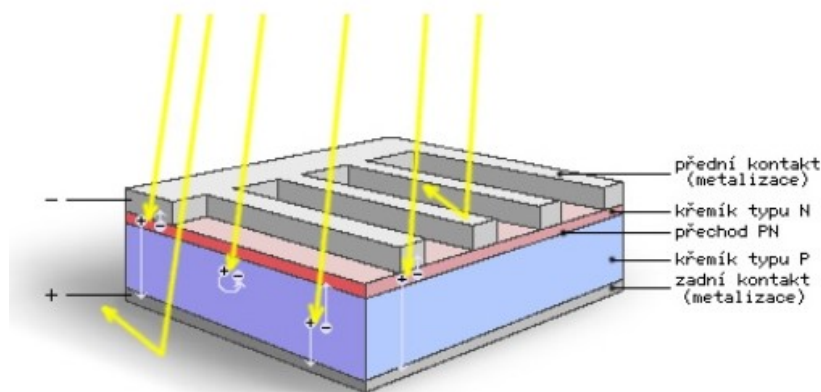
Podstata fotovoltaické přeměny solární energie je založena na vnitřním fotoelektrickém jevu v polovodičích, kde se energie dopadajících fotonů mění na energii elektrickou. Jestliže na fotovoltaický článek dopadají fotony s větší energií, než jaká odpovídá šířce zakázaného pásu, tedy fotony z viditelné části elektromagnetického spektra dopadajícího záření, dochází ke generování párů elektron-díra. Pak fotony odevzdávají svou energii a pohlcují se. Páry elektron-díra generované v oblasti PN přechodu jsou od sebe odděleny elektrickým polem mezi vázanými prostorovými náboji. Tím jsou díry urychleny ve směru

pole a elektrony opačně. Mezi opačnými poly fotovoltaického článku se objeví elektrické napětí a po zapojení do elektrického obvodu teče obvodem stejnosměrný proud.[5]



Obr. 1 Absorpce slunečního spektra[3]

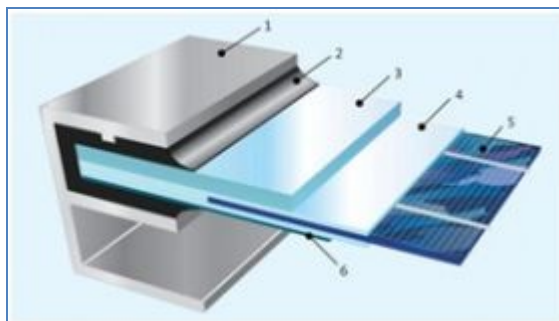
K přeměně dopadajícího slunečního záření na elektřinu lze využít jen jeho část. Jsou využívány jen fotony s energií odpovídající šířce zakázaného pásu. Fotony s nižší energií článkem projdou nebo jsou v materiálu pohlceny a jejich energie se přemění na teplo. U fotonů s vyšší energií je využita pouze část odpovídající šířce zakázaného pásu a zbytek je opět přeměněn na teplo.[6]



Obr. 2 Řez fotovoltaickým článkem[3]

Články jsou složeny z několika vrstev. Jedna z nich je antireflexní vrstva snižující odraz slunečních paprsků. Přední strana je ve formě mřížky, která nebrání průchodu světla. Zadní strana je ve formě souvislého povlaku, který slouží jako odrazová vrstva. Z obou stran je pak dvojice kontaktů, které sbírají a odvádějí vznikající elektrický proud.[3]

Na Obr. č. 3 jsou naznačeny vrstvy fotovoltaického panelu, od jedné do šesti, je hliníkový rám, těsnění, tvrzené sklo, folie EVA, fotovoltaický článek z křemíku a vodotěsná folie z umělé hmoty.[3]



Obr. 3 Vrstvy

fotovoltaických panelů[3]

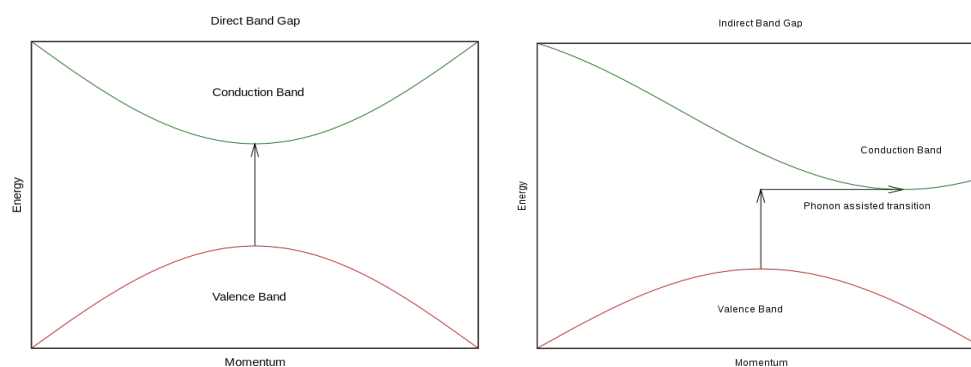
Jednotlivé články jsou do fotovoltaických panelů skládány v serioparalelním zapojení. Celá soustava je hermeticky uzavřená, protože je nutné chránit křemíkový PN přechod před znečištěním a vlhkostí.[3]

1.1.2 Polovodiče

Jedná se o látky, které mají měrný odpor menší než izolanty a mnohem větší než kovové vodiče. Mají silnou závislost na osvětlení a na teplotě. Mezi nejvýznamnější polovodiče patří křemík, germanium, fosfor, selen, arzen atd. Patří mezi základní materiály polovodičových součástek (diody, tranzistory, unipolární tranzistory, atd.) a zároveň jsou používány jako složky a příměsi polovodičových sloučenin.[7]

Polovodivé vlastnosti nejsou jen výsadou pevných látek, ale jsou známé i také kapalně polovodiče. U těchto polovodičů je zásadní nevýhoda a to difuze atomů, z tohoto důvodu nelze vytvořit stabilní strukturu s nehomogenním dotováním.[1]

Jedná se tedy o látky, které mají vlastnosti jak vodiče, tak izolátoru (za nízkých teplot). Pro aplikace polovodiče je důležitá nejen pásová struktura, ale i typ krystalové struktury. Z tohoto hlediska je dělíme na polovodiče s přímým přechodem a s nepřímým přechodem. Polovodiče s přímým přechodem vykazují silnou zářivou rekombinaci. Jsou charakteristické tím, že maximum energie ve valenčním pásu a minimum ve vodivostním pásu leží ve stejném bodě Brillouinovy zóny. Polovodiče s nepřímým přechodem mají zářivou rekombinaci velmi nepravděpodobnou, protože je k ní potřeba emise či absorpce fotonu. Do skupiny s nepřímým přechodem patří většina polovodičů, včetně křemíku a germania.[6]



Obr. 4 Schéma polovodiče a) s přímým přechodem b) s nepřímým přechodem[23]

Polovodiče jsou dále charakterizovány svojí polovodivostí. Dělí se na vlastní a nevlastní. S vlastní polovodivostí jsou čisté polovodičové prvky, které při teplotě absolutní nuly, mají pevně lokalizované valenční elektrony ve valenční vrstvě. Materiál se při této teplotě chová jako izolant. Pokud mu dodáme energii, pak některé elektrony získají energii k překonání zakázaného pásu. Přeskočí do vodivostního pásu z valenčního. Nevlastní polovodivost může být vyvolána přítomností nečistot, tedy dotováním. Díky nečistotám vznikají v krystalu nové energetické hladiny, které mohou ležet v mezeře mezi zaplněným pásem a nejbližším vakantním pásem. Pak tyto hladiny působí jako můstek pro excitované elektrony z nižšího pásu.[6]

Dotování znamená, že jsou přidávány příměsi do polovodiče pro zlepšení mechanických, optických, nebo elektrických vlastností. Tímto způsobem je zvyšována koncentrace volných vodivostních děr nebo elektronů. Příměsi jsou děleny na akceptorové, nebo na donorové. Akceptorové příměsi mají zvýšený obsah děr. Tohoto stavu je dosaženo přidáním prvků s menším počtem valenčních elektronů. Tento typ polovodivosti je nazýván p-typem. Donorové příměsi mají naopak zvýšený obsah elektronů. Tohoto stavu je dosaženo přidáním prvku, který má o jeden valenční elektron více než polovodič. Je objeven u sloučenin obsahujících nadbytek kovu. Polovodič s tímto stavem je nazýván n-typem.[6]

1.1.3 Generace fotovoltaických článků

Fotovoltaika prochází neustálým vývojem jako každý vědní obor. Fotovoltaické články jsou rozdělovány do tzv. generací. Každá z nich má specifické vlastnosti.[2]

1.1.3.1 První generace

Základem této generace je křemíková deska, která je i dnes nejrozšířenější technologií na trhu asi cca 90%. Dosahují poměrně vysoké účinnosti, která v sériové výrobě

je 16 až 19% a v laboratorních podmínkách dosahuje až 24%. Tyto články se začaly prodávat již v sedmdesátých letech 20. století.[2]

Mezi typy krystalických článků první generace patří:[2]

- polykrystalické nebo multikrystalické (multi c-Si) s průměrnou účinností 14%
- monokrystalické (mono c-Si) s účinností obvykle 15-20%
- páskové plátky

1.1.3.2 Druhá generace

Pro vývoj druhé generace byla impulsem především snaha o snížení výrobních nákladů úsporou základního materiálu, tedy křemíku. Články mají 100krát až 1000krát tenčí aktivní absorbující polovodičovou vrstvu. Představiteli jsou články z amorfního a mikrokrystalického křemíku. Úsporou materiálu došlo k poklesu výrobních nákladů oproti první generaci, ale dosahovaná účinnost je nižší, v sériové výrobě pod 10%. Výhodou těchto článků je volba substrátu, na které se tenkovrstvé struktury deponují a pokud je použit flexibilní materiál (organické, kovové) můžeme je značně využít pro širší aplikační sféru. Na trh přišly články druhé generace v polovině osmdesátých let 20. století.[2]

V současné době jsou komerčně dostupné tyto typy druhé generace:[2]

- amorfní křemík (a-Si) s účinností 5-9%
- měď indium/galium diselenid/disulfid (CIS,CIGS) s účinností 10-12%
- kadmium telurid (CdTe) s účinností 10-12%

1.1.3.3 Třetí generace

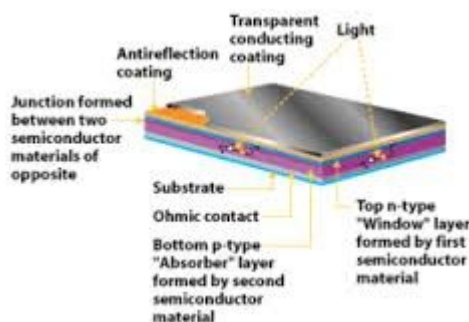
Hlavním cílem třetí generace je snaha o maximalizaci počtu absorbovaných fotonů a následně generovaných párů elektron-díra, tedy maximalizaci proudového zisku. Dalším z cílů této generace je i maximalizace využití energie dopadajících fotonů a tedy napěťový zisk fotovoltaických článků.[2]

Pozornost je především věnována ve více směrech, jako jsou vícevrstvé solární články, termofotovoltaická přeměna, články s vícenásobnými pásy, články využívající kvantových jevů, prostorově strukturované články a organické články.[2]

Jediným dobře fungujícím článkem této generace jsou vícevrstvé struktury (dvojvrstvé tzv. tandemové články a trojvrstvé články). Každá ze substruktur absorbuje určitou část spektra a maximalizuje se tak energetická využitelnost fotonů.[2]

1.1.4 Tenkovrstvý fotovoltaický článek

Tento fotovoltaický článek patří do druhé generace článků. Jeho výhodou je, že je možné ho nanášet kromě tabulí skla i na kovové a plastové fólie a tím je zajištěna nižší spotřeba polovodičových materiálů. K materiálům s dobrou budoucností využitelných v tenkovrstvé technologii patří amorfni křemík (a-Si). V tomto uspořádání je transparentní vodivý oxid používaný jako horní sběrnice nebo jako zpětný reflektor. Přes nízkou účinnost tohoto článku převažují výhody a-Si, zejména nižší spotřeba materiálu a tím pádem nižší výrobní náklady a nízká spotřeba energie ve výrobě. Mají vyšší účinnost při vyšších teplotách nebo při nízkých úrovních slunečního záření. To je důvod, proč je celková roční produkce elektřiny na jednotku instalovaného výkonu vyšší.[19]



Obr. 5 Schéma tenkovrstvého fotovoltaického článku[22]

1.1.5 Tandemový fotovoltaický článek

Jedná se o článek třetí generace, který je využitelný v praktickém životě a má potenciál se stát v budoucnu plnohodnotnou částí elektroenergetiky. Je to díky tomu, že využívá dva polovodičové materiály o různé šířce zakázaného pásu v jediném fotovoltaickém článku, který umožňuje absorpci elektromagnetického slunečního záření s výrazně větší efektivitou než v případě fotovoltaického článku s jedním polovodičovým materiálem.[4]

V tabulce níže stojí za povšimnutí porovnání základních parametrů tandemových článků s články první (c-Si) a druhé generace ($\mu\text{c-Si:H}$, a-Si:H). Je vidět, že články tandemové mají výrazně vyšší hodnoty elektrického napětí naprázdno V_{oc} a naopak nižší hodnoty hustoty elektrického proudu nakrátko J_{sc} . [4]

