

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ
KATEDRA ELEKTROENERGETIKY A EKOLOGIE

DISERTAČNÍ PRÁCE

2015

Ing. Hana BENEŠOVÁ

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ
KATEDRA ELEKTROENERGETIKY A EKOLOGIE



DISERTAČNÍ PRÁCE

k získání akademického titulu „doktor“
v oboru Elektroenergetika

Příprava a analýza tenkých křemíkových vrstev pro tandemové fotovoltaické články

Autor : Ing. Hana BENEŠOVÁ

Školitel : Prof. Ing. Jan ŠKORPIL, CSc.

Plzeň, 2015

Tato práce vznikla za podpory studentského vědeckého grantu SGS-2012-047 „Zvyšování spolehlivosti a kvality dodávky elektrické energie využitím nových, pokročilých metod teoretického a aplikačního výzkumu v elektroenergetice“ v rámci projektu CENTEM, reg. c. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI.

A n o t a c e

V souvislosti s celosvětově rostoucí poptávkou po energiích, zmenšujícími se zásobami „tradičních“ neobnovitelných zdrojů energie a rostoucím znečištěním životního prostředí nabývají v energetice stále významnějšího postavení obnovitelné zdroje energie (ve zkratce OZE), zejména oblast fotovoltaických (FV) článků. V posledních několika letech je tato v celosvětovém měřítku jedním z nejprogresivněji se rozvíjejících oborů a je pokládána za nejdůležitější technologii 21. století. Roční nárůst instalovaného výkonu FV systémů se celosvětově pohybuje okolo 30 %. Na konci roku 2013 přesáhl celkový instalovaný výkon neuvěřitelných 139 GWp. Například v roce 2008 to přitom bylo „jen“ 14 GWp. Důvodů pro tento stoupající trend je několik. Zejména se ale jedná o ekologické a ekonomické hledisko. Při provozu FV elektráren nevznikají žádné emise, odpadní vody, radioaktivní látky, ani hluk. Nemusíme se ani obávat účtů za využívání sluneční energie. Příznivá je dnes i energetická návratnost výroby FV článků a jejich životnost. Největší nevýhodou energie Slunce je naopak, podobně jako u ostatních OZE, její silná závislost na místně-časových podmínkách, i počasí. Produkce elektrické energie z FV článků je přímo závislá na délce a intenzitě slunečního svitu, míře znečištění ovzduší, atd. Diagram výroby elektrické energie pomocí FV systémů se proto nekryje s průběhem její roční spotřeby. Nejvyšší výroba elektrické energie je v letních měsících, kdy je nejnižší spotřeba. Naopak v zimním období, kdy je spotřeba nejvyšší, je produkce minimální.

Přesto lze s ohledem na zmíněnou rostoucí poptávku po energiích předpokládat, že význam FV ve světové energetice nebude klesat. Spíše naopak. Do budoucna ji lze chápat jako technologii s neomezeným růstovým potenciálem a časově neomezenou možností výroby elektrické energie. Nejedná se však jen o zajímavou technologii, ale i o vyspělé průmyslové odvětví, které pozitivně ovlivňuje nejen obchodní aktivity, ale i zaměstnanost a kvalifikaci vědeckých pracovníků. Cestou jak udržet FV v popředí světové energetiky je a bude výzkum a vývoj nových technologií a materiálů vhodných k výrobě FV článků. V současné době se zaměřuje pozornost v této oblasti zejména na tenkovrstvé (TF) články, jimž se podrobněji zabývá tato práce. Její největší část je věnována TF článkům III. generace, konkrétně článkům tandemovým, a to jak teorii spjaté s touto problematikou, tak především řadě experimentů, které byly v rámci disertační práce provedeny. Pokud jde o teoretickou část, tato obsahuje informace o principu tandemových článků – *p-i-n* přechodu, jejich struktuře, materiálech a základních parametrech. Co se týká experimentální části, lze ji rozdělit do 2 částí. První zahrnuje přípravu křemíkových TF vrstev depoziční metodou PECVD, druhá pak analýzu 26 vlastností těchto vrstev s ohledem na jejich aplikace v oblasti tandemových FV článků. Každá z těchto částí přitom obsahuje nejen řadu teoretických informací týkající se použitých experimentálních technik a metod, ale i stručnou charakteristiku přístrojového i softwarového vybavení, popis provedených experimentů, jejich vyhodnocení i zpracování analyzovaných dat formou grafů a tabulek.

V závěru disertační práce je pak uvedeno shrnutí analyzovaných vlastností TF, zmíněny hlavní přínosy práce a nastíněny další směry ve výzkumu a vývoji tandemových článků, a to včetně důvodů pro jeho pokračování.

K l í č o v á s l o v a

Elektroenergetika, energie Slunce, foton, fotovoltaický článek, tenkovrstvý materiál, *p-i-n* přechod, amorfni hydrogenizovaný křemík, mikrokrytalický hydrogenizovaný křemík, transparentní vodivý oxid, depoziční, PECVD, spektroskopie, RTG difrakce

Preparation and Analysis of Silicon Thin Films for Tandem Photovoltaic

A n n o t a t i o n

The renewable energy sources (abbr RES), mainly the photovoltaic (PV) cells, take more remarkable place in the power engineering in the connection with worldwide increasing energy demand, decrescent reserves of „traditional” non-renewable energy sources and with increasing environment pollution. The PV has been one of the most progressive field world bases of recent years and it is treated as the most important technology in the 21st century. Annual growth of PV systems power capacity moves around 30 %. In the late 2013, power capacity exceeded incredible 139 GWp worldwide. In the 2008 it was only 14 GWp across the world. There are some reasons for this trend, mainly ecological and economical aspects. Any air pollution, wastewater, radioactive matters and noise don't result from the operation of PV power plant. We need not worry about the Sun energy utilization bill. In this time, the energy pay back time of the PV cells and their lifetime is very friendly. The biggest disadvantage of the Sun energy is, analogous to in the case of other RES, its very strong depend on place-time conditions and weather. Electric power generation in the PV cells depend directly on length and intensity of the sunlight, air pollution level, etc. For this reason, the chart of power generation in PV systems doesn't agree with year power consumption. The highest electric power generation is in the summer, when the energy consumption is lowest. Vice versa, in the wintertime, when the maximum consumption is, generation is minimum.

Despite, it is possible to suppose regarding mentioned increasing energy demand that importance of PV isn't going to decrease. Rather opposite. The PV may be comprehended as technology with indefinite growth potential and time-indefinite possibility of electric power generation. The PV isn't only interesting technology but also high-tech branch, which has positive influence not only on the business activities, also the employment and the researcher's qualification. Facility for the PV maintenance to the fore of the worldwide power engineering is and is going to be development and research of new technologies and materials suitable for the PV cells production. Presently, attention pays to the thin-film (TF) PV, to which this thesis puts brain. The biggest part of thesis deals with TF cells III. generation – specifically tandem cells, both the theory related to this issue, and especially the experiments, which were conducted within this thesis. The theoretical part includes some information about the principle of the tandem cells – p-i-n junction, their structure, materials and basis parameters. Regarding the experimental part, it can be divided into 2 sections. The first of these involves preparation of silicon (Si) TFs by the deposition method PECVD. The second devotes to analysis of the 26 TFs performances with respect to their application in tandem cells. Each of these parts contains not only theoretical information about experimental techniques and methods, as well as shortly description of use instrumentation and software, description of these experiments, their evaluation and processing of analysing date in graphs and tables.

At the end of the thesis, there is summary of analysing performances of TFs, discussed main benefit of thesis and delineated some directions in research and development of the tandem cells, including the reasons for its continuation.

Key words

Electrical power energy, Sun energy, photon, photovoltaic cell, thin-film material, p-i-n junction, amorphous hydrogenated silicon, microcrystalline hydrogenated silicon, transparent conductive oxide, deposition, PECVD, spectroscopy, XRD diffraction

P r o h l á š e n í

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě disertační práci, kterou jsem vypracovala v rámci studia v doktorském studijním programu Elektrotechnika a informatika, oboru Elektroenergetika na Fakultě elektrotechnické, Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně, a to za pomoci literatury uvedené v seznamu.

V Měčíně dne 23. srpna 2015

Ing. Hana Benešová

Poděkování

Na tomto místě bych velice ráda poděkovala pracovníkům vysokoškolského ústavu Nové technologie – výzkumné centrum, konkrétně pak vědecko-výzkumným pracovníkům 5. výzkumného programu „Materiály pro fotovoltaiku, fotoniku a mikrosystémovou techniku“ projektu „CENTEM – Centrum nových technologií a materiálů“, a to nejen za vstřícnost, trpělivost a ochotu, se kterou mi poskytovali odbornou literaturu, a čas, který mi věnovali během konzultací při psaní této práce, ale především za možnost podílet se na výzkumu a vývoji v oblasti tenkovrstvých fotovoltaických článků. Za poskytování celé řady cenných rad a podnětných připomínek během konzultací i práci s přístrojovým a softwarovým vybavením laboratoří velmi děkuji Ing. Marii Netrvalové, Ph.D., Ing. Pavlu Caltovi, Ph.D. a Ing. Janu Říhovi, Ph.D.

Poděkování patří samozřejmě také mému školiteli prof. Ing. Janu Škorpilovi, CSc., vedoucímu Oddělení technické ekologie na Katedře elektroenergetiky a ekologie Fakulty elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni za přijetí do doktorského studia, vedení, cenné rady a připomínky, ale také za jeho přístup, podporu, ochotu, motivaci a čas.

V neposlední řadě musím poděkovat mamince, dědovi a příteli, kteří mě během celého mého studia vždy velmi podporovali.

Obsah

ÚVOD	14
1. Vývoj spotřeby energie	14
2. Energie Slunce jako obnovitelný zdroj energie	15
2.1. Fotovoltaika	16
2.1.1. Princip fotovoltaického článku	16
2.1.2. Stručný vývoj fotovoltaiky	17
II. SOUČASNÝ STAV	19
1. Dominující technologie	19
2. Koncepce ve výzkumu a vývoji	20
III. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	24
IV. ÚVOD DO TENKOVRSŤVÉ FOTOVOLTAIKY	26
1. Úvod do tenkých vrstev	26
2. Tenkovrstvé fotovoltaické články II. generace	27
2.1. Princip tenkovrstvých fotovoltaických článků II. generace	27
2.2. Materiály a struktura fotovoltaických článků II. generace	27
V. TANDEMOVÁ FOTOVOLTAIKA	29
1. Úvod do tandemové fotovoltaiky	29
2. Princip tandemových fotovoltaických článků	30
2.1. p-i-n přechody	30
2.1.1. Fotovoltaicky aktivní vrstva i	31
3. Materiály a struktura tandemových fotovoltaických článků	32

3.1. Materiály p-i-n přechodů	33
3.1.1. Amorfni hydrogenizovaný křemík (a-Si:H).....	33
3.1.1.1. Zakázaný (pohyblivostní) pás	34
3.1.1.2. Amorfni hydrogenizovaný křemík ve fotovoltaiice	35
3.1.2. Mikrokrytalický hydrogenizovaný křemík (μ c-Si:H)	36
3.1.2.1. Mikrokrytalický hydrogenizovaný křemík ve fotovoltaiice .	36
3.2. Transparentní vodivé oxidy	36
3.2.1. Oxid zinečnatý – perspektivní TCO.....	37
4. Parametry tandemových fotovoltaických článků	38
VI. DEPOZICE TENKÝCH KŘEMÍKOVÝCH VRSTEV VE FOTOVOLTAICE II. A III. GENERACE.....	40
1. Úvod do depozičních metod.....	40
2. Příprava tenkých křemíkových vrstev metodou PECVD.....	40
2.1. O metodě PECVD.....	41
2.1.1. Vysokofrekvenční generátory plazmatu	41
2.1.2. Doutnavý výboj	42
2.1.3. Depoziční diagram	42
2.1.4. Dopování tenkých křemíkových vrstev deponovaných PECVD	43
2.1.5. Staebler-Wronski efekt.....	43
2.2. Experimentální vybavení.....	44
2.2.1. Depoziční aparatura SAMCO PD 220 NA	44
2.3. Popis experimentu.....	44
2.3.1. Čištění substrátu	44
2.3.2. Dočištění substrátu a vlastní depozice tenké vstvy	44
2.3.3. Deponované tenké vrstvy	45
VII. PŘEHLED EXPERIMENTÁLNÍCH METOD PRO ANALÝZU VLASTNOSTÍ DEPONOVANÝCH TENKÝCH KŘEMÍKOVÝCH VRSTEV.....	46
1. UV – Vis spektroskopie.....	46
1.1. Princip metody	46
1.2. Experimentální vybavení.....	48
1.2.1. UV-Vis spektrofotometr SPECORD 210 BU	48
1.2.2. Software WinASPECT, TF SpecFIT a TF SpecGap	48
2. Spektroskopická elipsometrie.....	49

2.1. Princip metody	49
2.2. Experimentální vybavení	50
2.2.1. Spektroskopický elipsometr SENTECH SE850	50
2.2.2. Software SpectraRay3	50
3. Fourierova infračervená spektroskopie.....	51
3.1. Princip metody	51
3.2. Experimentální vybavení	52
3.2.1. FTIR spektrometr NICOLET 380	52
3.2.2. Software OMNIC, PeakFit 4.12	53
4. Ramanova spektroskopie.....	54
4.1. Princip metody	54
4.2. Experimentální vybavení	55
4.2.1. DXR Ramanův mikroskop	55
4.2.2. Software OMNIC	56
5. RTG difrakce	56
5.1. Princip metody	56
5.2. Experimentální vybavení	58
5.2.1. Difraktometr PANalytical X'Pert Pro	58
5.2.2. Software	58
VIII. POPIS EXPERIMENTÁLNÍCH METOD A JEJICH VÝSTUPY.....	59
1. UV – Vis spektroskopie.....	59
1.1. Transmittanční spektra.....	59
1.1.1. Transmittanční spektra pro deponovanou sérii vzorků	60
1.1.1.1. Vliv vlnové délky na hodnoty transmitance	60
1.1.1.2. Vliv vlnové délky na posun absorpční hrany	61
1.2. Fitování.....	61
1.2.1. Praktické využití softwaru TF-SpecFit	62
1.2.1.1. Swanepoelův model	62
1.2.1.2. Disperzní modely pro určení indexu lomu a extinkčního koeficientu.....	63
1.2.1.3. Metoda založená na fázovém rozdílu interferencí.....	64
1.2.1.4. Postup fitování parametrů.....	65
1.2.2. Praktické využití softwaru TF-SpecGap	66
1.2.2.1. Použitý algoritmus	66
1.2.2.2. Postup fitování parametrů.....	66
1.2.3. Přehled parametrů získaných fitováním.....	67
1.2.3.1. Tloušťka tenkých vrstev	67
1.2.3.2. Index lomu, disperzní křivky.....	68
1.2.3.3. Efektivní optická šířka zakázaného pásu.....	69
2. Spektroskopická elipsometrie.....	70
2.1. Elipsometrické parametry.....	70

2.1.1.	Aplikované modely	71
2.1.2.	Elipsometrické parametry pro deponovanou sérii vzorků	71
2.2.	Fitování.....	72
2.2.1.	Přehled parametrů získaných fitováním.....	72
2.2.1.1.	Absorpční koeficient	72
2.2.1.2.	Extinkční koeficient.....	73
2.2.1.3.	Index lomu	74
2.2.2.	Další parametry určované z elipsometrických dat	75
2.2.2.1.	Penetrační (absorpční) hloubka	75
2.2.2.2.	Šířka zakázaného pásu	77
3.	Fourierova infračervená spektroskopie.....	78
3.1.	Technika měření.....	78
3.2.	Infračervené spektrum.....	79
3.2.1.	Infračervená spektra pro deponovanou sérii vzorků	79
3.3.	Fitování.....	80
3.3.1.	Praktické využití softwaru PeakFit 4.12	80
3.3.2.	Přehled parametrů získaných fitováním.....	81
3.3.2.1.	Podíl hydridů	81
3.3.3.	Interpretace infračervených spekter	82
3.3.3.1.	Absorpční oblasti v tenkých křemíkových vrstvách	82
3.3.3.2.	Analýza vibračních módů Si-H _x vazeb.....	83
3.3.4.	Další parametry určované z infračervených spekter	85
3.3.4.1.	Mikrostrukturní faktor	85
3.3.4.2.	Koncentrace vazebného módu, obsah vodíku.....	86
3.3.4.3.	Efektivní optická šířka zakázaného pásu	86
4.	Ramanova spektroskopie.....	86
4.1.	Průběh experimentu	87
4.1.1.	Volba excitační vlnové délky.....	87
4.1.2.	Volba excitační vlnové délky.....	88
4.2.	Ramanova spektra.....	88
4.2.1.	Ramanova spektra pro deponovanou sérii vzorků	89
4.3.	Fitování.....	89
4.3.1.	Přehled parametrů získaných fitováním.....	90
4.3.1.1.	Podíl amorfni a krystalické fáze	90
4.3.2.	Interpretace Ramanových spekter	91
4.3.2.1.	Analýza vibračních módů Si vazeb	91
4.3.2.2.	Analýza experimentálně zjištěných Ramanových spekter....	91
4.3.2.3.	Analýza krystalinity	94
5.	Rentgenová difrakce.....	95
5.1.	Bragg–Brentano geometrie.....	95
5.2.	Použitý typ RTG záření.....	96
5.3.	Difraktogramy.....	96
5.3.1.	Základní parametry difraktogramů	97
5.3.2.	Difraktogramy pro deponovanou sérii vzorků	97
5.3.2.1.	Metodika zpracování a vyhodnocení difraktogramů.....	97

5.4. Fitování.....	99
5.4.1. Aplikované analytické funkce.....	99
5.4.2. Praktické využití softwaru PANalytical X'Pert	100
5.4.3. Přehled parametrů získaných fitováním.....	100
5.4.3.1. Úhlová poloha difrakčních piků	101
5.4.3.2. Šířka difrakčního píku v polovině jeho výšky	102
5.4.4. Další parametry určované z difraktogramů.....	102
5.4.4.1. Průměrná velikost krystalitů.....	102

IX. PŘEHLED PŘÍNOSŮ PRÁCE, ZÁVĚRY PRO PRAXI, DALŠÍ VÝZKUM104

1. Hlavní přínosy disertační práce.....104

1.1. Přehled výsledků analýzy vlastností tenkých vrstev.....	104
1.2. Obecný popis výsledků analýzy vlastností tenkých vrstev.....	106
1.2.1. Analýza tloušťky, zastoupení mikrokrytalické a amorfní fáze	106
1.2.1.1. Výsledky týkající se tloušťky a zastoupení jednotlivých fází	107
1.2.2. Analýza optické šířky zakázaného pásu.....	107
1.2.2.1. Výsledky týkající se optické šířky zakázaného pásu	108
1.2.3. Analýza spektrálně závislého indexu lomu.....	108
1.2.3.1. Výsledky týkající se spektrálně závislého indexu lomu.....	108
1.2.4. Analýza absorpčního koeficientu, penetrační hloubky a spektrálně závislého extinkčního koeficientu	109
1.2.4.1. Výsledky týkající se koeficientu absorpce, penetrační hloubky a spektrálně závislého extinkčního koeficientu.....	109
1.2.5. Analýza podílu různých forem hydridů a mikrostrukturního faktoru.....	110
1.2.5.1. Výsledky týkající se podílu různých forem hydridů a mikrostrukturního faktoru	110
1.3. Posouzení použití jednotlivých tenkých vrstev v tandemové FV.....	111

2. Pokračování výzkumu a vývoje.....111

X. ZÁVĚR.....113

Seznam prostudované a použité literatury	114
--	-----

Seznam publikací.....	118
-----------------------	-----

Seznam obrázků	120
----------------------	-----

Seznam tabulek.....	122
---------------------	-----

Přílohy	123
---------------	-----

Seznam použitých zkratek a symbolů

A) Zkratky

a-Si:H	amorfní hydrogenizovaný křemík
C ₃ H ₈ O	izopropylen
CIGS	měď-indium-galium-selenid
CdTe	kadmium-telurid
CVD	chemická depozice
EVA	ethylenvinylacetát
ITO	indium-tin-oxid
LA	longitudiální akustický mód
LO	longitudiální optický mód
μc-Si:H	mikrokrystalický hydrogenizovaný křemík
mc-Si	monokrystalický křemík
pc-Si	polykrystalický křemík
PVD	fyzikální depozice
PVF-PET-PVF	polyvinylidenfluorid-polyetylen-tereftalát-polyvinylidenfluoridu
SiH	monohydrid křemíku
SiH _x	hydrid křemíku
SiH ₂	dihydrid křemíku
SiH ₃	trihydrid křemíku
(Si _x H _y) _n	dutiny
SiH ₄	silan
SWE	Staebler-Wronski efekt
TA	transverzální akustický mód
TCO	transparentní vodivý oxid
TEDLAR	druh plastového materiálu
TEFZEL	druh plastového materiálu
TF	tenká vrstva, tenkovrstvý
TO	transverzální optický mód
ZnO:Al	oxid zinečnatý dopovaný hliníkem
ZnO:Ga	oxid zinečnatý dopovaný galiem

B) Symboly

A	absorbance	[-]
α	absorpční koeficient	[cm ⁻¹]
α^{-1}	penetrační hloubka	[μm]
$\alpha(\lambda_E)$	absorpční koeficient excitačního záření	[cm ⁻¹]
$\alpha(\lambda_R)$	absorpční koeficient Ramanovského „zpětného“ záření	[cm ⁻¹]
B	parametr	[eV ^{-1/2} cm ^{-1/2}]
C _H	koncentrace vodíku ve vrstvě a-Si:H	[%]
d	tloušťka vrstvy	[nm]
d _{hkl}	vzdálenost mezi rovinami v prostorové mřížce	[m]
<D>	průměrná velikost krystalitů	[nm]
Δ	fázový rozdíl	[°]
E ₀₄	šířka zakázaného pásu pro $\alpha = 10^4$ cm ⁻¹	[eV]
E _{π0} , E _{σ0}	amplituda vektoru E _π , E _σ	[Vm ⁻¹]
FWHM	šířka čáry v její poloviční výšce	[°]

FWHM_{FSP}	šířka 1. difrakčního píku v jeho poloviční výšce	[°]
$\varphi_{\pi}, \varphi_{\sigma}$	fáze vektoru E_{π}, E_{σ}	[°]
Φ_{C}	parametr krystalinity	[%]
I_{R}	Ramanova intenzita	[cps]
I_{RTGm}	intenzita RTG záření v bodě difrakčního píku	[cts]
$I_{\text{SiH}}, I_{\text{LSM}}$	integrální intenzity absorpčních pásů LSM	[%]
$I_{\text{SiH}_2}, I_{\text{HSM}}$	integrální intenzity absorpčních pásů HSM	[%]
IR_{m}	poloha fononového módu	[cm^{-1}]
I_{510}	integrální intenzita pro malé krystality zahrnuté do c-fáze	[%]
$I_{520} + I_{510} + I_{480}$	celková integrální intenzita	[%]
ϑ	Braggův úhel	[°]
k	extinkční koeficient	[-]
k_{s}	extinkční koeficient substrátu	[-]
$k(\lambda)$	spektrální extinkční koeficient	[-]
λ_{laser}	vlnová délka záření emitovaného laserem	[nm]
λ_{Raman}	vlnová délka Ramanovsky rozptýleného záření	[nm]
μ_{F}	mikrostrukturní faktor	[%]
n	index lomu, popř. řád difrakce (u RTG záření)	[-]
$n(\lambda)$	spektrální index lomu	[-]
N_{tot}	celková atomová koncentrace	[cm^{-3}]
$N(\omega)$	komplexní index lomu	[-]
R	poměr ředění	[-]
R_{s}	Ramanův posun	[cm^{-1}]
$\Sigma_{\text{a}}, \Sigma_{\text{c}}$	integrované Ramanovo příčné řezy pro TO módy amorfní a krystalické fáze	
ν_{ex}	frekvence dopadajícího (budícího) elektromagnetického záření	[Hz]
ν_{v}	vibrační frekvence	[Hz]
V_{exp}	celkový objem frakcí v Ramanově experimentu	[%]
V_{c}	krystalický objem	[%]
ω_0	poloha frekvence módu	[cm^{-2}]
y	poměr integrovaných Ramanových příčných řezů TO módů	[-]
2ϑ	difrakční úhel, úhlová poloha difrakčních píků	[°]

Pozn. V uvedeném seznamu jsou zmíněny pouze méně používané zkratky a symboly. Seznam neobsahuje značky chemických prvků, běžně používané veličiny z oblasti elektromagnetismu (např. elektrické napětí, magnetická indukce, elektrická rezistivita, apod.), ani zkratky typu „ČR“ a „OZE“. Všechny použité zkratky jsou vysvětleny přímo v textu práce.

ÚVOD

1. Vývoj spotřeby energie

Dostupnost energie v nejrůznějších formách je jedním ze základních předpokladů pro život každého z nás. Bez nadsázky lze říci, že bez energie by lidstvo nemohlo vůbec existovat. Spotřeba energie je neodmyslitelně spjata s růstem lidské populace a její dosažené životní úrovně. Současný lidský druh *Homo sapiens sapiens* žije na naší planetě cca 150 000 let. V posledních 12 000 letech proběhly 3 zcela zásadní změny, které ovlivnily podobu civilizace, a to zemědělská a 2 průmyslové revoluce. Tyto epochální proměny přispěly kromě jiného ke vzniku nových technologií i využívání nových zdrojů energie. Člověk žijící v současné průmyslové společnosti spotřebuje mnohonásobně více energie než lidé, kteří se živili lovem a sběrem. Lze říci, že hybnou silou civilizace se stala energie koncem 18. století, kdy se ke 4 dosud využívaným primárním zdrojům energie – zvířatům, vodním kolům, větrným mlýnům a parním strojům – postupně přidávaly spalovací motory a elektrická energie, která měla za následek velmi prudký rozvoj průmyslu i ekonomiky. Právě v souvislosti s rozvojem průmyslu stoupala poptávka po zdrojích energie. Díky mechanizaci v průmyslu i v zemědělství se lidská práce přesunula do oblastí služeb. Zvyšovalo se materiální bohatství, kvalita vzdělávání i zdravotní péče. Průmysl, zemědělství, městské aglomerace i domácnosti se staly závislé na energii – na uhlí, ropných derivátech a elektrické energii.

Téměř všechny složky průmyslu jsou na vzestupu i v dnešní době, kdy žije na planetě Zemi cca 7 mld. a energetická spotřeba na jedince činí 230 000 kcal/den. Celosvětová spotřeba energií přitom, bez ohledu na menší či větší ekonomické výkyvy, stále vzrůstá. Bez energie nelze v současné době zabezpečit chod převážně většiny odvětví, od zemědělské výroby potravin, přes dodávku vody, průmyslovou a stavební výrobu, chod státní správy, vzdělávací procesy, až po sociální a zdravotní péči.

Vysoká spotřeba energie nemusí vždy nutně znamenat vyspělost nebo vysokou životní úroveň. Záleží mimo jiné na geografických podmínkách, dostupnosti a kvalitě potravin, lékařské péči, potřebě dopravy, atd. Právě nerovnoměrný rozvoj společnosti je primární příčinou jednoho ze současných a často zmiňovaných globálních problémů – vzájemného poměru spotřeby energie a velikosti populace, který úzce souvisí s problematikou vzniku skleníkových plynů a globálním oteplováním. V praxi to znamená, že „jen“ 20 % populace využívá až 80 % všech energetických zdrojů na světě. Konkrétním příkladem jsou Spojené státy americké (ve zkratce USA), jejichž obyvatelé, kteří tvoří „pouze“ 5 % světové populace, spotřebují téměř 20 % veškeré spotřebované ropy. Analogická je situace u fosilních paliv, kdy Američané spotřebují až 30 krát více fosilní energie na osobu ve srovnání s rozvojovými zeměmi. Podle jiných studií má spotřeba energií úzký vztah k bohatství – nejbohatší miliarda lidí spotřebovává až 50 % energie, nejhudší jen 5 %.

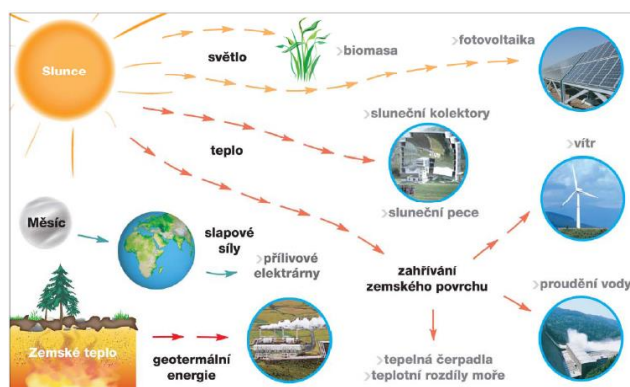
Nejen výše nastíněné situace vedou k zamyšlení nad tím, zda se kontinuální těžba fosilních paliv nedostane do fáze, kdy budou veškeré tyto zdroje vyčerpány, nebo kdy jejich cena vlivem výrazně se zmenšujících zásob vzroste do takové míry, že se stanou neprodejnými. V současnosti existuje několik „scénářů“ predikce vývoje spotřeby energií. Většina z těchto se zabývá časovým horizontem do roku 2050. Podle některých z nich se bude v následujících 40 letech zvyšovat spotřeba elektrické energie o 3 % ročně. Zcela jistě lze tedy říci, že dosavadní stav je dlouhodobě neudržitelný, a to nejen z hlediska vyčerpatelnosti zdrojů a ekonomiky, ale i s ohledem na vliv fosilních paliv na životní prostředí. Je proto nezbytně nutné orientovat pozornost na nové zdroje energie, které by zajistily udržitelnost. Těmito jsou obnovitelné zdroje energie (ve zkratce OZE), které se v posledních několika letech stávají nesporně důležitou a do jisté míry nezastupitelnou součástí energetiky. [10],[16],[24],[70]

2. Energie Slunce jako obnovitelný zdroj energie

Jedním z OZE je energie Slunce – energie 1 z nejdůležitějších a 1 z největších hvězd naší Galaxie, která vznikla před cca 4,75 mld. let výbuchem supernovy označované jako Geminga. Jde o obrovskou kouli plazmatu vyzařující ve formě elektromagnetického záření energii, jenž je nezbytným předpokladem pro život na Zemi a z hlediska energetiky OZE. Každou sekundu Slunce do svého okolí vyzaří takové množství energie, které by postačilo na pokrytí energetických potřeb celého světa na více než 1000 let (konkrétně $3,8 \cdot 10^{26}$ W). Ačkoli na naši planetu dopadá z tohoto nepatrná část, stačí již po mnoho milionů let zásobovat veškerý život na Zemi a udržovat v chodu základní životní cykly. Například na území České republiky (ČR) dopadne za rok cca milionkrát více energie, než je roční spotřeba. Lze říci, že Slunce zásobuje Zemi přebytkem té nejčistší energie, jakou lidstvo dosud poznalo.

Tato energie se získává díky termonukleárním reakcím probíhajícím v jádru Slunce. Přestože jádro zabírá pouze 3 miliontiny objemu Slunce, je právě toto největší energetický zdroj. Každou sekundu se v něm přemění při $0,9 \cdot 10^{38}$ reakcích cca 560 milionů tun vodíku (chemická značka H) v cca 556 milionů tun hélia (He). Zbylé cca 4 miliony tun se přemění v energii, a to z 96 % na elektromagnetické záření a ze 4 % na elektronová neutrina. Jádro lze označit za „termonukleární reaktor bez radioaktivity“. V minulosti si lidé vysvětlovali záření Slunce různými způsoby. Ani 1 z myšlenek ale nevedla ke skutečné teorii vzniku energie termonukleárními reakcemi. Stalo se tak až po objevu teorie relativity a objevu radioaktivity. Tehdy vědci přistoupili na hypotézu, že sluneční energie vzniká termojadernými fúzí v nitru Slunce. Dnes je jisté, že uvnitř Slunce probíhá proton-protonová reakce a CNO-proces (Betheův–Weizsäckerův cyklus). Známější proton-protonový řetězec naznačuje průběh přeměny H v He probíhající při teplotách 10^7 K. Zjednodušeně ho lze popsat tak, že z atomů H vzniká He a uvolňuje se velké množství energie. Tato se přeměňuje v kinetickou energii pohybu elektronů, iontů a především v záření. V důsledku velké hustoty nitra se každá částice sráží s ostatními, čímž mění svůj směr. Elektrony i ionty se díky tomuto pohybují po nepravidelných drahách – vykonávají chaotický neuspořádaný pohyb. Setká-li se elektron s iontem, příp. se elektron urychlí či změní dráhu, vyzaří se foton, tj. částice elektromagnetického záření. Při teplotách cca 15 mil. K, které jsou v jádře, jde zejména o fotony rentgenového (RTG) záření.

Tyto fotony (tvrdé RTG záření i záření gama) se následně posunují tzv. prosakováním (difúzí) skrz zářivou vrstvu směrem k povrchu Slunce, odkud „putují“ poměrně složitou cestou až k naší planetě. „Cestu“ dlouhou 150 mil. km urazí záření za 8,3 minut. Při průchodu zemskou atmosférou se přitom část ze záření nenávratně odrazí do kosmu, část se absorbuje, část přemění na jiné formy energie (např. tepelnou energii atmosférických vrstev), zbývající část projde atmosférou a dopadne jako globální záření až na zemský povrch, kde je dále využíváno. [28],[29],[30]



Obr. 1 – Možnosti využití slunečního záření [2]

2.1. Fotovoltaika

V současnosti je nejčastější a bezpochyby nejdiskutovanější oblastí využívání slunečního záření oblast FV – tedy využívání slunečního záření pro výrobu elektrické energie. Pojem pochází ze 2 slov, a to z řeckého slova φως [phos], tj. světlo, a ze jména italského fyzika Alessandra Volty (1745-1827). Pomyslný „základní kámen“ této progresivní technologie položil v roce 1839 francouzský fyzik Alexander Edmond Becquerel (1820-1891) objevem fotoelektrického jevu neboli fotoefektu. S přeměnou elektromagnetické energie Slunce na elektrickou je kromě pojmu fotoelektrický jev spjat i pojem FV jev. Tento je možné charakterizovat jako vznik elektrického napětí v materiálu v důsledku působení dopadajícího elektromagnetického záření. Napětí vzniká následkem separace elektronů, které se uvolňují při fotoelektrickém jevu. Separaci nosičů přitom nejčastěji způsobuje vnitřní elektrické pole, jenž se v materiálu vytváří díky gradientu koncentrace elektrických nábojů. [2],[22]

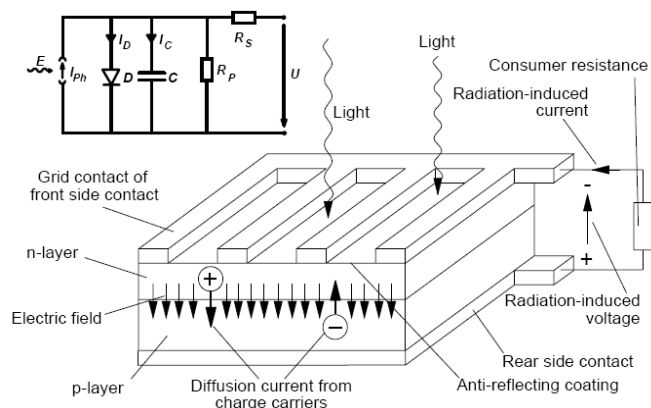
Fotoelektrický jev lze pak definovat jako fyzikální jev, kdy jsou z látky v důsledku absorpce elektromagnetického záření (např. viditelného světla) emitovány elektrony. Vzniká, pokud foton o nízké energii interaguje s elektronem na orbitu atomu, předá elektronu veškerou energii a umožní mu opustit atom. Lze tedy říci, že na tomto jevu je založena přeměna energie fotonů záření na pohybovou energii elektronů, resp. zánik fotonu předáním jeho energie elektronu. Emitované elektrony se označují „fotoelektrony“ a jejich uvolňování „fotoelektrická emise“. Kinetická energie uvolněného elektronu se rovná energii fotonu snížené o vazebnou energii elektronu původně vázaného v atomu. Počet uvolněných elektronů nezávisí na vlnové délce elektromagnetického slunečního záření, závisí však na jeho intenzitě. Pro energii uvolněného elektronu naopak platí, že nezávisí na intenzitě dopadajícího záření a je nepřímo úměrná vlnové délce záření. Protože nemůže být tato energie záporná, fotoelektrický jev nastává pouze tehdy, má-li dopadající záření frekvenci vyšší, než je tzv. mezní frekvence f_m , resp. vlnovou délku menší než mezní vlnová délka λ_m . Tato mezní frekvence existuje pro každý materiál, ve kterém dochází k fotoelektrickému jevu. Jde o frekvenci, při níž ještě pravděpodobně dochází k fotoemisi.

2.1.1. Princip fotovoltaického článku

Fotoelektrický jev může probíhat buď na povrchu látky, nebo přímo v látce. V 1. případě elektrony uvolněné působením záření látku opouští – vnější fotoefekt. Nastává tehdy, pokud je energie fotonu větší, než je potřeba k porušení vazby elektronu a jeho transportu do vodivostní oblasti. Za této situace může elektron s dostatečnou kinetickou energií látku opustit. Ve 2. případě pak elektrony zůstávají v látce – vnitřní fotoefekt. Dochází k němu tehdy, nemají-li elektrony dostatečnou energii k tomu, aby látku opustily. Zůstanou tedy v této jako vodivostní částice. Právě vnitřní fotoefekt využívají FV články. Dopadají-li na článek fotony s energií větší, než je šířka zakázaného pásu FV materiálu – polovodiče, jsou tyto daným materiálem absorbovány. Tím mu odevzdávají svoji energii, v důsledku čehož dochází k uvolnění elektronu z pásu valenčního do pásu vodivostního a následně ke generaci páru elektron-díra. Případný přebytek energie pak předávají fotony kmitům mřížky. Tím se tato přeměna v teplo, což vede k nežádoucímu ohřevu polovodičového materiálu. Pravděpodobnost, že 1 dopadající foton generuje 1 pár elektron-díra, je vyjadřována kvantovou účinností. Při dopadu značného množství fotonů se hodnota této účinnosti vyjadřuje jako poměr toku generovaných párů ku dopadajícímu toku fotonů. Obecně platí, že tato účinnost klesá s rostoucí vlnovou délkou fotonů (důvodem je skutečnost, že nedochází k absorpci fotonu, protože má tento malou energii k překonání šířky zakázaného pásu). [4],[36]

Jak elektron, tak i díra mají určitou střední dobu života, tj. dobu, po kterou „žijí“ odděleně. Během této jsou oba typy nosičů elektrického náboje volné a jsou schopné se pohybovat po určité dráze, jejíž střední hodnota je důležitým parametrem polovodičových materiálů, difúzí. Aby mohl být vytvořen FV článek, na jehož výstupu bude elektrické napětí, musí se od sebe nerovnovážně

nosiče oddělit a zabránit jejich rekombinaci. Za tím účelem se vytváří nehomogenita koncentrace donorů a akceptorů v materiálu, a to např. polovodičovým $p-n$, příp. $p-i-n$ přechodem. Mezi vrstvami přechodu vzniká díky donorům a akceptorům elektrické pole působící na minoritní nosiče elektrického náboje tak, že jsou převedeny do oblasti, kde jsou majoritními. Aby byl účinek přeměny sluneční energie na energii elektrickou co nejvyšší, je nutné, aby docházelo ke generování párů elektron-díra v blízkosti samotného polovodičového přechodu. Tím je zajištěno, že se minoritní nosiče elektrického náboje přes $p-n$ přechod dostanou do oblasti, kde jsou majoritními, difúzí. Mezi opačnými póly FV článku se poté objeví elektrické napětí a po zapojení článku do elektrického obvodu jím začne protékat stejnosměrný elektrický proud.



Obr. 2 – Princip FV článku a náhradní schéma [50]

K tomu, aby mohly minoritní nosiče difundovat do oblasti, v níž jsou majoritní, musí mít dostatečnou tzv. difúzní délku, která je dalším významným elektrickým parametrem FV materiálu. S její rostoucí délkou totiž klesá pravděpodobnost, že nosiče zrekombinují před tím, než dosáhnou polovodičového přechodu. Vzdálenost párů elektron-díra musí být vždy menší než je difúzní délka minoritních nosičů elektrického náboje. Proto se volí geometrie přechodů tak, aby byla osvětlená strana polovodiče mnohem tenčí než neosvětlená. Je-li to splněno, sluneční záření proniká až do oblasti vlastního přechodu. S tímto jsou však spojeny problémy s výběrem vhodného FV materiálu – má-li tento vysokou hodnotu absorpce, musí být osvětlena pouze velmi tenká část, aby záření proniklo až k samotnému přechodu. Naopak pro málo absorbující polovodič musí být osvětlená část širší, v důsledku čehož dochází k velkému počtu generací párů elektron-díra ve větší vzdálenosti od přechodu, než je difúzní délka nosičů náboje. Takto vybuzené nosiče náboje ale rekombinují, tj. nepřispívají ke vzniku elektrického proudu. Požadovaná tloušťka je tedy dána absorpčními schopnostmi polovodiče. Zpravidla se tato rovná převrácené hodnotě koeficientu absorpce daného materiálu. [36],[50],[63]

2.1.2. Stručný vývoj fotovoltaiky

Přestože patřil uvedený objev FV jevu k jednomu z nejvýznamnějších objevů své doby, cesta k jeho praktickým aplikacím byla zdlouhavá a komplikovaná. První skutečně funkční „zařízení“ využívající tento jev – FV článek – „spatřilo světlo světa“ až o více než 100 let později, roku 1953. Tomuto předcházela rozsáhlá teoretická i praktická výzkum chování různých látek vystavených slunečnímu záření. Například Willoughby Smith (1828-1891) zkoumal změnu vodivosti selenové (Se) tyčinky v závislosti na jejím osvětlení. Na jeho výsledky navázal William Grill Adams (1836-1915) a Richard Evans Day. Tito pozorovali přechod tvořený Se a platinou (Pt), jenž při osvětlení produkoval elektrický proud, aniž by došlo ke změně materiálu. Tento experiment je pokládán za základní objev v oblasti FV. Rozhodujícím způsobem přispěl k rozvoji FV Albert Einstein (1879-1955), když roku 1905 popsal na základě kvantové fyziky pevných látek fotoelektrický jev. Ani to ale k uplatnění jevu v praxi nestačilo. Trvalo dalších více než 30 let, než byl vytvořen 1. prototyp

článku – předchůdce dnešního monokrystalického křemíkového (mc-Si) článku. Stalo se tak roku 1940 v USA v Bell Labs, kde tým vědců zjistil, že pokud je osvětlen křemíkový (Si) p - n přechod, produkuje napětí 0,5 V. Konstrukce článku byla primitivní. Jednalo se o destičku z Si opatřenou kontakty. Ačkoli byla účinnost článku zlomek %, vědci ve výzkumu pokračovali.

Důležitým mezníkem v oblasti FV se stal rok 1953, kdy byl zkonstruován v Bell Labs 1. skutečně funkční Si FV článek – arsenem (As) dopovaná Si destička o ploše 2 cm², na které byl vytvořen pomocí bóru (B) p - n přechod. Patentován byl článek 5. března 1954 a 2 roky poté začala jeho průmyslová výroba využívající Czochralského proces. Cena se pohybovala okolo 1000 \$/Watt. V praxi byly články poprvé použity ve státě Georgia v USA, kde nahradily chemické baterie telefonického vedení. Bylo to však na krátkou dobu. Nedlouho po jejich instalování se od nich upustilo. Důvodem byly ptačí exkrementy, které je zneprůhlednily a tím omezily jejich účinnost. Tímto nepříliš úspěšným pokusem se vývoj a výzkum FV článků téměř zastavil.

Obnovil se však již roku 1957, kdy tehdejší Sovětský svaz vypustil na oběžnou dráhu družici Sputnik 3. USA tím byly šokovány a samy se snažily co nejrychleji dokončit družici Vanguard I. V hektickém tempu byly zvoleny jako zdroj energie FV články, které napájely 1 z jejich vysílačů 7 let. Účinnost článků byla necelých 9 %. V 70. letech 20. století se dostaly z kosmického prostoru a laboratoří i „na zem“. Využívaly se jako zdroje elektrické energie nejen k osvětlení ropných plošin v oblasti Mexického zálivu, ale i pro spotřební produkty, např. kalkulačky. Jejich konstrukce se nezměnila dalších 10 let. V dalším desetiletí se vývojem FV článků zabývali vědci v laboratořích Comsat. Tito zjistili, že lze dosáhnout přiblížením sběrníc, lehce dopovanou p^+ vrstvou mezi p -vrstvou a zadním kontaktem a tenkou n -vrstvou výhodnějších parametrů článků, a to zejména v lepší odezvě na modré světlo, podle kterého nesly pojmenování – „violet cells“. Laboratoře Comsat se ale nezapsaly do historie FV jen objevem tohoto typu článku. Obrovský význam mělo i anizotropické chemické leptání povrchů článků do prostorových pyramidek, jenž zde bylo použito poprvé. Díky tomu se minimalizoval odraz slunečního záření od článku a zvýšila jeho účinnost až na 17 %. Články měly vzhled černého sametu – odtud jejich pojmenování „black cells“.

S rostoucí účinností FV článků rostl i zájem o ně. Důvodem byla nejen ropná krize, která tehdy zasáhla téměř celý svět, ale také skutečnost, že je energie Slunce k dispozici zdarma, její využívání se vyznačuje zcela zanedbatelnými provozními náklady a zároveň relativně vysokou účinností. Na počátku 90. letech 20. století se proto stala FV předmětem zájmu elektrárenských společností, čímž nastala éra solárních elektráren. To vedlo ke snaze zlepšovat parametry FV článků. Za tím účelem vláda USA podnítila vznik „Fotovoltaického programu“, který měl přispět k rozvoji stávajících i vzniku nových FV technologií. Jednou ze firem, jenž se programu zúčastnily, byla společnost Spectrolab of Sylmar, která jako 1. na světě nanášela kontakty FV článků sítotiskem. Kromě USA probíhal výzkum a vývoj článků v 90. letech i na The University of New South Wales (UNSW) v australském Sydney.

Vývoj v oblasti využívání sluneční energie pokračuje i dnes, a to především na úrovni výzkumu a vývoje technologií a materiálů pro FV články II. a III. generace.

II. SOUČASNÝ STAV

1. Dominující technologie

Když byl koncem roku 1953 v odborném časopise Journal of Applied Physics poprvé představen 1. funkční FV článek, bylo to označeno za „revoluci ve využívání sluneční energie a počátek solární civilizace“. Tehdy jistě nikdo netušil, že o téměř půlstoletí později prožijeme v oblasti FV obrovský boom. Převládajícím materiálem pro výrobu FV článků nadále zůstává krystalický křemík (c-Si) – objemový materiál, z něhož byl připraven 1. FV článek vůbec a který s téměř 80 % dominuje současnému celosvětovému trhu s FV. Články, jejichž základem je c-Si, se označují jako články I. generace. Surovinou pro výrobu c-Si je Si vyskytující se v přírodě ve formě křemene (SiO_2). V této formě je Si stabilní a mechanicky odolný. Drobná zrníčka křemene tvoří křemenný písek, z něhož se vyrábí v obloukové peci redukcí uhlíkem (C) surový Si. Do pece se shora přivádí písek spolu s mletým karbonizovaným uhlím. Tyto suroviny prostupují pecí, přičemž se účastní řady reakcí. Výsledkem je roztavený Si o teplotě dosahující až 2000°C , který se shromažďuje v dolní části pece, odkud se v pravidelných intervalech odlévá.

Čistota takto vzniklého Si je 99 %, což však pro použití v polovodičové výrobě nestačí. Si se musí dále čistit. Nejčastěji se k tomu využívají metody založené na převodu Si na kapalnou fázi a její destilaci. Výsledkem jsou hrudky čistého Si, z nichž se poté vyrábí Czochralského procesem monokrystalické ingoty. Do Si taveniny o teplotě 1415°C se ponoří zárodečný krystal čistého Si. Tento se z taveniny pozvolna vytahuje za stálého sledování teploty, přičemž se otáčí kolem podélné osy. Proces probíhá v křemenných tavicích kelímcích v inertní atmosféře argonu (Ar) za sníženého tlaku. Vzniklý monokrystalický ingot se za účelem odstranění nerovností vzniklých při jeho růstu brousí a poté příčně nařeže na destičky (wafery), které jsou základem vlastního článku. Jejich tloušťka se pohybuje od 150 do 300 μm . Pokud jde o řezání, je to značně nákladný a do jisté míry neefektivní proces. Protože je Si tvrdým materiálem, musí být řezán pilami kruhového tvaru, jejichž vnitřní průměr je pokryt drahým diamantem. Z 1 cm ingotu lze nařezat 10 až 15 destiček. Ztráty materiálu řezáním jsou až 50 %. Za účelem zlepšení efektivity i snížení finančních nákladů na řezání destiček byl vyvinut nový proces – strunové řezání vícedrátkovou pilou. Napjatá struna je vedena přes cívky do prostoru, kde se nachází ingot. Cívky se otáčí, čímž se struna posunuje a řeže ingot. Z 1 cm destičky se takto nařeže 20 destiček.

Po nařezání destiček probíhá do těchto difúze příměsí. Na povrch destičky se napaří za účelem maximálního využití slunečního záření antireflexní vrstva zajišťující snazší vstup fotonů do článku, resp. minimalizující odraz záření. Z estetických důvodů se na přední stranu destičky nanáší tenká průhledná vrstva, která v důsledku interference určitých vlnových délek zesílí odražené záření dané vlnové délky, čímž se vytváří barevný odstín. Právě tloušťka vrstvy určuje barvu článku. Kontakty a sběrnice se provádí pomocí vodivých past nanesených na povrch článků sítotiskem. Na straně s p - n přechodem je nanesena sběrnice – pasta z Ag, na zadní stranu kontakt z hliníku a stříbra (Al-Ag pasta). Po vysušení past následuje vypálení, při němž dojde k rozrušení antireflexní vrstvy a vytvoření ohmických kontaktů. Tímto způsobem vytvořené články mají pracovní napětí cca 0,5 V a proudovou hustotu 30 mAcm^{-2} . Tyto hodnoty jsou však pro praktické využití nedostatečné. Za účelem zvýšení napětí, proudu, tj. i výstupního výkonu se články zapojují do panelů. Zapojením se vytvoří výstupní parametry, díky nimž lze články využívat v praxi. Obvykle se zapojují do série. Panel vypadá jako sandwich. Jeho hlavní součástí jsou sério-paralelně pospojované FV články, jejichž horní i spodní povrch pokrývá fólie z ethylenvinylacetátu (EVA). Nejsvrchnější část panelu tvoří speciální temperované odolné sklo. Další částí jsou podkladní plastové materiály (TEDLAR) a polymerní laminátová kompozice z polyvinylidenfluoridu-polyethylen-tereftalátu-polyvinylidenfluoridu (PVF-PET-PVF). Jednotlivé vrstvy se přiloží na sebe, vyčerpá se vzduch mezi nimi a

panel se zahřeje na teplotu tání EVA fólie. EVA se rozteče a jako zalévací hmota zalije články mezi předním sklem a zadní laminátovou stěnou. Na závěr se panely vsadí do Al profilu, v němž se utěsní silikonovým tmelem. K zadní straně panelu se upevní krabice s kabely. [4],[5],[21],[27]

Z fyzikálního hlediska jsou články I. generace články využívající polovodičový homogenní $p-n$ přechod. Z hlediska elektrických vlastností ho lze označit za polovodičovou diodu. Vzniká, je-li 1 část krystalu dopována jako polovodič n - a sousední jako p -typu. Už bylo zmíněno, že část volných elektronů přejde díky difúzi z n - do p -oblasti, část děr z p - do n -oblasti a že se těmito přesuny tvoří pevně vázané náboje ionizovaných příměsí prostorové náboje, mezi nimiž vznikne elektrické pole zabráňující dalšímu toku volných elektronů a děr. Díky poli se systém dostane do dynamické rovnováhy, tj. v celém objemu polovodiče dochází při teplotě vyšší než absolutní nula ke stálému generování i rekombinaci elektronů a děr. Elektrony v polovodiči n -typu, které mají vyšší energii, než je energie potenciálové bariéry difúzního napětí, mohou přecházet do polovodiče p -typu, kde dojde k jejich rekombinaci s volnými dírami. Takto vzniklý proud se označuje jako rekombinační. V polovodiči p -typu dochází současně ke generování párů volných elektronů a děr. Tyto elektrony jsou v elektrickém poli přechodu urychleny do polovodiče n -typu. V tomto případě hovoříme o proudu termálním (difúzním). Bez vnějšího napětí jsou proudy (rekombinační i termální) v obou směrech vyrovnány. Po přiložení vnějšího napětí (uzavření elektrického obvodu) dojde k porušení rovnováhy. Je-li na straně polovodiče p -typu kladné znaménko, změní se zakřivení energetických pásů, dojde ke snížení potenciálové bariéry tvořené difúzním napětím a k převaze proudu elektronů z polovodiče n - do p -typu a děr směrem opačným. Říkáme, že je přechod orientován v propustném směru. Je-li ale na straně polovodiče p -typu záporné znaménko, potenciálová bariéra se zvýší, čímž poklesne rekombinační proud. Převládá proud termální, jenž je díky nízké koncentraci elektronů v polovodiči p -typu, nižší. Přechod je v tomto případě orientován ve směru závěrném. [5],[21],[50],[63]

2. Koncepte ve výzkumu a vývoji

Popsané FV články I. generace vyznačují řadou nevýhod. K největším patří finančně i energeticky náročná výroba, poměrně vysoká spotřeba materiálu, malá využitelná část spektra dopadajícího elektromagnetického slunečního záření, resp. nízká citlivost FV článku k záření, vysoká závislost parametrů článku na jeho orientaci vůči dopadajícímu záření, značný pokles účinnosti s rostoucí teplotou článku, atd. To důvodem, proč se v současné době zaměřuje výzkum a vývoj v této oblasti na technologie a materiály, jenž by zmíněné nedostatky odstranily. K těmto patří tenké vrstvy (TF), jenž tvoří základ FV II. a III. generace. Pokud jde o články III. generace, je ve výzkumu a vývoji věnována pozornost zejména následujícím koncepcím: vícevrstvé články – tandemové články, koncentrátorové články, perovskitové články, články využívající kvantové struktury (kvantové tečky, jámy), organické články na principu heteropřechodů, články využívající elektroluminiscenci, články s vícenásobnými energetickými pásy, termofotovoltaické články, atd. Z důvodu velkého počtu různých koncepcí, jsou v této kapitole uvedeny některé bližší informace z výzkumu a vývoje pouze v některých z nich.

Koncentrátorové články jsou založeny, jak název napovídá, na koncentraci slunečního záření za pomoci zrcadla nebo tzv. Fresnelovy čočky. Kromě relativně nízké ceny, nízké hodnoty teplotního koeficientu, velmi nízké doby energetické návratnosti, se v současné době tyto články pokládají za perspektivní i proto, že jsou schopny při vyšších intenzitách dopadajícího záření dosáhnout vyšší účinnosti v porovnání s články z c-Si. Jak uvádí článek *CPV Module with 36,7 % Efficiency Equipped with Four-Junction Solar Cells* autorů M. Steinera, A. Bösche, A. Dilgera, F. Dimrotha a T. Dörsama vydaný roku 2014 v *Progress in Photovoltaics: Research and Application*, bylo

v laboratorních podmínkách u čtyřvrstvého koncentrátorového článku dosaženo účinnosti 36,7 %. Díky výzkumu a vývoji by se přitom tato hodnota měla v následujících letech ještě zvýšit. Pokud jde o cenu elektrické energie vyrobené z těchto článků, jejichž základními materiály je galium (Ga), indium (In) a germanium (Ge), předpokládá se, že v roce 2030 se tato bude pohybovat okolo 0,06 Euro/kWh. Naopak proti koncentrátorovým článkům svědčí omezenější možnosti jejich použití – skutečně efektivně vyrábí elektrickou energii jen tam, kde dopadá energie Slunce alespoň 2000 kWh/m², a není možné je instalovat na střechy. K nevýhodám pak patří i nutnost pravidelně čistit FV systém za účelem snížení optických ztrát a požadavek přímého slunečního záření.

I přes tyto nevýhody a neustálý vývoj v této oblasti dosahuje podle zprávy *Current Status of Concentrator Photovoltaic (CPV) Technology*, kterou zveřejnil v roce 2015 Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE in Freiburg ve spolupráci s National Renewable Energy Laboratory (NREL) in Golden (Colorado), celosvětový instalovaný výkon článků využívajících koncentrátorů 330 MWp (70 MWp z toho bylo instalováno v listopadu roku 2014) a k největším FV elektrárnám založeným na této technologii patří Golmund (Čína) s instalovaným výkonem 60 a 80 MWp a Touwsriver se 44 MWp. Jeden ze směrů výzkumu a vývoje v oblasti koncentrátorových článků směřuje do oblasti jejich využití v rámci tandemové FV.

S tandemovými FV články je pak velice úzce spojen i výzkum a vývoj perovskitových článků. Perovskity jsou z chemického hlediska sloučeniny obsahující kromě jiného halogeny a olovo (Pb), které lze popsat obecným vzorcem CH₃NH₃PbX₃, kde písmeno „X“ představuje jód (I), brom (Br), apod. Jeden z prvních experimentů s tímto materiálem v oblasti FV zmiňuje článek *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells* autorů A. Kojima, K. Teshima, Y. Shiraie a T. Miyasaka uveřejněný v odborném časopise Journal of the American Chemical Society v květnu roku 2009. Účinnost článku založeném na CH₃NH₃PbI₃ byla pouze 3,81 %, účinnost článku tvořeného CH₃NH₃PbBr₃ jen 3,13 %, ale z tohoto bylo získáno napětí 0,96 V. Velkou nevýhodou těchto FV článků byla nutnost použití kapalného elektrolytu. I přes tyto nepříliš pozitivní parametry vývoj článků pokračuje. Velkého úspěchu dosáhli vědci ze švýcarského Lausanne v roce 2012 a 2013, jak popisuje J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. Nazeeruddin a M. Grätzel v článku *Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells* publikovaném v časopise Nature roku 2013.

Díky nové metodě depozice perovskitové vrstvy, která spočívá v převedení oxidu olovičitého (PbI₂) z roztoku do nanoporézní vrstvy oxidu titanu (TiO₂) a její následné transformace do perovskitu probíhající v roztoku CH₃NH₃I, vědci získali článek s účinností bezmála 15 %. Ve stejném roce byl pak v časopise Science vydán článek *Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Structured Organometal Halide Perovskites* autorů M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami a H. Snaththa pojednávající o vývoji článku, který nepotřebuje kapalný elektrolyt. Jeho předností by byla větší mechanická stabilita vůči slunečnímu záření (článek s kapalným elektrolytem je náchylný při expozici záření k praskání), relativně snadná výroba, vysoká hodnota napětí naprázdno (1,1 V) a vyšší účinnost. Na základě těchto a řady dalších výhod perovskitových článků vyslovil M. D. McGehee v článku *Material Science: Fast-track Solar Cells* uveřejněném v roce 2013 v časopise Nature domněnku, že se perovskit stane v budoucnu hlavním materiálem pro výrobu článků. V současnosti se vyvíjí tandemový článek, v němž je na TF mikrokrystalického křemíku (μc-Si) deponována vrstva perovskitu methylamoniu jodidu-olovnatého CH₃NH₃PbI₃. Článek obsahuje několik dalších vrstev tvořených různými fázemi Si a perovskitu, jejichž účelem je primárně usnadnění toku elektrického náboje, resp. zvýšení účinnosti. Souběžně s tím se pracuje na vývoji perovskitového článku, který by byl průhledný. Tento by se „natiskl“ na Si vrstvu, čímž by se podle řady výpočtů zvýšila účinnost o 20 až 25 %.

