

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

Katedra elektroenergetiky a ekologie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Příprava tenkých vrstev oxidu měďného pro fotovoltaické
aplikace**

Marcel Meliš

Plzeň 2015

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
Fakulta elektrotechnická
Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Marcel MELIŠ**
Osobní číslo: **E13N0093P**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Příprava tenkých vrstev oxidu měďného pro fotovoltaické aplikace**
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Prostudujte současný stav problematiky depozice tenkých vrstev oxidu měďného a jejich využití při výrobě fotovoltaických článků.
2. Seznamte se s obsluhou zařízení pro depozici tenkých vrstev a připravte vrstvy metodou reaktivního magnetronového naprašování.
3. Analyzujte vytvořené vrstvy (tloušťka, struktura, optické vlastnosti a kvantová účinnost).
4. Popište korelaci mezi depozičními parametry, strukturou a vlastnostmi naprašovaných vrstev.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího
Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:

1. Yuki Nishi, Toshihiro Miyata, Tadatsugu Minami, The impact of heterojunction formation temperature on obtainable conversion efficiency in n-ZnO/p-Cu₂O solar cells, Thin Solid Films, Volume 528, 15 January 2013, Pages 72-76
2. Lung-Chien Chen, Review of preparation and optoelectronic characteristics of Cu₂O-based solar cells with nanostructure, Materials Science in Semiconductor Processing, Volume 16, Issue 5, October 2013, Pages 1172-1185
3. Deuermeier, Jonas and Gassmann, Jürgen and Brötz, Joachim and Klein, Andreas, Reactive magnetron sputtering of Cu₂O: Dependence on oxygen pressure and interface formation with indium tin oxide, Journal of Applied Physics, 109, 113704 (2011)

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Novák, Ph.D.**
Nové technologie - výzkumné centrum
Konzultant diplomové práce: **Ing. Lucie Prušáková, Ph.D.**
Nové technologie - výzkumné centrum
Datum zadání diplomové práce: **15. října 2014**
Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2015**


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Vlastimil Škočil, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2014

Abstrakt

Tato Diplomová práce se zabývá přípravou tenkých vrstev oxidu měďného pro fotovoltaické aplikace a určení vhodných depozičních parametrů pro jejich realizaci. Příprava tenkých vrstev probíhala reaktivním RF naprašováním. V úvodu práce jsou uvedené teoretické poznatky o problematice fotovoltaických článků, přípravy a použití tenkých vrstev, dosažený pokrok v užívání solárních článků na základě Cu_2O . V následující části jsou podrobně popsány všechny užité analytické metody. Poslední část této práce je zaměřena na získané výsledky a jejich rozbor pro určení korelací jejich tloušťky, struktury a optických vlastností deponovaných vrstev v závislosti na depozičních parametrech.

Klíčová slova

Účinnost solárních článků na základě Cu_2O , tenké vrstvy Cu_2O , strukturní vlastnosti, optické vlastnosti, magnetronové naprašování

Abstract

The purpose of this Diploma's Thesis is fabrication of thin cuprous oxide films for photovoltaic application and identification of suitable deposition parameters for their implementation. Thin film preparation was used reactive RF sputtering. The introduction provides theoretical knowledge about photovoltaic cells, preparation and use of thin layers, the progress made by solar cells based on Cu₂O. The following section describes in detail all analytical methods used in this Thesis. The last part of this work is focused on results and their analysis to determine the correlation of their thickness, structure and optical properties of the deposited films depending on the deposition parameters.

Key words

Efficiency of Solar cells based on Cu₂O, thin films Cu₂O, structural properties, optical properties, magnetrons sputtering

Prohlášení

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.

.....

podpis

V Plzni dne 11.5.2015

Marcel Meliš

Poděkování

Touto formou bych rád poděkoval všem, kteří mi během mého studia podali pomocnou ruku. Ať se jednalo o pomoc finanční nebo psychickou. Proto bych rád poděkoval nejen své rodině, ale i svým přátelům, své přítelkyni Bc. Kláře Kounovské a v neposlední řadě i profesorskému sboru Západočeské Univerzity.

Především bych rád v rámci této práce poděkoval svému vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Novákovi, Ph.D. za jeho ochotu i pomoc během konzultací a probíhajících experimentů a všem ostatním, kteří v rámci mé diplomové práce podíleli na experimentech a analýze výsledků, jmenovitě Ing. Marii Netrvalové, Ph.D. a panu docentu RNDr. Pavolu Šuttovi, Ph.D.

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, a v jeho navazující fázi udržitelnosti je podpořen projektem CENTEM PLUS (LO1402) financovaného v rámci programu MŠMT NPU I

Obsah

OBSAH	8
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	10
ÚVOD	12
1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY TENKÝCH VODIVOSTNÍCH VRSTEV A JEJICH VYUŽITÍ PRO FOTOVOLTAICKÉ APLIKACE	13
1.1 TEORIE FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ	13
1.1.1 <i>P-N</i> přechod	14
1.1.2 Modifikovaný <i>P-N</i> přechod	15
1.1.3 Generační vývoj fotovoltaických článků	16
1.2 TENKÉ VRSTVY NA ZÁKLADĚ Cu_2O A JEJICH VYUŽITÍ VE FOTOVOLTAICE	18
1.2.1 Vlastnosti Cu_2O	18
1.2.2 Struktura solárních článků na základě Cu_2O vrstev	20
1.2.3 Účinnosti dosažené u fotovoltaických článků na základě Cu_2O vrstev	21
1.3 DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV	23
1.3.1 Napařování.....	24
1.3.2 Magnetronové napařování	26
1.3.3 Reaktivní magnetronové napařování.....	29
1.3.4 DC napařování	31
1.3.5 RF napařování.....	32
1.3.6 Vysokovýkonové pulzní napařování.....	32
1.3.7 Růst vrstvy.....	35
2 DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV CU-O	36
2.1 ZŘÍZENÍ PRO PŘÍPRAVU TENKÝCH VRSTEV	36
2.1.1 Vakuový a čerpací systém	37
2.1.2 Vakuová komora.....	38
2.1.3 Elektrický systém.....	39
2.2 DEPOZICE VRSTEV	40
3 ANALÝZA VYTVOŘENÝCH VZORKŮ	41
3.1 MĚŘENÍ TLOUŠTKY	41
3.2 STUDIUM STRUKTURY	42

3.2.1	<i>Ramanova Spektroskopie</i>	42
3.2.2	<i>Rentgenová difrakční analýza</i>	44
3.3	MĚŘENÍ OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	46
4	VÝSLEDKY MĚŘENÍ.....	48
4.1	OBECNÉ VLASTNOSTI NANESENÝCH VRSTEV	48
4.2	MĚŘENÍ TLOUŠTKY	49
4.3	MĚŘENÍ STRUKTURY	50
4.3.1	<i>Ramanova spektroskopie</i>	50
4.3.2	<i>Rentgenová difrakční analýza</i>	51
4.4	OPTICKÉ VLASTNOSTI PŘIPRAVENÝCH VRSTEV	53
4.5	SOLÁRNÍ ČLÁNEK	54
5	ZÁVĚR	57
	SEZNAM LITERATURY	58

Seznam symbolů a zkratk

ZČU	Západočeská Univerzita	
TCO	transparentní vodivé oxidy (Transparent Conducting Oxide)	
ITO	cínem dopovaný In ₂ O ₃ (Indium Tin Oxide)	
HiPIMS Sputtering)	vysokovýkonového pulzního naprašování (High Power Impulse Magnetron Sputtering)	
UV-VIS	ultrafialová a viditelná (spektroskopie)	
CIS	struktura měď-indium-selen (Copper-Indium-Selenide)	
RF	radiofrekvenční naprašování (Radio Frequency)	
DC	stejnsměrný proud (Direct Current)	
PVD	fyzikální depozice vrstev (Physical Vapour Deposition)	
CVD	chemická depozice vrstev (Chemical Vapour Deposition)	
PLD	depozice pulzním laserem (Pulsed Laser Deposition)	
IBS	naprašování iontovým paprskem (Ion Beam Sputtering)	
ALD	depozice atomárních vrstev (Atomic Layer Deposition)	
VAPE	vakuové odpařování plazmovým obloukem (Vacuum Arc Plasma Evaporation)	
dc-MSP	magnetronová naprašování za použití stejnosměrného zdroje (direct current Magnetron Sputtering)	
ECD	elektrochemická depozice (Electrochemical Deposition)	
AALD	depozice atomárních vrstev za atmosférického tlaku (Atmospheric Atomic Layer Deposition)	
RTG	rentgenový	
Cu₂O	oxid mědný	
CuO	oxid mědnatý	
Cu	měď	
a-Si:H	amorfní hydrogenizovaný křemík	
a-Si:Ge	amorfní křemík dopovaný germániem	
μc-Si:H	mikrokrystalický amorfní křemík	
AZO	ZnO:Al oxid zinečnatý dopovaný hliníkem	
Ga₂O₃	oxid gallitý	
a-ZTO	oxid zinečnatý dopovaný cínem	
CuSO₄	síran měďnatý	
ZnO	oxid zinečnatý	
ZnO:Ga	oxid zinečnatý dopovaný galliem	
Au	zlato	
PCE	dosažená účinnost solárních článků	[%]
U_{napr.}	napětí na prázdno	[V]
U_d	napětí terče	[V]
p_t	depoziční tlak	[Pa]
l	tloušťka vrstvy	[m]

P	výkon	[W]
E_g	velikost zakázaného pásu	[eV]
d	mezirovinná vzdálenost	[m]
E_p	excitovaná energetická hladina	[eV]
E_q	základní energetická hladina	[eV]
c	rychlost světla ve vakuu (2,998. 10 ⁸ m.s ⁻¹)	[m.s ⁻¹]
h	Planckova konstanta (6,626 . 10 ⁻³⁴ Js)	[Js]
hν	energie částice	[eV]
a	depoziční rychlost	[nm/min]
t	doba depozice	[min]
T_{sub}	teplota vyhřívání substrátu	[°C]
n	řád difrakce	
T	perioda	
Y	výtěžnost rozprašování	
α	absorpční koeficient	[m ⁻¹]
θ	Braggův úhel	[°]
λ	vlnová délka	[m]
Φ_{O2}	průtok kyslíku	[scm]
Φ_{Ar}	průtok argonu	[scm]

ÚVOD

V dnešní době, kdy se společnost snaží získat nezávislost na fosilních palivech (ropa, uhlí, atd.) především z hlediska jejich omezených zásob, je důležitější než kdy dřív výzkum materiálů pro systémy využívající obnovitelné zdroje energie. Právě fotovoltaické systémy a materiály využívané na přeměnu sluneční energie na energii elektrickou patří mezi nejslibnější varianty. Některé typy materiálů využívaných pro fotovoltaiku jsou již zavedeny do komerční praxe a některé jsou pouze ve fázi experimentální. Právě poptávka po levnějších a netoxických materiálech v posledních letech vedla k hledání nových materiálů a k pokusům o navýšení jejich účinnosti. Samozřejmě snaha o snížení nákladů se promítá nejen do výběru materiálu, ale i do tloušťky vrstev. Právě proto jsou poslední generace fotovoltaických článků reprezentovány články tenkovrstevými. Jedním z nadějných materiálů v této oblasti je právě Cu_2O . Účinnost fotovoltaických článků obsahující právě Cu_2O se během posledních let podařilo až zdvojnásobit na nyní nejvyšší dosaženou hodnotu 5,38% [5]. Tento výrazný posun ukázal, že je možné tyto solární články zdokonalit. To samozřejmě spolu s faktem, že se jedná o netoxický a levný materiál nadále podporuje výzkum toho to materiálu.

Úkolem této práce je vytvořit vrstvu Cu_2O a určit depoziční podmínky pro vrstvu použitelnou na další její zkoumání v oblasti fotovoltaických aplikací. V rámci této práce bylo vytvořeno několik vzorků za různých depozičních podmínek a analyzována jejich struktura a vlastnosti.

První část této práce je věnována problematice fotovoltaických článků, využití vrstev Cu_2O ve fotovoltaice a principu depozice tenkých vrstev. V druhé části předkládané práce následuje podrobný popis depozičního zařízení a analytických metod použitých pro vyhodnocení vytvořených vzorků. Poslední část této práce obsahuje naměřené výsledky jednotlivých vrstev a především podrobnou analýzu jejich struktury. Podle zjištěných depozičních parametrů pro vrstvu Cu_2O byl vytvořen solární článek s aktivní vrstvou Cu_2O , který je připraven pro další analýzu.

V závěru práce je provedeno konečné zhodnocení a jsou zde prodiskutovány získané výsledky a navrženy optimální depoziční parametry.

1 Úvod do problematiky tenkých vodivostních vrstev a jejich využití pro fotovoltaické aplikace

V posledním desetiletí se v oblasti fotovoltaických aplikací, stejně jako v ostatní oblastech průmyslové výroby stále více projevuje snaha o kvalitnější a zároveň levnější provedení solárních článků. Nejjednodušší řešení v případě úspory bylo zmenšení použité aktivní vrstvy. Právě tato snaha vedla k používání tenkých vrstev pro solární články. Tenká vrstva je velice složitý pojem. Její tloušťka se obvykle pohybuje od několika desítek nanometrů až po jednotky mikrometrů. Všechny vlastnosti materiálů používaných u tenkých vrstev ať jsou to chemické, fyzikální, strukturální atd., jsou vždy silně závislé na podmínkách depozice a tloušťce jednotlivých vrstev. Lze je využívat v různých výrobních odvětvích. Každé odvětví si je definuje pro své účely.

Z tohoto důvodu je jako první v rámci této diplomové práce vysvětlen princip solárních článků a jejich použití podle generačního vývoje. V následující části je popsán materiál Cu_2O , jeho použití jako solárního článku a i dosažený pokrok v posledních letech. V poslední části této kapitoly je podrobně rozebrán princip depozice tenkých vrstev.

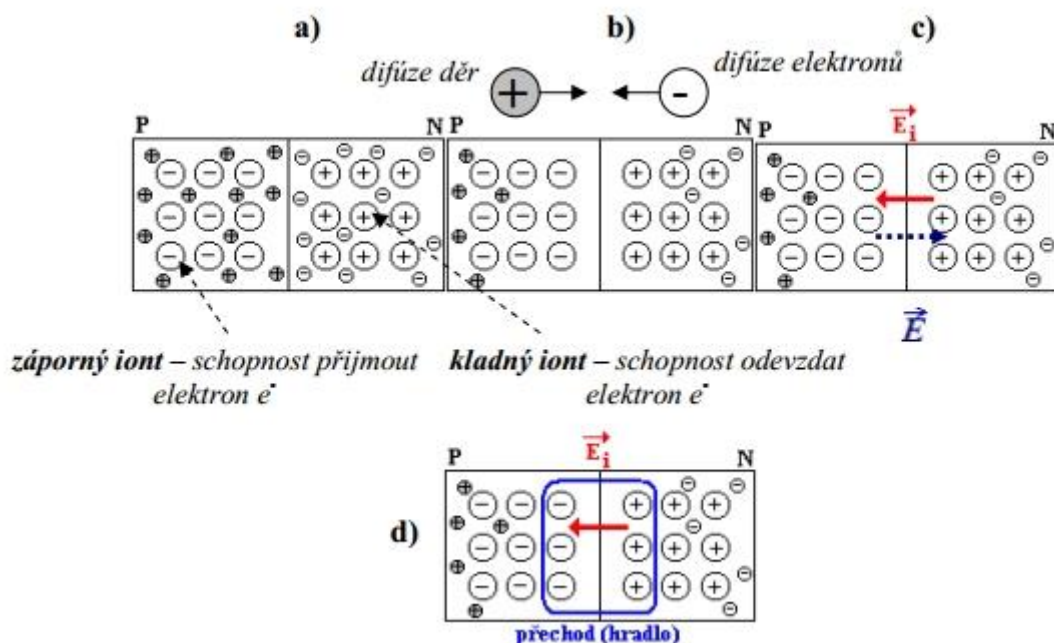
1.1 Teorie fotovoltaických článků

Fotovoltaický článek zajišťuje přímou proměnu slunečního záření (resp. proudu fotonů) na elektrickou energii. Tato energie je odebírána ve formě elektrického proudu. Jak je zřejmé, je na výrobu této elektrické energie nezbytně potřebné jak sluneční záření, tak vhodný materiál schopný záření pohltit a uvolnit elektron ze svých vazeb do vodivostního pásu. Právě uvolněný elektron se stává nosičem náboje a vytváří elektrický proud.[24]

Základem fotovoltaické přeměny energie je vnitřní fotoelektrický efekt, který vzniká v polovodičích na P-N přechodu. Fotovoltaické články fungují jako diody a je zapotřebí, aby P-N přechod byl spojen na mikroskopické úrovni, tedy na úrovni vazeb. [25]

1.1.1 P-N přechod

Ke správnému pochopení fotovoltaického článku je potřeba vysvětlit princip P-N přechodu. Ten, jak již název napovídá je tvořen nevlastním (příměsovým) polovodičem typu P a typu N. Tedy na rozhraní s různým typem vodivosti se tvoří P-N přechod. P-N přechod se vyznačuje silným koncentračním gradientem elektronů ve vodivostním pásu a děr ve valenčním pásu, jak je zobrazeno na Obr. 1 - Jednotlivé fáze vzniku elektrického napětí na PN přechodu a). V případě, že není přiloženo žádné napětí, dochází vlivem difúze k situaci, kdy se část volných elektronů dostává z oblasti N do oblasti P a naopak. Dochází k rekombinaci a vzniku oblasti bez volných nosičů Obr. 1 - Jednotlivé fáze vzniku elektrického napětí na PN přechodu b). Tato oblast je nazývána hradlovou a je tvořena pouze základním materiálem a iontovou příměsí. Anionty v polovodiči typu P a kationty příměsí v polovodiči typu N jsou pevně vázány v mřížce a tudíž nepohyblivé. Volnému pohybu elektronům a díram přes P-N přechod zabraňuje velký odpor v této vrstvě. Vzniká elektrické pole, jehož intenzita směřuje z oblasti N do oblasti P Obr. 1 - Jednotlivé fáze vzniku elektrického napětí na PN přechodu c). [30,25]



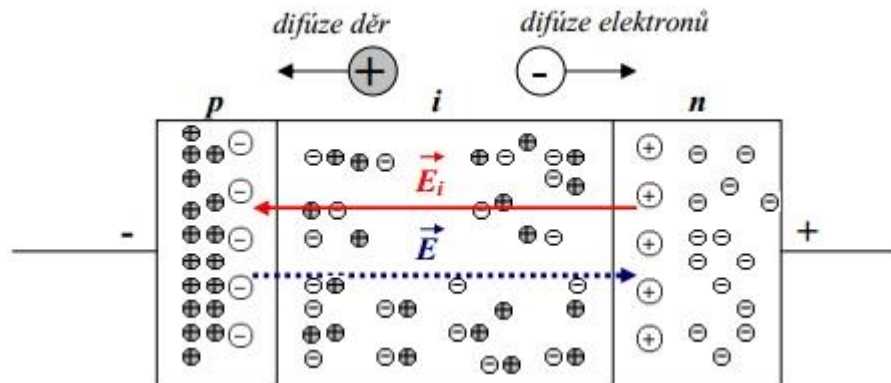
Obr. 1 - Jednotlivé fáze vzniku elektrického napětí na PN přechodu [25]

Při dopadu světla na přechod P-N vytvořený difúzí, předají fotony svoji energii atomům v krystalové mřížce. Z důvodu vnitřního fotoelektrického jevu uvolňují další elektrony. Díky přechodu P-N, elektrony uvolněné v horní vrstvě polovodiče typu N nemohou přecházet do vrstvy P a nahromadí se ve vrstvě N jako majoritní nosič. Na druhou stranu elektrony ve vrstvě P mohou, jako minoritní nosiče, přecházet přes P-N přechod do vrstvy N. Nahromaděním elektronů v polovodiči typu N vznikne mezi vrstvami elektrické difuzní napětí U_{dif} .