Typ článku	c-Si	μ c-Si:H	a-Si:H	a-Si:H/ μ c-Si:H
Tloušťka[μ m]	300	0,86	0,38	0,4/1,4
Účinnost[%]	16,9	8,5	8	10,9
FF[%]	70,5	71,4	71	68,2
J_{sc} [mA/cm ²]	35	19,9	12,8	11,4
V_{oc} [mV]	510	598	883	1391

Tab. 1 Rozdíly parametrů mezi jednotlivými generacemi[4]

Napětí naprázdno tandemových článků se blíží až k hodnotě 1400mV, což je skoro trojnásobek článků c-Si, tedy první generace. Proud nakrátko je v porovnání s první generace třetinový. Účinnost je o 6% menší než první generace. Z tabulky je také vidět, že tloušťka vrstev je mnohem menší, která se pohybuje v jednotkách μ m oproti první generaci, což je velkou výhodou tandemových článků a tedy velká úspora materiálu.[4]

1.1.5.1 Princip tandemového fotovoltaického článku

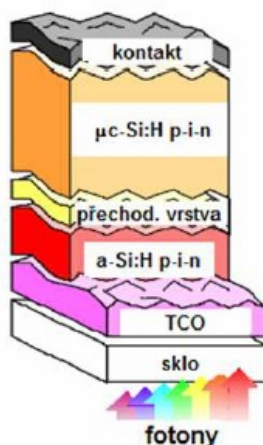
Tandemový článek využívá principu fotovoltaické přeměny. Elektron i díra mají tzv. střední dobu života, jedná se o dobu, kdy jsou odděleně. Během této doby jsou nosiče náboje volné a jsou schopné se pohybovat po určité dráze difúzí. Aby byl vytvořen článek s určitým elektrickým napětím na výstupu, musí se tyto nosiče náboje oddělit a zabránit jejich rekombinaci. Za tímto účelem je vytvořen rozdíl elektrického potenciálu a k tomu je využíván p-i-n přechod.[4][18]

1.1.5.2 Struktura tandemového fotovoltaického článku

P-i-n přechod je skládán ze tří oblastí, z oblastí tzv. intristického polovodiče i a ze silně legovaných oblastí p^+ a n^- . Oblast intristického polovodiče má zásadní význam funkce polovodivého přechodu, ale i tandemového fotovoltaického článku. Této vrstvě se říká aktivní, protože absorbuje fotony dopadajícího elektromagnetického záření a je zde vytvářen pár elektron-díra. P-typové a n-typové vrstvy obsahují větší množství poruch než intristická absorpční vrstva. Proto jsou p- a n-typové vrstvy tenčí, aby v nich docházelo k minimální rekombinaci volných nosičů.[4][18]

Na rozdíl od druhé generace využívají tandemové články dva p-i-n přechody, kvůli efektivnější absorpci slunečního záření. Každý článek je tvořen dalšími částmi, mezi ně patří

TCO – transparentní vodivý oxid, jehož funkce je popsána v článku níže. Substrát, na němž je celý článek deponován a skrz který vstupují fotony slunečního záření a z přechodové vrstvy mezi jednotlivými subčládky.[4]

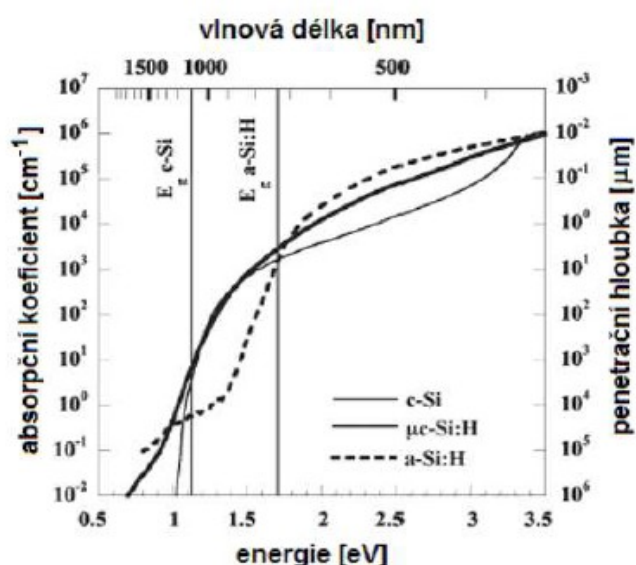


Obr. 6 Struktura tandemového fotovoltaického článku[4]

1.1.5.3 Základní materiály tandemového fotovoltaického článku

Při rozhodování o použití materiálu pro tandemové články hraje velkou roli energetická šířka zakázaného pásu absorpční vrstvy, tedy p-i-n přechodů. Konkrétně je využíván amorfnní hydrogenizovaný křemík (a-Si:H) a mikrokrystalický hydrogenizovaný křemík ($\mu\text{c-Si:H}$).[4]

Každý z těchto materiálů absorbuje jen část dopadajícího elektromagnetického záření. Tím se maximalizuje energetická využitelnost fotonů.[4]



Obr. 7 Závislost koeficientů absorpce různých forem křemíku na energii fotonů[19]

Z obrázku výše je vidět, že při energii fotonů 1,75eV mají vyšší absorpční koeficient vrstvy a-Si:H a při nižší energii než je 1,75eV mají naopak vyšší hodnotu koeficientu vrstva $\mu\text{-Si:H}$. Z toho plyne, že vrstva a-Si:H absorbuje lépe viditelné světlo o kratších vlnových délkách a druhou vrstvou je naopak využíváno světlo s delšími vlnovými délkami.[4][18]

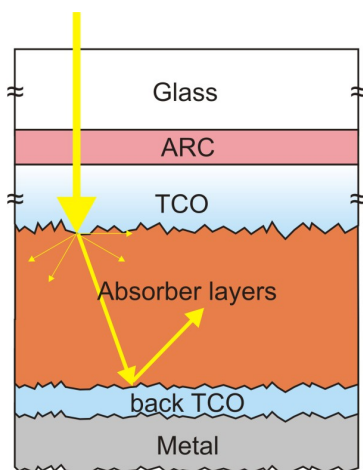
Jednotlivé subčlánky se také liší tloušťkou vrstev. U spodního subčlánku je tloušťka kolem 200nm, zatímco u horního je až desetkrát větší. Je to dáno tím, že $\mu\text{-Si:H}$ je nepřímý polovodič, proto je nutná větší tloušťka k absorpci fotonů. P-, n- vrstvy v obou subčláncích se pohybují od 10 do 30nm. Amorfni křemík absorbuje sluneční záření 40krát lépe než křemík mikrokrytalický.[4]

1.2 Transparentní vodivé oxidy (TCO-transparent conductive oxides)

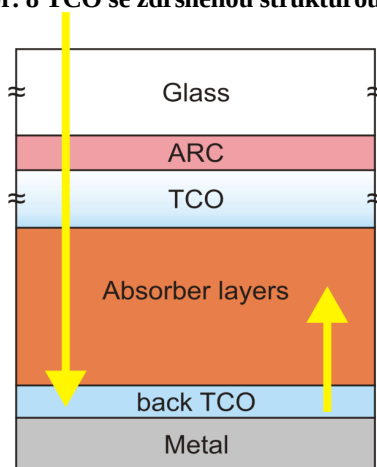
Elektricky vodivé oxidy (TCO) jsou ternární, binární nebo multikomponentní sloučeniny alespoň jednoho kovového prvku. Mají velmi široký zakázaný pás energie, která je větší než 3eV. Jeho limitní hodnota rezistivity je kolem 0,001 $\Omega\cdot\text{cm}$ a extinkční koeficient k ve viditelné oblasti elektromagnetického záření je nižší než 0,0001, což je způsobeno šířkou zakázaného pásu. Této pozoruhodné kombinace vodivosti a transparency je dosaženo výrobou nestechiometrického složení, nebo přítomností vhodného dopantu.[8][9]

1.2.1 Funkce TCO

Transparentní vodivý oxid má v sestavě tenkovrstvého fotovoltaického článku dva hlavní účely. Prvním účelem je, že na vstupní straně článku propouští dopadající fotony a odvádí volné nosiče elektrického náboje, který vzniká absorpcí fotonů v absorpční vrstvě do vnějšího obvodu. Druhým účelem je, že za p-i-n strukturou vrací neabsorbované fotony zpět do p-i-n struktury a tvoří vrstvu mezi a-Si:H strukturou a zadním kovovým (Ag+Al) kontaktem článku.[4]



Obr. 8 TCO se zdrsňenou strukturou[21]



Obr. 9 Funkce TCO[21]

1.2.2 Příklady používaných TCO

V roce 1907 je objeveno panem Badekerem, že takové charakteristické rysy u tenkých vrstev vykazuje CdO . Později bylo objeveno, že podobné vlastnosti mají sloučeniny india, cínu a zinku s oxidem a jejich sloučeniny lze také zařadit do skupiny TCO. Došlo ke zlepšení elektrické vodivosti bez degradace jejich propustnosti dopováním těchto oxidů. V dnešní době se nejčastěji využívají hliníkem dopovaný oxid zinečnatý ($ZnO:Al$), cínem dopovaný In_2O_3 (ITO) a antimonem nebo fluorem dopovaný SnO_2 (ATO nebo FTO).[9]

Materiál	Rezistivita [$\Omega \cdot cm$]	Depoziční metoda
Zn_2SnO_4	$1,7 \cdot 10^{-2}$	rf MSD*
$ZnSnO_3$	$4 \cdot 10^{-3}$	rf MSD (RT)
$MgIn_2O_4$	$4,3 \cdot 10^{-3} - 7,9 \cdot 10^{-4}$	rf naprašování* - rf MSD (RT)
$GaInO_3$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	rf MSD*
$(Ga, In)_2O_3$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	dc MSD (RT)
$Zn_2In_2O_5$	$3,9 \cdot 10^{-4} - 2,9 \cdot 10^{-4}$	rf MSD (RT) - dc MSD (RT)
$In_4Sn_3O_{12}$	$2 \cdot 10^{-4}$	dc MSD (350°C)

Tab. 2 Různé druhy TCO - jejich rezistivita a příprava depozičních vrstev[9]

V tabulce jsou použité zkratky z anglického jazyka, pro upřesnění MSD je depozice magnetronového naprašování, rf je radiofrekvenční, RT je pokojová teplota, dc je stejnosměrný proud. Depoziční metoda označená * znamená, že prvky jsou vyžíhané. Žíhání a magnetronové naprašování je vysvětleno o několik kapitol níže.[9]

Mezi potenciální a aktuální aplikace tenkých vrstev TCO patří transparentní elektrody pro fotovoltaické články, transparentní elektrody pro ploché panelové displeje, rozmrazovací okna, nízko-emisní okna, světlo emitující diody, polovodičové lasery a tenkovrstvé transparentní tranzistory.[6]

1.2.3 Oxid zinečnatý (ZnO)

Jedná se o prvky, které patří mezi polovodičové oxidy typu $A^{II}B^{VI}$. Vyznačuje se velkým zakázaným pásmem přibližně 3,3eV. Krystalizuje v těsně uspořádané hexagonální (šesterečné) mřížce, kterou je možné připravit ve formě tenké vrstvy celou škálou depozičních technik. Například se používají techniky CVD, pulzní laserové depozice a naprašování.[1]

V současné době je velký zájem o ZnO založený na možnostech růstu epitaxních vrstev, nanotyčinek a odpovídajících objektů nebo kvantových teček v naději, že se získají radiačně tvrdé materiály pro elektronické zařízení v odpovídajícím prostředí, nebo materiály pro modrou UV optoelektroniku. Dále se získají materiály pro elektronické obvody, které jsou transparentní ve viditelné oblasti záření, zředěné nebo feromagnetické materiály pro polovodičovou spintroniku (při dopování Co, Mn, Fe, V nebo podobnými elementy).[1]

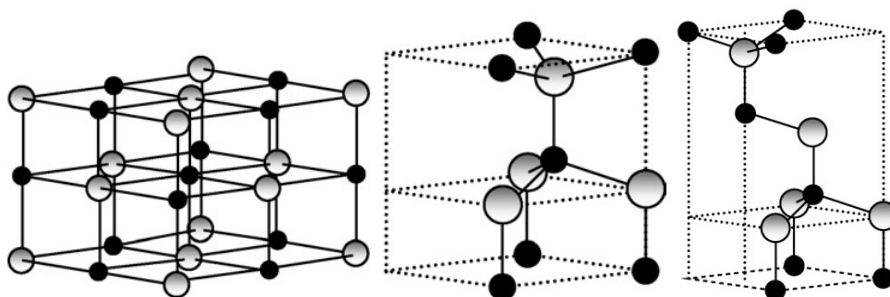
Tabulka níže znázorňuje příměsi a jejich příměsový objem, rezistivitu a koncentraci nosičů pro ZnO vrstvu. Ukazuje minimální rezistivity a maximální koncentrovanost nosičů dosažené ve vrstvách ZnO, které byly připravené s optimálním nadopovaným objemem pro odlišné příměsi.[9]

příměs	příměsový objem [%]	rezistivita [$10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$]	koncentrace nosičů [10^{20}cm^{-3}]
Al	1,6-3,2	1,3	15
Ga	1,7-6,1	1,2	14,5
B	4,6	2	5,4
Y	2,2	7,9	5,8
In	1,2	8,1	3,9
Sc	2,5	3,1	6,7
Si	8	4,8	8,8
Ge	1,6	7,4	8,8
Ti	2	5,6	6,2
Zr	5,4	5,2	5,5
Hf	4,1	5,5	3,5
F	0,5	4	5

Tab. 3 Příměsi a příměsový objem pro ZnO vrstvu[9]