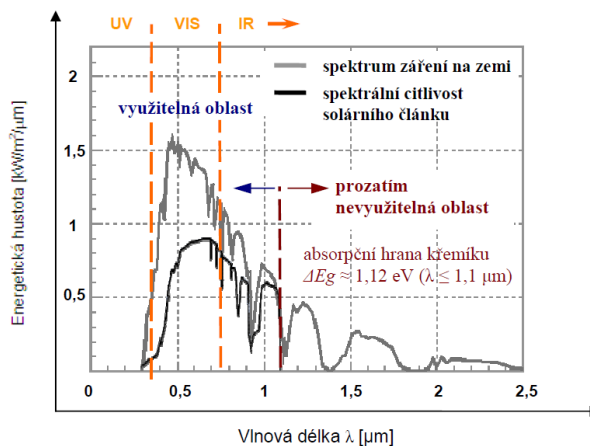
Třetí z FV koncepcí, která je v současné době díky teoretické účinnosti článků blížící se k 50 % předmětem zájmu výzkumníků, souvisí s rozvojem nanotechnologií. S tímto vznikla možnost použít vlastnosti kvantových teček. Se zmenšováním rozměrů se posouvá absorpční hrana Si přes viditelnou oblast až do ultrafialové (UV) oblasti, a to za současného nárůstu pravděpodobnosti optického přechodu. Aby se mohly ale články na bázi kvantových teček začít uplatňovat v praxi, je

potřeba vyřešit celá řada problémů. Jak uvádí P. V. Kamat v článku *Quantum Dot Solar Cells: Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters* publikovaném v roce 2008 v odborném časopise *Journal of Physical Chemistry*, výzkum se v oblasti kvantových FV článků rozděluje do 3 směrů, a to na články se strukturou kov/polovodičový kvantový přechod, polymer/polovodičový kvantový přechod a polovodič/polovodičový kvantový přechod.

V roce 2011 O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H. Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozikand a M. C. Beard uveřejnili v odborném časopise *Science* článek *Peak External Photocurrent Quantum Efficiency Exceeding 100 percent via MEG in a Quantum Dot Solar Cell*, ve kterém uvádí některé výsledky dosažené v této oblasti. V rámci výzkumu FV článků na bázi kvantových teček připravili článek, jehož externí kvantová účinnost (tj. podíl počtu generovaných párů elektron-díra ku počtu fotonů dopadajících na článek) by v budoucnu mohla přesáhnout 100 %. Této hodnoty by mělo být dosaženo díky MEG (z angl. Multiple Exciton Generation) neboli víceexcitonovému generování, k němuž dochází tehdy, má-li elektron alespoň 2 krát vyšší energii než je šířka zakázaného pásu polovodičového materiálu, jak je tomu u kvantových teček, u nichž byl ale MEG pozorován pouze tehdy, pokud byly v koloidním roztoku. V uvedeném článku popsány FV články tvoří antireflexní sklo, na kterém je deponována vrstva kovového vodivého oxidu tvořícího 1 elektrodu a vrstva kvantových teček ze selenidu olova (PbS) impregnovaných ethaneditolem a hydrazinem. Druhou elektrodou je pak TF ze zlata. Účinnost tohoto článku se pohybovala kolem 4,5 %.

Vyšší účinnosti – bezmála 10 % – dosáhl článek na bázi kvantových teček vytvořený vědeckým týmem v USA, jak popisuje článek *Colloidal Quantum Dot Solar Cells Exploiting Hierarchical Structuring* autorů A. Labelleho, S. Thona, S. Masala, M. A. Adachiho, H. Donga, M. Farahaniho, A. H. Ipa, A. Fracacchiho a E. Sargenta otištěný v roce 2015 v odborném časopise *Nano Letters*. Na rozdíl od předchozích experimentů má FV článek tvar malé pyramidky a v jednotlivých tenkých vrstvách kombinuje mikrostrukturální elektrody s polovodičovými nanovrstvami, díky čemuž se optimalizuje absorpční hrana. Mezi základnou a stěnou pyramidky byl zvolen úhel 54,7°. Tento článek vykazoval o 24 % vyšší hodnotu hustoty elektrického proudu ve srovnání s průměrnými hodnotami „plochých“ článků.

Všechny tyto výše zmíněné koncepce mají 2 společné cíle – maximalizaci proudového zisku a maximalizaci zisku napěťového. Prostředkem, jak dosáhnout 1. cíle, je maximalizovat počet absorbovaných fotonů dopadajícího elektromagnetického slunečního záření a s tím úzce související maximalizace počtu generovaných párů elektron-díra. Druhého z cílů lze dosáhnout maximalizací využití energie fotonů. Výsledkem by mělo být překročení Shockley-Queisserova limitu účinnosti FV článku, který zmiňuje W. Shockley a H. J. Queisser v článku *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cell* uveřejněném v odborném časopise *Journal of Applied Physics* roku 1961. Tento limit je pro články pracující na principu *p-n* přechodu 30 % při ozáření článku 1 Sluncem a šířce zakázaného pásu polovodičového materiálu 1,1 eV.



Obr. 3 – Spektrum slunečního záření, využitelná a zatím nevyužitelná část FV článku na bázi c-Si [36]

Jak plyne z Obr. 3, FV články založené na bázi c-Si jsou schopné využít jen poměrně značně omezenou část spektra dopadajícího elektromagnetického slunečního záření. Horní hranice je přitom dána absorpční hranou c-Si, resp. šířkou zakázaného pásu. Úkolem FV článků III. generace je tedy obecně zvětšit spektrální citlivost článků, resp. rozšířit využitelnou část spektra slunečního záření. [1],[36]

V současné době jsou považovány za jednu z nejslibnějších a nejdůležitějších technologií v této oblasti FV tandemové, resp. vícevrstvé články vycházející z FV II. generace. Výzkum a vývoj v oblasti tandemové FV je významný zejména proto, že tuto koncepci lze kombinovat, jak již bylo nastíněno, s několika dalšími a dosáhnout tak ještě lepších parametrů a vlastností FV článků. Jednu z těchto kombinací popisuje článek *2-terminal Perovskite/Silicon Multijunction Solar Cell Enabled by a Silicon Tunnel Junction* autorů J. P. Mailoa, C. Bailie, E. C. Juhlina, E. T. Hoka, A. J. Akeya, W. H. Nguyena, M. D. McGehea a T. Buonassisiho uveřejněný v roce 2015 v odborném časopise *Applied Physics Letter*. V tomto je blíže popsán speciální tandemový článek o ploše 1 cm², jehož horní subčlánek je tvořen perovskitem a spodní tandemovým Si článkem. Jeho napětí naprázdno má hodnotu 1,65 V a účinnost dosáhla 13,7 %. Vědci ale předpokládají, že by měla překročit 30 %. Výhodou využití perovskitových článků jako subčlánků článků tandemových je nejen skutečnost, že jsou schopny absorbovat fotony dopadajícího slunečního záření o výrazně vyšší energii než Si subčlánky, ale i jejich velmi malá tloušťka pohybující se okolo 1 μm. Předností je také relativně jednoduchá výroba takového článku. Další výzkum bude zaměřen jak na optimalizování vlastností subčlánku z perovskitu, hlavně na zvýšení jeho stability v průběhu expozice slunečnímu záření, tak i na optimalizování Si tandemového subčlánku. Kromě kombinace tandemových článků s perovskitovými články lze tuto kombinovat mimo jiné s články na bázi kvantových teček, jak uvádí článek *Silicon Quantum Dot Superstructure for All-Silicon Tandem Solar Cells* otištěný v *Proceeding of Quatsol 2009*, jehož autorem je P. Löper, D. Hiller, M. Künle, R. Gradmann, S. Janz, M. Hermle, M. Zacharias a S. W. Glunz, nebo článek *Silicon Quantum Dots: Towards More Efficient All-Silicon Solar Cells* T. Gregorkiewiczze, který byl publikován v *Proceeding of Quatsol 2015*.

III. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

V posledních několika letech je FV v globálním měřítku jedním z nejprogresivněji se rozvíjejících oborů vůbec a je pokládána za nejdůležitější technologii 21. století. Roční nárůst instalovaného výkonu FV systémů se pohybuje okolo 30 %. Například v roce 2013 dosáhl celkový instalovaný výkon neuvěřitelných 139 GWp. O 5 let dříve to přitom bylo 14 GWp, přičemž z toho 9 GWp na území evropských států. V roce 1999 činil instalovaný výkon pouhý 1 GWp, roku 1992 jen 0,1 GWp.

Důvodů pro tento stoupající trend je několik. Zejména jde o ekologické a ekonomické hledisko. Při provozu FV elektrárn nevnikají emise, odpadní vody, radioaktivní látky, ani vibrace a hluk. Stejně tak se nemusíme obávat žádných účtů za využívání sluneční energie. Příznivá je v současnosti také energetická návratnost výroby FV článků a jejich životnost. V řadě případů navíc odpadá nutnost přenášet elektrickou energii od zdroje ke spotřebiči, čímž nedochází ke ztrátám v přenosových soustavách. Největší nevýhodou energie Slunce je naopak, analogicky jako u dalších OZE, její velice silná závislost na místně-časových podmínkách i počasí. Produkce elektrické energie z FV článků je přímo závislá na délce a intenzitě slunečního svitu, míře znečištění ovzduší, atd. Diagram výroby elektrické energie pomocí FV systémů se proto nekryje s její roční spotřebou. Nejvyšší výroba elektrické energie je v letních měsících, kdy je nejnižší spotřeba. Naopak v zimním období, kdy je spotřeba nejvyšší, je produkce minimální.

Přesto lze s ohledem na již zmíněnou rostoucí poptávku po energiích předpokládat, že význam FV ve světové energetice nebude klesat. Spíše naopak. Do budoucna ji lze chápat jako technologii s neomezeným růstovým potenciálem a časově neomezenou možností výroby elektrické energie. Nejedná se však pouze o zajímavou technologii, ale i o vyspělé průmyslové odvětví, jež pozitivně ovlivňuje nejen obchodní aktivity, ale i zaměstnanost a kvalifikaci vědeckých pracovníků. Nejnovější prognózy z oblasti energetiky dokonce uvádějí, že se bude v roce 2050 z FV systémů vyrábět až 30 000 TWh. Tak obrovské množství energie však nelze vyrobit z materiálů, jejichž zásoby na Zemi nepřevyšují 10^{-4} až 10^{-6} hmotnostních procent. Tuto podmínku dobře splňuje Si – 2. nejrozšířenější prvek na planetě. Krystalický Si, jež dnes FV dominuje, však nesplňuje všechny požadavky, které se kladou na ideální FV materiál, např. není přímým polovodičem.

Mnohdy proti sobě stojí dokonce zcela protichůdné požadavky na vlastnosti materiálů – např. abychom získali co největší elektrický proud, měl by mít použitý materiál co možná nejmenší šířku zakázaného pásu, v němž by docházelo k absorpci fotonů celého spektra elektromagnetického slunečního záření, přičemž všechny by způsobily vznik volných nosičů elektrického náboje. Šířka zakázaného pásu však zároveň determinuje nejvyšší teoreticky dosažitelnou hodnotu elektrického napětí. Z tohoto hlediska by naopak bylo vhodnější použít materiál se širokým zakázaným pásem. Bylo zjištěno, že je optimální šířka zakázaného pásu pro FV materiály od 1,1 do 1,8 eV. Kromě této by měl mít ideální FV materiál následující vlastnosti: vysokou hodnotu difúzní délky minoritních nosičů elektrického náboje, strukturu přímých pásů, vysokou hodnotu koeficientu absorpce a vysokou účinnost přeměny energie Slunce na energii elektrickou. Dále by měl být snadno dostupný, dlouhodobě stabilní a levný. V neposlední řadě nesmí mít žádný negativní vliv na životní prostředí a musí umožňovat jednoduchou, energeticky i finančně co možná nejméně náročnou výrobu FV článků.

V tomto směru jsou do budoucna nejperspektivnějším materiálem Si TF, na jejichž bázi jsou (kromě jiných materiálů) založeny FV články II. a III. generace, neboli tenkovrstvé (TF) články. Přestože o problematice TF FV existuje dnes relativně velké množství teoretických poznatků, aby se mohla stát plnohodnotnou součástí elektroenergetiky a významněji přispívat k zásobování světa elektrickou energií, je nezbytně nutné věnovat se aplikovanému výzkumu v této oblasti. Právě od této potřeby se odvíjí cíle disertační práce, kterými jsou:

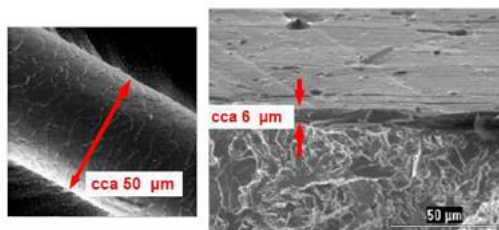
- ✓ podrobně se seznámit s oblastí tandemové FV,
- ✓ deponovat metodou PECVD tenké vrstvy z amorfního hydrogenizovaného křemíku a z mikrokystalického hydrogenizovaného křemíku,
- ✓ analyzovat experimentální metody vhodné ke zjišťování vlastností deponovaných tenkých vrstev,
- ✓ determinovat pomocí těchto metod vlastnosti deponovaných tenkých vrstev,
- ✓ posoudit vhodnost deponovaných vrstev pro tandemové FV články a
- ✓ vyvodit závěry pro praxi. [5]

Celou experimentální část této disertační práce jsem realizovala ve výzkumném ústavu Nové technologie – výzkumné centrum (ve zkratce NTC) Západočeské univerzity v Plzni.

IV. ÚVOD DO TENKOVRSŤVÉ FOTOVOLTAIKY

1. Úvod do tenkých vrstev

Pojmem „tenká vrstva“ (TF) je v materiálovém inženýrství označována vrstva materiálu, jejíž tloušťka se pohybuje v rozmezí od pouhých několik desítek Å do několik desítek μm , a která je vytvořená na základním materiálu, tzv. substrátu. Obecně se chápe TF jako jakýkoli útvar, jehož 1 rozměr – tloušťka – lze zanedbat vůči zbývajícím 2 rozměrům a jenž vykazuje zcela specifické vlastnosti. Tyto jsou dány především způsobem jejich přípravy, tzv. deponováním, a 2 rozhraními – rozhraním vnější prostředí/TF (povrch) a rozhraním TF/substrát. První z nich je důležité z hlediska potenciální adsorpce plynů do TF, druhé z hlediska vytváření vazebných sil a přenosu náboje. Od „běžnějších“ objemových (kompaktních) materiálů se TF liší fyzikálními vlastnostmi a změnami v krystalové struktuře. TF ve většině případů nemá krystalovou strukturu, ačkoli stejná látka v kompaktní formě ano. Tyto rozdíly jsou způsobené především následkem depozičních procesů, jenž lze označit jako nerovnovážné a iniciující vznik metastabilních fází.



Obr. 4 – Srovnání tloušťky lidského vlasu (vlevo) s tloušťkou tenké vrstvy (vpravo) [5]

TF materiál je tvořen 3 částmi – TF, rozhraním TF/substrát a substrátem. Každá z těchto má své specifické vlastnosti a funkce. Substrát musí být pevný, tuhý a mít požadovanou geometrii. TF musí být odolná proti opotřebení a korozi, redukovat tření a tvořit tepelnou i difúzní bariéru. Rozhraní pak musí bránit rozvoji trhlin a v neposlední řadě kompenzovat dilatace. Největší význam se přikládá spojení mezi vrstvou a substrátem, které musí být dokonale adhezivní. Není-li, dochází lehce k degradaci celého materiálu. Děje, které významnou mírou ovlivňují kvalitu adhezivního spojení, se označují jako předdepoziční přípravy substrátu. Jedná se o procesy předcházející vlastní depozici vrstvy, jenž ovlivňují čistotu, morfologii a chemické složení povrchu substrátu. Podle toho, jakého druhu je substrát, se rozlišuje několik předdepozičních příprav – např. úprava řezných hran, iontové nebo chemické čištění substrátu, příp. stripping (odpovlakování).

Přestože byl vznik TF pozorován již roku 1766 anglickým chemikem, filozofem, duchovním a pedagogem Josephem Priestlyem, do popředí zájmu se dostaly až v polovině minulého století, kdy se o nich začalo hovořit v souvislosti s výzkumem nových materiálů a potřebou miniaturizace v polovodičové elektronice. Dnes představují TF neodmyslitelnou součást řady technologických procesů i průmyslových aplikací. Aniž bychom si to uvědomovali, můžeme se s nimi setkat např. ve strojírenství, energetice i v lékařství. Jako konkrétní příklad lze uvést použití u plochých displejů, kde tvoří transparentní přední elektrodu; nanášení diamantových vrstev na řezné nástroje za účelem zvýšení životnosti; použití v paměťových prvcích, atd. Příčina tak širokého využití TF spočívá v tom, že se řada vlastností látek mění při zmenšování jejich tloušťky pod určitou hodnotu. Objevují se proto nové vlastnosti materiálů, které se mohou stát základem nových technologií, podobně jako je tomu u FV. Oblast TF FV lze rozdělit, jak již bylo zmíněno, do 2 základních skupin, a to na FV články II. generace a III. generace. [1], [4],[56]

2. Tenkovrstvé fotovoltaické články II. generace

TF FV článek II. generace lze obecně definovat jako FV článek o tloušťce v řádech jednotek μm , který je vyrobený z materiálů, jejichž absorpční koeficienty jsou ve srovnání s c-Si o několik řádů vyšší. K takovým materiálům patří amorfni hydrogenizovaný křemík (a-Si:H), měď-indium-galium-diselenid (CIGS) a kadmium telurid (CdTe).

2.1. Princip tenkovrstvých fotovoltaických článků II. generace

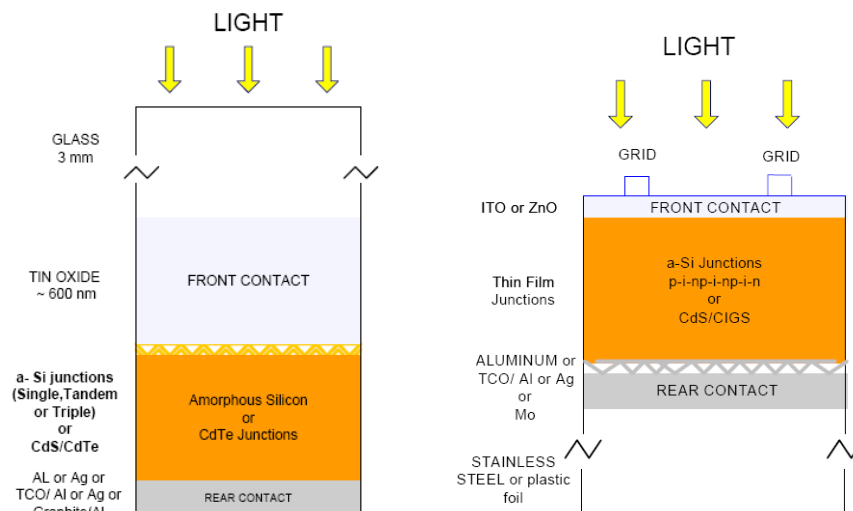
Jak již bylo zmíněno, v důsledku absorpce fotonů elektromagnetického slunečního záření dochází v polovodičových materiálech ke generování párů elektron-díra. Aby bylo možné vytvořit FV článek, je nutné od sebe tyto nerovnovážné nosiče oddělit a zabránit jejich rekombinaci. Proto je nutné vytvořit nehomogenitu koncentrace donorů a akceptorů v materiálu, resp. vytvořit rozdíl potenciálu. K tomu se využívají ve FV II. generace struktury s vestavěným elektrickým polem, tj. *p-i-n* přechody, popř. heteropřechody. [27],[63]

2.2. Materiály a struktura fotovoltaických článků II. generace

Pokud jde o konkrétní materiály, které se k výrobě FV článků II. generace používají, můžeme tyto rozdělit do 3 skupin, a to na absorbéry, transparentní vodivé oxidy (TCO) a substráty.

Absorbéry lze definovat jako materiály, v nichž dochází k absorpci fotonů slunečního záření a generování párů elektron-díra. V oblasti FV II. generace se k tomuto účelu využívají buď amorfni, nebo polykrystalické látky. Do první skupiny patří amorfni a-Si:H, do druhé CIGS a CdTe. Podle těchto materiálů rozlišujeme 3 technologie FV II. generace – technologie a-Si:H, technologie CIGS a CdTe, přičemž za nejperspektivnější se považuje technologie a-Si:H. Některé primární důvody již byly krátce zmíněny. Další vyplývají z otázky dostupnosti a zásob materiálů. Limitované jsou zásoby india (In) a teluru (Te) umožňující podle odhadů vyrobit články, které by byly schopné produkovat „jen“ 0,02 TWh/rok. To při zohlednění výrazného nárůstu výroby elektrické energie z FV činí technologie CIGS a CdTe nevhodnými, a to i přesto, že lze u těchto dosáhnout nejlepšího poměru mezi náklady na výrobu článků a jejich efektivitou.

Co se týká TCO, mají tyto 2 základní funkce. Na vstupní straně TF FV článku propouští fotony slunečního záření a odvádí volné nosiče elektrického náboje, které vznikají absorpcí fotonů v *i*-vrstvě a-Si:H do vnějšího obvodu. Druhou funkcí je návrat neabsorbovaných fotonů za *p-i-n* přechodem zpět do tohoto přechodu. Mimo to TCO tvoří „nárazníkovou“ vrstvu mezi vrstvou a-Si:H a zadním kovovým kontaktem FV článku, jehož základními materiály je Au a Al. Jako TCO je nejčastěji využíván oxid zinečnatý (ZnO), resp. oxid zinečnatý dopovaný hliníkem (ZnO:Al), příp. galiem (ZnO:Ga), jak je uvedeno níže. Poslední skupinou materiálů jsou substráty tvořící „nosnou“ část článků. V současnosti jsou tyto tvořeny sklem, plastovými fóliemi, příp. nerezovou ocelí.



Obr. 5 – Struktura FV článků II. generace (vlevo superstrate, vpravo substrate configuration) [27]

Jak již bylo zmíněno, články I. generace využívají c-Si. Je tedy zřejmé, že se bude uspořádání článků I. a II. generace odlišovat. Články II. generace využívají 2 typy uspořádání, a to superstrate configuration a substrate configuration (viz Obr. 5). V případě superstrate configuration vstupuje světlo do FV článku skrz substrát, kterým je nejčastěji cca 3 mm silné sklo. Následně prochází předním kontaktem tvořeným TCO o tloušťce cca 600 nm až k polovodičovému $p-i-n$ přechodu (příp. heteropřechodu), kde dochází k přeměně sluneční energie na elektrickou. Nejprve fotony slunečního záření „dorazí“ k p -vrstvě přechodu. Tato musí být velmi tenká (10 nm) a mít nízkou hodnotu absorpčního koeficientu. Tak je zaručeno, že se sluneční záření dostane k silnější i -vrstvě a dále tenké n -vrstvě (20 nm). Poslední částí FV článku je pak zadní kontakt tvořený opět TCO. Toto uspořádání se využívá pro články z a-Si:H a CdTe. Substrate configuration se naopak vyznačuje tím, že sluneční záření vstupuje do FV článku skrz TCO. Po jeho průchodu se dostává až k polovodičovému přechodu. V porovnání s předchozím je u tohoto způsobu uspořádání 1. vrstvou přechodu, která je exponována zářením, vrstva n . Tato musí být, ze stejného důvodu jako p -vrstva u superstrate configuration, velmi tenká. Poté, co záření projde n -vrstvou, dostává se k vrstvě i a vrstvě p . Poslední částí FV článků je opět TCO. Uvedené vrstvy jsou deponovány na substrát, jímž může být sklo, plastové fólie i nerezová ocel. Superstrate configuration se nejvíce využívá pro články z CIGS a částečně také z a-Si:H.

Výše uvedené uspořádání se kompletují do solárních panelů 2 metodami. První z nich, určená zejména pro tuhé substráty, je založena na integrování článků do FV panelů s využitím laserového a mechanického rytí. Základem druhé, používané pro flexibilní substrát, je řezání fólií do destiček solárních článků a jejich spojování analogicky jako u FV článků I. generace. [1],[4],[20],[27]

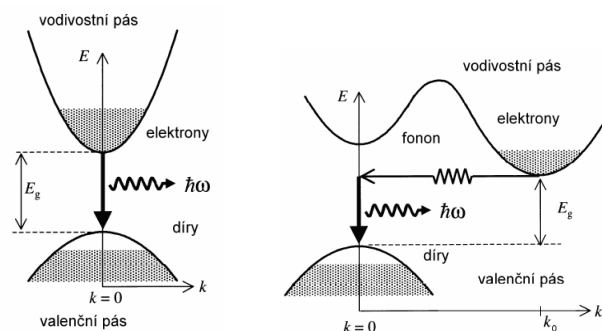
FV II. generace je základem pro tandemovou FV.

V. TANDEMOVÁ FOTOVOLTAIKA

1. Úvod do tandemové fotovoltaiky

Při rozhodování o tom, jaký polovodičový materiál použít jako absorpční vrstvu ve FV člancích, hraje rozhodující roli energetická šířka zakázaného pásu polovodiče označovaná ΔE_g . Definovat ji lze jako rozdíl mezi nejnižší energetickou hladinou vodivostního pásu E_C a nejvyšší hladinou valenčního pásu E_V . Pro oblast FV je podstatná ta skutečnost, že u se polovodičů podle souřadnic vodivostního a valenčního pásu rozlišuje zakázaný pás elektrický a optický. V souladu s těmito se polovodičové materiály rozdělují do 2 skupin – na přímé a nepřímé. Zatímco u přímých polovodičů nedojde při přeskočení elektronu ke změně jeho hybnosti, tj. optický a elektrický zakázaný pás je totožný, u polovodičů nepřímých ke změně hybnosti elektronu dojít může. Většinou se tak děje při srážce elektronu s fononem, kdy elektron mění svoji hybnost, a právě pomocí fononu se dostane přes elektrický zakázaný pás, jehož šířka je menší než šířka optického pásu. Přímého přechodu se tedy účastní jen foton a valenční elektron. Naopak nepřímý přechod je navíc doprovázen absorpcí fononu.

Přímé polovodiče lze definovat jako polovodiče, u nichž se minimum vodivostního pásu vyskytuje při stejném vlnovém vektoru \mathbf{k} jako maximum pásu valenčního. Oproti polovodičům nepřímým mají tyto silnější absorpci elektromagnetického záření, tj. vyšší absorpční koeficient, a to až 10^5 cm^{-1} . U nepřímých polovodičů se minimum vodivostního pásu nenachází při stejném vlnovém vektoru \mathbf{k} jako maximum valenčního pásu. Další rozdíl mezi polovodiči s přímým a nepřímým přechodem elektronů je strmost absorpční hrany, kdy polovodiče přímé mají strmější absorpční hranu. Pomocí uvedeného vektoru \mathbf{k} je možné graficky znázornit polohu valenčního a vodivostního pásu. K tomu slouží E - \mathbf{k} diagram (viz Obr. 6) vyjadřující závislost energie elektronu na velikosti jeho vlnového vektoru. Pro polovodiče s přímým přechodem leží minimum i maximum obou pásů na hodnotě $\mathbf{k} = 0$ (vodivostní pás může být mírně posunutý), tzn. při absorpci fotonů se velikost vektoru \mathbf{k} příliš nezmění. Při sestupu elektronu zpět do valenčního pásu vznikne opět jen foton a energie a hybnost celého systému zůstanou stejné.



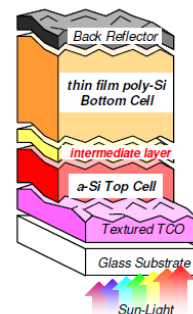
Obr. 6 – Zjednodušené pásové schéma přímého (vlevo) a nepřímého polovodiče [36]

V polovodičích s přechodem nepřímým je pak minimum energie vodivostního pásu posunuté vzhledem k maximu energie valenčního pásu o nezanedbatelnou vzdálenost \mathbf{k}_0 . K tomu, aby byla zachována hybnost elektronu při jeho sestupu, je nutné aktivní účast fononu. Právě z důvodu aktivní přítomnosti fononu se nepřímé polovodiče při vybuzení fotoluminiscence více zahřívají. Fonony mohou mít relativně velkou hybnost, ale je pro ně typická velmi malá energie (cca od 0,01 do 0,1 eV). Jejich přechody se tedy proto v E - \mathbf{k} diagramech uskutečňují horizontálně.

Fotony spektra slunečního záření využívané v oblasti FV mají různou energii, přičemž platí jednoduché pravidlo, že polovodičový materiál je schopen nejlépe využít ty, které mají energii rovnou energii šířce tohoto pásu. Dopadne-li na polovodič foton o energii větší nebo rovné šířce zakázaného pásu, některé z elektronů pásu valenčního se uvolní a přejdou do vodivostního pásu. Tím se stane valenční i vodivostní pás částečně obsazeným. Elektrony uvolní energetické hladiny s nižší energií a zaplní hladiny s energií vyšší. Mohou už proto zprostředkovat vedení elektrického proudu (za nízkých teplot zaplňují valenční elektrony všechny hladiny ve valenčním pásu, a nemohou proto zprostředkovat vedení elektrického proudu, tj. polovodič se chová jako izolant). Po tomto přesunu elektronů vznikají tzv. díry (tj. prázdná místa). V intristickém (vlastním) polovodiči představuje uvolnění 1 elektronu vznik 1 díry – krystal se navenek chová jako elektricky neutrální. Fotony, jenž mají naopak energii větší podstatně než je šířka zakázaného pásu, spotřebují na aktivaci vodivostního elektronu jen část své energie. Zbytek se odevzdá polovodiči ve formě tepla, tzn. materiál se ohřívá, v důsledku čehož se zhoršují jeho charakteristiky. Právě na využití přímých a nepřímých polovodičových materiálů s různou šířkou zakázaného pásu je založena jedna z koncepcí FV III. generace – tandemové neboli multispektrální FV články. [5],[45]

2. Princip tandemových fotovoltaických článků

Základ tandemových FV článků je tvořen 2 FV strukturami z polovodičových materiálů o různé šířce zakázaného pásu řazenými do série tak, že sluneční záření prochází nejprve polovodičovou vrstvou s největší šířkou zakázaného pásu a postupuje dalšími vrstvami s monotónně klesajícími hodnotami šířky zakázaného pásu. Tj. narozdíl od FV článků II. generace nevyužívají tyto jen 1 *p-i-n* přechod, ale přechody 2, popř. více (označení „tandemové“ přechází na „vícevrstvé“). Takové uspořádání absorbuje sluneční záření s větší efektivitou (ideálně beze ztrát ohřevem FV článku). Zvýšení účinnosti článků dobře kompenzuje jejich, v porovnání s články II. generace, energeticky a finančně náročnější výrobu. Z hlediska elektrotechniky lze tandemový článek označit za sériové spojení 2 zdrojů elektrického proudu, tzn. *p-i-n* přechodů (u vícevrstevných článků je počet zdrojů určen počtem *p-i-n* přechodů). Výsledný elektrický proud článku je tedy určen tím subčlánkem tandemového článku, který generuje nejmenší elektrický proud. To je důvodem, proč se požaduje, aby generovaly oba subčlánky stejný elektrický proud. Tento požadavek je možné splnit jen tehdy, pokud se správně zvolí tloušťka intristické vrstvy *p-i-n* přechodů všech subčlánků a materiál s optimální šířkou zakázaného pásu. Výsledné elektrické napětí je pak u tandemových článků dané součtem elektrických napětí obou subčlánků. [37]

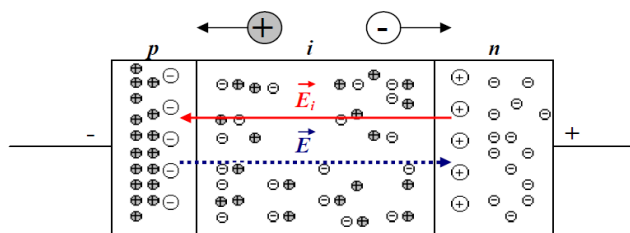


Obr. 7 – Schéma tandemového článku [22]

2.1. *p-i-n* přechody

Tandemové články jsou tedy založeny na využití *p-i-n* přechodů, jejichž primárním účelem je prostřednictvím určitého rozdílu elektrického potenciálu oddělit od sebe nerovnovážné nosiče elektrického náboje a zabránit tak jejich rekombinaci. *p-i-n* přechod, resp. *p-i-n* dioda se skládá ze 3 oblastí – 2 silně legovaných oblastí p^+ a n^+ a z oblasti intristického polovodiče *i*, která má pro funkci diody rozhodující význam. Intristická vrstva je oproti zbývajícím 2 relativně silná, což vede

v důsledku k větší vyčerpané oblasti. Díky tomuto mají $p-i-n$ diody malou kapacitu odpovídající rychlému pohybu nosičů náboje ve struktuře diody, a dominuje u nich driftový pohyb nosičů nad pohybem difúzním převládajícím u $p-n$ diody. Dioda $p-i-n$ je konstruována tak, aby světlo dopadalo čelně na její strukturu. Materiálem této diody je téměř výhradně Si.



Obr. 8 – Difúze elektronů a děr v $p-i-n$ přechodu [63]

Přiloží-li se na diodu v přímém směru napětí, dochází k injekci nosičů elektrického náboje do obou konců i -oblasti – 1. konec oblasti získá mírnou vodivost p -typu a 2. konec n -typu. V závislosti na procházejícím proudu se zmenšuje odpor vrstvy. Tato dioda má poměrně velkou časovou konstantu rekombinace. Díky tomu a velké době potřebné k extrakci nosičů náboje z i -vrstvy, se tato nestačí během záporné půlperrody „vyprázdnit“. Při harmonickém vysokofrekvenčním (vř) napětí se proto v i -oblasti ustálí střední hodnota nosičů elektrického náboje a dioda představuje nízkou impedanci nezávislou ve velkém rozsahu na přenášeném výkonu. Je-li dioda zapojena v tzv. závěrném směru, dochází k odčerpávání náboje z i -vrstvy a vytvoření oblasti prostorového náboje. Dioda se chová analogicky jako kondenzátor, přičemž jeho hodnota klesá. V případě, že na ni bude přivedeno vř napětí, nestačí se i -oblast v průběhu kladné půlperrody zaplnit nosiči náboje. Dioda bude vykazovat vysokou impedanci, jejíž hodnota nebude téměř závislá na přivedeném výkonu.

Tyto diody se v praxi používají jako napětově závislé vř rezistory v oblasti optických kabelů. Kromě této, do nedávné doby nejčastější, aplikace se lze dnes setkat stále častěji s $p-i-n$ přechody v oblasti TF FV. Důvody, proč se zde nevyužívají, stejně jako u FV článků z objemových materiálů $p-n$ přechody, jsou 2. Prvním je relativně malá difúzní délka minoritních nosičů elektrického náboje u TF materiálů. Tato se pohybuje pouze v řádech desetin až jednotek μm v porovnání s c-Si, u něhož je to až 200 μm , tzn. nosiče náboje se nemohou pohybovat jen mechanismem difúze, jako je tomu u $p-n$ přechodů – $p-n$ přechody jsou tedy pro oblast TF FV nevhodné. Druhým důvodem je pak požadavek, aby co nejtenčí vrstva materiálu absorbovala co nejvíce dopadajících fotonů.

Jak bylo zmíněno, v TF článku se nosiče elektrického náboje nepohybují jen samotnou difúzí, ale i díky elektrickému poli mezi p - a n -vrstvou. Namísto difúzní délky hovoříme o driftové délce, která je součinem difúzní délky minoritních nosičů náboje, jejich doby života a intenzity pole, nebo přesněji o tzv. sběrné délce, jenž je algebraickým součtem elektronové a děrové driftové délky. Chceme-li dosáhnout vysokou účinnost přeměny sluneční energie na elektrickou, musí být driftová délka větší, než je tloušťka i -vrstvy, a to pro stav nakrátko i naprázdno. Platí, že tato délka klesá s tím, jak se článek blíží k zapojení naprázdno. Toto je způsobeno zmenšujícím se potenciálovým rozdílem mezi konci i -vrstvy, při němž již zcela dominuje difúze. [5],[63]

2.1.1. Fotovoltaicky aktivní vrstva i

Nejdůležitější částí každého tandemového FV článku pracujícího na principu $p-i-n$ diody je i -vrstva. Jde o vrstvu, v níž se absorbují fotony elektromagnetického slunečního záření a kde dochází ke generaci párů elektron-díra. To je důvodem, proč musí být tato vrstva relativně silná (v řádech stovek nm). Zmíněné páry se poté separují pomocí p - a n -vrstev, jenž mezi sebou vytváří elektrické pole (driftový proud) o relativně vysoké intenzitě. Toto pole způsobí, že mohou nosiče elektrického náboje, jak elektrony, tak i díry difundovat k vrstvě, kde jsou majoritními, tj. elektrony do n -vrstvy

a méně pohyblivé díry do p -vrstvy, a odkud budou odvedeny. Samotné vrstvy p - a n -vrstvy jsou z hlediska významu pro FV považovány díky vyšší hustotě nenasycených vazeb za pasivní.

Elektrické pole vznikající mezi FV pasivními vrstvami vede k poklesu napětí v i -vrstvě. Jeho hodnota určuje polohu Fermiho hladiny v obou pasivních vrstvách. V souvislosti s TF FV nás zajímá i rozdělení driftového proudu přes i -vrstvu, jenž ovlivňuje několik faktorů, zejména tloušťka vrstvy a nenasycené vazby, resp. množství prostorových nábojů. Platí, že čím více nenasycených vazeb daná vrstva obsahuje, tím horší materiál vykazuje FV vlastnosti (roste pravděpodobnost rekombinace). Čím více obsahuje vrstva defektů (nenasycených vazeb), tím větší by měla být intenzita elektrického pole. Tato přitom roste se snižující se tloušťkou i -vrstvy, resp. s rostoucí driftovou délkou nosičů náboje. Aby bylo možné i -vrstvu označit za FV aktivní, musí splnit 3 podmínky – musí mít:

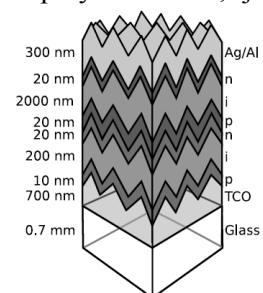
- ✓ vysokou hodnotu absorpčního koeficientu (pro viditelné, tj. Vis, záření $10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$);
- ✓ dostatečně velký součin pohyblivosti a životnosti nosičů elektrického náboje a
- ✓ rovnoměrně rozložené vnitřní elektrické pole o dostatečně vysoké intenzitě E (z Obr. 15 je vidět, že ne vždy je podmínka homogenity splněna).

Jedním z největších problémů tandemových článků je přechod mezi subčlánky, který se chová jako polovodičová p - n dioda zapojená opačně ve srovnání se subčlánky. Řešením je zapojení tzv. n - p tunnel-recombination junction. Jde o polovodičový přechod, jehož hlavním úkolem je zajistit rekombinaci elektronů tekoucích z horního subčlánku a děr tekoucích ze spodního subčlánku. K realizaci tohoto se používá nejčastěji $\mu\text{-Si}$, jehož předností je v tomto směru úzký zakázaný pás a velké množství defektů vedoucí k požadované rekombinaci nosičů náboje. V případě, že by nebyl mezi subčlánky tunnel-recombination junction, příp. nedocházelo-li by k dostatečné rekombinaci nosičů, oslabovalo by se elektrické pole v horním i spodním subčlánku. V důsledku toho by se zhoršovaly elektrické vlastnosti celého tandemového článku.

Přítomnost tunnel-recombination junction je tedy spolu se stejným elektrickým proudem obou subčlánků základním požadavkem pro správnou funkci všech tandemových článků. [4],[59],[63]

3. Materiály a struktura tandemových fotovoltaických článků

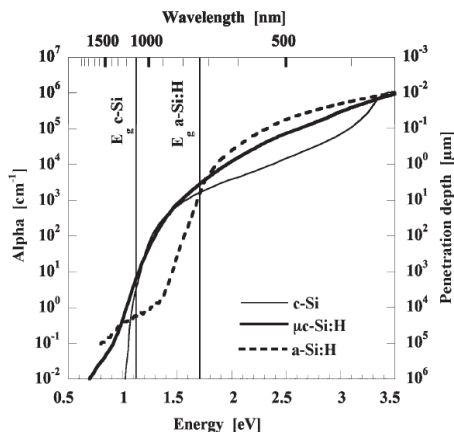
Analogicky jako u FV článků II. generace, i u článků tandemových je možné rozdělit materiály používané k jejich výrobě do 3 skupin: na absorbéry, TCO a substráty. Do skupiny absorbérů, tj. materiálů, v nichž se absorbuje sluneční záření, patří v případě tandemových článků $a\text{-Si:H}$ a hydrogenizovaný mikrokryсталický Si ($\mu\text{-Si:H}$). Vlastnosti materiálů lze měnit technologickým procesem a přizpůsobit je tak daným požadavkům. Struktura článku s 2 p - i - n přechody je znázorněna na Obr. 9. Každý z polovodičových přechodů absorbuje jen určitou část spektra slunečního záření, čímž je maximalizována energetická využitelnost fotonů. Průběh koeficientu absorpce u $a\text{-Si:H}$ deponovaném na skleněném substrátu, resp. jeho srovnání s $c\text{-Si}$ a $\mu\text{-Si:H}$ pro určité vlnové délky, energii fotonů a penetrační hloubku ilustruje Obr. 10.



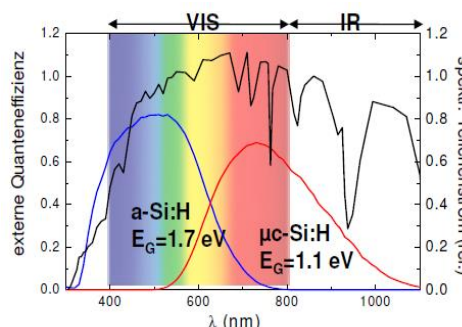
Obr. 9 – Struktura tandemového článku [11]

Z něho je zcela zřejmé, že pro energii fotonů vyšší než 1,75 eV mají vyšší hodnotu absorpčního koeficientu α vrstvy a-Si:H. Naopak, má-li energie hodnotu nižší než 1,75 eV, mají vyšší hodnotu α vrstvy $\mu\text{-Si:H}$. Tzn. zatímco a-Si:H dobře absorbuje viditelné světlo o kratších vlnových délkách (oblast modré, zelené a žluté části spektra), $\mu\text{-Si:H}$ využívá světlo delších vlnových délek. Právě to je důvodem, proč je výhodné spojení a-Si:H s $\mu\text{-Si:H}$ v jediném FV článku.

Pokud jde o druhou skupinu materiálů – TCO, stejně jako v případě FV II. generace, také v oblasti tandemové FV se využívá ZnO, resp. ZnO:Al, příp. ZnO:Ga.



Obr. 10 – Závislost koeficientu absorpce na energii fotonů, resp. jejich vlnové délce pro c-Si, $\mu\text{-Si:H}$ a a-Si:H [57]



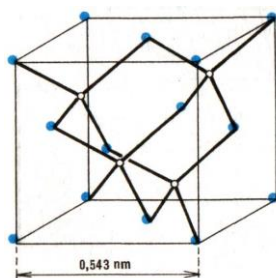
Obr. 11 – Závislost kvantové účinnosti na vlnové délce slunečního záření pro a-Si:H a $\mu\text{-Si:H}$ [32]

Jak lze vidět z Obr. 9, sluneční záření vstupuje do tandemového článku skrz cca 0,7 mm silný skleněný substrát, na který je deponována 700 nm silná vrstva TCO tvořící kontakt. Záření dále prochází *p-i-n* přechodem tvořeným a-Si:H a poté *p-i-n* přechodem z $\mu\text{-Si:H}$, přičemž tloušťka FV pasivních *p*- a *n*-vrstev se v obou přechodech pohybuje od 10 nm do 20 nm. Rozdíl je naopak v tloušťce *i*-vrstvy. Tato je u horního subčlánku cca 200 nm, kdežto u subčlánku dolního je to až 10 násobek. Je to dáno tím, že $\mu\text{-Si}$ má nepřímý zakázaný pás (k dostatečné absorpci je potřeba vyšší tloušťka vrstvy). Mezi těmito 2 přechody se nachází výše zmíněná vrstva, která se chová jako *p-n* přechod. Článek je zakončen 2. kontaktem o tloušťce cca 300 nm. [37],[57]

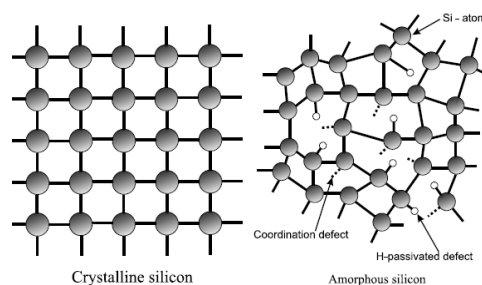
3.1. Materiály *p-i-n* přechodů

3.1.1. Amorfni hydrogenizovaný křemík (a-Si:H)

Základ a-Si:H tvoří, jak napovídá označení, amorfni křemík (a-Si). a-Si je obecně pevná látka, v níž se nenachází atomy v pravidelné krystalové mřížce. V ideálním případě je u a-Si, stejně jako u c-Si, vázán každý z atomů Si 4 kovalentními vazbami k sousedním atomům, čímž se vytváří tzv. tetraedr s vazebným úhlem 190°. Tento však může potenciálně fluktuovat. Lokální délky vazeb i vazebné úhly se mohou mírně vychýlit z tetraedrické struktury. V průměru se vazebné úhly v a-Si odchyli o 11,4°, průměrná délka vazeb je pak o cca 1,9 % větší než v případě c-Si. Atomy Si tvoří u a-Si nekonečnou náhodnou síť s krátkodosahovým pravidelným uspořádáním (do 10 Å). Říkáme, že je a-Si homogenní v nanometrovém měřítku. Neuspořádanost na velkou vzdálenost je možné charakterizovat distribuční funkcí párových atomů (angl. atom pair distribution function), která udává pravděpodobnost nalezení atomu v jisté vzdálenosti od jiného. Z hlediska elektrických vlastností pak jde o přímý polovodič s malou pohyblivostí nosičů elektrických nábojů, a to 1 až 20 cm²/Vs (u c-Si je tato hodnota až 1000 cm²/Vs).



Obr. 12 – Krystalová mřížka a-Si [59]



Obr. 13 – Srovnání struktury c-Si a a-Si [59]

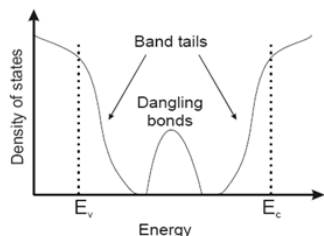
První informace o možném využitím a-Si v oblasti FV se objevily až koncem 70. let 20. století. Více je umocnili roku 1975 Walter Spear a Peter LeComber z University of Dundee ve Skotsku, kteří zjistili, že má a-Si, analogicky jako c-Si, polovodičové vlastnosti. Nedlouho poté ale výsledky experimentů ukázaly, že ho nelze v praxi využívat. Vzhledem k nepravidelné struktuře a-Si a velkému napětí v amorfní síti totiž může snadno (působením záření, teploty) dojít nejen k porušení jeho lokální čtyřstěnové struktury, ale i k porušení některých z vazeb, resp. vzniku nenasycených vazeb. Toto vede uprostřed zakázaného pásu ke vzniku stavů, neboli defektů, působících jako rekombinační centra. Detailní princip vzniku defektů stále není uspokojivě vysvětlen. Podle 1 z hypotéz se usuzuje, že není přímo spojený s fotoexcitací volných nosičů elektrického náboje, ale s jejich rekombinací, při níž se uvolňuje energie, jež může přerušit některé z vazeb. Tato hypotéza je podpořena řadou experimentů, které prokázaly, že lze vznik defektů omezit, pokud FV článek pracuje převážně v zapojení nakrátko, příp. zúžením *i*-vrstvy v *p-i-n* přechodu. Obojí je přitom spojeno s vyšší intenzitou elektrického pole, které snižuje počet rekombinací. Se vznikem defektů souvisí ztráta až 30 % účinnosti na počátku provozu článků. Po určité době se počet vznikajících defektů přestane zvyšovat a účinnost se ustálí. [45],[59],[66]

3.1.1.1. Zakázaný (pohyblivostní) pás

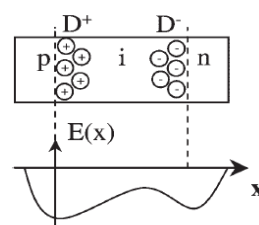
V souvislosti s použitím materiálů pro oblast FV je důležitým parametrem již několikrát zmíněná šířka zakázaného pásu. V amorfních polovodičích, kterým je i a-Si, lze definovat tento parametr různými způsoby. Nejčastěji se přitom používají 2 následující. První možností je definice šířky tzv. E_{04} zakázaného pásu, druhou určení šířky na základě energie E_{04} (tzv. iso-absorption bandgap). Jedná se o energii fotonů, při které má absorpční koeficient hodnotu 10^4 cm^{-1} . Hodnota této energie je vždy větší než je šířka zakázaného pásu (pro a-Si:H je to 1,8 až 1,9 eV).

Přestože má u a-Si šířka zakázaného pásu v každém místě stejnou hodnotu (cca 1,6 eV), může nepravidelná struktura, resp. krátkodosahové pravidelné uspořádání, způsobit lokální odlišnosti v absolutním umístění pásu (tomuto se přičítá rozdíl mezi E_{04} a šířkou pásu). V pásové teorii je to vyjádřeno tak, že okraje vodivostního, resp. valenčního pásu nejsou „ostré“, jako je tomu u c-Si, ale mají vodivostní, resp. valenční chvost představující z energetického hlediska hladiny energií vazeb mezi 2 atomy Si (viz Obr. 14). V absorpčním spektru se chvosty projevují jako Urbach edge (strmost chvostu, sklon absorpční hrany), jež je charakterizován malou pohyblivostí elektronů. Strmost chvostu odpovídá rozdílu energií stavů, jejichž hustota se změnila o řád. Každý chvost, který má exponenciální rozdělení energií, je možné charakterizovat Urbach energií, jež by měla mít pro kvalitní a-Si hodnotu nižší než 50 meV. U amorfních látek, jejichž stupeň neuspořádanosti je ještě vyšší, se projeví chvosty natolik, že pásová struktura odvozená původně pro látky s uspořádanou strukturou ztratí svůj význam (platí jen na krátkých vzdálenostech). Významnější charakteristikou se stane u amorfních polovodičů tzv. funkce hustoty stavů vyjadřující počet dovolených stavů přepočítaný na jednotkový interval energie v určité objemové jednotce. V podstatě se funkce vyznačuje vytvořením chvostů valenčního i vodivostního pásu do pásu zakázaného, čímž se tento zaplní. V okamžiku zaplnění už nehovoříme o zakázaném pásu, ale o tzv. pohyblivostní mezeře. Fyzikálně jde o pás oddělující vodivostní stavy od stavů, v nichž se mohou vyskytovat elektrony, jež jsou zde lokalizovány. Tzn. pohyblivostní mezera obsahuje nepohyblivé elektrony.

Mimo chvostů se nachází v pohyblivostní mezeře hluboké stavy tvořené nenasycenými vazbami Si. Tyto stavy nacházející se uprostřed pásu zachycují nosiče elektrického náboje, tzn. ovlivňují elektrickou vodivost materiálu. Mohou být reprezentovány jako lokalizované stavy, jenž nabývají 3 různých nábojových stavů – D^0 (0,8 eV), D^+ (1,1 eV) a D^- (1,5 eV). Jako D^0 se označuje neutrální stav obsazený 1 elektronem, D^+ kladný elektronem neobsazený stav a D^- stav obsazený 2 elektrony. Z těchto nenasycených vazeb se mohou stát, jak bylo uvedeno, rekombinační centra¹. Pro elektrony z pásu vodivostního i pro díry z pásu valenčního je snadné do této oblasti přejít a rekombinovat zde. Energie elektronů se přitom předává kmitům mřížky (fononům), resp. je od těchto přijímána.



Obr. 14 – Chvosty a hluboké stavy [79]



Obr. 15 – Nehomogenní pole p-i-n přechodu u a-Si [79]

Vysoké množství defektů také negativně působí na dobu života minoritních nosičů elektrického náboje i jejich difúzní délku (snižuje ji), což má opět vliv na vodivost materiálu (snižuje se). Mimo to není a-Si vlivem vysoké hustoty defektů v pohyblivostní mezeře příliš citlivý na dopanty. To je způsobeno tím, že lokalizované stavy přiblíží Fermiho hladinu k *n*- nebo *p*- oblasti. Byla provedena řada výzkumů, jejichž cílem bylo omezit vznik defektů, což by vedlo k možnosti využívat a-Si, a to především v oblasti elektroniky. Z těchto výzkumů vyplynul důležitý závěr – přidáním cca 10 % H atomů do struktury a-Si dojde k navázání těchto atomů na zbytky porušených Si vazeb (mezi atomy H a Si je vazebná energie 3 eV), a tím k omezení počtu zmíněných nežádoucích defektů. Díky H se hustota nenasycených vazeb se sníží z 10^{21} na 10^{15} cm⁻³, tzn. na méně než 1 nenasycenou vazbu na 1 mil. atomů Si. Zároveň se posune Fermiho hladina blíže k vodivostnímu pásu, což vede k lepší dopovací schopnosti a-Si. Získaný materiál s přijatelnými vlastnostmi pro praktické aplikace se označuje jako tzv. elektronický stupeň a-Si neboli a-Si:H. [29],[57],[65],[79],[83]

3.1.1.2. Amorfni hydrogenizovaný křemík ve fotovoltaice

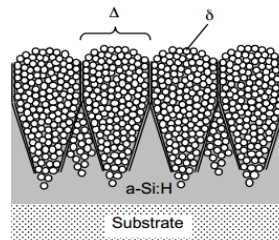
Záhy po objevu a-Si:H vzbudil tento materiál nemalý zájem v několika oborech. Jedním z těchto byla právě FV. První FV článek z a-Si:H byl navržen D. E. Carlsonem a Ch. R. Wronskim v RCA Laboratories v USA již rok po objevu a-Si:H, tj. roku 1976. Ten samý rok byl článek prezentován na 12. FV konferenci IEEE PVSC. Přestože byla jeho účinnost malá – necelá 2 %, o 5 let později začala komerční výroba FV článků z a-Si:H. V roce 1983 začala články vyrábět společnost Sanyo, která je využívala jako zdroj energie pro kalkulačky. Díky výzkumu se účinnost článků zvyšovala.

Důvodů, proč byla (a stále je) věnována a-Si:H v oblasti FV značná pozornost, je několik. K nejvýznamnějším patří 3 – vyšší hodnota koeficientu absorpce a větší šířka zakázaného pásu oproti a-Si a dále jednoduchá příprava TF a-Si:H. Přidáním H do struktury a-Si se významně zvýší koeficient absorpce ve Vis oblasti slunečního spektra, kdy pouhých 1 μ m silná vrstva a-Si:H absorbuje více než 90 % fotonů dopadajícího slunečního záření. V porovnání s c-Si má a-Si:H až 40 krát vyšší koeficient absorpce. Pokud jde o šířku zakázaného pásu, může být tato v závislosti na množství H hodnota až 1,9 eV. Výhodou použití a-Si:H ve FV je také jednoduchost přípravy materiálu, kdy lze díky depozici připravit TF a-Si:H na velké ploše (řády m²) za relativně nízké teploty, jenž umožňuje použití levných substrátů, např. skla nebo polymerních fólií. [1],[82]

¹ Tento mechanismus se někdy označuje jako SRH rekombinace (Shockley-Read-Hall).

3.1.2. Mikrokrystalický hydrogenizovaný křemík ($\mu\text{-Si:H}$)

$\mu\text{-Si}$ je obecně heterogenní materiál složený ze 2 fází – z fáze krystalické a amorfni. Krystalická fáze je zastoupena velice malými zrnky c-Si o velikosti 10 až 30 nm (označení mikrokrystalický není přesné, jde o nanokrystalický Si). Ve skutečnosti lze v $\mu\text{-Si:H}$ identifikovat 3 struktury Si. První z těchto jsou lokální neuspořádanosti. Vrstvy $\mu\text{-Si:H}$ obsahují více či méně amorfni fáze, tj. materiál, jenž je složen z atomů, jimž chybí uspořádání na dlouhé vzdálenosti, a který obsahuje značnou hustotu defektů (volných vazeb). Druhou strukturou je nanometrové uspořádání, kdy se nanokrystaly skládají z malých zrn c-Si, které mají nahodilou orientaci a velikost několik desítek nanometrů. Mezi nanokrystaly se nachází hranice zrn skládající se z určité formy amorfni fáze. Poslední struktura je mikrometrové uspořádání. Nanokrystaly δ tvoří konglomeráty Δ tvaru kužele, jejichž velikost (cca 0,5 μm) lze na volném povrchu TF hodnotit skenováním mikroskopií atomárních sil (AFM, z angl. Atomic Force Microscopy). Analogicky jako v předchozím případě, i v tomto se mezi konglomeráty vyskytují hranice tvořené z jisté formy amorfni fáze.



Obr. 16 – Schématické zázornění $\mu\text{-Si:H}$ TF [12]

První TF z $\mu\text{-Si}$ byla připravena S. Vepřekem a V. Marečkem ve Fyzikálním ústavu Akademie věd v Praze roku 1968. Nedlouho poté bylo zjištěno, že mají tyto vrstvy v porovnání s c-Si a a-Si vyšší koncentraci nosičů elektrického náboje, resp. vyšší hodnotu elektrické vodivosti a jsou tedy vhodné pro praktické aplikace. Toto však do určité míry omezují nenasycené vazby Si, které působí jako rekombinační centra, analogicky jako v případě a-Si. Přestože je jejich počet v porovnání s a-Si výrazně menší, přidávají se do struktury $\mu\text{-Si}$ atomy H, jenž se na zbytky Si vazeb naváží a tím sníží počet nenasycených vazeb. Takto vytvořený materiál označovaný $\mu\text{-Si:H}$ se dnes považuje za perspektivní materiál, a to především v oblasti TF FV článků. Pro aplikace v této oblasti ho předurčuje celá řada vlastností – např. o 2 řády vyšší hodnota absorpčního koeficientu pro fotony elektromagnetického záření delších vlnových délek, v porovnání s c-Si vyšší pohyblivost elektronů, menší šířka zakázaného pásu (odpovídá šířce pásu c-Si), nižší index lomu, vyšší stabilita k tzv. Staebler-Wronski efektu (SWE), jednodušší dopování (vše v porovnání s a-Si:H) a poměrně snadná depozice. [12],[37]

3.1.2.1. Mikrokrystalický hydrogenizovaný křemík ve fotovoltaice

První FV článek z $\mu\text{-Si:H}$ byl připraven v Institute of Microtechnology na univerzitě Neuchâtel v roce 1994. Jednalo se o článek pracující na principu $p-i-n$ přechodu. Tento se využívá ze stejného důvodu, jako v případě a-Si:H, a to z důvodu malé difúzní délky nosičů elektrického náboje (1 μm). Ve stejném roce pak poprvé univerzita informovala o možnosti využívat $\mu\text{-Si:H}$ spolu s a-Si:H v jediném tzv. tandemovém článku. [25],[37]

3.2. Transparentní vodivé oxidy

Již bylo uvedeno, že u každého materiálu používaného v oblasti FV je důležitým parametrem doba života a difúzní délka minoritních nosičů elektrického náboje. Tato délka (i doba života) by měla být co možná největší, aby při přeměně sluneční energie na energii elektrickou docházelo k co nejnižšímu počtu nežádoucích rekombinací vybuzených elektrických nábojů s náboji opačného znaménka dříve, než dosáhnou p -, resp. n -vrstvy. Protože je tato u TF FV v porovnání s články z c-Si výrazně menší, nepohybují se zde nosiče elektrického náboje jen samotnou difúzí, ale i díky elektrickému poli mezi p - a n -vrstvami. Právě malá difúzní délka a střední doba života minoritních

nosičů náboje v TF je důvodem, proč jsou v této oblasti TCO využívány. Jejich primárním úkolem je odvádět nerovnovážné nosiče náboje vznikající při přeměně sluneční energie na elektrickou do vnějšího obvodu. Aby mohl TCO používaný v oblasti FV správně plnit tento účel, musí splňovat několik požadavků na vlastnosti elektrické, optické i strukturální.