Po zapojení článku do elektrického obvodu se elektrony vždy pohybují ve směru kladného pólu zdroje napětí. Následně se po průchodu obvodem vracejí zpět do P-N přechodu a buď znovu procházejí obvodem, nebo prodělávají rekombinace a generace po kontaktu s fotonem. [30]

1.1.2 Modifikovaný P-N přechod

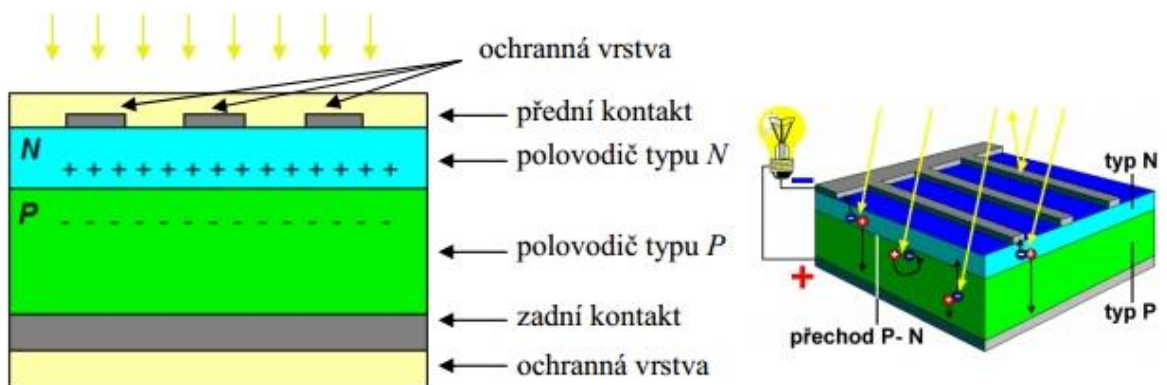
Modifikovaný P-N přechod nebo-li p-i-n přechod je tvořen třemi různě dopovanými oblastmi. Při fotovoltaických aplikacích je využíván pro tenkovrstvé fotovoltaické články. U p-i-n struktury je mezi polovodiče typu P a N vložena absorpční vrstva intrinzičního (vlastního) polovodiče. V případě p-i-n struktur je hlavním úkolem p a n vrstev separovat elektrickým polem kladné a záporné nosiče náboje z vrstvy i. Právě proto je zde i vhodně volena tloušťka jednotlivých vrstev. Největší objem tedy připadá na absorpční vrstvu i a to obvykle 300-450 nm, polovodič typu P má obvyklou tloušťku 10-15 nm a polovodič N 15-20 nm. V případě, kdy je absorpční vrstva příliš tenká, je počet uvolněných nosičů nízký, naopak při velkých tloušťkách dochází k rekombinaci elektronů kvůli příliš dlouhé volné dráze. Díky tomu, že elektrické pole p-i-n přechodu zasahuje přes vrstvu i, dochází k okamžité separaci elektronů a děr. Při separaci jsou elektrony přitahovány a hromaděny ve vrstvě n. V případě zapojení přechodu do obvodu pak procházejí obvodem stejně jako v případě P-N přechodu. [33,34]



Obr. 2 - Modifikovaný p-i-n přechod s nedopovanou intristickou vrstvou i

1.1.3 Generační vývoj fotovoltaických článků

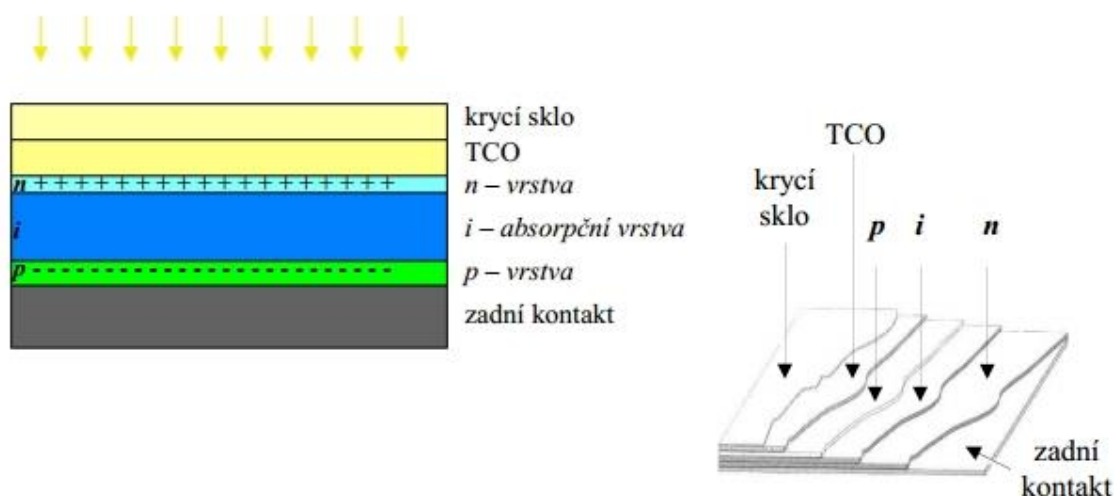
Fotovoltaické články prošly v posledních letech velkým vývojem. V dnešní době patří mezi nejrozšířenější zástupce články křemíkové (asi 90% trhu). Komerčně vyráběné křemíkové články v dnešní době dosahují účinnosti 16 – 19 %. Tyto články jsou nazývané jako fotovoltaické články první generace. Na trhu jsou již od sedmdesátých let, ale jejich výroba je velmi nákladná, především kvůli vysoké ceně u vstupního materiálu krystalického křemíku.[20]



Obr. 3- Fotovoltaický článek první generace [21]

Právě snížení nákladů u výroby solárních článků vedlo k myšlence snížení množství využívaného materiálu. Tak vznikly fotovoltaické články druhé generace. Články druhé generace se vyznačují 100 až 1000 krát tenčí aktivní vrstvou. Právě u těchto článků jsou využívány tenké vodivostní vrstvy. Jeho hlavními představiteli jsou články z amorfního a

monokrystalického křemíku nebo směsné polovodiče z materiálů jako Cu, In, Ga, S, Se obecně označované jako struktury CIS. [20,21]



Obr. 4 - Fotovoltaický tenkovrstvý článek II. generace s modifikovaným p-i-n [27]

Solární články třetí generace jsou především mnohvrstvé (tandemové) solární články. Každá vrstva je koncipována tak, aby využila určitou část vyzařovaného spektra. Hlavním cílem je využít co nejširší část spektra vyzařovaného světla. Tedy o snahu o maximalizaci zachycených fotonů a tím i o úměrné navýšení proudového zisku. [20,21] V dnešní době je několik směrů, kterým se vývoj solárních článků třetí generace ubírá [20]:

- vícevrstvé solární články (z tenkých vrstev)
- články s vícenásobnými pásy
- články, které by využívaly „horké“ nosiče náboje pro generaci více párů elektronů a děr
- termofotovoltaická přeměna, kde absorbér je současně i radiátorem vyzařujícím selektivně na jedné energii
- termofotonická přeměna, kde absorbér je nahrazen elektroluminiscencí
- články využívají kvantových jevů v kvantových tečkách nebo kvantových jamách
- prostorově strukturované články vznikající samoorganizací při růstu aktivní vrstvy
- organické články (např. na bázi objemových heteropřechodů)

Prozatím jedinými komerčně využívanými články třetí generace jsou články dvouvrstvé a trojvrstvé. Příkladem podobných článků je struktura skládající se z amorfního křemíku a-Si:H a struktury a-Si:Ge, která může být nahrazena mikrokrystalickým křemíkem $\mu\text{c-Si:H}$.

Úpravou poměru obou materiálů lze upravovat jejich elektrické i optické vlastnosti. Nejdůležitějším kritériem u mnohvrstevných článků je schopnost všech vrstev generovat stejný proud, v opačném případě dochází ke snížení účinnosti. Napětí je poté dáno součtem napětí všech vrstev. [23]

1.2 Tenké vrstvy na základě Cu_2O a jejich využití ve fotovoltaiice

Cu_2O jako tenká vrstva pro fotovoltaické použití vždy přitahoval pozornost. Především tím, že se jedná o netoxický, na přípravu a cenu například oproti krystalickému křemíku nenáročný materiál, s teoretickou účinností 20% a vlastní šířkou zakázaného pásu 2,1eV[1]. K využití plného potenciálu Cu_2O bohužel zatím schází adekvátní materiál využitelný na vrstvu typu n. Přesto v posledních 5 letech se podařilo, do té doby velmi nízkou účinnost, až zdvojnásobit a dosáhnout hodnoty 5,38% [2]. V následujících kapitolách jsou popsány vlastnosti Cu_2O , dále struktura solárních článků na základě Cu_2O a v poslední části dosažená účinnost a postup posledních let.

1.2.1 Vlastnosti Cu_2O

Měď tvoří spolu s kyslíkem několik různých oxidů. Mezi dva nejvíce využívané a nejčastěji studované patří především oxid měďnatý (CuO) a oxid měďný (Cu_2O). Oxid měďný je anorganická sloučenina červené barvy. V přírodě jí lze nalézt ve formě červeně zabarveného minerálu nazvaného Kuprit. Oxid měďný nelze rozpustit ve vodě. Jeho nejpohodlnější získání je přidáním hydroxidu sodného a hroznového cukru či hydrazinu k roztoku CuSO_4 nebo Fehlingovu roztoku. Při mírném zahřátí postupně narůstáním částeczek vzniká již červený Cu_2O . Tato chemická reakce je také jeho nejčastější využití. Jedná se o takzvaný Fehlingův test, který je velmi citlivý na cukry a jiná redukční činidla. Při vystavení mědi kyslíku se začne velmi pozvolna vytvářet Cu_2O , ovšem při dalším zahřívání vzniká již CuO , tedy oxid měďnatý.[28]



Obr. 5 – Fotografie Cu_2O ve formě prášku [60]

V oblasti solárních článků je Cu_2O dobře známý polovodič. Jeho největšími přednostmi je to, že je naprosto netoxický a jedná se o velmi levný materiál. Jako polovodič se vždy samovolně stává polovodičem typu p. Další jeho velkou předností je přirozená šířkou zakázaného pásma 2,1 eV. Právě tato jeho vlastnost je velmi přínosná ve fotovoltaických užitích. Jedním z důvodů proč je pro další výzkum Cu_2O zajímavý je i jeho teoretická účinnost 20%[1].

Tabulka 1 – Obecné vlastnosti a mřížkové parametry Cu_2O

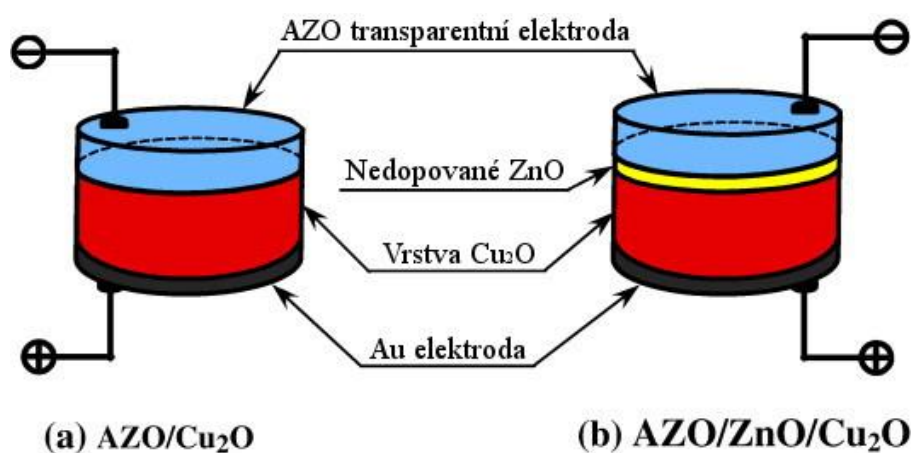
Chemický vzorec:	Cu_2O
Molární hmotnost:	143,09 g/mol
Hustota:	6 g/cm ³
Bod tání:	1235 °C
Bod varu:	1800 °C
Rozpustnost ve vodě:	nerozpustný
Typ krystalické mřížky:	kubická
Parametr a:	0,426 96 nm

Cu_2O při použití na tenké vrstvy lze připravit velkým množstvím postupů. Od RF reaktivního naprašování, které bylo zvoleno v této práci, přes DC reaktivní naprašování až po elektrochemickou depozici. Připravené tenké vrstvy Cu_2O mají žlutou barvu. Jsou velmi

dobře transparentní od 600 nm a velmi dobře pohlcují záření směrem k infračervenému spektru. Jejich vlastnosti velmi záleží na použitých depozičních parametrech jako je množství použitého průtoku kyslíku, teplotu substrátu, napětí terče a i použitý terč, tedy zda se jedná o reaktivní naprašování s terčem Cu nebo nereaktivní s terčem Cu_2O . [53] V případě naprašování, které bylo použito v rámci této práce, se hodnoty rezistivity pohybují v rozmezí 10^2 až $10^4 \Omega\cdot\text{cm}$, hodnota pohyblivosti děr 1-10 cm^2/Vs a šířka optického zakázaného pásu v rozmezí od 2,1 do 2,6 eV. [61]

1.2.2 Struktura solárních článků na základě Cu_2O vrstev

V této kapitole je popsána struktura článku na základě Cu_2O s použitím dopovaného ZnO. Protože Cu_2O je vždy polovodičem typu p, je potřeba na druhou část přechodu vybrat polovodičovou strukturu použitou jako polovodič typu n. Tento předpoklad splňuje větší množství transparentních vodivých oxidů (TCO). Jejich výhoda spočívá hlavně v možnosti jich využít i jako transparentní elektrody pro sběr náboje. Experimentálním způsobem bylo prokázáno, že v tomto případě nejlépe vyhovuje vrstva ZnO dopovaná Al (AZO)[17,6,11].



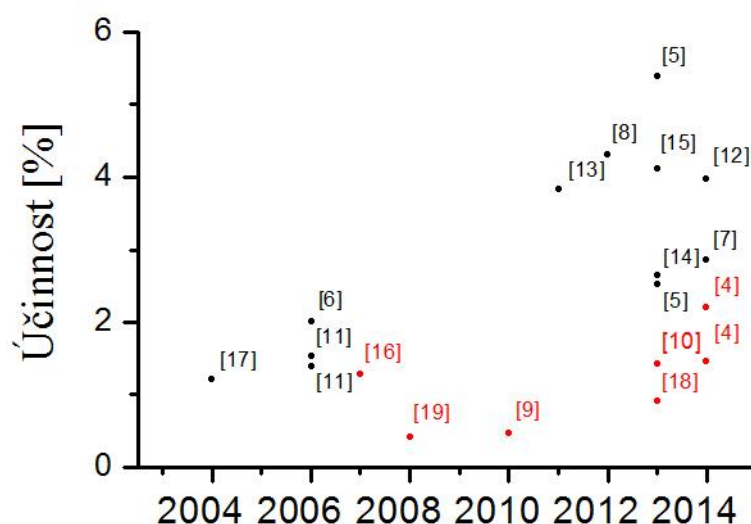
Obr. 6 - struktura solárních článků na základě Cu_2O [15]

Právě tuto strukturu lze vidět na Obr. 6 - struktura solárních článků na základě Cu_2O [15](a). V tomto případě rozložení solárního článku má vrstva AZO šířku 200-400 nm a vrstva Cu_2O je široká 2 μm . Jediným rozdílem solárního článku zobrazeného na Obr. 6 - struktura solárních článků na základě Cu_2O [15] (b) je využití kromě vrstvy AZO i přechodové vrstvy nedopovaného ZnO. [61]. Tento způsob navýšení účinnosti byl poprvé využit v roce 2013, kde tato vrstva byla připravena pomocí termální oxidace.[13] Tato přechodová vrstva slouží ke snížení přechodového sériového odporu a navýšení odporu

paralelního. Dále také slouží ke sběru nosičů. Pomocí vložení této vrstvy byla účinnost solárních článků, které mají základ Cu_2O navýšena téměř dvojnásobně. V tomto případě má vložená vrstva tloušťku 50 nm.[2] Nejvyšší dosažené účinnost solárního článku s podobnou strukturou byla 5,38%. Pouze nedopovaný ZnO byl nahrazen Ga_2O_3 s tloušťkou vložené vrstvy 75 nm.[5]

1.2.3 Účinnosti dosažené u fotovoltaických článků na základě Cu_2O vrstev

V této kapitole jsou zpracovány získané účinnosti a metody užití pro jejich dosažení v průběhu posledních 10 let. Jednou z motivací pro zkoumání vrstev Cu_2O byl právě dosažený pokrok v posledních letech, který prokázal, že lze účinnost fotovoltaických článků na základě Cu_2O dále zlepšovat.