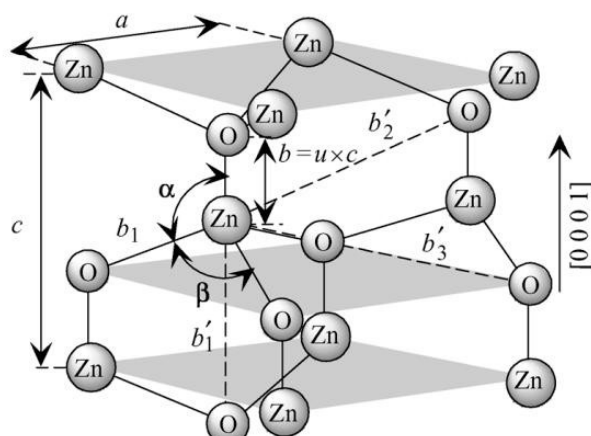
1.2.3.1 Krystalová struktura

Liší se od ostatních polovodičů, které krystalizují v kubické soustavě zinkové běloby a hexagonální wurtzitové struktury, se oxid zinečnatý vyskytuje ve třech typech strukturního uspořádání.[1]



Obr. 10 Struktura a) kubické kamenné soli b) hexagonální wurtzit c) kubická zinková běloba[17]

Nejčastěji má vysoce orientovanou hexagonální strukturu wurtzitového typu (obr. č. 10 a obr. č. 11). Kubická zinková běloba je do určité míry stabilní při epitaxiálním růstu ZnO na vhodný kubický substrát, zatímco kubická kamenná sůl je stabilní pouze pod tlakem.[10]



Obr. 11 Schéma wurtzitové ZnO struktury s mřížkovým parametrem α v bazální rovině a c v bazálním směru. Parametr u je vyjádřený jako délka vazby na vzdálenost „nejbližšího souseda“ b závisejícího na c (0,375 v ideálním krystalu), parametr c/a je u ideálního krystalu roven 1,633; α a β vazebné úhly (v ideálním krystalu 109,47°) a tři typy vzdálenosti druhých nejbližších sousedů b'_1, b'_2, b'_3).[10][17]

Za teploty 300K jsou mřížkové parametry pro wurtzitovou strukturu následující:

parametr α	parametr c	parametr c/a	hustota ρ
0,32499 nm	0,52066 nm	1,60208	5700 kg/m ³

Tab. 4 Parametry pro wurtzitovou strukturu[10]

Diamantová struktura, zinková běloba a krystalová struktura wurzitového typu jsou charakteristické pro kovalentní chemickou vazbu. Skupina IV v prvkové soustavě, do níž patří křemík, germanium nebo diamant, mají výhradně kovalentní vazbu. Při přechodu ze IV. skupiny přes polovodičové sloučeniny se zvyšuje podíl iontové vazby a končí to u nevodičů. [1]

K vlastní absorpci v polovodičích dochází v důsledku interakce fotonu s elektronem. Aby elektron přešel do vodivostního pásu, musí energie fotonu být větší nebo rovna energii odpovídající energii šířky zakázaného pásu. Pásová struktura dává informaci o jednočásticovém stavu elektron nebo díra.[1]

1.2.3.2 Elektrické vlastnosti

Z hlediska elektrických vlastností se stechiometrické vrstvy ZnO vyznačují vysokou rezistivitou v řádu $10^5 \Omega cm$, která může být pro piezoelektrické aplikace zvýšená vhodnou technologií až na $10^{11} \Omega cm$. [1]

Naproti tomu nestochiometrický, nebo hliníkem dotovaný ZnO je charakterizován nízkou rezistivitou $10^{-4} \Omega cm$. Tato nízká rezistivita je způsobena relativně vysokou koncentrací nosičů náboje při jejich nízké pohyblivosti jako výsledek Al^{3+} iontů

zabudovaných do substitučních poloh Zn^{2+} iontů, vytvářejících efektivní plytké donorové hladiny. Vysoko transparentní vodivé hliníkem dotované vrstvy ZnO jsou vhodné pro pevnolátkové displeje, UV detektory, optické vlnovody a solární články. Další zajímavou aplikací ZnO v mikroelektronice by mohly být tranzistory, vyrobené na jeho bázi. Za tímto účelem je snaha vytvořit polovodivý ZnO s p typem vodivosti a monolitický $p-n$ přechod.[1]

1.2.3.3 Piezoelektrické vlastnosti

Piezoelektrické vlastnosti oxidu zinku jsou zvýšené vysokou rezistivitou přednostně orientovaných tenkých vrstev se sloupcovitou strukturou zrna, orientované ve směru kolmém na substrát. Využívají se přednostně dvě orientace polykrystalické ZnO, které jsou důležité. První je orientace ve směru kolmém nebo ve směru rovnoběžném na podložku.[1]

Využívá se v širokém spektru součástí a elementů v mikroelektronice, optoelektronice, mikromechanice a speciálně v oblasti senzorů a aktuátorů pro jeho speciální vlastnosti, jako například akusticko-elektrické, optické, opto-elektronické, pyro-elektrické a chemo-elektrické. Dále má uplatnění v mnoha aplikacích polovodičové technologie, například při vývoji solárních článků pro jeho dobrou transparentci ve viditelné oblasti spektra. Hodí se pro prvky s využitím povrchových akustických vln pro jeho dobré piezoelektrické vlastnosti. [1]

1.3 Depozice tenkých vrstev

Pro depozici tenkých vrstev jsou používány dvě metody, chemická depozice (Chemical Vapour Deposition-CVD) a fyzikální (Physical Vapour Deposition-PVD). Toto rozdělení je pouze formální, protože některé metody jsou založeny na obou principech.[6]

Ve své práci jsem se zabýval fyzikální depozicí. Slouží k popisu různých metod užívaných k depozici tenkých vrstev kondenzací zplyněných materiálů na různé typy povrchů. Tato metoda je založena na čistě fyzikálních procesech-např. odpařování ve vakuu za vysoké teploty.[6]

PVD je metoda, která se široce využívá při výrobě například povlaků řezných nástrojů pro obrábění kovů, nebo při výrobě polovodičových zařízení.[6]

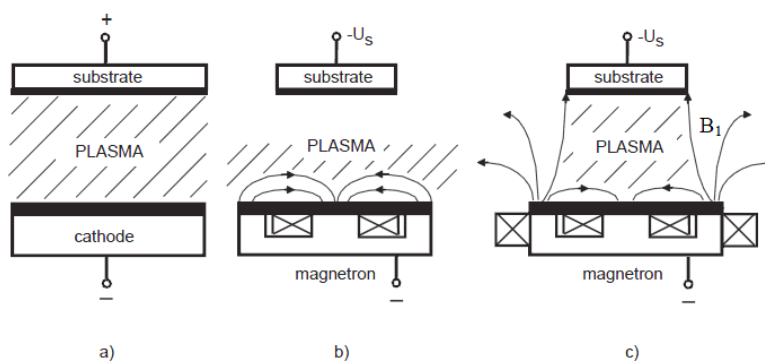
Fyzikální depoziční procesy se dělí do několika skupin:[6]

- Fyzikální depozice elektronovým svazkem-deponovaný materiál je zahřátý za vysokého tlaku ve vysokém vakuu

- Odpařovací depozice - deponovaný materiál je zahřátý elektrickým odporem v „nízkém” vakuu za vysokého tlaku

- Depozice katodovým obloukem-vysokovýkonný oblouk je řízen z materiálu terče, odkud je vystřelen směrem k substrátu.

- Pulzní laserová depozice (PLD)-fokusovaný laserový svazek dopadá na terč, díky vysoké hustotě záření se materiál terče sublimuje do plazmového obláčku a zkondenzuje na podložce umístěné nad terčem. Princip PLD připomíná princip odpařovací depozice, jen v tomto případě je zdrojem tepla pro odpaření materiálu laserový svazek.



Obr. 11 a)katodová depozice b)konvenční depozice c)vyvážená depozice[12]

Posledním fyzikální depoziční proces je naprašování. Jedná se o způsob, který jsem použil při deponování svých vzorků v této diplomové práci. Na terč z vodivého materiálu, nebo v případě RF nevodivého, je přiveden vysoký záporný potenciál v řádu kilovoltů. Komora je vakuovaná před depozicí na tlak cca 0,0002Pa pro dosažení vysoké čistoty a odstranění plynu, který je adsorbován na stěnách komory i všech součástkách uvnitř. Do takto vyčištěného prostředí je vpuštěn pracovní plyn. Tlak při samotné depozici je kolem 1Pa. Dle pracovního plynu dělíme naprašování na reaktivní (přidává se aktivní plyn - dusík, kyslík atd.), nebo na nereaktivní (většinou v argonu při tlaku v rozmezí 0,1 až 10Pa).[11][16]



Obr. 12 Komora depozičního systému

Před terčem se zapálí doutnavý výboj, kdy záporně nabitý terč je bombardován kladnými ionty, záporné elektrony dopadají na uzemněnou kostru komory. Těžké ionty rozprašují z terče atomy, které se usazují na vnitřní povrchy. Před terčem se umísťuje substrát, který se může v komoře pohybovat pro lepší zajištění homogenity vrstev, např. rotovat. Rychlost naprašování roste s atomovou hmotností iontů dopadajících na katodu a liší se pro různé rozprašované materiály.[11][15][16]



Obr. 13 Doutnavý výboj-depozice tenké vrstvy

Zvláštním typem je magnetronové naprašování, kde se jedná o zdokonalení technologie klasického naprašování. Pod terčem je umístěn permanentní magnet nebo elektromagnet, které vytvářejí magnetické pole definovaného tvaru. Toto zařízení se nazývá magnetron. Pomocí Lorentzovy síly vznikají elektrony, které se musí pohybovat podél siločar po šroubovici, čímž dojde k výraznému prodloužení jejich dráhy v blízkosti terče a tím se prodlouží doba jejich setrvání v oblasti výboje a zvýší se pravděpodobnost ionizace dalších atomů pracovního plynu. To umožní udržet výboj při nižším napětí (stovky voltů) a nižším tlaku (desetiny pascalu). Díky tomu se to pak pozitivně projeví ve větší čistotě vytvářených vrstev.[11][15]

Parametry depozičního přístroje viz níže, který slouží pro naprašování a napařování elektronovým paprskem. Tento přístroj poloautomaticky kontroluje proces, řídí jen čerpací sestavu a výkon na zdroji je kontrolován obsluhou. Minimální tlak je $4,35 \cdot 10^{-5}$ Pa, který obsahuje turbomolekulární a suchou rotační vývěvu. Jako je výše zmíněno pracovní plyn se používá Argon a jako procesní plyny se využívají kyslík a dusík. Výkon zdrojů je omezen, pro RF naprašování je maximálně 600W a DC maximálně 1500 W.[11][15]



Obr. 14 BOC Edwards TF 600 aparatura

1.4 Zjišťování fyzikální vlastností

1.4.1 UV/Vis spektroskopie

Tento metoda určování dalších vlastností patří pod spektroskopii optickou. Spektroskopie je obor zabývající se teorií a interpretací interakce látky s elektromagnetickým zářením. To přináší cenné údaje o uspořádání atomů v látce, vazbách v molekule nebo energetických hladinách zkoumaných systémů.[6]

Molekuly mají schopnost absorbovat elektromagnetické záření pouze určitých vlnových délek, to je dáno existencí jejich kvantových stavů, které se liší svojí energií. Má-li molekula přejít z nižšího stavu energií do vyššího stavu energií, musí absorbovat záření o frekvenci ν právě odpovídající rozdílu energií mezi energetickými hladinami E_p (excitovaná hladina) a E_q (základní hladina) obou kvantových stavů dle Bohrovy podmínky:[6]

$$\Delta E = E_p - E_q = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

Kde c je rychlost světla ve vakuu ($2,998 * 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), λ je vlnová délka v metrech, h je Planckova konstanta ($6,626 * 10^{-34} \text{ Js}$).[6]

Energii potřebnou pro elektronový přeskok může dodat záření ve viditelné, nebo v UV oblasti.[6]

UV/Vis je často nazývána jako „elektronová spektroskopie“, protože UV/Vis spektra vznikají z excitovaných elektronů. To zahrnuje excitované elektrony z viditelného nebo ultrafialového záření, proto patří UV/Vis spektra mezi molekulová spektra, což znamená, že celková energie molekul je reprezentována jako suma postupných (translačních), vibračních, rotačních a elektronických energií.[6]

Všechny spektrofotometry obsahují 5 základních částí: monochromátor, detektor a zobrazovací systém, zdroj záření, komoru. Dle principu spektrofotometry dělíme na jednopaprskové a dvoupaprskové.[6]

Jednopaprskové jsou levnější a jsou používány jako jednoduché, přenosné nástroje. Uspořádání závisí na použitém detektoru. Pokud použijeme fotonásobič, pak je monochromátor umístěn před vzorkovou komorou a generuje záření přímo dané vlnové délky. Pak je uspořádání: zdroj záření → vstupní clona → hranol → výstupní clona → vzorek → detektor. Druhou možností jednopaprskového detektofotometru je, že se používá detektor s polem diod. Na vzorek dopadá polychromatické záření a konkrétní vlnové délky detekují jednotlivé diody. Pak je uspořádání: zdroj záření → vzorek → vstupní clona → hranol → pole diod.[6]