Co se týká elektrických vlastností, požadavky se kladou zejména na vyšší koncentraci nosičů elektrického náboje N , vyšší pohyblivost nosičů μ , nízkou elektrickou rezistivitu ρ a s tím spjatou vysokou elektrickou konduktivitu σ . Koncentrace nosičů náboje pak koreluje s jejich pohyblivostí. Optimální hodnota koncentrace nosičů je v řádu 10^{20} cm^{-3} . Pokud se tato zvýší, sníží se pohyblivost nosičů. Tento jev se připisuje seskupování nosičů náboje, jenž je spjaté s rostoucím rozptylem na hranicích zrn. Čím jsou zrna větší, tím je menší šířka jejich hranic, tj. menší rozptyl, resp. větší pohyblivost nosičů náboje. Z toho vyplývá, že vyšší pohyblivost nosičů náboje mají vrstvy větší tloušťky, tj. s většími zrny. Se zvyšující se tloušťkou vrstev se naopak sníží rezistivita. TCO vrstvy přitom mohou být deponovány s rezistivitou až o 2 řády vyšší než je rezistivita „typických“ kovů, např. Pb a mědi (Cu). Tato dosáhla pro TCO limit v řádu $10^{-4} \Omega\text{cm}$. V současnosti se vyvíjí nové materiály, které by tento limit překonaly. S elektrickou rezistivitou souvisí další elektrická veličina – povrchový odpor materiálu, jehož hodnotu udává poměr elektrické rezistivity ku tloušťce vrstvy. Protože TCO tvoří kontakty FV článků, jejich povrchový odpor by měl být co nejnižší. Toho je možné dosáhnout snížením elektrické rezistivity materiálu, příp. zvýšením tloušťky. Redukce rezistivity lze docílit zvýšením pohyblivosti nosičů náboje. Pokud by se např. rezistivita snižovala zvýšením koncentrace náboje, vedlo by to k nežádoucímu nárůstu absorpce TCO v oblasti blízké IR oblasti spektra. Zvýšení tloušťky vrstvy by mělo opět za následek zvýšení její absorpce. Jedinou možností, jak snížit povrchový odpor bez zvýšení absorpce, je zvýšit pohyblivost nosičů náboje.

K optickým vlastnostem TCO, které nás zajímají v souvislosti s jejich aplikací v oblasti FV, patří absorpční koeficient α , šířka zakázaného pásu E_g , index lomu n , extinkční koeficient k a transmittance T . Protože se vlastní přeměna energie sluneční na elektrickou uskutečňuje zejména díky i -vrstvě p - i - n přechodu, je nutné, aby se k této dostalo co nejvíce fotonů – absorpční koeficient TCO by proto měl být co nejmenší, resp. algebraický součet transmittance a reflektance co nejvyšší. Hodnota šířky zakázaného pásu TCO roste s teplotou, což se vysvětluje Burstein-Moss efektem². Co se týká indexu lomu, jeho hodnota by měla být pro TCO nižší než hodnota pro absorbér. Splnění tohoto požadavku zajistí, že fotony dopadající na povrch článku šikmo projdou skrz TCO až k absorbéru. Další vlastností TCO, která ovlivňuje účinnost TF článků, je tvarování jejich povrchu. Pokud je tento hladký, projde jím sluneční záření téměř beze změny směru a co nejkratší cestou. To je však v oblasti FV nežádoucí. Naopak je zde potřeba, aby měl paprsek dopadajícího záření uvnitř článku co nejdelší dráhu, což zvýší pravděpodobnost pohlcení fotonů. Aby k tomuto došlo, je nutné, aby paprsek po vniknutí do materiálu změnil směr. Toho lze dosáhnout tvarováním povrchu (v podstatě jde o miniaturní pyramidky, v nichž se paprsky lámou). [11],[14],[18],[19]

3.2.1. Oxid zinečnatý – perspektivní TCO

Výše uvedené požadavky kladené na vlastnosti materiálů používaných jako TCO v oblasti TF FV nejlépe splňuje materiál označovaný ITO, tj. sloučenina oxidu inditého (In_2O_3) a oxidu ciničitého (SnO_2). Přesto se od jeho používání upouští. Důvodem jsou malé zásoby In a s tím spojená vysoká cena. V posledních letech se začal hledat materiál, který by ITO nahradit. Jako nejperspektivnější se zatím jeví ZnO, jehož vlastnosti se po dopování nejvíce blíží vlastnostem ITO. ZnO – nejstarší známá Zn ruda – je polovodičový polykrystalický materiál s hustotou $5,67 \text{ gcm}^{-3}$, teplotou tání 2240°C a relativní permitivitou 8. Z chemického hlediska jde o podvojnou sloučeninu krystalizující buď v kubické (sfalerit), nebo hexagonální (wurtzite) struktuře. Vrstvy ZnO nejčastěji vykazují

² Efekt souvisí se zvýšením šířky zakázaného pásu (posunem pásu) a poklesem koncentrace nosičů náboje v důsledku dopování, resp. přírůstkem koncentrace, je-li teplota substrátu vyšší než 150°C .

hexagonální strukturu, kdy je každý z atomů Zn umístěn ve středu čtyřboké struktury. Přestože je toto uspořádání typické sp^3 kovalentními vazbami, má ZnO do značné míry iontový charakter. Lze říci, že je ZnO přechodem mezi polovodičem s kovalentním a iontovým charakterem. Kromě dostupnosti (1000 krát dostupnější než In), netoxicity, snadného dopování (Al, Ga, B, Si) a cenové přijatelnosti patří k přednostem ZnO vysoká odolnost vůči slunečnímu záření, teplotě, elektrickému napětí a chemickým vlivům, a to vč. rezistence vůči H atmosféře. Tato je významná v souvislosti s aplikací ZnO ve FV člancích z a-Si:H, při jejichž přípravě je využíván silan (SiH_4), jak je uvedeno v *Kap. VI. – 2.1.* Neméně důležitá je i schopnost odrážet záření v infračervené (IR) oblasti slunečního spektra, nízká hodnota elektrické rezistivity (v řádu $10^{-5} \Omega cm$), široký zakázaný pás (3,4 eV), přímé pásy, vysoká transparentnost v rozmezí vlnových délek od 320 do 800 nm, vysoká pohyblivost nosičů náboje (až $200 cm^2/Vs$) a vyšší hodnota jejich koncentrace (cca $5 \cdot 10^{20} cm^{-3}$).

Ve FV se využívá dopovaný ZnO, jenž má pro aplikace v této oblasti výhodnější vlastnosti než samotný ZnO. V současnosti se dopuje nejčastěji hliníkem – ZnO:Al, ve zkratce AZO. Tento dopant však není vzhledem ke své značné reaktivitě příliš vhodný. Během růstu TF může docházet k oxidaci Al a tím k zhoršení elektrických vlastností TF. Výzkumy proto směřují k nalezení výhodnějšího dopantu. Jedním z perspektivních je méně reaktivní Ga – ZnO:Ga, ve zkratce GZO. Polykrystalické TF GZO mají pro oblast TF FV řadu příznivých vlastností – transparentnost ve Vis části slunečního spektra od 80 (skleněný substrát) do 85 % (polymerní substrát), index lomu cca 2, elektrickou rezistivitu $6 \cdot 10^{-4} \Omega cm$ (s tloušťkou rostoucí k 1000 nm klesá k $2,4 \cdot 10^{-4} \Omega cm$), pohyblivost nosičů elektrického náboje od 11 do $18 cm^2/Vs$ (pro tloušťku 1000 nm), průměrnou koncentraci nosičů (závisí na úrovni dopování) $1,3 \cdot 10^{21} cm^{-3}$, atd. [11],[18],[19]

4. Parametry tandemových fotovoltaických článků

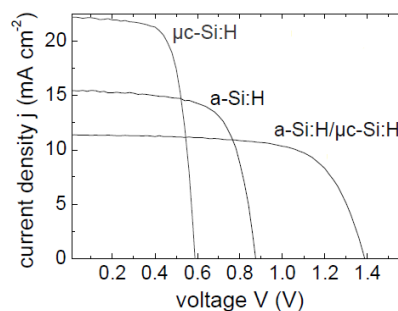
Parametry FV článků všech tří generací se popisují voltampérovou (VA) charakteristikou, která udává závislost elektrického proudu na elektrickém napětí. Některé z bodů charakteristiky jsou důležitými parametry článků používanými při návrzích FV systémů i při posuzování jejich kvality. K těmto patří proud nakrátko I_{SC} (z angl. Short Circuit), resp. hustota proudu nakrátko J_{SC} , napětí naprázdno V_{OC} (Open Circuit) a bod maximálního výkonu *MPP* (Maximum Power Point), který je určen 2 souřadnicemi, a to napětím a proudem při maximálním výkonu V_{mpp} , resp. I_{mpp} . Tab. 1 shrnuje rozdíly v několika základních parametrech mezi c-Si, a-Si:H, μc -Si:H články a články tandemovými. Z této, resp. z VA-charakteristik na Obr. 17 plyne, že mají tandemové články ve srovnání s články I. a II. generace vyšší hodnoty napětí naprázdno a naopak nižší hodnoty hustoty proudu nakrátko. Napětí naprázdno se u tandemových článků blíží až k 1500 mV, tzn. k trojnásobku hodnoty pro články c-Si, proud nakrátko má v porovnání s FV články I. generace třetinovou hodnotu.

typ článku	tloušťka [μm]	účinnost [%]	FF ³ [%]	J_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [mV]
c-Si	300	16,9	70,5	35	510
μc -Si:H	0,86	8,5	71,4	19,9	598
a-Si:H	0,38	8,0	71	12,8	883
a-Si:H/ μc -Si:H	0,4/1,4	10,9	68,2	11,4	1391

Tab. 1 – Rozdíly mezi parametry různých typů Si FV článků

³ Činitel plnění FF (z angl. Fill Factor) je definován jako poměr maximálního výkonu FV článku ku výkonu teoretickému, který je součinem napětí naprázdno V_{OC} a proudu nakrátko I_{SC} .

Co se týká účinnosti, její hodnota dosahuje v současné době u tandemových článků v laboratorních podmínkách cca 12,5 %, vlivem SWE efektu klesá k hodnotě cca 11 %, na níž se stabilizuje. Stejně jako v případě článků II. generace, platí i u těchto, že jejich účinnost i energetická výtěžnost roste s klesající intenzitou slunečního záření a dále že jsou méně závislé na orientaci umístění než články z c-Si. Výhodou tandemových článků je i nízký teplotní koeficient, jehož hodnota je ve srovnání s FV I. generace o více než 1/3 nižší, tj. vyrobený elektrický výkon klesá s teplotou pomaleji než u článků z c-Si. [82]



Obr. 17 – Srovnání VA charakteristik a-Si:H, $\mu\text{c-Si:H}$ a a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ článků [82]

VI. DEPOZICE TENKÝCH KŘEMÍKOVÝCH VRSTEV VE FOTOVOLTAICE II. A III. GENERACE

1. Úvod do depozičních metod

Jak již bylo zmíněno, každá TF vykazuje některé specifické vlastnosti, jenž jsou dány zejména způsobem její přípravy – depozicí. Za účelem depozice TF na substrát byla proto vyvinuta řada depozičních procesů (technologií). Tyto můžeme rozdělit do 2 skupin – na PVD (z angl. Physical Vapor Deposition), které lze dále dělit na magnetronové naprašování, reaktivní naprašování, atd., a CVD (Chemical Vapor Deposition). Základní rozdíl mezi metodami spočívá v tom, že zatímco u PVD vzniká TF z pevného terče, u CVD je to z plynu. Podstatou fyzikální depozice je kondenzace materiálu na substrát. Jde o vypařování materiálu, tzv. terče, v prostředí vysokého vakua, příp. rozprašování materiálu ve výboji udržovaném za nízkého tlaku. Nejprve se materiál, z něhož chceme vytvořit TF, převede (pomocí vysoké teploty, laseru, atd.) ve vakuu do plynné fáze. Poté dochází k transportu pár směrem k substrátu, kde kondenzuje TF. Základem CVD je vytváření TF chemickými procesy probíhajícími v plazmatu. Reakční složky, které jsou v plynné fázi, se za vysokých teplot rozkládají a na substrátu tvoří díky heterogenním reakcím TF. [56]

2. Příprava tenkých křemíkových vrstev metodou PECVD

Nejdůležitější částí výroby každého tandemového článku je depozice *p-i-n* přechodu, tj. depozice TF z a-Si:H a μ c-Si:H. V NTC – Výzkumném centru, kde byla prováděna experimentální část této práce, lze využít za účelem depozice 2 metody: plazmochemickou depoziční metodu označovanou zkratkou PECVD (z angl. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) a metodu PVD. Pro přípravu TF pro oblast tandemových FV článků byla zvolena metoda PECVD. Důvodů, proč byla vybrána právě tato, je několik. Hlavním důvodem je zejména potřeba kvalitního materiálu, tj. TF s co nejnižší hustotou defektů, resp. nejnižší pravděpodobností rekombinace nosičů elektrického náboje, vyšší pohyblivostí i vyšší životností nosičů elektrického náboje a vyšší stabilitou. Neméně důležitým důvodem je i možnost připravovat stejnou depoziční metodou jak TF z a-Si:H, tak i z μ c-Si:H, a snadná možnost dopování. Vhodnost této metody pro depozici TF Si materiálů dokládá i nízká teplota během depozice (o 700°C nižší než v případě PVD), která umožňuje použití substrátů s nižší teplotní tolerancí a která zajišťuje nižší pnutí ve TF vzniklé díky rozdílným koeficientům tepelné roztažnosti systému TF-substrát. Jako každá depoziční metoda, i tato má určité nevýhody, které v tomto případě nejsou limitující. Jde hlavně o vysoké těsnící nároky na stavbu depoziční komory související s nízkým depozičním tlakem nebo případné poškození TF energetickými ionty nebo hromaděním náboje. U vrstev větší tloušťky může dojít vlivem velkých pnutí k praskání a delaminaci. [15],[55],[56]

2.1. O metodě PECVD

Depoziční metoda PECVD byla objevená koncem 70. let minulého století. První TF z a-Si:H byla touto metodou připravena v roce 1969 v Telecommunications Laboratories ve městě Harlow ve Velké Británii. Depozice byla do značné míry analogická s depozicí, jenž se používá v současné době. Jedná se o plazmu aktivovanou chemickou depoziční metodu, při níž je využíván doutnavý výboj – nejčastěji vf doutnavý výboj o frekvenci 100 kHz až 40 MHz. Metoda je v podstatě založena na zvýšení energie plynné atmosféry v reaktorové komoře pomocí její ionizace a aktivace v plazmatickém výboji. Do vakuové komory je přiváděn tzv. prekurzor – vodíkový plyn obsahující Si, nejčastěji silan (SiH_4), jenž se pyroliticky rozkládá v plazmovém výboji, a to při tlaku od 50 mTorr do 5 Torr, objemové koncentraci 10^9 až 10^{12} cm^{-3} a střední kinetické energii od 1 do 10 eV. Takto energeticky výbojové prostředí je dostatečné k tomu, aby v něm mohl probíhat rozklad molekul. Chemicky jde o řadu primárních a sekundárních reakcí (např. excitace, ionizace, záchyt elektronu, disociace, disociační záchyt, fotoemise). Výsledkem reakcí je produkce reaktivních látek – zejména elektronů, iontů, atomů v základním i v excitovaném stavu, volných radikálů, atd. Všechny tyto směřují k substrátu (plní roli uzemněné elektrody), kde narůstá TF.

Při primárních reakcích, jejichž výsledkem jsou částice přímo zodpovědné za depozici, dochází k nepružným srážkám mezi elektrony a molekulami rozkládaného plynu. Pokud proces probíhá při nízkém tlaku, nízkém disociačním stupni SiH_4 a teplotách do 200°C , tyto primární reakce převažují nad sekundárními, které jsou charakteristické vznikem tzv. prášků, jejichž vznik nebyl zatím uspokojivě objasněn. Stejně tak není dosud znám jejich vliv na TF. Podle jedné z hypotéz mohou být tyto po překonání elektrostatických vazeb začleněny do TF a-Si:H, resp. $\mu\text{-Si:H}$, kde produkují defekty, čímž snižují kvalitu TF. Další hypotéza naopak říká, že mohou mít částice prášků na vrstvu pozitivní vliv. I přesto se při depozici optimalizují depoziční podmínky (tlak, vf energie, atd.) tak, aby docházelo ke vzniku co nejmenšího množství prášků. Velmi významné změny ve vlastnostech TF, především elektrických, způsobuje změna depoziční rychlosti. Jedná se zejména o změnu hustoty defektů, s níž je spojen 1 z limitujících faktorů pro růst TF z a-Si:H o nízké teplotě – polymerizace. Dosud nebylo zjištěno, zda probíhá polymerizace již v plynné fázi, nebo až na povrchu TF. Je však známo, že Si polymery jsou disociovány při teplotě přesahující 200°C . To vysvětluje, proč je optimální teplota růstu a-Si:H TF přes 200°C , a proč klesá hustota defektů nad touto teplotou. Tato se vysvětluje zvýšeným bombardováním substrátu ionty při teplotě nad 200°C , které zvyšuje teplotu jeho povrchu a tím polymerizaci TF zabraňuje. [4],[55],[57]

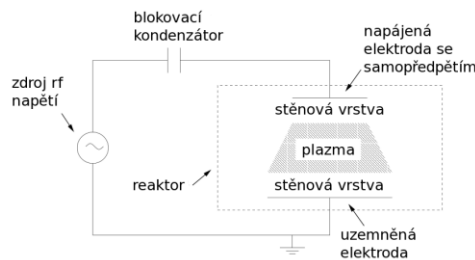
2.1.1. Vysokofrekvenční generátory plazmatu

Aby mohla probíhat depozice TF metodou PECVD je nutné zajistit generování doutnavého výboje. V současnosti je několik způsobů, jak lze toto zabezpečit. Mimo jiné jde o stejnosměrné zdroje napětí, mikrovlnné generátory a vf zdroje napětí. Právě vf generátor, který je schopen generovat kapacitně nebo induktivně vázaný výboj a který je nastaven obvykle na nejvyšší efektivitu při zařazení 50Ω , byl použit během popsaného depozice. Vf výboj je výhodný proto, že během něho nedochází k nabíjení rostoucích dielektrických vrstev a dále proto, že v důsledku vysoké frekvence mohou reagovat na aktuální výchylky napětí jen elektrony. Vf generátory pracují nejčastěji na frekvenci 13,56 MHz. Energie z generátoru se přivádí na dvojici elektrod umístěných v plynu o nízkém tlaku, v němž se nachází nabitě částice. Tyto jsou schopny díky tomu, že získávají energii z elektrického pole, podporovat ionizaci i emisi sekundárních elektronů z povrchu elektrod. Protože má reaktor, v němž dochází k plazmatickému výboji, vstupní impedanci kapacitního charakteru a impedance generátoru má naopak čistě odporový charakter, je nutné vkládat mezi vf generátor a samotný reaktor přizpůsobovací člen. Jeho úkolem je přizpůsobit impedanci generátoru impedanci reaktoru. Člen tedy optimalizuje impedanci vf zdroje, což vede k maximalizaci dodávané energie do plazmatu a naopak k minimalizaci odražené energie vracející se zpět do zdroje. [38],[56]

2.1.2. Doutnavý výboj

Výboj, na němž je založena depoziční metoda PECVD, spadá, jak již bylo uvedeno, do kategorie doutnavých výbojů. Gradient elektrického potenciálu, jenž je v oblasti těchto výbojů téměř nulový, se označuje jako plazmový potenciál. Pokud je vložen do plazmatu elektricky izolovaný předmět, na jeho povrchu se začne kumulovat záporný náboj. Vzniká tedy záporný potenciál, který mění elektrické pole v blízkosti povrchové vrstvy tak, že jsou další přicházející elektrony odpuzovány a naopak jsou přitahovány ionty. Po určitém čase se tok elektronů a iontů vyrovná. Mezi plazmatem a izolovaným objektem vzniká stěnová vrstva. Jedná se o vrstvu o šířce několik Debyeových délek, ve které jsou rozdílné hustoty elektronů a iontů a v níž klesá hodnota potenciálu (od hodnoty potenciálu plazmatu až na záporný potenciál povrchu). Ionizované atomy nebo molekuly, které se dostanou až k okraji stěnové vrstvy, jsou urychleny směrem k této stěně, tzn. elektricky izolovaný objekt ponořený do plazmatu je vystaven energetickému iontovému bombardování.

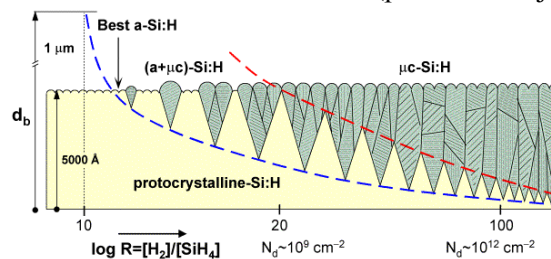
Nejpoužívanějším typem doutnavého výboje je v oblasti PECVD doutnavý vf kapacitně vázaný výboj. Jde o výboj, který je udržovaný vf proudem a napětím a který je indukovanán přes kapacitní stěnovou vrstvu. V uspořádání, které bylo použito v rámci níže uvedeného deponování TF, jsou nad sebou umístěny 2 elektrody, přičemž na horní je přivedeno sinusové napětí a dolní je uzemněná. Během kladné fáze se za účelem vyrovnání nárůstu napětí na připojené elektrodě zvýší plazmový potenciál. Během záporné fáze se pak potenciál řídí uzemněnou elektrodou. Ionty nejsou schopny reagovat na okamžité změny potenciálu, reagují ale na průměrný potenciál v plazmatu, který při vf výboji dosahuje hodnot v řádu stovek eV. Pokud by měla vf elektroda menší plochu než elektroda uzemněná, tok iontů na každou z těchto by byl rozdílný. Protože je celkový stejnosměrný proud v obvodu pro často využívané uspořádání s blokovacím kondenzátorem nulový, musí být tok iontů na obě elektrody stejný. Za účelem zajištění rovnováhy vzniká na vf elektrodě záporné napětí, samopředpětí, závislé na depozičním tlaku a energii. [38]



Obr. 18 – Zjednodušené schéma zapojení reaktoru [38]

2.1.3. Depoziční diagram

Metoda PECVD se využívá při deponování TF z a-Si:H i z $\mu\text{c-Si:H}$ přičemž v obou případech roste TF za přispění 2 prekurzorů – SiH_4 a H, jejichž úkolem je, jak bylo uvedeno, snižovat počet rekombinací nosičů elektrického náboje. Obě deposice jsou analogické. Rozdíl je pouze v poměru ředění silanu vodíkem R [-]. Různý poměr vede k odlišné tloušťce TF, v níž dominují různé fáze Si, od amorfni po krystalickou, přičemž amorfni fáze je pozorována na počátku růstu TF. Postupně dochází k přechodu na mikrokrystalickou fázi. Přechod z fáze amorfni fáze na mikrokrystalickou fázi (krystalizaci) lze vyvolat změnou depozičních podmínek. K popisu, jak různý poměr ředění SiH_4 vodíkem ovlivňuje tloušťku a vlastnosti Si TF, je používán depoziční diagram (viz Obr. 19). Tento rozděluje růst TF do 4 režimů – první 2 jsou různě stabilní fáze a-Si:H (první zahrnuje materiál s hladkým povrchem a stabilní drsností tloušťky TF, druhý představuje hrubší povrch a nestabilní drsnost), třetím je směs fází (a+ μc)-Si:H a čtvrtým, jenž vzniká nejvyšším ředěním (až 90 %), je $\mu\text{c-Si:H}$ (tzv. koalescentní režim). Nejlepší vlastnosti má protokrystalický Si. Jde o materiál, jenž je deponován za podmínek, které vytváří stabilní povrch i celý růst TF. [7],[45]



Obr. 19 – Fázový diagram růstu Si TF [7]

2.1.4. Dopování tenkých křemíkových vrstev deponovaných PECVD

Z předchozích kapitol je patrné, že je nedílnou součástí výroby FV článků dopování. Zatímco u c-Si probíhá toto bez problémů, v případě a-Si se dlouho usuzovalo, že nebude v souladu s Mottovým pravidlem, podle něhož nelze dopovat amorfnní materiály, vůbec možné. V případě c-Si se používají jako dopanty prvky V. a III. skupiny periodické soustavy prvků. Prvky V. skupiny (např. fosfor P) mají 5 valenčních elektronů, přičemž 4 jsou vázány kovalentně a 1 slabými silami. Tento se lehce uvolní a putuje do vodivostního pásu. Ve skutečnosti je tak P donorem volného elektronu a koordinován je 4 krát. V souladu s uvedeným pravidlem, jenž platí pro amorfnní látky, a predikuje změny v koordinaci vyvolané excitací, má však fosfor 3 kovalentní vazby – je tedy koordinován 3 krát. Proto je pro amorfnní materiály neúčinným dopantem.

Když Walter Spear a Peter LeComber zjistili, že a-Si:H ve skutečnosti dopovat lze, znamenalo to pro oblast TF FV přelomový objev, přestože je účinnost dopování malá (od 10^{-4} do 10^{-1}) a podle 1 z hypotéz má negativní vliv na elektrické vlastnosti TF. Například dopování P je možné popsat rovnovážným stavem chemických reakcí, kdy je rovnováha mezi 3 krát a 4 krát koordinovaným P vyvážena defekty (nenасыcenými vazbami Si), tj. důsledkem dopování je vzrůstající hustota defektů. Obecně lze říci, že dopované vrstvy a-Si:H mají vysokou hustotu defektů a špatný pohyb nosičů elektrického náboje, což limituje možnosti jejich využití. Pro oblast FV se pokládá za dostačující úroveň dopování v rozmezí 10^{-4} až 10^{-3} , kdy nevzniká příliš nežádoucích defektů a kdy dochází u FV článku ke zvýšení hodnoty elektrického napětí naprázdno. Za účelem dopování bylo testováno několik metod. Jako nejjednodušší a nejefektivnější se ukázalo zavádění dopantů přímo do SiH_4 během depozice TF a-Si:H i $\mu\text{-Si:H}$. Nejpoužívanějšími dopanty je fosfan (PH_3) a diboran (B_2H_6). Obě sloučeniny však modifikují plazmový výboj a mění polohu Fermiho hladiny. [45],[66]

2.1.5. Staebler-Wronski efekt

V roce 1977, nedlouho po 1. úspěšném dopování a-Si:H bylo zjištěno, že se u této formy Si mění působením světla jeho elektrické, optické i strukturní vlastnosti. Tento jev hrající důležitou roli v oblasti FV je označen podle svých objevitelů Staebler-Wronski efekt. Spočívá ve zhoršování vlastností a-Si:H po jeho expozici světlem, kdy se ve struktuře materiálu vytváří volné vazby, které se chovají jako rekombinační centra. Ačkoli je efekt znám již dlouho, dosud nebyl zcela objasněn. Předpokládá se, že fotony dodají dostatek energie k tomu, aby se mohl atom H ve struktuře utrhnout a přemístit. Tím by vznikly nové volné vazby. H vázaný ve struktuře a-Si přitom pasivuje volné vazby a vytváří SiHHSi . Absorpce fotonu se vodík z SiHHSi odtrhne a přesune k 1 z volných nenасыcených vazeb, kterou pasivuje. Výsledkem je nenасыcená volná vazba působící jako rekombinační centrum. V důsledku tedy jev vede k degradaci vnitřního elektrického pole.

Intenzita elektrického pole přitom roste se snižující se tloušťkou *i*-vrstvy. Naopak čím vyšší je ředění *R*, které má na degradaci významný vliv, tím tenčí lze připravit TF. Při volbě tloušťky TF se proto musí volit kompromis mezi těmito 2 požadavky. Nejstabilnější jsou podle výzkumů vrstvy připravené při *R* = 20. Obecně lze tedy říci, že vzorky a-Si:H obsahující nižší podíl H vykazují po expozici světla nižší degradaci než vzorky s podílem vyšším – tj. s rostoucím obsahem H v a-Si:H roste degradace. Závislost mezi zastoupením různých fází v materiálu a úbytkem fotoelektrického proudu FV článku prokázala série experimentů, kdy byly Si TF po dobu 300 h exponovány elektromagnetickým zářením. TF a-Si:H vykazovaly oproti TF obsahujícím 6 % objemové frakce krystalitů výrazný úbytek proudu již po 20 h. Naopak TF $\mu\text{-Si:H}$ s 45 % objemem krystalické fáze nevykazovaly výraznou degradaci ani po 300 h expozice. Pro aplikace ve FV je nevhodnější formou Si již zmíněný protokrystalický křemík. Jde o poslední stupeň Si před jeho krystalizací, přičemž utváření krystalické fáze podporuje rostoucí poměr ředění *R*, jak ilustruje Obr. 19. FV články z protokrystalického křemíku mají oproti článkům z a-Si:H a c-Si vyšší účinnost. Ve srovnání s a-Si:H vykazují stabilitu vůči SWE, resp. mají schopnost nabývat rychleji ustáleného stavu. [21],[32]

2.2. Experimentální vybavení

2.2.1. Depoziční aparatura SAMCO PD 220 NA

Všechny níže zmíněné tenké intristické Si vrstvy byly deponovány s využitím depoziční aparatury SAMCO PD 220 NA (viz Obr. 20). Jde o zařízení velikosti 1510 x 1050 x 500 mm, jehož základem je depoziční komora, v níž probíhá samotná depozece. Kromě komory je nedílnou součástí aparatury i výše popsaný vf generátor a v neposlední řadě zařízení pro přívod plynů (SiH_4 , H_2 , oxid dusný N_2O a dusík N). [72]

2.3. Popis experimentu

2.3.1. Čištění substrátu

Vlastní depoziční předcházela příprava substrátu, jímž bylo Corning Eagle 2000 o velikosti 3 x 1,5 cm. První částí přípravy bylo čištění substrátu. Toto probíhalo ve 2 krocích. V prvním prováděném vně depoziční komory byl substrát vyčištěn s pomocí ultrazvukového čistícího přístroje Elmasonic S 10 H, jehož předností je kromě jiného elektronické nastavení času, ohřev s ochranou proti chodu nasucho, automatické spouštění řízené teplotou, atd. K základním částem přístroje patří čistící vana o objemu 0,8 l a ultrazvukový generátor, z něhož je napájen ultrazvukový měnič transformující vf energii (37 kHz) na akusticko-mechanické kmity. Do vany naplněné zčásti destilovanou vodou byla vložena kádinka obsahující substrát ponořený do čistícího roztoku – izopropylenu ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$).

Principem tohoto fyzikálně-chemického způsobu čištění je kavitace vyvolaná ultrazvukovou vlnou procházející roztokem. Substrát a roztok způsobují v důsledku absorpce změnu ultrazvukové energie na tepelnou. Vlivem změny teplot mezi čistěným předmětem (substrátem), a nečistotami dochází v místě jejich styku s předmětem k částečnému oddělení, čímž se dostává roztok do oblasti stykových ploch. Následkem toho se rozruší mechanické vazby, jimiž jsou nečistoty vázány k substrátu. Postupné rozrušování vede k úplnému oddělení nečistot od povrchu substrátu. Díky podtlaku na místech s uvolněnou soudržností kapalinových molekul dojde k porušení kapaliny a ke vzniku bublin v čistícím roztoku. V následující půlperiodě přechází okamžitá hodnota střídavého tlaku v $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ do kladných hodnot, čímž se bubliny uzavírají a stlačí. Prudkým stlačením bubliny vzniknou v jejím středu kulové vlny s vysokou mechanickou energií, které definitivně poruší vazbu substrát-nečistoty. Nečistoty jsou pak díky čistícímu médiu odplaveny.



Obr. 20 – Depoziční aparatura SAMCO PD 220NA

Ultrazvukové čištění bylo zvoleno z důvodu řady výhod – rychlosti čistícího procesu (cca 15 min), vysoké kvality čištění, snadné práci a nízké energetické náročnosti. [72]

2.3.2. Dočištění substrátu a vlastní depozece tenké vrstvy

Po popsaném čištění následovalo osušení substrátu proudem vzduchu a jeho přenos do depoziční komory aparatury SAMCO, kde proběhlo kromě samotné depozece jeho dočištění. Konkrétně byl substrát umístěn na dolní uzemněnou elektrodu kruhového tvaru průměru 260 mm. Po zavření depoziční komory byly na depoziční aparatuře nastaveny podmínky dočištění, tj. tlak, teplota, atd.,

a depoziční podmínky, tj. depoziční tlak, teplota, energie dodávaná generátorem a tok depozičních plynů. Za účelem dočištění (leptání) substrátu byl do komory přiváděn N_2O . Toto čištění trvalo 3 min. Výsledkem byl substrát, na který již byla deponována TF.

Před vlastní depozicí byl z depoziční komory vyčerpán vzduch. Poté bylo zahájeno přivádění prekurzoru SiH_4 ředěného Ar, přičemž zastoupení SiH_4 je 10 % a podíl Ar 90 %, a přivádění H. Důvodem použití Ar atmosféry bylo bezpečnostní hledisko i skutečnost, že má Ar těžší atomy, tzn. je vhodným pracovním médiem. Průtoky plynů byly regulovány hmotnostními průtokoměry. Na horní elektrodu tvaru kruhu o průměru 277 mm, která byla od dolní elektrody ve vzdálenosti 25 mm, bylo přivedeno vf napětí. Jako jeho zdroj byl použit vf generátor o frekvenci 13,56 MHz. Na elektrodě, na níž byl položen substrát, se postupně tvořil silný záporný náboj. Na substrát začaly dopadat ionty a disociované části molekul vzniklé v důsledku rozkladu SiH_4 v plazmovém výboji. Po depoziaci trvající v řádech desítek až stovek minut byl do depoziční komory vhnán plynný N, jehož hlavním úkolem bylo naředění zbytku plynů, tj. zamezení zasažení okolí depozičními plyny po otevření komory. Pokud jde o čištění komory, toto se provádí plynným hexafluorethanem (C_2F_6), a to vždy po deponování TF o celkové tloušťce 500 μm . Během níže uvedených depozicí Si TF nebylo toto čištění prováděno. [72]

2.3.3. Deponované tenké vrstvy

Výše popsaným postupem bylo deponováno několik sérií po 6 vzorcích – tzn. tenkých intristických Si vrstev. Pro příklad je uvedena série vzorků označená a-Si:H 03_xx (v tab. jen 03_xx), jejichž některé základní vlastnosti, depoziční parametry a parametry čištění shrnuje Tab. 2.

vzorek		a-Si:H 03_01	a-Si:H 03_16	a-Si:H 03_01	a-Si:H 03_26	a-Si:H 03_07	a-Si:H 03_21
tloušťka ⁴ [nm]		444	438	448	456	465	533
poměr ředění R [-]		0	30	40	50	60	70
podíl fází ⁵	krystalická fáze [%]	0	47	63	65	69	77
	amorfní fáze [%]	100	53	37	35	31	23
substrát		Corning Eagle 2000					
2. fáze čištění substrátu	teplota [°C]	250	150	150	250	250	250
	tlak [Pa]	67	67	67	67	67	67
	energie [W]	50	50	50	50	50	50
	doba [min]	3	3	3	3	3	3
	N_2O [sccm]	120	120	120	120	120	120
depoziční podmínky	teplota [°C]	250	250	250	250	250	250
	tlak [Pa]	67	67	67	67	67	67
	energie [W]	40	40	40	40	40	40
doba depoziice [min]		13	105	100	130	180	200
přiváděné plyny	SiH_4 [sccm]	250	62,5	50	45	35,7	31,2
	H_2 [sccm]	0	187,5	200	205	214,3	218,8

Tab. 2 – Přehled aplikovaných depozičních parametrů

⁴ Tloušťka určená metodou UV-Vis spektroskopie.

⁵ Podíl fází zjištěný metodou Ramanovy spektroskopie.

VII. PŘEHLED EXPERIMENTÁLNÍCH METOD PRO ANALÝZU VLASTNOSTÍ DEPONOVANÝCH TENKÝCH KŘEMÍKOVÝCH VRSTEV

Vlastnosti a parametry TF FV článků II. i III. generace jsou do značné míry determinovány jak strukturními, tak optickými vlastnostmi polovodičových TF struktur. Proto je nutné věnovat se výzkumu těchto vlastností. Za tímto účelem bylo využito několik experimentálních metod – RTG difrakce a skupina metod, které se souhrnně označují jako „spektroskopie“. Důvodem, proč byly vybrány právě tyto, je skutečnost, že umožňují studium mnoha jevů, k nimž dochází v souvislosti s elektromagnetickým zářením, a jak bylo zmíněno v úvodu práce, sluneční záření dopadající na FV článek má charakter právě elektromagnetického záření. Pojmeme „spektroskopie“ je obecně možné označit metody zabývající se měřením emise i absorpce nejrůznějších vlnových délek elektromagnetického záření, a to v oblasti viditelné i neviditelné části spektra. Studují a využívají jevy, k nimž dochází při interakci molekul látky s elektromagnetickým zářením. Co se týká využití spektroskopických metod, nachází široké uplatnění, a to nejen v oblasti výzkumu a vývoje FV, ale i ve zdravotnictví, v oblasti ochrany životního prostředí, atd. Důvodem jejich širokého použití je poměrně velká rychlost stanovení a malé nároky na množství vzorku.

Interakce elektromagnetického záření s materiálem charakterizují energetické změny, které jsou spjaty s přítomností kovalentních (popř. koordinačních) vazeb i valenčních elektronů v molekulách. Na základě typu interakcí mezi látkou a zářením lze molekulovou spektroskopii rozdělit na emisní, absorpční a luminiscenční. Zatímco v 1. případě látka, jenž je uvedena do energeticky vyššího, tzv. excitovaného stavu, záření emituje, v případě absorpce je záření absorbováno. Luminiscenční spektroskopie kombinuje obě tyto možnosti – látka záření absorbuje, přejde do excitovaného stavu a poté se přebytku energie zbaví emisí elektromagnetického záření. Kromě typu interakce lze metody spektroskopie rozdělit podle typu interagujících částic, typu kvantového přechodu a použité spektrální oblasti. Podle 1. hlediska se rozlišuje spektroskopie atomová a molekulová, podle druhého spektroskopie elektronová, vibrační a rotační, odle 3. hlediska pak rozdělujeme metody na spektroskopii v UV, Vis a v IR oblasti a dále v oblasti mikrovlnné. [26],[54]

1. UV – Vis spektroskopie

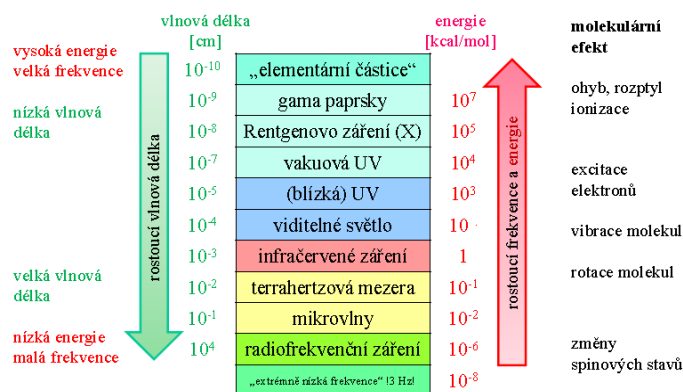
1.1. Princip metody

Jak již bylo uvedeno, základ tandemových článků tvoří několik polovodičových struktur o různé šířce zakázaného pásu, díky které každá ze struktur absorbuje jen část dopadajícího slunečního záření, což vede k maximalizaci energetické využitelnosti fotonů, tzn. ke zvýšení účinnosti článku. V souvislosti s tím se věnuje pozornost studiu transmitance, absorpance a optické šířky zakázaného pásu TF. Jednou z možností, jak tyto optické parametry určit, je využít experimentální metodu označovanou UV-Vis spektroskopie.

UV-Vis spektroskopie je metodou ze skupiny molekulových absorpčních spektrometrií. Jde o metodu zkoumající změny ve spektru elektromagnetického slunečního záření, které mohou nastat při průchodu elektromagnetického záření prostředím. Jejím základem je v podstatě absorpce záření jistých vlnových délek, tj. UV a Vis záření, molekulami určitého materiálu. To je dáno tím, že tyto mohou existovat jen v určitých kvantových stavech, které se od sebe liší energií. Díky absorpci roste energie molekul materiálu, jenž se tak dostává ze základního energetického stavu, tj. stav o nejnižší energii, do stavu excitovaného, tj. stav o vyšší energii. UV a Vis záření je, díky své kratší vlnové délce, energeticky účinnější než IR. Z toho důvodu dochází po jeho absorpci k excitování elektronového systému, tzn. molekula změní po interakci s UV a Vis zářením elektronový stav, k čemuž je nutná energie záření cca 10 eV. Má-li molekula přejít z energetického do excitovaného stavu musí absorbovat záření o frekvenci ν , jenž odpovídá rozdílu energií mezi energetickými hladinami E_p a E_q obou kvantových vztahů podle Bohrovy frekvenční podmínky

$$\Delta E = E_p - E_q = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (\text{VII.1.})$$

Energeticky nejnáročnější jsou přechody mezi elektronovými hladinami, které způsobuje často právě absorpce UV a Vis záření, jak je znázorněno na Obr. 21. Při absorpčním měření je část ze vstupujícího toku záření absorbována zkoumaným vzorkem a zbytek jím v ideálním případě projde.



Obr. 21 – Spektrum elektromagnetického záření a jeho molekulární efekty [36]

Principem UV-Vis spektroskopie je měření poměru intenzity elektromagnetického záření I , která zkoumaným vzorkem (v případě popsaných experimentů je vzorkem i -vrstva Si) prochází, ku intenzitě záření I_0 dopadající na vzorek. Tento poměr se označuje „transmitance“ T (transmisní faktor τ) a vyjadřuje se v %. Transmitance je v podstatě činitel prostupu záření, resp. relativní část prošlého záření. Propustnost TF pro záření je omezena absorpční hranou, kterou určuje optická šířka zakázaného pásu. Platí, že pokud je $T = 100\%$, analyzovaný TF vzorek dopadajícího záření zcela propouští, tj. neabsorbuje. Naopak je-li $T = 0\%$, je záření zcela absorbováno. Matematicky je možné transmitanci definovat vztahem

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{VII.2.})$$

V praxi je důležitý také záporně vzatý dekadický logaritmus transmitance – absorbance A (ve starší literatuře označovaná pojmem „extinkce“), kterou lze definovat vztahem

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{VII.3.})$$

Hodnota absorbance je ovlivněna nejen vlnovou délkou dopadajícího záření, ale i tloušťkou vrstvy, kterou záření prochází, a koncentrací.

UV-Vis spektroskopii ale nelze získat jen transmitanci a absorbanci. Některé spektrofotometry umožňují i měření reflektance, tj. poměru intenzity záření od zkoumaného vzorku odražené ku intenzitě záření dopadajícího na vzorek. [26],[39],[72]

1.2. Experimentální vybavení

1.2.1. UV-Vis spektrofotometr SPECORD 210 BU

Experimenty byly prováděny na dvoupraprskovém UV-Vis spektrofotometru SPECORD 210 BU (viz Obr. 22), který je schopen měřit transmitanci, absorbanci a reflektanci jak pevných vzorků, tak i roztoků v rozsahu vlnových délek 190 nm až 1100 nm. Zdrojem UV záření je u tohoto přístroje deuteriová lampa, zdrojem Vis a blízkého IR záření pak halogenová žárovka. Tyto světelné zdroje generují záření, které vstupuje, dříve než projde zkoumaným a referenčním vzorkem, do tzv. monochromátoru, v němž se izoluje z polychromatického záření úzký pás vlnových délek. Tvoří ho mřížka v kombinaci se štěrbinami a odrazovými zrcadly. Nakláněním mřížky lze plynule měnit vlnovou délku záření. Rozsah vlnových délek, které z monochromátoru vychází, je určen štěrbinou. To, zda na vstup do monochromátoru bude směřováno záření z deuteriové lampy, nebo záření z halogenové žárovky, určuje pozice odrážejícího zrcadla, jenž je umístěno na pohyblivém se magnetu. Z monochromátoru záření „putuje“ na soustavu zrcadel, jenž ho rozdělí mezi vzorek zkoumaný a referenční. Oba vzorky jsou umístěny v držáku v dráze procházejícího paprsku. Jako detektory záření, jenž projde vzorky, slouží 2 fotodetektory s chlazením pomocí Peltierova článku. Porovnáním intenzity záření, které analyzovaným vzorkem prochází, s intenzitou záření procházejícího referenčním vzorkem se získá hodnota transmitance, resp. absorbance.

Přístroj vyniká možností měřit zkoumaný i referenční vzorek současně, vysokým rozlišením monochromátoru (štěrbina 1,4 nm), holmiovým filtrem sloužícím ke kontrole vlnových délek (odchylka délek je max 0,3 nm), rychlostí měření spekter až 6000 nm/min a příslušenstvím (např. přípravek pro měření absolutní reflektance používaný pro určování absolutní reflektance odrazivých vrstev, přípravek pro měření transmitance pevných vzorků, nastavitelný přípravek pro měření reflektance pod úhlem 10 až 60°), atd. [72]



Obr. 22– UV-Vis spektrofotometr SPECORD 210 BU, měřící místo

1.2.2. Software WinASPECT, TF SpecFIT a TF SpecGap

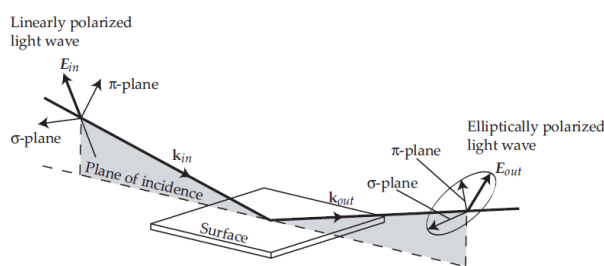
Spektrofotometr lze připojit díky USB rozhraní k PC nebo notebooku, přičemž standardně probíhá vyhodnocení naměřených dat pomocí SW WinASPECT, který je dodáván s přístrojem. V NTC se však nepracuje jen s tímto. Byly zde vyvinuty další 2 programy, a to SW TF-SpecFIT a TF-SpecGap. První z těchto disponující interaktivním grafickým uživatelským rozhraním umožňuje kromě dalších parametrů určit tloušťku TF, spektrální index lomu a spektrální extinkční koeficient. SW TF SpecGap pak slouží kromě jiného k určení hodnoty optické šířky zakázaného pásu u polovodičových transparentních materiálů. Kromě SW TF-SpecFit a TF-SpecGap byl využit SW OriginPro 8.6 vyvinutý v USA ve společnosti OriginLab. Jedná se o SW umožňující analýzu dat a jejich grafické znázornění. Obsahuje mimo jiné nástroje pro fitování (např. *Peak Analyzer* určený k zjišťování píků a dalších parametrů v měřených spektrech), statistické nástroje, nástroje pro tvorbu 2D a 3D grafů, atd. Výhodou SW je možnost uložení dat v různých formátech. Origin je založen na programovacím jazyce – Origin C, jehož základem je „klasický“ C-jazyk, a skriptovacím jazyce označovaném LabTalk™. [72]

2. Spektroskopická elipsometrie

2.1. Princip metody

Další metodou aplikovanou při studiu vlastností TF byla spektroskopická elipsometrie. Důvodem, proč byla použita, je nejen ověření výsledků z měření UV-Vis spektrofotometrem, ale i analýza dalších parametrů TF. Díky kombinaci těchto 2 metod lze získat přesnější informace o vlastnostech TF. Elipsometrie tedy slouží (jako UV-Vis spektroskopie) k určování řady optických parametrů vzorků v UV, Vis a blízké IR oblasti vlnových délek spektra nebo určování tloušťky TF. Kromě těchto umožňuje určit počet i pohyblivost nosičů elektrického náboje. Metoda je určena k analýze TF od několika nm do několika desítek μm a povrchů objemových materiálů. Na rozdíl od UV-Vis spektroskopie umožňuje charakterizovat i multivrstvé struktury a monitorovat růst TF v reálném čase. Mezi její přednosti patří nedestruktivnost a rychlá odezva. Naopak nevýhodou metody je její nepřímá, kdy je k analýze elipsometrických dat nutný optický model vzorku, a dále necitlivost na malou absorpci u objemových vzorků a relativně složitá měřicí aparatura.

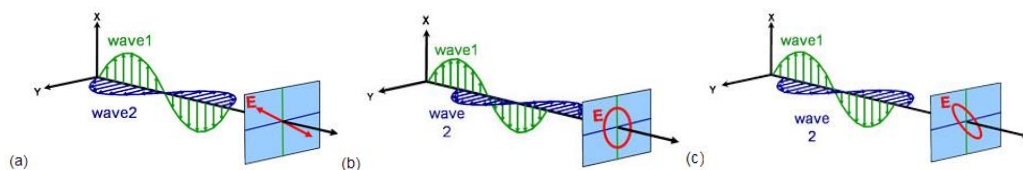
Přestože se metoda využívá až od 90. let 20. století, její princip byl objeven Paulem Drudem již před 115 lety. Tento spočívá ve studiu změn polarizace šikmo dopadajícího monochromatického záření, která nastává po odrazu na rozhraní 2 různých prostředí, popř. po průchodu záření vzorkem. Všechny světelné zdroje, mimo laseru, produkují nepolarizované světlo (světelné vlny kmitají ve všech možných směrech). Jsou-li vybrány jen kmity určitého směru, vlnění má v různých směrech ortogonálních ke směru šíření různé vlastnosti – světlo se stane polarizovaným. Elipsometrie je tedy spektroskopická metoda, jež využívá skutečnost, že lineárně polarizované elektromagnetické záření dopadající na povrch vzorku mění po odrazu polarizaci. Stává se elipticky polarizovaným. Pokud monochromatická rovinná světelná vlna dopadá na povrch v šikmém směru, rovina dopadu obsahuje vlnový vektor \mathbf{k}_{in} , který ukazuje směr šíření vlny. Platí, že na tento jsou ortogonální další navzájem ortogonální vektory, a to vektor \mathbf{E} elektrického pole a vektor \mathbf{B} magnetického pole světelné vlny. Vzhledem k relativně pomalému pohybu magnetických momentů elektronů a jader lze ve většině případů \mathbf{B} zanedbat. Nejdůležitější veličinou, s jejíž pomocí lze popsat světelnou vlnu, je tak vektor \mathbf{E} elektrického pole. Tento vektor, který definuje lineární polarizaci vlny šířící se v homogenním izotropním prostředí v kladném směru osy z pravotočivého kartézského souřadného systému, tvoří 2 složky – \mathbf{E}_π a \mathbf{E}_σ , jež jsou opět navzájem ortogonální.



Obr. 23 – Schématické znázornění spektroskopické elipsometrie [72]

Vektor \mathbf{E}_π charakterizuje chování lineární polarizace rovnoběžné s rovinou dopadu, vektor \mathbf{E}_σ pak polarizace kolmé k rovině dopadu. Oba jsou ortogonální k vlnovému vektoru a rovině dopadu tvořené dopadajícím a odraženým paprskem. Pokud je záření dopadající na vzorek lineárně polarizované, na vektory \mathbf{E}_π a \mathbf{E}_σ se pohlíží jako na oscilační vektory s určitou amplitudou $E_{\pi 0}$, resp. $E_{\sigma 0}$, které mají stejnou či opačnou fázi φ_π , resp. φ_σ , v důsledku čehož se koncový bod vektoru \mathbf{E} pohybuje po přímce. Jakmile se světelná vlna odrazí od povrchu vzorku, polarizace lineární se změní na eliptickou, tj. dojde ke změně amplitudy i fáze vektorů \mathbf{E}_π a \mathbf{E}_σ a koncový bod vektoru \mathbf{E} se bude pohybovat po elipse, a to v rovině kolmé k šíření vlny. Výsledný tvar elipsy, tj. trajektorie, jež opisuje koncový bod vektoru \mathbf{E} , závisí na fázovém rozdílu Δ a poměru amplitud. Vzájemný fázový rozdíl Δ může nabývat pro eliptickou polarizaci hodnot v intervalu $(0, 2\pi)$ nebo $(-\pi, \pi)$, pro

krhovou polarizaci je fázový rozdíl $\Delta = \pi/2$ nebo $\Delta = -\pi/2$ (pravo-, resp. levotočivá polarizace), pro polarizaci lineární má pak fázový rozdíl hodnotu $\Delta = 0$, popř. $\Delta = \pi$. [7],[26],[73]



Obr. 24 – Schématické znázornění lineární (a), kruhové (b) a eliptické (c) polarizace [73]

2.2. Experimentální vybavení

2.2.1. Spektroskopický elipsometr SENTECH SE850

Za účelem měření byl použit spektroskopický elipsometr SENTECH SE850 (viz Obr. 25). Tento slouží k měření stavu polarizace světla a je schopen měřit v rozsahu od 240 do 2500 nm, přičemž zdroj UV a Vis záření tvoří xenonová výbojka o výkonu 75 W emitující nepolarizované záření od 240 do 850 nm a zdroj záření v oblasti blízké IR halogenová žárovka, jež emituje nepolarizované záření 850 až 2500 nm. Nepolarizované monochromatické záření vysílané z těchto zdrojů vstupuje do polarizéru, kde dochází k jeho přeměně na lineárně polarizované. Výsledný kmitavý pohyb je v tomto případě rovinný. Polarizérem je dvojlomný hranol z kalcitu (CaCO_3), v němž snadno dochází díky vyšší hustotě elektronů k jejich polarizaci. Po průchodu polarizérem se záření dostane ke kompenzátoru, který způsobí mezi jednotlivými složkami fázový posuv $\pi/2$ (odpovídá 1/4 vlnové délky záření). Materiálem kompenzátorů je fluorid hořečnatý (MgF_2).

Poté záření dopadá na zkoumaný vzorek, od něhož se odrazí jako elipticky polarizované, tj. složky \mathbf{E}_π a \mathbf{E}_σ mají různou fázi. Výsledný pohyb je pak prostorová křivka (šroubovice). Koncový bod výsledného vektoru \mathbf{E} v závislosti na čase t opisuje elipsu. Změna polarizace je přitom dána vlastnostmi vzorku (např. tloušťkou). Odražené záření poté vstupuje do analyzátoru, který měří intenzitu prošlého světla, a postupuje k detektorům, kde dojde k vyhodnocování. Jako detektory elipticky polarizovaného záření slouží fotodiody, které umožňují rychlé měření v širokém spektrálním rozsahu. Tento přístroj je vybaven možnostmi měřit transmitanci a reflektanci. Z elipsometrických měření lze určit tloušťku TF, spektrální index lomu $n(\lambda)$, spektrální extinkční koeficient $k(\lambda)$, optickou šířku zakázaného pásu E_g^{opt} i řadu elektrických vlastností, např. elektrickou rezistivitu. [72]



Obr. 25 – Elipsometr SENTECH SE850

2.2.2. Software SpectraRay3

K vyhodnocení dat získaných elipsometrickými měřeními byl využit SW SpectraRay3 zahrnující nejen výpočetní nástroje, ale i knihovny pro modelování a simulaci. Program umožňuje kromě nastavení parametrů měření, jako např. rozmezí úhlů dopadu světelného paprsku, také určení elipsometrických parametrů, stupeň polarizace, dielektrické funkce, spektrálně závislého indexu lomu $n(\lambda)$ a extinkčního koeficientu $k(\lambda)$, transmitančních spekter, atd. [72]

3. Fourierova infračervená spektroskopie

3.1. Princip metody

Během depozice TF metodou PECVD se na volné Si vazby vážou ve formě monohydridu (SiH) atomy H, čímž pasivací těchto vazeb zabraňují rekombinaci nosičů elektrického náboje. Zatímco vznik SiH je tedy z hlediska vlastností a elektrických parametrů TF FV článků žádoucí, případný vznik dihydridů (SiH_2), popř. trihydridů (SiH_3) nikoli. Ve výsledku vedou k různým poruchám (např. vakancím) a nedokonalostem ve struktuře TF. Přestože bývá lineární rozměr těchto poruch jen zlomek μm , působí nepříznivě na elektrické parametry *p-i-n* přechodu. To je důvodem, proč je nutné věnovat se identifikaci, kvantifikaci a vyhodnocování povahy Si-H vazeb (vazeb H v matici Si). Za tímto účelem byla využita experimentální metoda označovaná Fourierova IR spektroskopie, ve zkratce FTIR (z angl. Fourier Transformed Infra-Red). V podstatě jde o UV-Vis spektroskopii, kdy se místo monochromátoru používá Michelsonův interferometr. Metoda ale neposkytuje jen informace o H vazbách, s její pomocí lze zjistit např. i index lomu TF v dlouhovlnné části spektra.

IR spektroskopii je možné definovat jako analytickou experimentální metodu primárně určenou pro identifikaci a charakterizaci struktury organických i anorganických materiálů. V praxi se tato využívá od 30. let 20. století. Její princip spočívá v absorpci IR záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně-vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách jejího dipólového momentu. Metoda se řadí do skupiny molekulových spektroskopických metod. IR záření nemá díky delší vlnové délce (v porovnání s UV a Vis zářením) dostatečně velkou energii k tomu, aby při interakci s molekulou změnilo její elektronový stav. V závislosti na vlnočetě se mění jen její rotační a vibrační stav. Zatímco pro změnu elektronového stavu je nutné záření o energii cca 10 eV (tj. vlnové délky fotonů 1000 nm), pro změnu vibračního stavu postačuje energie o málo větší než 0,2 eV (tj. vlnové délky fotonů nad 25000 nm, resp. vlnočety 1000 cm^{-1}) a pro změnu stavu rotačního pouze energie vyšší než 3 meV (tj. vlnočety 10 cm^{-1}).

Jak v základním, tak excitovaném stavu může molekula, na rozdíl do atomu, kmitat a otáčet se. Nachází se tedy na vibračních hladinách, přičemž každá z nich je dále rozdělena na hladiny rotační. Při excitaci molekuly vlivem absorpce IR záření dochází k jejím přeskokům z různých rotačních a vibračních hladin základního stavu do různých rotačních a vibračních hladin stavu excitovaného. Přechody mezi jednotlivými rotačními, resp. vibračními hladinami jsou provázány pohlcením nebo vyzářením fotonu (stejně jako při přechodu elektronu mezi energetickými hladinami). Vzhledem k tomu, že jsou vibrační i rotační hladiny kvantovány, spektrum je složeno z absorpčních pásů, jenž vznikají jako důsledek interakce oscilujícího elektrického vektoru IR záření s vibračně oscilujícím dipólovým momentem. Odtud plyne 1 z výběrových pravidel pro absorpci IR záření vzorkem – ke změně vibračního stavu molekuly dochází pouze tehdy, změní-li se současně její dipólový moment. Relativní nezávislost vibrací jednotlivých částí molekuly na ostatních částech je základem pro využití metody ve strukturální analýze materiálů. Dále platí, že je potenciální energie vibračních dipólů snížena, jsou-li tyto umístěny ve srovnání s vakuem v dielektrickém médiu.