Graf 1 - Dosažená účinnost solárních článků na základě Cu_2O do roku 2014

K největšímu průlomu v oblasti fotovoltaických článků obsahujících Cu_2O došlo v roce 2011, kdy se podařilo dosáhnout účinnosti 3,83%. Právě tento výrazný posun v účinnosti a již zmíněná teoretická účinnost 20%, znovu přitáhl pozornost k článkům obsahující Cu_2O . Takové navýšení účinnosti bylo umožněno vložением přechodové vrstvy mezi klasicky používanou transparentní elektrodu polovodičovou vrstvou typu n AZO a polovodičovou vrstvou typu p Cu_2O . V tomto konkrétním případě byla využita nedopovaná vrstva ZnO, která byla nanášena termální oxidací. Další důležitou změnou napomáhající k navýšení účinnosti, byla stabilizace povrchu vrstvy Cu_2O za nízké teploty pulsním laserem (PLD) a až následně nanášení druhé polovodičové vrstvy [13]. Zde bylo prokázáno, že je zásadní i jaký způsob

depozice byl zvolen pro přípravu této vrstvy [8,11,17]. Do té doby byla nejvyšší publikována účinnost pouze 2,01 % a bylo ji dosaženo vytvořením vrstvy ve vakuu iontovým naprašováním (IBS). Jednalo se o vrstvu $\text{MgF}_2/\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ [6].

Ovšem nejvyšší dosažená účinnost byla dosažena v roce 2013, kdy se podařilo vytvořit vrstvu s účinností 5,38 % s přechodem $\text{AZO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$. Tato vrstva měla Cu_2O deponováno pomocí pulsního laseru. Byly zde spojeny, jak předchozí zkušenosti s úpravou povrchu, tak nový materiál, který se ukázal jako vhodnější a snížil sériový odpor deponovaných vrstev [5]. Graf 1 a Tabulka 2 zobrazuje účinnost článků s vrstvou Cu_2O publikované v posledních 10 letech. Je patrné, že v posledních třech letech došlo k razantnímu navýšení účinnosti.

Tabulka 2- Dosažená efektivita u článků na základě Cu_2O do roku 2014

Typ přechodů	PCE [%]	$U_{\text{napr.}}$ [V]	Způsob přípravy vrstev	Ref.
<i>přechody na základě Cu_2O vytvářené ve vakuu</i>				
$\text{AZO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$	5.38	0.8	PLD	[5]
$\text{AZO}/\text{Zn}_{0.91}\text{Mg}_{0.09}\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}$	4.3	0.8	PLD	[8]
$\text{AZO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$	4.12	0.72	PLD	[15]
$\text{AZO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$	3.97	1.2	ALD	[12]
$\text{AZO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$	3.83	0.69	PLD	[13]
$\text{AZO}/\text{a-ZTO}/\text{Cu}_2\text{O}$	2.85	0.62	ALD	[7]
$\text{AZO}/\text{a-ZTO}/\text{Cu}_2\text{O}$	2.65	0.55	ALD	[14]
$\text{AZO}/\text{Cu}_2\text{O}$	2.53	0.55	PLD	[5]
$\text{MgF}_2/\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$	2.01	0.6	IBS	[6]
$\text{ZnO}:\text{Ga}/\text{Cu}_2\text{O}$	1.52	0.41	VAPE	[11]
$\text{AZO}/\text{Cu}_2\text{O}$	1.39	0.4	dc-MSP	[11]
$\text{AZO}/\text{Cu}_2\text{O}$	1.21	0.41	PLD	[17]
<i>přechody na základě Cu_2O nevytvářené ve vakuu</i>				
$\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$	1.43	0.54	ECD	[10]
$\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$	1.28	0.59	ECD	[16]
$\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}^+$	0.9	0.32	ECD	[18]
$\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$	0.47	0.28	ECD	[9]
$\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$	0.41	0.32	ECD	[19]
$\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$	1.46	0.49	AALD	[4]
$\text{ITO}/\text{Zn}_{0.79}\text{Mg}_{0.21}\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}$	2.2	0.65	AALD	[4]

1.3 Depozice tenkých vrstev

Depozice tenkých vrstev může být prováděna mnoha rozličnými technologiemi, např. vakuovým napařováním nebo napařováním, chemickou depozicí, tepelnou depozicí, anodizací atd. Zvolený typ depozice závisí na požadovaných vlastnostech a aplikaci použité vrstvy. Všechny užívané metody pro depozici tenkých vrstev můžeme rozdělit na dva typy používaných metod – fyzikální depozice vrstev PVD (Physical Vapour Deposition) a chemická depozice vrstev CVD (Chemical Vapour Deposition). Samozřejmě použité techniky depozice jednotlivých vrstev se mohou i překrývat. [50,43]

Metoda chemické depozice zahrnuje množství různých technik pro přípravu vrstev. Mohou to být metody pokovování, tedy „Chemical bath deposition“ (chemická depozice v lázni). Další z možností jsou chemické depozice z plynné fáze. U těchto depozic je využívána směs reaktivních plynů při velmi vysokých teplotách (1000°C). Během depozice probíhají chemické reakce molekul použitých plynů a to v objemu samotného plynu nebo na substrátu, kde následně vzniká nanášená vrstva. U CVD jsou nejčastěji využívány metody za atmosférického tlaku, epitaxe atomových vrstev nebo CVD iniciované plazmatem. Největší výhodou CVD technik je možnost nanášet vrstvy na složité tvarové díly s dobrým pokrytím, schopnost nanášet čisté a velmi husté materiály a oproti PVD metodám taky nižší cenou. Ovšem velkou nevýhodou je časová náročnost a využívání jedů a ekologicky závadných plynů jako prekurzorů.[50,43]

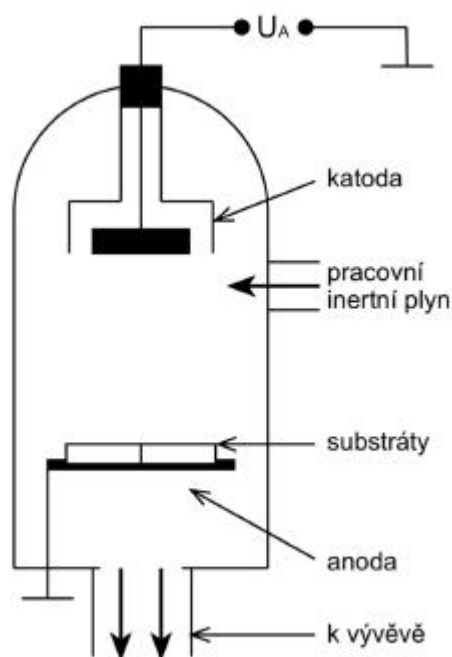
U PVD technik naopak využíváme fyzikálních principů nanášení, jako je odpařování nanášené látky nebo její odprašování. Oproti CVD k depozici dochází za daleko nižších teplot a k růstu vrstvy dochází ve vakuu, čímž je dosaženo větší čistoty procesu. PVD techniky jsou v průmyslu nejužívanější pro přípravu tenkých vrstev. Až do sedmdesátých let byla nejhojněji užívána metoda vakuového napařování především kvůli vyšší depoziční rychlosti. Při vakuovém napařování se nechává nanášený materiál odpařit, většinou ohmickým ohřevem. Poté se páry odpařeného materiálu volně šíří komorou až k substrátu, kde kondenzují a vytvářejí vrstvu požadovaného materiálu. Postupem času se ovšem pozornost přenesla na techniky napařování, především díky objevení magnetronu. Během let došlo ještě ke zdokonalení napařování a v dnešní době se jedná o nejužívanější průmyslovou metodu přípravy tenkých vrstev. U této metody dochází k odprašování materiálu působením kinetické energie částic dopadajících na jeho povrch. [50,41,42,43]

1.3.1 Naprašování

Naprašování je v dnešní době velice rozšířený způsob přípravy deponovaných vrstev. Díky svojí flexibilitě se jedná o velice oblíbenou metodu, kterou lze použít v mnoha modifikacích pro dosažení potřebných vlastností pro nanášené vrstvy. Jeho využití jako vodivých i nevodivých vrstev lze sledovat skrz množství různých oborů. Naprašování se využívá v lékařství pro povrchovou úpravu umělých kloubů, v optice pro nanášení antireflexních vrstev na čočky, či ve strojírenství pro povrchovou úpravu různých nástrojů. [41,43]

Jednotlivé metody využívané pro naprašování lze rozdělit do tří základních kategorií [43]:

- Podle použitého zdroje na napájení (DC, pulsní, RF, vysokovýkonové)
- Podle přítomnosti magnetického pole (diodové nebo magnetronové)
- Podle přítomnosti nebo nepřítomnosti reaktivního plynu (reaktivní nebo nereaktivní)



Obr. 7 – Schématické zobrazení naprašovacího zařízení [43]

Při naprašování je na terč přivedeno záporné napětí. Před terčem je zapálen výboj, ve kterém vznikají kladné ionty. Tyto těžké ionty dopadají na terč a rozprašují ho. Rozprašené atomy kondenzují na připraveném substrátu. Naplnění vakuové komory pracovním plynem

probíhá při velmi nízkých tlacích (až 10^{-3} Pa), nejčastěji je jako pracovní plyn využíván argon.

Uvnitř terče po dopadu iontu dochází k jeho pohybu krystalickou mřížkou a narážení do dalších atomů a následně vzniká lavinovité šíření vnitřkem terče. Po dopadu iontů dochází nejen k rozprašování atomů terče ale i ke vzniku sekundárních emisí elektronů. Tyto elektrony následně způsobují další ionizaci a pomáhají vzniknout dalším kladným iontům. Právě tento princip je zásadní pro udržení zapáleného výboje. [43]

V případě naprašování lze tedy definovat hodnotu výtěžnosti rozprašování Y . Tato hodnota je podílem počtu vyražených částic z terče ku počtu dopadajících částic: [44]

$$Y = \frac{\text{počet vyražených částic}}{\text{počet dopadajících částic}} \quad (1)$$

Nejjednodušším typem naprašování je diodové uspořádání. V případě tohoto uspořádání terč je připevněn ke katodě a substrát na který je vrstva naprašována je umístěn na anodě. V prostoru mezi anodou a katodou rovnoměrně vzniká plazma. Terč připevněný na katodě je bombardován energetickými ionty vznikajícími v oblasti doutnavého výboje plazmatu. Pomocí dopadajících iontů jsou odštěpovány atomy, které jsou následně naprašovány na substrát. Jako sekundární emise vznikají elektrony, ty pomocí srážek s dalšími negativními atomy pracovního plynu udržují doutnavý výboj. Substrát je umístěn přímo v plazmatu, takže je přímo vystaven proudu elektronů a dochází k jeho zahřívání. Napětí užitá pro diodové naprašování se pohybuje v rozmezí od 1 kV až 5 kV, tlak se pohybuje v jednotkách Pa. Velkou nevýhodou v případě diodového naprašování je kromě nevyhnutelného ohřevu substrátu i malý stupeň ionizace oproti naprašování a tedy nižší depoziční rychlost. Z toho důvodu bylo postupem času vyvinuto naprašování magnetronové, které tyto nedostatky odstraňuje. [43,46]

1.3.2 Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování je v mnoha ohledech dnes nejvýhodnější metodou pro nanášení tenkých vrstev. Lze jeho pomocí vytvářet relativně čisté vrstvy. Čisté vrstvy se vytvářejí při velmi nízkých tlacích (zvýšení čistoty depozice), při vysokých depozičních rychlostech a nízkém napětí. To vše nám umožňuje vytvářet vrstvy s daleko menšími náklady, než je tomu například u diodového uspořádání. Jediným rozměrovým omezením je pouze velikost depoziční komory a přiměřená velikost terče. Možnost podle uspořádání magnetronu vytvářet vrstvy i na tepelně citlivé substráty a možnost řídit magnetické pole, kterou lze měnit hustotu a rozložení plazmatu, nám poskytuje kontrolu nad mikrostrukturou a rozložením vrstvy. Právě díky těmto všem přednostem se jedná o dnes nejrozšířenější metodu pro nanášení tenkých vrstev. [43]

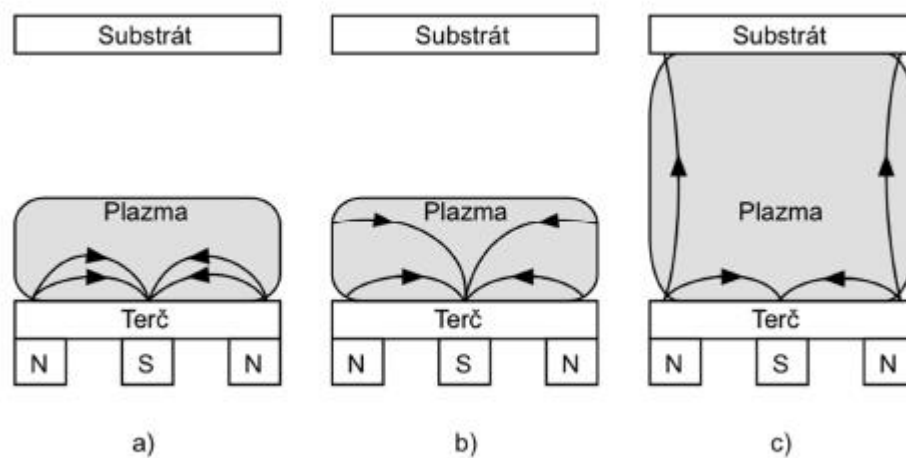
Magnetron generuje silné magnetické pole kolem terče. Terč je znovu umístěn jako katoda, pod ním je umístěn magnet, který tvoří jeden z magnetických pólů. Druhá část je umístěna kruhově v okolí vnějšího okraje terče a tvoří ho také magnet. Jako magnety se využívají permanentní magnety, elektromagnety či jejich kombinace.

Generované magnetické pole slouží k udržení plazmatického výboje v blízkosti užitého terče. Během bombardování terče vznikají kromě odprašovaných atomů i sekundární emise elektronů. Elektrony jsou zachyceny poblíž terče generovaným elektrickým polem. Na tyto elektrony dále působí Lorenzova síla. Pomocí této síly se elektrony pohybují kolmo k magnetickému poli po šroubovici podél siločar generovaného pole. Tím se prodlouží dráha elektronů a tedy i doba, kterou stráví v oblasti zažehnutého výboje. Delší doba přítomnosti elektronů v oblasti výboje zvyšuje pravděpodobnost srážky s neutrálními částicemi pracovního plynu, a čímž se zvyšuje následná ionizace. Tento princip způsobuje zvýšení hustoty plazmatu, což vede ke snížení provozního napětí na udržení výboje (stovky voltů) a dále zvýšením depoziční rychlosti. [43,46]

V současnosti se lze setkat s několika druhy magnetronu. Jejich základní rozdělení je možné určit pomocí typu vytvářeného magnetického pole. Z tohoto pohledu je lze rozdělit následovně [46,47]:

- Vyvážený magnetron
- Nevyvážený magnetron typu 1
- Nevyvážený magnetron typu 2

Všechny tři typy jsou zobrazeny na Obr. 8 a rozebrány v následujícím textu.



Obr. 8 – Rozdělení magnetronu dle vytvářeného magnetického pole a) vyvážený magnetron b) nevyvážený magnetron typu 1 c) nevyvážený magnetron typu 2 [43]

Vyvážený magnetron

Tento typ magnetronu je také nazývaný konvenční magnetron. Konvenční magnetron je zobrazen na Obr. 8 a). Je zde využíváno pouze jedno magnetické pole a plazma je soustředěna výhradně kolem použitého terče. Protože je substrát umístěn mimo plazmu, nedochází k jeho ohřevu, jako tomu bylo u diodového naprašování. Proto lze tento přístup užít i u přípravy vrstev na teplotně citlivé substráty. Další předností je možnost přivést záporné napětí na substrát a ovlivňovat výslednou strukturu kladnými ionty z plazmatu. Nevýhodou tohoto naprašování je silná nehomogenita rozprašování. K největšímu úbytku materiálu dochází v místech, kde je magnetické pole rovnoběžné s povrchem substrátu. Navíc nelze u této metody dosáhnout tak vysokých hustot iontového proudu na substrát (hodnoty menší než 1 mA/cm^2). [43,46,47]

Nevyvážený magnetron typu 1

Nevyvážený magnetron se liší pouze v tom, že je tvořen dvěma poli. Tvoří ho vnitřní a vnější magnetické pole opačné polaroty. U nevyváženého magnetronu rozlišujeme dvě základní varianty, s tím že každá se vyznačuje tím, že má jedno z generovaných polí je silnější.