Moderní laboratorní zařízení je zpravidla založené na dvoupaprskové technologii. Má značné výhody oproti předchozímu zařízení a to je větší termická stabilita a fakt, že stárnutí lamp nehraje hlavní roli. Nevýhodou je, že systém vyžaduje přídavné optické komponenty a jeho citlivost je tím nižší než u jednopaprskového zařízení. Rozdělují se také na dvě skupiny. První zařízení má rozdělovač s jedním detektorem. Uspořádání je pak: zdroj světla → monochromátor → zrcadla → rozdělovač paprsků, kde první část prochází referencí, druhá měřeným vzorkem-zrcadli, které odráží paprsek do detektoru. Druhé má rozdělovač s dvěma detektory. Uspořádání je velmi podobné jako u prvního zařízení, jen paprsky po průchodu referencí nebo vzorkem procházejí přímo do detektorů.[6]



Obr. 15 dvoupaprskový Spektrometr-Specord 210

Na dvoupaprskovém spektrofotometru jsem měřil svůj experiment. Tímto přístrojem se měří transmittance, absorbance a reflektance. Mým úkolem bylo zjistit transmittanci, která byla vyhodnocena speciálním softwarem vyvinutým na pracovišti výzkumného centra Nové technologie (NTC). Transmittance jinak řečeno propustnost se obvykle měří jako poměr intenzit dopadajícího záření ku prošlému (absorbovanému) pro danou vlnovou délku λ . [6]

V oblasti zabývající se fotovoltaickými aplikacemi se nepoužívá spektrální hodnota transmittance, ale častěji se používá integrální propustnost. Ta je definována jako plocha pod křivkou v daném rozsahu. Je zde významná oblast viditelného záření až blízko infračerveného záření $\lambda \sim 400\text{-}1000\text{nm}$. [6]

$$T_{int} = \int_{400}^{1000} T(\lambda) d\lambda \quad (2.2)$$

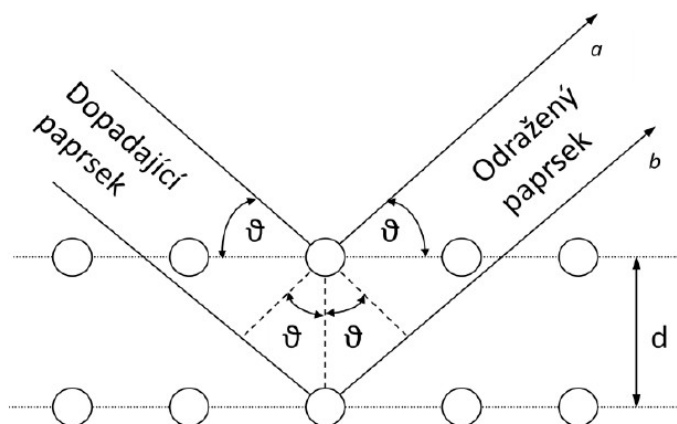
Akceptovatelná vrstva pro fotovoltaické aplikace je, pokud integrální transmittance vrstvy oxidu zinečnatého je větší než 90%.

1.4.2 Rentgenová difrakce (XRD)

Pomocí rentgenové difrakce se získávají strukturální vlastnosti, mezi které patří velikosti krystalitů, mikro a makro deformace, typy krystalové mřížky a typ vazby. [13]

Rentgenová difrakce se zabývá tím, co se děje při interakci rentgenového záření s látkou a vyhodnocením této interakce. *Interakcí rentgenového záření s látkou dochází k procesům, které se nazývají fotoelektrický jev, Comptonův jev, k vzniku elektron-pozitronový pár, dále k emisi záření s vlnovou délkou stejnou nebo téměř stejnou jako má*

integrující záření. Tento typ interakce je důsledkem pružného rozptylu integrujícího záření s látkou a je rozhodující pro vznik difrakčního obrazu.[13]



Obr. 16 Schématické znázornění Braggova zákona[13]

Na atomových rovinách krystalické mřížky dochází k difrakci rentgenového záření. Difrakční maximum neboli difrakční čáru je možné pozorovat, když je dráhový rozdíl vln rozptýlených na sousedních rovinách a je roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého záření. Toto je popsáno Bragovo zákonem:[13]

$$2d_{hkl} \sin \vartheta_{hkl} = n\lambda \quad (2.3)$$

d_{hkl} je meziorovinná vzdálenost v metrech, ϑ_{hkl} je Braggův úhel v radiánech se udává, pod kterým svazek rentgenového záření dopadá na (hkl) systém rovin. Indexy hkl jsou difrakční indexy, které určují mřížkový bod reciproké mříže. Číslo n vyjadřuje řád difrakce a je bezrozměrné, λ je vlnová délka rentgenového záření, která je udávána v metrech.[13]

Používá se monochromatické záření při vyšetřování práškových a polykrystalických materiálů pomocí práškového difraktometru s Bragg-Brentanovým uspořádáním (symetrické semifokusační uspořádání). Toto uspořádání vyžaduje vzorek s rovinným povrchem. Jen krystalografické roviny v tomto případě splňují difrakční podmínku, protože patří mezi jemnozrný materiál (práškový nebo polykrystalický), který obsahuje dostatečný počet krystalitů s rovinami, které jsou rovnoběžné s povrchem vzorku a splňují Braggovu podmínku.[13]

K základním parametrům difrakční čáry patří úhlová poloha nebo těžiště difrakční čáry 2ϑ , kdy úhlovou polohu maxima je možné definovat několika způsoby. Nejvíce

používaný je určení polohy vrcholu profilu difrakční čáry. Pomocí souřadnice průsečíků proložených lineárními úseky profilu, v případě symetrického profilu, je možné určit polohu jeho vrcholu. Nebo experimentální hodnoty můžeme proložit některou analytickou funkcí pomocí metody nejmenších čtverců. Dalším používaným způsobem je určení těžiště profilu, který je vhodný pro nesymetrické profily. Rozdíl vrcholu profilu a její polohy těžiště difrakční čáry může sloužit jako určitá míra asymetrie difrakční čáry. Přesné určení polohy difrakční čáry má zásadní význam pro správný výpočet mezivzrostů a získání informací o mřížkových parametrech a získání deformací a makroskopických napětí.[13]

Dalším parametrem difrakční čáry je intenzita v maximu difrakční čáry I_0 , tato hodnota dává předběžnou informaci o přednostní orientaci krystalitů, o tloušťce vrstvy a částečně i o dokonalosti struktury tenké vrstvy. Dále se využívá integrální intenzita difrakční čáry I_{int} , která je definována jako plocha pod difrakční čarou. Následující parameter je šířka difrakční čáry v polovině výšky FWHM nebo $2w$, jedná se přesněji o úhlovou vzdálenost mezi body, kde intenzita dosahuje přesně do $\frac{1}{2} I_0$. [13]

Posledním parametrem je integrální šířka difrakční čáry β , která je definována jako poměr integrální intenzity a intenzity v maximu difrakční čáry a představuje šířku obdélníku, který má stejnou výšku, jako je intenzita difrakční čáry v jejím maximu a stejnou plochu, jakou je určená intenzita difrakční čáry:[13]

$$\beta = \frac{I_{int}}{I_0} \quad (2.4)$$

Rozšíření profilu difrakční čáry je ještě často charakterizované dvěma šířkovými parametry, na základě kterých je možné vykonat separaci příspěvků rozšíření v důsledku velikosti krystalitů a mikrodeformací. Z těchto parametrů je možné definovat tzv. tvarový faktor čáry:[13]

$$\phi = \frac{2w}{\beta} \quad (2.5)$$

Je možné určit průměrné velikosti mikrodeformací $\langle \epsilon \rangle$ pomocí analýzy profilu čáry, tato hodnota je bezrozměrná a dále lze určit průměrnou velikost krystalitů ve směru kolmém na povrch vzorku $\langle D \rangle$ [nm]. K určení obou parametrů je zároveň možné použít metodu analýzy jedné čáry:[13]

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_g^f}{4 \tan \vartheta} \quad (2.6)$$

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_c^f \cos \vartheta} \quad (2.7)$$

Kde β_g^f a β_c^f jsou Gaussova a Cauchyho složka integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry, λ je vlnová délka požitého záření, udávána v metrech, ϑ je Braggův úhel v radiánech. K získání těchto parametrů je nutné provést dekonvoluci matematické funkce, která vyrovnala tvar přístrojového profilu.[13]

Z rentgenové difrakce lze získat zbytkové napětí ve zkoumaných materiálech. Existuje několik možností, jak určit toto napětí, nevíce se však využívá tzv. „ $\sin^2 \psi$ “ metoda, ve které pro případ dvojosového neboli biaxiálního napětí při Bragg-Brentanově uspořádání, tedy při měření deformací rovin rovnoběžných s povrchem vzorku, kdy $\psi = 0$ dostáváme rovnici:[13]

$$\sigma_1 + \sigma_2 = -\frac{E d_{exp} - d_0}{\mu d_0} \quad (2.8)$$

kde $\sigma_1 + \sigma_2$ je velikost biaxiálního napětí v pascálech, E je Youngův modul v pascálech, μ je Poissonovo číslo pro daný rozměr, které je bezrozměrné, d_{exp} a d_0 je mezivětrinná vzdálenost z experimentálních dat a referenční hodnota. Pro ZnO se uvádí hodnoty $E = 1,23 * 10^{11}$ Pa a $\mu = 0,356$. [13]



Obr. 17 Práškový difraktometer XPERT PRO



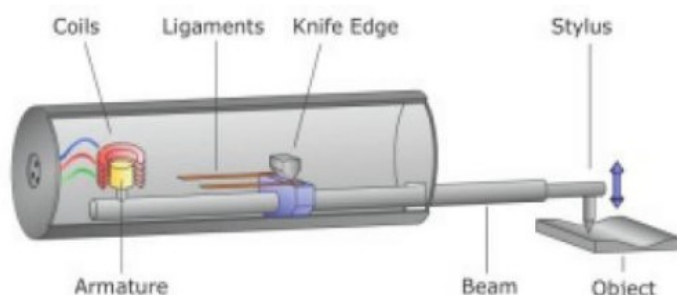
Obr. 18 Pohled do pracovního prostoru práškového difraktometru

Práškový difraktometer se používá pro aplikaci kvalitativní a kvantitativní fázové analýzy, analýzy zbytkových napětí, pro texturní analýzu, pro analýzu změn v krystalové struktuře, dále pro vysokoteplotní fázovou transformaci a pro ultra rychlý záznam dat detektorem PIXcel.

1.4.3 Profilometr

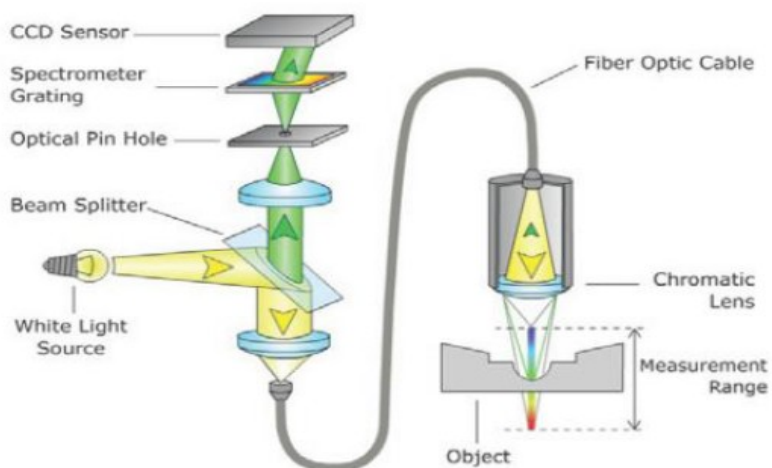
Profilometr je přístroj určený k měření profilu povrchu a jeho popsání z hlediska drsnosti, tvaru struktur, tloušťky vrstvy. Nejdůležitějšími parametry u profilometru jsou vertikální rozlišení, které se pohybuje řádově v nanometrech a vertikální rozsah, který se pohybuje řádově v desetinách milimetru až desítkách milimetrů. Horizontální rozlišení bývá menší v desítkách nanometrů až mikrometry. Tyto parametry závisí na typu profilometru.[10]

Profilometry dělíme na kontaktní a nekontaktní. U kontaktních profilometrů dochází k přímému dotyku hrotu s materiálem a označují se jako Induktivní. Nastavuje se přitlačná síla, která se udává jako jednotky v ekvivalentech mg a to v rozmezí 1 až 50mg. Princip je takový, že dochází k vertikálnímu pohybu diamantového hrotu, jenž je konvertován na elektrický signál využitím určované vzdálenosti.[10]



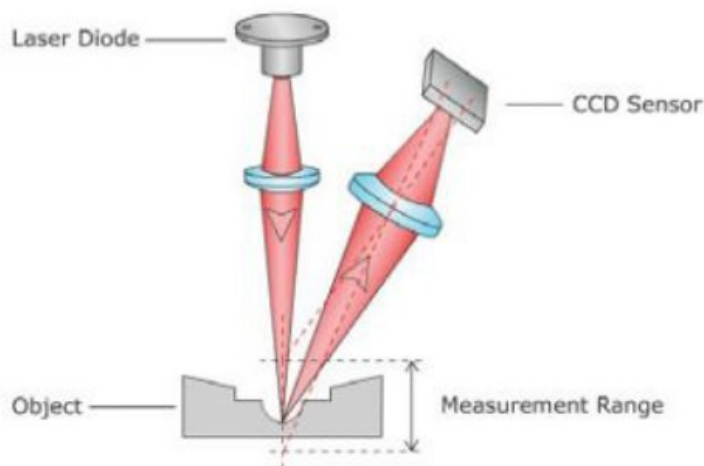
Obr. 19 Kontaktní profilometr indukční[10]