Jak napovídá název, základem IR spektroskopie je studium interakce IR záření, tj. záření v rozsahu vlnových délek 0,78 až 10^3 mm (vlnočety 12800 až 10 cm^{-1}), s analyzovaným vzorkem. Podle hodnoty vlnočety může v molekule materiálu dojít k několika dějům. Při absorpci záření o vlnočetě menší než 100 cm^{-1} nastává změna rotačního stavu molekuly. Je-li rozmezí vlnočety 100 až 10000 cm^{-1} , dochází v důsledku absorpce IR záření ke změně vibračního stavu molekuly. Oba tyto stavy (rotační i vibrační) jsou záležitostí kvantové fyziky, tj. jejich úplný popis se provádí za pomoci kvantové mechaniky (např. Schrödingerovou rovnicí). Pro zjednodušení se často využívá klasická mechanika – k popisu vibrací v molekule se uvažuje model harmonického oscilátoru, kdy jádra atomů v molekule neustále kmitají, jako by byla spojenou malou pružinou. Vzdálenosti mezi

jednotlivými hladinami jsou přitom stejné a odpovídají Bohrově frekvenční podmínce. Platí přitom, že změny vibračních i rotačních stavů probíhají nezávisle na změnách v elektronových stavech v molekule a že energie IR záření dopadajícího na vzorek způsobuje především vibrační pohyb jeho molekul (rotační pohyb se uvažuje zejména u plynných látek). To je důvodem, proč se někdy metoda označuje „vibrační spektroskopie“. Vibrace se mohou projevovat buď jako změna vazebné délky, nebo jako změna vazebného úhlu. V 1. případě hovoříme o valenční vibraci, která se dále dělí na symetrickou a nesymetrickou. Ve 2. případě jde pak o deformační vibraci, jenž se rozděluje na rovinnou a mimorovinnou (viz Obr. 50).

Jedním z úkolů IR spektroskopie je určení spektrální závislosti absorpce. Tuto lze nejnadhěji určit s užitím záření ze spojitého zdroje světla. Monochromátorem se nechají propustit pouze určité vlnové délky záření a měří se, kolik světla daným vzorkem absorbuje. Značnou nevýhodou je časová náročnost takového měření, kdy je nutné měření několikrát opakovat pro celé spektrum měřených vlnových délek. Tuto nevýhodu odstranila v 80. letech minulého století metoda označená FTIR spektroskopie pracující na principu interference spektra, tj. využívá namísto monochromátoru výše zmíněný Michelsonův interferometr, v němž dochází k interferenci světla. Jde o metodu založenou na časové modulaci signálu, z níž se následně Fourierovou transformací získá spektrální závislost. Na rozdíl od disperzních přístrojů využívajících rozklad světla měří spektrometry s Fourierovou transformací interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Interferogram, tj. závislost intenzity záření prošlého vzorkem na vlnové délce záření, který je možné měnit pohybem zrcadla v interferometru, se převádí SW využívajícím Fourierovu transformaci na klasický spektrální záznam, tzn. spektrální závislost absorpce, tj. IR spektrum. Mimo výrazného urychlení experimentů díky dopadu záření všech vlnových délek na zkoumaný vzorek současně disponuje tato metoda dalšími výhodami, např. umožňuje provádět měření silně absorbujících látek, atd. [26], [44],[62]

3.2. Experimentální vybavení

3.2.1. FTIR spektrometr NICOLET 380

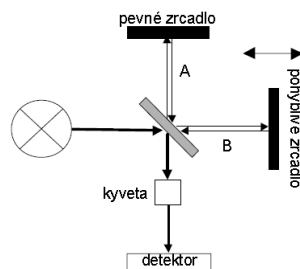
Za účelem zjištění vazeb H v matici Si byl použit FTIR spektrometr NICOLET 380 firmy Thermo SCIENTIFIC (viz Obr. 26). Tento přístroj měří nejen transmitanci a absorbanci, ale i reflektanci, a to v závislosti na vlnočtu v rozmezí 350 až 7800 cm^{-1} . Jeho základ tvoří Michelsonův interferometr umožňující dosáhnout spektrálního rozlišení až 0,09 cm^{-1} . Záření ze zdroje, jímž je pro střední a vzdálenou IR oblast teplotně stabilní vzduchem chlazená keramická destička a pro oblast blízkou IR pak žárovka s wolframovým vláknem, dopadá pod úhlem 45° na polopropustný dělič paprsků. Jako dělič spektrometr využívá germanium (Ge) nanesené na bromidu draselném (BrK) s vlnovým rozsahem 1,28 až 28,57 μm nebo krystal křemene o vlnovém rozsahu 0,37 až 0,57 μm . První část IR záření (na Obr. 27 označena A) se od děliče odrazí k pevnému zrcadlu, 2. část (B) pak děličem projde až k totálně odrážejícímu pohyblivému zrcadlu, které je ortogonální k zrcadlu pevnému. Následně se vrací na polopropustný dělič, kde podle aktuální polohy pohyblivého zrcadla obě části záření konstruktivně, nebo destruktivně rekombinují, tj. dochází k interferenci. Přístroj zaznamená intenzitu záření po interferenci v závislosti na rozdílu optických drah jednotlivých paprsků. Je-li rozdíl od děliče vracejících se paprsků celým násobkem vlnové délky záření, nastává konstruktivní interference, tj. dochází k zesílení intenzity. Není-li dráhový rozdíl celým násobkem vlnové délky, situace je přesně opačná, tj. intenzita se bude snižovat (maximální bude pro dráhový rozdíl rovný $\frac{1}{2}$ vlnové délky, popř. jejím celým lichým násobkům).

Pro určení rozdílu optických drah paprsků slouží referenční He-Ne laser, jehož úkolem je měřit polohu pohyblivého zrcadla. Rychlost pohybu zrcadla je přizpůsobena časové odezvě použitého detektoru. Protože je na vstupu polychromatické záření, je signál dopadající na detektor součtem všech konstruktivních i destruktivních interferencí při všech frekvencích. Každý interferogram tak

obsahuje veškeré spektrální informace. Z 1 pohybu zrcadla se získá 1 interferogram. Opakovaným pohybem zrcadla jsou poté zaznamenávány další interferogramy, z nichž je spočítán průměrný interferogram, který se s využitím Fourierovy transformace převede na IR spektrum, jak je popsáno níže. Protože interferometrem prochází i paprsek tohoto He-Ne laseru, musí být snímán signál na IR detektoru v okamžiku, kdy sinusový signál od laseru měřený speciálním detektorem prochází nulovou hodnotou. Parametr, jenž poskytuje informace o tom, zda je IR detektorem měřený signál snímán při každém, či jen některém z průchodů signálu nulou, se označuje vzorkovací frekvence. Dvě měřené polohy zrcadla jsou od sebe vzdáleny vlnovou délkou laseru, tj. 633 nm.



Obr. 26 – FTIR spektrometr NICOLET 380



Obr. 27 – Michelsonův interferometr [36]

Díky IR detektoru se zaznamenává analogový signál, jenž je digitalizován převodníkem, a poté se zpracovává PC. Jednotlivé body digitalizovaného interferogramu jsou Fourierovou transformací přepočteny na IR spektrum, tj. závislost intenzity signálu na vlnótu záření. Princip transformace je následující. Detektor provádí záznam součtu signálů ($A+B$), který se matematicky rozloží na složky A , B s různými intenzitami a frekvencemi. Tyto mají charakter periodických funkcí, s jejichž pomocí by bylo možné inverzní Fourierovou transformací získat zpět „součtový“ signál. Podstatou Fourierovy transformace je tedy naleznout všechny možné frekvence (spektra), které způsobily signál, tj. frekvence, které by po vzájemné kombinaci způsobily vznik signálu.

Příslušenstvím přístroje je kromě jiného přípravek spekulární reflektance pro analýzu povrchů vzorků, nástavec iTR Ge s efektem zesíleného odrazu v rozsahu 4000 až 650 cm^{-1} , který byl použit při všech popsaných experimentech, nebo přípravek Smart SAGA, který je určený pro analýzu TF na odrazivých substrátech (úhel dopadu 80° , citlivost měření TF o tloušťce $0,1\text{ nm}$). Za účelem optimální funkce zdroje záření, interferometru i laseru by měl být spektrometr trvale elektricky napájen, což je indikováno kontrolními LED diodami. [72]

3.2.2. Software OMNIC, PeakFit 4.12.

K ovládání i obsluze spektrometru byl využit SW OMNIC, k vyhodnocení naměřených spekter pak SW PeakFit 4.12, který patří k nejmodernějším programům pro nelineární aproximace křivek a analýzu píků. První SW obsahuje základní menu *File*, *Edit*, *Collect*, *View*, *Process*, *Analyze*, *Series*, *Report*, *Window* a *Help* s funkcemi pro nastavení parametrů přístroje, řízení měření, matematické operace se spektry a v neposlední řadě i pro zpracování spekter. Pod menu je umístěno na liště několik ikon, s jejichž pomocí lze spustit základní operace a nastavit typ experimentu dle měřeného spektra a techniky měření. Parametry jednotlivých typů experimentů jsou v SW přednastaveny a lze je zkontrolovat díky nabídce *Experiment Setup*. Tento SW je vybaven i databází knihoven, ve které je možné podle zadaných požadavků identifikovat chemické složení vzorku. Před začátkem měření se může zvolit počet scanů vzorku, z nichž bude průměrováno 1 výsledné spektrum, a spektrální rozlišení udávající, jak dobře bude schopen přístroj rozlišit spektrální pásy ležící blízko sebe. [72]

4. Ramanova spektroskopie

4.1. Princip metody

Tandemové FV články pracují na principu je polovodičových *p-i-n* přechodů. Materiály těchto přechodů jsou a-Si:H a μ c-Si:H, přičemž tyto se od sebe liší množstvím amorfni a krystalické fáze, resp. odlišnostmi v mikrostruktuře a prostorové nehomogenitě. K určení, zda se ve vzorku nachází amorfni či krystalická fáze se využívá Ramanova spektroskopie, díky níž lze zjistit podíl těchto fází, resp. monitorovat a kvantifikovat stupeň krystalinity, nebo mapovat materiál. Jedná se o experimentální metodu vibrační spektroskopie zkoumající změny ve spektru elektromagnetického záření, které mohou nastat mimo jiné při průchodu záření prostředím, při odrazu záření na rozhraní 2 prostředí nebo při vyzářování záření určitým prostředím. Spolu s UV-Vis spektroskopií patří ke spektroskopii excitační. Rozdíl mezi metodami je v ozařování materiálu, kdy v případě Ramanovy spektroskopie vzorkem prochází koherentní monochromatické záření. Metoda byla pojmenována podle indického fyzika Sira Čandrašékhara Venkataua Ramana, jenž za výzkum v této oblasti získal roku 1930 Nobelovu cenu. Metoda je využívána k identifikaci látek, určování jejich složení i struktury. Jejím předností je možnost snadného měření TF, pevných vzorků a krystalů, a to i v malém množství analyzované látky a v případě pevných látek bez jejich jakékoli úpravy.

Do jisté míry je Ramanova spektroskopie doplňkovou metodou k IR spektroskopii. Platí totiž, že absorpční pásy, jenž jsou v Ramanových spektrech intenzivní, jsou slabé (popř. nejsou vůbec) v IR spektrech, a naopak. Obě tyto metody se zabývají vibračními stavy molekul. To, zda jsou pásy ve spektrech vidět, či nikoli, ovlivňuje „aktivita“ vibrace. Vibrace „aktivní“ v IR spektru nejsou „aktivní“ v Ramanově spektru, a opačně. Lze říci, že tyto 2 metody jsou komplementární. Jak bylo uvedeno, do IR spektra se vibrační pohyb molekul promítne jen tehdy, mění-li se jejich elektrický dipólový moment. Proto, aby byly vibrace zobrazeny v Ramanově spektru, musí docházet navíc k změně polarizace. V Ramanových spektrech se intenzivně projevují např. vibrace slabě polárních a hlavně nepolárních vazeb, v IR spektroskopii vibrace polárních vazeb.

Úkol metody je detekce elektromagnetického záření rozptýleného vibracemi krystalické mřížky, popř. vibracemi v molekule. Na rozdíl od FTIR spektroskopie, která se zabývá změnami vibračních stavů v důsledku pohlcení IR záření, Ramanova spektroskopie studuje změny těchto stavů po odrazu záření při neelastickém rozptylu. Právě to je důvodem, proč metoda využívá záření kratších vlnových délek než IR spektroskopie. Vzorkem se nechá projít elektromagnetické záření s úzkou spektrální čarou, přičemž toto interaguje s krystalovou mřížkou, což vede ke změně jeho vlnové délky. Fyzikálně se popisovaný jev označuje „neelastický optický rozptyl“. Právě neelastický optický rozptyl neboli Ramanův jev je základem Ramanovy spektroskopie. Definuje se jako jev vznikající při interakci mezi fotony dopadajícího elektromagnetického záření s vibračními, popř. s rotačními, stavy molekul. Podstatou Ramanova rozptylu je zářivý proces charakterizovaný 3 vlastnostmi: probíhá mezi 2 stacionárními vibračními stavy molekuly o energiích E_1 , E_2 , je vyvolán interakcí s fotonem záření o frekvenci ν_0 a je doprovázen rozptýleným (vyzářeným) fotonem o frekvenci ν_R . Tento rozptylový efekt si lze představit jako současnou absorpci fotonu budícího záření molekulou, kdy molekula přechází na virtuální energetickou hladinu, a emisi sekundárního fotonu, a to za splnění podmínky zachování energie.

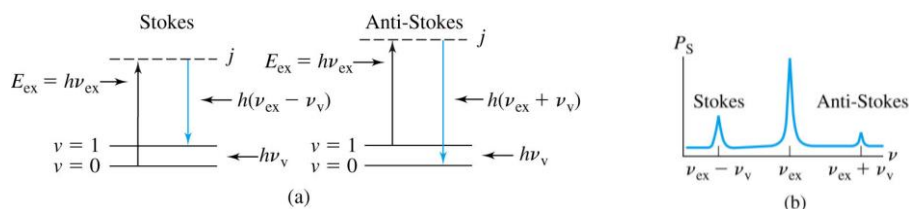
Ramanův jev je možné detailně popsat jen s využitím kvantové teorie. Zjednodušeně ho lze popsat i v klasickém přiblížení: v molekule materiálu interagující s elektromagnetickým zářením je indukován dipólový moment p daný vztahem

$$p = \alpha_p E \cos(2\pi\nu_{ex}t) + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q} q E (\cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t]) \quad (\text{VII.4.})$$

Z rovnice (VII.4) vyjadřující základní výběrové pravidlo Ramanovy spektroskopie plyne, že po interakci molekuly se zářením tato emituje záření s frekvencí ν_{ex} , tzv. Rayleighův rozptyl (1. člen

na pravé straně rovnice) a dále záření s frekvencemi $(\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}})$, resp. $(\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}})$, které se souhrnně označují jako Ramanův rozptyl (2. člen na pravé straně rovnice). Pro vznik Ramanova jevu je nutné, aby při daném vibračním pohybu docházelo ke změně polarizovatelnosti.

Jako zdroj elektromagnetického záření využívá Ramanova spektroskopie laserový paprsek, jenž může s elektrony materiálu interagovat 3 způsoby. Často paprsek excituje elektron ze základního do virtuálního stavu, přičemž se vyzáří foton o stejné vlnové délce, kterou měl foton laserového paprsku. Tento jev se označuje jako Rayleighův rozptyl a nese žádnou analytickou informaci. Intenzita záření je po tomto rozptylu výrazně vyšší v porovnání s intenzitou záření po neelastickém Ramanově rozptylu. Elasticky se rozptyluje 10^{-4} primárních fotonů. Při pozorování rozptýleného záření se kolem Rayleighova rozptylu objevují 2 symetricky rozložené Ramanovy linie (viz Obr. 28) – v oblasti nižších frekvencí je to Stokesův rozptyl vznikající tehdy, pokud molekula materiálu po interakci s dopadajícím zářením zvýší vibrační kvantové číslo (platí $\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}}$), v oblasti frekvencí vyšších pak anti-Stokesův rozptyl, který naopak vzniká, sníží-li se vibrační kvantové číslo (platí $\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}}$). Vzhledem k tomu, že intenzita Rayleighova záření je až o 12 řádů vyšší než intenzita těchto linií, jsou kladen na detekci Ramanových spekter zvláštní nároky.



Obr. 28 – Schéma Stokesova a anti-Stokesova rozptylu [80]

Zmíněné rozptyly kolem Ramanových linií již nesou analytické informace týkající se rozdílů jednotlivých kvantových hladin. Stokesova část spektra odpovídá absorpci fotonu, zatímco anti-Stokesova část koresponduje s emisí fotonu. Stokesův foton je vyzářen tehdy, dostane-li se elektron po excitaci do virtuálního stavu do vyšší kvantové hladiny, než ze které byl vyražený předchozí elektron. Takový foton má pak větší vlnovou délku (tzv. červený posun). Naopak pokud se elektron před excitací nenacházel v základním stavu, ale na vyšší hladině, a po excitaci se dostane na základní hladinu, vyzáří se anti-Stokesův foton o menší vlnové délce (tzv. modrý posun). [35],[44],[80]

4.2. Experimentální vybavení

4.2.1. DXR Ramanův mikroskop

Při analýze vlastností TF vzorků byl využit DXR Ramanův mikroskop firmy Thermo SCIENTIFIC (viz Obr. 30). Jedná se o disperzní Ramanův spektroskop, k jehož hlavním částem patří zdroje elektromagnetického záření (lasery; $\lambda = 532 \text{ nm}$, 633 nm , 780 nm), vzorkovací prostor (komora), do něhož se umísťují analyzované vzorky, optický systém, disperzní systém (monochromátor) a detektor. Přístroj propojuje „klasický“ Ramanův spektroskop s optickým mikroskopem. Tento byl zvolen z důvodu možnosti analýzy malých vzorků, pro které je důležité přesně směřovat excitační záření laseru a rozptýleného záření ze vzorku na detektor. To umožňuje dostatečně malý otvor v ohnisku mikroskopu. Lasery emitují záření, které vstupuje, dříve než „doputuje“ ke zkoumanému vzorku, do monochromátoru, který slouží k rozdělení záření podle vlnové délky. K tomu, aby byl eliminován elastický Rayleighův rozptyl, slouží interferenční notch filtry, jenž odstraňují záření odpovídající vlnové délce laserového paprsku, a naopak ponechávají záření o odlišné vlnové délce, tzn. záření vyvolávající neelastický Ramanův rozptyl. Neelasticky se přitom rozptyluje pouze cca 10^{-8} všech fotonů. Intenzita Ramanových linií je dokonce jen cca 0,001 % intenzity zdroje. To je důvodem, proč přístroj využívá vysoce citlivé detektory CCD.

K nejvýznamnějším výhodám tohoto mikroskopu patří funkce autofokus pro získání maximální intenzity Ramanova signálu, motorizovaný stolek s pohybem ve 3 osách, vysoké prostorové i hloubkové rozlišení (v ose x , y je prostorové rozlišení $1\ \mu\text{m}$, v ose z hloubkové $2\ \mu\text{m}$), rychlá automatická kalibrace, spektrální rozsah 3000 až $50\ \text{cm}^{-1}$, různé excitační lasery, 5 objektivů ($4\times$, $10\times$, $20\times$, $50\times$ a $100\times$), nástroj pro justáž a kalibraci, atd. Mikroskopová část používá na nekonečno korigovanou konfokální optiku firmy Olympus. [72]



Obr. 29 – DXR Ramanův mikroskop

4.2.2. Software OMNIC

Použitý Ramanův mikroskop využívá stejný SW jako FTIR spektrometr (výrobce obou přístrojů je Thermo SCIENTIFIC), a to OMNIC. Identifikaci vzorků usnadňuje dodávaná elektronická knihovna Ramanových spekter. SW poskytuje možnost simultánního porovnání IR spektra vzorků s databází IR spekter a Ramanova spektra vzorku s databází Ramanových spekter.

5. RTG difrakce

5.1. Princip metody

Poslední metodou, která byla použita při studiu Si TF, byla RTF difrakce. Důvodem, proč byla využita právě tato metoda, je stejná skutečnost jako v případě Ramanovy spektroskopie, tj. potřeba určit krystalickou a amorfní fázi v analyzovaných TF vzorcích. Kromě toho lze s využitím metody vypočítat průměrné velikosti krystalitů i mikrodeformací krystalové mřížky, určit přednostní orientace struktury vzorku a napětí ve struktuře. Ve všech zmíněných směrech jde o nejrozšířenější a nejuniverzálnější experimentální metodu. Toto je dáno především možností fokusovat primární svazek RTG záření s pomocí polykapiláry jak na velmi malou, tak na plochu relativně velkou. RTG difrakci lze definovat jako fyzikálně-chemickou experimentální metodu zabývající se studiem interakce krystalických materiálů s dopadajícím RTG zářením. Její základ položil anglický fyzik Thomas Young již roku 1801, kdy nechal procházet světelné záření 2 štěrbinami umístěnými od sebe v určité vzdálenosti. Na stínítku situovaném v dostatečné vzdálenosti od štěrbin pozoroval světlé a tmavé proužky. Později bylo dokázáno, že se tento jev skládá ze 2 částí, a to z difrakce (ohybu) paprsků na mřížce a interference (skládání) difraktovaných světelných vln.

Myšlenka využít ke studiu struktury krystalů RTG, resp. difrakci, byla poprvé formulována roku 1912 Maxem von Lauem, jenž za výzkum v této oblasti získal Nobelovu cenu. Na základě jeho úvah se podařilo dokázat, že je RTG elektromagnetické vlnění velmi krátké vlnové délky a dále, že jsou krystaly pevných látek tvořeny částicemi uspořádanými do pravidelné prostorové mřížky. V současné době je tato metoda jedinou přímou metodou určenou pro zjišťování prostorového uspořádání atomů pevných látek. Dále se využívá pro kvantitativní (tj. stanovení podílu fází ve struktuře materiálu) i kvalitativní fázovou analýzu krystalických látek (identifikaci struktur, určení typu krystalové mřížky, velikosti krystalů, atd.).

Jak napovídá název metody, je tato založena na principu RTG difrakce. Po dopadu RTG záření na látku dochází k interakci, která je superpozicí 4 efektů, a to tzv. fotoefektu, Comptonova jevu,

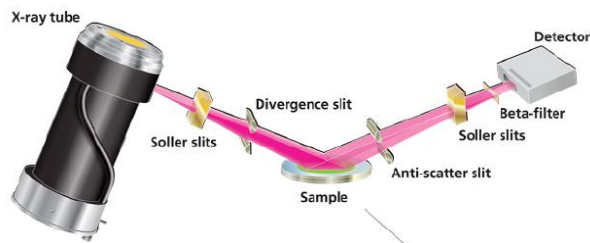
vzniku elektron-pozitronových párů a pružného rozptylu. Pro popis difrakce na TF se používá kinematická teorie difrakce omezující se jen na pružný rozptyl záření, tj. rozptyl, kdy se nemění energie RTG fotonu. Prochází-li záření (jakékoli elektromagnetické záření) TF (obecně jakoukoli látkou), dostávají se atomy, resp. molekuly a ionty, do proměnného elektrického pole, které v těchto indukuje dipólový moment. Tento vysílá do všech směrů prostoru sekundární elektromagnetické záření o stejné frekvenci, jaká je v případě záření primárního. Je-li prostředí opticky homogenní, sekundární záření se vyruší díky interferenci, a to ve všech směrech kromě směru původního šíření. Nedochozí k rozptylu záření. Naopak pokud není prostředí opticky homogenní, sekundární záření se interferencí nevyruší a rozptýlené záření vzniká. Tento fyzikální jev je označován jako rozptyl záření. Intenzita rozptýleného záření roste s klesající vlnovou délkou dopadajícího záření.

K difrakci však dochází u nehomogenních prostředí jen v případech, kdy se vlnová délka záření přibližuje velikosti částic látky, s níž záření interaguje. Právě proto se využívá RTG záření, které si lze představit jako proud fotonů o energii E nebo jako elektromagnetické pole definované frekvencí ν a vlnovou délkou λ , jenž je srovnatelná s meziatomovými vzdálenostmi (od 10^{-10} do 10^{-9} m) v krystalech materiálů, které jsou pro toto záření opticky nehomogenní. Díky tomu je metoda schopna poskytovat informace o krystalické struktuře TF. Při difrakci dopadá vlna primárního RTG záření na atomy v krystalu – k difrakci záření tedy dochází na atomových rovinách krystalické mřížky, jejichž mezirovinné vzdálenosti odpovídají vlnové délce záření. Zatímco jádra atomů zůstávají vzhledem ke značné hmotnosti v klidu, elektronové obaly atomů se rozkmitají stejnou frekvencí jakou má primární záření a stanou se zdrojem sekundárního záření, jehož vlnová délka je totožná s vlnovou délkou primárního záření. Kromě toho dochází k interferenci vln vysílaných jednotlivými elektrony, přičemž tyto mohou být vůči sobě fázově posunuty. Interference záření sekundárního přitom způsobuje, že se v některých místech zesílí, a v některých naopak zeslabí záření. Toto je zcela jasně patrné z tzv. difraktogramu (viz *Kap. VIII. – 5.3.*).

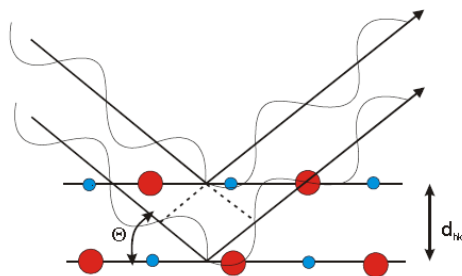
Pro popis difrakce se často používá Braggova rovnice (viz Obr. 31). Popis vychází z představy, že difraktovaný paprsek vzniká „odrazem“ od určité soustavy rovnoběžných rovin, v nichž jsou atomy v krystalu lokalizovány. Platí, že paprsek dopadající i difraktovaný svírá s danou soustavou rovin stejný úhel, který odpovídá zákonu odrazu. Záření difraktované různými atomy dané roviny se superponuje se stejnou fází, podobně jako je tomu při obyčejném odrazu na rovinném rozhraní. Naproti tomu záření difraktované atomy ze sousední roviny ve vzdálenosti d má dráhový rozdíl $2d\sin\theta$. Záření difraktované různými rovinami krystalické mřížky se tedy superponuje, a to za podmínky označované právě jako Braggova rovnice

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{VII.5.})$$

Z rovnice vyplývá, že difrakční maximum vzniká tehdy, pokud se dráhový rozdíl vln rozptýlených na sousedních atomových rovinách v krystalické mřížce rovná celočíselnému násobku vlnové délky použitého RTG záření. [6],[23],[34]



Obr. 30 – Schéma difrakce [23]



Obr. 31 – Znázornění Braggovy rovnice [6]

5.2. Experimentální vybavení

5.2.1. Difraktometr PANalytical X'Pert Pro

Všechny z níže uvedených experimentů byly prováděny na automatickém práškovém difraktometru PANalytical X'Pert Pro (viz Obr. 32). Zdrojem RTG záření je rentgenka s měděnou (Cu) anodou vytvářející divergentní svazek záření $\text{CuK}\alpha_1$ o vlnové délce $1,540598 \cdot 10^{-10}$ m (provozní režim 40 kV a 30 mA). Rentgenka je vybavena automatickou divergenční clonou, která umožňuje udržování konstantní plochy povrchu analyzovaného vzorku, jenž je vystavena záření, a to nezávisle na difrakčním úhlu 2θ , a tzv. protirozptylovou clonou. Vzhledem k využití automatické divergenční clony je nutné provádět při vyhodnocování difraktogramu SW korekci. Jejím úkolem je přepočítání intenzity, a to tak, jako kdyby byly tyto měřeny s pevnou clonou, kdy je ozařovaný objem vzorku konstantní. Při použití automatické clony totiž ozařovaný objem roste s rostoucím úhlem 2θ , tzn. RTG záření proniká s rostoucím úhlem 2θ hlouběji do vzorku. Dále jsou součástí difraktometru vyměnitelné clony s pevnými štěrbinami, které slouží k nastavení šířky svazku záření na povrchu analyzovaného vzorku.

Difraktované záření se detekuje ultrarychlým polovodičovým detektorem PIXcel. Jeho výhodou je vysoká rozlišovací schopnost a maximální zkrácení doby měření při současném zachování statistiky záznamu. To je zajištěno celkem 256 segmenty snímajícími difraktované záření. Ve skenovacím módu postupně všechny tyto segmenty detektoru přejíždí v nastaveném rozsahu úhlu 2θ každý bod. Jejich počet určuje nastavený krok záznamu. V případě prováděných experimentů se jednalo o $0,04^\circ$, a to v rozmezí úhlů 15° až 65° . Doba, po kterou je v daném bodě difraktogramu snímáno difraktované záření, tzv. čas na krok, pak udává doba přejetí všech segmentů přes 1 konkrétní hodnotu úhlu 2θ . Doba měření každého z difraktogramů trvala cca 12 h, a to při čase na krok 40 s. Výhodou difraktometru je i systém PreFIX umožňující snadnou a rychlou výměnu nejrůznějšího příslušenství nutného pro analýzu, vysokoteplotní reakční komůrka konstruovaná pro teploty do 900°C a dovolující měření od tlaku 1 mbar až do 10 bar. [72]



Obr. 32 – Difraktometr PANalytical X'Pert Pro

5.2.2. Software

Parametry měření (např. typ geometrie, plocha ozařovaná RTG zářením, úhlový krok, čas na krok, typ detektoru, atd.) byly nastavovány SW PANalytical X'Pert Data Collector. Po spuštění měřicího programu s nastavenými parametry pracuje difraktometr bez nutnosti jakéhokoli zásahu obsluhy. Zpracování dat bylo provedeno s využitím PANalytical SW X'Pert High Score Plus, který využívá celosvětové databáze difraktogramů, např. databázi PDF-4+ (z angl. Powder Diffraction File). SW disponuje i řadou užitečných výpočetních metod. Například umožňuje za pomoci tzv. Rietveldovy analýzy stanovit poměrné zastoupení jednotlivých fází ve zkoumaném vzorku. [72]

VIII. POPIS EXPERIMENTÁLNÍCH METOD A JEJICH VÝSTUPY

1. UV – Vis spektroskopie

Pokud jde o určování vlastností Si TF pomocí UV-Vis spektroskopie, postupovalo se následovně. Nejprve byl přístroj 2 h temperován. Následovalo měření reference, v tomto případě se jednalo o vzduch, tj. držák na vzorky v pravé části přístroje byl prázdný. Poté byly do držáku postupně umísťovány jednotlivé TF a měřena transmittanční spektra. Protože bylo použito měření, při němž se při určité vlnové délce porovnával tok, resp. intenzita záření prošlého vzduchem (referenčním vzorkem) s tokem, resp. intenzitou záření prošlého vzorkem zkoumaným, nebylo nutné zabývat se nespecifickými ztrátami intenzity záření.

1.1. Transmittanční spektra

Primárním výstupem experimentální metody je záznam údajů ve formě transmittančního spektra neboli spektrogramu. Jde o závislost intenzity absorpce, kterou lze charakterizovat transmittancí nebo absorbcí, popř. závislost emise na energii elektromagnetického záření, event. na veličinách od této odvozených (tj. vlnová délka, frekvence). Z transmittančních spekter jednotlivých vzorků byly poté určeny s využitím matematických funkcí (Cauchyho vztah), resp. modelů (Sellmeierův model) jak informace týkající se propustnosti TF pro vlnové délky, resp. integrální propustnosti pro určitý spektrální rozsah, tak některé další parametry ovlivňující významnou měrou vlastnosti TF FV článku – šířka zakázaného pásu E_g , tloušťka vrstvy d a index lomu n , který je spolu s extinkčním koeficientem k tzv. optickou funkcí. Vzhledem k tomu, že jsou tyto funkce vlnové délky, hovoří se o spektrálním indexu lomu $n(\lambda)$ a o spektrálním extinkčním koeficientu $k(\lambda)$.

Optická odezva TF na dopadající elektromagnetické záření se často vyjadřuje jako komplexní index lomu $N(\omega)$, jehož reálnou, resp. imaginární částí, je index lomu $n(\omega)$, resp. koeficient extinkce $k(\omega)$. Reálná složka charakterizuje fázovou rychlost šíření elektromagnetické vlny ve vodivém prostředí a odpovídá indexu lomu dielektrika, složka imaginární charakterizuje tlumení elektromagnetické vlny v absorbujícím prostředí. Obecně se komplexní index lomu používá u materiálů, které nejsou transparentní. U materiálů transparentních se hovoří jen o indexu lomu. Hodnota indexu lomu TF souvisí s depozičními podmínkami, zejména s teplotou substrátu T_s . Obecně platí, že s rostoucí T_s dochází k posunu indexu lomu v závislosti na vlnové délce směrem k vyšším hodnotám. Komplexní index lomu je svázán i s dielektrickou funkcí, která charakterizuje odezvu materiálu na vnější elektromagnetické pole. Vzhledem k tomu, že je extinkční koeficient k spjatý dle vztahu (VIII.1.) s absorpčním koeficientem α , poskytuje imaginární složka komplexního indexu lomu informace o tom, zda materiál absorbuje, nebo neabsorbuje dopadající záření.

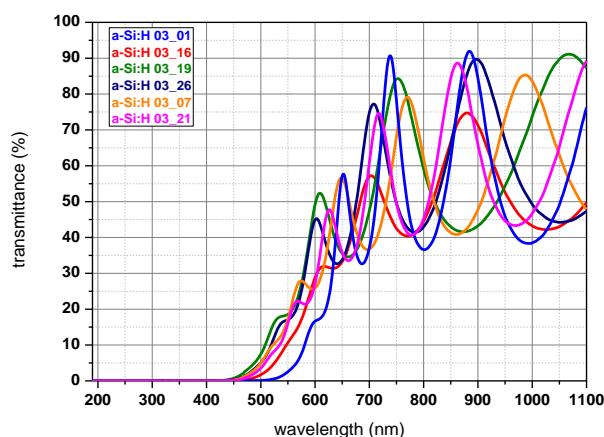
$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{VIII.1.})$$

Kromě koeficientu extinkce má koeficient α souvislost s intenzitou záření I_0 , které na zkoumaný vzorek dopadá, a intenzitou záření I od vzorku se odrážejícího. Koeficient α je možné definovat prostřednictvím intenzity I na pozici x v TF o tloušťce d , kde na pozici $x = 0$ je intenzita I_0 . [54]

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{VIII.2.})$$

1.1.1. Transmittanční spektra pro deponovanou sérii vzorků

Transmittanční spektra pro sérii Si TF vzorků byly získány s využitím spektrofotometru SPECORD 210 BU, resp. pomocí SW WinASPECT a OriginPro 8.6 (viz Obr. VII a Obr. III v Příloze). Tato byla měřena v rozsahu vlnových délek 190 až 1100 nm, jak je zřejmé z Obr. Ia-f v Příloze a Obr. 33, resp. z Tab. 3, která shrnuje hodnoty transmittancí T pro vybrané vlnové délky u vzorku a-Si:H 03_01. Z důvodu značné velikosti souboru naměřených hodnot T (několik tisíc hodnot) jsou pro ukázkou obsahem tabulky jen vybrané údaje.



Obr. 33 – Porovnání transmittančních spekter

vzorek 03_01							
λ [nm]	T [-]	λ [nm]	T [-]	λ [nm]	T [-]	λ [nm]	T [-]
190	0,000	213	0,000	236	0,000	282	0,000
259	0,000	305	0,000	328	0,000	351	0,000
376	0,000	407	0,000	432	0,000	463	0,000
488	0,001	519	0,004	575	0,076	598	0,164
635	0,345	654	0,573	691	0,331	710	0,468
747	0,830	766	0,540	803	0,366	821	0,406
822	0,410	877	0,898	878	0,903	933	0,553
934	0,547	989	0,384	990	0,384	1044	0,474
1045	0,474	1059	0,532	1073	0,600	1072	0,595
1073	0,600	1086	0,679	1087	0,685	1100	0,763

Tab. 3 – Hodnoty transmittancí vzorku a-Si:H 03_01 pro vybrané vlnové délky

1.1.1.1. Vliv vlnové délky na hodnoty transmittance

Z Obr. Ia-f v Příloze a Obr. 33 vyplývá, že se transmittanční spektra pro jednotlivé TF poměrně výrazně liší. Zatímco u vzorků, v nichž převažuje amorfnní fáze nad fází mikrokystalickou, mají hodnoty transmittančních maxim a minim s rostoucí vlnovou délkou λ jen nepatrně vzestupný charakter, u vrstev s převahou mikrokystalické fáze, se zvyšuje transmittance T v maximech i minimech s rostoucí λ výrazněji. Ve Vis oblasti (tj. vlnové délky od 360 do 790 nm) absorbují nejvíce TF vzorky, v nichž je více zastoupena amorfnní fáze. Naopak v IR oblasti (od 790 do 1100 nm) vykazují vyšší hodnotu transmittance T TF s vyšším ředěním R , tj. vrstvy mikrokystalické. Právě to je jedním z důvodů, proč je velmi výhodné využití TF z a-Si:H a μ -Si:H v jediném FV článku. Spojení těchto 2 materiálů v důsledku vede, díky značnému nárůstu počtu absorbovaných fotonů elektromagnetického slunečního záření a s tím úzce souvisejícímu nárůstu generovaných párů elektron-díra, k maximalizaci proudového zisku FV článku. Maximalizaci napěťového zisku je pak možné dosáhnout maximalizací využití energie fotonů.

1.1.1.2. Vliv vlnové délky na posun absorpční hrany

Odlišnosti nejsou jen v průběhu závislosti transmitance T na vlnové délce λ , ale i v různém posunu absorpční hrany. Pojem „absorpční hrana“ lze vysvětlit pomocí přechodu elektronu z valenčního do vodivostního pásu. Tento nastává jen v případě, kdy je energie fotonů elektromagnetického záření větší než energie odpovídající šířce zakázaného pásu E_g , tzn. vzdálenosti mezi dnem vodivostního pásu a vrcholem pásu valenčního. V oblasti menších energií fotonů, kdy tyto nejsou schopny excitovat valenční elektrony, je absorpce malá. Pokud se však přiblíží energie fotonu energii E_g , absorpce začne prudce stoupat. Tento typický průběh absorpce materiálu v závislosti na energii E dopadajících fotonů se označuje pojmem „absorpční hrana“. Jinak řečeno – absorpční hrana je maximální vlnová délka odpovídající minimální energii, kterou je nutné dodat fotonem elektronu, aby mohl tento přejít z valenčního pásu do pásu vodivostního. Polovodiče s přímým zakázaným pásem, tzn. amorfní TF, mají absorpční hranu strmější v porovnání s polovodičovými materiály se zakázaným pásem nepřímým, tzn. TF s převažující mikrokrytalickou fází. Pro absorpční hranu, resp. pro minimální frekvenci ν_{\min} , při níž dochází k přímému přechodu, platí

$$h\nu_{\min} = E_g \quad (\text{VIII.3.})$$

Absorpční hrana, resp. minimální frekvence ν_{\min} , při které se uskutečňuje nepřímý přechod doprovázený absorpcí fononu, je pak dána vztahem

$$h\nu_{\min} = E_g - E_F \quad (\text{VIII.4.})$$

V souvislosti s různým posunem absorpční hrany byl sledován kvantový velikostní jev QSE (z angl. Quantum Size Effect). Jde o jev, kdy jsou elektrické, optické, tepelné a mechanické vlastnosti pevných látek do určité míry ovlivněny snížením velikosti částic. V případě polovodičů se QSE projevuje zejména u vzorků, kdy je 1 (v případě TF) nebo více (u kvantových teček) rozměrů velmi malý, tj. v řádech μm nebo nm . V oblasti TF FV je důležitý proto, že je doprovázen zvýšením absorpce elektromagnetického záření, resp. posunem absorpční hrany směrem k vyšší vlnové délce λ s klesající tloušťkou vrstvy, resp. s klesajícím ředěním R (viz Obr. IIIa-f v Příloze a Obr. 33). Tento modrý posun energií šířky zakázaného pásu k vyšším hodnotám energie E , resp. k nižším hodnotám vlnové délky λ , pozorovaný v souvislosti s rostoucím ředěním R nastává v důsledku vytvoření (snížení) velikosti krystalitů s různými dielektrickými konstantami. Obecně platí, že s rostoucí tloušťkou TF roste počet rozptylových center (strukturních nehomogenit) uvnitř vrstvy, která mají za následek absorpci nebo odraz dopadajícího elektromagnetického záření v blízkosti absorpční hrany. Tloušťku vzorku lze tedy odvodit z počtu transmitančních minim, resp. maxim. Čím více minim, resp. maxim, transmitanční spektrum obsahuje, tím větší je tloušťka Si TF. Počet minim a maximum je „odrazem“ již zmíněného interferenčního jevu.

Transmitance TF deponovaných na substrát je nejen nelineární funkcí tloušťky vrstvy, ale také vlnové délky záření λ , indexu lomu n , extinkčního koeficientu TF k i substrátu. [52],[59]

1.2. Fitování

Pojem „fitování“ lze definovat jako aproximaci naměřených dat analytickými funkcemi. V podstatě se jedná o určení nepřímo měřených veličin, v tomto případě např. o určení spektrálně závislého indexu lomu $n(\lambda)$ a tloušťky Si TF d z měření transmitančních spekter (fitování nebylo použito pouze u UV-Vis spektroskopie, ale i u ostatních experimentálních metod). V praxi známe relaci mezi naměřenými veličinami, která ale obsahuje neznámé konstanty. Pokud proměříme závislost mezi těmito veličinami a poté provedeme fitování, zjistíme hodnoty jednotlivých konstant. Pokud tedy existují z měření N dvojic hodnoty $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_N, y_N)$, pak získáme díky fitování funkční závislost $Y = f(X)$. V případě uvedených experimentů se jedná např. o závislost $n(\lambda)$.

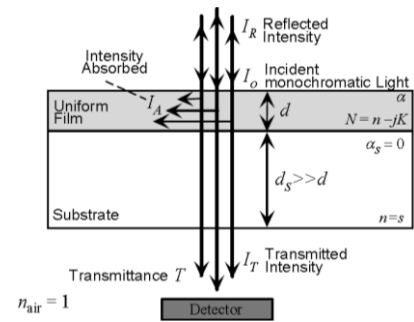
S využitím regresní analýzy lze závislost dále upravit. Základem regresní analýzy je předpoklad, že nezávisle proměnná X je deterministická veličina a závisle proměnná Y je veličina stochastická. Jinak řečeno: rozptýlený proměnný X není náhodný, naopak u proměnné Y náhodný je. Vyneseme-li naměřené hodnoty x_1, x_2, \dots, x_N a y_1, y_2, \dots, y_N do grafu, nezískáme tedy proto jednoznačnou funkční závislost, ale pouze rozptýlený soubor bodů, z něhož je možné usuzovat teoretický průběh funkce. Za účelem jeho získání je nutné najít aproximační funkce, jenž jsou často lineárními kombinacemi konečného počtu funkcí $f_k(x_i)$. Pro jednotlivé konkrétní případy ale neexistuje obecný matematický popis, který by umožnil nalezení co nejlépejší aproximační funkce. Optimální aproximační funkce se tedy proto hledá na základě matematické statistiky, přičemž lze dokázat, že nejlepší odhad lze získat s využitím metody nejmenších čtverců.

Pro fitování transmittančních spekter byl použit SW TF-SpecFit a TF-SpecGap (viz *Kap. VII. – 1.2.2.*). Jde o SW vyvinutý přímo v NTC, který je implementován do prostředí MATLAB. Využit byl tento SW za účelem zjištění tloušťky TF a jejich indexu lomu, resp. k tzv. poloautomatickému určení optické šířky zakázaného pásu polovodiče.

1.2.1. Praktické využití softwaru TF-SpecFit

1.2.1.1. Swanepoelův model

Použití SW TF-SpecFIT částečně omezuje spektrálně závislý index lomu n a extinkční koeficient k a interference, kterou vykazují v důsledku odrazů záření na fázových rozhraních (TF-substrát) spektrální závislosti optické propustnosti TF, a dále pak skládání vln odražených a vln vzorkem prošlých. Z důvodu vzniku interferenčního jevu byl pro vyhodnocení experimentálně získaných dat aplikován Swanepoelův model. S jeho pomocí lze určit z jednotlivých poloh interferenčních minim a maxim v oblasti s nízkou absorpcí některé optické parametry i tloušťku TF d vrstev, a to s jejím homogenním i nehomogenním průběhem.



Obr. 34 – Vysvětlení Swanepoelova modelu [68]

Jak znázorňuje Obr. 34, Swanepoelův model vycházející ze čtyřvrstvého transmisního modelu dává do souvislosti spektrální transmittanci $T(\lambda)$ s tloušťkou TF d , spektrálním indexem lomu n , absorpčním koeficientem α a spektrálním extinkčním koeficientem k deponované TF na substrátu o indexu lomu s (předpoklad: substrát je neabsorbujícím prostředím, $k_s = 0$) [67],[68]

$$T(\lambda) = \frac{A'x}{B'x - C'x + D'x^2} \quad (\text{VIII.5.})$$

$$A' = 16s(n^2 + k^2) \quad (\text{VIII.6.})$$

$$B' = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2] \quad (\text{VIII.7.})$$

$$C' = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2 \cos \varphi - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2 \sin \varphi \quad (\text{VIII.8.})$$

$$D' = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-s^2) + k^2] \quad (\text{VIII.9.})$$

$$\varphi = \frac{4\pi d}{\lambda} \quad (\text{VIII.10.})$$

$$x = e^{-\alpha d} \quad (\text{VIII.11.})$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{VIII.12.})$$

1.2.1.2. Disperzní modely pro určení indexu lomu a extinkčního koeficientu

Závislost indexu lomu n , resp. extinkčního koeficientu k na vlnové délce λ udává charakteristická disperze látky $\partial n/\partial \lambda$, kterou lze určit derivováním disperzní závislosti. Její průběh se vyjadřuje aproximačními rovnicemi (viz Tab. 4), které se využívají právě při aplikaci Swanepoelova modelu.

název	reálná část	imaginární část
Cauchyho vztah	$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} + \dots \quad (\text{VIII.13.})$	$k(\lambda) = A_k + \frac{B_k}{\lambda^2} + \frac{C_k}{\lambda^4} + \dots \quad (\text{VIII.14.})$
	A_n, B_n, C_n , resp. A_k, B_k, C_k – vyrovnávací parametry	
Sellmeierův vztah	$n(\lambda) = \left(A_n + \frac{B_n \lambda^2}{\lambda^2 - C_n} \right)^{1/2} \quad (\text{VIII.15.})$	$k(\lambda) = \left[n(\lambda) \left(B_1 \lambda + \frac{B_2}{\lambda} + \frac{B_3}{\lambda^3} \right) \right]^{-1} \quad (\text{VIII.16.})$ nebo $k(\lambda) = 0 \quad (\text{VIII.17.})$
	A_n, B_n, C_n , resp. B_1, B_2, B_3 – vyrovnávací parametry	
Tauc-Lorentzův klasický oscilační model	$n^2 - k^2 = 1 + \frac{A \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2 + \frac{g \lambda^2}{\lambda - \lambda_0^2}} \quad (\text{VIII.18.})$	$2nk = \frac{A \sqrt{g} \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + g \lambda^2} \quad (\text{VIII.19.})$
	λ_0 – oscilační centrální vlnová délka, A – oscilační síla, g – tlumící faktor	
Forouhi-Bloemerova disperzní relace	$n(E) = n(\infty) + \sum_{i=1}^q \frac{B_{oi} E + C_{oi}}{E^2 - B_i E + C_i} \quad (\text{VIII.20.})$	$k(E) = \sum_{i=1}^q \frac{A_i (E - E_g)^2}{E^2 - B_i E + C_i} \quad (\text{VIII.21.})$
	$B_{oi} = \frac{A_i}{Q_i} \left(-\frac{B_i^2}{2} + E_g B_i - E_g^2 + C_i \right) \quad (\text{VIII.22.})$	
	$C_{oi} = \frac{A_i}{Q_i} \left((E_g^2 + C_i) \frac{B_i^2}{2} - 2 E_g C_i \right) \quad (\text{VIII.23.})$	
	$Q_i = \frac{1}{2} (4 C_i - B_i^2)^{1/2} \quad (\text{VIII.24.})$	
	$n(\infty), A_i, B_i, C_i, E_g$ – nezávislé vyrovnávací parametry	
Drudeho model	$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu)} \quad (\text{VIII.25.})$	
	$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2}{m} \quad (\text{VIII.26.})$	
	ω_p – plazmová frekvence, ν – elektronová rozptylová frekvence	

Tab. 4 – Disperzní modely pro určení indexu lomu a extinkčního koeficientu

První z možných rovnic je Cauchyův vztah pojmenovaný podle Augustina Louise Cauchyho. Vztah představuje empirický model pevné látky, který se používá pro popis neabsorbujícího, popř. slabě absorbujícího materiálu, ve Vis části spektra. Využívá se proto primárně pro transparentní materiály a tam, kde index lomu n klesá s rostoucí vlnovou délkou záření λ . Není příliš ideální pro fitování v oblasti blízké IR oblasti. Vychází z toho, že při nekonečné vlnové délce λ nabývá index lomu n konečné hodnoty a při $\lambda = 0$ je naopak jeho hodnota nekonečná. Cauchy tuto závislost aproximoval řadou s 1 absolutním členem (A_n) a několika dalšími členy (B_n, C_n), které jsou nepřímo úměrné sudé mocnině vlnové délky λ . Dalším potenciálně použitelným je vztah Wolfganga von Sellmeiera, který je zobecněním předchozího. Stejně jako Cauchyův vztah, tak i Sellmeierův empirický vztah se využívá pro transparentní materiály a dále materiály polovodičové. Oproti Cauchyho rovnici je tato vhodná pro blízkou IR oblast, ale také pro střední IR oblast.

Třetí metodou používanou pro stanovení indexu lomu n a extinkčního koeficientu k je Tauc-Lorentzův klasický oscilační model⁶ – 1 z disperzních modelů dielektrické funkce, který popisuje

⁶ Ve vztahu pro reálnou část komplexního indexu lomu je 1. člen na pravé straně (tj. 1) dielektrická funkce pro $\lambda = 0$.

dobře amorfni fáze. Pro krystalické fáze není ale příliš ideální. K popisu pevných látek využívá klasický nekvantový přístup odpovídající hmotě na pružině s tlumením a buzením vnější silou. Atomy a molekuly materiálu reprezentují malé pružné oscilující elektrické dipóly. Látku, kterou se elektromagnetické vlny šíří, si lze podle tohoto modelu představit jako soubor tlumených oscilátorů s vlastní frekvencí ω_0 buzených harmonickou vnější silou o frekvenci ω . Elektronů vázané k jádru přitažlivou silou, jejíž velikost je úměrná výchylce z rovnovážné polohy, jsou v důsledku interakce s procházející elektromagnetickou vlnou z této polohy vychýleny. Čtvrtou potenciálně použitelnou metodou jsou Forouhi-Bloomerovy disperzní relace, které byly primárně vyvinuté pro modelování komplexního indexu lomu krystalických polovodičových materiálů. Prakticky se využívají při analýze vlastností série polovodičových TF s využitím měření reflektance. Posledním modelem, s jehož pomocí lze určit indexy n a k , je Drudeho model. Tento lze ale aplikovat téměř výhradně na kovy, u nichž je dielektrická funkce silně závislá na vlnových nosičích elektrického náboje.

Pro účely analýzy vlastností Si TF byl pro určování reálné části indexu lomu n zvolen Sellmeierův vztah a pro imaginární složku indexu lomu k pak Cauchyho vztah, tzn. (VIII.15.) a (VIII.14.). Z těchto vybraných modelů plyne závislost transmittance na indexu lomu $n(\lambda) = n(A_n, B_n, C_n)$, extinkčním koeficientu $k(\lambda) = k(A_k, B_k, C_k)$, tloušťce vrstvy d a vlastnostech substrátu $s(\lambda)$.

$$T(\lambda) = T(n(A_n, B_n, C_n), k(A_k, B_k, C_k), d, s(\lambda)) \quad (\text{VIII.27.})$$

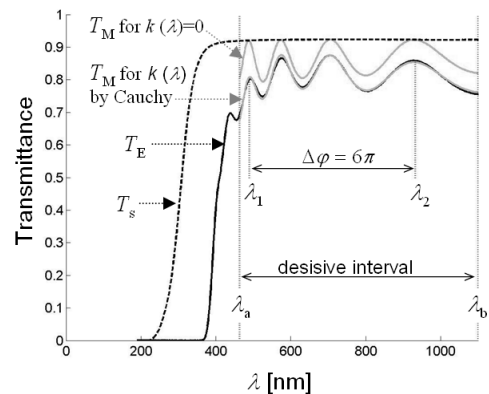
Vzhledem k tomu, že jsou parametry substrátu známy, není známo 7 parametrů, a to $A_n, B_n, C_n, A_k, B_k, C_k$ a d . [68]

1.2.1.3. Metoda založená na fázovém rozdílu interferencí

Swanepoelův model využívá za účelem určení optických parametrů TF tzv. obálkovou metodu, jejíž použití není vždy výhodné (např. pokud transmittanční spektrum obsahuje jen menší počet interferencí). To je důvodem, proč byl model doplněn o metodu založenou na informacích o fázovém rozdílu na interferencích $\Delta\varphi$ v transmissním spektru, tj. např. mezi 2 vybranými lokálními extrémů v analyzovaném spektru.

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = 4\pi d \left(\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right) \quad (\text{VIII.28.})$$

Umístění 2 různých lokálních extrémů v transmissním spektru, které se projeví jako interference, popisuje vlnová délka λ_i ($i = 1, 2$). Tato je zakreslena v Obr. 35, jenž vyjadřuje 3 transmittanční spektra – spektrum substrátu T_s , experimentálně určené spektrum T_E a modelované spektrum T_M . Právě na minimalizaci odchylky mezi experimentálně získanými daty závislosti transmittance T_E na vlnové délce λ a predikcí hodnot transmittance T_M s využitím zvoleného modelu je založen použitý SW TF-SpecFit. Vlnové délky λ_1 a λ_2 představují příklad fázového rozdílu $\Delta\varphi$, vlnové délky λ_a a λ_b pak ohraničují oblast důležitou pro proces fitování. V závislosti na struktuře Swanepoelova modelu je $\Delta\varphi$ celočíselným násobkem. Může proto být relativně snadno odhadnut z měřeného transmissního spektra. Po dosažení vztahu pro index lomu, tj. Sellmeierova vztahu (VIII.15.), do vztahu pro fázový rozdíl $\Delta\varphi$ (VIII.28.) je možné získat vztah pro predikovaný, tj. modelovaný, fázový posun $\Delta\varphi_M$



Obr. 35 – Transmittanční spektra

$$\Delta\varphi_M = 4\pi d \left[\left(\frac{A_n}{\lambda_1^2} + \frac{B_n}{\lambda_1^2 - C_n^2} \right)^{1/2} - \left(\frac{A_n}{\lambda_2^2} + \frac{B_n}{\lambda_2^2 - C_n^2} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{VIII.29.})$$

Srovnání experimentálně získané hodnoty $\Delta\varphi_E$ s predikovanou hodnotou $\Delta\varphi_M$ umožní efektivně vybrat hodnoty parametrů, které se využívají jako výchozí bod pro fitování. V 1. aproximaci se při

fitování předpokládá nulový extinkční koeficient, tzn. $k = 0$. Zbývá tedy určit celkem 4 parametry, a to konstanty A_n , B_n a C_n ze Sellmeierova modelu a tloušťku vrstvy d . Co se týká parametru C_n , provedením série numerických výpočtů bylo zjištěno, že se jeho hodnota mění v širokém rozsahu vlnových délek jen velice málo. Navíc se jedná o malé číslo (kladné nebo záporné), které se ještě zmenší po vydělení 4. mocninou vlnové délky λ . Hodnota C_n pak závisí na šířce analyzovaného spektra, tzn. šířce spektra, v níž budou naměřené hodnoty prokládány regresní křivkou, na rozmezí naměřených hodnot a fluktuacích, tzn. velikosti jednotlivých výchylek. Jejím hlavním úkolem je v podstatě „jen“ zpřesnění výsledků. V řadě případů, například fituje-li se malý interval vlnových délek, postačují proto pouze první 2 členy Sellmeierova vztahu. Při fitování Si TF byla zvolena hodnota C_n tak, aby zajistila vhodný krok pro mapování prostoru všech možných hodnot parametrů ve vybraném rozmezí vlnových délek, a to hodnocením tzv. reziduální funkce $R_{\Delta\varphi}$

$$R_{\Delta\varphi} = \Delta\varphi_E - \Delta\varphi_M \quad (\text{VIII.30.})$$

Dále musí být provedena optimalizace, jejímž účelem je korekce zvolené hodnoty parametru C_n nebo určení parametrů charakterizujících absorpci. To vede k nelineárnímu multiparametrickému optimalizačnímu procesu, během něhož se uplatňuje gradientní metoda. Důvodem jejího použití je zejména skutečnost, že se může při multiparametrické optimalizaci s poměrně komplexní funkcí vyskytovat hned několik lokálních minim a fyzikálně vhodné řešení nemusí odpovídat globálnímu minimu. Při aplikaci gradientní metody byla použita reziduální funkce ve tvaru určitého integrálu s mezemi λ_a a λ_b , které specifikovaly interval rozhodující pro fitování

$$R_T = \frac{1}{\lambda_b - \lambda_a} \left[\int_{\lambda_a}^{\lambda_b} (T_E(\lambda) - T_M(\lambda))^2 d\lambda \right]^{1/2} \quad (\text{VIII.31.})$$

1.2.1.4. Postup fitování parametrů

Prvním krokem při fitování s využitím TF-SpecFit byl import experimentálně získaných hodnot transmittance TF, resp. její závislosti na vlnové délce elektromagnetického záření (viz Panel I na Obr. IX v Příloze). Dále je nutné do procesu fitování zahrnout transmittanci substrátu T_s , na němž je TF deponována. Ve 3. kroku byla provedena základní lokalizace extrému následována zpřesněním jejich polohy. Neméně důležité pak bylo nastavení parametrů pro mapování fázového rozdílu a vytvoření scatter grafu. Pro daný fázový rozdíl $2N\pi$ (N určuje fázový rozdíl mezi nastavenými lokálními extrémy v násobcích 2π), parametr C a tloušťku vrstvy d_i , lze najít množinu bodů $[A_i, B_i]$, pro kterou je fázový rozdíl mezi zvolenými extrémy shodný jak pro model, tak pro experimentálně získané hodnoty transmittancí T .

Vhodné parametry d_{\min} , A_{\max} , B_{\max} byly nastaveny pomocí tlačítka „n-set“, a to podle odhadu maximální hodnoty indexu lomu n_{bar} . Tato množina tvoří v rovině AB křivku H , jejíž poloha se mění s předpokládanou tloušťkou TF d . V každém bodě křivky H je možné určit hodnotu odchylky poloh minim a maxim mezi modelem a experimentem. Odchylka může být zobrazena pomocí scatter grafu (viz Panel 3 na Obr. IX v Příloze), v němž se zobrazují vyšší hodnoty odchylek červeně až černě, menší pak až bíle. Hustotu scatter zobrazení, resp. délku výpočtu určují parametry k udávající počet kroků v intervalu. Po nastavení parametrů pro mapování fázového rozdílu následovalo nastavení rozsahu vlnových délek pro fitování a volba počátečního bodu pro fitování, tj. nastavení parametrů A a B . Počáteční odhad se provádí pomocí tlačítka *Set X0*, díky němuž lze graficky (viz Panel 3) určit lokální minimum odchylky. V dalším kroku byla provedena identifikace parametrů A , B , C , d a K_1 , K_2 , K_3 . Poté následovalo samotné fitování.