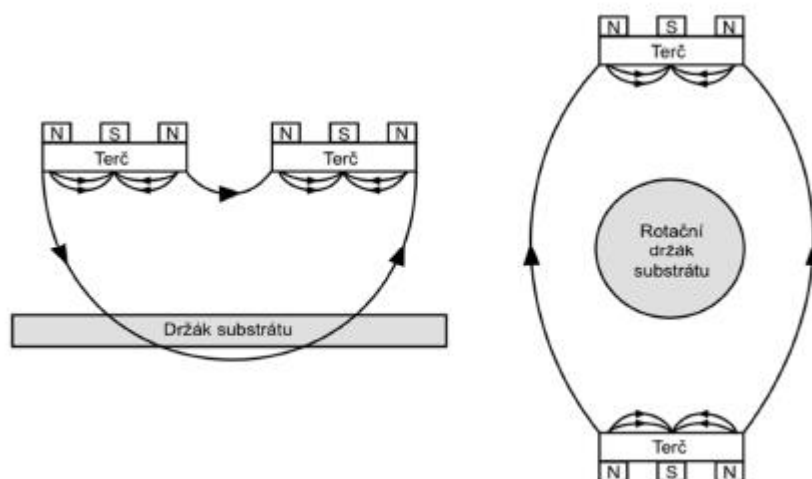
V případě je-li vnitřní pole silnější než vnější, jedná se o nevyvážený magnetron typu 1 a můžeme ho vidět na Obr. 8 b). Při této konstrukci zabírá plazma stejnou oblast jako u vyváženého magnetronu, rozdíl je ovšem v magnetickém poli, které se neuzavírá tak těsně. To znamená, že v případě nevyváženého magnetronu typu 1 dostaneme ještě menší hodnotu iontového proudu na substrát než je tomu u konvenčního magnetronu. Právě proto je tato konstrukce v praxi nejméně užívaná.[43,46,47]

Nevyvážený magnetron typu 2

Nevyvážený magnetron typu 2 tvoří pole s opačným poměrem sil než je tomu u nevyváženého magnetronu typu 1. To znamená, že vnější pole je tentokrát silnější než pole vnitřní. Tato konstrukce i siločáry jsou zobrazena na Obr. 8 c). V tomto případě není plazma omezena pouze na oblast blízko terče, ale zasahuje až k samotnému substrátu. Tato varianta nám umožňuje dosáhnout vyšších hodnot iontového proudu než je tomu u konvenčního magnetronu (2 až 10 mA/cm²).[43,46,47]

Duální magnetron

Duální magnetron je jednou z možností, jak dosáhnout rovnoměrnějších vrstev v přijatelnějším čase. Jedná se o systém, kdy je depoziční komora rozdělena na dva systémy. Jsou zde využity dva magnetrony s opačnou nebo stejnou polaritou. V případě stejné polaroty obou magnetronů siločáry směřují ke stěnám depoziční komory a substrát je umístěn do středu vzájemného působení magnetronů. Tedy substrát leží v oblasti nízké hustoty plazmy. V opačném případě, kdy mají oba magnetrony stejnou polaritu, dochází ke sčítání siločar a substrát je umístěn v oblasti s vysokým výskytem plazmatu. Toto uspořádání je zobrazeno na Obr. 9. [43]



Obr. 9 – Schématické znázornění duálního magnetronu [43]

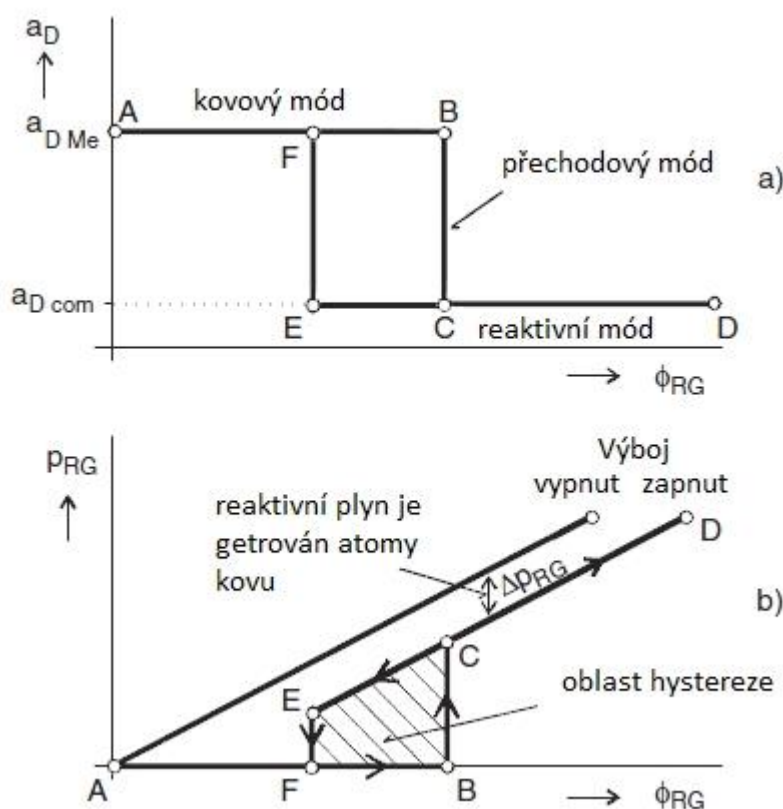
1.3.3 Reaktivní magnetronové naprašování

Důležitým dělením u naprašování je dělení dle přítomnosti pracovních plynů na reaktivní depozici a nereaktivní. Při nereaktivní depozici je během naprašování přítomen pouze inertní (nereaktivní) plyn. Pro inertní plyn je důležité, aby měl velmi nízkou reaktivitu, což je zajištěno plně obsazenou valenční slupkou. Díky této vlastnosti tento plyn nereaguje s vznikající vrstvou na povrchu substrátu.[43]

V případě reaktivní depozice je využívána směs inertního plynu a reaktivního plynu. Jako reaktivní plyny jsou nejčastěji využívány dusík nebo kyslík. Použitý plyn poté během depozice reaguje se vznikající vrstvou a vytvářejí vrstvu na připraveném substrátu. Díky přítomnosti kyslíku nebo dusíku jsou výsledné vrstvy oxidy, nitridy a případně lze připravit i oxinitridy.

Reaktivní naprašování nám poskytuje několik výhod. Pomocí reaktivního plynu lze například ovlivňovat stechiometrii vrstev, použití jednoprvkových terčů nebo možnost provádět naprašování při nižších teplotách (hodnotách menších než 300°C). Další nespornou výhodou je, že využití terče ze základních prvků jsou levnější a čistější, což se nám projeví větší čistotou při samotné depozici. Dále užívání kovových terčů nám umožňuje dodávat větší výkonové hustoty na terč, protože má lepší tepelnou vodivost a lze ho účinněji chladit.

Nevýhoda při použití reaktivního naprašování je ovšem v přítomnosti reaktivního plynu. Ten může způsobit tzv. „otrávení“ katody. Jedná se o stav, kdy je během depozice přítomno velké množství reaktivního kyslíku. Vrstva již nedokáže absorbovat další kyslík a ten se stane součástí inertního plynu. Tento stav vede k oxidaci vodivé katody a značnému snížení výtěžnosti terče. Dojde tedy ke snížení depoziční rychlosti a navýšení tlaku v depoziční komoře. Další nevýhodou reaktivního naprašování je tzv. hysteretzní chování depoziční rychlosti. [43,45]



Obr. 10 - Grafické znázornění a) depoziční rychlosti a_D a b) parciálního tlaku reaktivního plynu p_{RG} jako funkci průtoku reaktivního plynu Φ_{RG} [58]

Hysteretzní chování depoziční rychlosti je zobrazeno na 10. Na Obr. 10 b) je znázorněna závislost parciálního tlaku reaktivního plynu na jeho průtoku. Navyšováním průtoku reaktivního plynu Φ_{RG} až na hodnotu bodu B jsou hodnoty parciálního plynu konstantní. Do tohoto okamžiku reagují rozprášené částice s částicemi reaktivního plynu, stěnami komory a povrchem substrátu. Tato oblast grafu je označována jako kovový mód. Během tohoto módu vrstvy vznikají vysokou depoziční rychlostí, ale obsah reaktivního plynu (v případě naší práce kyslíku) v deponovaných vrstvách je minimální.

V momentě, kdy hodnota průtoku reaktivního plynu překročí hodnotu bodu B, parciální tlak reaktivního plynu strmě vzroste na hodnotu bodu C a výbojové podmínky se začínají měnit. Dochází například ke změně výbojového napětí, změně hodnoty výtěžnosti terče nebo změně množství sekundární emise elektronů. V depoziční komoře se nyní vyskytují neabsorbované částice reaktivního plynu. Jejich nárůst se zvyšuje i pravděpodobnost vzniku sloučenin na povrchu terče, které jsou od původního povrchu odlišné a často nevodivé. Vytvořené sloučeniny na povrchu terče mají nižší výtěžnost rozprašování a dochází ke snížení depoziční rychlosti, což je zobrazeno na Obr. 10 b). Tento mód je nazýván přechodový. Po následném dalším nárůstu průtoku reaktivního plynu se dostáváme do posledního módu. Ten je nazýván jako reaktivní mód. V tomto módu již dochází k úplnému otrávení terče a velmi výraznému snížení depoziční rychlosti. Přesto vrstvy připravené v reaktivním módu mohou mít odlišnou strukturu či mechanické vlastnosti než je tomu u vrstev připravených v kovovém módu.[58,59]

1.3.4 DC naprašování

DC naprašování je historicky první způsob, jakým bylo naprašování prováděno. Jedná se o nejjednodušší způsob naprašování. Jak již napovídá název, tento typ napájení užívá stejnosměrný zdroj. Při DC naprašování je připojeno záporné napětí (v řádu několik kV) na terč, ten tedy tvoří katodu, a substrát je umístěn na anodu. Pro hladký průběh depozice je potřeba udržovat velmi vysoký tlak v depoziční komoře (nejnižší možná hodnota je 1,33 Pa), jinak by mohlo dojít k uhašení výboje.[43]

Výhody:

- Jednoduchost procesu naprašování
- Užití levnějšího DC zdroje

Nevýhody:

- Vysoké depoziční tlaky (nejnižší možná hodnota 1,33 Pa)
- Nutnost užití vysokých napětí při depozici (v řádu několika kV)
- Náročná depozice nevodivých materiálů
- Nedostatečná účinnost při vytváření plazmatu
- Nižší depoziční rychlost
- Velká spotřeba energie pro chlazení soustavy

- Během reaktivního naprašování možnost vzniku „otrávení“ katody a vzniku mikrooblouků, které natavují katodu

1.3.5 RF naprašování

RF naprašování využívá podobný systém jako naprašování DC, pouze s tím rozdílem že zde je využit vysokofrekvenční zdroj. Na elektrodu je připojeno vysokofrekvenční napětí (nejčastěji 13,56 MHz případně 27,12MHz). Elektroda je pokrytá nevodivým materiálem, nabíjí se kladně či záporně dle změny periody. To způsobuje nabíjení a vybíjení, elektroda se chová jako kondenzátor. Vzhledem k většímu pohybu záporných elektronů oproti kladným iontům se postupně elektroda nabije záporně a vznikne na ní záporné přepětí. Na elektrodě se tedy objevuje kladné napětí pouze během jedné kladné části púlperody, přivedené napěťové oscilace. To nám zajišťuje téměř kontinuální bombardování dielektrického terče kladnými ionty. [43]

Výhody:

- jednoduchá depozice nevodivých materiálů
- nižší depoziční tlaky (větší čistota depozice)
- nižší napětí
- odstranění možnosti „otrávení“ katody během reaktivní depozice

Nevýhody:

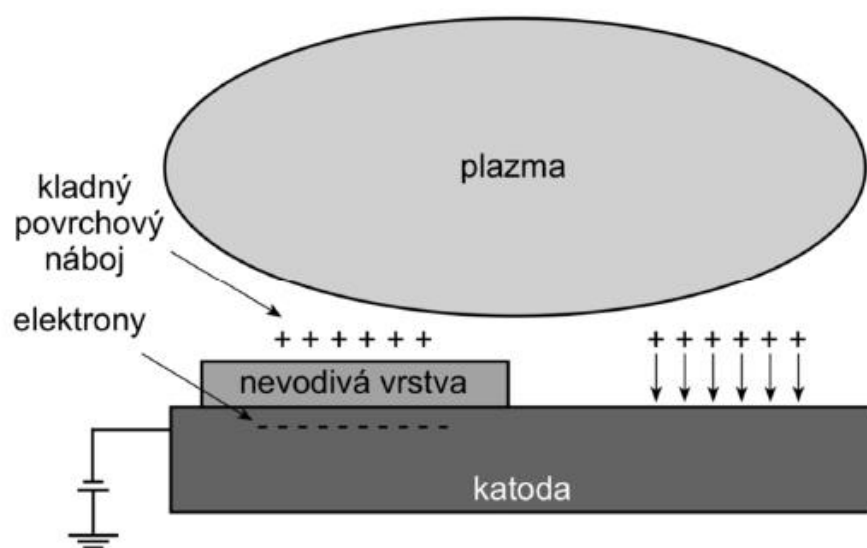
- užívání velmi drahých RF zdrojů
- malá depoziční rychlost
- potřeba vysokých frekvencí pro udržení výboje (hodnoty vyšší než 1MHz)

1.3.6 Vysokovýkonové pulzní naprašování

V minulosti bylo k depozici nejvíce užíváno DC magnetronové naprašování. Jak bylo již zmíněno v kapitole 1.3.3 tento způsob přípravy tenkých vrstev, sebou nese větší množství nevýhod. Jedním z největších negativních dopadů na depozici, je velmi nízký stupeň ionizace terčových atomů (většinou menší než 1%). Převážnou většinu plazmatu tedy tvoří částice pracovního plynu, ty mohou pronikat do deponované vrstvy a způsobovat poruchy v její krystalové mřížce. Dalším z problémů vzniká při užití metody reaktivního naprašování, kdy přítomnost reaktivního plynu během depozice vznikají mikrooblouky na povrchu terče.

Vznik těchto mikrooblouků způsobuje lokální natavování povrchu a vznik mikročástic, které pronikají do vznikající vrstvy. Zde poté mohou zhoršit morfologii povrchu deponované vrstvy.

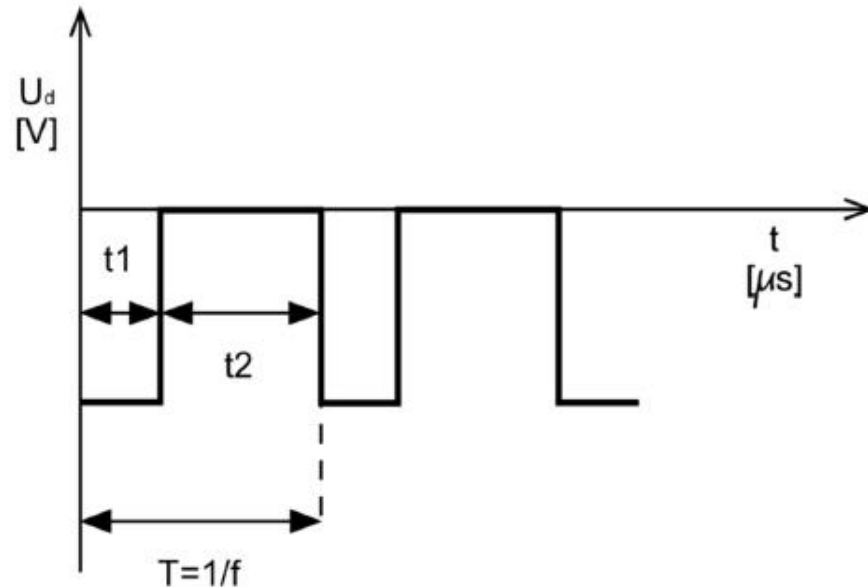
Vznik mikrooblouků je způsoben lokálními nevodivými částmi terče (tzv. otrávenými částmi terče), kde se vyskytuje slabší magnetické pole. Mezi nevodivou vrstvou, která akumuluje kladný náboj na svém povrchu, a terčem se záporným potenciálem vzniká elektrické pole. Při překročení dielektrické pevnosti nevodivé vrstvy poté dochází k průrazu a vznikají již zmíněné mikrooblouky. Tento princip je zobrazen na Obr. 11. [48,43] Výše zmíněné problémy řeší metoda pulzního naprašování, objevená v devadesátých letech minulého století. Bylo zjištěno, že pro výrazné omezení vzniku mikrooblouků na povrchu terče, lze užít pulzů o střední frekvenci (asi 100 Hz).[49] Tato metoda má ovšem velkou nevýhodu nízké depoziční rychlosti (asi jednotky $\mu\text{m/h}$). Z toho důvodu byla vyvinuta metoda vysokovýkonového pulzního naprašování (High Power Impulse Magnetron Sputtering – zkráceně HiPIMS). [43]



Obr. 11 – Princip vzniku mikrooblouků při reaktivní depozici [43]

HiPIMS využívá frekvence 1 kHz a vysokovýkonových pulzů, s nízkým poměrem délky pulzu napětí k periodě. [43] Průběh jednoho pulzu přivedeného napětí na terč U_d je zobrazen na Obr. 12. Perioda je rozdělena na dvě části. V první části (označena jako t_1) je přivedeno záporné napětí na terč, následuje druhá část periody (označena jako t_2), kde dochází

k přerušení přivedeného pulzu a potenciál se znovu dostává na nulu. Dále lze ještě určit hodnotu poměru t_1/T , která je označován jako střída (v anglické literatuře duty cycle).[49]

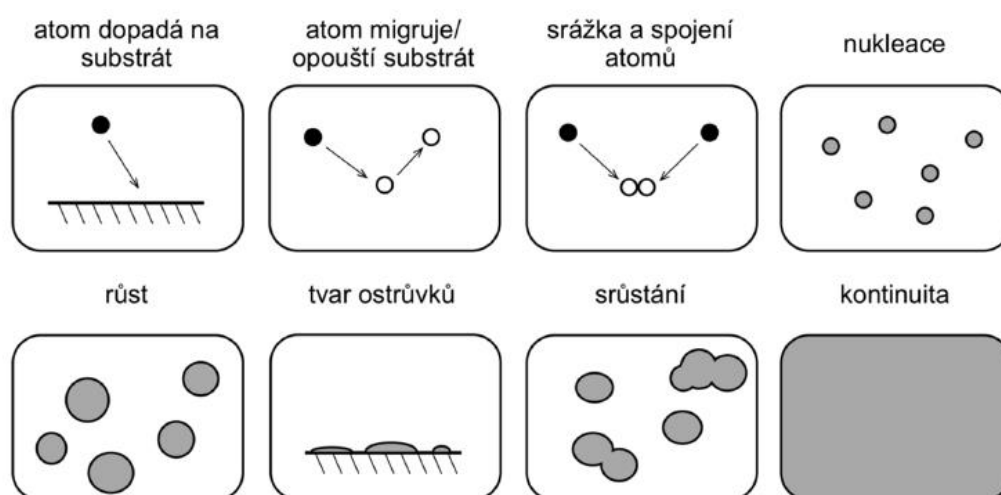


Obr. 12 – Průběh pulzního napětí přivedeného na terč při pulzním magnetronovém naprašování [43]

Metoda HiPIMS nám umožňuje vytvářet plazmu o velké hustotě. Lze pomocí této metody dosahovat hodnot hustoty iontových proudů na substrát až o tři řády vyšších než je tomu u klasického DC magnetronového naprašování (až jednotky A/m^2).[50] Zvýšení hustoty iontových proudů vede ke zlepšení mechanických vlastností, tedy přesněji hustoty a snížení hrubosti nanášených vrstev. Především z těchto důvodů je tento způsob užíván především v elektronickém průmyslu, kde je kladen velký důraz na kvalitu vrstev, jejich hustotu a vysokou ionizaci plazmy. Nevýhodou metody HiPIMS je depoziční rychlost, která je nižší než u klasického magnetronového naprašování a vyšší pořizovací cena depozičních systémů. [43]

1.3.7 Růst vrstvy

V případě magnetronového naprašování je z terče materiál na substrát naprašován ve formě atomů či molekul. Tyto atomární částice se na připraveném substrátu poté rozptylují po jeho povrchu. Pohyb jednotlivých atomárních částic určuje vazební energie substrátu a je tedy přímo ovlivnitelný teplotou substrátu. Podíváme-li se ovšem na substrát z energetického hlediska je jeho povrch nerovný a je tvořen vyvýšeninami a sníženinami. Sníženiny působí jako přechodná absorpční místa. Vyvýšeniny ovšem případné difundující atomy mohou přesakovat nebo na nich dokonce substrát opustit. Naprašované atomy migrují po povrchu, do chvíle než substrát opustí nebo se nespojí s jiným atomem.