Mezi nekontaktní profilometry se řadí chromaticky konfokální profilometr, jehož chromatická čočka rozloží bílé světlo na jednotlivé vlnové délky, kdy každá vlnová délka je zaměřena do jiné vzdálenosti od čočky objektivu. Zaměřené vlnové délky jsou detekovány spektrometrem a následně z toho je určena vzdálenost.[10]



Obr. 20 Nekontaktní profilometr chromaticky konfokální[10]

Druhým nekontaktním profilometrem je laserový profilometr, kdy rozptýlený laserový paprsek z povrchu vzorku je zaměřen do CCD detektoru a vzdálenost je dopočítávána.[10]



Obr. 21 Nekontaktní profilometr laserový[10]

Pro měření tloušťky svých vzorků jsem využíval kontaktní profilometr, kdy byl propojený profilometr s počítačem a pomocí programu Profiler jsem vyhodnocoval tloušťku svých vzorků. Pro každý vzorek jsem naměřil tři hodnoty a pro další použití těchto hodnot jsem použil průměrnou tloušťku těchto měření a zapsal jsem hodnoty do tabulky, která se nachází níže v mé práci.[10]

1.4.4 Skenovací elektronový mikroskop (SEM)

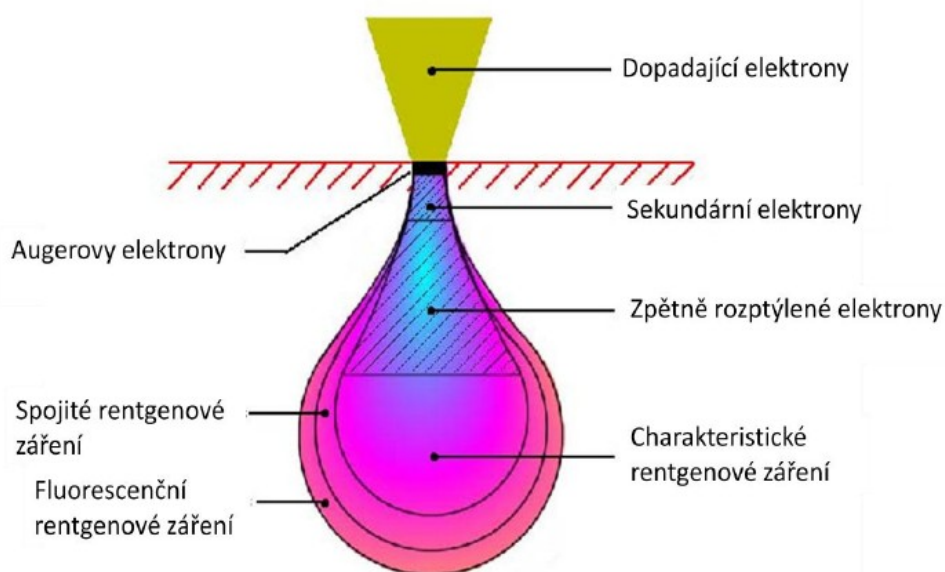
Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je typ elektronového mikroskopu, který tvoří obraz povrchu vzorku skenováním vysokoenergetickým paprskem elektronů. Elektrony interagují na povrchu vzorku nebo blízko něj s atomy, které tvoří signál obsahující informace nejen o povrchové topologii vzorku a chemickém složení, ale i dalších vlastnostech, jako je měrná elektrická vodivost.[10][20]

Obraz je tvořený řádkováním (skenováním) úzkého paprsku elektronů po povrchu vzorku. Náboj na povrchu vzorku způsobuje napěťový kontrast. Reliéfní kontrast je vytvářený rozdílnou topografií povrchu a materiálový kontrast různými protonovými čísly. Hloubka penetrace elektronů dp do materiálu vzorku závisí na atomové hmotnosti materiálu W , protonovém čísle Z , hustotě materiálu ρ a urychlujícím napětí V . [10][20]

Druhy signálu produkovaných SEM zahrnují sekundární elektrony, zpětně rozptýlené elektrony (BSE – back scattered electrons), Augerovy elektrony, charakteristické, spojitě a

fluorescenční rentgenové záření. Na zobrazení těchto signálů jsou nutné speciální detektory: [10][20]

- detektor sekundárních elektronů (SE detektor)
- detektor zpětně odražených elektronů (BSE detektor)
- detektor prošlých elektronů (TE detektor)
- detektor charakteristického rentgenového záření (EDS/WDS) – používá se pro kvalitativní a kvantitativní analýzu chemického složení vzorků
- difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD) – použití v krystalografické analýze, možnost přesně zjistit orientaci krystalové mřížky ve studovaném vzorku



Obr. 22 Schéma interakce elektronového paprsku se zkoumaným materiálem [10].

Mikroskopy mohou maximálně rozlišit (přibližně) pouze dva body, které leží od sebe ve vzdálenosti $\frac{1}{2} \lambda$ (vlnové délky) zdroje záření.[10][20]

Vlnová délka urychleného elektronu je přibližně stotisíckrát kratší než viditelné světlo (elektron urychlený 60kV je přibližně 0,005nm). Rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu je méně než teoretická hodnota, kvůli vadám elektro-optického systému.[10][20]

Cíl diplomové práce

Cílem této diplomové práce bylo:

- 1) Prostudovat současný stav poznání elektrických vlastností oxidu zinku – vliv příměsí
- 2) Seznámit se s procesem magnetronového naprašování a modifikovat depoziční parametry k dosažení nízké rezistivity a zároveň vysoké propustnosti vevyužitelné části spektra
- 3) Analyzovat připravené vrstvy (tloušťka, struktura, rezistivita, propustnost)
- 4) Zkoumat vliv depozičních parametrů na elektrické vlastnosti vrstev ZnO
- 5) Analyzovat morfologii vrstev a její vliv na aplikaci ve FV
- 6) V případě dostupnosti depozičního systému: aplikovat vyvinuté a optimalizované vrstvy transparentních vodivých oxidů zinku v tenkovrstvém solárním článku

Praktická část

1.5 Depoziční proces

V následující kapitole je věnována pozornost experimentálnímu zařízení, na kterém byly vytvářeny vrstvy, jež byly předmětem zkoumání této diplomové práce.

1.5.1 Příprava substrátu

Tenké vrstvy hliníkem dotovaného oxidu zinku (ZnO:Al) byly naprašovány na 2 typy substrátů. Prvním použitým substrátem je speciální borosilikátové sklo CorningEagle 2000, druhým substrátem je pak křemík s orientací (100). Skleněné substráty byly zvoleny pro měření strukturních, optických a elektrických vlastností. Křemíkové substráty byly zvoleny především pro SEM analýzu a také pro měření tloušťky vrstev. Substráty byly nařezány na rozměry cca 25mm x 10mm.

Základním požadavkem při depozici vrstev je jejich dobrá adheze k substrátu. Hlavními faktory ovlivňujícími adhezi vrstvy k substrátu je čistota a hladkost povrchu substrátu. Z tohoto důvodu je nutné před každou depozicí zbavit substráty makroskopických nečistot a mastnoty. Použité substráty byly proto před vložením do depoziční komory očištěny v ultrazvukové pračce v acetonové lázni a následně v lázni s izopropylalkoholem. Před vlastní depozicí jsou pak substráty navíc podrobeny plazmovému leptání.

1.5.2 Použité experimentální zařízení

Vrstvy ZnO:Al byly připraveny v laboratořích Výzkumného centra Nové technologie, ZČU v Plzni, za použití depozičního systému BOC Edwards TF 600. Základním prvkem celého depozičního systému je depoziční komora z vysoce leštěné nerez oceli ve tvaru krychle o hraně 600mm. Vnitřek depoziční komory je vyložen nerezovými plechy do tvaru válce o vnitřním průměru 550mm. Na spodní základně komory se nacházejí RF a DC magnetron, EB3 napařovací zdroj a průchodka pro přívod inertního a reaktivního plynu a také zavzdušňovací ventil sloužící k vyrovnání tlaků v komoře a okolí při vlastní výměně substrátů. Magnetron je během provozu nutné chladit. Na RF magnetron byl umístěn kruhový terč o průměru 75mm a výšce 6mm. Na horní základně depoziční komory je kruhový stolek o průměru 300mm sloužící k upnutí substrátů. Stolek je možné během depozice odporově ohřívat až do 400°C, která je snímána pomocí termočládku, a lze jím také rotovat konstantní rychlostí pro zajištění homogenity napařovaných vrstev. Mezi magnetronem a stolkem je pohyblivá clonka sloužící k zakrývání substrátu při čištění terče.

Jednou z hlavních podmínek vytváření vrstev reaktivní magnetronovou depozicí je dostatečně vysoké vakuum k jehož zajištění je určen systém vývěv. Je nezbytně nutné vyčerpávat před vlastní depozicí depoziční komoru na tlak alespoň 5×10^{-4} Pa, čímž je v ní zaručena dobrá čistota atmosféry a tudíž zanedbatelná kontaminace rostoucích vrstev. Pro dosažení takto nízkých tlaků je v systému obsažen dvoustupňový čerpací systém, který se skládá ze dvou hlavních čerpacích prvků. Těmi jsou suchá rotační a turbomolekulární vývěva. Rotační vývěva, řazená jako sekundární, má pracovní rozsah od atmosférického tlaku až do tlaku několika desetin Pa. Při tlacích několika desetin Pa rotační vývěva ztrácí na výkonu a není s ní možné dále snižovat tlak v systému. Rotační vývěva tudíž slouží v první řadě k předčerpání depoziční komory po výměně vzorku na tlak, při kterém je již možné čerpat komoru turbomolekulární vývěvou. V druhé řadě je rotační vývěva během provozu systému používána k čerpání turbomolekulární vývěvy, která ke svému provozu vyžaduje

předčerpávání. Pro měření tlaku v celém čerpacím a vakuovém systému je využito Piraniho a Ionizační měřky.

1.5.3 Parametry depozice

Pro přípravu zkoumaných vrstev byly použity celkem 3 terče s různým obsahem hliníku. Experimentální výsledky tak poslouží k určení vlivu procentuálního zastoupení dopujícího prvku v terči na sledované vlastnosti, především rezistivitu a propustnost. Dva z použitých terčů jsou kovové s obsahem hliníku 1,3 a 1,5%, třetí terč je keramický s obsahem korundu 2%. Dále byl sledován vliv teploty depozice, podepoziční žíhání, statický a dynamický mód. Vertikální vzdálenost substrátů od terče je 150mm. Při statickém módu jsou substráty fixovány v neměnné poloze, při dynamickém módu rotují konstantní rychlostí.

Po vložení vzorků byla vždy depoziční komora čerpána do druhého dne pro dosažení tlaku $2 \cdot 10^{-4}$ Pa. Pak byly substráty po dobu 15 minut leptány ionty argonu při stálém RF výkonu 200W, teplotě 35°C a tlaku 0,3Pa. V průběhu depozice byl vždy držen konstantní RF výkon 400W, teplota RT („Room temperature“ – pokojová teplota) nebo 400°C, tlak 1Pa. Doba naprašování se pohybovala v rozmezí 45 až 60 minut pro dosažení srovnatelné tloušťky vrstev. Při použití kovových terčů byla reaktivní atmosféra tvořena směsí argonu a kyslíku o průtoku 2sccm Ar + 6sccm O₂. Při depozici z keramického terče rostly vrstvy v inertní argonové atmosféře o průtoku 10 sccm Ar. Depoziční parametry vybraných vzorků jsou uvedeny v tabulce 5.

vzorek	Al [%]	výkon RF zdroje [W]	tlak [Pa]	teplota [°C]	čas [min]	mód
114/04/01	1,3	400	1,05	Rt	45	staticky
114/04/03	1,3	400	1,05	400	45	staticky
114/05/01	1,3	400	1,05	Rt	45	dynamicky
114/05/03	1,3	400	1,05	400	45	dynamicky
114/06/01	1,3	400	1,07	400	45	dynamicky
114/06/03	1,3	400	1,07	400	45	dynamicky

Tab. 5 Depoziční parametry

Pro výpočet hliníku zastoupeného v substrátu jsem použil chemický vzorec jenž je dán vztahem:

$$p_{slož} = 100 \cdot w_{slož} = \frac{k \cdot A_r(slož)}{M_r(slož)} \cdot 100 \quad (3.1)$$

$$p_A = 100 \cdot w_A = \frac{x \cdot A_r(A)}{M_r(A_x B_y C_z)} \cdot 100 [\%] \quad (3.2)$$

Obecně předpokládáme, že složení látky je dáno vzorcem $(A_x B_y C_z)_n$, kde

A, B, C jsou složky (prvky, sloučeniny),

x, y, z jsou koeficienty, označující počet atomů (molekul) složek A, B, C ,

n je počet jednoduchých molekul $(A_x B_y C_z)$ v látce $(A_x B_y C_z)_n$ (v makromolekule);

$n = 1, 2, 3 \dots n$.

w_A je tzv. hmotnostní zlomek složky A

$A_r(A)$ je atomová relativní hmotnost složky A

$M_r(A_x B_y C_z)$ je molekulová relativní hmotnost látky $(A_x B_y C_z)$

k je obecně počet atomů (molekul) složek v molekule látky, tj. pro jednotlivé složky $k = x, y, z$.