1.2.2. Praktické využití softwaru TF-SpecGap

SW TF-SpecGap byl využit pro poloautomatické vyhodnocení efektivní⁷ optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} , a to na základě Tauovy metody. Pro určení šířky SW používá výpočet z transmisního měření v oblasti absorpční hrany. Mimo jiné umožňuje interaktivní výběr oblasti blízké k absorpční hraně a následně automatické skenování polohy inflexních bodů i určení kontrolních parametrů, které ukazují stabilitu hodnoty optické šířky zakázaného pásu vůči poloze inflexního bodu. Tímto parametrem je např. linearita křivky v blízkém okolí inflexního bodu. Šířka zakázaného pásu patří, jak bylo zmíněno, k nejdůležitějším parametrům polovodičů v souvislosti s jejich využitím ve FV. Zásadní je skutečnost, že se u polovodičů rozlišují na základě souřadnic valenčních a vodivostních pásů 2 typy tohoto pásu, a to elektrický a optický. V souladu s tím se polovodičové materiály rozdělují na přímé a nepřímé. Představitelem nepřímých polovodičů je c-Si, jehož elektrická šířka zakázaného pásu dosahuje hodnoty cca 1,1 eV, šířka optická cca 2,4 eV. Naopak do skupiny polovodičů přímých patří a-Si, který charakterizuje elektrická i optická šířka zakázaného pásu cca 1,7 eV. Ve všech případech jde o „ideální“ hodnoty. Šířka zakázaného pásu E_g^{opt} může být definována několika způsoby. Jedním z těchto je již uvedená (viz *Kap. V. – 3.1.1.1.*) definice na základě energie fotonů E_{04} . Hodnota E_{04} je vždy větší než je E_g^{opt} (např. pro a-Si:H je to 1,8 až 1,9 eV). Rozdíl $E_{04} - E_g^{\text{opt}}$ se přitom přisuzuje šířce hrany pohyblivosti vodivostního pásu. V TF, kde převládá amorfni fáze nad krystalickou, není tento rozdíl závislý na ředění R . [75],[83]

1.2.2.1. Použitý algoritmus

SW TF SpecGap využívá algoritmus, který je založen na metodě používající tečny v inflexním bodě křivky závislosti $(\alpha h\nu)^q$ na energii fotonů $h\nu$ v blízkosti absorpční hrany. Písmenem q se označuje exponent, jehož hodnota závisí na pásovém přechodu materiálu – pro přímý přechod je roven $\frac{1}{2}$, pro přechod nepřímý pak SW využívá Tauovy definice, podle které je šířka zakázaného pásu v oblasti střední absorpce určena vztahem vyjadřujícím parabolickou závislost hustoty stavů ve vrstvě na energii fotonů $h\nu$

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (\text{VIII.32.})$$

Parametr B poskytuje informace o indukovaní neuspořádanosti v závislosti na hodnotě E_g^{opt} , resp. na optickém přechodu elektronu mezi valenčním pásem a pásem vodivostním, jenž má souvislost s neuspořádaností struktury materiálu. Hodnota B závisí na součinu oscilační síly zmíněného přechodu, deformačním potenciálu a střední odchylce atomových souřadnic (u a-Si zejména na střední distribuci vazebného úhlu mezi jednotlivými atomy Si). Tuto hodnotu lze do určité míry ovlivnit depozičními podmínkami při vytváření Si TF, tzn. absorpci materiálu je možné ovlivnit změnou depozičních podmínek. Graficky se zmíněný vztah znázorňuje Tauovým grafem (viz Obr. 46), který vyjadřuje závislost $(\alpha E)^{1/2}$ na energii fotonů E , a jehož lineární část se extrapoluje k ose energií fotonů. Průnik extrapolační čáry s touto osou definuje E_g^{opt} . [67],[83]

1.2.2.2. Postup fitování parametrů

V 1. kroku fitování s využitím SW TF-SpecGap byla, analogicky jako v případě SW TF-SpecFit, importována experimentálně získaná data. Následně pak byla za pomoci výše uvedené Tauovy definice (VIII.32.) zakázaného pásu určena závislost $(\alpha E)^{1/2}$ na energii fotonů E , resp. rovnice křivky popisující tuto závislost. V dalším kroku byly podle průběhu křivky specifikovány hranice řešené oblasti, ve které byla vypočítána 2. numerická derivace, tvarový faktor a zjištěna linearita. Díky těmto údajům znázorněným grafickou formou byl definován nejvhodnější inflexní bod a poté určena hodnota optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} .

⁷ Pojmem „efektivní optická šířka zakázaného pásu“ se označuje taková šířka zakázaného pásu, která se určuje metodami optické spektroskopie u mikro-/nano-, atd. krystalického Si (mimo mc-Si), a to za tzv. normálních podmínek.

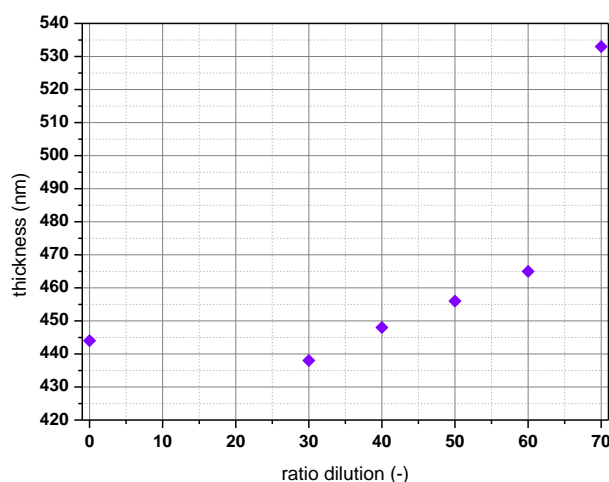
1.2.3. Přehled parametrů získaných fitováním

1.2.3.1. Tloušťka tenkých vrstev

Pokud jde o tloušťku vzorků, tato byla analyzována s pomocí zmíněného Swanepoelova modelu SW TF-SpecFIT. Zjištěné hodnoty tloušťky jednotlivých TF shrnuje Tab. 5. Z této, resp. Obr. 36, je patrné, že se tloušťka zvyšuje s rostoucím zředěním R . Tloušťka vzorku a-Si:H 03_01 o zředění $R = 0$ dosáhla 444 nm, naopak tloušťka vzorku a-Si:H 03_21 se zředěním $R = 70$ byla o téměř 100 nm vyšší. Význam tloušťky TF spočívá primárně v jejím vztahu ke schopnosti vzorku absorbovat dopadající elektromagnetické záření, resp. k její absorpční hraně, kterou je omezena propustnost TF pro záření. Jak bylo zmíněno (viz *Kap. VIII. – 1.1.1.2.*) lze ji definovat jako maximální vlnovou délku odpovídající minimální energii, již je nutné dodat fotonem elektronu, aby mohl tento přejít z valenčního do vodivostního pásu. K absorpci fotonu elektromagnetického záření tedy dochází pouze v určitém rozmezí energií – od hodnoty E_{\min} odpovídající absorpční hraně do hodnoty E_{\max} , při níž elektron přechází ze dna valenčního pásu na horní okraj vodivostního pásu. Energie menší než E_{\min} , resp. větší než E_{\max} , pak již nezpůsobí generaci volného elektronu ve vodivostním pásu.

vzorek	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
R [-]	0	30	40	50	60	70
d [nm]	444	438	448	456	465	533

Tab. 5 – Přehled tloušťky jednotlivých TF



Obr. 36 – Vliv zředění na tloušťku TF

Co se týká absorpce c-Si využívaného ve FV I. generace, z důvodu odlišného umístění minima jeho vodivostního pásu a maxima pásu valenčního, roste jeho absorpce nad absorpční hranou, jenž se nachází na rozhraní IR a červené oblasti, velmi pomalu. Proto mají články I. generace relativně velkou tloušťku. Jiná situace je u a-Si a μ c-Si, tj. materiálů pro FV II. a III. generace, u nichž nad absorpční hranou absorpce prudce roste. K úplné absorpci Vis záření proto postačí vrstva tloušťky méně než 1 μ m. Do budoucna, v souvislosti s rozvojem nanotechnologií, lze očekávat další snížení tloušťky FV článků, resp. posun absorpční hrany do UV oblasti vedoucí k větší pravděpodobnosti optického přechodu elektronů. Obecně platí, že čím má TF větší tloušťku, tím více obsahuje strukturních nehomogenit, jenž vedou k absorpci (popř. odrazu) záření v blízkosti absorpční hrany. Tloušťku TF lze přibližně odvodit, jak již bylo zmíněno, z počtu transmittančních minim, resp. maxim. Čím obsahuje transmittanční spektrum více minim, resp. maxim, tím je vrstva silnější, a naopak. Pro příklad je možné uvést vrstvu a-Si:H 03_16, v jejímž transmittanční spektru jsou patrná 2 výrazná maxima a 2 minima, a vrstvu a-Si:H 03_21 s 4 maximy a 3 minimy. Zatímco 1. vrstva má tloušťku „jen“ 438 nm, druhá 533 nm, tj. o cca 100 nm více. Ve velmi TF lze dosáhnout zvýšení absorpce s využitím rozptylu světla na rozhraních s hrubostí v řádech desítek nm, popř. ve vrstvách s vysokým indexem lomu n s využitím efektu zachycení světla (tzv. light trapping).

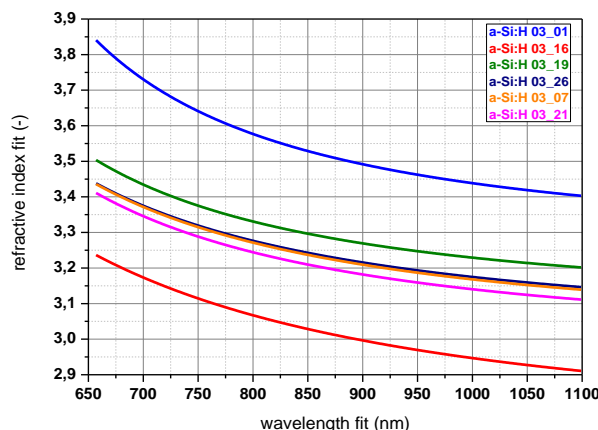
1.2.3.2. Index lomu, disperzní křivky

Druhým důležitým parametrem získaným fitováním je index lomu n , resp. spektrálně závislý index lomu $n(\lambda)$. Index lomu lze definovat jako poměr rychlosti šíření elektromagnetického záření v prostředí vakua ku jeho fázové rychlosti v uvažovaném prostředí. Závislost fázové rychlosti, resp. indexu lomu n na frekvenci f (popř. vlnové délce λ) se označuje pojmem „disperze“. Disperzi je možné definovat jako veličinu popisující množství záření, které se odrazí od vzorku při dopadu záření na optické rozhraní. Z hlediska FV by tedy měla být hodnota n co možná nejmenší. Velikost disperze závisí na tzv. reflexi, tj. podíl intenzity záření, které do vzorku vstoupilo, a intenzity záření odraženého. Pro určení hodnot indexu lomu $n(\lambda)$ byl zvolen Sellmeierův vztah (VIII.15.).

Graficky udávají závislost indexu lomu n na vlnové délce λ disperzní křivky. Pro velkou většinu materiálů se n v oblasti Vis spektra s rostoucí λ snižuje. Tento případ je označován jako normální disperze. Disperzní křivky pro jednotlivé TF znázorňují Obr. IIa-f v Příloze, resp. Obr. 37. V Tab. 6 jsou pak uvedeny konkrétní hodnoty indexů lomu pro tyto vrstvy pro náhodně vybrané vlnové délky, resp. energie fotonů. Hodnoty indexu n vykazují s rostoucí tloušťkou TF, resp. s rostoucím zastoupením krystalické fáze, klesající tendenci, což lze přisoudit klesající hustotě jednotlivých TF způsobené přítomností dutin a vakancí ve vrstvách s vyšším podílem mikrokystalické fáze, tj. právě v TF s vyšší tloušťkou. Tím bylo ověřeno, že rostoucí tloušťka d a ředění R vede k TF, jež obsahují mimo amorfni fáze i strukturní poruchy, které negativně ovlivňují elektrické vlastnosti FV článku.

energie [eV]	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
vln. délka [nm]						
1,851	3,803	3,216	3,481	3,389	3,417	3,415
670						
1,771	3,730	3,173	3,435	3,346	3,375	3,372
700						
1,699	3,673	3,137	3,397	3,309	3,340	3,336
730						
1,632	3,627	3,104	3,365	3,279	3,330	3,305
760						
1,570	3,588	3,076	3,339	3,252	3,284	3,279
790						
1,512	3,556	3,051	3,316	3,230	3,262	3,257
820						
1,459	3,529	3,029	3,297	3,192	3,243	3,220
850						
1,409	3,506	3,009	3,280	3,192	3,226	3,218
880						
1,363	3,485	2,991	3,265	3,177	3,210	3,205
910						
1,319	3,468	2,975	3,251	3,163	3,197	3,191
940						
1,278	3,452	2,960	3,240	3,151	3,185	3,179
970						
1,240	3,439	2,947	3,229	3,140	3,175	3,168
1000						
1,204	3,426	2,946	3,224	3,132	3,165	3,158
1030						
1,170	3,415	2,923	3,211	3,122	3,156	3,149
1060						
1,138	3,406	2,914	3,204	3,114	3,149	3,141
1090						

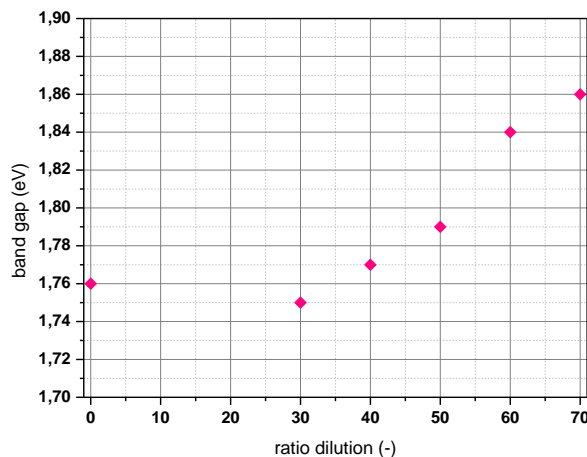
Tab. 6 – Hodnoty indexu lomu pro TF pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky



Obr. 37 – Porovnání disperzních křivek

1.2.3.3. Efektivní optická šířka zakázaného pásu

Z transmittančních spekter vyplývají i závislosti mezi hodnotou efektivní optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} a posunem absorpční hrany a mezi efektivní hodnotou optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} a sklonu náběžné hrany spekter. Jak bylo zmíněno (viz *Kap. VIII. – 1.1.1.2.*), v této souvislosti byl pozorován QSE jev, jenž je doprovázen posunem absorpční hrany k nižší λ s rostoucí tloušťkou TF, resp. s rostoucí hodnotou R . Tento vede k modrému posunu energie šířky zakázaného pásu k vyšším hodnotám energie, resp. nižším hodnotám vlnové délky, sledovanému právě v souvislosti s rostoucím R . Hodnota E_g^{opt} postupně roste s posunem absorpční hrany k nižším vlnovým délkám λ . Jinak řečeno: se zvyšující se hodnotou poměru ředění R , tj. s rostoucím zastoupením krystalické fáze v TF, roste E_g^{opt} Si intristické TF (viz Tab. 7, resp. Obr. 38), což vede u FV článků k nárůstu hodnoty napětí naprázdno V_{OC} . Optická šířka zakázaného pásu souvisí kromě V_{OC} i s proudem nakrátko I_{SC} , přičemž platí, že čím je nižší hodnota šířky zakázaného pásu, tím vyšších hodnot pak dosahuje proud nakrátko. Důvodem je zejména absorpce větší části spektra dopadajícího záření.



Obr. 38 – Závislost hodnoty efektivní optické šířky zakázaného pásu na zředění

vzorek	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
R [-]	0	30	40	50	60	70
d [nm]	444	438	448	456	465	533
E_g^{opt} [eV]	1,76	1,75	1,77	1,79	1,84	1,86

Tab. 7 – Hodnoty efektivní optické šířky zakázaného pásu pro jednotlivé TF

2. Spektroskopická elipsometrie

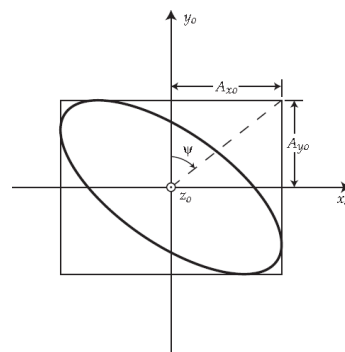
Co se týká průběhu experimentu, nejprve byl zapnut elipsometr, poté zdroj IR záření a až následně PC. Vzorek umístěný na motorizovaný stolek elipsometru byl před vlastním měřením za pomoci joysticku, šroubů na podstavě a SW umístěn do správné polohy, tak aby odrazil co nejvíce světla a aby byl odražený paprsek nasměrován přímo do detektoru. Paprsek byl fokusován polarizačními čočkami umístěnými v hlavě analyzátoru. Poté byly prostřednictvím SW nastaveny parametry měření. K nejdůležitějším patří rozmezí úhlů dopadu světelného paprsku, které bylo zvoleno od 60° do 70°, a to s krokem 5°. V ideálním případě by měl paprsek dopadat na rozhraní 2 prostředí pod Brewsterovým úhlem α_B , při němž dochází k úplné polarizaci světelného paprsku v rovině kolmé na rovinu dopadu. V ostatních případech nastává polarizace částečná. Pro Brewsterův úhel dopadu platí Brewsterův zákon, z něhož plyne závislost úhlu na indexu lomu n jednotlivých prostředí

$$\operatorname{tg} \alpha_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{VIII.33.})$$

Na vlnové délce λ dopadajícího elektromagnetického záření, resp. indexu lomu prostředí n , tedy závisí i samotný Brewsterův úhel. Například pro $\mu\text{-Si}$ jeho hodnota dosahuje při vlnové délce $\lambda = 589 \text{ nm}$ a indexu lomu $n = 3,5$ cca 74°, pro a-Si je to cca 76°. Po nastavení základních parametrů byl zahájen samotný experiment, kdy nejprve byla využita Vis část spektra, poté část IR. Jako u UV-Vis spektroskopie následovalo fitování a vyhodnocení získaných dat. [73]

2.1. Elipsometrické parametry

Principem měření bylo měření intenzity světla odraženého od zkoumaných TF při různých úhlech natočení analyzátoru a určení poměru komplexních reflektivit ρ , a to s využitím elipsometrického parametru Ψ , tj. poměru amplitudy dopadajícího záření A_{x0} ($E_{\pi 0}$) ku amplitudě záření odraženého polarizovaného A_{y0} ($E_{\sigma 0}$), a parametru Δ , tj. fázového rozdílu mezi dopadajícím φ_{x0} ($\varphi_{\pi 0}$) a odraženým polarizovaným světlem φ_{y0} ($\varphi_{\sigma 0}$). Elipsometrický parametr a fázový rozdíl určují míru změny parametrů polarizace světelné vlny, která je způsobená odrazem od TF. Komplexní reflektivitu lze vyjádřit s využitím komplexních indexů lomu či jako poměr Fresnelových koeficientů r_π a r_σ .



Obr. 39 – Znázornění elipsometrických parametrů [72]

$$\rho = \frac{r_\pi}{r_\sigma} = \tan(\psi) e^{i\Delta} \quad (\text{VIII.34.})$$

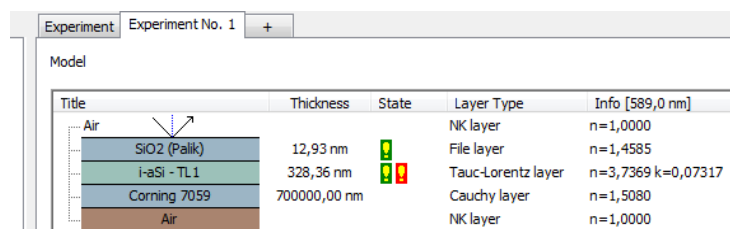
$$\operatorname{tg} \psi = \frac{A_{x0}}{A_{y0}} \quad (\text{VIII.35.})$$

$$\Delta = \varphi_{x0} - \varphi_{y0} \quad (\text{VIII.36.})$$

Na rozdíl od UV-Vis spektroskopie je nutné u elipsometrie určovat vlastnosti TF v šikmo dopadajícím záření. Z toho důvodu dopadal během experimentu světelný paprsek na zkoumané vzorky pod různými úhly (konkrétně se jednalo o již zmíněné úhly 60°, 65° a 70°). Díky tomuto bylo získáno pro každou vlnovou délku záření několik údajů, z nichž již bylo možné fitováním zjistit parametry jednotlivých Si TF, jak plyne z *Kap. VII. – 2.2.1.* [73]

2.1.1. Aplikované modely

Principem měření bylo měření intenzity světla odraženého od zkoumaných vzorků. K vyhodnocení experimentů byl využit SW SpectraRay3 a OriginPro 8.6. Vzhledem k tomu, že není obecně ani 1 z elipsometrických parametrů konstantou Si TF, bylo nutné vytvořit model zkoumaných TF vzorků zahrnující jak optické parametry, tak parametry týkající se tloušťky vrstvy. Za konstanty by bylo možné je považovat jen při respektování několika předpokladů – prostředí, kde se nachází TF, je opticky neabsorbující, homogenní a izotropní, TF a substrát je opticky absorbující, homogenní a anizotropní, rozhraní mezi prostředími je ideálně rovné, hladké a nekonečně tenké. Ve skutečnosti ale projevuje řada TF nehomogenitu, a to nejen v tloušťce, ale také v indexu lomu, jehož hodnota nebývá stejná ve všech místech vrstev, a v anizotropii. Všechny tyto faktory byly brány v úvahu při zpracování experimentálně získaných dat. Vytvořené modely, které byly využity pro fitování, tvoří několik vrstev, resp. rozhraní, jak vyplývá z Obr. 40, na němž je znázorněn model pro TF a-Si:H 03_19. Při vyhodnocování elipsometrem naměřených dat byl využit zejména tzv. Cauchy model popisující závislost indexu lomu n na vlnové délce λ použitého substrátu a dále Tauc-Lorentzův model, který reprezentuje vlastnosti a-Si:H (viz Tab. 4).

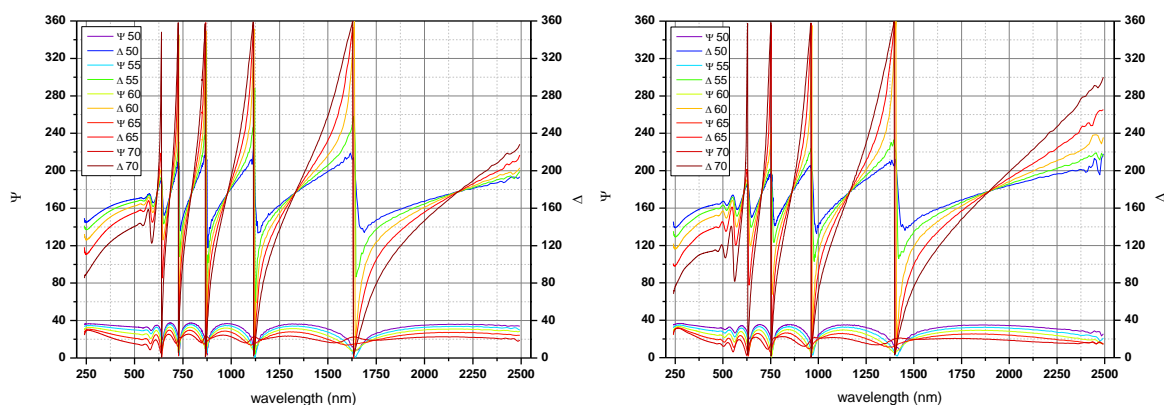


Title	Thickness	State	Layer Type	Info [589,0 nm]
Air			NK layer	n=1,0000
SiO2 (Palk)	12,93 nm		File layer	n=1,4585
i-aSi - TL1	328,36 nm		Tauc-Lorentz layer	n=3,7369 k=0,07317
Corning 7059	700000,00 nm		Cauchy layer	n=1,5080
Air			NK layer	n=1,0000

Obr. 40 – Příklad modelu pro fitování (vzorek a-Si:H 03_19)

2.1.2. Elipsometrické parametry pro deponovanou sérii vzorků

Obr. 41 znázorňuje závislosti elipsometrických parametrů Ψ a Δ na vlnové délce λ světelné vlny, a to pro čistě amorfni vzorek a-Si:H 03_01 a pro vzorek a-Si:H 03_26, který obsahuje více fáze mikrokrytalické (63 %).



Obr. 41 – Závislost elipsometrických parametrů na vlnové délce pro vzorek a-Si:H 03_01 a 03_26

2.2. Fitování

2.2.1. Přehled parametrů získaných fitováním

Poté, co byly měření zjištěny pro různé vlnové délky hodnoty obou elipsometrických parametrů, opět bylo provedeno fitování, díky němuž byly zjištěny hodnoty některých optických parametrů v závislosti na vlnové délce λ , resp. energii dopadajícího záření E . Jedná se o absorpční koeficient α , extinkční koeficient k a index lomu n , který byl určen již metodou UV-Vis spektroskopie.

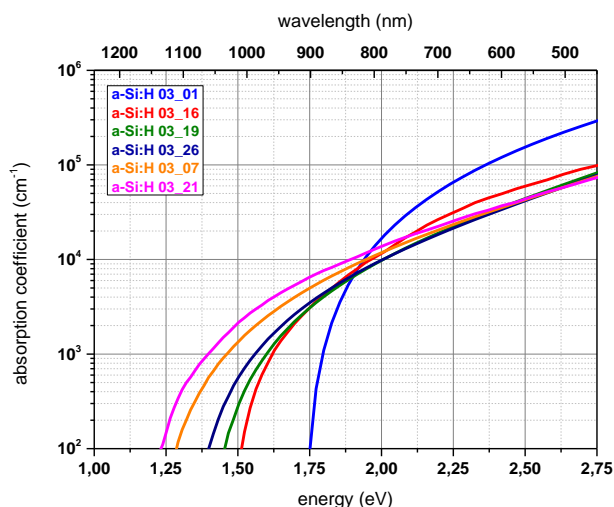
2.2.1.1. Absorpční koeficient

Prvním z parametrů TF, který byl určen fitováním, byla hodnota absorpčního koeficientu α [cm^{-1}], resp. jeho závislost na vlnové délce λ dopadajícího záření a energii fotonů E , kterou ilustrují Obr. IIIa-f v Příloze, resp. Obr. 42. Z těchto je patrné, že amorfni TF mají vyšší hodnotu α pro vyšší energie fotonů, tzn. absorbují dobře světlo o kratších vlnových délkách. S nárůstem krystalické fáze se hodnota α pro vyšší energie fotonů snižuje, tzn. mikrokrystalické TF pohlcují světlo delších vlnových délek. Hodnoty α tedy závisí na materiálu i na vlnové délce záření, jak vyplývá z Tab. 8, kde jsou uvedeny příklady nafitovaných hodnot koeficientů α [cm^{-1}] pro vybrané vlnové délky λ , resp. energie fotonů E . Například amorfni TF a-Si:H 03_01 má pro $\lambda = 471$ nm, resp. $E = 2,634$ eV hodnotu $\alpha = 2,215 \cdot 10^5$ cm^{-1} . Vzorek a-Si:H 03_19 má pak pro stejnou hodnotu λ , resp. E , koeficient absorpce o řád nižší. Obecně platí, že pro energie fotonů $E > 1,75$ eV mají vyšší hodnotu koeficientu a-Si:H TF. Naopak, má-li energie fotonů $E < 1,75$ eV, mají vyšší hodnotu α vrstvy $\mu\text{c-Si:H}$. To je jedním z důvodů, proč je výhodné aplikovat a-Si:H s $\mu\text{c-Si:H}$ v tandemovém článku. Vyšších hodnot koeficientů absorpce jsou schopny dosáhnout TF, u nichž převažuje amorfni fáze. U přímých polovodičů, kterým je a-Si, leží maximum valenčního a minimum vodivostního pásu na stejném vlnovém vektoru \mathbf{k} . Velikost α je určena pravděpodobností přechodu P_k elektronu mezi pásem valenčním a vodivostním a hustotou stavů v těchto pásech. Pro α platí vztah

$$\alpha = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{VIII.37.})$$

U TF s převahou mikrokrystalické fáze byly naopak zjištěny nižší hodnoty koeficientu absorpce ($< 10^5$ cm^{-1}), tj. vzorky lze označit za nepřímé polovodiče. U těchto je minimum energie vodivostního pásu posunutě vůči maximu energie valenčního pásu o vzdálenost k_0 . K tomu, aby byla zachována hybnost elektronu, je nutná aktivní účast fononu (viz *Kap. V. – 1.*).

$$\alpha = B(h\nu - E_g \pm E_F)^2 \quad (\text{VIII.38.})$$



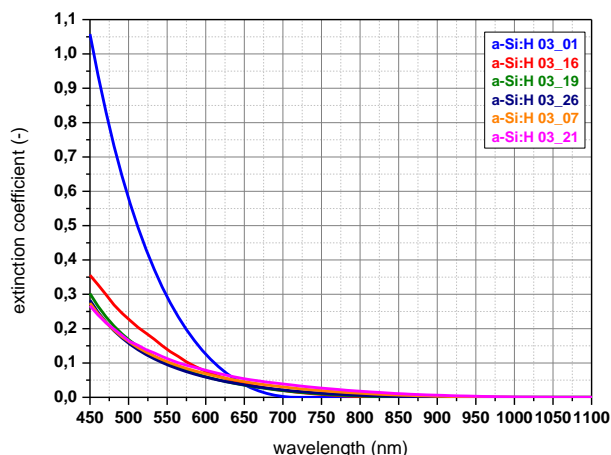
Obr. 42 – Porovnání závislosti absorpčního koeficientu na energii fotonů, resp. vlnové délce

energie [eV]	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
2,634	2,215E+05	7,974E+04	6,194E+04	5,835E+04	5,813E+04	5,790E+04
470,804						
2,238	6,244E+04	3,021E+04	2,150E+04	2,071E+04	2,277E+04	2,479E+04
554,027						
1,884	5,385E+03	6,844E+03	6,091E+03	6,378E+03	8,173E+03	9,773E+03
658,055						
1,746	7,079E+01	3,001E+03	3,010E+03	3,416E+03	4,902E+03	6,431E+03
710,069						
1,721	0	2,510E+03	2,572E+03	3,000E+03	4,413E+03	5,834E+03
720,4670						
1,504	0	6,954E+01	2,991E+02	5,792E+02	1,372E+03	2,182E+03
824,500						
1,485	0	0	2,067E+02	4,666E+02	1,204E+03	1,920E+03
834,899						
1,415	0	0	1,406E+01	1,434E+02	6,595E+02	1,145E+03
876,511						
1,398	0	0	0	9,918E+01	5,668E+02	1,010E+03
886,912						
1,351	0	0	0	1,369E+01	3,148E+02	6,685E+02
917,124						
1,335	0	0	0	0	2,571E+02	5,705E+02
928,526						
1,226	0	0	0	0	1,242E+01	8,954E+01
1011,741						
1,213	0	0	0	0	0	6,543E+01
1022,149						
1,177	0	0	0	0	0	1,337E+01
1053,356						

Tab. 8 – Hodnoty absorpčního koeficientu pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky

2.2.1.2. Extinkční koeficient

Extinkční koeficient k [-], další z parametrů Si TF určených fitováním, tvoří imaginární složku komplexního indexu lomu $N(\omega)$. Charakterizuje míru tlumení elektromagnetického záření, k němuž dochází v důsledku jeho absorpce nebo rozptylu, tj. poskytuje informaci o tom, zda určitý materiál absorbuje/neabsorbuje dopadající záření. Platí pravidlo, že pokud je $k = 0$, analyzovaný materiál záření neabsorbuje. Naopak je-li $k > 0$, je záření absorbováno. Extinkční koeficient souvisí podle vztahu (VIII.12.) s koeficientem absorpce α . Jak uvádí Tab. 4, k určení hodnot koeficientu k je možné využít několik metod. V tomto případě byl aplikován Tauc-Lorentz oscilační model. Závislosti hodnoty k na vlnové délce λ jsou patrné z Obr. IVa-f, resp. z Obr. 43. Z těchto i Tab. 9 vyplývá, že s rostoucím ředěním R , resp. s rostoucím zastoupením mikrokrytalické fáze v analyzovaném vzorku, se posouvá hodnota vlnové délky, při níž přestává TF absorbovat, směrem k vyšším hodnotám. Zatímco TF a-Si:H 03_01 absorbuje jen Vis záření kratších vlnových délek (cca do 710 nm), vrstva a-Si:H 03_21 je schopna absorbovat až IR záření (cca do 1050 nm). Tato zjištění zcela korespondují s výsledky týkajícími se závislosti absorpčního koeficientu α na vlnové délce λ .



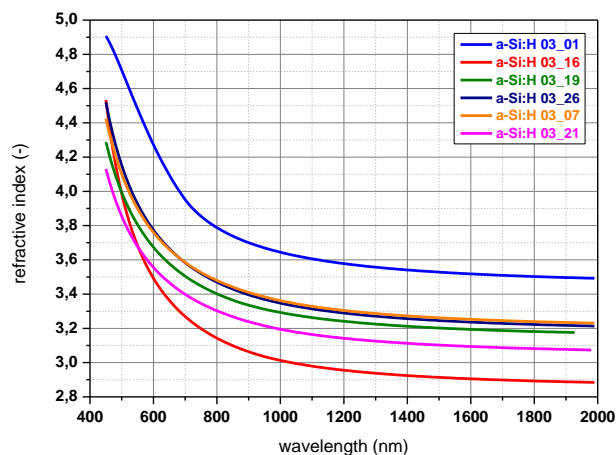
Obr. 43 – Porovnání závislosti extinkčního koeficientu na vlnové délce

energie [eV]	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
2,634	0,830	0,299	0,234	0,219	0,218	0,217
470,804						
2,238	0,275	0,133	0,097	0,091	0,100	0,109
554,027						
1,884	0,028	0,036	0,032	0,033	0,043	0,051
658,055						
1,746	0	0,017	0,017	0,019	0,028	0,036
710,069						
1,721	0	0,014	0,015	0,017	0,025	0,033
720,470						
1,504	0	0,005	0,002	0,004	0,009	0,014
824,496						
1,485	0	0	0,001	0,003	0,008	0,013
834,899						
1,415	0	0	0	0,001	0,004	0,008
876,511						
1,398	0	0	0	0	0,003	0,007
886,912						
1,351	0	0	0	0	0,002	0,005
917,124						
1,335	0	0	0	0	0,001	0,004
928,526						
1,226	0	0	0	0	0	0
1011,741						
1,213	0	0	0	0	0	0
1022,149						
1,177	0	0	0	0	0	0
1053,356						

Tab. 9 – Hodnoty extinkčního koeficientu pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky

2.2.1.3. Index lomu

Index lomu n , resp. disperzní křivky, TF byl určován již UV-Vis spektroskopií. Hodnoty získané tímto způsobem ale nekorespondují přesně s hodnotami zjištěnými pomocí elipsometrických dat. Důvodem je skutečnost, že zatímco UV-Vis spektroskopií byly zjištěny hodnoty n pro celý objem TF, elipsometr je schopný rozlišit přechodovou vrstvu, dutiny, povrchové oxidy, atd. Analogicky jako v případě určování hodnot extinkčního koeficientu k byl využit Tauc-Lorentzův model.



Obr. 44 – Porovnání disperzních křivek jednotlivých TF

energie [eV]	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
2,634	4,833	4,260	4,148	4,342	4,270	3,999
470,804						
1,884	4,070	3,346	3,565	3,650	3,647	3,454
658,056						
1,584	3,808	3,160	3,416	3,486	3,495	3,316
782,886						
1,504	3,762	3,120	3,383	3,449	3,460	3,285
824,496						
1,213	3,635	3,004	3,285	3,339	3,353	3,187
1022,149						
1,062	3,586	2,962	3,248	3,297	3,311	3,149
1167,785						
0,999	3,569	2,948	3,234	3,282	3,297	3,135
1240,604						
0,944	3,555	2,936	3,223	3,269	3,285	3,124
1313,423						
0,875	3,539	2,922	3,210	3,255	3,271	3,111
1417,450						
0,778	3,519	2,906	3,194	3,237	3,253	3,095
1594,295						
0,704	3,505	2,895	3,184	3,225	3,242	3,084
1760,738						
0,680	3,501	2,891	3,180	3,222	3,238	3,081
1823,154						
0,642	3,495	2,887	3,176	3,216	3,233	3,076
1927,182						

Tab. 10 – Hodnoty indexu lomu pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky

2.2.2. Další parametry určované z elipsometrických dat

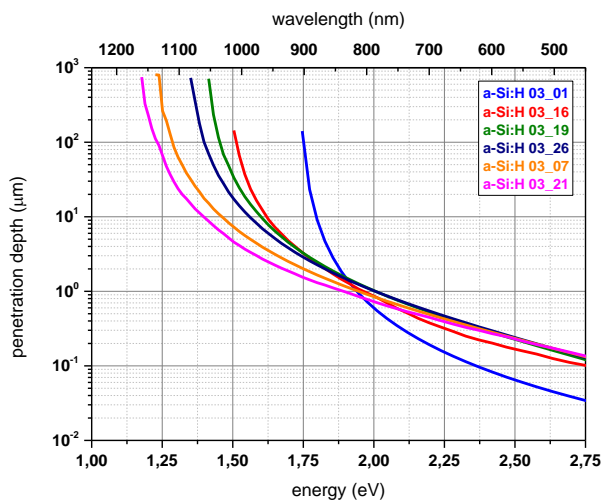
2.2.2.1. Penetrační (absorpční) hloubka

Prvním z parametrů je penetrační hloubka α^{-1} [μm], která je inverzním parametrem k absorpčnímu koeficientu α , z něhož byla vypočítána. Pro oblast tandemové FV je významnou hodnotou. Určuje tloušťku TF, v níž poklesne hodnota intenzity dopadajícího záření na 36 % její původní hodnoty (tj. faktor $1/e$). Udává tloušťku, ve které je absorbováno $(1 - 1/e) = 63$ % fotonů. Z Tab. 14, která

uvádí pro příklad hodnoty penetrační hloubky α^{-1} [μm] pro náhodně zvolené hodnoty vlnové délky λ [nm], resp. energie fotonů E [eV], plyne, že s rostoucí vlnovou délkou záření, tj. s klesající hodnotou energie fotonů, penetrační hloubka roste. Maxima dosahuje na vlnové délce, při níž nabývají minima hodnoty koeficientu α . Mimo to lze sledovat souvislost mezi α^{-1} a tloušťkou TF, resp. mezi α^{-1} a zastoupením krystalické fáze. Pro $\lambda > 640$ nm dochází k poklesu hodnot α^{-1} s rostoucí tloušťkou TF při dopadu záření stejné vlnové délky. Pro menší vlnové délky je situace opačná. Toto odpovídá závislosti hodnot α na λ , kdy amorfni TF mají vyšší hodnotu α pro nižší λ . S nárůstem krystalické fáze se hodnota α pro nižší λ snižuje (viz Tab. 11, resp. Obr. VIa-f a 45).

energie [eV]	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
2,634	0,045	0,125	0,161	0,171	0,172	0,172
470,804						
2,238	0,160	0,331	0,465	0,482	0,439	0,403
554,027						
1,884	1,857	1,461	1,642	1,568	1,224	1,023
658,055						
1,746	141,263	3,332	3,322	2,928	2,040	1,555
710,09						
1,721	–	3,984	3,888	3,333	2,266	1,714
720,470						
1,504	–	143,802	33,433	17,266	7,290	4,582
824,496						
1,485	–	–	48,372	21,432	8,305	5,210
834,899						
1,415	–	–	711,393	69,750	15,163	8,731
876,511						
1,398	–	–	–	100,826	17,644	9,906
886,912						
1,351	–	–	–	730,618	31,766	14,959
917,124						
1,335	–	–	–	–	38,890	17,527
928,526						
1,226	–	–	–	–	805,121	111,682
1011,741						
1,213	–	–	–	–	–	152,835
1022,150						
1,177	–	–	–	–	–	747,943
1053,356						

Tab. 11 – Hodnoty penetrační hloubky pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky



Obr. 45 – Porovnání závislostí penetrační hloubky na energii fotonů, resp. vlnové délce

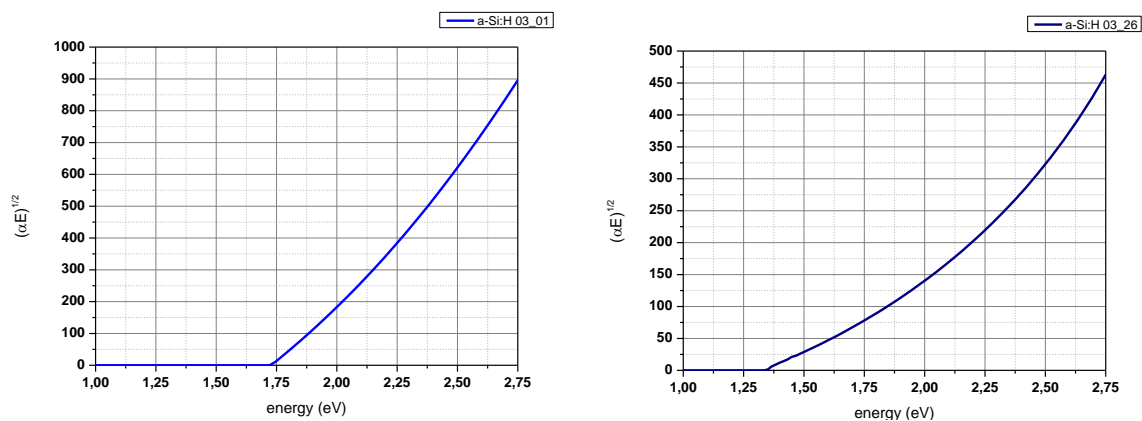
2.2.2.2. Šířka zakázaného pásu

S hodnotou absorpčního koeficientu souvisí i hodnota šířky zakázaného pásu E_g . Obecně platí, že čím více se blíží hodnota energie fotonu šířce zakázaného pásu daného vzorku, tím menší je hodnota α . Hodnoty E_g nebyly získány přímo fitováním, ale bylo využito definice uvedené v *Kap. V. – 3.1.1.1.*, podle níž může být šířka zakázaného pásu u amorfních materiálů určena na základě energie fotonů E_{04} . Platí přitom, že hodnota E_{04} je větší než efektivní optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} . Tento rozdíl pohybující se u analyzovaných TF od 0,02 do 0,23 eV se přisuzuje nepravidelné struktuře a-Si, kdy může docházet k lokálním odlišnostem v absolutním umístění zakázaného pásu. Právě tomuto, resp. šířce hrany pohyblivosti vodivostního pásma, je přisuzován rozdíl $E_{04} - E_g^{opt}$. Poté byl z hodnot šířky zakázaného pásu E_g^{opt} získaných s pomocí SW TF-SpecGap založeném na Taucově vztahu (VIII.32.), absorpčního koeficientu α a energie fotonů $h\nu$ určen parametr B poskytující informace o korelaci optických přechodů mezi vodivostním a valenčním pásem. Tato korelace je vyvolána neuspořádanostmi ve struktuře TF vzorků. Hodnoty parametru B [$\text{eV}^{-1/2}\text{cm}^{-1/2}$] pro jednotlivé TF jsou uvedeny v Tab. 12. Tyto lze do jisté míry ovlivnit podmínkami, za nichž probíhá depozice TF – tzn. absorpci Si TF lze ovlivnit změnou depozičních podmínek.

vzorek	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
R [-]	0	30	40	50	60	70
d [nm]	444	438	448	456	465	533
E_g^{opt} [eV]	1,76	1,75	1,77	1,79	1,84	1,86
E_{04} [eV]	1,94	1,97	2,00	2,01	1,95	1,88
$E_{04} - E_g^{opt}$ [eV]	0,18	0,22	0,23	0,22	0,11	0,02
B [$\text{eV}^{-1/2}\text{cm}^{-1/2}$]	874	518	488	464	493	505

Tab. 12 – Porovnání hodnoty šířky zakázaného pásu pro jednotlivé TF, hodnoty parametru B

Hodnotu E_g^{opt} bylo možné určit kromě zmíněného SW i s využitím Taucova grafu, který vyjadřuje závislost $(\alpha E)^{1/2}$ na energii fotonů E . Je-li lineární část tohoto grafu extrapolována k ose energií fotonů, definuje průnik extrapolační čáry s touto osou hodnotu optické šířky zakázaného pásu. Příklad Taucova grafu (bez extrapolace) pro vzorky a-Si:H 03_01 a 03_26 je na Obr. 46.



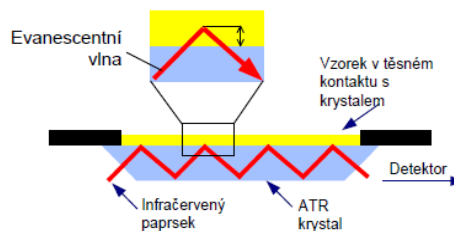
Obr. 46 – Taucovy grafy pro vzorky a-Si:H 03_01 a 03_26

3. Fourierova infračervená spektroskopie

Experimentu přecházelo zapnutí PC a následné zapnutí spektrometru. Přístroj, na kterém bylo prováděno měření, patří k přístrojům jednopaprskovým. Proto bylo nutné před každým měřením změřit spektrální pozadí, tj. spektrum vzduchu v laboratoři. Během měření bylo možné na monitoru sledovat „průběžné“ jednopaprskové spektrum a vidět, kolik scanů z celkového požadovaného počtu již bylo změřeno. Až poté bylo měřeno IR spektrum vzorku, jenž přístroj zkorigoval dle aktuálního změřeného pozadí – spektrum vzorku se odečte od spektrálního pozadí, čímž je získáno skutečné spektrum odpovídající vzorku.

3.1. Technika měření

V současnosti existuje v oblasti FTIR řada technik měření. V tomto případě byla využita technika ATR (z angl. Attenuated Total Reflectance) neboli technika zeslabené totální reflektance založená na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného TF vzorku a měřícího krystalu o vysokém indexu lomu. Důvodem, proč byla vybrána právě tato technika, je zejména její vysoká citlivost měření absorpance díky speciálnímu sběru dat, kdy vzorkem prochází IR záření několikrát. Svazek paprsků záření se přivádí s využitím soustavy zrcadel na krystal ve tvaru lichoběžníkového hranolu, přičemž měřený vzorek musí být s tímto v dokonalém kontaktu a úhel dopadu na fázové rozhraní musí vyhovovat podmínce totálního odrazu. Záření přitom proniká z části do TF, jak je vidět na Obr. 47. Princip je následující. Jakmile je paprsek záření odražen uvnitř krystalu, část záření prostoupí rozhraním krystal-vzorek až ke TF a vstoupí do něj. To má za následek absorpci IR záření ve vzorku. Absorbovaná část záření se v totálně odraženém záření zeslabí, což vede ke vzniku charakteristických pásů ve spektru.



Obr. 47 – Princip techniky spekulární reflektance [36]

Touto technikou byla změřena IR spektra všech vzorků, které byly postupně vkládány na germaniový krystal iTR Ge nástavce, jenž zajistil zesílený odraz dopadajícího záření v rozsahu 4000 až 400 cm^{-1} . Germaniový krystal se vyznačuje řadou výhod, např. hloubkou vniku (cca 0,67 μm při vlnovce 1000 cm^{-1} a úhlu dopadu záření 45°), vysokým indexem lomu ($n = 4$), atd. Vzorek byl na krystal přitlačen speciálním zařízením korigujícím velikost přitlačné síly s ohledem na dostatečný kontakt vzorku s krystalem. Tento musí být zajištěn z důvodu nutnosti dostatečného průniku dopadajícího záření ve formě evanescentní vlny do vzorku. Penetrační hloubka záření do povrchu vzorku je maximálně v řádech jednotek μm , tj. lze charakterizovat jen TF o velmi malé tloušťce. Vzhledem k možnosti vícenásobného odrazu na fázovém rozhraní je ale možné získat kvalitní spektrum, které je ekvivalentní spektru transmisnímu. Hodnota hloubky penetrace závisí primárně na vlnové délce IR záření. S rostoucí vlnovou délkou, tj. s klesajícím vlnovčtem, hloubka roste. Z toho plyne, že se relativní intenzity absorpčních pásů v IR spektru, v porovnání se spektry v módu transmisním, snižují s rostoucím vlnovčtem. Tento jev je kompenzován matematicky, a to pomocí ATR korekce, která je součástí SW spektrometrů.

Po umístění vzorku na krystal následovalo kliknutí na ikonu *Collect Sample*, po kterém se objevilo okno obsahující IR spektrum změřené v průběhu 1 skenování. Díky tomu bylo možné zkontrolovat nastavení parametrů měření i vzorku. Samotné měření bylo spuštěno pomocí *Start*

collection. Zpracování spektra proběhlo s využitím ikony *Automatic baseline correct*. Protože byla IR spektra měřena technikou ATR, na ose y byla zobrazena reflektance, nikoli absorbance. Za účelem přepočtu reflektance na absorbanci byla využita funkce *Advanced ATR correction*. Spektra získaná s využitím ATR techniky jsou ovlivněna řadou faktorů, zejména vlnovou délkou IR záření, úhlem dopadu záření na fázové rozhraní a účinností kontaktu mezi vzorkem a krystalem. [48],[72]

3.2. Infračervené spektrum

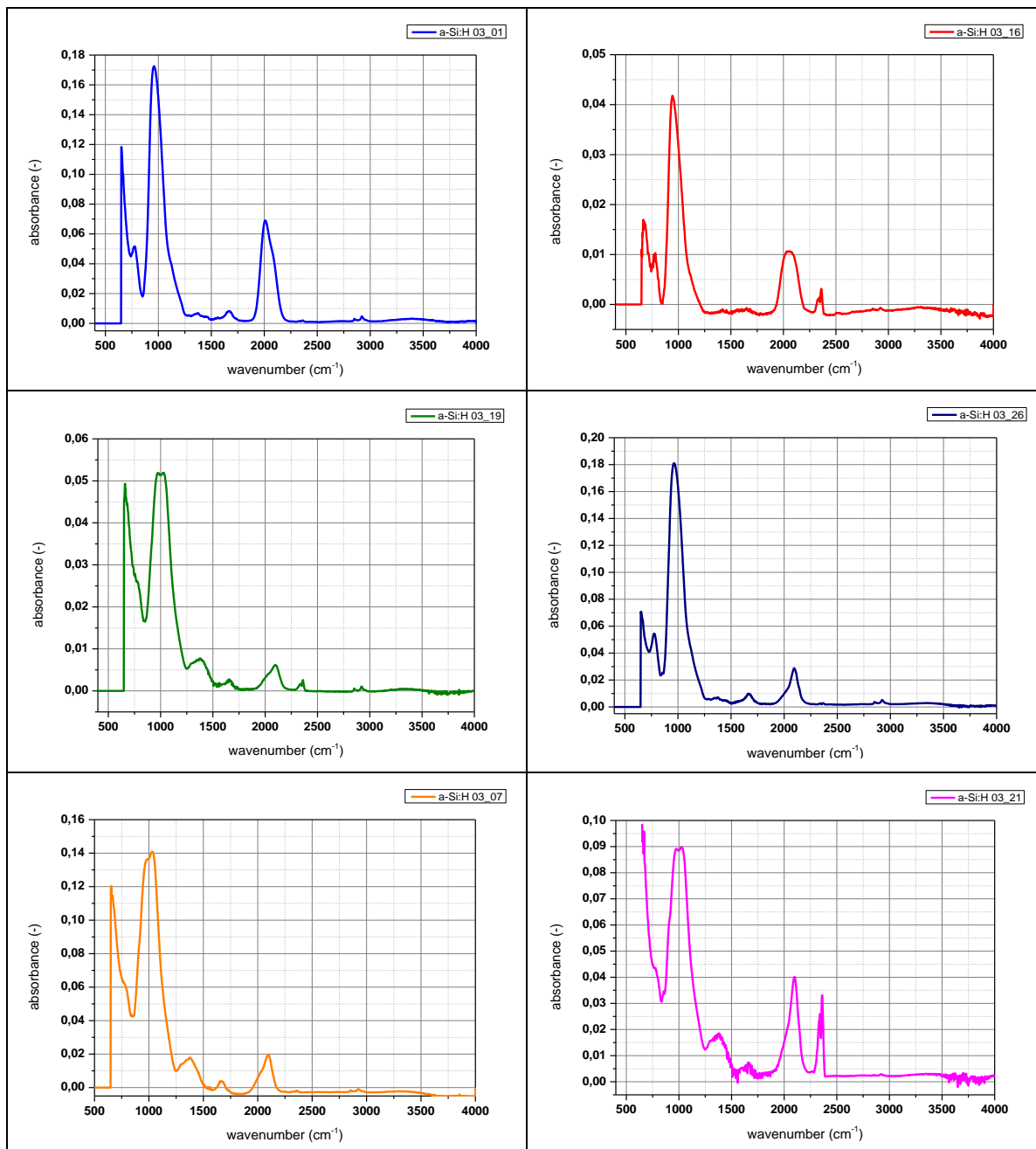
Výstupem popsaného měření je IR spektrum, tj. grafické zobrazení funkční závislosti energie, která se vyjadřuje v % transmitance T , popř. v jednotkách absorbance A , na vlnové délce λ dopadajícího elektromagnetického záření. Protože je zmíněná závislost logaritmická, používá se namísto vlnové délky již zmíněný vlnčet, jehož jednotkou jsou reciproké centimetry – cm^{-1} . Tento je definovaný jako převrácená hodnota vlnové délky, tj. při využití vlnočtu bude závislost energie lineární.

Oblasti, kde probíhá absorpce, jsou označovány „absorpční pásy“. Obvykle se charakterizují polohou maxima nebo minima vlnočtu, relativní intenzitou a mnohdy i šířkou pásu v polovině jeho výšky FWHM (z angl. Full Width at Half Maximum). Platí přitom, že s rostoucí hmotností atomů tvořících danou molekulu klesá vlnčet pohlceného IR záření. Vlnčet naopak roste s rostoucí pevností vazby. IR spektrum tedy obsahuje absorpční píky odpovídající frekvenci vibrací molekul a chemických skupin tvořících materiál. Vzhledem k tomu, že má každá látka své unikátní složení i prostorovou strukturu, nikdy se nemůže shodovat IR spektrum 2 látek. Na základě polohy píků lze kvalitativně identifikovat složení vzorku. IR spektrum obsahuje i informace o množství dané sloučeniny, resp. funkční skupiny. Platí, že má-li být daná funkční skupina v molekule prokázána, musí být vždy nalezeny všechny absorpční pásy, které tuto charakterizují. Pomocí SW lze pak na základě absorpčních píků, resp. absorpčních oblastí, identifikovat analyzovaný materiál.

Kvalitu IR spektra, tzn. i kvalitu informací, které nám spektrum poskytne, je možné ovlivnit vnějšími podmínkami, při nichž měříme i nastavenými parametry přístroje. V důsledku nevhodně upraveného či připevněného vzorku, popř. chybně nastavených parametrů spektrometru, může dojít ke znehodnocení IR spektra výskytem deformovaných pásů. Pokud jde o nastavení parametrů přístroje, při určování polohy maxima absorpčního pásu je nutné brát v úvahu rozlišení přístroje, které určuje schopnost spektrometru rozlišit pásy blízko sebe ležící. Nízké rozlišení má za následek zkreslení tvaru maxima absorpčního pásu a odečtení nesprávné hodnoty. [44],[72],[62]

3.2.1. Infračervená spektra pro deponovanou sérii vzorků

S využitím FTIR spektrometru NICOLET 380 byla zjištěna IR spektra, která jsou znázorněna na Obr. 48a-f. Tato byla měřena pro vlnočty od 4000 do 650 cm^{-1} . Z pohledu kvalitativní analýzy lze IR spektra měřená v rozsahu vlnočtů 4000 až 400 cm^{-1} (tj. střední IR oblast) rozdělit do 2 částí, a to na oblast vibrací valenčních a deformačních. První z těchto zahrnuje rozmezí vlnočtů od 4000 do 1300 cm^{-1} . Absorpční pásy zde charakterizují jednotlivé funkční skupiny. Ve druhé, jež zaujímá rozsah 1300 až 400 cm^{-1} , převažují vibrace ovlivněné charakterem celého skeletu analyzované molekuly. Na základě porovnání zjištěného IR spektra se spektry v knihovně spekter, je následně možné provést identifikaci konkrétního vzorku. Na všech spektrech jsou patrné 2 výrazné píky na vlnočtech cca 1000 cm^{-1} a cca 2000 cm^{-1} . Zatímco vlnčet 1000 cm^{-1} představuje valenční vibrace intersticiálního O_2 , tzn. O-Si-O, hodnota 2000 cm^{-1} se týká vazeb Si-H (viz *Kap. VIII. – 3.3.3.2.*).



Obr. 48a-f – IR spektra pro jednotlivé TF

3.3. Fitování

3.3.1. Praktické využití softwaru PeakFit 4.12

Za účelem fitování byl využit SW PeakFit 4.12, jenž umožňuje nalezení, oddělení a analýzu nejen „základních“ píků, ale i píků „skrytých“, které není schopna většina ostatních SW nástrojů nalézt. Zahrnuje 18 různých nelineárních spektrálních křivek použitelných v oblasti spektroskopie. Právě možnost aproximace nelineárními křivkami je 1 z největších předností SW. Jedná se o nepřesnější způsob eliminace signálu pozadí a kvantifikace píků. PeakFit analyzuje píky 3 způsoby. První se

týká hledání maximálních hodnot. SW přiděluje vrcholy procesem reziduálních chyb, kdy hledá maxima ve vybraném datovém souboru a následně přidává skryté vrcholy tam, kde se vyskytují reziduální chyby. Druhý způsob souvisí s místními minimy, která v souboru hledá procesem 2. derivace. Poslední způsob, jehož cílem je zvýraznění skrytých vrcholů tak, aby každý představoval místní maximum, je založen na procesu dekonvoluce, který využívá Gaussovu reakční funkci a Fourierovu dekonvoluci, resp. filtrační algoritmus. SW je schopný určit intenzitu píků i jejich polohu, plochu a FWHM. Ukázky ze SW znázorňují Obr. 52 a Obr. 53. Přesnost fitování tímto SW přesáhla ve všech případech 99,9 %, tj. parametry analyzovaných TF byly zjištěny velice přesně a mají vysokou vypovídací hodnotu. Pro fitování se v praxi využívá několik analytických funkcí, z nichž některé již byly zmíněny, např. Gaussova funkce, Cauchyho funkce, Pearsonova VII funkce, atd. V případě popsaného fitování byla využita analytická Pearsonova VII funkce, resp. Pearsonova vyrovnávací křivka, jejíž koeficienty byly nalezeny metodou nejmenších čtverců.