Obr. 13 – Zobrazení jednotlivých fází během růstu vrstvy na substrátu [43]

Spojením atomů vznikají dvojice, ty jsou sice větší než samostatný atom, ale jsou více stabilní. Postupně se k dvojici přidávají další a další atomy. V průběhu času vznikají na substrátu různé ostrůvky obsahující desítky až stovky spojených atomů. Tato fáze růstu tenké vrstvy je nazývána nukleace. Vznikající ostrůvky následně rostou do stavu, kdy začne docházet k jejich postupnému spojování. Srůstání jednotlivých ostrůvků pokračuje do doby, kdy se spojí v jednu souvislou vrstvu. Zobrazení celého procesu i s jednotlivými fázemi je na Obr. 13. [44]

2 Depozice tenkých vrstev Cu-O

V této kapitole je podrobněji popsán postup pro přípravu tenkých vrstev Cu-O je představen depoziční systém využitý při přípravě jednotlivých vrstev. Je zde podán použitý depoziční systém a požité depoziční parametry pro samotnou depozici.

2.1 Zřízení pro přípravu tenkých vrstev

Na přípravu jednotlivých vzorků byl využit depoziční systém TF600 od firmy BOC EDWARDS. Tento systém umožňuje připravovat tenké vrstvy pomocí fyzikální depozice a to dvěma možnými způsoby. Magnetronovým naprašováním a odpařováním elektronovým paprskem. Systém obsahuje čtyřkanálovou řídicí jednotku průtoku pracovních plynů do depoziční komory a RF i DC zdroj. Toto vše nám umožňuje provádět více typů depozic pro konkrétní požadavky na deponovanou vrstvu. Požitý depoziční systém je zobrazený na Obr. 14. Depoziční systém TF600 lze rozdělit do tří základních částí. Na vakuovou komoru, elektrický systém, vakuový a čerpací systém. Všechny tyto tři části jsou stručně popsány v následujících kapitolách.



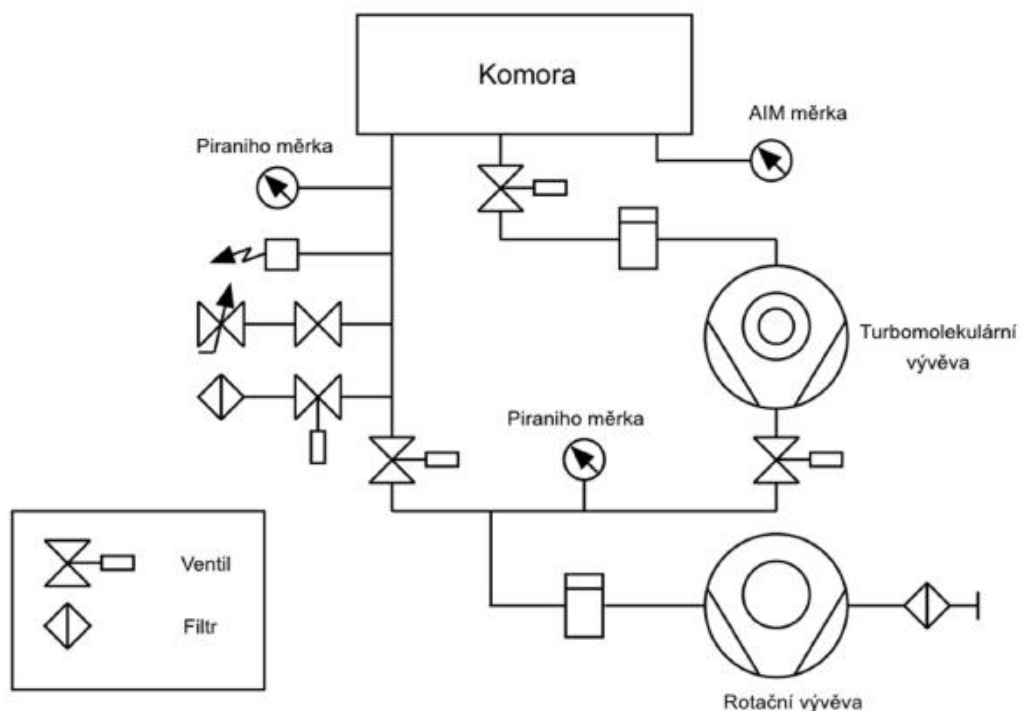
Obr. 14 – Depoziční systém TF600 od firmy BOC EDWARDS

2.1.1 Vakuový a čerpací systém

Hlavními úkoly vakuového a čerpacího systému je odčerpání depoziční komory na co nejnižší tlak (asi 10^{-4} až 10^{-3} Pa), aby nedocházelo ke kontaminaci depozice zbytkovými plyny, přivádění pracovního plynu do komory a kontrolní měření tlaku v komoře.

Celý vakuový systém se skládá z následujících komponentů [36]:

- turbo pumpa Seiko 1603A o výkonu 1600 ls-1
- dvupolohový uzavírací ventil typu ISO 250
- rotační pumpa XDS35i o výkonu 34,2 m³h-1
- pneumatický škrťící izolační ventil a ventil pro pozvolný rozběh
- manuální vodivostní ventil
- škrťící izolační ventil



Obr. 15 - Schéma vakuového systému zařízení TF600 [43]

Pro odčerpání komory a dosažení jednotlivých tlaků jsou využívány dvě vývěvy. Rotační a turbomolekulární vývěva. V případě čerpání je systém uzavřen a utěsněn. Poté je spuštěna

rotační vývěva, která odčerpá atmosférický tlak, jak z depoziční komory, tak z turbomolekulární vývěvy. Pro měření tlaku jsou využity tyto typy měrek [36]:

- **Aktivní Piraniho měrka typu APGX-M** – nalezneme ji pod deskou depoziční komory. Její měřicí rozsah je 10^4 až 10^{-1} Pa. Monitoruje, zda je ve vakuovém systému dostatečně nízký tlak pro činnost turbomolekulární vývěvy.
- **Aktivní Piraniho měrka typu APGX-L** – měří tlak během depozice. Její měřicí rozsah je 10^3 až 10^{-2} Pa. Po předčerpání depoziční komory a celého systému, kontroluje tlak a předává signál hlavnímu ventilu po dosažení požadovaného tlaku.
- **Měrka typu AIM** – nalezneme ji na vrchu zadní příruby depoziční komory. Užívá se až při tlaku menším než 10^{-2} . Je umístěna na vrchu zadní příruby depoziční komory. Monitoruje tlak v depoziční komoře do dosažení nejnižších tlaků před samotou depozicí. [38]

2.1.2 Vakuová komora

Součástí vakuové komory jsou tyto základní části [36]:

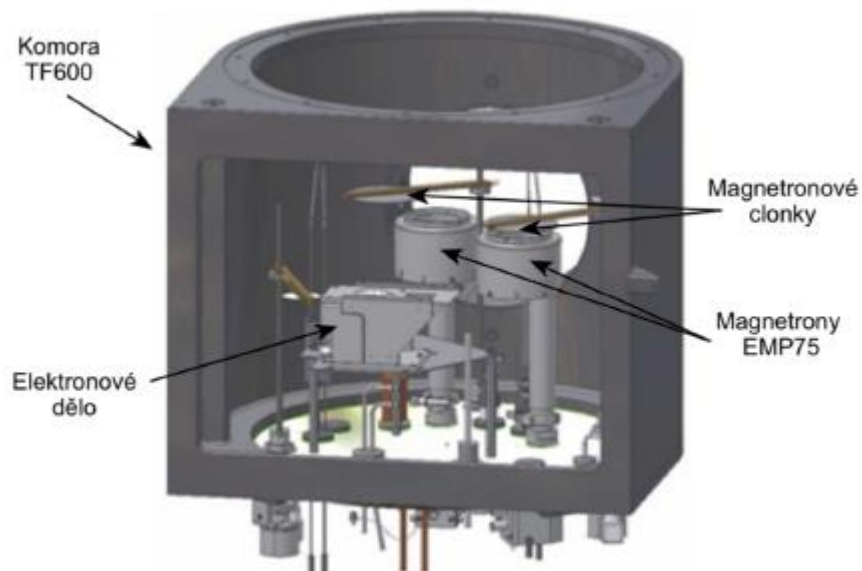
- nerezová ocelová komora a dveře typu FL600
- doplňkový pozorovací periskop
- elektronové dělo typu EB3
- dva magnetrony typu EPM75
- držák substrátů typu RFH290
- tři pneumatické uzávěry
- tři hlavicové snímače z křemenného krystalu

Depoziční systém je složen ze tří hlavních částí. Jedná se o depoziční komoru, zdroje plazmatu (magnetron) a rotační držák substrátu. Hlavní části depozičního systému jsou zobrazeny na Obr. 16.

Z vnější strany depoziční komory jsou umístěny cirkulační kanály s chladicí vodou pro chlazení celé komory. Samotná komora má rozměry 600mm x 800mm x 500mm a je vyrobena z nemagnetické nerezové oceli typ 304. Pro kontrolu samotné depozice během depozičních procesů je v předních dveřích komory umístěno okno o průměru 100 mm a doplňkový pozorovací periskop. Periskop umožňuje vizuální kontrolu vakuové komory i během depozice s terči složených z neprůhledných materiálů. Nedělitelnou součástí depoziční komory je i rotační držák substrátu typ RFH290. Je připevněn v horní části depoziční komory.

Během depozice má možnost plynulé rotace, které zajišťuje homogenitu nanášených vrstev. Samotný držák lze vyhřívat až na teplotu 400°C [43,39]

V samotné depoziční komoře jsou umístěny dva planární magnetrony typu EMP75. Na magnetronech je připevněn terč s naprašovaným materiálem. Magnetrony jsou v komoře umístěny tak, aby oba měli stejné odsazení oproti středu rotačního držáku, kde jsou umístěny substráty. Samotný magnetron se skládá z dutého děla a upevňovací svorky. Uvnitř tohoto děla je chlazení realizované proudící vodou. Oba magnetrony mají dále pneumatickou clonku užívanou při zapalování a zhasínání výboje na ochranu terče.[36,40,43]



Obr. 16 – přední pohled depoziční komora TF600 [36]

2.1.3 Elektrický systém

Elektrický systém depozičního systému obsahuje tyto základní komponenty [36]:

- RF zdroj o výkonu 300 W
- RF zdroj o výkonu 1,2 kW
- DC zdroj o výkonu 3 kW
- panel pro řízení hmotnostního průtoku plynu - čtyřkanálová řídicí jednotka

- řídicí panel pro držák substrátu typu RFH
- depoziční řídicí panel typu IL820
- zdrojový řídicí panel typu EB3
- přídatné bezpečnostní zámky zdrojů a spínač průtoku vody
- ovládací panel EMO

Depoziční systém TF600 je vybaven jedním stejnosměrným zdrojem o výkonu 3 kW. Tento DC zdroj nám umožňuje pracovat ve třech základních režimech. Řízení depozice pomocí pevně daného proudu, napětí nebo výkonu.

2.2 Depozice vrstev

Příprava jednotlivých vrstev probíhala reaktivním RF naprašováním na depozičním systému BOC Edwards TF600. Všechny vzorky byly připraveny na skleněný substrát Corning EAGLE 2000 25mm x 15mm o tloušťce 0,7 mm a na leštěný křemíkový substrát s orientací 100 o rozměrech 40mm x 25mm o tloušťce 625 μm .

Každý substrát byl před nanesením vrstvy očištěn v ultrazvukové čističce ponořené v acetonové lázni po dobu patnácti minut. Po čištění byl substrát vložen do depoziční komory na střed rotačního držáku. Komora poté byla čerpána na co nejnižší hodnotu tlaku, aby došlo k minimalizaci kontaminace depozice zbytkovými plyny v komoře.

Tabulka 3 - užití depoziční parametry při přípravě Cu-O vrstev

Výkon P [W]	Napětí na terči U_d [V]	Depoziční tlak p_t [Pa]	Průtok Argonu ϕ_{Ar} [sccm]
300	-720	0,7	5

Po dosažení požadovaného tlaku (menší než $2 \cdot 10^{-4}$ Pa) bylo zapnuto vyhřívání depoziční komory na hodnotu 350°C teplota byla určena z literatury [56]. Po vyhřátí, byla komora napuštěna inertním plynem Argonem a jako reaktivní plyn byl využit kyslík. Argon měl při každé depozici hodnotu průtoku plynu $\phi_{Ar} = 5$ sccm. Různé hodnoty průtoku kyslíku, byly určeny jako vhodný parametr pro ovlivnění fáze Cu-O vrstev. Jedná se tedy o nejdůležitější depoziční parametr. Ostatní depoziční parametry nebyly během jednotlivých depozic měněny a jsou uvedeny v Tabulka 3. Depozice probíhala vždy 15 minut.

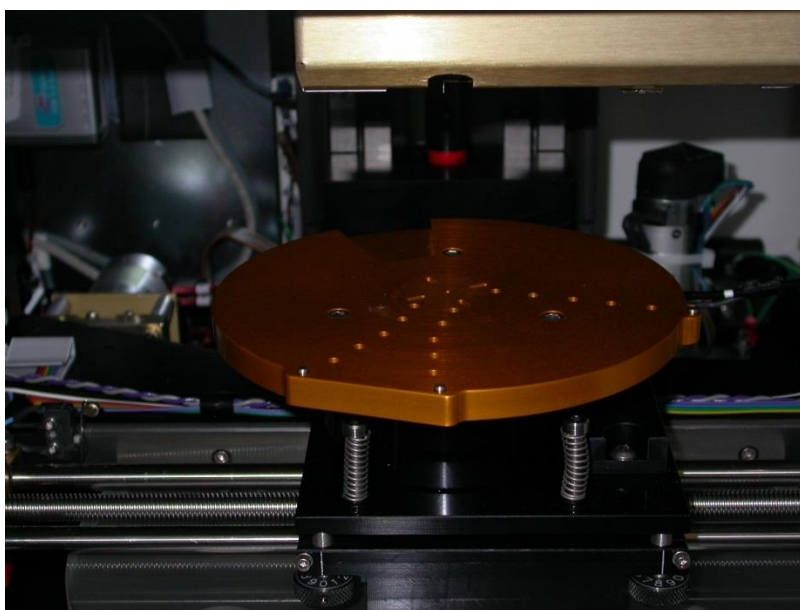
3 Analýza vytvořených vzorků

V této kapitole jsou popsány jednotlivé metody a postupy užívané při analýze získaných vzorků. Tato část je rozdělena na tři základní kapitoly obsahující jednotlivé metody. Měření tloušťky, měření struktury a měření optických vlastností.

3.1 Měření tloušťky

Tloušťka je základní parametr u tenkých vrstev. V našem případě byla využita především pro určení depoziční rychlosti. Měření tloušťky proběhlo na profilometru Tencor P-6. Pro měření je nejdříve důležité vytvořit na připravené vrstvě jasný přechod vrstva-substrát. Profilometr poté měří výšku substrátu a výšku substrátu s nanesenou vrstvou. Oba údaje jsou od sebe následně odečteny a je získána tloušťka vrstvy. Tímto jednoduchým postupem lze získat velmi přesné údaje s odchylkou přístroje ± 2 nm.

Potřebný přechod je vytvářen například korektorem nebo jiným substrátem. Místo přechodu bylo vždy umístěno dále od okrajů, aby nedocházelo k nepřesnostem způsobenými např. deformacemi krystalové mřížky vrstvy či samostatného substrátu. Přechod by měl být vždy pečlivě očištěn a měření by mělo být prováděno opakovaně na různých místech obvodu přechodu pro kontrolu výsledků.



Obr. 17 – hrot profilometru typ Tencor P-6 stylus profiler [43]

3.2 Studium struktury

Jak bylo popsáno v kapitole 1.2.2, pro solární článek je vhodná vrstva obsahující pouze Cu_2O fázi. Aby bylo možné určit vhodné depoziční podmínky, zejména průtok kyslíku, je nutné dobře určit fázové složení připravené vrstvy.

Hlavním úkolem této práce je určit, co nejlepší depoziční podmínky pro vytvoření vrstvy Cu_2O s co nejmenším obsahem ostatních prvků. Získané fáze Cu-O a jejich přítomnost v jednotlivých vrstvách je tedy jednou z nejdůležitějších informací v rámci této práce. Pro měření vytvořených vrstev byly v rámci této práce využity dvě metody. Nejdříve Ramanova spektroskopie a následně Rentgenová difrakční analýza. V následujících dvou kapitolách jsou popsány principy obou těchto metod.

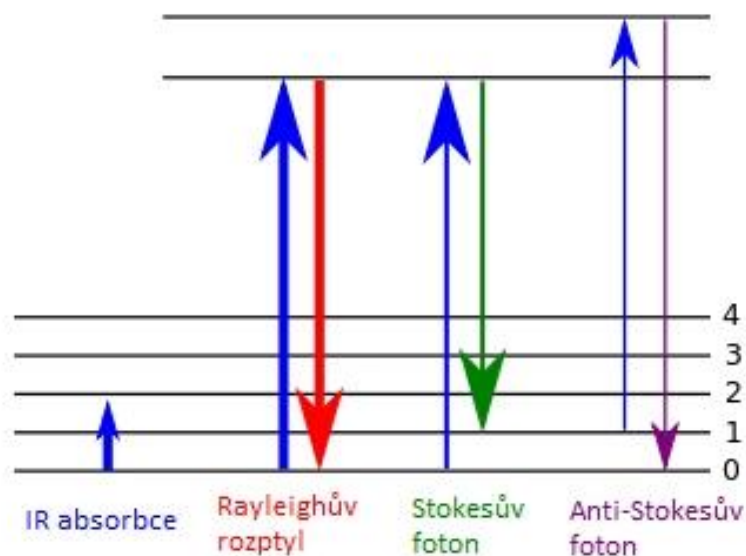
3.2.1 Ramanova Spektroskopie

Ramanova vibrační molekulová spektroskopie je vhodná pro identifikaci informací o vlastnostech, struktuře i složení látek. Využívá nízkoenergetické záření pro interakci s měřeným vzorkem. Záření má tedy pouze takovou energii, aby dokázalo změnit na určitou dobu vibrační stav molekul vzorku, ale nedošlo k excitaci elektronů. Právě na základě změn vibračních energetických stavů molekul, u kterých dochází ke kombinačnímu rozptylu záření po srážce fotonu s molekulou, získáváme spektrální záznamy. U tohoto kombinačního rozptylu (Ramanovo posuv) sledujeme kolmo od směru působícího záření energii E_p , tedy energii počátečního vibračního stavu molekuly, a E_k konečný stav molekuly. Fotony po dopadu způsobují tři druhy rozptylu: Rayleighův, Stokesův a anti-Stokesův. Všechny tři stavy jsou zobrazeny na Obr. 18. [35,37]

V prvním případě, tedy u Rayleighova rozptylu je $E_p = E_k$. Molekula vyzáří stejné množství energie, jako získalo při změně vibračního stavu molekuly. Foton tedy nepředal svou energii molekule. Jedná se o nejčastější rozptyl světla. Tento rozptyl je elastický.