Složení substrátu je 98% ZnO a 2% Al_2O_3 . Relativní hmotnosti $Zn=65,38$, $Al=26,98$, $O=16$. Po dosazení konkrétních hodnot vypadá vzorec takto:

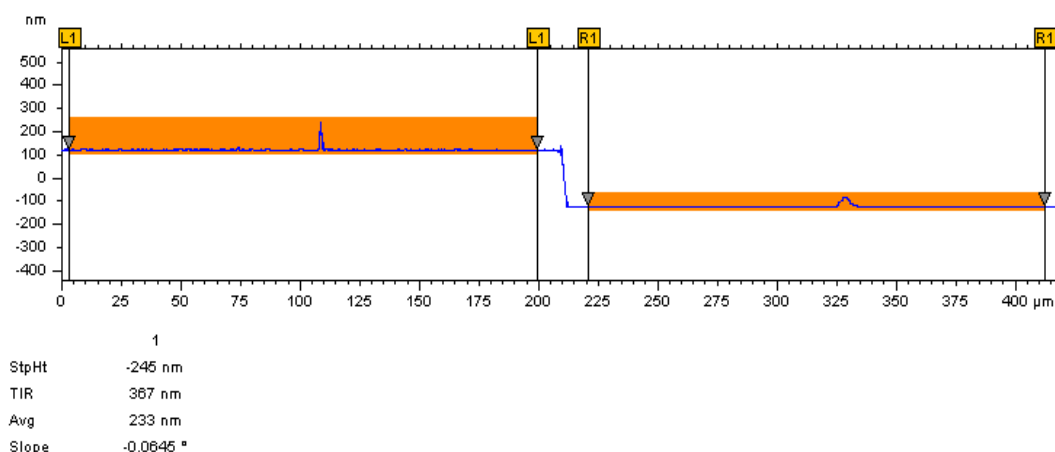
$$w(Al) = \frac{0,02 \cdot 2 \cdot 26,98}{[0,98 \cdot (65,38 + 16)] + [0,02 \cdot (2 \cdot 26,98 + 3 \cdot 16)]} \cdot 100 = 1,3\% \quad (3.3)$$

1.6 Analýza vrstev

1.6.1 Měření tloušťky

Měření tloušťky vrstev bylo prováděno na počítačem řízeném elektromechanickém profilometru KLA-Tencor P-6. Měření byla prováděna kontaktní metodou, kdy se po povrchu měřeného vzorku pohybuje diamantovým hrotem, který je mechanicky spojen s feritovým jádrem lineárně proměnného diferenciálního převodníku. Nerovnosti na povrchu způsobují vertikální pohyb hrotu, který vybudí analogový signál, který je dále zpracováván v analogově-digitálním převodníku. Signál je dále přijímán počítačem, kde je uložen pro další zpracování. Uživateli je dovoleno měnit různé parametry měření, jako například přitlačnou sílu a délku měřené trasy.

Na obr. č. 23 je uveden příklad výsledného grafu měření tloušťky pro vzorek XY. Pro každý vzorek byla provedena vždy tři profilometrická měření a výsledná tloušťka byla stanovena průměrem těchto naměřených hodnot.



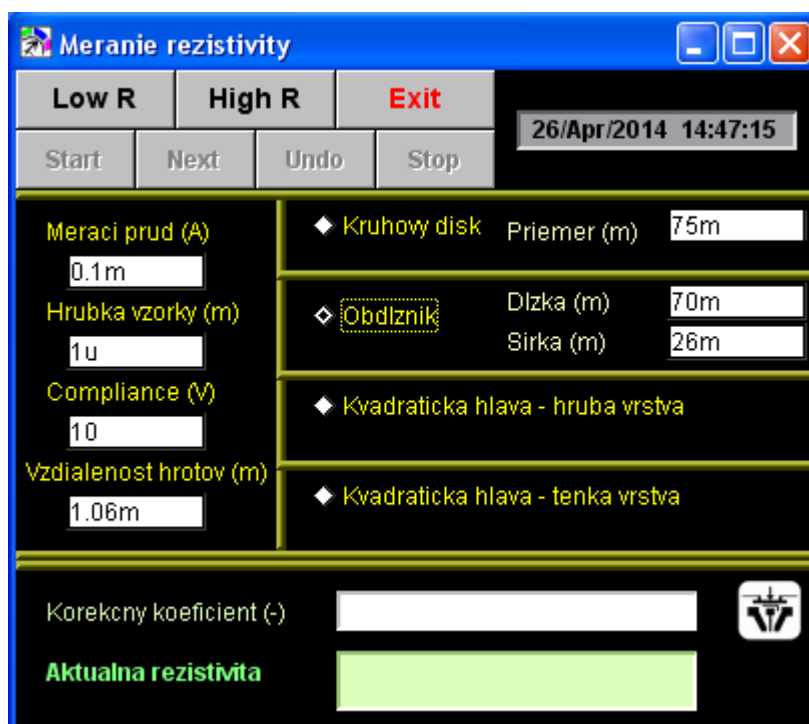
Obr. 23 Stanovení tloušťky vzorku 114/06/01

1.6.2 UV-VIS spektrometrie

Transmitance neboli propustnost vzorků byla měřena na UV-VIS spektrometru nazvaném Spector 210. Jedná se o dvoupraskový spektrometr, který měří s maximálním měřicím rozsahem 190 – 1100nm. Vzorky byly měřeny v základním transmisním módu, což znamená, že paprsek dopadal kolmo na povrch vzorku. Velikost měřicího spotu byl cca 1,5 x 7mm a použil jsem krok měření 1nm a integrační čas 0,1s. Zbylé výsledky jsem vyhodnocoval v Matlab programu, kde jsem zjistil tloušťky vrstev.

1.6.3 Měření rezistivity

Rezistivita byla měřena pomocí lineární čtyřbodové sondy. Měřicí systém se skládá z mechanické části tvořené čtyřbodovou sondou a držákem, kde je možno použít lineární i kvadratické uspořádání měřicí sondy. Parametr lineární měřicí hlavy je 1,07mm. Elektronická část sestavy je vybavena zdrojem konstantního proudu Keithley model 6221 DC/AC, nanovoltmetrem s vysokým vstupním odporem Keithley model 6514 a dvěma elektrometry Keithley model 6514. Pro měření byl vyvinut software, který umožňuje měřicí sestavu využít k měření rezistivity a stanovení typu vodivosti pomocí Seebeckova jevu, a to pro objemové materiály i tenké vrstvy. Pro měření rezistivity zkoumaných vzorků byl použit konstantní proud 0,1mA. Pro každý vzorek bylo provedeno vždy pět měření a výsledná rezistivita byla stanovena průměrem těchto naměřených hodnot.



Obr. 24 Software pro měření rezistivity

1.6.4 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce je tvořena ze dvou částí, výsledky a grafy ze dvou přístrojů. Strukturální vlastnosti jsou zjišťovány přístrojem Xpert od firmy Pananalytical, jehož zdrojem záření je lampa tvořena měděnou rentgenkou. Vyvolává charakteristické záření rentgenové o vlnové délce 0,154nm po dobu 30 minut. Její výhodou je, že udržuje konstantní plochu ozařovaného povrchu vzorku, která je zajištěna automatikou divergenční clonou. Pro získání difraktovaného záření je přístroj vybaven polovodičovým detektorem PIXcel s vysokou rozlišovací schopností. Pro druhou část tohoto měření je využit přístroj Bruker Axs D8, který je vybaven kobaltovou rentgenovou lampou vytvářející záření a o vlnové délce 0,179nm. Jeho součástí je také pozičně citlivý a plošný detektor HI-STAR s rozlišením 1024 pixelů, jeden pixel je 105 μ m. Jsou jím zaznamenávány impulzy, které jsou vyhodnoceny počítačem.

1.6.5 Skenovací elektronový mikroskop – SEM

Fotografie z elektronového mikroskopu byly pořízeny na přístroji řádkovací elektronový mikroskop JSM-7500FA s autoemisní katodou vybaven detektory EBSD, EDS a WDS nejen pro zkoumání mikrostruktury a prostorové homogenity vrstev. Elektronový mikroskop je vybavený kromě detektorů odražených a sekundárních elektronů i možností

katodoluminescence a chemické mikroanalýzy pomocí EDX, díky němuž je možné studovat povrchovou a vnitřní strukturu (v případě lomů a řezů) vrstev a rozhraní s vysokým rozlišením (řádově jednotky nanometrů).

Vyhodnocení experimentu

V této kapitole jsou prezentovány a diskutovány vlastnosti tenkých vrstev ZnO:Al vytvořených metodou magnetrového naprašování. Celkem byly pomocí RF nevyváženého magnetronu vytvořeny 3 série vrstev s různým procentuálním zastoupením hliníku v depozičním terči. Z každé série bylo vybráno celkem 5 reprezentačních vzorků, u nichž byly zkoumány strukturní, elektrické a optické vlastnosti za různých depozičních podmínek. Konkrétně je v kapitole uveden rozbor vlivu depozičních podmínek na strukturní vlastnosti připravených vrstev. Následně pak závislost elektrického a optického chování vrstev na jejich struktuře.

Proměřoval jsem šest vzorků vytvořených depozičními metodami, které jsou popsány výše. V tabulce jsou vzorky s oxidem zinečnatým s příměsí 2% Al_2O_3 a je zde naznačen jejich stručný popis, při jaké teplotě atd. a číselně je označen jejich název.

vzorek	rezistivita x 10 ⁻³ [? .cm]	konc + pohyblivost Hall [cm ² /Vs]	tloušťka [nm]	D [nm]	$\sigma_1 + \sigma_2$ [MPa]
114/04/0 1	7,2	2,75	228	43	-377
114/04/0 3	3,5	6,11	228	51	367
114/05/0 1	4,3	3,02	256	47	-243
114/05/0 3	2,6	6,88	256	54	483
114/06/0 1	0,65	24,4	233	99	722
114/06/0 3	0,56	26,3	233	106	781

vzorek	Propustnost [%]	Popis
114/04/01	90,9	RT-staticky-depozice
114/04/03	94,34	staticky-žíhané na 400 °C
114/05/01	91,74	RT-dynamicky-depozice

114/05/03	93,46	dynamicky-žíhané na 400 ° C
114/06/01	93,46	dynamicky-deponované na 400 ° C - žíhané na 400 ° C
114/06/03	93,46	dynamicky-deponované na 400 ° C - žíhané na 400 ° C

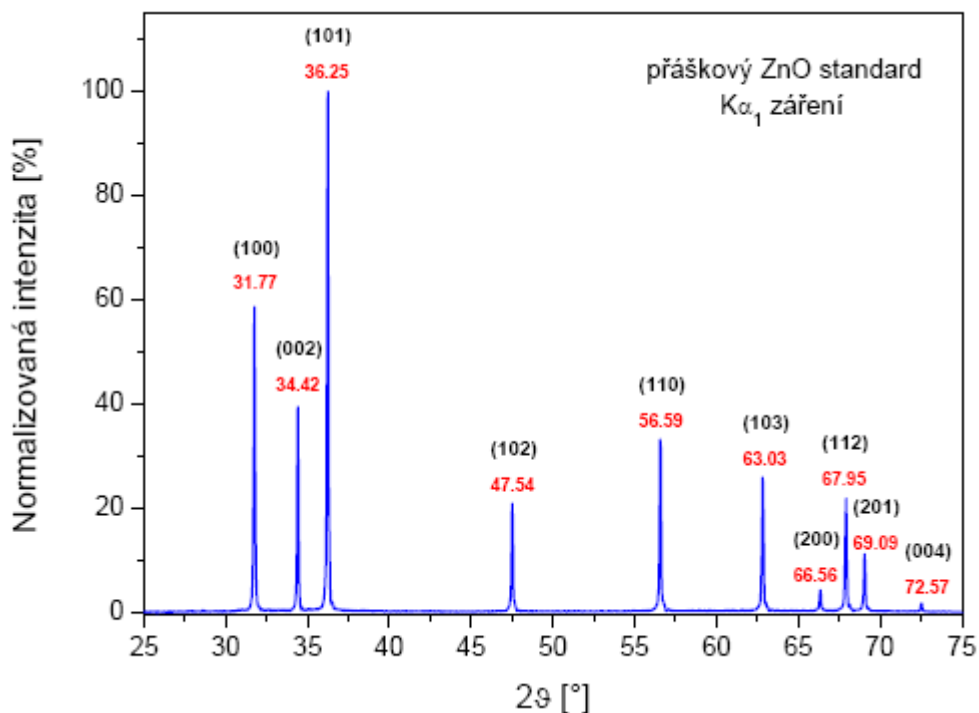
Tab. 6 Vybrané vzorky a jejich naměřené parametry, RT-pokojoová teplota, konc –koncentrace

1.7 Struktura

Výsledky rentgenové difrakční analýzy ukazují, že všechny připravené vrstvy jsou polykrystalické s jednoznačnou přednostní orientací krystalitů (texturou) ve směru osy c. To tedy znamená, že hexagonální krystality vzniklé struktury jsou orientovány svojí hlavní osou c kolmo na substrát.

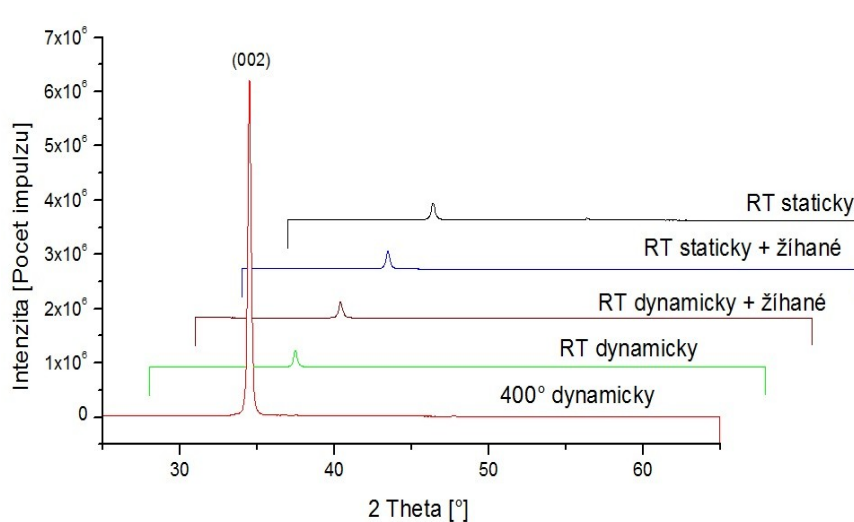
Z difrakční čáry (002) byly dle vztahů uvedených v kapitole 2.2.2 vypočteny reálné strukturální parametry: biaxiální mřížkové napětí $\sigma_1 + \sigma_2$, průměrná hodnota velikostí krystalitů $\langle D \rangle$ a průměrná hodnota mikrodeformací $\langle \epsilon \rangle$. Parametry reálné struktury zkoumaných vrstev jsou uvedeny v tabulce 6.