3.3.2. Přehled parametrů získaných fitováním

Fitováním byla získána řada informací týkajících se vlastností jednotlivých deponovaných TF. Pro jejich praktické aplikace v oblasti tandemových článků patří k nejdůležitějším následující: poloha absorpčních píků, maximální hodnota absorpance A a integrální plocha. Základní informace, které byly získány fitováním, shrnuje Tab. 13⁸. V této je uveden kromě polohy absorpčních píků IR_m [cm^{-1}] a hodnoty absorpance A [-] i podíl jednotlivých SiH_x [%], tzn. SiH , SiH_2 , SiH_3 a dutin $(\text{Si}_x\text{H}_y)_n$. Na tomto místě je komentována problematika jen přítomnosti hydridů Si-H_x . Zbývajícím oblastem, tj. absorpčním píkům, absorpanci, ale i Si-H_x , se podrobněji věnuje *Kap. VIII.* – 3.3.3.2.

vzorek	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21	
d [μm]	444	438	448	456	465	533	
R [-]	0	30	40	50	60	70	
IR_m [cm^{-1}]	SiH	2001,844	2010,296	2017,193	2027,886	2020,304	2029,928
	SiH_2	2083,161	2088,377	2095,824	2101,469	2096,049	2103,462
	SiH_3	–	–	–	2147,793	2113,119	2117,828
	$(\text{Si}_x\text{H}_y)_n$	–	–	–	–	2144,005	2147,204
A [-]	SiH	0,061	0,009	0,003	0,010	0,008	0,012
	SiH_2	0,0372	0,011	0,005	0,019	0,023	0,032
	SiH_3	–	–	–	–	0,001	0,001
	$(\text{Si}_x\text{H}_y)_n$	–	–	–	–	0,003	0,002
SiH_x [%]	SiH	60,684	47,391	48,450	43,301	29,701	35,090
	SiH_2	39,316	52,609	51,550	56,057	62,949	63,368
	SiH_3	–	–	–	0,643	6,465	1,460
	$(\text{Si}_x\text{H}_y)_n$	–	–	–	–	0,884	0,082

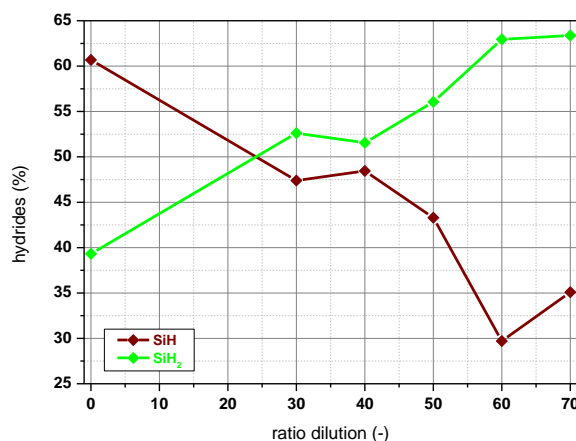
Tab. 13 – Přehled nafitovaných parametrů z IR spekter

3.3.2.1. Podíl hydridů

Si TF připravené metodou PECVD obsahují určité množství H atomů, které se během depozice vážou na volné Si vazby. Přítomnost H, resp. sloučenin H s Si, kdy vznikají hydridy Si-H_x , je v a-Si žádoucí jen ve formě SiH , které vedou ke zlepšení elektrických vlastností FV článků. Konkrétně zabraňují pasivaci volných vazeb rekombinací nosičů elektrického náboje a částečně také degradaci materiálu, která nastává jeho expozicí záření (SWE). Přispívají tedy k nárůstu výtěžku vodivostních elektronů a ve výsledku ke zvýšení účinnosti článků. Zatímco vznik SiH je z hlediska vlastností a elektrických parametrů článků žádoucí (pozitivně ovlivňuje opto-elektronické vlastnosti Si TF), případný vznik SiH_2 a SiH_3 nikoli. Tyto totiž vedou k nejrůznějším nedokonalostem a poruchám ve

⁸ Za účelem snazší orientace v údajích jsou pro příklad barevně označeny hodnoty, které jsou vzájemně provázány.

strukturu TF a v důsledku způsobují pokles účinnosti článků. Co se týká určení, o jaký typ hydridu jde, využívá se k tomuto energie vazby Si-H. Vzhledem k tomu, že mají monohydridy SiH vyšší energii vazby mezi atomy Si a H, na její rozkmitání jsou potřeba fotony o vyšší energii, tj. záření o kratší vlnové délce. U SiH₂, resp. SiH₃ je situace opačná. Z naitovaných dat uvedených v Tab. 16 plyne, že s rostoucím poměrem ředění R , resp. s rostoucí tloušťkou TF, roste zastoupení SiH₂ v Si TF. Zatímco ve vrstvě a-Si:H 03_01, jenž obsahuje čistě amorfní fázi (tj. $R = 0$), převládají výrazně SiH (cca 61 %), pro vrstvu a-Si:H 03_16 (tj. $R = 30$) je zastoupení SiH a SiH₂ téměř vyvážené, u TF, které mají spíše krystalický charakter (tj. $R = 40$ a více), převládají SiH₂. Z tohoto pohledu nejsou Si TF s převahou krystalické fáze s ohledem na elektrické vlastnosti článku příliš vhodné.



Obr. 49 – Závislost podílu SiH a SiH₂ v TF na poměru zředění

3.3.3. Interpretace infračervených spekter

Za účelem stanovení složení Si TF byla provedena analýza parametrů zjištěných fitováním, resp. tzv. interpretace IR spektra, jejíž podstatou je vyhledávání a přiřazování vlnočtů absorpčních pásů funkčním skupinám ve struktuře TF. K tomuto jsou využívány tabulky vlnočtů charakteristických vibrací. Jde o tabulky, v nichž jsou pro každou funkční skupinu na základě empirických zkušeností uvedeny jak intervaly vlnočtů, ve kterých se daná skupina musí projevit absorpcí, tak i relativní intenzita příslušného absorpčního pásu. Šířka intervalu vlnočtů závisí na ovlivnění vibrace dané funkční skupiny zbytkem molekuly. Některé skupiny charakterizuje několik absorpčních pásů, jiné jen 1. Jak již bylo uvedeno, pokud má být daná funkční skupina v molekule prokázána, musí být nalezeny všechny absorpční pásy, které tuto charakterizují. Zároveň by měly korespondovat také intenzity jednotlivých pásů závisící na zastoupení skupin v molekule. Z nepřítomnosti pásů lze naopak přítomnost některých funkčních skupin vyloučit. Při interpretaci se vždy postupuje směrem od nejvyšších hodnot vlnočtů k nižším. Pomocí absorpčních pásů je možné identifikovat konkrétní molekulové vazby a sledovat složení a mikrostrukturu deponovaných Si TF, tzn. určit zastoupení SiH, SiH₂, popř. SiH₃. [44],[62],[76]

3.3.3.1. Absorpční oblasti v tenkých křemíkových vrstvách

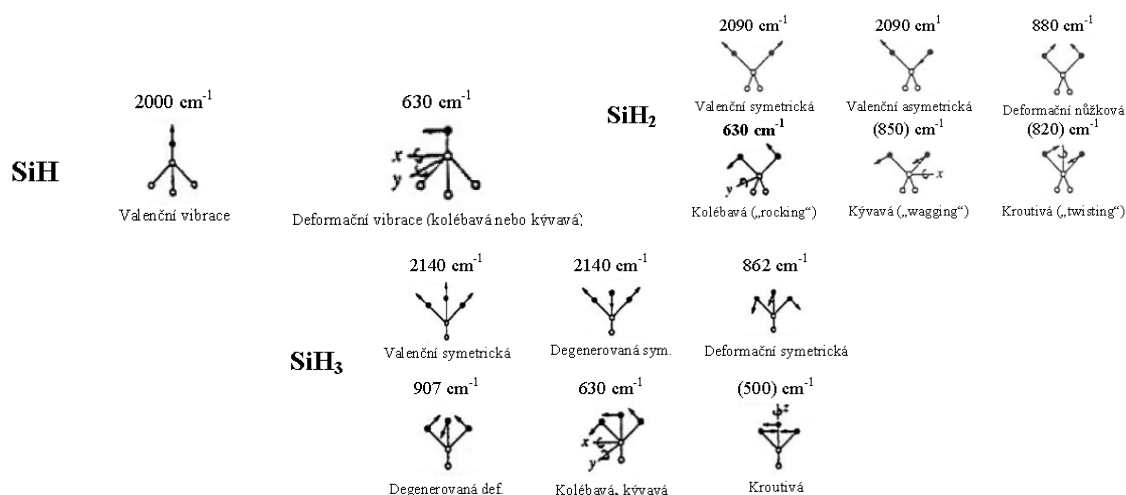
Hydridy Si-H_x mají obecně v Si TF celkem 3 charakteristické absorpční oblasti. První oblastí je oblast na vlnočtu 630 cm⁻¹ odpovídající vazbám kolébavých nebo kývavých deformačních vibrací⁹

⁹ Vibrace lze rozdělit podle typu změny geometrie molekuly na valenční, při nichž se mění délka vazby, a deformační, při kterých se mění vazebný úhel. Deformační vibrace se dále dělí dle vztahu k rovině molekuly, a to na rovinné a mimorovinné, nebo dle charakteru pohybu na nůžkové, kolébavé, kývavé, atd.

SiH, SiH₂, resp. SiH₃. Oblast kolem 800 až 900 cm⁻¹ pak obsahuje ostré pásy, jenž vznikají při konfiguraci vibrací, v nichž je na 1 atom Si vázán více než 1 atom H. Posledním případem jsou 2 široké pásy v oblastech od 1980 do 2030 cm⁻¹ (oblast LSM, z angl. Low Stretching Mode) a 2060 až 2160 cm⁻¹ (oblast HSM, z angl. High Stretching Mode) odpovídající valenčním symetrickým či asymetrickým vibracím a degenerovaným symetrickým vibracím SiH, SiH₂, resp. SiH₃. Zatímco pro LSM je charakteristická malá koncentrace H, v případě HSM jde o více než 18 % H. [62],[76]

3.3.3.2. Analýza vibračních módů Si-H_x vazeb

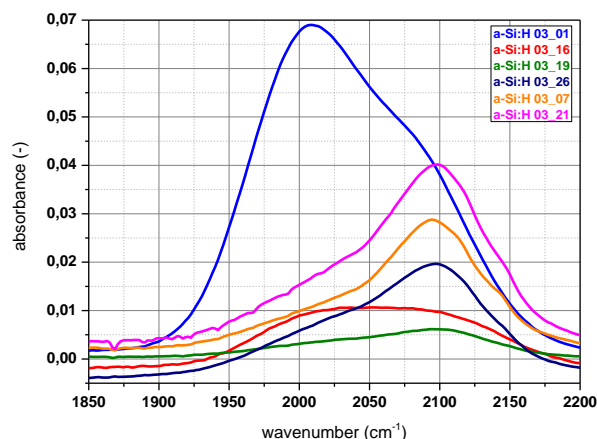
Vibrační módy Si-H_x vazeb, které jenž použity k vyhodnocování experimentálně získaných dat, shrnuje Obr. 50, přičemž u jednotlivých TF nebyl kladen důraz na SiH₃, ale zejména na valenční vibrace SiH a valenční symetrické vibrace SiH₂, které mají vliv na vlastnosti a parametry FV článků. Poloha SiH je určena vlnočtem 2000 cm⁻¹, poloha SiH₂ pak 2090 cm⁻¹. Pík na vlnočtu 2000 cm⁻¹ je přiřítán izolovanému H v monohydridové vazebné konfiguraci Si-H, kdy je SiH začleněn do oblastí tvořené pouze atomy Si. Pík na vlnočtu 2090 cm⁻¹ se pak přisuzuje klastrům H v SiH, SiH₂ a SiH₃, a to konkrétně na vnitřních površích dutin, popř. na hranicích mezi krystalickými zrny.



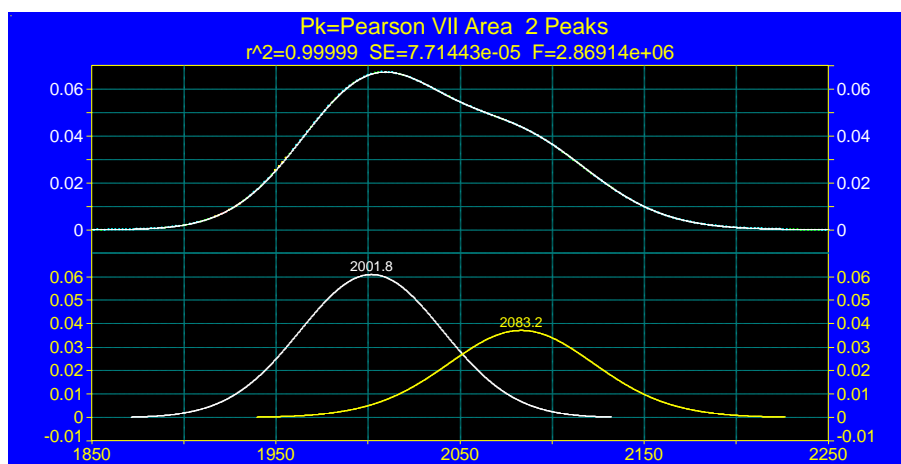
Obr. 50 – Vibrační módy Si-H vazeb [72]

Detailní část IR spekter TF kolem vlnočtu 2000 cm⁻¹, resp. závislost absorbance na vlnočtu, ilustruje Obr. 51. Právě absorbance A je 1 z parametrů TF určených fitováním (viz Tab. 16). Jde o aditivní bezrozměrnou veličinu sloužící ke kvantitativnímu vyjádření absorpce. Udává relativní množství energie záření, jenž je pohlceno vzorkem. Na hodnotě A se podílí všechny složky vzorku absorbující záření dané vlnové délky λ , tj. s využitím absorbance lze analyzovat i vícesložkové směsi. Co se týká definice absorbance, je tato záporným dekadickým logaritmem transmitance T – viz (VII.2.). Na rozdíl od transmitance ale nedosahují její hodnoty (díky logaritmu) rozmezí od 0 do 1 (popř. 0 až 100 %), ale od 0 do nekonečna. Je-li $A = 0$ (tj. $T = 1$), vzorek dopadající záření neabsorbuje vůbec. V opačném případě, kdy $A = \infty$ (tj. $T = 0$) dochází k úplnému pohlcení záření.

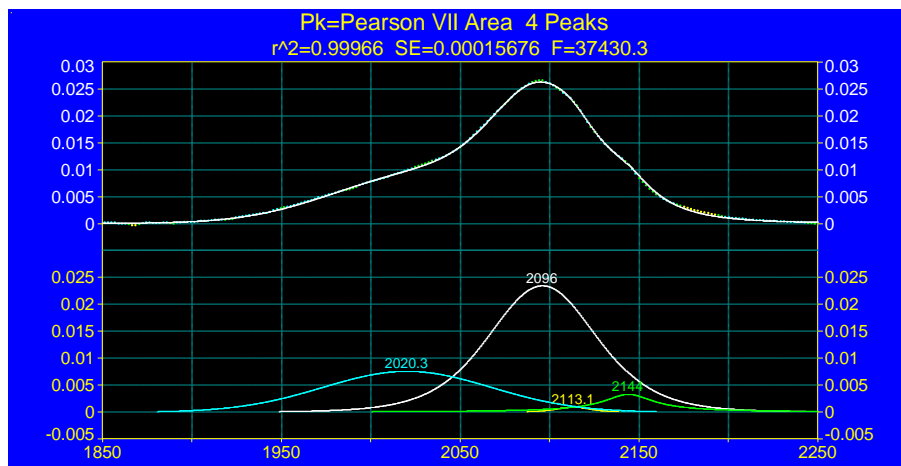
Široký absorpční pás v oblasti LSM a HSM, tj. v poloze 1850 až 2200 cm⁻¹, který lze vidět na Obr. 51 přísluší zejména valenčním vibračním módům Si-H vazeb a potvrzuje přítomnost vazeb mezi H a Si. Vibrační spektra jsou ve zmíněné oblasti pro všechny analyzované TF asymetrická. Po odečtení pozadí a dekompozici metodou nejmenších čtverců pomocí Pearsonovy VII vyrovnávací křivky byly získány symetrické pásy. Pro příklad je uvedeno fitování vzorku a-Si:H 03_01 (viz Obr. 52) a vzorku a-Si:H 03_07 (viz Obr. 53). V případě 1. vzorku lze přiřadit absorpční pás na vlnočtu 2000,8 cm⁻¹ (LSM) SiH a pás v poloze 2083,2 cm⁻¹ (HSM) SiH₂. U vzorku a-Si:H 03_07 odpovídá absorpční pás na vlnočtu 2020,3 cm⁻¹ SiH a pás na 2096 cm⁻¹ SiH₂. SiH₃ je reprezentován pásem o vlnočtu 2113,1 cm⁻¹ a (Si_xH_y)_n pásem na hodnotě 2144 cm⁻¹ (viz Tab. 16). Jak je zřejmé z Obr. 54, absorpční pás LSM a HSM se posouvá s rostoucí zředěním R k vyšším vlnočtům.



Obr. 51 – Detailní část IR spekter TF vzorků pro vlnčet ~ 2000 cm⁻¹



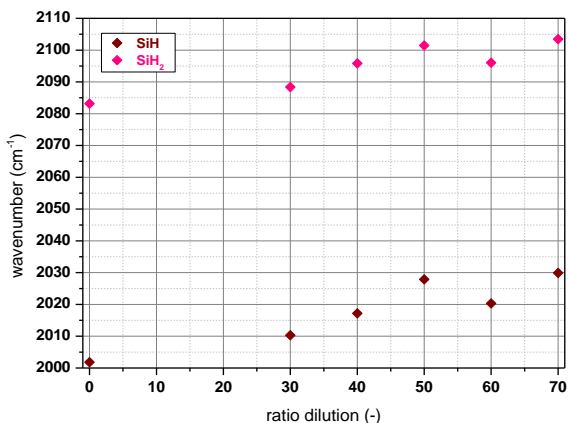
Obr. 52 – Původní a dekomponované (obr. dole) IR spektrum vzorku a-Si:H 03_01



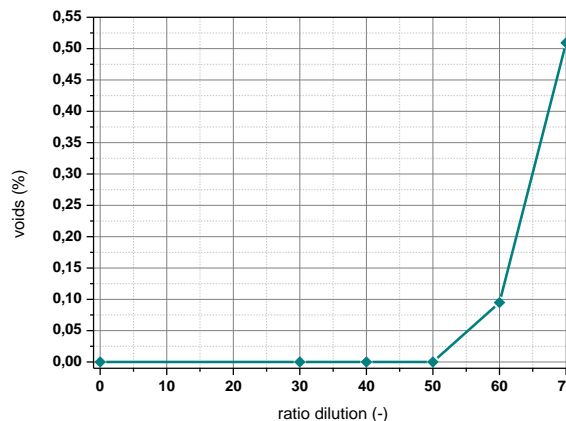
Obr. 53 – Původní a dekomponované (obr. dole) IR spektrum vzorku a-Si:H 03_07

Důvod, proč SiH a SiH₂ přispívají ke vzniku LSM a HSM absorpčních pásů souvisí s možnými konfiguracemi, v nichž se mohou H atomy nacházet v a-Si:H a μc-Si:H TF vzorcích. Očekávanou konfigurací Si-H_x jsou vakance (tj. bodové poruchy krystalové mřížky, kdy atom opustí své místo v mřížce a mřížový bod zůstane prázdný), resp. dutiny. Vzhledem k tomu, že vakance deformují své bezprostřední okolí v mřížce, čímž do jisté míry ovlivňují hodnoty řady fyzikálních vlastností, jde o důležitou poruchu v souvislosti s použitím Si TF v oblasti tandemové FV. Volné vakance se mohou při vyšších teplotách shlukovat, což vede k vytváření defektů označovaných anglickým

termínem „voids“. Jedná se o defekty, které zaujímají tvar osmistěnu se stěnami v rovinách $\{111\}$, jejichž rozměr je od 10 do 100 nm. Přestože dosud nebyl zcela objasněn původ LSM a HSM absorpčních pásů, je známé, že SiH ve vakancích přispívají ve většině případů ke vzniku LSM pásů a naopak SiH₂ v povrchových dutinách ke vzniku HSM pásů. Lze se však setkat s případy, kdy je situace opačná. Z provedených výzkumů také vyplynulo, že ne všechny SiH přispívají k LSM. Jde jen o 3 až 4 % atomů H, které se nachází právě v izolované fázi. [62]



Obr. 54 – Pozice absorpčního pásu LSM a HSM jako rostoucí funkce ředění



Obr. 55 – Závislost podílu dutin na poměru ředění

3.3.4. Další parametry určované z infračervených spekter

3.3.4.1. Mikrostrukturní faktor

Z IR spekter je možné určit i mikrostrukturní faktor μ_F , který poskytuje informace o kompaktnosti TF. Čím vyšší je hodnota faktoru, tím více nedokonalostí daný vzorek obsahuje. Taková TF by nebyla vhodná pro aplikace ve FV člancích, pro něž se požaduje, aby hodnota μ_F nepřesáhla 0,1, resp. 10 %. Faktor je určen integrální intenzitou (tj. plochou pod křivkou), jak plyne ze vztahu

$$\mu_F = \frac{\int I_{SiH_2} v(dv)}{\int I_{SiH_2} v(dv) + \int I_{SiH} v(dv)}, \text{ resp. } \mu_F = \frac{I_{HSM}}{I_{HSM} + I_{LSM}} \quad (\text{VIII.37.})$$

Faktor vyjadřuje poměr H vázaného v HSM ku celkovým vazbám H. Lze tedy říci, že hodnota faktoru vyjadřuje skutečnost, že intristické vrstvy a-Si:H s horšími opto-elektronickými vlastnostmi korelují s dominantní absorpcí v oblasti HSM. Mikrostrukturní faktor je primárním důvodem, proč je zaměřena optimalizace depozičních podmínek (tj. ředění, tlak, teplota substrátu) a-Si:H pro aplikace v oblasti FV na minimalizaci konfigurace Si-H_x, kde $x > 1$.

vzorek	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
R [-]	0	30	40	50	60	70
μ_F [%]	13,932	15,261	15,159	15,6474	17,030	16,499
C _H [%]	19,535	16,676	19,854	21,184	23,111	26,024

Tab. 14 – Hodnoty mikrostrukturního faktoru a obsahu vodíku

Hodnoty faktoru μ_F [%] pro jednotlivé TF vzorky byly tedy určeny z nabitovaných dat a shrnuje je Tab. 14. Neukazují přitom žádnou významnou závislost na ředění R. U všech analyzovaných Si TF přesáhly hranici 0,1, resp. 10 %, tj. Si vrstvy jsou porézní a mírně nehomogenní.

3.3.4.2. Koncentrace vazebného módu, obsah vodíku

Integrální intenzita absorpčního pásu je přímo úměrná koncentraci vazebného módu N_x v módu Si-H_x. Celková koncentrace přitom může být vyjádřena na základě absorpčního koeficientu $\alpha(\omega)$

$$N_x = A_x \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{VIII.38.})$$

V případě TF z a-Si:H, resp. $\mu\text{-Si:H}$ lze s využitím IR spekter určit i konkrétní obsah H ve vzorku. Každý atom H vázaný v a-Si:H přispívá na vlnočtu 640 cm^{-1} kývavým módem. Právě tento pík se používá k určení celkové koncentrace H v a-Si:H vrstvě. Při určování obsahu H z IR spekter je nutná kalibrace konstanty A_x měřením kvalitativní koncentrace H. Hodnota konstanty, která je označována v tomto případě v souladu s vlnočtem A_{640} , se volí v rozmezí $1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ až $2,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$. Pro koncentraci vodíku $C_{H,x}$ v atomových procentech pro vazebný mód x platí vztah

$$C_{H,x} = \frac{N_x}{N_{tot}} \cdot 100 \quad (\text{VIII.39.})$$

Z Tab. 14 vyplývá, že se hodnota C_H [%] v TF s rostoucím poměrem ředění R mírně zvyšuje.

3.3.4.3. Efektivní optická šířka zakázaného pásu

Jak bylo měřením dokázáno, optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} analyzovaných Si TF má rostoucí trend s nárůstem koncentrace H. Důvodem je skutečnost, že atomy H snižují počet hlubokých stavů, které působí jako rekombinační centra. Pro TF deponované metodou PECVD platí mezi šířkou zakázaného pásu a obsahem H v této vrstvě vztah

$$E_g = 1,50 + 1,47C_H \quad (\text{VIII.40.})$$

S jeho využitím byly získány hodnoty E_g^{opt} [eV] uvedené v Tab. 15.

vzorek	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
E_g^{opt} FTIR [eV]	1,79	1,74	1,79	1,81	1,83	1,88

Tab. 15 – Hodnoty optické šířky zakázaného pásu

4. Ramanova spektroskopie

Vlastnímu experimentu přecházelo zapnutí PC a Ramanova spektrometru. Poté byla provedena s využitím patentovaného nástroje automatická justáž optiky, jejímž cílem bylo dosáhnout přesné souososti laserového paprsku, Vis obrazu a vlasového kříže mikroskopu. Nástrojem byla zároveň provedena kalibrace vlnových délek na emisní čáry Ne lampy. Stejně jako u měření IR spekter na FTIR spektrometru, i před měřením na Ramanově mikroskopu je nutné provést měření pozadí. V tomto případě přístroj provádí měření automaticky během určitého časového intervalu, z něhož určí spektrum pozadí průměrováním. Vzorek byl umístěn do vzorkovací komory na motorizovaný stolek, který je možné joystickem či ovládacím SW OMNIC polohovat celkem ve 3 směrech. Při polohování, jenž vyniká přesností až $0,1 \mu\text{m}$, byla důležitá zejména vzdálenost vzorku od optického systému tak, aby bylo záření rozptýlené od analyzovaného vzorku optimálně soustředěno na vstupní štěrbinu spektrometru. Při vlastním měření byly využity 2 objektivy, a to nejprve objektiv 10x (pro „hrubší“ měření) a poté objektiv 100x (za účelem přesnějšího měření). Správné nastavení objektivu bylo ověřeno nejen na samotném přístroji, ale i prostřednictvím SW.

4.1. Průběh experimentu

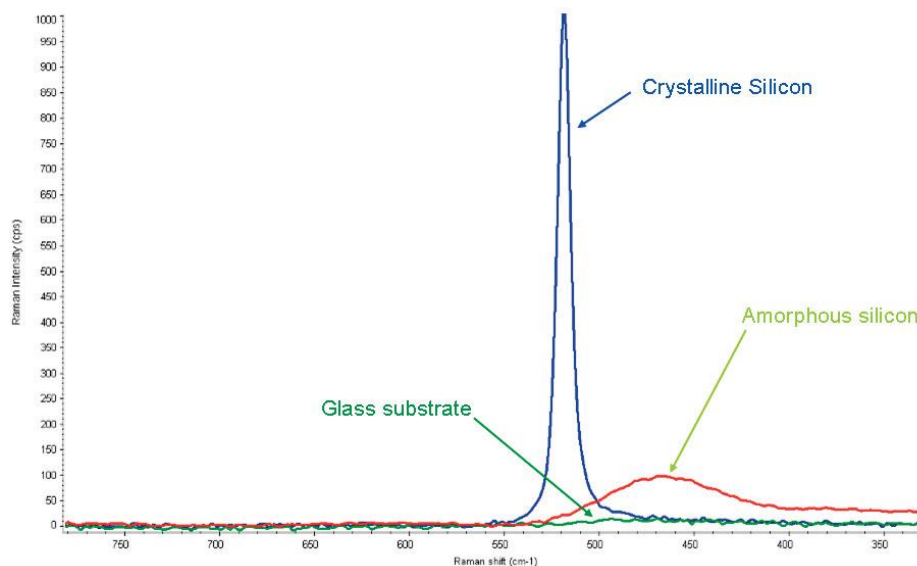
4.1.1. Volba excitační vlnové délky

Vzorek byl osvětlován paprskem zeleného laseru, který se od zkoumané TF odrážel a pronikal do analyzátoru. Tento typ laseru byl zvolen z důvodu relativně nízké vlnové délky emitovaného záření – 532 nm. Vlnová délka má totiž zásadní vliv na účinnost Ramanova rozptylu a na hloubku vniku paprsku do vzorku. Výrazně tedy ovlivňuje přesnost experimentu a interpretaci získaných spekter.

Co se týká účinnosti rozptylu, je tento nepřímo úměrný 4. mocnině vlnové délky, tzn. čím menší je hodnota excitační vlnové délky, tím účinnější je rozptyl, resp. tím silnější signál vstupuje do analyzátoru, a přímo úměrný¹⁰ intenzitě excitace. Pokud jde o hloubku vniku laserového paprsku do TF, i v tomto případě je vhodné použít laser s menší vlnovou délkou. Důvodem je minimalizace interference paprsku se substrátem. Absorpce excitačního záření vzorkem mimo jiné způsobuje i exponenciální pokles intenzity budícího záření, a to se zvětšující se hloubkou průniku do materiálu. S ohledem na to, že je intenzitě budícího záření v místě jeho interakce se vzorkem úměrná intenzita Ramanova signálu, je žádoucí, aby byla hloubka průniku co nejnižší. Použitý paprsek o vlnové délce 532 nm proniká do TF do hloubky 0,10 μm (pro a-Si:H), resp. 0,3 μm (pro $\mu\text{c-Si:H}$), zatímco laser emitující vlnové délky 780 nm, kterým přístroj také disponuje, proniká až do hloubky 0,83 μm a může tedy způsobit (zejména u TF do tloušťky 100 nm) zmíněnou interferenci. Vliv substrátu na analýzu vzorku při větších vlnových délkách je patrný přímo z Ramanova spektra (viz Obr. 56).

Je-li tloušťka vzorku větší než efektivní hloubka průniku excitačního záření do TF a pokud se příliš neliší koeficienty absorpce $\alpha(\lambda_E)$ a $\alpha(\lambda_R)$, pak pro intenzitu Ramanovsky rozptýleného signálu platí

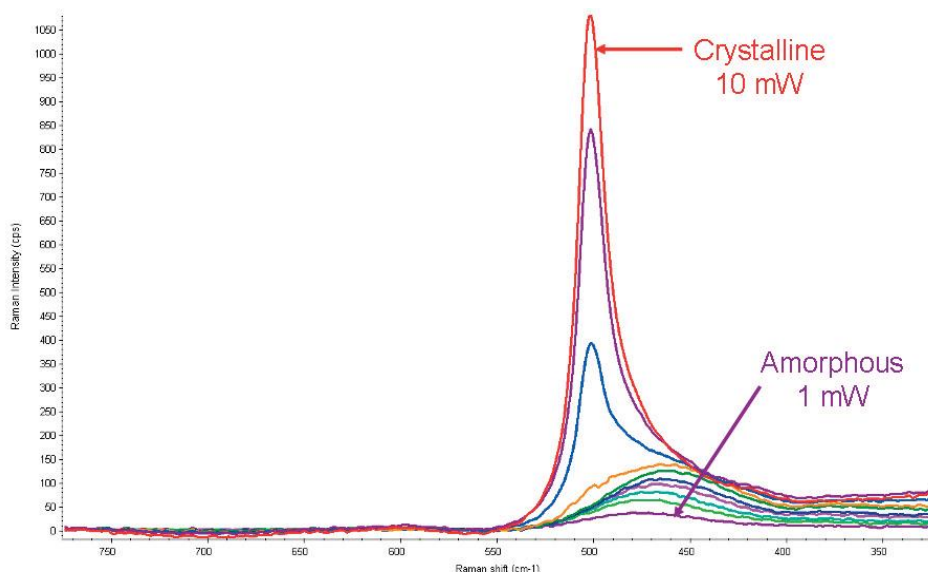
$$R_I = \int_0^{\infty} I_0 e^{-2\alpha(\lambda_E)x} dx = \frac{I_0}{2\alpha(\lambda_E)} \quad (\text{VIII.41.})$$



Obr. 56 – Ramanovo spektrum skleněného substrátu, c-Si a a-Si [72]

Se změnou excitační vlnové délky, resp. absorpce, se mění efektivní objem vzorku, jenž reaguje s dopadajícím záření. Toto je důležité hlavně v souvislosti s analýzou tloušťkově nehomogenních materiálů. V oblasti tandemové FV článků je tímto materiálem $\mu\text{c-Si:H}$.

¹⁰ Přímá úměra neplatí vždy. Absorbuje-li vzorek silně budící záření, mění se energie záření v tepelnou. Není-li zajištěn odvod tepla, vzorek se zahřívá a spektrum se mění. Měřený signál přestává být přímo úměrný intenzitě budícího svazku.



Obr. 57 – Vliv energie excitačního laseru na c-Si a a-Si [72]

Kromě účinnosti Ramanova rozptylu a hloubky průniku záření do vzorku ovlivňuje excitační vlnová délka i luminiscenci, přesněji fluorescenci, která může zamezit Ramanovu rozptylu. Pro luminiscenční signál je typická velká pološířka objevující se často ve formě pozvolna narůstajícího pozadí a vysoká intenzita, jejíž hodnota může být až o několik řádů vyšší než hodnota intenzity hledaného Ramanova rozptylu. Ramanův signál lze někdy rozlišit od luminiscenčního až po změně vlnové délky. Vznik tohoto jevu se u Si projevuje nejvíce při vyšších vlnových délkách. Použitá vlnová délka 532 nm výrazně eliminuje riziko snížení rozptylu vlivem luminiscence. [35],[44],[80]

4.1.2. Volba excitační vlnové délky

Mimo vlnové délky byl dále zvolen výkon, resp. excitační energii laseru (viz Obr. 57). Pokud by byl tento zvolen příliš velký, mohlo by dojít k rekrystalizaci, tj. změně amorfni fáze Si ve vzorku na krystalickou. Při využití objektivu 10x byl zvolen výkon 3 mW, a to při fokusaci 2,1 μm . Nižší výkon, 1 mW, byl pak použit během měření s objektivem 100x. V tomto případě činila fokusace 0,7 μm a proběhlo 100 sběrů za 1 s. Oba tyto výkony mají zanedbatelný vliv na strukturu a-Si.

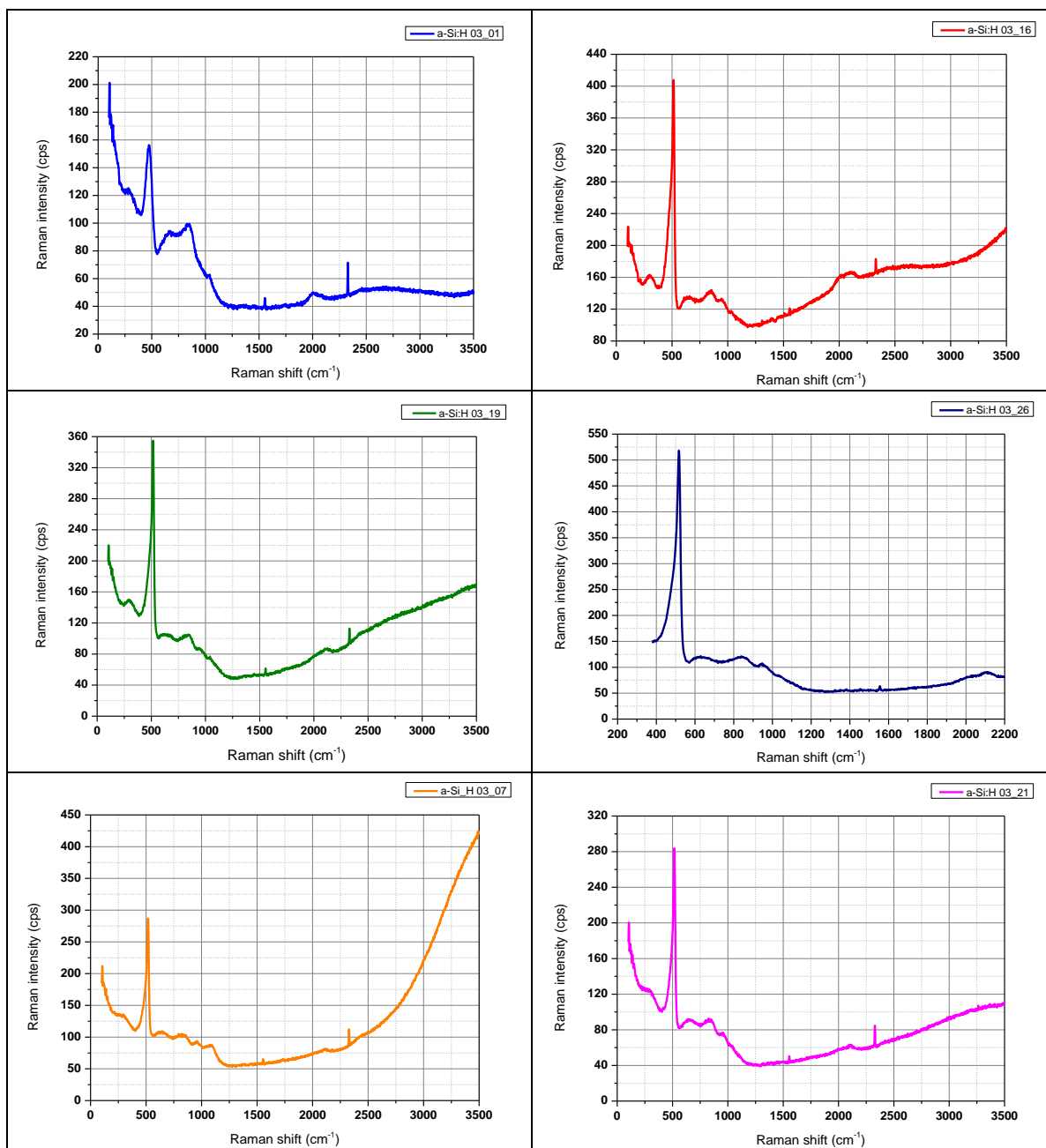
4.2. Ramanova spektra

Výstupem měření jsou Ramanova spektra, tj. závislosti intenzity rozptýleného záření na rozdílu energie mezi laserovým paprskem a rozptýleným záření. Jinak řečeno, jedná se o závislosti intenzit rozptýlených „Ramanovských“ fotonů vyjadřovaných v cps (z angl. Counts per Second), tj. počet pulsů odpovídající počtu detekovaných fotonů za sekundu, na rozdílu mezi energiemi Ramanovsky rozptýlených fotonů a fotonů excitačního záření, jenž se vyjadřují v recipročných centimetrech cm^{-1} . Pozice jednotlivých absorpčních pásů se obvykle neuvádí v absolutních hodnotách vlnočtů. Častěji se vyjadřují jako zmíněný rozdíl absolutního vlnočtu použité excitační vlnové délky a absolutního vlnočtu Ramanovsky rozptýleného fotonu. Takový rozdíl se označuje jako Ramanův posun neboli Raman shift a je dán vztahem (VIII.42.). [80]

$$\Delta\nu = \nu_{\text{laser}} - \nu_{\text{Raman}} = \frac{10^7}{\lambda_{\text{laser}}} - \frac{10^7}{\lambda_{\text{Raman}}} \quad (\text{VIII.42.})$$

4.2.1. Ramanova spektra pro deponovanou sérii vzorků

S pomocí Ramanova mikroskopu byla zjištěna Ramanova spektra znázorněná na Obr. 58a-f.



Obr. 58a-f – Ramanova spektra pro jednotlivé TF

4.3. Fitování

K vyhodnocení experimentů, resp. fitování byl využit stejný SW jako v případě FTIR, tj. PeakFit 4.12. Parametry TF byly opět určeny velmi přesně – přesnost fitování přesáhla u všech experimentů 99,9 %. Co se týká analytické funkce, použita byla Pearsonovo VII funkce, resp. Pearsonova vyrovnávací křivka, jejíž koeficienty byly nalezeny s pomocí metody nejmenších čtverců.

4.3.1. Přehled parametrů získaných fitováním

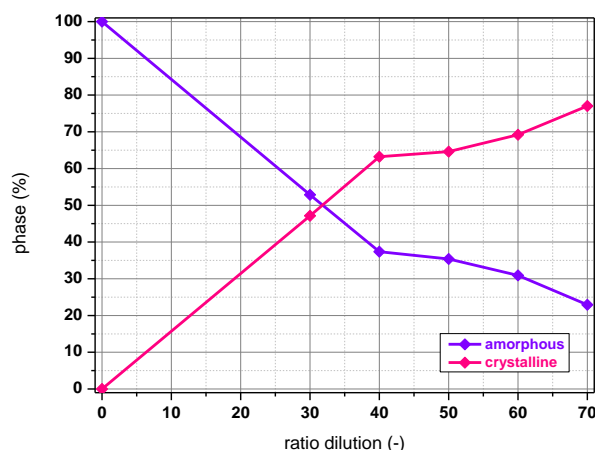
Díky fitování bylo získáno o deponovaných Si TF několik informací. Pro praktické využití těchto TF v oblasti tandemových FV článků jsou nejdůležitější následující: poloha módů (Ramanových píků) R_s [cm^{-1}], Ramanova intenzita I_R [cps] a integrální plocha. Základní informace získané fitováním shrnuje Tab. 16¹¹, kde je kromě polohy módů a hodnoty intenzity uveden i podíl amorfni a krystalické v jednotlivých Si TF vzorcích. Na tomto místě je komentována problematika fází v TF. Zbývajícím oblastem se věnuje *Kap. VIII. – 4.3.2.2.*

vzorek		03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
d [μm]		444	438	448	456	465	533
R [-]		0	30	40	50	60	70
R_s [cm^{-1}]	a-Si	440,0723	440,574	451,592	446,714	440,330	442,680
	a-Si	478,414	478,175	482,949	489,034	484,027	489,490
	$\mu\text{c-Si}$	–	501,527	502,966	507,010	506,715	509,578
	$\mu\text{c-Si}$	–	514,915	517,263	518,457	518,485	518,439
I_R [cps]		14,710	26,848	24,119	32,825	4,653	14,630
		63,062	90,620	60,629	119,893	40,263	53,009
		–	91,927	82,091	115,497	63,309	70,281
		–	207,091	196,653	278,374	126,218	70,281
Si [%]	a-Si	16,515	23,169	17,015	10,852	15,049	11,722
	a-Si	83,485	29,695	20,360	24,526	15,858	11,206
	$\mu\text{c-Si}$	–	12,266	22,236	19,363	38,315	33,326
	$\mu\text{c-Si}$	–	34,869	40,990	45,259	30,720	43,697

Tab. 16 – Přehled nafitovaných parametrů z Ramanových spekter

4.3.1.1. Podíl amorfni a krystalické fáze

Různý poměr ředění R vede k odlišné tloušťce Si TF, ve kterých dominují různé fáze Si – od amorfni až po krystalickou. Pouze amorfni fáze byla pozorována jen na počátku růstu vzorku, tj. pro $R = 0$ a $d = 444 \mu\text{m}$ (viz Tab. 16). Postupně docházelo k zvyšování zastoupení mikrokrystalické fáze, a to od 47 % v případě vzorku a-Si:H 03_16 o ředění $R = 30$ a $d = 438 \mu\text{m}$, až do 77 % u TF a-Si:H 03_21 o $R = 70$ a $d = 533 \mu\text{m}$. Konkrétní procentuální zastoupení fází v jednotlivých Si TF znázorňuje Obr. 59.



Obr. 59 – Podíl amorfni a krystalické fáze v závislosti na poměru ředění

¹¹ Za účelem snazší orientace v údajích jsou pro příklad barevně označeny hodnoty, které jsou vzájemně provázány (analogicky jako u FTIR).

4.3.2. Interpretace Ramanových spekter

4.3.2.1. Analýza vibračních módů Si vazeb

Primárním úkolem Ramanovy spektrometrie je detekce dopadajícího elektromagnetického záření rozptýleného vibracemi krystalické mřížky, popř. vibracemi v molekule. Vibrace jednotlivých atomů mřížky jsou projevem tepelné energie v krystalu. Vzhledem k tomu, že hmotnost atomů je o více než 3 řády vyšší než hmotnost elektronů, je jejich pohyb pomalý a elektrony je tedy mohou bezprostředně sledovat. Protože jsou atomy udržovány v pozicích krystalické mřížky relativně silnými silami, jsou amplitudy kmitů ve srovnání s meziatomovými vzdálenostmi malé. Pro daný systém atomů a vazeb existuje jen určitý počet možných kmitových konfigurací – módů, přičemž každému odpovídá jiná disperzní relace $\omega = \omega(\mathbf{k})$, která vyjadřuje závislost mezi vlnovým vektorem \mathbf{k} a frekvencí $\omega(\mathbf{k})$. V obecném případě 3D krystalické mřížky s p atomy, existuje $3p$ kmitových módů, z nichž 3 se označují jako „módy akustické“. Jde o ty, jenž splňují podmínku $\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \omega(\mathbf{k}) = 0$. Zbývající $(3p - 3)$ módy jsou pojmenovány jako „módy optické“. Za předpokladu, že jsou výchylky atomů kolmé na směr šíření vlny, tj. kolmé na vlnový vektor \mathbf{k} , mód získá přívlastek transverzální (TA, resp. TO). Jsou-li výchylky jednotlivých atomů s vektorem \mathbf{k} rovnoběžné, charakterizuje se přívlastkem longitudiální (LA, resp. LO).

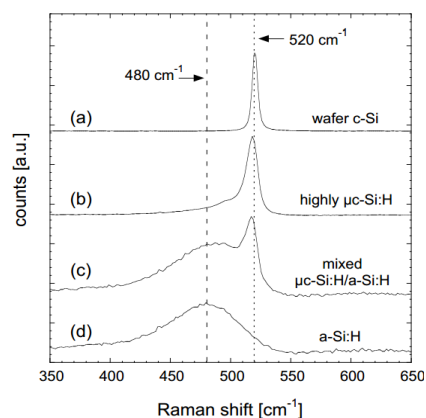
typ módu	poloha módu [cm^{-1}]	typ vazby
TA (transverzální akustický)	180	Si-Si
LA (longitudiální akustický)	300	Si-Si
LO (longitudiální optický)	410	Si-Si
TO (transverzální optický)	480	Si-Si
TO (transverzální optický)	520	Si-Si
ω_{2LA} overton a-Si ω_{LA}	610	Si-Si
kývavá vibrace Si-H vazeb	660	Si-H
vibrace Si-H vazeb	780	Si-H

Tab. 17 – Typ a poloha fononových módů v Si TF

Charakter jednotlivých vibračních módů vazeb mezi atomy Si uvedený v Tab. 17 je výsledkem symetrií, resp. nesymetrií v prostorovém uspořádání molekul, a symetrií jednotlivých vibračních pohybů. Ramanova spektra poskytují, analogicky jako spektra IR, informace o vibračních, resp. rotačních, pohybech molekul. Platí, že jsou vibrační frekvence jednotlivých molekul nezávislé na tom, zda jde o Ramanovu spektroskopii nebo FTIR. Rozdíl je ale v intenzitách spektrálních pásů. Zatímco v Ramanově spektru je intenzita úměrná 2. mocnině změny polarizovatelnosti během vibračního pohybu, ve spektru IR je úměrná 2. mocnině změny dipólového momentu. [80]

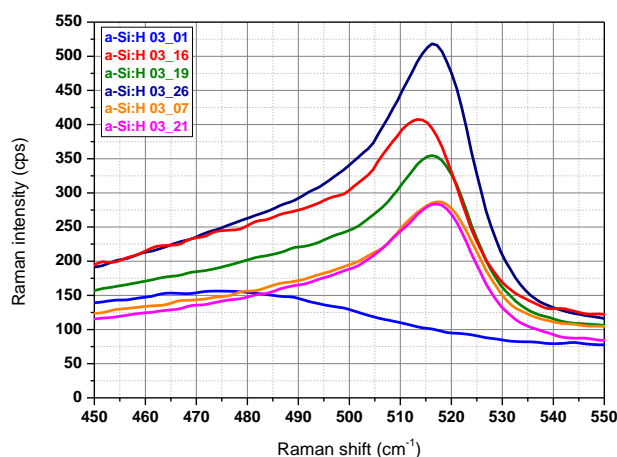
4.3.2.2. Analýza experimentálně zjištěných Ramanových spekter

Struktura zkoumaných Si TF se posuzuje podle polohy pásů jednotlivých vibračních stavů na ose energií (tj. na ose y), které úzce souvisí se symetrií uspořádání molekul. Jak plyne z Obr. 58a-f, Ramanova spektra všech analyzovaných Si TF vzorků obsahují nejvýraznější pik na vlnočtu cca 500 cm^{-1} . Právě oblasti okolo této hodnoty byla při analýze jednotlivých spekter věnována největší pozornost. Z Obr. 60 – 63 je možné odvodit, že hodnota FWHM roste s rostoucím podílem amorfnní fáze v analyzovaném TF vzorku. Čím více obsahuje materiál krystalické fáze, tím užší jsou jeho spektrální pásy, tj. tím menší je hodnota FWHM, jak plyne z následující analýzy.



Obr. 60 – Rozdíl v Ramanových spektrech jednotlivých fází Si

Co se týká vazby Si-Si, tato je symetrická a vede k silnému Ramanovu rozptylu. Atomy v c-Si mají stejné vazebné úhly a délky vazeb. Krystalický Si existuje jen v omezeném počtu stavů. Ramanovo spektrum c-Si má proto úzký symetrický pás (FWHM = $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$) centrovaný na vlnočet cca 520 cm^{-1} (viz Obr. 60), který koresponduje s pozicí TO v c-Si. Tento pás odpovídá interakci budícího záření s LO-TO fonony. Ve většině případů, i v případě analyzovaných TF, bývá spektrální tvar pásů mírně asymetrický, což je dáno hustotou fononových stavů a zákonem zachování momentu hybnosti. Pokud jde o $\mu\text{-Si}$, tento materiál má komplexní mikrostrukturu. To je důvodem, proč se v Ramanových spektrech TF $\mu\text{-Si:H}$ vyskytují 2 fononové módy – první centrovaný na vlnočet 480 cm^{-1} , který odpovídá amorfni fázi, druhý vztahující se k fázi krystalické na 520 cm^{-1} . Oba tyto módy korespondují s TO (viz Tab. 17). Spektra vysoce mikrokrytalických vrstev pak mají hlavní pík na nižším vlnočet než c-Si, a to na cca 510 cm^{-1} . Pro pás této fáze Si je charakteristická v porovnání s c-Si jeho větší šířka ($\pm 26 \text{ cm}^{-1}$), jenž je způsobena díky relaxaci zákona zachování hybnosti v neideálním krystalu, a dále pak nesymetrie, která se zvětšuje směrem k nižším hodnotám vlnočtům a přisuzuje se malým krystalitům s průměrem do cca 10 nm , což je případ právě všech analyzovaných TF (viz Kap. VIII. – 5.4.4.1.).



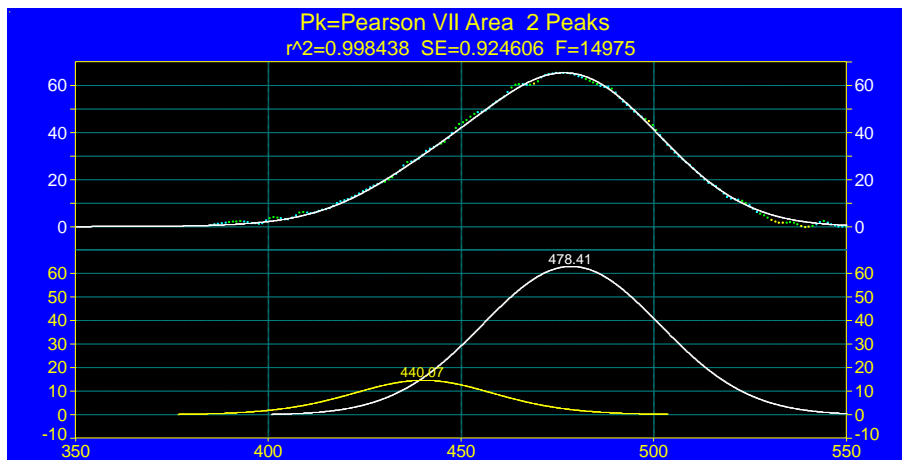
Obr. 61 – Detailní část Ramanových spekter TF vzorků pro vlnočeti $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$

Rozšíření mikrokrytalického spektra je způsobeno různou mírou tzv. interního stresu v mikrokrytalických zrnech. Co se týká posunu Ramanova pásu mikrokrytalických TF, tento mohou způsobovat 2 jevy. Prvním z nich je vnitřní pnutí v TF, jehož důsledkem je změna mřížkové konstanty Si a tím také změna polohy LO-TO pásu. Hodnota vnitřního pnutí v mikrokrytalické vrstvě totiž závisí na vlnočet $\mu\text{-Si}$, resp. c-Si. Druhým jevem, který způsobuje posun Ramanova pásu u mikrokrytalických TF, je výše zmíněná relaxace zákona zachování momentu hybnosti, a to v případě malých zrníček. Naopak pokud se jedná o Ramanovo spektrum a-Si, toto vykazuje široký pás ($\pm 53 \text{ cm}^{-1}$) centrovaný na 480 cm^{-1} , jenž odpovídá pozici TO v a-Si. Důvodem je menší uspořádanost atomů ve struktuře a-Si, konkrétně pak větší rozsah vazebných úhlů, energií a délek vazeb. Pro amorfni látky přestává být omezující zákon zachování momentu hybnosti. Tvar spektra tedy proto udává zejména hustota fononových stavů. Detailnější analýza TO módu a-Si poskytuje základní informace o strukturním uspořádání na střední vzdálenost MRO¹² (z angl. Medium Range Order) u TF a-Si:H. Hodnoty pozice TO módu pro a-Si jsou rostoucími funkcemi poměru zředění R (viz Obr. 64). Zvýšení R pak vede ke zvýšení MRO. [44],[80]

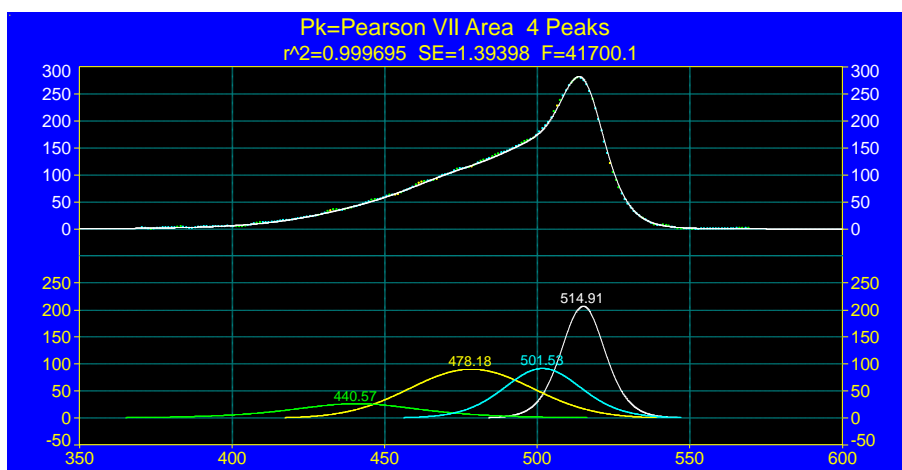
Jak již bylo uvedeno, v IR spektrech jsou intenzivní pásy pro vibrace s výraznou změnou elektrického dipólového momentu (např. vibrace polárních skupin). Intenzity pásů ve spektrech Ramanových úzce souvisí se změnou polarizovatelnosti. Intenzivnější pásy jsou pro symetrické vibrace (nejintenzivnější jsou pro vícenásobné symetrické vazby), méně intenzivní pak pro vibrace antisymetrické. Vzhled Ramanových a IR spekter ovlivňuje nejen symetrie molekul, ale i symetrie jednotlivých vibračních pohybů. Pro molekuly, které lze charakterizovat nízkou symetrií, jsou pásy

¹² Termín uspořádání na střední vzdálenost vyjadřuje strukturní uspořádání v amorfni fázi, kdy je vzdálenost nejbližších 2 sousedů maximálně 2 až 5 nm.

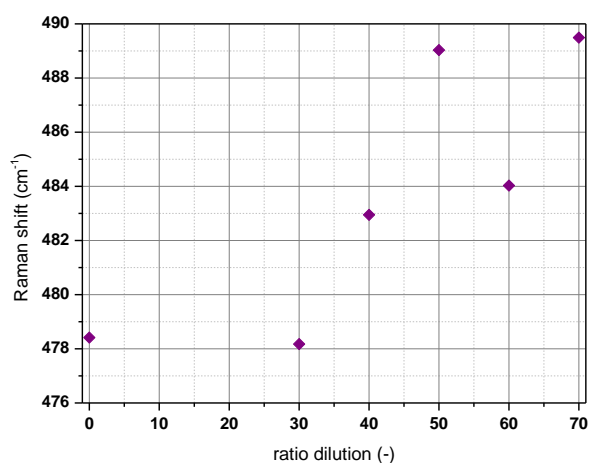
všech vibrací pozorovatelné v obou typech spekter. Mají ale různou intenzitu. Pro molekuly s vysokým stupněm symetrie se stává Ramanovo spektrum komplementární ke spektru IR.



Obr. 62 – Původní a dekomponované (obr. dole) Ramanovo spektrum vzorku a-Si:H 03_01



Obr. 63 – Původní a dekomponované (obr. dole) Ramanovo spektrum vzorku a-Si:H 03_16



Obr. 64 – Závislost Ramanova posunu TO módu a-Si na poměru zředění

4.3.2.3. Analýza krystalinity

Ramanova spektrometrie umožňuje určit krystalinitu, tzn. objem krystalické fáze X_c v TF

$$X_c = \frac{V_c}{V_{\text{exp}}} \quad (\text{VIII.43.})$$

kde

$$V_{\text{exp}} = V_a + V_c \quad (\text{VIII.44.})$$

S využitím těchto veličin lze vyjádřit příslušné integrální intenzity Ramanova rozptylu pro amorfni I_a a krystalickou I_c fázi

$$I_a = \sum_a V_a = \sum_a (1 - X_c) V_{\text{exp}} \quad (\text{VIII.45.})$$

$$I_c = \sum_c V_c = \sum_c X_c V_{\text{exp}} \quad (\text{VIII.46.})$$

Objem krystalické fáze je možné za pomoci uvedených rovnic definovat vztahem

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + yI_a} \quad (\text{VIII.47.})$$

kde

$$y = \frac{\sum_a}{\sum_c} \quad (\text{VIII.48.})$$

Zatímco hodnoty I_a a I_c se určují přímo z Ramanových spekter, hodnota y nebyla dosud přesně určena. Podle výsledků řady výzkumů se pohybuje od 0,10 do 0,88, přičemž závisí na použité excitační vlnové délce a na velikosti krystalitů. To je důvodem, proč se zavádí Ramanův faktor krystalinity Φ_c , pro nějž bylo zvoleno $y = 1$. Tento nezohledňuje skutečný objem krystalické frakce, ale je jen prostým poměrem Ramanových intenzit

$$\Phi_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (\text{VIII.49.})$$

Znamená to tedy, že faktor je hodnocen pouze z dekonvulovaných Ramanových spekter, a to jako poměr plochy pod vrcholem spektra znázorňujícím krystalickou fázi ku celkové ploše spektra představující amorfni a krystalickou fázi. [76],[80]

Vzhledem k tomu, že jsou Ramanova spektra $\mu\text{-Si:H}$ fitována většinou 3 píky, pro Ramanův faktor krystalinity zkoumaných vzorků platí vztah

$$\Phi_c = \frac{I_{(\mu)c}}{I_{(\mu)c} + I_a} = \frac{I_{520} + I_{510}}{I_{520} + I_{510} + I_{480}} \quad (\text{VIII.50.})$$

Takto zjištěné hodnoty faktoru krystality neinformují o skutečném poměru krystalinity na celkové objemu frakce, jako je tomu v případě poměru Ramanových příčných řezů. Za účelem jejího zjištění by bylo nutné vypočítat uvedenou hodnotu y . S ohledem na její značně obtížné určování, kdy je potřeba znát několik dalších parametrů, jejichž určování není předmětem této práce, byl pro výpočet Φ_c [%] zvolen vztah (VIII.50.). Hodnoty faktoru shrnuje Tab. 18, ze které plyne, že je krystalinita v závislosti na zředění R rostoucí funkcí. Tím bylo ověřeno, že zředění ovlivňuje formování krystalické fáze v Si TF.