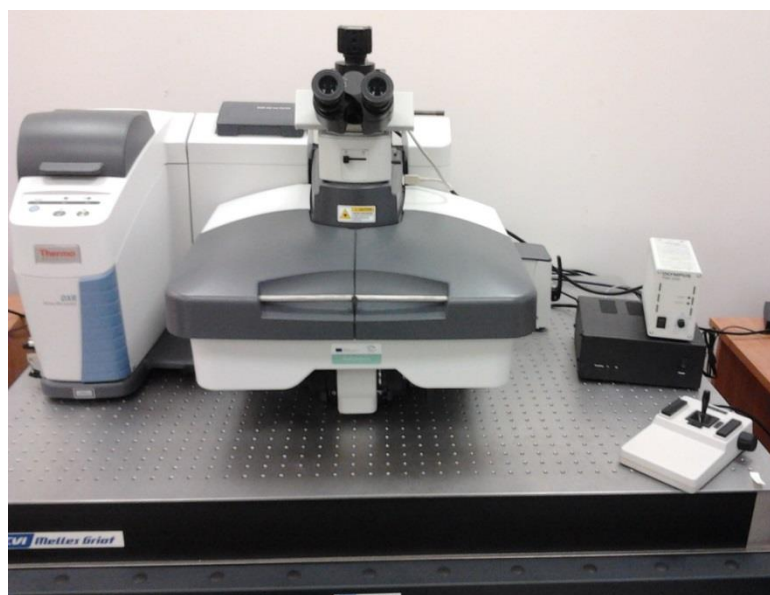
U Stokesova rozptylu má emitované záření větší vlnovou délku a menší energii než záření budící, tedy $E_p > E_k$. V tomto případě je část energie fotonu spotřebována na změnu vibračního stavu molekuly. Jedná se o nejintenzivnější přechody. Tento rozptyl je nepružný.

Posledním typem rozptylu je anti-Stokesův. U tohoto rozptylu je zase naopak vlnová délka menší, ale energie větší než je tomu u záření budícího. Zde tedy platí že $E_p < E_k$. Jedná se o nejméně běžný typ rozptylu. Foton převezme část energie molekuly a zvýší tím tak tu svoji. Tento typ rozptylu je méně intenzivní za pokojových teplot, protože při této teplotě je jen malé množství molekul ve vyšším vibračním stavu. Stejně jako Stokesův i tento rozptyl je nepružný. [35,37]



Obr. 18 - Přejchody mezi energetickými hladinami pro jednotlivé typy rozptylů

U Ramanova posuvu nezáleží na použitém záření. Pro ozáření molekuly je vždy využita určitá vlnová délka (vlnčet) a je sledován posun od hodnoty vlnčetu použitého na budící záření. To je poté výsledná hodnota Ramanova posuvu. Polohu Ramanových pásů nám udávají geometrie molekul, silové konstanty, počet a hmotnost vibrujících atomů. U Ramanova spektra jsou aktivní ty vibrace, během kterých se mění schopnost elektrických nábojů posouvat se vlivem elektrického pole. Tedy kdy se mění jejich polarizovatelnost.[35,37]



Obr. 19 - DXR Ramanův spektroskop

Ramanova spektroskopie je vhodný nástroj pro rozlišení fází CuO a Cu₂O. Jednotlivé fáze vykazují dobře identifikovatelné módy, viz Tabulka 5.

V této práci byl použit monochromatický laser s vlnovou délkou 532 nm. Ramanova spektroskopie byla využita pro určení amorfních a krystalických fází při nanášení Cu-O. Následně byly vyhodnoceny jednotlivé získané fáze v závislosti na průtoku kyslíku během depozice (viz kapitola 4.3.1).

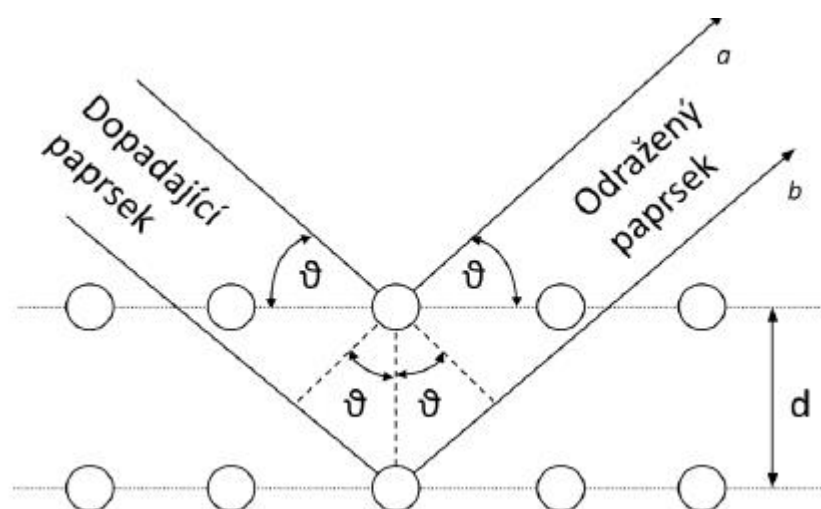
3.2.2 Rentgenová difrakční analýza

Dalším z použitých metod pro zkoumání struktury připravených vzorků je rentgenová difrakční analýza. Jedná se o nedestruktivní metodu, která nám umožňuje zkoumat absolutní strukturu molekul, tedy polohy atomů, vazební délky a i úhly v krystalové mřížce. Pro získání difrakčního obrazu, a tedy i informací o krystalické struktuře látky, je potřeba ozářit příslušný krystal monochromatickým RTG svazkem.

V případě interakce rentgenového záření s látkou dochází k několika rozdílným jevům. Tyto procesy lze rozdělit do tří základních skupin [52]:

- Procesy u kterých dochází ke změně hybnosti fotonů RTG záření a snížení jejich energie rozptylem na elektronech tzv. Comptonův jev

- Procesy u kterých dochází k pohlcení fotonu v atomu. Foton předá v hluboké slupce atomového obalu svou energii elektronu. Dojde k uvolnění elektronu a zvýšení množství volných nosičů látky. To má za následek zvýšení vodivosti látky. Tento efekt se nazývá fotovodivost. Uvolněné místo v atomové slupce poté zaujme elektron z vyšší slupky. Přebytek energie tohoto elektronu je následně vyzářena jako foton RTG záření tzv. RTG fluorescence.
- Pružný rozptyl, v tomto případě je vlnová délka a energie dopadajících fotonů totožná s fotony rozptýlenými. Po dopadu fotonu dochází k rozkmitání elektronů ve vnějších slupkách atomu a ty se stávají zdrojem elektromagnetického záření o stejných vlnových délkách, jako je u dopadajícího záření. Jedná se o Thomsonův rozptyl na volném elektronu.



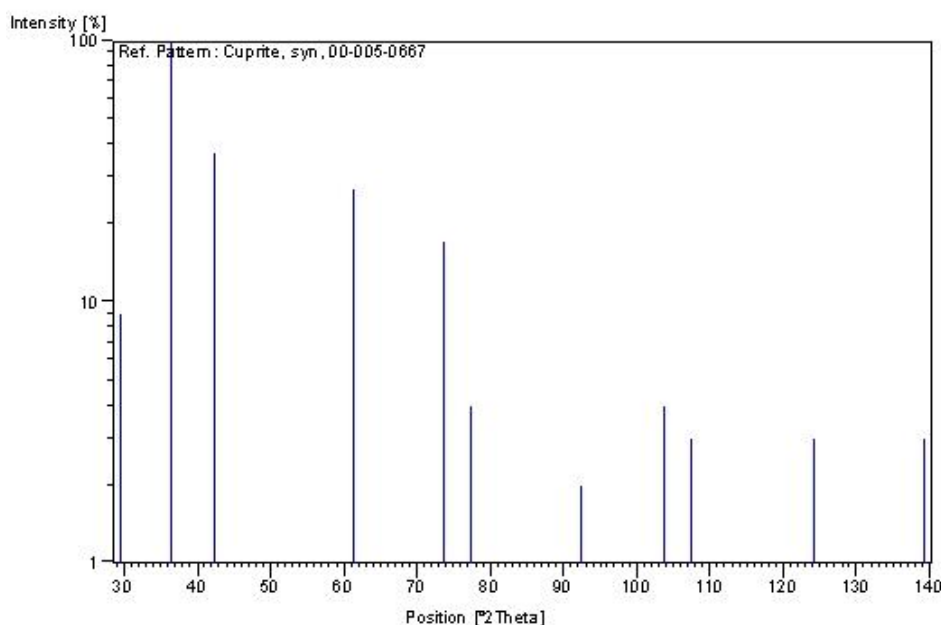
Obr. 20 – Schématické znázornění Braggova zákona [35]

Rozhodujícím pro rentgenovou difrakci je pružný rozptyl. Jedná se tedy o situaci, kdy je vlnová délka dopadajícího a rozptýleného záření stejná. Interakci dvou paprsků popisuje Braggova rovnice. Ta uvádí, že rozdíl drah je celočíselným násobkem vlnové délky:

$$n \lambda = 2d \sin \vartheta \quad (2)$$

Kde λ je vlnová rentgenového záření [m], n je řád difrakce [-], číslo d je mezivzrost [m], ϑ je Braggův úhel [°], pod kterým dopadá svazek rentgenového záření. Schématické znázornění Braggova zákona je uvedené na Obr. 20. Jak můžeme je patrné v případě, že dopadá RTG paprsek pod určitým úhlem ϑ svírá ten samý úhel i difraktovaný paprsek.

V případě použití výše zmíněných principů lze určit výskyt maxim v intenzitě rozptýleného záření. U ostatních směrů, jak bylo popsáno výše, mají rozptýlené paprsky rozdílné fáze. V tom případě dochází k jejich zániku v důsledku vzájemné interference. [52,35]



Obr. 21 – charakteristické pozice peaků rentgenové difrakční analýzy pro Cu₂O [53]

Struktura byla změřena v laboratořích výzkumného centra Nové technologie Západočeské Univerzity. Byl použit rentgenový difraktometr Panalytical X´Pert Pro s ultra-rychlým polovodičovým detektorem Pixcel vybaveným přípravkem na měření tenkých vrstev. Analýzu připravených vzorků provedl pan doc. RNDr. Pavol ŠUTTA, Ph.D.

3.3 Měření Optických vlastností

Optické parametry byly měřeny na UV/VIS spektroskopii. Tato metoda patří mezi základní možnosti pro vyhodnocování optických vlastností látek. Je zde využívána excitace elektronů z viditelného a ultrafialového záření. U elektromagnetického záření mají molekuly materiálu schopnost absorbovat pouze určité vlnové délky. To je dáno existencí kvantových stavů, které se liší svou energií. V případě že má dojít k přechodu molekuly z nižšího stavu energie na vyšší stav, musí dojít k absorpci záření o frekvenci ν , která odpovídá rozdílu energií mezi

energetickými hladinami E_p (excitovaná hladina) a E_q (základní hladina) obou kvantových stavů:

$$\Delta E = E_p - E_q = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

kde c je rychlost světla ve vakuu ($2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), λ vlnová délka [m] a h je Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$). [35]

Z transmittančního spektra lze určit poté tyto následující optické parametry tloušťku vrstvy, spektrální index lomu, excitační koeficient, dielektrickou funkci a optickou šířku zakázaného pásu.[35]

Pro výpočet šířky zakázaného pásu se užívá výpočet z transmisního měření a využívá se oblast absorpční hrany. Výpočet užívá standartní metodu používající tečnu v inflexním bodě u křivky $(\alpha E)^q$ v závislosti na energii fotonu v blízkosti absorpční hrany, kde α je absorpční koeficient a q je exponent závislý na pásovém přechodu materiálu – $q = 1/2$ je pro přímý přechod, $q = 2$ pro přechod nepřímý. Závislost tedy vypadá[35,57]:

$$(\alpha h\nu)^q = f(E) \quad (4)$$



Obr. 22 - UV/Vis spektrofotometr Specord 210 BU

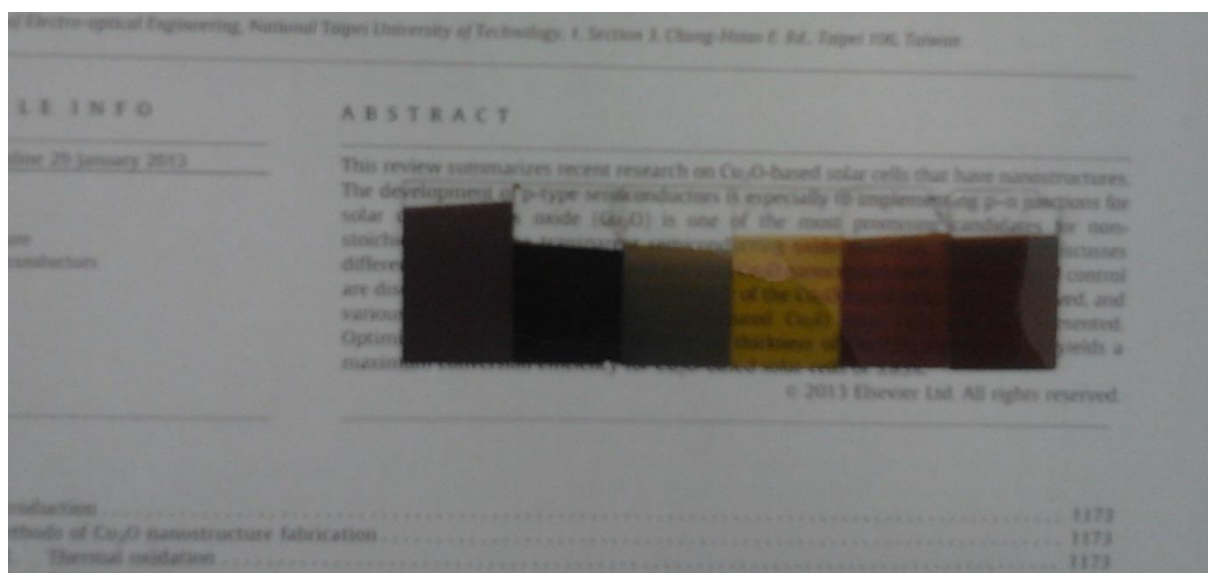
Měření optických parametrů proběhlo spektrofotometru Specord 210 BU (vyfocen na Obr. 22). Specord 210 BU nám umožňuje provádět měření v rozsahu vlnových délek 90 – 1100 nm. Samotné měření na přístroji poté probíhalo velmi jednoduše. Nejdříve bylo potřeba přístroj nechat zahřát a rozběhnout. Poté byla u jednotlivých vzorků postupně změřena transmitance v závislosti na vlnové délce. Z naměřených dat byla následně dopočtena šířka zakázaného pásu pro jednotlivé vzorky (viz kap. 4.4)

4 Výsledky Měření

Následující kapitoly se zabývají analýzou hodnot naměřených u vytvořených vzorků. Tato část diplomové práce je rozdělena do čtyř částí. Měření tloušťky, Obecné vlastnosti nanosených vrstev, Měření struktury a Optické vlastnosti. Tato práce je zaměřena především na určení, co nejlepšího postupu pro tvorbu tenkých vrstev Cu_2O , které mohou být využity pro fotovoltaické články. Právě proto je největší důraz věnován na kapitolu 4.3, kde jsou detailněji zkoumány získané struktury u jednotlivých vrstev. Jak bylo již zmíněno v kapitole 2.2, hlavním parametrem byla změna průtoku kyslíku během depozice, právě proto jsou jednotlivé připravené vrstvy rozlišovány v následujícím textu právě touto hodnotou.

4.1 Obecné vlastnosti nanosených vrstev

Postupem popsáním v kapitole 2.2 bylo připraveno šest vrstev při různém průtoku, každá s jinou hodnotou průtoku kyslíku během depozice. Vytvořené vrstvy na obou substrátech dobře přilnuli a navenek nevykazovali žádné makroskopické poruchy, trhliny atd. Připravené vrstvy na skleněném substrátu jsou vyfoceny na Obr. 23. Těchto šest vrstev bylo připraveno při průtoku kyslíku 0,5 sccm, 1 sccm, 2 sccm, 2,2 sccm, 2,5 sccm a 3 sccm. Všechny vytvořené vrstvy na křemíkovém substrátu byly lesklé. Všechny vrstvy na skle jsou alespoň částečně transparentní. Nejméně transparentní byly vrstvy vytvořené při hodnotách průtoku kyslíku 0,5 sccm a 1 sccm. Dále je zřetelná postupná změna zbarvení vrstev od nižšího průtoku, kde vrstva byla tmavě šedá. Poté vrstvy začínají být více transparentní a barva více světlá až k vrstvě, kde byl využit průtok 2,2 sccm, tato vrstva je žlutá a okem plně transparentní. Vrstvy připravené při vyšších průtocích jsou opět méně transparentní a zbarvené červeno-hnědě.



Obr. 23 – Nanesené vrstvy na skleněném substrátu Corning EAGLE 2000, seřazeny zleva doprava podle použitého průtoku kyslíku při depozici (0,5 sccm, 1 sccm, 2 sccm, 2,2 sccm, 2,5 sccm a 3 sccm)

4.2 Měření tloušťky

Tloušťka vrstev byla naměřena profilometrem viz kapitola 3.1. U každé z vrstev bylo měření provedeno opakovaně kvůli přesnosti a eliminaci chyb. Všechny naměřené hodnoty poté byly zprůměrovány. Z naměřených hodnot tlouštěk byla dopočítána depoziční rychlost pro jednotlivé vrstvy. Získané hodnoty jsou vypsány v Tabulka 4.