Při magnetronovém napařování ve vrstvách zpravidla vzniká tlakové mřížkové napětí, které je způsobené bombardem vysoko-energetických atomů a iontů během depozičního procesu. Ve vrstvách ZnO:Al je v ideálním případě zinek v krystalové mříži substitučně nahrazován hliníkem, část hliníkových iontů však může v materiálu zůstat v intersticiálních polohách. Rozdílným poloměrem iontů hliníku a zinku pak dochází k lokální mřížkové distorzi a tím pádem k nárůstu biaxiálních mřížkových napětí.



Obr. 25 Difraktogram práškového standardu ZnO s náhodnou orientací krystalitů

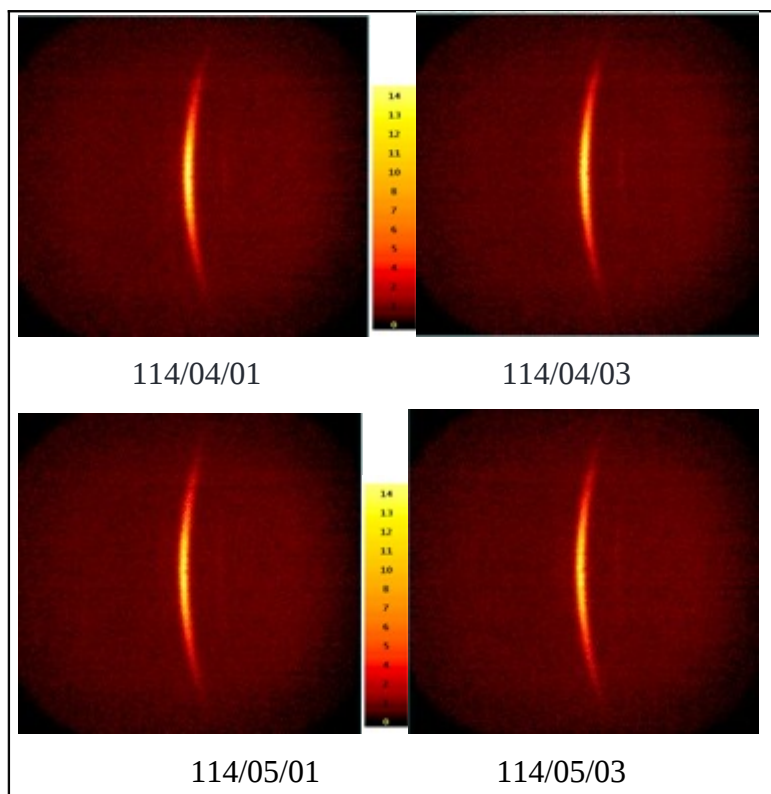
Difraktogramy naměřených vrstev (obr. 26) ukazují oproti práškovému standardu (obr. 25) pouze jedinou difrakční linii rovin (002). Na první pohled je patrný značný nárůst intenzity difrakční linie pro vzorek deponovaný v dynamickém modu při teplotě 400°C.



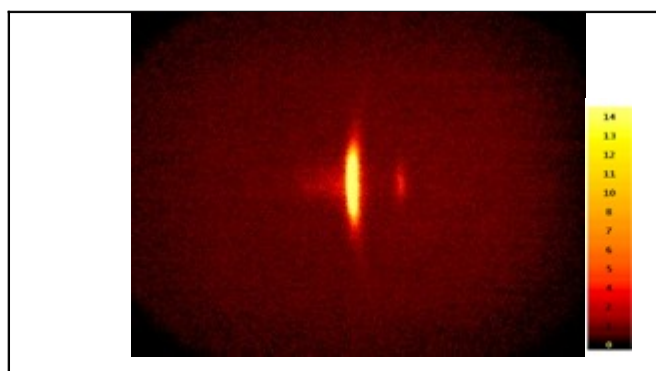
Obr. 26 Difraktogramy vzorků ukazují vliv teploty depozice na výslednou strukturu vrstev

Zde je vidět, že k nejvyšší intenzitě dochází při dynamickém pohybu vzorku v naprašovací komoře při vysoké teplotě 400°C při úhlu natočení difraktometru 35°.

Z azimutálních difrakčních skenů (obr. č. 27 a 28) pak vidíme, že důvodem nárůstu intenzity je výrazné zvýšení míry uspořádanosti krystalitů vůči rovině substrátu. Větší šíře azimutálního skenu (obr. č. 27) určuje mírný náhodný odklon krystalitů od kolmice k substrátu, proto i intenzita snímaná práškovým difraktometrem je dána nižším počtem rovin orientovaných přesně ve směru [001]. Zúžení azimutálního skenu pro vzorek 114/06 ukazuje vyšší míru uspořádanosti materiálu.



Obr. 27 Difraktogramy vzorků ukazující míru uspořádanosti krystalitů

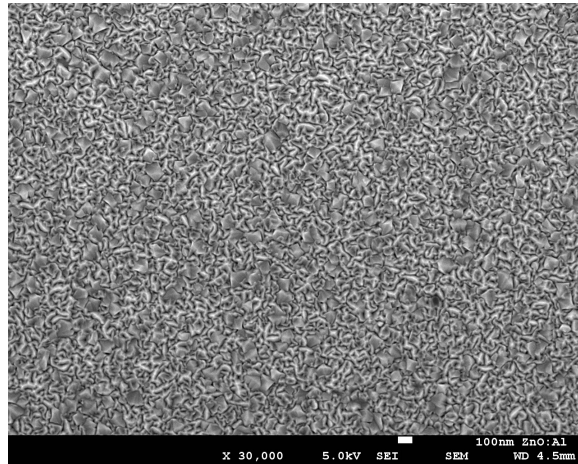


Obr. 28 Difraktogramy vzorků ukazující míru uspořádanosti krystalitů

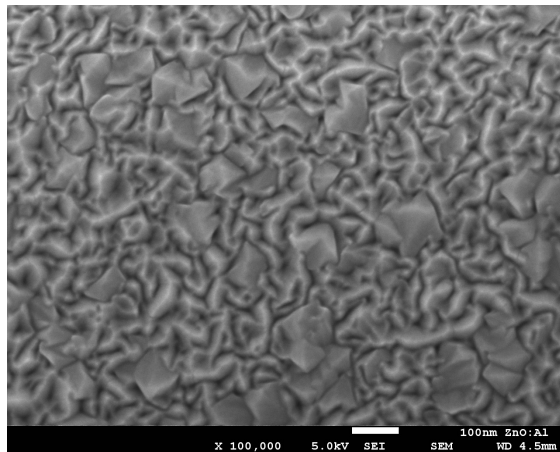
1.8 Elektronová mikroskopie

Informace o struktuře získané pomocí rentgenové difrakční analýzy nám udávají informaci o průměrné velikosti krystalitů sledované struktury, proto jsou v této kapitole doplněny o analýzu vrstev pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Této analýze jsme

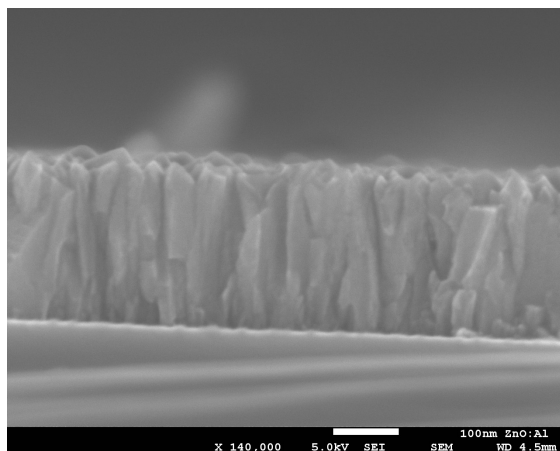
podrobili vzorek vykazující největší krystality a nejnižší rezistivitu. Obr. 29 a 30 ukazují povrch zkoumaného vzorku a obr. 31 zobrazuje řez vrstvou



Obr. 29 Povrch vzorku



Obr. 30 Povrch vzorku-detail

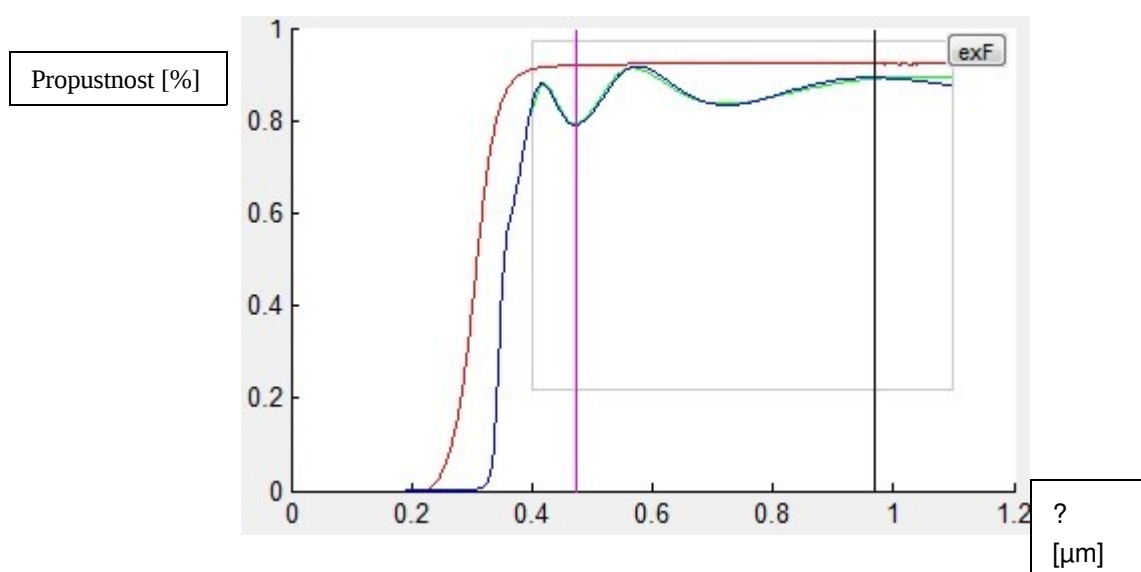


Obr. 31 Řez vrstvou

SEM analýza ukazuje, že výsledná sloupcová struktura se utvářela bez přechodové defektní vrstvy na křemíkovém substrátu, potvrzuje také orientaci vzniklých krystalitů kolmo na substrát. Z obr. 31 je dále patrné, že velká část krystalitů roste neporušeně přes celou tloušťku vrstvy, kterou také můžeme odečíst z tohoto řezu. Druhá skupina krystalitů se vytvářela v povrchové vrstvě a má tvar širších krystalitů s podstatně menší tělesovou osou c . Zatímco z rentgenové difrakční analýzy jsme získali informaci o průměrné velikosti krystalitů, díky SEM analýze můžeme upřesnit složení výsledné struktury. Vrstva se tedy skládá z části z vysokých sloupcových krystalitů rostoucích skrze celou tloušťku vrstvy (233nm) a z části z kulovitých krystalitů o průměru zhruba 40nm.

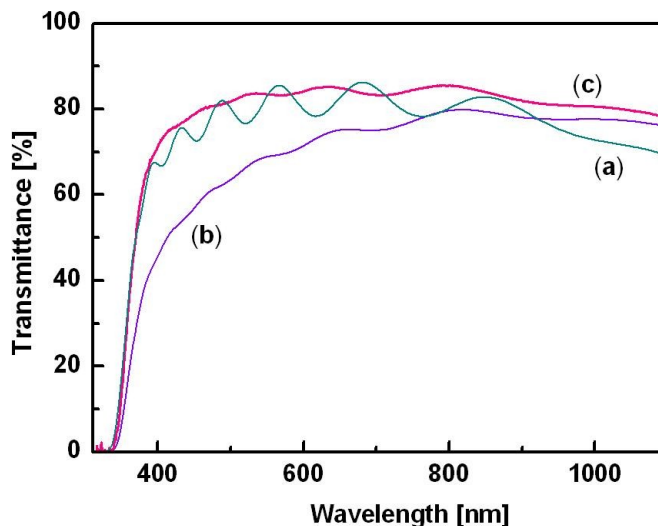
1.9 Optické vlastnosti

Optická spektra z UV-Vis spektrometru jsou pro zkoumané vrstvy ZnO velmi podobná. Obr. č. 32 zobrazuje závislost integrální transmitance na vlnové délce. Integrální transmitance uvedená v tabulce 6 (souhrnná tabulka výsledků) byla počítaná z oblasti 400 – 1000 nm. Právě tato spektrální oblast je důležitá pro aplikace dopovaných vrstev ZnO v tenkovrstvých solárních článcích.