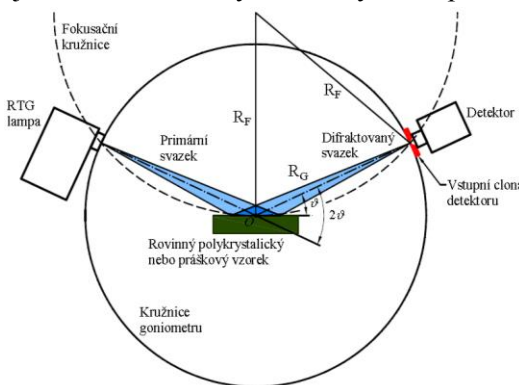
vzorek	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
R [-]	0	30	40	50	60	70
Φ_c [%]	0	5,302	54,350	59,349	64,650	73,004

Tab. 18 – Hodnoty parametru krystalinity

5. Rentgenová difrakce

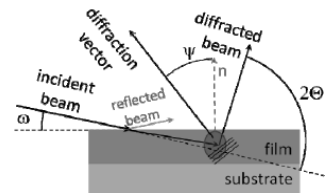
5.1. Bragg–Brentano geometrie

Všechny RTG difraktometry, difraktometr PANalytical X'Pert Pro nevyjímaje, pracují na principu Braggova zákona. Odlišují se však v geometrii uspořádání. Každý typ uspořádání má jak výhody, tak nevýhody. Proto se provádí výběr uspořádání vzhledem k charakteru materiálu vzorku a typu dat, která jsou od měření očekávána. Pro určování vlastností Si TF bylo zvoleno Bragg-Brentano uspořádání využívající divergentní primární svazek RTG záření. Jde o metodu, která je používána ke studiu práškových a polykrystalických materiálů. Hlavní výhodou této geometrie je snadná realizace, kdy je difraktogram zaznamenáván postupně s rostoucím úhlem θ . Předností uspořádání je i skutečnost, že všechna difrakční maxima vznikají současně a vždy může být ve správné fokusační poloze jen 1 z maxim. Jak rentgenka, tak i detektor se pohybuje po 1 kružnici, která je daná průmětem goniometru s osou O a poloměrem R_G . Povrch vzorku je umístěn tangenciálně vzhledem ke středu kružnice a dotýká se přitom osy O kružnice goniometru. Současně musí být povrch vzorku, je-li tento rovinný, v tangenciální poloze vzhledem k fokusační kružnici o proměnném poloměru R_F – tato podmínka je hlavním znakem tohoto uspořádání. Po obvodu fokusační kružnice se zároveň pohybuje fokusační štěrba RTG lampy, která vymezuje primární svazek RTG záření, a dále vstupní štěrba detektoru. [53]



Obr. 65 – Schématické znázornění Bragg-Brentano geometrie [53]

Bragg-Brentano geometrie se realizuje 2 způsoby, a to θ/θ symetrickým semifokusačním uspořádáním a $\theta/2\theta$ nesymetrickým uspořádáním. V případě 1. typu uspořádání je nastaven vzorek ve fixní poloze (jeho povrch se dotýká osy goniometru), naopak jak RTG lampy, tak i detektor se otáčí, a to stejnou rychlostí, ale v opačném směru. Fokusační podmínka je splněna za předpokladu, jsou-li ohnisko rentgenky, štěrba detektoru i povrch vzorku umístěny na povrchu stejné kružnice. Úhel mezi povrchem vzorku a difraktovaným zářením by měl být shodný s úhlem mezi povrchem vzorku a zářením primárním (dopadajícím). Zrna vzorku, jenž mají roviny krystalické mřížky rovnoběžné s povrchem vzorku, vytváří po dopadu monochromatického RTG záření difrakční maxima jen tehdy, je-li úhel mezi povrchem vzorku a difraktovaným zářením roven Braggovu difrakčnímu úhlu. Difrakční maxima tedy vznikají u vzorků jen tehdy, pokud jsou krystalografické roviny rovnoběžné s povrchem vzorku. Tato podmínka však není splněna pro TF.

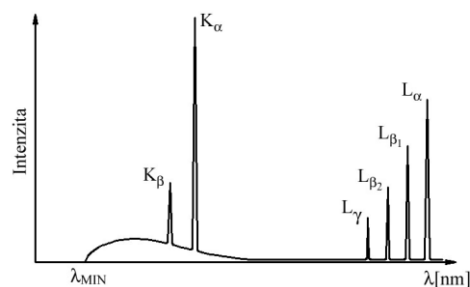


Obr. 66 – Geometrie měření TF [72]

To je hlavním důvodem, proč Bragg-Brentan symetrické uspořádání, které je standardní u použitého difraktometru PANalytical, nebylo pro analýzu Si TF vzorků zvoleno. Dalším důvodem je skutečnost, že v případě měření TF je nutné, aby RTG záření dopadlo na zkoumaný vzorek pod malým úhlem. Čím je hodnota úhlu větší, tím roste hloubka průniku záření do vzorku. Mohla by nastat situace, kdy by záření proniklo skrz deponovanou vrstvu na substrát. Získaný difraktogram by pak byl ovlivněn difrakcí RTG záření na substrátu, tj. získané informace by neměly tak vysokou vypovídací schopnost jako v případě malého úhlu dopadu záření. Namísto symetrického uspořádání tedy bylo použito uspořádání nesymetrické, kdy se nepohybuje po 1 kružnici RTG lampy spolu s detektorem, jako v případě předchozí geometrie, ale pohyblivý je jen detektor záření. Vzhledem k asymetrické geometrii s fixovaným dopadajícím RTG paprskem nesplňují Braggovu rovnici roviny rovnoběžné s povrchem analyzovaného TF vzorku, ale roviny odkloněné od povrchu o $\theta - \omega$ stupně (viz Obr. 66). [6],[53],[72]

5.2. Použitý typ RTG záření

Co se týká použitého typu RTG záření, využito bylo charakteristické záření, jehož spektrum je diskretní. Závisí přitom podstatně na materiálu anody, kdy různým chemickým prvkům, které elektroda obsahuje, odpovídají různé pro jednotlivé prvky charakteristické systémy spektrálních čar. Charakteristické záření vzniká, pokud mají elektrony dopadající na anodu dostatečně velkou energii k tomu, aby vyrazily některé z elektronů z nižších energetických hladin atomů materiálu anody. Mohou nastat 2 případy – buď je elektron vyražen na některou z vyšších energetických neobsazených hladin, nebo může atom zcela opustit (nastává ionizace). Po uvolněním elektronu vzniká prázdné místo, díra, po níž „přeskakují“ elektrony z vyšších obsazených hladin atomu na nižší, a to při současné emisi fotonu charakteristického záření. Při přeskokách mezi hladinami charakterizovanými kvantovými čísly dochází ve spektru záření k vzniku různých typů čar. Přeskoku z hladiny K s kvantovým číslem $n = 2$ na hladinu s kvantovým číslem $n = 1$ odpovídá v RTG spektroskopii čára označovaná K_{α} (viz Obr. 67). Při přeskoku z hladiny $n = 3$ na hladinu $n = 1$ se ve spektru objevuje čára K_{β} . Probíhá-li přeskok z hladiny L s $n = 3$ na $n = 1$, lze pozorovat čáru L_{α} , atd. K RTG strukturní analýze se přitom využívají spektrální linie s nejvyšší intenzitou série K , a to dublet $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ a dále linie $K_{\beta 1}$.



Obr. 67 – Charakteristické spektrum RTG záření [53]

Na Si TF vzorek dopadalo pod úhlem $0,05^\circ$ monochromatické RTG záření, které bylo získané použitím charakteristického záření K_{α} rentgenky s Cu anodou, jenž emitovala divergentní svazek RTG záření $CuK_{\alpha 1}$ o $\lambda = 1,540598 \cdot 10^{-10}$ m. Co se týká možností, jak monochromatizovat záření, existují 3 metody – β -filtr, amplitudový diskriminátor impulsů a krystalový monochromátor. V případě realizovaných experimentů byl využit β -filtr, jehož úkolem je odstranit podstatnou část spojitého záření a téměř celou složku K_{β} . Naopak neodstraní složku $K_{\alpha 2}$, kterou lze eliminovat pomocí krystalového monochromátoru nebo SW využívajícím některou z variant Rachergerovy metody. Rozdíl vlnových délek dubletu $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ je cca $4 \cdot 10^{-4}$ nm. [53]

5.3. Difraktogramy

Výstupem měření je difraktogram (difrakční obrazec), který je možné pomocí RTG difrakce určit pro každou látku a podle něhož lze každou látku jednoznačně identifikovat. Jedná se o grafické znázornění závislosti intenzity RTG záření vyjádřené v cts¹³ (z angl. Counts), tj. absolutní počet pulsů, na dvojnásobku difrakčního úhlu ϑ (tj. úhel mezi dopadajícím paprskem a plochou, na níž tento dopadá). Difraktogram vyjadřuje směrovou distribuci difraktovaného záření. Jeho součástí jsou difrakční maxima odpovídající difrakci na určitých strukturních rovinách materiálu. Z hodnoty tohoto maxima lze při znalosti difrakčního úhlu a vlnové délky záření určit hodnotu mezirovinové vzdálenosti, jenž odpovídá difraktujícímu systému strukturních rovin při daném úhlu. Intenzita maxim závisí na typech prvků, které jsou obsaženy ve struktuře zkoumaného materiálu (tzn. každý prvek rozptyluje záření jiným způsobem). Při analýze TF jsou difraktogramy nezastupitelné – umožňují zachytit jednotlivá stádia růstu TF. Měření difraktogramů je možné provádět pouze při předem pevně nastavené hodnotě teploty. Pokud by byly tyto pořizovány při různých teplotách (např. během ohřevu či ochlazování vzorku), difrakční záznam by byl stupňovitý. V případě všech popsanych experimentů se jednalo o teplotu 25°C . Doba 1 měření pak činila cca 12 h. Z toho důvodu byly všechny experimenty realizovány převážně v nočních hodinách. [6]

¹³ Někdy se používá vyjádření v cps.

5.3.1. Základní parametry difraktogramů

K parametrům difraktogramů, z nichž lze určit řadu údajů o struktuře vzorků potřebných pro oblast tandemové FV, patří úhlová poloha difrakční čáry, intenzita v bodě maxima této čáry, integrální intenzita difrakční čáry, FWHM, integrální šířka difrakční čáry a tvarový faktor čáry.

Co se týká úhlové polohy difrakční čáry, tato má význam pro správný výpočet mezirovinných vzdáleností, díky nimž je možné získat informace o mřížkových parametrech a makroskopických deformacích. K určení polohy lze použít několik způsobů. Jedním z těchto je určení polohy vrcholu profilu čáry. V případě, že je profil symetrický, zjišťuje se poloha vrcholu souřadnicí průsečíku přímek proložených lineárními úseky profilu, popř. fitováním, kdy se experimentálně získaná série hodnot proloží některou analytickou funkcí. Pro nesymetrické profily je vhodná metoda založená na zjištění jeho těžiště. Diference polohy těžiště difrakční čáry a vrcholu profilu slouží jako určitá míra asymetrie difrakční čáry. Vždy je důležité použít stejnou metodu pro stanovení poloh všech difrakčních čar v určitém difraktogramu. Dalším neméně důležitým parametrem difraktogramu je intenzita v maximu difrakční čáry poskytující předběžné informace o přednostní orientaci krystalů v TF, o tloušťce vzorku a částečně i o dokonalosti, resp. nedokonalosti jeho struktury, a integrální intenzita definovaná jako plocha pod difrakční čarou.

Rozšíření profilu difrakční čáry se charakterizuje 2 šířkami. První z nich je šířka difrakční čáry v její poloviční výšce označovaná FWHM. Jde o úhlovou vzdálenost mezi body, kde intenzita dosahuje $\frac{1}{2}$ maximální hodnoty I_0 . Druhým „šířkovým“ parametrem je integrální šířka difrakční čáry β definovaná s využitím integrální intenzity a intenzity v maximu difrakční čáry. Integrální šířka představuje šířku obdélníku, jenž má stejnou výšku jako intenzita difrakční čáry v bodě jejího maxima a stejnou plochu jakou je určena integrální intenzita čáry. Přesné určení integrální šířky je důležité s ohledem na určování velikostí koherentně difraktujících domén i mikrodeformací. Malé chyby ve stanovení integrální šířky se projeví velkými chybami při určení uvedených parametrů.

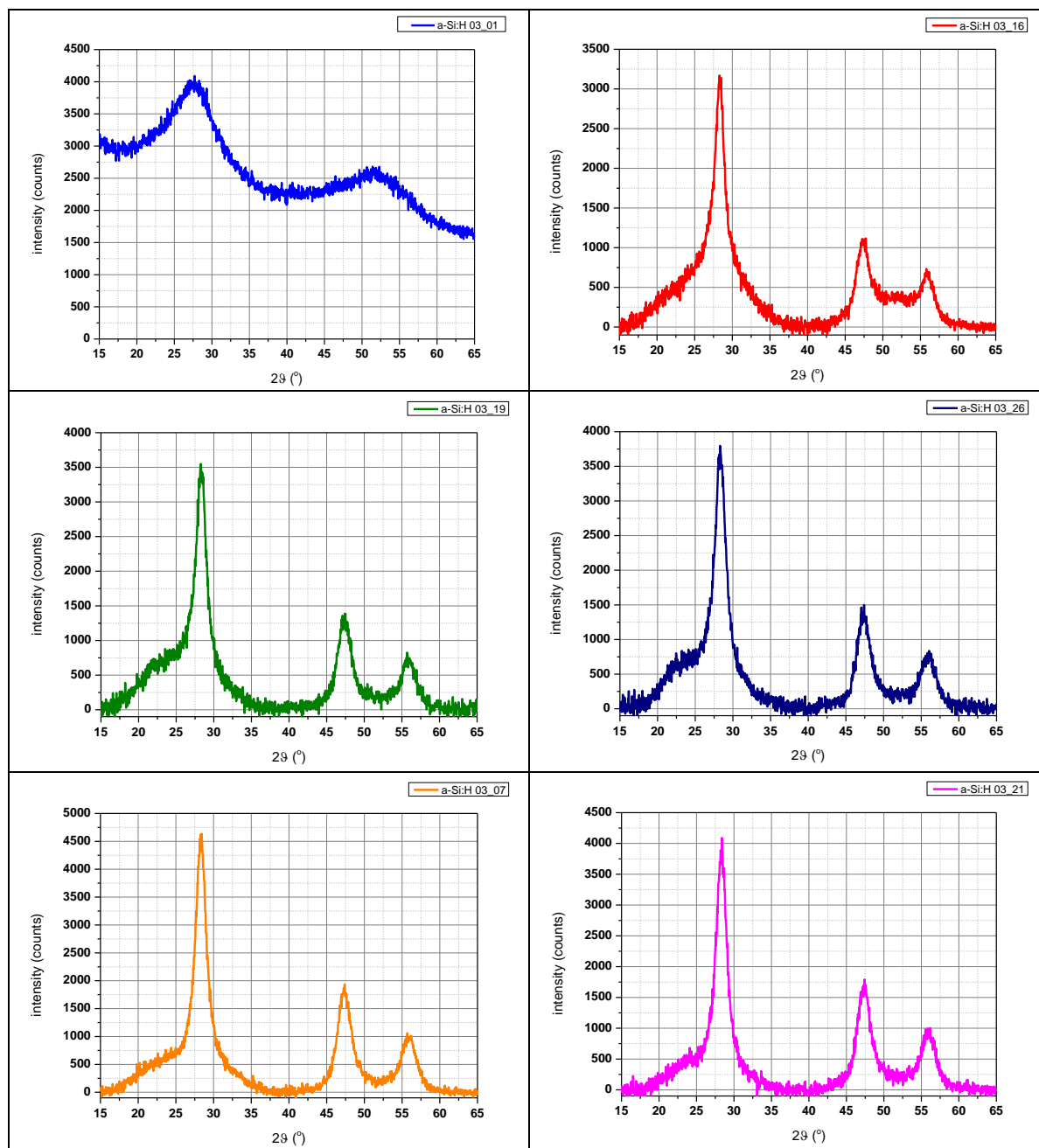
Rozšíření profilu difrakčních čar jsou způsobena neideální optikou difraktometru, disperzí použitého RTG záření a nedokonalostí struktury zkoumaných vzorků – zejména mikroskopickými deformacemi a konečnými rozměry koherentně difraktujících domén. Nehomogenní mikroskopické deformace a další strukturální poruchy se projevují tím způsobem, že mezirovinné vzdálenosti jednotlivých krystalografických rovin nejsou stejné v celém objemu krystalu. Pokud jde o příčinu mikroskopických deformací, hlavním faktorem, který tyto vyvolává, je napětí dané Hookovým zákonem. V praxi je experimentální určení mikroskopických deformací z difrakčních čar do jisté míry ztížené 2 faktory. Prvním je skutečnost, že je experimentálně zjištěné rozšíření difrakčních čar konvolucí fyzikálního rozšíření a přístrojového rozšíření profilu difrakční čáry. Druhým faktorem je pak částečné překrývání profilů vlnových délek dubletu $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$ RTG spektra. [69]

5.3.2. Difraktogramy pro deponovanou sérii vzorků

Obr. 68a-f znázorňují difraktogramy pro jednotlivé Si TF.

5.3.2.1. Metodika zpracování a vyhodnocení difraktogramů

Za účelem zpracování a vyhodnocení experimentálně získaných difraktogramů byly využity 2 skupiny metod. První skupina zahrnuje určení parametrů difrakčních čar, tzn. poloha, intenzita, šířka, atd., a jejich následnou analýzu. Pro 2. skupinu metod je charakteristické modelování celého, popř. části, difraktogramu určitou analytickou funkcí, která zahrnuje jak parametry ideální a reálné krystalové mřížky, tak parametry instrumentální. Tato funkce se určuje optimalizačními metodami, nejčastěji fitováním.



Obr. 68a-f – Difraktogramy pro jednotlivé TF

První metodu, tzn. přímou analýzu, je možné aplikovat jen na dobře separované difrakční píky. Tyto je nutné před zahájením samotné analýzy nejprve najít. Hledání je ve velké většině spojeno zároveň s určením polohy a (někdy i) výšky píku. K tomuto se využívá několik algoritmů. Jednou z možností je hledat v souboru dat maxima a snažit se jimi proložit některou z analytických funkcí. Právě tato metoda byla spolu s nelineární metodou nejmenších čtverců využita. Kromě této se pak aplikují i numerické metody, např. metoda Savitzkého-Golayova, jejichž nevýhodou je ale výrazné zvýšení šumu vedoucí v krajním případě až k nepoužitelnosti získaných dat. Po nalezení píků lze provést vlastní přímou analýzu, která se skládá z těchto kroků: separace pozadí, korekce na dublet a na úhlově závislé faktory, vyhlazování profilů a určení výše polohy píku, FWHM, atd.

V řadě případů, zejména pro silně defektní materiály nebo velmi jemné prášky, jsou jednotlivé difrakční profily více či méně překryté. Pravděpodobnost překryvu píků roste s klesající symetrií nebo velkou elementární buňkou, kdy nastává v měřeném oboru větší počet difrakcí. Specifickým

případem jsou TF, jejichž difrakční čáry se mohou překrývat s píky od substrátu, na kterém jsou deponovány. Dalším problémem může být nemožnost určit správně pozadí. V tomto případě se využívá fitování, resp. aproximace difraktogramu vhodnými analytickými funkcemi. [6],[34]

5.4. Fitování

5.4.1. Aplikované analytické funkce

Jak plyne z *Kap. VIII. – 5.3.1.*, k fyzikálnímu rozšíření difrakčních čar dochází v důsledku konečné velikosti krystalitů a mikrodeformací. Kromě těchto 2 parametrů týkajících se šířky difrakční čáry lze analýzu provést tehdy, uvažuje-li se kompletní tvar profilu čáry vyjádřené pomocí Fourierových koeficientů. Spolehlivost analýzy difraktogramů se v obou případech zvýší, pokud se měří více než 1 řád difrakce na stejných krystalografických rovinách.

Provádí-li se analýza difrakčních čar založená na hodnotách FWHM a na integrálních šířkách, předpokládá se, že jsou funkce popisující fyzikální, přístrojový a experimentální profil difrakční čáry symetrické. Tehdy se využívá metoda tvarového faktoru, kdy se difrakční čáry aproximují Cauchyho, Gaussovo, Voigtovo a pseudo-Voigtovo funkcí. Cauchyho funkce vyjadřuje fyzikální rozšíření profilu čáry způsobené malými rozměry koherentně difraktujících domén. Gaussova funkce pak charakterizuje rozšíření čar vyvolané mikrodeformacemi. Vzhledem k tomu, že se v reálných krystalech vyskytují obě příčiny rozšíření difrakčních čar, je reálný profil difrakčních linií obvykle konvolucí Cauchyho a Gaussovy funkce, tzn. funkcí Voigtovou. Jak Cauchyho funkce, tak funkce Gaussova jsou limitními případy funkce Voigtovy. To je důvodem, proč hodnota tvarového faktoru Φ_V této funkce leží mezi hodnotami faktoru pro Cauchyho, resp. Gaussovo funkce

$$0,6366 < \Phi_V < 0,9394 \quad (\text{VIII.51.})$$

Pokud hodnota faktoru Φ_V neleží v tomto intervalu, výsledky analýzy jsou nepřesné a pro analýzu difraktogramu je nutné zvolit jinou metodu.

Velkým problémem je konstrukce „čisté“ Voigtovy funkce, jenž je prakticky nemožná. Proto se v praxi používá pseudo-Voigtova funkce, tj. prostý součet Cauchyho a Gaussovy funkce s volným parametrem vázícím obě složky. Integrální šířka β analyzované difrakční linie je dána poměrem plochy pod difrakční čarou A ku intenzitě čáry I_0 , tzn.

$$\beta = \frac{A}{I_0} \quad (\text{VIII.52.})$$

Plocha pod analyzovanou difrakční linií je důležitou hodnotou. Reprezentuje totiž množství fáze, které ji generuje. Výrazně tak ovlivňuje přesnost výpočtů. S využitím pseudo-Voigtovy funkce lze procesem dekonvoluce určit integrální šířku jak Gaussovy složky rozšíření fyzikálního profilu difrakční čáry, tak i složky Cauchyho, které následně umožňují výpočet mikrodeformací a velikosti krystalitů. Analýzou 1 čáry tedy lze oddělit od sebe rozšíření čáry způsobené mikrodeformacemi a rozšíření vlivem velikosti krystalitů.

Výhodou těchto funkcí je, že konvolucí 2 Cauchyho, Gaussových či Voigtových funkcí získáme opět Cauchyho, Gaussovu nebo Voigtovu funkci. Naopak k nevýhodám Voigtovy funkce patří její aplikovatelnost jen na vyrovnání absolutně symetrických naměřených difrakčních linií. [34],[53],[69]

V praxi se však symetrické difrakční čáry téměř nevyskytují. Pro co nejdokonalější vyrovnání naměřeného profilu difrakční linie je proto nejvhodnější použít několikrát zmíněnou funkci Pearson VII, která byla využita i v případě analyzovaných TF. Konvolucí 2 Pearsonových funkcí sice není možné získat zpět funkci Pearsonovu, vyrovnáním profilu naměřené difrakční linie touto funkcí se ale získají důležité parametry, a to zejména intenzita, plocha pod křivkou, poloha píky a FWHM.

Tři z těchto – intenzitu, plochu a FWHM – lze využít při dekonvoluci Voigtovy funkce a následně určit mikrodeformace a velikosti krystalitů.

Co se týká přesnosti fitování, také v případě této metody byly analyzované parametry Si TF určeny přesně – přesnost fitování dosahovala hodnot od 92,4 % do 99,9 %.

5.4.2. Praktické využití softwaru PANalytical X'Pert

Popsané analytické funkce využívá SW PANalytical X'Pert HighScore Plus, díky kterému byly experimentálně zjištěné difraktogramy zpracovány. Jedná se o SW navržený pro vyhodnocování komplexních fázových směsí. Před samotným zpracováním difraktogramů musela být do SW načtena data naměřená pomocí difraktometru. Za tímto účelem bylo využito menu *File/Open*. V adresáři s daty byl pro každý TF vzorek vybrán příslušný soubor s příponou *.xrdml*. Po vybrání a dvojným kliknutím na soubor se plocha rozdělila na několik oken. Největší okno nacházející se v levé horní části obsahovalo grafický záznam skenu. Následovalo zpracování difraktogramů, k jehož hlavním krokům patří určení pozadí a identifikace píků. Kromě tohoto SW byl využit SW PeakFit 4.12. [72]

5.4.3. Přehled parametrů získaných fitováním

Fitováním bylo zjištěno několik parametrů týkajících se TF. Vzhledem k tomu, že bylo primárním účelem RTG difrakce ověřit výsledky analýzy TF Ramanovou spektroskopií, tzn. ověřit zastoupení amorfni a krystalické fáze ve vzorcích, pozornost byla věnována zejména následujícím: úhlové poloze difrakčních píků 2θ [°], intenzitě RTG záření v bodě difrakčního píku I_{RTGm} [cts] a hodnotě FWHM [°]. Přehled těchto parametrů udává Tab. 19¹⁴.

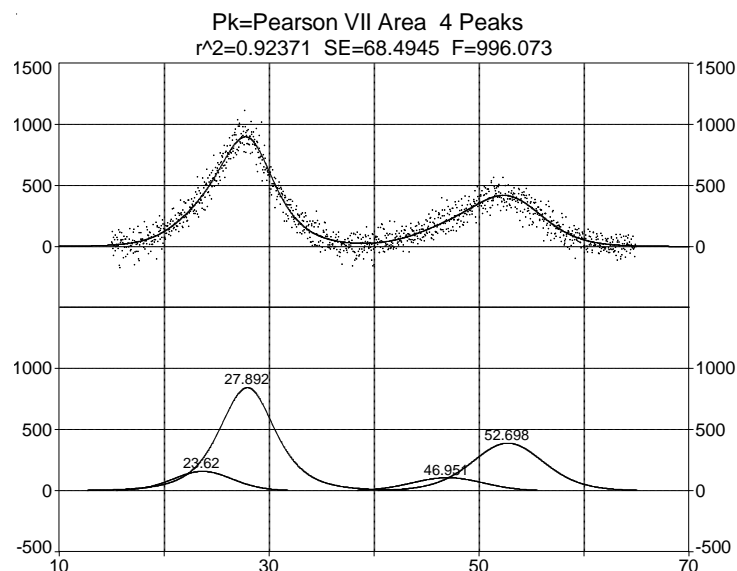
vzorek	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
d [μm]	444	438	448	456	465	533
R [-]	0	30	40	50	60	70
2θ [°]	23,620	24,416	23,510	23,289	24,709	24,140
	27,892	26,716	26,733	26,523	28,318	26,702
	46,951	28,336	28,342	28,348	31,152	28,328
	52,698	30,911	30,309	30,836	47,332	30,453
	–	47,341	47,360	47,351	51,382	47,319
	–	51,965	51,536	51,505	55,902	51,593
	–	55,960	55,888	55,954	–	55,946
I_{RTGm} [cts]	159,594	544,487	649,984	612,009	578,328	466,804
	844,350	240,865	331,048	391,543	3941,510	172,062
	107,939	2455,328	2908,455	3294,747	320,064	3534,482
	390,040	405,825	362,350	394,297	1770,914	285,910
	–	976,226	1247,665	1317,610	114,367	1662,701
	–	322,946	110,113	134,892	951,397	135,369
	–	503,715	687,200	709,728	–	864,978
FWHM [°]	6,681	8,902	7,052	5,628	9,410	6,657
	6,214	2,466	2,311	2,312	1,792	1,566
	7,995	1,537	1,586	1,752	6,246	1,665
	8,062	5,927	5,858	4,350	2,199	4,781
	–	2,136	2,165	2,188	6,179	2,161
	–	6,609	5,347	4,759	2,382	6,196
	–	1,968	2,256	2,437	–	2,340

Tab. 19 – Přehled nafitovaných parametrů z difraktogramů

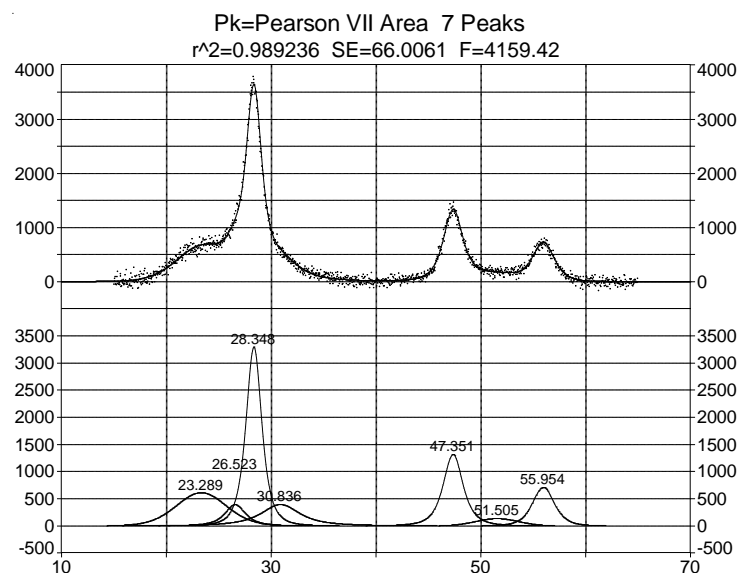
¹⁴ V tabulce jsou modrou barvou zvýrazněny hodnoty vztahující se k FSP, tj. 1. difrakčnímu píku.

5.4.3.1. Úhlová poloha difrakčních píků

Z parametrů difrakčních čar, zejména z úhlové polohy píků, lze určit, zda TF obsahuje amorfni či krystalickou fázi. Poloha píků je totiž dána velikostí, tvarem a prostorovým uspořádáním základní buňky. S ohledem na strukturní vlastnosti Si TF, patří k 1 z nejdůležitějších parametrů TF 1. difrakční pik (FSP, z angl. First Scattering Peak). U všech analyzovaných Si TF byla zjištěna nesymetrie FSP. Tato byla po určení a odečtení pozadí vyrovnána s pomocí Pearsonovy VII funkce. Pro příklad jsou uvedeny vzorky a-Si:H 03_01 a a-Si:H 03_26 (viz Obr. 69 a Obr. 70).



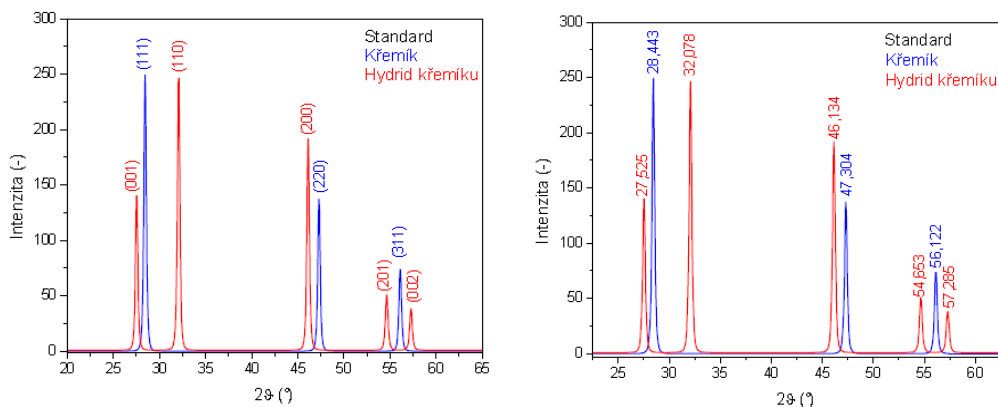
Obr. 69 – Difraktogram bez pozadí a difraktogram dekomponovaný (obr. dole) vzorku a-Si:H 03_01



Obr. 70 – Difraktogram bez pozadí a difraktogram dekomponovaný (obr. dole) vzorku a-Si:H 03_26

Pro amorfni Si TF a-Si:H 03_01 ($R = 0$), jejíž difraktogram (viz Obr. 68a) obsahuje 2 široké difrakční píky, byl FSP vyrovnán 2 symetrickými profily, a to v poloze $2\theta \sim 23,62008^\circ$ a $2\theta \sim 27,89151^\circ$. První z těchto lze přisoudit difrakci na substrátu Corning glass. Přestože bylo při měření použito $9/29$ nesymetrické Bragg-Brentano uspořádání, je difraktogram z části ovlivněn signálem ze substrátu. Co se týká 2. profilu, k jeho identifikaci byly použity údaje získané z centra ICDD (z angl. International Center for Diffraction Data) – viz Obr. 71a,b. Z toho vyplývá, že jsou referenční hodnoty difrakčních úhlů tetragonálního hydridu Si (Si_4H) pro linii (001) v poloze $2\theta \sim 27,525^\circ$ a

pro linii (110) Si_4H v $2\theta \sim 32,078^\circ$. Linie (111) c-Si s kubickou diamantovou strukturou se pak nachází v poloze $2\theta \sim 28,443^\circ$. Druhý z nafitovaných symetrických profilů Si TF a-Si:H 03_01 tedy odpovídá Si_4H , tj. nebyla potvrzena difrakce a-Si (111). Naopak difraktogram vzorku a-Si:H 03_26 (viz Obr. 68d) je tvořen 3 ostrými úzkými difrakčními čarami v polohách $2\theta \sim 28,34792^\circ$, $2\theta \sim 47,35120^\circ$ a $2\theta \sim 55,95440^\circ$. Tyto čáry dobře korespondují s rovinami (111), (220) a (311) charakteristickými pro c-Si (viz Obr. 71a,b).



Obr. 71a,b – Referenční polohy 2θ difrakčních linií s jejich rovinami a intenzita pro Si a Si_4H [76]

Difraktogramy potvrzují výsledek analýzy zastoupení jednotlivých fází v TF provedené Ramanovou spektroskopií. Fónonový mód c-Si byl zaznamenán u všech analyzovaných vzorků, kromě Si TF a-Si:H 03_01. Analogicky difrakční čáry odpovídající c-Si byly sledovány s výjimkou vzorku a-Si:H 03_01 u všech ze zkoumaných vzorků. Jak je zřejmé z Tab. 19, resp. z Obr. 71a,b, FSP v a-Si:H 03_01 ($R = 0$) tvoří Si_4H . Dále bylo oběma metodami zjištěno, že s rostoucí hodnotou zředění R dochází k postupnému nárůstu krystalické fáze.

5.4.3.2. Šířka difrakčního píku v polovině jeho výšky

Dalším parametrem získaným fitováním byla šířka FSP v polovině jeho výšky FWHM_{FSP} [°]. Tento parametr slouží, analogicky jako TO mód u Ramanovy spektroskopie, k detailní analýze MRO. Jak bylo zmíněno, nesymetrie FSP byla vyrovnána Pearsonovou VII funkcí. Poté byly určeny hodnoty FWHM. Existují 2 velice jednoduchá pravidla – FWHM_{FSP} v rozmezí od 6° do 5° vyjadřuje MRO v amorfni TF a $\text{FWHM}_{\text{FSP}} < 5^\circ$ znamená přítomnost mikrokrytalické fáze v TF. Druhé z pravidel platí pro všechny ze zkoumaných vzorků, kromě a-Si:H 03_01 (viz Tab. 19). Tímto byla opět byla ověřena přítomnost mikrokrytalické fáze v TF a-Si:H 03_16, a-Si:H 03_19, a-Si:H 03_26, a-Si:H 03_07 a a-Si:H 03_21. Obecně tedy platí, že široké difrakční čáry odpovídají amorfni fázi a ostré úzké fázi krystalické. Hodnota FWHM_{FSP} postupně klesá s rostoucí hodnotou ředění R , přičemž od $R = 30$ je tato přibližně konstantní.

5.4.4. Další parametry určované z difraktogramů

5.4.4.1. Průměrná velikost krystalitů

Pro oblast tandemové FV je důležitým parametrem průměrná velikost krystalitů $\langle D \rangle$ [nm], jenž má přímý dopad na výtěžek vodivostních elektronů, tj. v důsledku na účinnost článku. Každá hranice zrna totiž představuje poruchu ve struktuře materiálu, která působí jako „překážka“ při přechodu elektronů z i - do n -vrstvy polovodičového p - i - n přechodu – elektrony zde mohou snadno uvíznout, což vede k nižší účinnosti FV článku. Platí, že čím je větší velikost krystalitů, tím tyto tvoří pro transport vodivostních elektronů menší počet překážek v podobě hranic zrn. Velikost krystalitů

ovlivňuje i tvar difraktogramů. Jak bylo zmíněno, difraktogram amorfních a krystalických látek se liší primárně v šířce difrakčních čar. Zatímco v případě amorfních materiálů jsou charakteristické široké difrakční linie, u materiálů krystalických je tomu naopak. Se zmenšující se velikostí krystalitů roste zastoupení amorfní, tj. narůstá šířka difrakčních čar. Čím větší je poměr zředění R , tím větší mají krystality velikost. Jako příklad lze uvést čistě amorfní vzorek a-Si:H 03_01, u něhož mají krystality průměrnou velikost 3,4 nm (viz Tab. 20) a hodnotu $\text{FWHM}_{\text{FSP}} 6,214^\circ$, a dále Si TF vzorek a-Si:H 03_21 s převažující mikrokrytalickou fází o průměrné velikosti krystalitů 9,6 nm a hodnotě $\text{FWHM}_{\text{FSP}} 1,665^\circ$. [6]

vzorek	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
$R [-]$	0	30	40	50	60	70
$\langle D \rangle [\text{nm}]$	3,4	4,7	7,3	8,9	8,0	9,6

Tab. 20 – Hodnoty průměrné velikosti krystalitů

Kromě zmíněného tvaru difraktogramů má velikost krystalitů vliv také na nesymetrii tvaru pásu $\mu\text{c-Si}$ v Ramanových spektrech (viz *Kap. VIII. – 4.3.2.2.*). Tato roste směrem k nižším hodnotám vlnočtů a je přisuzována malým krystalitům s průměrem do 10 nm.

IX. PŘEHLED PŘÍNOSŮ PRÁCE, ZÁVĚRY PRO PRAXI, DALŠÍ VÝZKUM

1. Hlavní přínosy disertační práce

Hlavním přínosem, resp. cílem, této disertační práce je podání základního teoretického přehledu o problematice tandemové FV, které se věnuje *Kap. IV.* zaměřená obecně na oblast TF FV a zejména pak *Kap. V.*, příprava série TF z a-Si:H a μ -Si:H depoziční metodou PECVD blíže specifikovaná v *Kap. VI.*, analýza experimentálních metod vhodných k determinování vlastností Si TF provedená v *Kap. VII.*, analýza vlastností, které bezprostředně souvisí s napětovým a proudovým ziskem tandemových FV článků, resp. jejich účinností, posouzení použití jednotlivých deponovaných TF v tandemových článcích a vyvození závěrů pro praxi, jenž je obsahem následujících kapitol.

1.1. Přehled výsledků analýzy vlastností tenkých vrstev

Vlastnosti a parametry TF FV článků jsou do značné míry determinovány jak optickými, tak i strukturními vlastnostmi jednotlivých polovodičových TF struktur. To je primárním důvodem, proč byla 1 z primárních cílů této disertační práce právě analýza experimentálních metod vhodných ke zjišťování vlastností TF z a-Si:H a μ -Si:H deponovaných metodou PECVD a následná aplikace metod při determinování jejich vlastností. Za tímto účelem jsem zvolila několik spektroskopických metod, které studují a využívají jevy, k nimž dochází při interakci molekul Si TF s dopadajícím elektromagnetickým zářením, a to UV-Vis spektroskopii, spektroskopickou elipsometrii, FTIR spektroskopii, Ramanovu spektroskopii, a dále RTG difrakci. Kombinace těchto 5 metod v rámci analýzy Si TF pro oblast FV je do značné míry unikátní, protože, podle dostupných informací, je v celosvětovém měříku jen několik málo výzkumných pracovišť, které za účelem analýzy využívají všechny zmíněné metody. Jedním z těchto pracovišť je NTC – Výzkumné centrum sídlící v Plzni, kde jsem prováděla, jak již bylo zmíněno, experimentální část této práce. Celkem jsem uvedenými metodami analyzovala 26 optických a strukturních vlastností Si TF popsanych v *Kap. VII.*, jejichž přehled je uveden v Tab. 21¹⁵ a výsledky následně popsány v *Kap. IX. – 1.2.*

Jedná se o následující vlastnosti: transmitance T [%]; tloušťka d [nm]; optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} a E_{04}^{opt} [eV]; spektrální index lomu $n(\lambda)$ [-]; absorpční koeficient α [cm^{-1}]; spektrální extinkční koeficient $k(\lambda)$ [-]; penetrační hloubka α^{-1} [μm]; parametr B [$\text{eV}^{-1/2}\text{cm}^{-1/2}$]; poloha fononového módu IR_m [cm^{-1}]; absorpance A [-]; podíl hydridů SiH, SiH₂, SiH₃ a (Si_xH_y)_n [%]; mikrostrukturní faktor μ_F [%]; obsah vodíku C_H [%]; Ramanův posun R_s [cm^{-1}]; Ramanova intenzita I_R [cps]; zastoupení amorfní a mikrokrytalické fáze a-Si a μ -Si [%]; parametr krystalinity Φ_C [%]; úhlová poloha difrakčních píků 2θ [°]; intenzita záření v bodě těchto píků I_{RTGm} [cts]; šířka difrakčních píků v jejich poloviční výšce FWHM [°] a průměrná velikost krystalitů $\langle D \rangle$ [nm].

¹⁵ Obsahuje-li políčko 2 hodnoty, jde o nejvyšší, resp. nejnižší nenulovou hodnotu daného parametru TF. V závorce je uvedena hodnota vlnové délky, pro niž byla hodnota příslušného parametru určena.

vzorek / parametr	a-Si:H 03_01	a-Si:H 03_16	a-Si:H 03_19	a-Si:H 03_26	a-Si:H 03_07	a-Si:H 03_21	metoda
R [-]	0	30	40	50	60	70	PECVD
T [%] ¹⁶	0,000 (332 nm) 91,931 (885 nm)	0,000 (360 nm) 74,740 (879 nm)	0,000 (320 nm) 91,135 (1067 nm)	0,000 (327 nm) 89,732 (896 nm)	0,000 (330 nm) 85,304 (986 nm)	0,000 (327 nm) 89,240 (1100 nm)	UV-Vis spektroskopie
d [nm]	444	438	448	456	465	533	
E_g^{opt} [eV]	1,76	1,75	1,77	1,79	1,84	1,86	
$n(\lambda)$ [-] ¹⁷	3,947 (627 nm) 3,403 (1100 nm)	3,236 (657 nm) 2,911 (1100 nm)	3,639 (600 nm) 3,202 (1100 nm)	3,633 (567 nm) 3,111 (1100 nm)	3,735 (544 nm) 3,146 (1100 nm)	3,555 (600 nm) 3,139 (1100 nm)	spektroskopická elipsometrie
α [cm ⁻¹]	2,215E+05 (471 nm) 7,079E+01 (710 nm)	7,974E+04 (471 nm) 6,954E+01 (824 nm)	6,194E+04 (471 nm) 1,406E+01 (877 nm)	5,835E+04 (471 nm) 1,369E+01 (917 nm)	5,813E+04 (471 nm) 1,242E+01 (1012 nm)	5,790E+04 (471 nm) 1,337E+01 (1053 nm)	
$k(\lambda)$ [-]	0,830 (471 nm) 0 (710 nm)	0,299 (471 nm) 0,005 (824 nm)	0,234 (471 nm) 0 (877 nm)	0,219 (471 nm) 0 (917 nm)	0,218 (471 nm) 0 (1112 nm)	0,217 (471 nm) 0 (1053 nm)	
$n(\lambda)$ [-] ¹⁸	4,907 (450 nm) 3,492 (1990 nm)	4,533 (450 nm) 2,885 (1990 nm)	4,288 (450 nm) 3,168 (1990 nm)	4,519 (450 nm) 3,214 (1990 nm)	4,442 (450 nm) 3,230 (1990 nm)	4,210 (450 nm) 3,073 (1990 nm)	spektroskopická elipsometrie
α^{-1} [μm]	0,045 (471 nm) 141,263 (710 nm)	0,125 (471 nm) 143,802 (824 nm)	0,161 (471 nm) 711,393 (877 nm)	0,171 (471 nm) 730,618 (917 nm)	0,172 (471 nm) 805,121 (1012 nm)	0,173 (471 nm) 747,943 (1053 nm)	
E_{04}^{opt} [eV]	1,94	1,97	2,00	2,01	1,95	1,88	
B [eV ^{-1/2} cm ^{-1/2}]	874	518	488	464	493	505	Fourierova infračervená spektroskopie
IR_m [cm ⁻¹]	2001,844	2010,296	2017,193	2027,886	2020,304	2029,928	
	2083,161	2088,377	2095,824	2101,469	2096,049	2103,462	
	–	–	–	2147,793	2113,119	2117,828	
	–	–	–	–	2144,005	2147,204	
A [-]	0,061	0,009	0,003	0,010	0,008	0,012	
	0,037	0,011	0,005	0,019	0,023	0,032	
	–	–	–	–	0,010	0,001	
	–	–	–	–	0,003	0,002	
SiH [%]	60,684	47,391	48,450	43,301	29,701	35,090	
SiH ₂ [%]	39,316	52,609	51,550	56,057	62,949	63,368	
SiH ₃ [%]	–	–	–	0,643	6,465	1,460	
(Si _x H _y) _n [%]	–	–	–	–	0,884	0,082	
μ _F [%]	13,932	15,261	15,159	15,647	17,030	16,499	
C _H [%]	19,535	16,676	19,854	21,184	23,111	26,024	
E_g^{opt} [eV]	1,79	1,74	1,79	1,81	1,83	1,88	
Rs [cm ⁻¹]	440,073	440,574	451,592	446,714	440,330	442,680	
	478,414	478,175	482,949	489,034	484,027	489,490	
	–	501,527	502,966	507,010	506,715	509,578	
	–	514,915	517,263	518,457	518,485	518,439	
I_R [cps]	14,71037	26,848	24,119	32,825	4,653	14,630	
	63,06157	90,620	60,629	119,893	40,263	53,009	
	–	91,927	82,091	115,497	63,309	70,281	
	–	207,091	196,653	278,374	126,218	70,281	
a-Si [%]	100	62,864	37,375	35,378	30,908	22,928	
μc-Si [%]	–	47,136	63,225	64,622	69,035	77,022	
Φ _C [%]	0	5,302	54,350	59,349	64,650	73,004	

¹⁶ Hodnoty T byly určeny pro λ od 190 do 1100 nm.

¹⁷ Hodnoty n byly metodou UV-Vis spektroskopie určeny pro λ od cca 540 do 1100 nm.

¹⁸ Hodnoty n byly metodou spektroskopické elipsometrie určeny pro λ od 450 do 1990 nm.

2 θ [°]	23,621	24,416	23,510	23,289	24,709	24,140	rentgenová difrakce
	27,892	26,716	26,733	26,523	28,318	26,702	
	46,951	28,336	28,342	28,348	31,152	28,328	
	52,698	30,911	30,309	30,836	47,332	30,453	
	–	47,341	47,360	47,351	51,382	47,319	
	–	51,965	51,536	51,505	55,902	51,593	
–	55,960	55,888	55,954	–	55,946		
I_{RTGm} [cts]	159,594	544,487	649,984	612,009	578,328	466,804	
	844,350	240,865	331,048	391,544	3941,510	172,062	
	107,939	2455,328	2908,455	3294,747	320,065	3534,483	
	390,040	405,825	362,351	394,297	1770,914	285,910	
	–	976,226	1247,665	1317,611	114,368	1662,702	
	–	322,946	110,114	134,892	951,397	135,369	
–	503,715	687,200	709,728	–	864,978		
FWHM [°]	6,681	8,902	7,053	5,628	9,410	6,657	
	6,214	2,466	2,311	2,312	1,792	1,566	
	7,995	1,537	1,586	1,752	6,246	1,665	
	8,062	5,927	5,858	4,350	2,200	4,781	
	–	2,136	2,165	2,188	6,179	2,161	
	–	6,609	5,347	4,759	2,382	6,196	
–	1,968	2,256	2,437	–	2,340		
<D> [nm]	3,4	4,7	7,3	8,9	8,0	9,6	

Tab. 21 – Přehled analyzovaných vlastností Si TF

1.2. Obecný popis výsledků analýzy vlastností tenkých vrstev

Tato kapitola shrnuje nejvýznamnější závěry pro praxi vyplývající z provedené analýzy vlastností Si TF. Kromě toho jsou zde připomenuty hlavní důvody, proč jsou tyto vlastnosti důležité pro oblast tandemových FV článků.

1.2.1. Analýza tloušťky, zastoupení mikrokrytalické a amorfni fáze

Prvním parametrem, který jsem analyzovala, a to s využitím UV-Vis spektroskopie, byla tloušťka d [nm] TF vzorků, jejíž význam primárně spočívá v jejím vztahu ke schopnosti absorbovat fotony dopadajícího elektromagnetického záření a počtu generovaných párů elektron-díra, resp. ve vztahu k absorpční hraně, která omezuje propustnost TF vzorků pro záření. K absorpci dochází přitom jen v rozmezí hodnot energií od E_{min} do E_{max} , v němž probíhá přechod elektronu z pásu valenčního do pásu vodivostního. Jedním z cílů tandemových FV článků je co nejvyšší proudový zisk. Tohoto lze dosáhnout maximalizováním počtu absorbovaných fotonů, s čímž úzce souvisí maximalizace počtu generovaných párů elektron-díra.

S tloušťkou je pak spjatý další analyzovaný parametr – zastoupení mikrokrytalické a amorfni fáze v Si TF, resp. jejich krystalinita. Tyto jsem determinovala s pomocí Ramanovy spektroskopie a RTG difrakce. Zastoupení fází v Si TF má souvislost jak s napětovým, tak i proudovým ziskem tandemového článku. S ohledem na to, že hranice zrn představují poruchu ve struktuře materiálů, která působí negativně při pohybu elektronů mezi jednotlivými vrstvami polovodičového $p-i-n$ přechodu (elektrony mohou na hranici zrn „uvíznout“), jsou výhodnější krystalinity o větší velikosti usnadňující transport vodivostních elektronů.

1.2.1.1. Výsledky týkající se tloušťky a zastoupení jednotlivých fází

- ✓ Tloušťka d roste se zvyšujícím se poměrem ředění R .
- ✓ Se zvyšující se tloušťkou d TF roste zastoupení mikrokrystalické fáze v TF.
- ✓ Absorpce $\mu\text{-Si:H}$ nad absorpční hranou nacházející se na rozhraní IR a červené oblasti roste relativně pomalu, naopak absorpce a-Si:H nad absorpční hranou roste rychleji.
- ✓ Krystalinita, resp. zastoupení mikrokrystalické fáze v TF, roste s rostoucím poměrem ředění R .
- ✓ Velikost krystalitů D se zmenšuje s rostoucím zastoupením amorfni fáze v TF.

Tato pozorovaná zjištění mají souvislost s umístěním minima pásu vodivostního a maxima pásu valenčního, kdy se tyto 2 mezní hodnoty u nepřímých polovodičových materiálů, tj. $\mu\text{-Si}$ či c-Si , v důsledku účasti fononů při přechodu elektronů mezi jednotlivými pásy, liší. Naopak se shodují u polovodičů přímých, tj. a-Si . Díky odlišnému umístění minima vodivostního a maxima valenčního pásu roste absorpce $\mu\text{-Si:H}$ nad absorpční hranou nacházející se na rozhraní IR a červené oblasti relativně pomalu (v porovnání s c-Si rychleji, ve srovnání s a-Si pak pomaleji). Pro absorpci dopadajících fotonů je tedy potřeba větší tloušťka materiálu. Opačná situace nastává u přímých polovodičů – tj. a-Si:H , u něhož roste absorpce fotonů nad absorpční hranou rychleji. K úplné absorpci Vis záření proto postačují TF menší tloušťky. Z toho plyne, že různý poměr ředění R vede k odlišné tloušťce d TF, v níž dominují různé fáze Si – od fáze amorfni až po krystalickou. Pouze fázi amorfni jsem pozorovala díky Ramanově spektroskopii jen na počátku růstu TF vzorků. Postupně docházelo ke zvyšování zastoupení mikrokrystalické fáze. S nárůstem poměru zředění R se tedy zvyšuje zastoupení mikrokrystalické fáze a zároveň roste tloušťka TF. Jinak řečeno: krystalinita je v závislosti na hodnotě poměru ředění R rostoucí funkcí, tj. zředění ovlivňuje formování krystalické fáze v Si TF.

Experimenty s využitím RTG difrakce jsem pak nejen ověřila výsledky zjištěné Ramanovou spektroskopií, ale také zjistila, že se zmenšující se velikostí krystalitů D roste zastoupení amorfni fáze v TF. S výjimkou vzorku s $R = 0$, jsem u všech sledovala fononový mód c-Si a zaznamenala difrakční píky v úhlových polohách 2 θ i hodnoty šířky 1. difrakčního píku v jeho poloviční výšce FWHM, jenž odpovídají právě krystalické fázi Si.

1.2.2. Analýza optické šířky zakázaného pásu

Druhou vlastností, kterou jsem experimentálně analyzovala s využitím UV-Vis spektroskopie a následně Fourierovy infračervené spektroskopie, byl jeden z nejnámennějších parametrů každého polovodičového materiálu využívaného v oblasti FV – optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} [eV], resp. E_{04}^{opt} [eV], jenž má rozhodující vliv na množství využitelných fotonů dopadajícího slunečního záření, tj. ovlivňuje napěťový zisk článku. K přeměně záření na elektrickou energii je totiž využita pouze část fotonů – plně jsou využity jen ty, jejichž hodnota energie E odpovídá šířce zakázaného pásu E_g . Fotony o nižší energii polovodičovým materiálem buď prochází, nebo jsou bez užitku absorbovány. V důsledku předání energie pohlcených fotonů materiálu se tento postupně zahřívá, což vede k nežádoucímu poklesu elektrického výkonu FV článku, resp. poklesu jeho účinnosti η . Analogická situace nastává v případě fotonů o vyšší energii než je E_g , kdy je využita jen její část odpovídající šířce zakázaného pásu E_g a zbytek se opět transformuje na teplo.

Význam šířky zakázaného pásu je dán tím, že jeho hodnota výrazně ovlivňuje hodnotu proudu nakrátko I_{SC} a napětí naprázdno V_{OC} každého FV článku. Platí, že čím menší je šířka zakázaného pásu E_g polovodiče, tím větší část dopadajícího slunečního spektra je tento schopen absorbovat, tzn. tím dosahuje I_{SC} vyšších hodnot. U FV článků pracujících na principu $p-i-n$ struktury (tj. TF FV články) pak I_{SC} roste se zvětšující se šířkou absorpční hrany, díky níž probíhá účinnější absorpce záření. Co se týká hodnoty V_{OC} , tato naopak s rostoucí šířkou zakázaného pásu E_g roste.

1.2.2.1. Výsledky týkající se optické šířky zakázaného pásu

- ✓ Na hodnotu optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} má primární vliv poměr ředění R .
- ✓ Hodnota optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} se zvyšuje s rostoucím poměrem R , tj. se zvyšující se tloušťkou d TF, resp. s rostoucím podílem mikrokystalické fáze.
- ✓ Hodnota optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} roste s posunem absorpční hrany směrem k nižším vlnovým délkám λ .
- ✓ Čím nižší je hodnota optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} , tím strmější je sklon náběžné hrany u transmitančních spekter.
- ✓ Hodnota optické šířky zakázaného pásu E_{04}^{opt} je ve všech případech větší než hodnota optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} .
- ✓ Hodnota optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} analyzovaných TF roste s nárůstem koncentrace vodíku C_H .

Pokud jde o vazbu mezi E_g^{opt} a posunem absorpční hrany, v tomto směru jsem pozorovala modrý posun energie šířky zakázaného pásu směrem k nižším hodnotám vlnové délky λ , a to s rostoucím poměrem ředění R , tj. s rostoucím zastoupením mikrokystalické fáze v TF. Hodnota optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} tedy postupně roste s posunem absorpční hrany k nižším vlnovým délkám λ . Co se týká vlivu hodnoty zakázaného pásu E_g^{opt} na sklon náběžné hrany, tento je tím strmější, čím nižší je E_g^{opt} , tj. s rostoucím ředěním R je sklon náběžné hrany nižší. Primárním důvodem je nepřímý zakázaný pás u $\mu\text{-TF}$, kde se přechodu elektronu mezi valenčním a vodivostním pásem účastní i fonony.

Kromě optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} jsem se zabývala i šířkou E_{04}^{opt} , kterou jsem určila na základě energie fotonů E_{04} , při níž nabývá koeficient absorpce α hodnoty 10^4 cm^{-1} . Vycházela jsem tedy z naměřených hodnot absorpčního koeficientu α . Hodnoty E_{04}^{opt} neodpovídají zcela přesně hodnotám optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} [eV], jež jsem analyzovala UV-Vis spektroskopii. Hodnota E_{04} je u všech TF větší než E_g^{opt} . Tento rozdíl jsem přisoudila nepravidelné struktuře a-Si, v důsledku čehož může lehce dojít k lokálním odlišnostem v absolutním umístění zakázaného pásu. Dále jsem experimentálním měřením dokázala, že má optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} analyzovaných Si TF rostoucí trend s nárůstem koncentrace vodíkových atomů C_H , která se s rostoucím poměrem ředění R mírně zvyšuje. Důvodem je skutečnost, že atomy H snižují počet hlubokých stavů, které působí jako rekombinační centra.

1.2.3. Analýza spektrálně závislého indexu lomu

Dalším analyzovaným parametrem TF byl pak index lomu n , resp. spektrálně závislý index lomu $n(\lambda)$ [-], tzv. disperze. Tento jsem determinovala pomocí UV-Vis spektroskopie a následně také s využitím spektroskopické elipsometrie. Index lomu do značné míry souvisí, analogicky jako tloušťka TF, s proudovým ziskem tandemového článku, kdy je požadována absorpce co největšího počtu dopadajících fotonů. Odraz dopadajícího záření by tedy měl být minimalizován, tj. hodnota indexu lomu n by měla být co nejmenší.

1.2.3.1. Výsledky týkající se spektrálně závislého indexu lomu

- ✓ Hodnoty indexu lomu n s rostoucí vlnovou délkou λ u TF klesají, tj. se zvyšující se hodnotou λ se zmenšuje odraz dopadajícího elektromagnetického slunečního záření.
- ✓ Hodnoty indexu lomu n s rostoucí tloušťkou d TF, tj. s rostoucím poměrem ředění R , resp. se zvyšujícím se zastoupením mikrokystalické fáze, klesají.

Všechny analyzované TF se vyznačovaly normální disperzí – hodnota indexu lomu n s rostoucí vlnovou délkou λ klesá. Se zvyšující se hodnotou λ tedy se u všech Si TF vzorků zmenšuje odraz dopadajícího záření. Pokud jde souvislost mezi indexem lomu n a tloušťkou TF d , zjistila jsem, že hodnoty n vykazují s rostoucí tloušťkou, tj. s rostoucím poměrem ředění R , resp. se zvyšujícím se zastoupením mikrokystalické fáze, klesající tendenci. Tento jev jsem přisoudila tomu, že rostoucí poměr ředění R vede k Si TF, které obsahují kromě amorfni a mikrokystalické fáze také dutiny a vakance. Vlivem těchto strukturních poruch klesá hustota TF. Důsledkem je zhoršení elektrických vlastností FV článků.

1.2.4. Analýza absorpčního koeficientu, penetrační hloubky a spektrálně závislého extinkčního koeficientu

Neméně důležitou vlastností, který jsem analyzovala pomocí metody elipsometrické spektroskopie, je absorpční koeficient α [cm^{-1}], jenž ovlivňuje proudový zisk tandemového článku. S koeficientem absorpce α jsou pak spjaty další analyzované vlastnosti TF – penetrační hloubka α^{-1} [μm], která je inverzním parametrem ke koeficientu absorpce α , a spektrálně závislý extinkční koeficient $k(\lambda)$ [-]. Penetrační hloubka je parametr určující tloušťku, v níž je absorbováno 63 % fotonů dopadajícího elektromagnetického záření. Spektrálně závislý extinkční koeficient pak poskytuje informace o tom, zda TF absorbuje/neabsorbuje dopadající záření.