Tabulka 4 – Depoziční rychlosti a tloušťky jednotlivých vrstev

Hodnota průtoku kyslíku Φ_{O_2} [sccm]	Tloušťka l [nm]	Doba depozice t [min]	Depoziční rychlost a [nm/min]
0,5	211	15	14,0
1	245	15	16,3
2	246	15	16,4
2,2	317	15	21,1
2,5	232	15	15,5
3	200	15	13,3

Všechny vrstvy mají depoziční rychlost velmi podobnou a to okolo 15 nanometrů za minutu. Tedy až na vrstvu u které byl použit průtok kyslíku 2,2 sccm. Tato vrstva má depoziční rychlost vyšší a dosahuje hodnoty 21,1 nm/min.

Depoziční rychlost při průtoku 0,5 sccm byla 14 nm/min. S rostoucím průtokem kyslíku se depoziční rychlost zvyšovala až do hodnoty 21,1 nm/min u vrstvy s průtokem 2,2 sccm. Další zvýšení průtoku vedlo ke snížení depoziční rychlosti.

4.3 Měření struktury

Zjištění struktury je zásadním neboť je potřeba získat vrstvu Cu_2O a ne vrstvu mědi či CuO . K vyšetření struktury byly využity dvě metody, které jsou popsány v kapitolách 3.2.1 a 3.2.2. Jedná se o metody Ramanova spektroskopie a Rentgenová difrakční analýza.

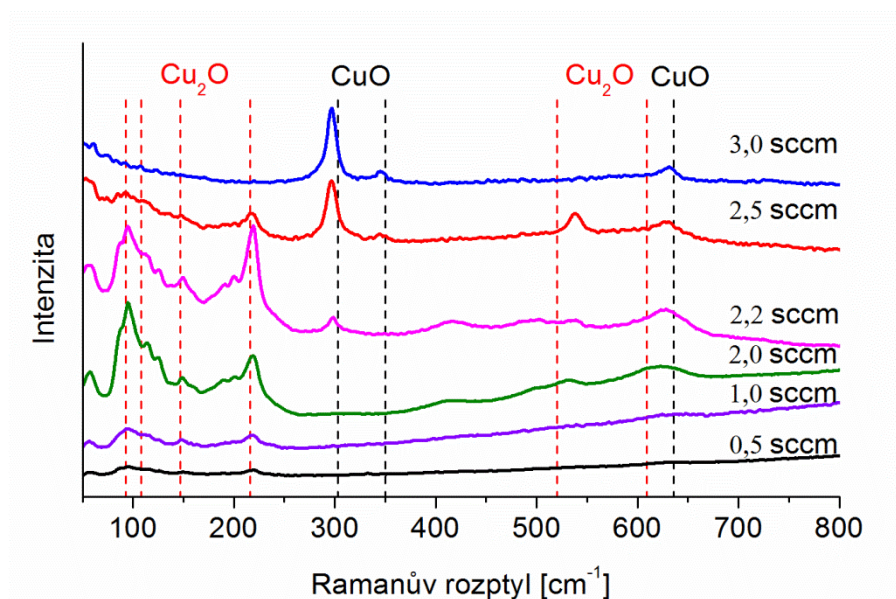
4.3.1 Ramanova spektroskopie

V Tabulka 5 jsou shrnuty pozice peaků pro jednotlivé fáze.

Tabulka 5 – pozice peaků pro jednotlivé fáze Cu-O [54, 55]

Cu_2O [cm^{-1}]	93	108	147	216	520	609
CuO [cm^{-1}]	298	346	632			

V této kapitole jsou analyzovány připravené vrstvy pomocí Ramanovi spektroskopie při různém průtoku kyslíku. Pozice pro jednotlivé fáze jsou vyznačeny čárkovaně a jejich hodnoty naleznete v Tabulka 5. Z porovnání zobrazeného v Graf 2 je patrné, že u vrstev deponovaných při průtocích 0,5 a 1 sccm je obsah obou oxidů výrazněji méně znatelný a obsahují stopové množství Cu_2O . Při navýšení průtoku kyslíku na hodnotu 2 sccm roste intenzita módů odpovídající Cu_2O ve vrstvě. Při následném zvýšení hodnoty průtoku kyslíku na hodnotu 2,2 sccm, se již objevuje menší výskyt CuO . A při dalším navýšení průtoku kyslíku na 2,5 sccm se tento trend projevuje více. V nanosené vrstvě nyní začíná převládat CuO . Při zvětšení průtoku na hodnotu 3 sccm, je již přítomen ve vrstvě pouze CuO .



Graf 2 – Ramanova spektra vrstev Cu-O připravených při průtoku kyslíku od 0,5 do 3,0 sccm. Čárkované čáry zobrazují charakteristické pozice peaků fází Cu₂O (červeně) a CuO (černě).

Nízký výskyt oxidů u vrstev s průtokem kyslíku 0,5 a 1 sccm by bylo možné přičíst nedostatku dostatečného množství kyslíku během reaktivní depozice. V případě této eventuality nedochází k dostatečné oxidaci a vrstva s největší pravděpodobností obsahuje větší množství čistého Cu. Tedy dochází k naprašování v tzv. kovovém módu. Ramanova spektroskopie nám, ale neumožňuje přítomnost mědi ve vrstvě detekovat. Právě proto byly nanesené vrstvy analyzovány metodou Rentgenové difrakce. Výsledkům z toho to měření se věnuje následující kapitola.

4.3.2 Rentgenová difrakční analýza

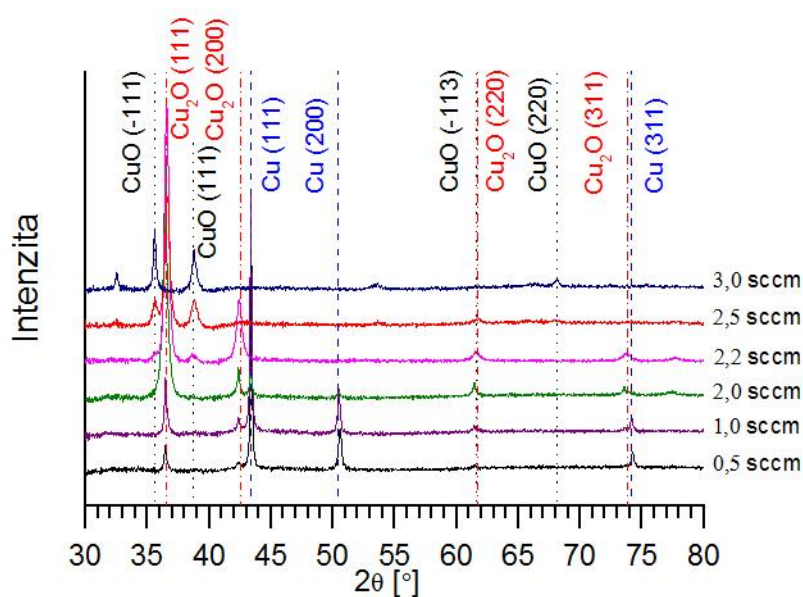
Tabulka 6 – Použité pozice peaků u rentgenové difrakce pro Cu₂O, CuO a Cu

Cu₂O [°]	36.575	42.486	61.648	73.861
CuO [°]	35.554	38.731	61.571	68.142
Cu [°]	43.317	50.449	74.128	89.938

Protože nám Ramanova spektroskopie neposkytuje žádné informace o přítomnosti čisté mědi v nanesených vrstvách, bylo provedeno další měření pomocí rentgenové difrakce. To nám umožnilo nejen zjistit případnou přítomnost mědi v nanesených vrstvách, ale i ověřit přítomnost fází Cu-O. Použité pozice jednotlivých peaků pro jednotlivé fáze jsou označeny

vodorovnými čarami v Graf 3 a číselně jsou popsány v Tabulka 6. V případě grafu jsou i u všech vyznačených peaků popsány příslušné orientace krystalů.

Z tohoto měření pomocí Rentgenové difrakce je ještě patrnější postupný posun vytvořených fází Cu-O s navyšováním průtoku kyslíku pro jednotlivé depozice. V případě vrstvy nanášené při průtoku kyslíku 0,5 sccm, jak bylo předpokládáno v předešlé kapitole 4.3.1, nedocházelo k dostatečné oxidaci během reaktivní depozice. U vrstvy připravované při průtoku 0,5 sccm, opravdu způsobila nedostatečná přítomnost reaktivního plynu (kyslíku) během depozice nedostatečnou oxidaci. Na vrstvě je z difrakčního měření vidět, že obsahuje velké množství čisté mědi a pouze stopové množství Cu_2O . U vrstvy s průtokem kyslíku 1 sccm je již vidět mírný posun směrem k většímu množství Cu_2O , ale i přesto pořád obsahuje značné množství Cu. V případě vrstvy deponované při průtoku 2 sccm, již převažuje množství Cu_2O . Přesto tato vrstva ještě obsahuje stopové množství Cu viditelné u peaku na hodnotě 43.317° a již se zde začíná tvořit CuO viditelný u peaku na 61.571° . Navýšení hodnoty průtoku na 2,2 sccm vedlo k mírnému zvýšení množství CuO viditelného u peaku na 38.731° , ale také došlo k eliminaci Cu ve vrstvě. Dalším zvýšením průtoku kyslíku na hodnotu 2,5 sccm, již vedlo ke snižování Cu_2O a navýšení CuO. U poslední vrstvy s průtokem kyslíku 3 sccm toto měření jen potvrdilo, že došlo k úplné eliminaci Cu_2O ve vrstvě a obsahuje pouze CuO.

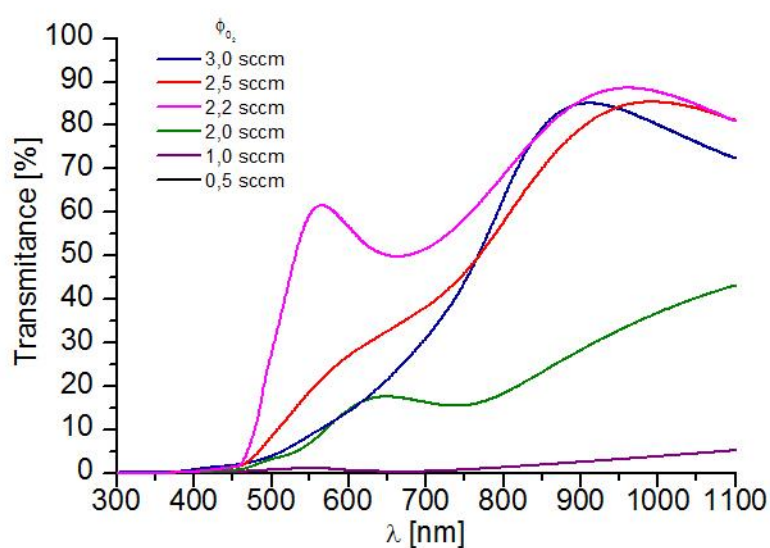


Graf 3 – Difrakční čáry vytvořených vzorků Cu-O při průtoku kyslíku 0,5 až 3,0 sccm. Vertikální čáry zobrazují charakteristické pozice peaků pro Cu_2O (červeně), CuO (černě) a Cu (modře).

4.4 Optické vlastnosti připravených vrstev

V případě materiálů užívaných pro fotovoltaické použití je velmi důležitým parametrem světelná propustnost vrstev. Právě tento parametr byl proto změřen na spektrofotometru Specord 210 BU v rozsahu vlnových délek 90 – 1100 nm. Výsledná závislost je zobrazena v Graf 4.

Z výsledných hodnot je zřetelné, že vrstvy připravené při hodnotách 0,5 sccm a 1 sccm dosáhli maximálně 5% transmittance a v grafu se kvůli velmi nízkým hodnotám překrývají. Velmi nízká propustnost těchto vrstev je s největší pravděpodobností způsobena přítomností čisté mědi, která byla již potvrzena v předešlém textu (kapitola 4.3.2). Následující vrstva připravená při hodnotě 2 sccm, také dosahuje relativně nízké propustnosti s maximální transmittancí vzorku 43% při 1100 nm. Následuje vrstva připravená při hodnotě 3 sccm. Zde došlo oproti vrstvám připravených při 2,5 a 2,2 sccm ke snížení transparentnosti v oblasti pod 700 nm. Všechny následující vrstvy tedy 2,2 sccm, 2,5 sccm a 3 sccm mají vysokou propustnost v oblasti nad 700 nm. Z grafu je dále patrné, že všechny vrstvy kromě vrstev připravených při hodnotách 0,5 a 1 sccm začínají propouštět světlo již od hodnoty 450 nm. Jak bylo předpokládáno v kapitole 4.1, největší transparence je dosaženo u vrstvy připravené při průtoku kyslíku 2,2 sccm. Dále je z grafu zřejmé, že vrstvy připravené při průtocích 0,5 a 1 sccm nejsou transparentní.



Graf 4 – Závislost transmittance na vlnové délce naměřené pro jednotlivé vzorky pro jednotlivé

vzorky. Poslední dvě hodnoty 1,0 sccm a 0,5 sccm se v grafu překrývají.

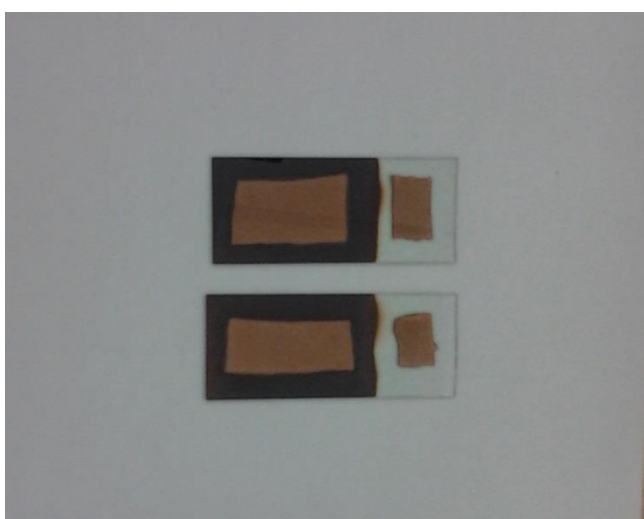
Dalším velmi důležitým parametrem pro materiály na fotovoltaické použití je jejich šířka zakázaného pásu. Ten byl dopočítán pomocí Taucova vztahu a je uveden v Tabulka 7. Hodnoty pro první dva vzorky připravené pro průtok kyslíku 0,5 a 1 sccm nejsou určeny. Tyto vrstvy obsahovaly měď a neměli dostatečnou transparentci pro určení šířky jejich zakázaného pásu.

Tabulka 7 – Hodnoty šířky zakázaného pro jednotlivé vrstvy

Hodnota průtoku kyslíku Φ_{O_2} [sccm]	Tloušťka l [nm]	Šířka zakázaného pásu E_g [eV]
2	246	2,67
2,2	317	2,52
2,5	232	2,30
3	200	1,92

4.5 Solární článěk

V rámci této diplomové práce byly také připraveny solární články. V návaznosti na získaná data z analýzy struktury byly určeny depoziční parametry pro tento solární článěk. Depozice proběhla na dva křemíkové substráty s orientací 100 o rozměrech 70 mm x 25mm o tloušťce 625 μm a na dva skleněné substráty Corning EAGLE 2000 o rozměrech 70 mm x 25mm o tloušťce 0,7 mm.

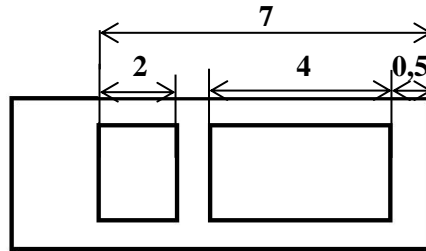


Obr. 24 – Vytvořené solární články na speciálním skle Corning EAGLE 2000 světle hnědá část jsou Cu elektrody, pravá průhledná část je vrstva ZnO:Al

Tabulka 8 – Depoziční parametry použité při přípravě solárního článku

Typ depozice	Výkon	Napětí na terči	Depoziční tlak	Průtok Argonu	Průtok Kyslíku	Doba depozice	Vyhřívání substrátu
	P [W]	U_d [V]	p_t [Pa]	ϕ_{Ar} [sccm]	ϕ_{O_2} [sccm]	t [min]	$T_{sub.}$ [°C]
RF reaktivní naprašování (Cu ₂ O)	300	-720	0,7	5	2,2	90	350
RF nereaktivní naprašování (ZnO:Al)	400	-604	0,57	5	-	60	-
Etching (Cu ₂ O)	200	351	0,141	1	-	20	130
Etching (ZnO:Al)	200	350	0,155	1	-	20	250

Nejprve proběhla depozice ZnO:Al. Jednalo se o nereaktivní RF depozici s terčem ZnO:Al. Jednotlivé depoziční parametry jsou uvedeny v Tabulka 8. V rámci přípravy solárního článku byla tedy depozice zvolena tak, aby byla vrstva dopovaného ZnO tlustá přibližně 400 nm (viz kapitola 1.2.2). Následně byl proveden tzv. Etching pro očištění vrstvy. Bližší informace o ZnO:Al a jeho přípravě jsou uvedeny v [43]. Následně byla připravena vrstva Cu₂O. Tato vrstva překrývala pouze část substrátu a to čtyři centimetry. Z předešlých měření bylo určeno, že z depozic použitých v rámci této práce, vyšla nejlépe vrstva připravovaná s průtokem kyslíku 2,2 sccm. Pro přípravu byly tedy zvoleny stejné depoziční parametry pouze s rozdílem doby depozice, ta byla prodloužena. Bohužel z časových důvodů nebylo možné připravit depozicí vrstvu o šířce 2 μ m. Přesto byla doba depozice prodloužena na 90 minut. I zde byl následně proveden Etching. Jako posledním krokem byly připraveny měděné kontakty. Rozmístění kontaktů je zobrazeno na Obr. 25.



Obr. 25 – Umístění Cu kontaktů na solárním článku rozměry jsou uvedeny v cm

Hotové solární články jsou vyfoceny na Obr. 24. Průhledná část obsahuje pouze vrstvu ZnO:Al. Tmavě hnědá oblast obsahuje vrstvu Cu_2O nanesenou na ZnO:Al. Poslední částí jsou nanesené měděné elektrody. Tyto elektrody mají klasicky měděnou barvu, leskle světle hnědá. Tyto články budou dále analyzovány. Z časových důvodů to v rámci této diplomové práce nebylo již možné.

5 Závěr

Bylo připraveno šest různých Cu-O vrstev RF magnetronovým naprašováním při různém průtoku kyslíku během depozice. Tyto vrstvy byly dále porovnány z hlediska struktury a optických vlastností.