Obr. 32 Transmittanční spektrum vzorku číslo 114/06/03

Jedním z úkolů diplomové práce bylo analyzovat morfologii vrstev a její vliv na aplikaci ve fotovoltaickém článku. Proto byl jeden ze vzorků leptaný po dobu 10 minut v HCl pro dosažení rozptylu světla popsaného v kapitole 1.4.1.



Obr. 33 Transmittanční spektrum vzorku číslo 114/06/10 po leptání: (a) vzorek před leptáním, (b) leptaný vzorek, (c) leptaný vzorek, spektrum z integrační sféry

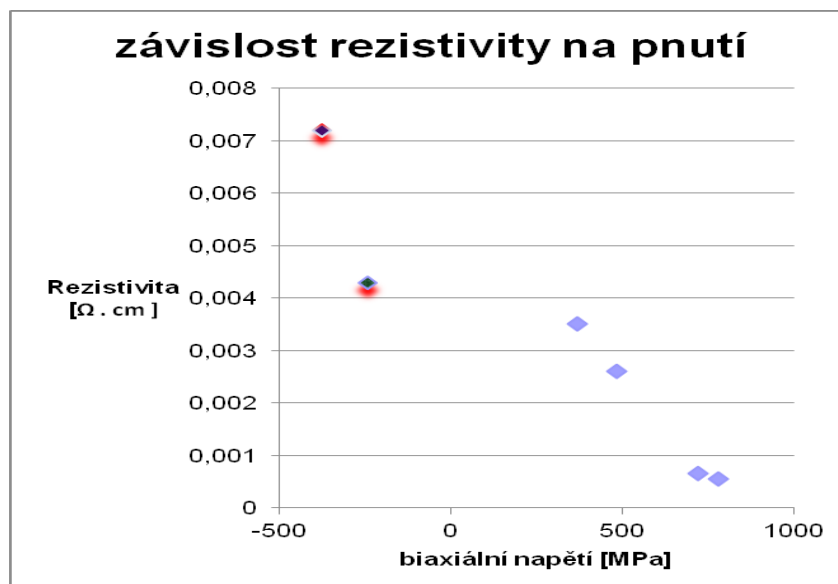
V grafu na obr. 33 jsou tři transmittanční spektra. Spektrum (a) bylo naměřeno před leptáním vzorku. Spektrum (b) ukazuje transmittanční spektrum leptaného vzorku. Toto spektrum ukazuje výrazné snížení propustnosti v pozorované části spektra. Stejný vzorek jsem však proměřil i na integrační sféře a získané spektrum (c) ukazuje zvýšenou propustnost leptaného vzorku.

1.10 Elektrické vlastnosti

Obr. č. 34 ukazuje, že se snižující se rezistivitou se zvětšuje biaxiální napětí a velikost krystalitů (Obr. č. 35), z toho plyne, že se zvětšuje vodivost materiálu.

Hodnoty rezistivity sledovaných vzorků se pohybují v řádu $10^{-3} \Omega\text{cm}$. Při porovnání dvojic vzorků deponovaných vždy současně a tedy za totožných depozičních podmínek, z nichž jeden vzorek byl následně žíhaný na teplotě 400°C , pozorujeme výrazné snížení rezistivity vyžíhaného vzorku (tab. 6). U vzorku deponovaného při teplotě 400°C pak rezistivita klesla o řád až na hodnotu $5,6 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

Vzhledem k rozdílným hodnotám rezistivity u vzorků, které byly deponovány za stejných podmínek a liší se pouze tím, zda byly nebo nebyly žíhané, jsem sledoval změny ve struktuře a jejich vliv na vodivost vrstev. Z hodnot naměřených pro rezistivitu a strukturních vlastností, tedy biaxiálního napětí a velikosti krystalitů, jsem vytvořil následující grafy v programu MS Excel.



Obr. 34 Závislost rezistivity na biaxiálním pnutí

U vyžíhaných vzorků se výrazně snížilo biaxiální napětí a zvětšila se velikost krystalitů. Tyto změny se výrazně projeví na výsledné rezistivitě. Graf na obr. 34 ukazuje závislost rezistivity na biaxiálním napětí vrstev. S překlopením biaxiálních napětí z tlakových do tahových se výrazně zlepšuje vodivost vrstev. Můžeme tedy říct, že v mřížce s tlakovým napětím je prostor mezi atomy a ionty méně příznivý pro pohyb elektronů, než v mřížce s tahovým napětím.



Obr. 35 Závislost rezistivity na velikosti krystalitů

Graf na obr. 35 pak zobrazuje závislost rezistivity na velikosti krystalitů. Zde opět sledujeme zajímavý pokles rezistivity s narůstající velikostí krystalitů. Může to být způsobeno tím, že na hranicích zrn je koncentrováno větší množství defektů a elektrony se snáze pohybují uvnitř zrn. V případě větších krystalitů se pak elektron pohybuje větší část své dráhy v objemu zrna a menší část dráhy prochází skrze hranice zrn.

1.11 Vlastnosti vrstev deponovaných z kovových terčů

Vzhledem k časové náročnosti experimentu a počtu prováděných měření nebylo možné optimalizovat reaktivní depoziční proces při přípravě ZnO:Al vrstev z kovových terčů s rozdílným procentuálním zastoupením hliníku v depozičním terči. Byly připraveny vzorky z kovových terčů s 1,3% a 1,5% hliníku. Většina těchto vzorků byla však zcela nevodivá, což s přihlédnutím k závislosti rezistivity na biaxiálním pnutí ve vrstvě bylo způsobeno právě velmi vysokým tlakovým pnutím v připravených vrstvách. Bude to patrně způsobeno nestechiometrií vrstev a vysokým procentem intersticiálně zabudovaných prvků, zejména hliníku a kyslíku, ve výsledné struktuře. Přesto i u těchto vrstev sledujeme stejné trendy jako u série vzorků připravených nereaktivně z keramického terče. V případě depozice vrstev při teplotě 400°C došlo ke snížení tlakových pnutí a zlepšení vodivosti (tabulky 7, 8).

vzorek	rezistivita x 10 ⁻¹	tloušťka [nm]	D [nm]	$\sigma_1 + \sigma_2$ [MPa]	Popis

	[? .cm]				
114/13/01	-	229	-	-	RT-staticky-depozice
114/13/04	4,53	229	-	-	staticky-žíhané na 400 °C
114/14/01	nevodí	168	73	-3499	RT-dynamicky-depozice
114/14/04	nevodí	168	77	-1139	dynamicky-žíhané na 400 °C
114/15/01	3,05	117	59	381	dynamicky-deponované na 400 °C - žíhané na 400 °C

Tab. 7 Hodnoty vzorků pro kovové terče s 1,3% Al

vzorek	rezistivita [? .cm]	tloušťka [nm]	D [nm]	$\sigma_{1 + \sigma 2}$ [MPa]	Popis
114/21/06	nevodí	305	-	-	RT-staticky-depozice
114/21/12	nevodí	262	-	-	staticky-žíhané na 400 °C
114/22/01	nevodí	230	-	-	RT-dynamicky-depozice
114/22/04	nevodí	-	-	-	dynamicky-žíhané na 400 °C
114/23/01	0,637	190	-	-	dynamicky-deponované na 400 °C - žíhané na 400 °C

Tab. 8 Hodnoty vzorku pro kovové terče s 1,5% Al

Závěr

V rámci této diplomové práce byly po seznámení se s principem magnetronové depozice, depozičním systémem a používanými analytickými metodami připraveny tři série ZnO:Al vrstev. Následně byly tyto vrstvy analyzovány.

Cílem této diplomové práce bylo seznámit se s depozičním systémem a podílet se na přípravě vrstev, prostudovat současný stav poznání elektrických vlastností oxidu zinku a vlivu příměsí, analyzovat připravené vrstvy (tloušťka, struktura, rezistivita, propustnost) a v případě dostupnosti depozičního systému aplikovat vyvinuté a optimalizované vrstvy transparentních vodivých oxidů zinku v tenkovrstvém solárním článku

Byly připraveny 3 série ZnO:Al vrstev. U připravených vzorků byly sledovány strukturní, elektrické a optické vlastnosti materiálů. Během analýz jsem se zaměřil na elektrickou rezistivitu a transmitanci v příslušné části spektra. Integrální transmitance vrstev přesahuje 90%. Při sledování změn rezistivity v závislosti na změně depozičních parametrů jsem pozoroval vliv struktury, především velikosti krystalitů a biaxiálního napětí.

Vzhledem k rozdílným hodnotám rezistivity u vzorků, které byly deponovány za stejných podmínek a liší se pouze tím, zda byly nebo nebyly žíhané. Dále jsem sledoval změny ve struktuře a jejich vliv na vodivost vrstev. U vyžíhaných vzorků se výrazně snížilo biaxiální napětí a zvětšila se velikost krystalitů. Tyto změny se výrazně projeví na výsledné rezistivitě a byly popsány dvě závislosti, závislost rezistivity na biaxiálním napětí (Obr. č. 34) a závislost rezistivity na velikosti krystalitů (Obr. č. 35).

U vzorku deponovaného při teplotě 400°C rezistivita dosáhla hodnoty $5,6 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Tento vzorek má tedy všechny předpoklady pro úspěšné použití v tenkovrstvém solárním článku. Vzhledem k tomu, že v laboratořích NTC dosud nebyl připraven vzorek s nižší rezistivitou, bude série vzorků podrobena dalšímu zkoumání magnetotransportních vlastností ve spolupráci s Fyzikálním ústavem Akademie věd ČR.

Použitá literatura

- [1] FIALA, Jaroslav, Vaclav MENTL a P SUTTA. *Struktura a vlastnosti materialu*. Vyd. 1. Praha: Academia, 2003, 572 p. ISBN 80-200-1223-0.
- [2] [Http://www.czrea.org/](http://www.czrea.org/). [online]. [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: <http://www.czrea.org/cs/druhy-oze/fotovoltaika>
- [3] KAJLOVÁ, Martina. *Vliv klimatických faktorů na provoz a efektivitu FVE*. Plzeň, 2012. Bakalářská práce. ZČU Plzeň.
- [4] Tandemové fotovoltaické články: jeden ze směrů výzkumu a vývoje v oblasti fotovoltaiky III.generace. *Tandemové fotovoltaické články* [online]. 2012, I, s. 6 [cit. 2014-04-21]. Dostupné z: 147.228.94.30/images/PDF/Rocnik2012/Cislo1_2012/r6c1c3.pdf
- [5] Libra, M.: Fyzikální podstata fotovoltaické přeměny solární energie, Světlo 2005/1
- [6] NETRVALOVÁ, Marie. *Studium morfologie povrchu a optických vlastností transparentních vodivých oxidů*. Plzeň, 2011.
- [7] KUSALA, Jaroslav. Polovodiče: fyzikální základy. *Polovodiče: fyzikální základy* [online]. 2003 [cit. 2014-05-02]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/microsites/elektrina/fyz9.htm>
- [8] Review of TCO thin films. [online]. [cit. 2014-05-02]. Dostupné z: <http://www.docstoc.com/docs/67938745/Review-of-TCO-Thin-Films-Price-Transparency>
- [9] Minami, T. (2000). New n-Type Transparent Conducting Oxides. *MRS Bulletin*, 25, pp 38-44 doi: 10.1557/mrs2000.149
- [10] NETRVALOVÁ, Marie. *Studium a morfologie povrchu a optických vlastností transparentních vodivých oxidů*. Plzeň, 2012. Disertační práce. ZČU Plzeň.
- [11] Libra, M: Naprašování tenkých vrstev,. *ELEKTRO*, 2003, č.7 – dostupné on-line 2.5.2014 www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=25484
- [12] MUSIL, J., J. VLČEK a P. BAROCH. *Magnetron discharges for thin films plasma processing*. Plzeň, 2005.
- [13] *Skúmani tenkých vrstiev metódami rontgenovej práškovej difrakcie*. Liptovský Mikuláš, 1998. Habilitační práce. Vojenská academia v Liptovském Mikuláši.
- [14] FEJFAR, Antonín. Fotovoltaické články pro využití sluneční energie. *Fotovoltaické články pro využití sluneční energie*. 2010,.

- [15] MUSIL, J. a J. VLČEK. Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size. *Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size*. 1998, 54.
- [16] MUSIL, J., VLČEK, V. JEŽEK, M. BENDA, M. KOLEGA a R. BOOMSMA. Production of Ti films with controlled texture. *Production of Ti films with controlled texture*. 1995, 76-77.
- [17] OZGUR, U, Ya.I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M.A. RESCHIKOV, S. DOGAN, V. AVRUTIN, S.-J. CHO a H. MORKOC. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. 2005, č. 98.
- [18] SANTBERGEN, R., J.M. GOUD, M. ZEMAN, J.A.M. VAN ROOSMALEN a R.J.C. VAN ZOLINGER. Solar Energy Materials & Solar Cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2010, č. 94.
- [19] 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. *Thin-film Silicon Solar Cell Technology*. 2004, č. 12.
- [20] GOLDSTEIN, J. et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer, USA 2003, ISBN 978-0-306-47292-3.
- [21] ZEMAN, M., O. ISABELLA, K. JAGER, R. SANDBERGEN, S. SOINTSEV, M. TOPIC a J. KRC. Advanced Light Management Approaches for Thin - Film Silicon Solar Cells. *Advanced Light Management Approaches for Thin - Film Silicon Solar Cells*. 2011, č. 15.
- [22] Thin film solar cell. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2008 [cit. 2014-05-07]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_film_solar_cell.
- [23] Direct and indirect band gaps. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2009 [cit. 2014-05-07]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Direct_and_indirect_band_gaps