Rentgenovou difrakcí a Ramanovou spektroskopií bylo ověřeno, že výslednou strukturu lze dobře řídit průtokem kyslíku. Při průtocích do hodnoty 2 sccm obsahuje vrstva velké množství Cu. Vrstva Cu₂O byla získána při průtoku 2,2 sccm. Při tomto průtoku byla dosažena největší depoziční rychlost 21 nm/min. Při vyšších průtocích už dochází k formování CuO.

Analýza optických vlastností byla provedena na UV/Vis spektrofotometru. Naměřená data prokázali velmi špatnou transparentnost vrstev s velkým obsahem mědi. Dále že vrstva připravená při průtoku kyslíku 2,2 sccm má velmi dobrou transparentnost od 500 nm. Ostatní vrstvy jsou dobře transparentní od 700 nm. U vrstev u kterých to bylo možné, byly také dopočteny hodnoty šířky zakázaného pásu.

V rámci této diplomové práce byly také vytvořeny čtyři solární články s Cu₂O během jedné depozice. Dva na skleněný substrát a dva na křemíkový. Z časových důvodů nebyly tyto články dále proměřeny, přesto jsou připraveny na další případnou analýzu a je možné je využít pro další zkoumání vrstev Cu₂O pro fotovoltaické aplikace.

Seznam literatury

- [1] RAKHSHANI, A.E. Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide—a review. *Solid-State Electronics* [online]. 1986, vol. 29, issue 1, s. 7-17 [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1016/0038-1101(86)90191-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038110186901917>
- [2] MINAMI, Tadatsugu, Toshihiro MIYATA a Yuki NISHI. Cu₂O-based heterojunction solar cells with an Al-doped ZnO/oxide semiconductor/thermally oxidized Cu₂O sheet structure. *Solar Energy* [online]. 2014, vol. 105, s. 206-217 [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1016/j.solener.2014.03.036. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X14001704>
- [3] MINAMI, Tadatsugu, Toshihiro MIYATA a Yuki NISHI. Efficiency improvement of Cu₂O-based heterojunction solar cells fabricated using thermally oxidized copper sheets. *Thin Solid Films* [online]. 2014, vol. 559, s. 105-111 [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.11.026. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609013018798>
- [4] IEVSKAYA, Y., R.L.Z. HOYE, A. SADHANALA, K.P. MUSSELMAN a J.L. MACMANUS-DRISCOLL. Fabrication of ZnO/Cu₂O heterojunctions in atmospheric conditions: Improved interface quality and solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2014, s. - [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.09.018. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024814005005>
- [5] MINAMI, Tadatsugu, Yuki NISHI a Toshihiro MIYATA. High-Efficiency Cu₂O-Based Heterojunction Solar Cells Fabricated Using a Ga₂O₃ Thin Film as N-Type Layer. *Applied Physics Express* [online]. 2013-04-01, vol. 6, issue 4, s. 044101- [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.7567/APEX.6.044101. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/18820786/6/i=4/a=044101?key=crossref.543498e437f4f92b5c1fc9fd81ce829d>
- [6] MITTIGA, Alberto, Enrico SALZA, Francesca SARTO, Mario TUCCI a Rajaraman VASANTHI. Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate. *Applied Physics Letters* [online]. 2006, vol. 88, issue 16, s. 163502- [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1063/1.2194315. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/88/16/10.1063/1.2194315>
- [7] LEE, Sang Woon, Yun Seog LEE, Jaeyeong HEO, Sin Cheng SIAH, Danny CHUA, Riley E. BRANDT, Sang Bok KIM, Jonathan P. MAILLOA, Tonio BUONASSISI a Roy G. GORDON. Improved Cu₂O-Based Solar Cells Using Atomic Layer Deposition to Control the Cu Oxidation State at the p-n Junction. *Advanced Energy Materials* [online]. 2014, vol. 4, issue 11, n/a-n/a [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1002/aenm.201301916. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201301916>
- [8] MINAMI, T., Y. NISHI, T. MIYATA a S. ABE. Photovoltaic Properties in Al-doped ZnO/non-doped Zn_{1-x}Mg_xO/Cu₂O Heterojunction Solar Cells. *ECS Transactions* [online]. 2013-06-14, vol. 50, issue 51, s. 59-68 [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1149/05051.0059ecst. Dostupné z: <http://ecst.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/05051.0059ecst>
- [9] MUSSELMAN, Kevin P., Andreas WISNET, Diana C. IZA, Holger C. HESSE, Christina SCHEU, Judith L. MACMANUS-DRISCOLL a Lukas SCHMIDT-MENDE. Strong Efficiency Improvements in Ultra-low-Cost Inorganic Nanowire Solar Cells. *Advanced Materials* [online]. 2010-09-15, vol. 22, issue 35, E254-E258 [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1002/adma.201001455. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201001455>
- [10] FUJIMOTO, Kazuya, Takeo OKU a Tsuyoshi AKIYAMA. Fabrication and Characterization of ZnO/Cu₂O Solar Cells Prepared by Electrodeposition. *Applied Physics Express* [online]. 2013-08-01, vol. 6, issue 8, s. 086503- [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.7567/APEX.6.086503. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1882-0786/6/i=8/a=086503?key=crossref.27d91095ff9b2e3c4f68d2e980c7cf22>

- [11] MINAMI, Tadatsugu, Toshihiro MIYATA, Kazuhiko IHARA, Youhei MINAMINO a Satoshi TSUKADA. Effect of ZnO film deposition methods on the photovoltaic properties of ZnO–Cu₂O heterojunction devices. *Thin Solid Films* [online]. 2006, vol. 494, 1-2, s. 47-52 [cit. 2015-05-01]. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.07.167. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609005010333>
- [12] LEE, Yun Seog, Danny CHUA, Riley E. BRANDT, Sin Cheng SIAH, Jian V. LI, Jonathan P. MAILOA, Sang Woon LEE, Roy G. GORDON a Tonio BUONASSISI. Atomic Layer Deposited Gallium Oxide Buffer Layer Enables 1.2 V Open-Circuit Voltage in Cuprous Oxide Solar Cells. *Advanced Materials* [online]. 2014, vol. 26, issue 27, s. 4704-4710 [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1002/adma.201401054. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201401054>
- [13] MINAMI, Tadatsugu, Yuki NISHI, Toshihiro MIYATA a Jun-ichi NOMOTO. High-Efficiency Oxide Solar Cells with ZnO/Cu₂O Heterojunction Fabricated on Thermally Oxidized Cu₂O Sheets. *Applied Physics Express* [online]. 2011, vol. 4, issue 6, s. 062301- [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1143/APEX.4.062301. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1882-0786/4/062301>
- [14] LEE, Yun Seog, Jaeyeong HEO, Sin Cheng SIAH, Jonathan P. MAILOA, Riley E. BRANDT, Sang Bok KIM, Roy G. GORDON a Tonio BUONASSISI. Ultrathin amorphous zinc-tin-oxide buffer layer for enhancing heterojunction interface quality in metal-oxide solar cells. *Energy* [online]. 2013, vol. 6, issue 7, s. 2112- [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1039/c3ee24461j. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ee24461j>
- [15] NISHI, Yuki, Toshihiro MIYATA a Tadatsugu MINAMI. The impact of heterojunction formation temperature on obtainable conversion efficiency in n-ZnO/p-Cu₂O solar cells. *Thin Solid Films* [online]. 2013, vol. 528, s. 72-76 [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.09.090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060901201406X>
- [16] IZAKI, Masanobu, Tsutomu SHINAGAWA, Ko-Taro MIZUNO, Yuya IDA, Minoru INABA a Akimasa TASAKA. Electrochemically constructed p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2007-06-07, vol. 40, issue 11, s. 3326-3329 [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1088/0022-3727/40/11/010. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/40/i=11/a=010?key=crossref.ab3d9de6d0f1c4fb1cbaaca85a7ca0c8>
- [17] MINAMI, Tadatsugu, Hideki TANAKA, Takahiro SHIMAKAWA, Toshihiro MIYATA a Hirotohi SATO. High-Efficiency Oxide Heterojunction Solar Cells Using Cu₂O Sheets. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 2004, vol. 43, No. 7A, L917-L919 [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1143/JJAP.43.L917. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1347-4065/43/L917>
- [18] MARIN, Andrew T., David MUÑOZ-ROJAS, Diana C. IZA, Talia GERSHON, Kevin P. MUSSELMAN a Judith L. MACMANUS-DRISCOLL. Novel Atmospheric Growth Technique to Improve Both Light Absorption and Charge Collection in ZnO/Cu₂O Thin Film Solar Cells. *Advanced Functional Materials* [online]. 2013-07-19, vol. 23, issue 27, s. 3413-3419 [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1002/adfm.201203243. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201203243>
- [19] JEONG, S.S., A. MITTIGA, E. SALZA, A. MASCI a S. PASSERINI. Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells. *Electrochimica Acta* [online]. 2008, vol. 53, issue 5, s. 2226-2231 [cit. 2014-12-01]. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.030. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468607011723>
- [20] Fotovoltaika pro každého. *Česká agentura pro obnovitelné zdroje* [online]. 2010 [cit. 2014-12-05]. Dostupné z: <http://www.czrea.org/cs/druhy-oze/fotovoltaika>
- [21] Fotovoltaika – Stručný generační vývoj. © 2009 iSolar. [Cit. 2014-12-05]. Dostupné z: <http://www.isolar.cz/technologie.html>
- [22] Přeměna sluneční energie v energii elektrickou. *Fyzikální ústav: Akademie věd ČR* [online]. 2000 [cit. 2014-12-05]. Dostupné z: <http://www.fzu.cz/popularizace/premena-sluncni-energie-v-energii-elektrickou>

- [24] KRIEG, B.: *Elektrina ze Slunce: Fotovoltaika v teorii a praxi*. Ostrava, 1993.
- [25] Encyklopedie fyziky. © 2006 – 2011, Encyklopedie podléhá licenci CC, Jaroslav Reichl, Martin Všeticka, Podpora vývoje. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/>
- [26] Elektrický proud v polovodičích, kvantová teorie, fotoelektrický jev. © 2005 – 2011.
- [Cit. 25. 10. 2011]. Dostupné z: <http://www.islandsoft.cz/index.php?art=maturitniotazka-fyzika-elektricky-proud-polovodicich-vyuziti-quantovy-jev>
- [27] SOUKUP, Ladislav. *Příprava a studium transparentních oxidů s řízenými vlastnostmi pro fotovoltaické aplikace*. Plzeň, 2014. Diplomová práce. Západočeská univerzita Fakulta elektrotechnická. Vedoucí práce Ing. Jan Očenášek, Ph.D.
- [28] MUCK, Alexander. *Základy strukturní anorganické chemie*. 1. vyd. Praha: Academia, 2006, 508 s. ISBN 80-200-1326-1.
- [29] NETRVALOVA, Marie. *Studium morfologie povrchu a optických vlastností transparentních vodivých oxidů*. Plzeň, 2011
- [30] Struktura a vlastnosti materiálů. In: FIALA, Jaroslav, Václav MENTL a Pavol ŠUTTA. Praha: Nakladatelství Akademie věd České republiky, 2003.
- [31] Přejech PN u objemových materiálů [Cit. 25. 11. 2011]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/microsites/solarni/f8.htm#model>
- [32] Princip fotovoltaického článku. *Profi elektrika.cz* [online]. [cit. 2014-12-11]. Dostupné z: <http://elektrika.cz/data/clanky/princip-fotovoltaickeho-clanku>
- [33] MURTINGER, K., BERANOVSKÝ, J., TOMEŠ, M.: *Fotovoltaika elektrina ze slunce*. Brno, 2008.
- [34] BUBLÍKOVÁ. *Tvorba polykrystalických křemíkových vrstev rekrytalizací amorfního křemíku deponovaného metodami PVD a CVD*. Plzeň, 2012. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní. Vedoucí práce Šutta Pavol, Doc. RNDr. Ph.D.
- [35] NETRVALOVÁ, M.: *Studium morfologie povrchu a optických vlastností transparentních vodivých oxidů* [Písemná práce ke státní doktorské zkoušce]. Vedoucí práce doc. RNDr. Pavol ŠUTTA, Ph.D. Plzeň, ZČU fakulta strojní, materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie, 2008.
- [36] THE BOC GROUP PLC. *Instruction Manual TF600: Electron Beam Evaporation & Sputter Coating System*. West Sussex, 2004.
- [37] VAVRUŇKOVÁ, V.: *Studium mikrostruktury tenkých vrstev a povrchů*. [Disertační práce]. Vedoucí práce doc. RNDr. Pavol ŠUTTA, Ph.D. Plzeň, ZČU fakulta strojní, materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie, 2008.
- [38] Active Inverted Magnetron Gauge: AIM-S-NW25. THE BOC GROUP PLC. *Edwards: Vacuum Pumps and Abatement Technology* [online]. © 2014 [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: <http://www.edwardsvacuum.com/Products/View.aspx?sku=D14641000>
- [39] THE BOC GROUP PLC. *TF600 Vacuum Coating System*. West Sussex, 2004. Dostupné z: <http://old.invac.ru/catalogue/pdfs/TF600Datasheet.pdf>
- [40] THE BOC GROUP PLC. *Vakuum coating catalog*. West Sussex, 2004. Dostupné z: <http://www.prom-sys.com/pdf/14-Vacuum%20coating.pdf>

- [41] JÍLEK, Richard. Magnetronové naprašování kompozitních vrstev složených z nitridů a oxidů vybraných kovů a vyšetření jejich fyzikálních vlastností. Plzeň, 2010. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd.
- [42] HOŠEK, Jan. Úvod do nanotechnologie. Vyd. 1. V Praze: České vysoké učení technické, 2011, 170 s. ISBN 978-80-01-04555-8
- [43] ŠEJHLOVÁ, Růžena. *Elektrické a optické vlastnosti tenkých transparentních vodivých vrstev*. Plzeň, 2014. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická.
- [44] SOUČEK, Pavel. Vliv reaktivního plynu na depoziční rychlost tenkých vrstev na bázi bóru. Brno, 2008. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká.
- [45] MUSIL, J., P. BAROCH, J. VLČEK, K.H. NAM a J.G. HAN. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Films* [online]. 2005, vol. 475, 1-2, s. 208-218 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.07.041. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609004009332>
- [46] KELLY, P.J a R.D ARNELL. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* [online]. 2000, vol. 56, issue 3, s. 159-172 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X9900189X>
- [47] GUDMUNDSSON, J. T., N. BRENNING, D. LUNDIN a U. HELMERSSON. High power impulse magnetron sputtering discharge. *Journal of Vacuum Science* [online]. 2012, vol. 30, issue 3, s. 030801- [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1116/1.3691832. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvsta/30/3/10.1116/1.3691832>
- [48] KOHOUT, Jiří. Nanokrystalické multikomponentní vrstvy připravené pulzním magnetronovým naprašováním. Plzeň, 2013. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd.
- [49] STRANAK, Vitezslav, Steffen DRACHE, Robert BOGDANOWICZ, Harm WULFF, Ann-Pierra HERRENDORF, Zdenek HUBICKA, Martin CADA, Milan TICHY a Rainer HIPPLER. Effect of mid-frequency discharge assistance on dual-high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2012, vol. 206, 11-12, s. 2801-2809 [cit. 2014-05-07]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.11.043. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025789721101187X>
- [50] HELMERSSON, Ulf, Martina LATTEMANN, Johan BOHLMARK, Arutiun P. EHIASARIAN a Jon Tomas GUDMUNDSSON. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. *Thin Solid Films* [online]. 2006, vol. 513, 1-2, s. 1-24 [cit. 2014-05-07]. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.03.033. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609006004317>
- [51] MALÁN, Martin. Optické vlastnosti dielektrických tenkých vrstev. Plzeň, 2014. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická.

- [52] ČAPKOVÁ, Pavla. RTG difrakce v materiálovém výzkumu [online]. Ústí nad Labem: Přírodovědecká fakulta Univerzity J. E. Purkyně, září 2011 [cit. 2014-05-07].
Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf
- [53] LYTOVCHENKO, Oleksiyi. *Study of Thin Film Solar Cell based on Copper Oxide Substrate by DC Reactive Magnetron Sputtering*. Padova, Itálie, 2009. Diplomová práce. UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA. Dostupné z:
<http://www.surfacetreatments.it/upload/documentazione/98/Tesi%20Lytovchenko.pdf>.
- [54] XU, J.F., W. JI, Z.X. SHEN, S.H. TANG, X.R. YE, D.Z. JIA a X.Q. XIN. Preparation and Characterization of CuO Nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 1999, vol. 147, issue 2, s. 516-519 [cit. 2015-05-05]. DOI: 10.1006/jssc.1999.8409. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002245969984098>
- [55] WANG, Y., J. GHANBAJA, F. SOLDERA, P. BOULET, D. HORWAT, F. MÜCKLICH a J.F. PIERSON. Controlling the preferred orientation in sputter-deposited Cu₂O thin films: Influence of the initial growth stage and homoepitaxial growth mechanism. *Acta Materialia* [online]. 2014, vol. 76, s. 207-212 [cit. 2015-05-05]. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.05.008. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645414003462>
- [56] AKIMOTO, K., S. ISHIZUKA, M. YANAGITA, Y. NAWA, Goutam K. PAUL a T. SAKURAI. Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells. *Solar Energy* [online]. 2006, vol. 80, issue 6, s. 715-722 [cit. 2015-05-05]. DOI: 10.1016/j.solener.2005.10.012.
- [57] SCHOVANCOVÁ, Petra. 2011. Příprava mezoporézních vrstev oxidu titaničitého materiálovým tiskem [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 59 l. [cit. 2015-05-06]. Diplomová práce. VYSOKÉ UCENÍ TECHNICKÉ V BRNE.
- [58] JAROŠ, Martin. 2014. Reaktivní magnetronová depozice vrstev Ti-Ni-N a vyšetření jejich vlastností [online]. Plzeň [cit. 2015-05-06]. Diplomová práce. ZČU Fakulta aplikovaných věd.
- [59] VONÁSEK, Martin. 2014. Reaktivní naprašování vrstev s nízkým Youngovým modulem a charakterizace jejich vlastností [online]. Plzeň [cit. 2015-05-06]. Diplomová práce. ZČU Fakulta aplikovaných věd.
- [60] ECVV.com [online]. 2011. [cit. 2015-05-06]. Dostupné z:
<http://www.ecvv.com/product/80581.html>
- [61] CHEN, Lung-Chien. 2013. Review of preparation and optoelectronic characteristics of Cu₂O-based solar cells with nanostructure. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. 16(5): 1172-1185 [cit. 2015-05-07]. DOI: 10.1016/j.mssp.2012.12.028. ISSN 13698001. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800113000097>