1.2.4.1. Výsledky týkající se koeficientu absorpce, penetrační hloubky a spektrálně závislého extinkčního koeficientu

- ✓ Hodnoty koeficientu absorpce α závisí nejen na vlnové délce λ dopadajícího záření, ale také na materiálu.
- ✓ TF s převažující amorfni fází absorbují dobře viditelné záření kratších vlnových délek λ (tj. modrá, zelená a žlutá část spektra), tzn. záření o vyšší energii fotonů E .
- ✓ Hodnoty koeficientu absorpce α pro vyšší energie fotonů klesají s nárůstem mikrokystalické fáze – Si TF, v nichž dominuje mikrokystalická fáze, dobře pohlcují záření o delších vlnových délkách λ .
- ✓ Pro energie fotonů E vyšší než cca 1,75 eV dosahují vyšších hodnot absorpčního koeficientu α a-Si:H TF, naopak pro energie E menší než cca 1,75 eV, mají vyšší hodnotu koeficientu α $\mu\text{c-Si:H}$ TF.
- ✓ Hodnota penetrační hloubky α^{-1} narůstá s klesající hodnotou energie fotonů E , tj. se zvyšující se vlnovou délkou λ , a maxima pak dosahuje na vlnové délce λ , při které nabývají hodnoty koeficientu absorpčního α minima.
- ✓ S rostoucím poměrem ředění R byl sledován posun vlnové délky λ , při níž přestává TF vzorek absorbovat, směrem k vyšším hodnotám.

Z průběhu experimentálně zjištěných závislostí koeficientu α na vlnové délce λ a energii fotonů E , jsem zjistila, že hodnoty α závisí nejen na vlnové délce λ dopadajícího záření, ale i na materiálu. Vrstvy s převažující amorfni fází absorbují velice dobře viditelné záření kratších λ (tj. modrá, zelená a žlutá část spektra), tj. záření o vyšší energii fotonů E . S nárůstem mikrokystalické fáze ale hodnota koeficientu α pro vyšší energie fotonů klesá. Si TF, ve kterých dominuje mikrokystalická fáze, tedy dobře pohlcují záření o delších vlnových délkách λ . S klesající hodnotou energie fotonů E , tzn. se zvyšující se vlnovou délkou λ záření, jsem pak zaznamenala nárůst hodnot penetrační hloubky α^{-1} . Co se týká závislosti extinkčního koeficientu k na vlnové délce λ , výsledky, které jsem zjistila, zcela korespondují s výsledky týkajícími se závislosti koeficientu absorpce α na vlnové délce λ . S rostoucím ředěním R byl sledován posun hodnoty vlnové délky λ , při níž přestává Si TF absorbovat, směrem k vyšším hodnotám. Tím jsem dokázala, že spojení a-Si:H a $\mu\text{c-Si:H}$ v jediném

tandemovém článku vede k rozšíření využitelné části spektra dopadajícího slunečního záření, resp. k zvýšení spektrální citlivosti takovýchto FV článků.

Kromě toho jsem analýzou koeficientu absorpce α potvrdila, že je a-Si přímým polovodičem a $\mu\text{-Si}$ polovodičem nepřímým. Jak již bylo zmíněno, k absorpci záření dochází pouze v rozmezí hodnot energií, v němž probíhá přechod elektronů z pásu valenčního do vodivostního. V souvislosti s výše popsáním totožným, resp. rozdílným umístěním minima vodivostního a maxima valenčního pásu u přímých, resp. nepřímých polovodičů, mají vyšší hodnotu koeficientu α přímé polovodiče. Zatímco u přímých polovodičových materiálů je hodnota α určena jen pravděpodobností přechodu elektronu mezi valenčním a vodivostním pásem a hustotou stavů v těchto pásech, tzn. přímé polovodičové materiály dosahují vyšších hodnot koeficientů absorpce, u polovodičů nepřímých je koeficient α do jisté míry ovlivněn i absorpcí, resp. emisí, fononu, tj. nepřímé polovodiče dosahují nižších hodnot absorpčního koeficientu α . Vyšší hodnoty α jsem zaznamenala u a-Si:H TF – a-Si je tedy polovodičem s přímým přechodem, nižší hodnoty naopak v případě TF s převahou fáze mikrokrystalické – tzn. $\mu\text{-Si:H}$ patří k polovodičům s přechodem nepřímým.

Dále jsem sledovala také vztah mezi hodnotou penetrační hloubky α^{-1} a hodnotou koeficientu absorpce α a mezi hodnotou penetrační hloubky α^{-1} a tloušťkou d TF, resp. mezi α^{-1} a zastoupením krystalické fáze v Si TF. Maxima dosahuje penetrační hloubka α^{-1} na vlnové délce λ , při které nabývají hodnoty koeficientu α svého minima. Pro délky nad 640 nm dochází k poklesu hodnot α^{-1} s rostoucí tloušťkou TF při dopadu elektromagnetického záření stejné vlnové délky λ . Pro menší vlnové délky λ je situace opačná. Tento trend odpovídá závislosti hodnot absorpčního koeficientu α na vlnové délce λ , kdy mají amorfni TF vyšší hodnotu koeficientu α pro nižší vlnové délky λ . S nárůstem krystalické fáze se pak hodnota koeficientu α pro nižší vlnové délky λ snižuje.

1.2.5. Analýza podílu různých forem hydridů a mikrostrukturního faktoru

Další analyzovanou vlastností TF vzorků byl podíl různých forem hydridů Si-H_x [%]. Tento jsem zjišťovala metodou FTIR, podobně jako mikrostrukturní faktor μ_F [%]. Každá z Si TF připravených depoziční metodou PECVD s využitím SiH₄ vždy obsahuje určité množství H atomů, které se během procesu depozice postupně vážou na volné Si vazby. Vznikají tak hydridy Si-H_x, které významnou mírou ovlivňují elektrické parametry tandemových FV článků, a to nejen pozitivně, ale i negativně. Co se týká pozitivního vlivu, tento mají však jen hydridy ve formě monohydridů SiH, jenž přispívají ke zvýšení výtěžku vodivostních elektronů a ve výsledku vedou ke zvýšení účinnosti FV článků. Zabraňují totiž pasivaci volných Si vazeb nežádoucí rekombinací nosičů elektrického náboje a částečně také SWE, v jehož důsledku dochází k degradaci polovodičového materiálu vlivem dlouhodobé expozice slunečnímu záření. Pokud jde o vliv negativní, tento mají dihydridy SiH₂, trihydridy SiH₃ a dutiny (Si_xH_y)_n, které vedou ke snížení účinnosti tandemových FV článků. Hodnota faktoru μ_F vyjadřuje, že intristické a-Si:H TF s horšími opto-elektronickými vlastnostmi korelují s dominantní absorpcí v oblasti HSM. Faktor je primárním důvodem, proč se zaměřuje optimalizace depozičních podmínek a-Si:H TF pro aplikace v oblasti tandemových FV článků na minimalizaci konfigurace hydridů Si-H_x, kde $x > 1$, tj. snížení podílu SiH₂, SiH₃ a (Si_xH_y)_n.

1.2.5.1. Výsledky týkající se podílu různých forem hydridů a mikrostrukturního faktoru

- ✓ Zastoupení nežádoucích SiH₂, SiH₃ a (Si_xH_y)_n v Si TF roste a naopak podíl SiH klesá s rostoucím poměrem R , resp. se zvyšující se tloušťkou d .
- ✓ S rostoucím poměrem ředění R dochází k posunu absorpčních pásů LSM a HSM k vyšším hodnotám vlnočtů.

- ✓ Hodnota mikrostrukturního faktoru μ_F roste se zastoupením SiH_2 , SiH_3 a $(\text{Si}_x\text{H}_y)_n$ v Si TF, tzn. s rostoucím R .

Zjistila jsem, že s rostoucím poměrem zředění R , resp. se zvyšující se tloušťkou TF, roste zastoupení nežádoucích SiH_2 , SiH_3 a $(\text{Si}_x\text{H}_y)_n$ v TF. Zatímco v TF, která obsahuje jen amorfni fázi, převládají výrazně SiH, u TF, jenž mají spíše krystalický charakter, převládají SiH_2 . Kromě těchto jsou zde zastoupeny ale také další nežádoucí formy hydridů, např. SiH_3 a $(\text{Si}_x\text{H}_y)_n$. Mimo jsem sledovala i posun absorpčních pásů LSM a HSM s rostoucí hodnotou zředění R směrem k vyšším hodnotám vlnočtů. Z polohy absorpčních pásů LSM a HSM jsem pak vypočítala mikrostrukturní faktor, jenž poskytuje údaje o kompaktnosti, resp. nedokonalosti Si TF vzorků. Hodnoty faktoru μ_F u všech analyzovaných TF korespondují se zvyšujícím se zastoupením nežádoucích SiH_2 , SiH_3 a $(\text{Si}_x\text{H}_y)_n$ v TF, tj. s rostoucím poměrem R . Všechny z TF jsou porézní a mírně nehomogenní.

1.3. Posouzení použití jednotlivých tenkých vrstev v tandemové FV

Jak již bylo uvedeno (viz *Kap. V. – 2.*), tandemový FV článek tvoří několik TF polovodičových struktur o různé šířce zakázaného pásu řazených do série tak, že fotony dopadajícího slunečního záření prochází nejprve vrstvou s největší šířkou zakázaného pásu a postupuje dalšími vrstvami s monotónně klesajícími hodnotami šířky zakázaného pásu, přičemž jako materiály absorberů se používají TF a-Si:H a $\mu\text{-Si:H}$. a-Si:H se řadí k přímým polovodičovým materiálům, které mají vyšší hodnotu koeficientu absorpce α , tj. k absorpci určité části spektra dopadajícího slunečního záření postačí menší tloušťka TF, nižší hodnotu optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} a při depozici TF se vážou H atomy na Si volné vazby převážně ve formě žádoucích SiH. Naopak $\mu\text{-Si:H}$ – nepřímý polovodič – se vyznačuje nižší hodnotou absorpčního koeficientu α , tzn. Si TF musí mít za účelem absorpce dopadajícího záření vyšší tloušťku, vyšší hodnotou E_g^{opt} a dále přítomností nežádoucích SiH_2 a SiH_3 vznikajících během depozice.

Aby byl vytvořen tandemový FV článek, jehož proudový i napěťový zisk by byl uspokojivý, je nutné posoudit na základě analýzy vlastností jednotlivých Si TF jejich vhodnost pro praktické aplikace v takovém článku. S ohledem na výše popsanou analýzu a zhodnocení jejich výsledků lze konstatovat, že je možné v tandemovém článku použít všechny uvedené deponované TF, přičemž nejvhodnější by byla, především s přihlédnutím na hodnoty optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} , koeficientu absorpce α , indexu lomu n a zastoupení jednotlivých typů hydridů Si-H_x, kombinace TF a-Si:H 03_01 s a-Si:H 03_26 nebo s a-Si:H 03_07, popř. kombinace těchto 3 TF pro tzv. triple junction článek.

2. Pokračování výzkumu a vývoje

Teoretické poznatky uvedené v této práci a zejména pak analytické výsledky všech provedených experimentů mají bezprostřední praktický význam – budou využity v rámci pokračování výzkumu a vývoje tandemových FV článků.

Na základě vyhodnocení výše popsaných experimentů zabývajících se intristickými Si TF (a experimentů týkajících se TCO, které byly prováděny v NTC v rámci jiné disertační práce) bude možné připravit konkrétní tandemové články. K tomuto účelu bude využita depoziční aparatura PECVD Clustertool System umožňující díky 5-komorovému systému depozici celé tandemové struktury, tzn. nejen intristických *i*-vrstev, ale i dopovaných *p*- a *n*-vrstev a TCO. Parametry takto vytvořených tandemových článků budou analyzovány na solárním simulátoru SOL3A Oriol, jehož primárním výstupem jsou VA-charakteristiky FV článků. Z těchto budou následně získány důležité informace o několika elektrických parametrech článků – napětí naprázdno V_{OC} , proudová hustota při zapojení nakrátko J_{SC} , tzv. plnicí faktor FF a v neposlední řadě účinnost η . Po provedení analýzy všech těchto parametrů bude věnována pozornost možnostem jejich zlepšení. Dále pak bude analyzována stabilita tandemových FV článků s ohledem na SWE, tj. změnu elektrických, optických i strukturních vlastností a-Si:H a μ -Si:H TF vlivem jejich expozice slunečnímu záření. Ve struktuře materiálů se v důsledku tohoto působení vytváří volné vazby, resp. metastabilní defekty, které působí jako rekombinační centra.

Primárním důvodem pokračování výzkumu a vývoje v oblasti FV článků je výše zmíněná globálně rostoucí poptávka po energiích, jejich neustále se zvyšující ceny a znečišťování životního prostředí spjaté s jejich produkcí. K nejvýznamnějším důvodům, proč se zabývat právě oblastí tandemové FV, patří zejména nutnost zvětšit spektrální citlivost FV článků, resp. podstatně rozšířit využitelnou část spektra dopadajícího slunečního záření, a v té souvislosti možnost kombinovat tuto koncepci s dalšími FV koncepcemi (viz *Kap. II.*). Dalším důvodem jsou pak výhody spjaté s Si – materiálem polovodičových *p-i-n* přechodů tandemových článků. Těmito jsou: dostupnost, vysoká čistota, ekologie, příprava a elektrické vlastnosti.

- ✓ dostupnost – Jak bylo uvedeno, dle posledních predikcí budou v časovém horizontu maximálně 40 let generovat FV systémy až 30 000 TWh elektrické energie. Tak obrovské množství energie lze vyrobit pouze FV technologiemi, které využívají materiály, jejichž zásoby na naší planetě převyšují 10^{-4} až 10^{-6} hmotnostních %. Tuto podmínku splňuje velice dobře Si, jenž je druhým nejrozšířenějším prvkem na planetě Zemi.
- ✓ vysoká čistota – Si dosahuje ve srovnání s ostatními prvky vysoké (nesrovnatelné) čistoty. Hustota atomů Si se pohybuje na 1 cm^3 okolo hodnoty $5 \cdot 10^{22}$, přičemž podíl nežádoucích příměsí je pouze cca $5 \cdot 10^{13}$ na 1 cm^3 . Znečištění tedy dosahuje 10^{-7} %.
- ✓ ekologie – Si se řadí do skupiny biogenních chemických prvků, má nezastupitelnou úlohu v životním prostředí, tzn. není jedovatý a lze snadno recyklovat.
- ✓ příprava – Si TF je možné připravit PECVD metodou, která umožňuje kromě velmi snadné depozice TF a jejich dopování během samotného procesu depozice i plynulý přechod z amorfni fáze do fáze mikrokystalické.
- ✓ elektrické vlastnosti – Ideální materiál pro použití v oblasti FV by měl mít několik elektrických vlastností, a to zejména vysokou hodnotu difúzní délky minoritních nosičů elektrického náboje, dlouhou dobu života nosičů náboje, strukturu přímých pásů a vysokou účinnost přeměny energie Slunce na energii elektrickou. Tyto požadavky poměrně dobře splňuje Si, a to ve své amorfni, resp. krystalické formě.

X. ZÁVĚR

Tématem této disertační práce je 1 z nejnovějších trendů v oblasti solárních systémů, i celé elektroenergetiky, TF FV články. O tom, že jde skutečně o nový trend, svědčí nejen skutečnost, že nebyla do dnešní doby vydána v českém jazyce žádná publikace¹⁹, která by se tomuto věnovala, ale i to, že výzkum a vývoj zabývající se TF FV probíhá v rámci ČR jen na několika málo místech.

K tomu, aby se v budoucnu mohla stát TF FV plnohodnotnou součástí elektroenergetiky a významněji přispívat k zásobování naší planety elektrickou energií, je nezbytně nutné věnovat se aplikovanému výzkumu v této oblasti. Za jednu z nejperspektivnějších koncepcí TF FV se v současné době považují tandemové FV články, jimž je věnována tato disertační práce. Hlavním cílem práce přitom bylo seznámení se s oblastí tandemové FV, deponování a-Si:H a μ c-Si:H TF metodou PECVD, analyzování experimentálních metod vhodných k zjišťování vlastností TF, determinování vlastností TF pomocí těchto metod, posouzení vhodnosti deponovaných TF pro tandemovou FV a vyvození závěrů pro praxi.

V rešeršní části disertační práce jsem uvedla základní fakta týkající se celosvětového vývoje spotřeby energií, energie Slunce jako OZE a jejího potenciálního využití. Důraz jsem přitom kladla na FV, a to nejen na objasnění FV jevu, ale zejména na nový trend v oblasti elektroenergetiky – TF FV články. Mimo jiné jsem zde vysvětlila princip tandemových FV článků, popsala materiály, charakterizovala strukturu a některé z parametrů těchto FV článků. Experimentální část lze rozdělit do 2 částí. První z těchto zahrnuje přípravu Si TF, druhá pak analýzu těchto vrstev s ohledem na jejich použití v oblasti tandemové FV, kdy jsem determinovala celkem 26 vlastností jednotlivých TF vzorků. Každá z těchto částí obsahuje jak základní teoretické informace týkající se všech 5 použitých experimentálních technik a metod, tak i stručnou charakteristiku přístrojového a SW vybavení, popis provedených experimentů, jejich vyhodnocení a zpracování analyzovaných dat formou grafů a tabulek. V závěru práce jsem popsala hlavní přínosy práce, vyvodila závěry pro praktické použití TF a zhodnotila vhodnost jednotlivých TF pro tandemové FV články. Všechny výše uvedené cíle jsem tedy splnila.

Na úplný závěr:

S ohledem na všechna fakta uvedená v této disertační práci mají tandemové FV články zcela jistě potenciál stát se do budoucna perspektivní součástí elektroenergetiky.

¹⁹ Problematiky se týká jen několik málo diplomových prací.

Seznam prostudované a použité literatury

- [1] ARYA, R. R. Technology and Market Challenges to Mainstream Thin-Film Photovoltaic Modules and Applications. Williamsburg. 2005.
- [2] BALÁK, R.; PROKEŠ, K. Nové zdroje energie. Praha: Státní nakladatelství technické literatury. 1989.
- [3] BASA, D. K. Correlation between the opto-electronic and structural parameters of semiconductors. In: *Thin Solid Films 406*, p. 75 – 78. 2002.
- [4] BAUMANN, A.; BHARGAVA, Y.; LIU, Z. X.; NEMET, G.; WILCOX, J. Photovoltaic Technology Review. 2004.
- [5] BENEŠOVÁ, H. *Nové trendy v oblasti solárních systémů*. Plzeň, 2011. 86 s. Písemná práce ke státní doktorské zkoušce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická. Katedra elektroenergetiky a ekologie. Školitel Jan ŠKORPIL.
- [6] CLEARFIELD, A.; REIBENSPIES, J. H.; BHUVANESH, N. Principles and Applications of Powder Diffraction. Blackwell Publishing Ltd., 2008.
- [7] COLINS, R. W.; FERLAUTO, A. S.; FERREIRA, G. M.; CHEN, C.; KOH, J.; KOVAL, R. J.; LEE, Y.; PEARCE, J. M.; WRONSKI, C. R. Evolution of Microstructure and Phase in Amorphous, Proto Crystalline, and Microcrystalline Silicon Studied by Real Time Spectroscopic Ellipsometry. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2003.
- [8] COMPAAN, A. D. The Status of and Challenges in CdTe Thin-Film Solar-Cell Technology. University of Toledo.
- [9] CONN, G. K. T.; AVERY, D. G. Infrared methods. New York: Acad. Press. 1960.
- [10] COOK, E. The Flow of Energy in an Industrial Society. Scientific American 263. 1991.
- [11] DAGAMSEH, A. Optimisation of ZnO Back Reflector for Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells. Delft University of Technology. 2007.
- [12] DROZ, C. Thin Film Microcrystalline Silicon Layers and Solar Cells: Microstructure and Electrical Performances. Université de Neuchâtel. 2003.
- [13] EBELING, K. J. Integrated Optoelectronics. Berlin: Springer. 1991.
- [14] ELLMER, K. Resistivity of Polycrystalline Zinc Oxide Films: Current Status and Physical Limit. Berlin. 2001.
- [15] ELZAKKER, G. Hydrogenated amorphous silicon solar cells deposited from silane diluted with hydrogen. Delft University of Technology. 2010. ISBN 978-90-902532-3.
- [16] FANCHI, J. R. Energy in the 21st Century. World Scientific Publishing, Singapore. 2005.
- [17] FORTUNATO, E.; GONÇALVES, A.; ASSUNÇÃO, V.; MARQUES, A.; ÁGUAS, L. P.; FERREIRA, I.; MARTINS, R. Growth of ZnO:Ga Thin Films of Room Temperature on Polymeric Substrates: Thickness Dependence. Caparica. 2003.
- [18] FORTUNATO, E.; GONÇALVES, A.; PIMENTEL, A.; BARQUINHA, P.; ÁGUAS, H. ; PEREIRA, L.; RANIERO, L.; GONÇALVES, G.; FERREIRA, I.; MARTINS, R. Growth, Microstructure and Optoelectronic Properties of ZnO Based Materials. Caparica.
- [19] FORTUNATO, E.; RANIERE, L.; SILVA, L.; CONC-ALVES, A.; PIMENTEL, A.; BARQUINHA, P.; A'GUAS, H.; PEREIRA, L.; CONC-ALVES, G.; FERREIRA, I.; ELENGOVAN, E.; MARTINS, R. Highly Stable Transparent and Conducting Gallium-Doped Zinc Oxide Thin Films for Photovoltaic Applications. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008.
- [20] GLOECKLER, M. Numerical Simulations of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells. Colorado State University. 2005.
- [21] GOETZBERGER, A.; HEBLING, CH.; SCHOCK, H. W. Photovoltaic Materials, History, Status and Outlook. In: *Material Science and Engineering*. 2003.
- [22] GREEN, M. A. Crystalline Silicon Solar Cells. Sydney.
- [23] HAMMOND, Ch. The Basis of Crystallography and Diffraction. International Union of Crystallography. Oxford University Press, Oxford. 1997.

- [24] HOFMANN, W. PV Solar Electricity: One among the New Millennium Industries. Alzenau. 2001.
- [25] LI, Y. M.; SELVAN, A. J. A.; DELAHOY, A. E. *PECVD μ c-Si:H Solar Cells Prepared in a Batch-Type Single Chamber Reactor*. Princeton.
- [26] LINDON, J.; KOPPENAL, D. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 2nd Ed. Academic Press. 2010.
- [27] LUQUE, A.; HEGEDUS, S. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. 2005.
- [28] KARAMALONIS, S. *Sluneční energie*. Praha: Sdružení MAC. 1996.
- [29] KIM, D. Y.; KIN, I. S.; CHOI, S. Y. Electrical Properties of a-Si:H Thin Films as a Function of Bonding Configuration. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008.
- [30] KLECZEK, J. *Naše Slunce*. Praha: Albatros. 1984.
- [31] KLEIN, S.; FINGER, F.; CARIUS, R.; KLUTH, O.; NETO, L. B.; WAGNER, H.; STUTZMANN, M. Intrinsic Microcrystalline Silicon by Hot-Wire Chemical Vapour Deposition for Solar Cell Applications. Julich.
- [32] KOLODZIEJ, A.; KREWNIK, P.; NOWAK, S. Improvement in Silicon Thin Film Solar Cell Efficiency. In: *Optoelectronic Review*. Krakow. 2003.
- [33] LANGFORD, J. I. The Use of Voigt Function in Determining Micro-Structural Properties from Diffraction Data by Means of Pattern Decomposition. In: *Accuracy in Powder Diffraction II*, Gaithersburg, USA, June 1992.
- [34] LANGFORD, J. I. Diffraction Line Profile Analysis – Procedure for Studying Microstructure. In: *Proceedings of the III School on X-ray Diffraction from Polycrystalline Materials*, February 16-18, 1994, University of Trento, Italy.
- [35] LOUDON, R. The Raman Effect in Crystals. In: *Adv. Phys.*, 13, 423 (1964).
- [36] Materiály získané na mezinárodním workshopu týkajícím se oblasti tenkovrstvé fotovoltaiky, pořadatel: VOTUM, s.r.o. a Fakulta elektrotechnická Českého vysokého učení technického v Praze. 2010.
- [37] MEIER, J.; DUBAIL, S.; GOLAY, S.; KROLL, U.; FAŤ, S.; VALLAT-SAUVAIN, E.; FEITKNECHT, L.; DUBAIL, J.; SHAH, A. Microcrystalline Silicon and the Impact on Micromorph Tandem Solar Cells. Université de Neuchâtel.
- [38] MIKMEKOVÁ, E. *Optimalizace procesu plazmaticky deponovaných CVD vrstev na zařízení Precision P5000*. Brno, 2009. 95 s. Diplomová práce. Masarykova univerzita v Brně. Vedoucí práce Jan JANČA.
- [39] MOSS, T. S. *Optical properties of semiconductor*. London. 1959.
- [40] MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford. s. 289. 1979.
- [41] MÜLLEROVÁ, J.; ŠUTTA, P.; ELZAKKER, G.; ZEMAN, M.; MIKULA, M. Microstructure of hydrogenated silicon thin films prepared from silane diluted with hydrogen.
- [42] MÜLLEROVÁ, J.; ŠUTTA, P. Tenkovrstvový křemík pro fotovoltaické aplikace: vliv depozičních podmínek na strukturu a mikrostrukturu. In: *Sborník z 2. České fotovoltaické konference*. s. 33 – 37. 2006.
- [43] MÜLLEROVÁ, J.; VAVRUŇKOVÁ, V.; ŠUTTA, P. Optical Absorption in PECVD Deposited Thin Hydrogenated Silicon in Light of Ordering effects. In: *Cent. Eur. J. Phys.* 2009.
- [44] NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Application in Inorganic Chemistry*. John Wiley and Sons. 2009.
- [45] NELSON, B. P.; ATWARER, H. A.; ROEDERN, von B.; YANG, J.; SIMS, P.; DENG, X.; DALAL, V.; CARLSON, D.; WANG, T. *Amorphous and Thin-Film Silicon*. Colorado. 2003.
- [46] NETRVALOVÁ, M. *Studium morfologie povrchu a optických vlastností transparentních vodivých oxidů*. Plzeň, 2012. 86 s. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta strojní. Katedra materiálu a strojírenské metalurgie. Školitel Pavol ŠUTTA.
- [47] NOUFI, R.; ZWEIBL, K. High-efficiency CdTe and CIGS Thin-Film Solar Cells: Highlights and Challenges. Colorado.

- [48] OEVER, P. J.; HOUSTON, I. J.; SANDEN, M. C. M.; KESSELS, W. M. M. Attenuated total reflection infrared spectroscopic study of hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon films evolution.
- [49] ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M.A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOC, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. In: *Journal of Applied Physics*. 2005.
- [50] Photovoltaic Power Generation.
- [51] PIETERS, B. E.; ZEMAN, M.; SWAAIJ, van R. A. C. M. M.; METSELAAR, W.J. Computer Modeling of a-Si:H/a-SiGe:H Solar Cells. Delft University of Technology.
- [52] PRUŠÁKOVÁ, L.; VAVRUŇKOVÁ, V.; NETRVALOVÁ, M.; MÜLLEROVÁ, J.; ŠUTTA, P. Quantum Size Effects in a-Si:H Films Prepared by PECVD with Different Hydrogen-Diluted Silane. In: *Advances in Science and Technology*, 2010, roč. 74, s. 137-142. ISSN 1662-0356.
- [53] ŘÍHA, J. *Studium reálné struktury zirkoniových slitin rentgenovou difrakcí*. Plzeň, 2007. 100 s. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta strojní. Katedra materiálu a strojírenské metalurgie. Školitel Pavol ŠUTTA.
- [54] SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. Fundamentals of Photonics. New York: John Wiley. 1991.
- [55] SEARLE, T. Properties of Amorphous Silicon and its Alloys. University of Sheffield. 1998.
- [56] SHAH, S. I.; GLOCKER, D. A. Handbook of Thin Film Process Technology. Bristol. 2003.
- [57] SHAH, A. V.; SCHADE, H.; VANECEK, M.; MEIER, J.; VALLAT-SAUVAIN, E.; WYRSCH, N.; KROLL, U.; DROZ, C.; BAILAT, J. Thin-film Silicon Solar Cell Technology. In: *Progress in Photovoltaic: Research and Applications*. 2004.
- [58] SHARMA, P. Study of Nano-Crystalline Silicon deposited by VHF-PE CVD for Solar Cell Devices. Iowa State University. 2005.
- [59] SCHROPP, R. E. I.; ZEMAN, M. Amorphous and Microcrystalline Solar Cells: Modeling, Materials and Device Technology. London. 1998.
- [60] SMETS, A. H. M. Growth Related Material Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon. Eindhoven: Technische Universiteit van Eindhoven. 2002.
- [61] SMIL, V. World History and Energy. In: *Cleveland, C. (Ed.). Encyclopedia of Energy*, Vol. 6. Elsevier. Amsterdam. 549-561. 2004.
- [62] SMITH, B. C. Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach. CRC Press. 1999.
- [63] SMITH, R. A. Semiconductors. Cambridge. 1959.
- [64] SOZZI, G.; TRONI, F.; MENOZZI, R. Numerical Analysis of the Effect of Grain Size and Defects on the Performance of CIGS Solar Cells. Parma.
- [65] STREET, R. A. Hydrogenated Amorphous Silicon. Cambridge. 1991.
- [66] SWAAIJ, van R. A. C. M. M.; ZEMAN, M.; KOREVAAR, B. A.; SMIT, C.; METSELAAR, J. W.; SANDEN, van de M. C. M. Challenges in Amorphous Silicon Solar Cell Technology. Delft University of Technology. 2000.
- [67] SWANEPOEL, R. Properties of amorphous silicon and its alloys. United Kingdom: INSPEC. p. 404. 1997. ISBN 0 85296 922.
- [68] SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. In: *J. Phys. E: Sci. Instrum*, pp. 1214-1222, 1983.
- [69] ŠUTTA, P. Studijní text k problematice RTG difrakce.
- [70] TAKAHSHI, M. M. Deep Ocean Water as Our Next Natural Resource. TERRAPUB. Tokyo. 2004.
- [71] TAO, M. Inorganic Photovoltaic Solar Cells: Silicon and Beyond. In: *Electrochemical Society Interface*. 2008.
- [72] Technická dokumentace k přístrojovému a SW vybavení
- [73] TOMPKINS, H.; IRENE, E. Handbook of ellipsometry. Springer. 2005.
- [74] ULLAL, H. S.; ROEDERN, B. Thin Film CIGS and CdTe Photovoltaic Technologies: Commercialization, Critical Issues, and Applications. Milan. 2007.
- [75] UMEDA, T.; YAMASAKI, S.; ISOYA, J.; MATSUDA, A.; TANAKA, K. Electronic Structure of Band-Tail Electrons in a-Si:H. In: *Physical Review Letters*. 1996.

- [76] VAVRUŇKOVÁ, V. *Studium mikrostruktury tenkých vrstev a povrchů*. Plzeň, 2012. 102 s. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta strojní. Katedra materiálů a strojírenské metalurgie. Školitel Pavol ŠUTTA.
- [77] VAVRUŇKOVÁ, V.; MÜLLEROVÁ, J.; SRNÁNEK, R.; ŠUTTA, P. Structural changes studies of a-Si:H films deposited by PECVD under different hydrogen dilutions using various experimental techniques. In: *Vacuum*. 2010.
- [78] VERRERL, O.; FINGER, F.; CARIUS, R.; HAPKE, P.; HOUBEN, L.; KLUTH, O.; LAMBERTZ, A.; MUECK, A.; RECH, B.; WAGNER, H. Intrinsic Microcrystalline Silicon: A New Material For Photovoltaic. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000.
- [79] VITAMITJANA, D. S. Amorphous Silicon Solar Cells obtained by Hot-Wire Chemical Vapour Deposition. Universita de Barcelona. 2004.
- [80] WEBER, W. H.; MERLIN, R. Raman Scattering in Material Science. Springer. 2000.
- [81] WRONSKI, C. R.; COLLINS, R. W.; PEARCE, J. M.; DENG, J.; VLAHOS, V.; FERREIRA, G. M.; CHEN, C. Optimization of Phase-Engineered a-Si:H-Based Multijunction Solar Cells. Pennsylvania State University. 2003.
- [82] WRONSKI, C. R.; PEARCE, J. M.; KOVAL, R. J.; FERLAUTO, A. S.; COLLINS, R. W. Progress in Amorphous Silicon Based Solar Cells Technology. Pennsylvania State University.
- [83] ZANATTA, A. R.; CHAMBOULEYRON, I. Absorption edge, band tails, and disorder of amorphous of semiconductor. In: *Phys. Rev. B* 53, p. 3833 – 3836. 1996.
- [84] ZATARAS, D. Exploration of the Deposition Limits of Microcrystalline Silicon. In: *Pure App. Chem*. 2005.
- [85] ZEMAN, M.; ELZAKKER, van G.; ŠUTTA, P.; ISABELLA, O.; KRC, J. *Thin-film silicon solar cells: stability and light trapping*.
- [86] ZEMAN, M.; ELZAKKER, van D.; TICHELAAR, F. D.; ŠUTTA, P. Structural Properties of Amorphous Silicon Prepared from Hydrogen-Diluted Silane. In: *Philosophical Magazine*. London. 2009.

Seznam publikací

(zpracováno dle normy ČSN ISO 690)

- [1] BENEŠOVÁ, Hana. Historie a perspektivy vývoje fotovoltaických článků. In: *Elektrotechnika a informatika 2009. Část 3., Elektroenergetika*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2009. s. 1-4. ISBN 978-80-7043-811-4.
- [2] BENEŠOVÁ, Hana. Problems of Utilization of Heat Pumps. In: *Renewable Energy Sources 2010*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2010. s. 83-88. ISBN 978-80-7043-893-0.
- [3] BENEŠOVÁ, Hana. Mono-Crystalline Silicon Technology of the Future – Sliver Modules. In: *Renewable Energy Sources 2010*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2010. s. 58-63. ISBN 978-80-7043-893-0.
- [4] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. Tenké vrstvy – nový trend v oblasti fotovoltaiky. In: *31. nekonvenční zdroje elektrické energie*. Brno: Česká elektrotechnická společnost, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysokého učení technického v Brně, 2010. s. 47-53. ISBN 978-80-02-02243-5.
- [5] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. Materiály v tenkovrstvé fotovoltaice. In: *ALER 2010 – Alternativne zdroje energie*. Žilina: Elektrotechnická fakulta Žilinskej univerzity v Žiline, Slovenská elektrotechnická společnost, 2010. s. 128-134. ISBN 978-80-554-0242-0.
- [6] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. Zajímavé instalace tepelných čerpadel v západních Čechách. In: *Udržitelná energie a krajina 2010*. Hostětín: Ekologický institut Veronica, 2010. s. 35-41. ISBN 978-80-87308-05-9.
- [7] BENEŠOVÁ, Hana. Transparentní vodivé oxidy a jejich význam v oblasti fotovoltaiky. In: *Elektrotechnika a informatika 2010. Část 1., Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2010. s. 3-6. ISBN 978-80-7043-913-5.
- [8] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. Configuration of Thin-Film Photovoltaic Cells. In: *Renewable Energy Sources 2011*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2011. s. 54-59. ISBN 978-80-261-0010-2.
- [9] BENEŠOVÁ, Hana. *Nové trendy v oblasti solárních systémů*. Plzeň, 2011. 86 s. Písemná práce ke státní doktorské zkoušce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická. Katedra elektroenergetiky a ekologie. Školitel Jan ŠKORPIL.
- [10] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. Analysis of Tandem Photovoltaic Cells. In: *Proceedings of the 6th International Scientific Symposium on Electrical Power Engineering 2011*. Košice: Technická univerzita v Košiciach, 2011. s. 122-125. ISBN 978-80-553-0724-4.
- [11] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. Analysis of Similarities and Differences between Photovoltaic Cells 1st and 2nd Generation. In: *Proceedings of the 12th International Scientific Conference – Electric Power Engineering 2011*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2011. s. 343-346. ISBN 978-80-248-2393-5.
- [12] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. Problematika fotovoltaiky III. generace se zaměřením na tandemové články. In: *32. nekonvenční zdroje elektrické energie*. Brno: Česká elektrotechnická společnost, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysokého učení technického v Brně, 2011.
- [13] BENEŠOVÁ, Hana. Experimentální metody pro určování vlastností tenkých vrstev v oblasti fotovoltaiky II. a III. generace. In: *Elektrotechnika a informatika 2011. Část 3., Elektroenergetika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2011. s. 1-4. ISBN 978-80-261-0017-1.
- [14] VOLÍNOVÁ, Lucie a BENEŠOVÁ, Hana. Vliv obnovitelných zdrojů na trvale udržitelný rozvoj – projekt „El Hierro 100 % RES“. In: *ALER 2011 – Alternativne zdroje energie*. Žilina: Elektrotechnická fakulta Žilinskej univerzity v Žiline, Slovenská elektrotechnická společnost, 2011. s. 53-59. ISBN 978-80-554-0427.
- [15] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. Configuration of Thin-Film Photovoltaic. In: NOHÁČOVÁ, Lucie, MERTLOVÁ, Jiřina, NOHÁČ, Karel a et. al. *Electric Power*

- Engineering and Ecology – Selected Parts II*. Praha: BEN – technická literatura, 2011, s. 44-51. ISBN 978-80-7300-418-7.
- [16] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. Tandemové fotovoltaické články – jeden ze směrů výzkumu a vývoje v oblasti fotovoltaiky III. generace. *Electroscope*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2012, 6(1). s. 1-6. ISSN 1802-4564.
- [17] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. Experimental Methods in Research and Development of Photovoltaic 3rd Generation. In: *Proceedings of the 13th International Scientific Conference – Electric Power Engineering 2012*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2012. s. 567-570. ISBN 978-80-214-4514-7.
- [18] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. Some Results from Research and Development of Thin-Film Photovoltaic. In: *Renewable Energy Sources 2012*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2012. s. 32-35. ISBN 978-80-261-0130-7.
- [19] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. Research of Thin Films Used in PV Cells 2nd and 3rd Generation. In: NOHÁČOVÁ, Lucie, MERTLOVÁ, Jiřina, NOHÁČ, Karel a et. al. *Electric Power Engineering and Ecology – Selected Parts III*. Praha: BEN – technická literatura, 2012, s. 51-56. ISBN 978-80-7300-460-6.
- [20] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. New Trend in Electric Power Engineering – Tandem Photovoltaic Cells. In: NOHÁČOVÁ, Lucie, MERTLOVÁ, Jiřina, NOHÁČ, Karel a et. al. *Electric Power Engineering and Ecology – Selected Parts V*. Praha: BEN – technická literatura, 2012, s. 64-74. ISBN 978-80-7300-462-0.
- [21] BENEŠOVÁ, Hana a ŠKORPIL, Jan. Preparation of Silicon Thin Films for Photovoltaic 3rd Generation and Possibilities of Evaluation of Their Performances. In: *Proceedings of the 14th International Scientific Conference – Electric Power Engineering 2013*. Ostrava: Technická univerzita v Ostravě, 2013. s. 19-24. ISBN 978-80-248-2988-3.
- [22] ŠKORPIL, Jan a BENEŠOVÁ, Hana. Photovoltaic Power Systems and Some Aspect of Their Utilization. In: *Proceedings of the 7th International Scientific Symposium on Electrical Power Engineering 2013*. Košice: Technická univerzita v Košiciach, 2013. s. 1-5. ISBN 978-80-553-1441-9.

Seznam obrázků

Obr. 1 – Možnosti využití slunečního záření [2].....	15
Obr. 2 – Princip FV článku a náhradní schéma [50]	17
Obr. 3 – Spektrum slunečního záření, využitelná a zatím nevyužitelná část FV článku na bázi c-Si [36]	22
Obr. 4 – Srovnání tloušťky lidského vlasu (vlevo) s tloušťkou tenké vrstvy (vpravo) [5].....	26
Obr. 5 – Struktura FV článků II. generace (vlevo superstrate, vpravo substrate configuration) [27]	28
Obr. 6 – Zjednodušené pásové schéma přímého (vlevo) a nepřímého polovodiče [36].....	29
Obr. 7 – Schéma tandemového článku [22].....	30
Obr. 8 – Difúze elektronů a děr v p-i-n přechodu [63].....	31
Obr. 9 – Struktura tandemového článku [11].....	32
Obr. 10 – Závislost koeficientu absorpce na energii fotonů, resp. jejich vlnové délce pro c-Si, $\mu\text{-Si:H}$ a a-Si:H [57].....	
Obr. 11 – Závislost kvantové účinnosti na vlnové délce slunečního záření pro a-Si:H a $\mu\text{-Si:H}$ [32].....	33
Obr. 12 – Krystalová mřížka a-Si [59].....	34
Obr. 13 – Srovnání struktury c-Si a a-Si [59]	34
Obr. 14 – Chvosty a hluboké stavy [79].....	35
Obr. 15 – Nehomogenní pole p-i-n přechodu u a-Si [79]	35
Obr. 17 – Srovnání VA charakteristik a-Si:H, $\mu\text{-Si:H}$ a a-Si:H/ $\mu\text{-Si:H}$ článků [82].....	39
Obr. 21 – Spektrum elektromagnetického záření a jeho molekulární efekty [36]	47
Obr. 23 – Schématické znázornění spektroskopické elipsometrie [72]	49
Obr. 24 – Schématické znázornění lineární (a), kruhové (b) a eliptické (c) polarizace [73].....	50
Obr. 26 – FTIR spektrometr NICOLET 380.....	53
Obr. 27 – Michelsonův interferometr [36]	53
Obr. 28 – Schéma Stokesova a anti-Stokesova rozptylu [80]	55
Obr. 30 – Schéma difrakce [23].....	57
Obr. 31 – Znázornění Braggovy rovnice [6]	57
Obr. 32 – Difraktometr PANalytical X'Pert Pro.....	58
Obr. 33 – Porovnání transmitančních spekter	60
Obr. 34 – Vysvětlení Swanepoelova modelu [68].....	62
Obr. 35 – Transmitanční spektra.....	64
Obr. 36 – Vliv zředění na tloušťku TF	67
Obr. 37 – Porovnání disperzních křivek	69
Obr. 38 – Závislost hodnoty efektivní optické šířky zakázaného pásu na zředění.....	69
Obr. 39 – Znázornění elipsometrických parametrů [72]	70
Obr. 40 – Příklad modelu pro fitování (vzorek a-Si:H 03_19).....	71
Obr. 41 – Závislost elipsometrických parametrů na vlnové délce pro vzorek a-Si:H 03_01 a 03_26	71
Obr. 42 – Porovnání závislosti absorpčního koeficientu na energii fotonů, resp. vlnové délce.....	72
Obr. 43 – Porovnání závislosti extinkčního koeficientu na vlnové délce.....	74
Obr. 44 – Porovnání disperzních křivek jednotlivých TF	75
Obr. 45 – Porovnání závislosti penetrační hloubky na energii fotonů, resp. vlnové délce	76
Obr. 46 – Taucovy grafy pro vzorky a-Si:H 03_01 a 03_26	77
Obr. 47 – Princip techniky spekulární reflektance [36].....	78
Obr. 48a-f – IR spektra pro jednotlivé TF	80
Obr. 49 – Závislost podílu SiH a SiH ₂ v TF na poměru zředění	82
Obr. 50 – Vibrační módy Si-H vazeb [72]	83
Obr. 51 – Detailní část IR spekter TF vzorků pro vlnové ~ 2000 cm ⁻¹	84
Obr. 52 – Původní a dekomponované (obr. dole) IR spektrum vzorku a-Si:H 03_01	84

Obr. 53 – Původní a dekomponované (obr. dole) IR spektrum vzorku a-Si:H 03_07	84
Obr. 54 – Pozice absorpčního pásu LSM a HSM jako rostoucí funkce ředění	85
Obr. 55 – Závislost podílu dutin na poměru ředění	85
Obr. 56 – Ramanovo spektrum skleněného substrátu, c-Si a a-Si [72]	87
Obr. 57 – Vliv energie excitačního laseru na c-Si a a-Si [72]	88
Obr. 58a-f – Ramanova spektra pro jednotlivé TF	89
Obr. 59 – Podíl amorfni a krystalické fáze v závislosti na poměru ředění	90
Obr. 60 – Rozdíl v Ramanových spektrech jednotlivých fází Si	91
Obr. 61 – Detailní část Ramanových spekter TF vzorků pro vlnočet $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$	92
Obr. 62 – Původní a dekomponované (obr. dole) Ramanovo spektrum vzorku a-Si:H 03_01	93
Obr. 63 – Původní a dekomponované (obr. dole) Ramanovo spektrum vzorku a-Si:H 03_16	93
Obr. 64 – Závislost Ramanova posunu TO módu a-Si na poměru zředění	93
Obr. 65 – Schématické znázornění Bragg-Brentano geometrie [53]	95
Obr. 66 – Geometrie měření TF [72]	95
Obr. 67 – Charakteristické spektrum RTG záření [53]	96
Obr. 68a-f – Difraktogramy pro jednotlivé TF	98
Obr. 69 – Difraktogram bez pozadí a difraktogram dekomponovaný (obr. dole) vzorku a-Si:H 03_01	101
Obr. 70 – Difraktogram bez pozadí a difraktogram dekomponovaný (obr. dole) vzorku a-Si:H 03_26	101
Obr. 71a,b – Referenční polohy 2 θ difrakčních linií s jejich rovinami a intenzita pro Si a Si ₄ H [76]	102
Obr. Ia-f – Transmittanční spektra pro jednotlivé Si TF	123
Obr. IIa-f – Disperzní křivky pro jednotlivé TF	124
Obr. IIIa-f – Závislosti absorpčního koeficientu na energii fotonů, resp. vlnové délce pro jednotlivé TF	125
Obr. IVa-f – Závislosti extinkčního koeficientu na vlnové délce pro jednotlivé TF	126
Obr. Va-f – Disperzní křivky pro jednotlivé TF	127
Obr. VIa-f – Závislosti penetrační hloubky na energii fotonů, resp. vlnové délce pro jednotlivé TF	128
Obr. VII – Ukázka I ze SW OriginPro 8.6	129
Obr. VIII – Ukázka II ze SW OriginPro 8.6	129
Obr. IX – Ukázka ze SW TF-SpecFit	130
Obr. X – Ukázka ze SW SpectraRay3	130

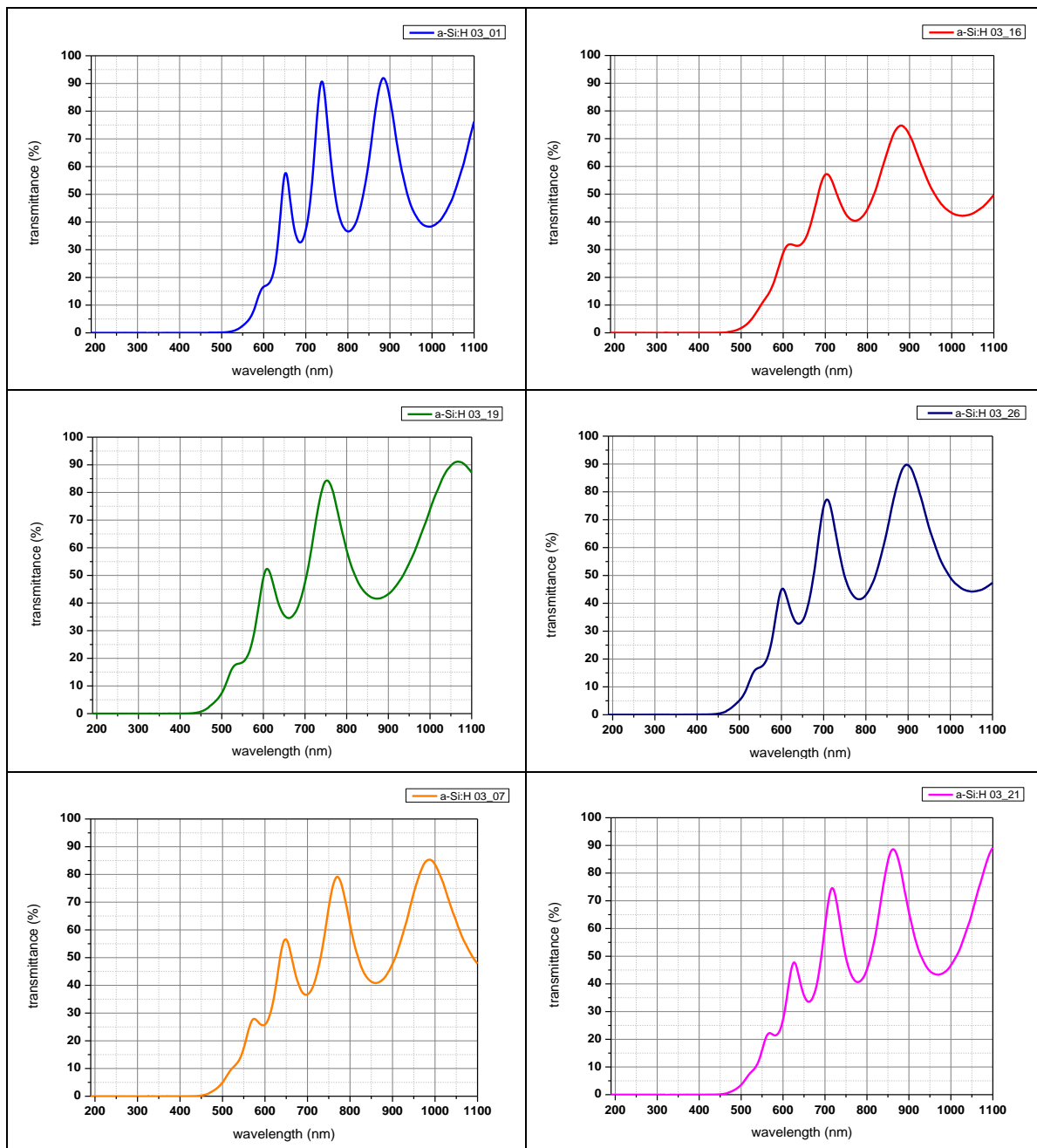
Seznam tabulek

Tab. 1 – Rozdíly mezi parametry různých typů Si FV článků.....	38
Tab. 2 – Přehled aplikovaných depozičních parametrů	45
Tab. 3 – Hodnoty transmitancí vzorku a-Si:H 03_01 pro vybrané vlnové délky	60
Tab. 4 – Disperzní modely pro určení indexu lomu a extinkčního koeficientu	63
Tab. 5 – Přehled tloušťky jednotlivých TF	67
Tab. 6 – Hodnoty indexu lomu pro TF pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky.....	68
Tab. 7 – Hodnoty efektivní optické šířky zakázaného pásu pro jednotlivé TF	69
Tab. 8 – Hodnoty absorpčního koeficientu pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky ..	73
Tab. 9 – Hodnoty extinkčního koeficientu pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky	74
Tab. 10 – Hodnoty indexu lomu pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky	75
Tab. 11 – Hodnoty penetrační hloubky pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky	76
Tab. 12 – Porovnání hodnoty šířky zakázaného pásu pro jednotlivé TF, hodnoty parametru B	77
Tab. 13 – Přehled nařítovaných parametrů z IR spekter	81
Tab. 14 – Hodnoty mikrostrukturního faktoru a obsahu vodíku	85
Tab. 15 – Hodnoty optické šířky zakázaného pásu	86
Tab. 16 – Přehled nařítovaných parametrů z Ramanových spekter	90
Tab. 17 – Typ a poloha fononových módů v Si TF	91
Tab. 18 – Hodnoty parametru krystalinity	94
Tab. 19 – Přehled nařítovaných parametrů z difraktogramů	100
Tab. 20 – Hodnoty průměrné velikosti krystalitů	103
Tab. 21 – Přehled analyzovaných vlastností Si TF	106

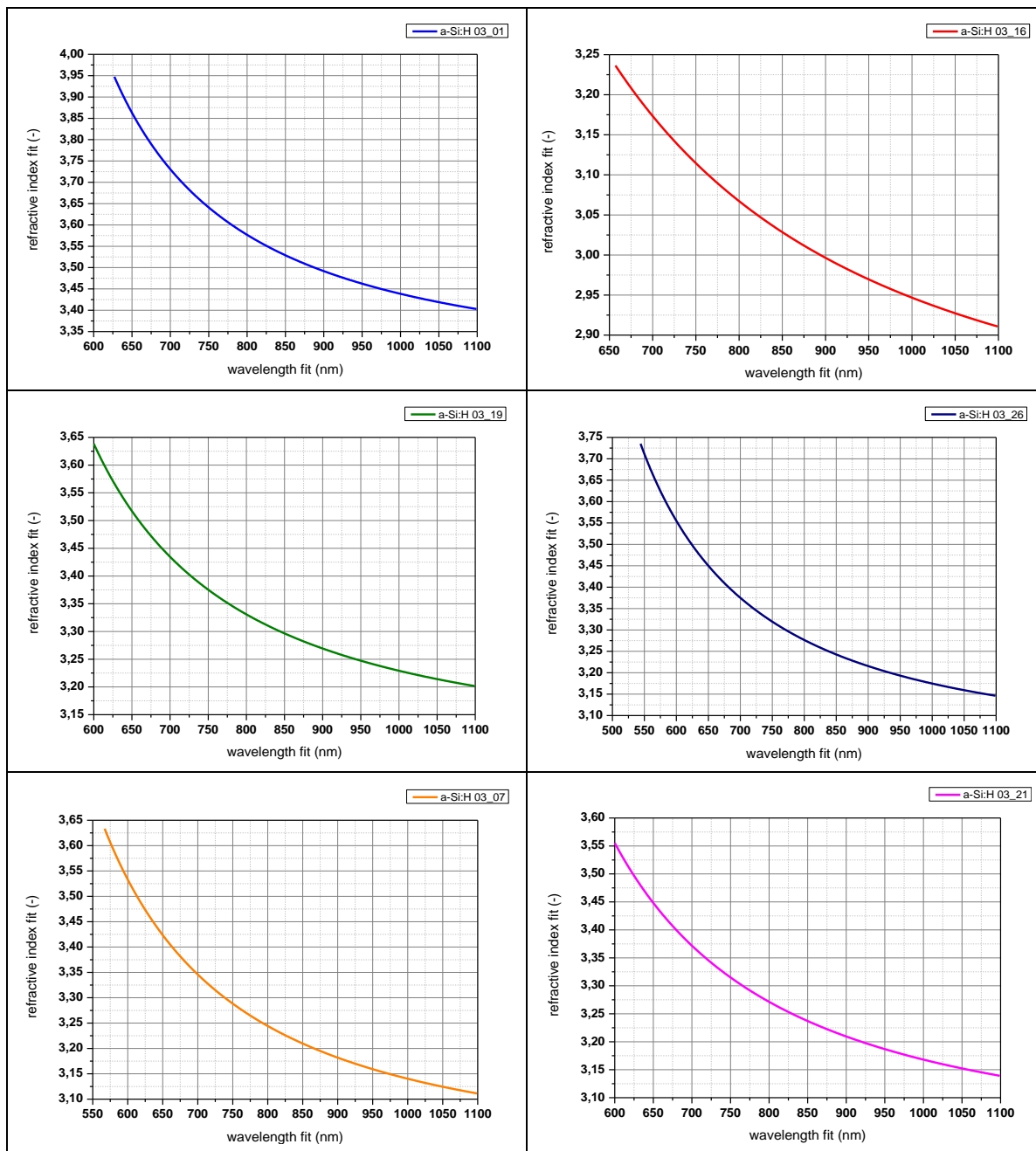
Přílohy

Příloha I – grafické výstupy z experimentálních metod

a) UV-Vis spektroskopie

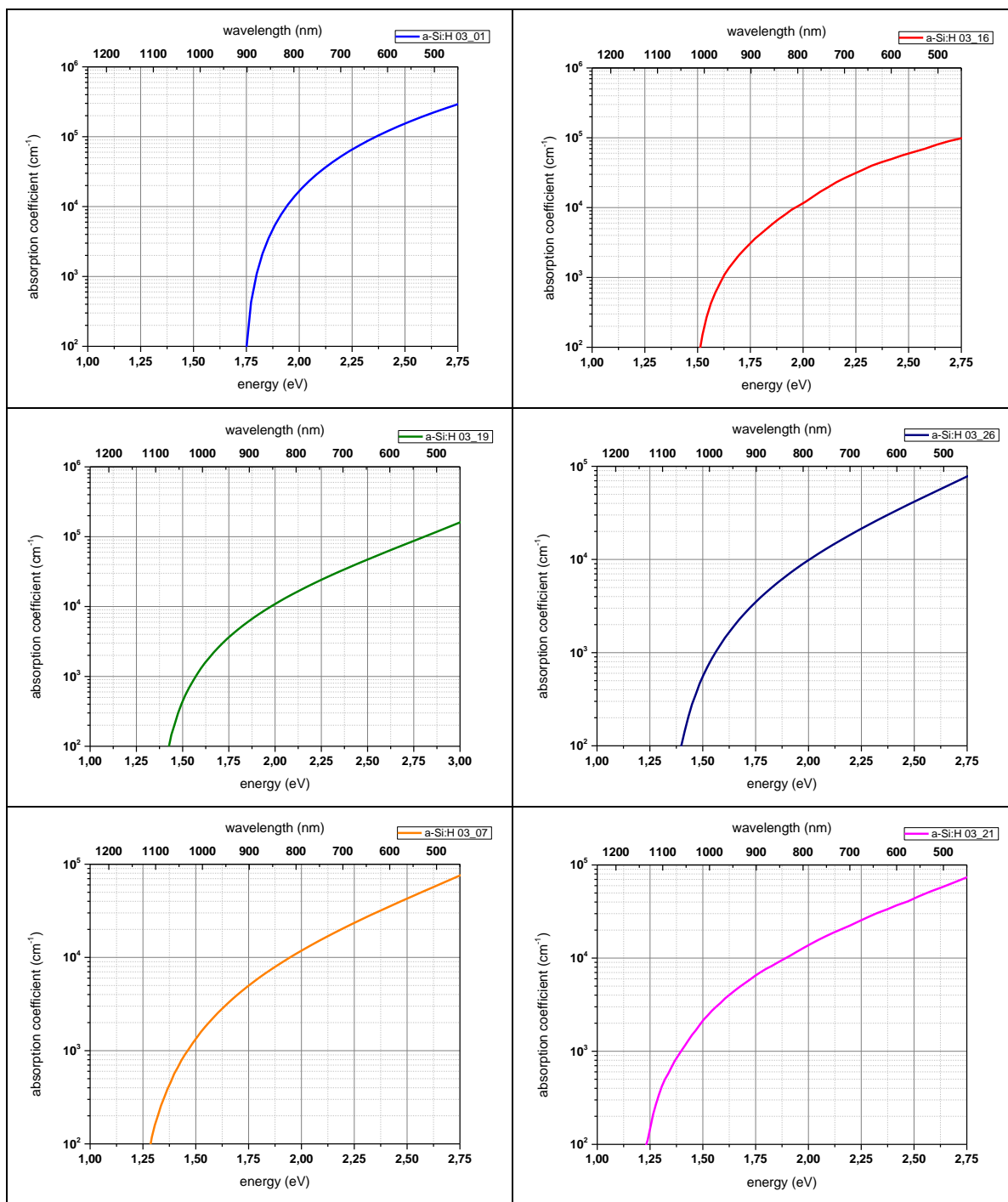


Obr. Ia-f – Transmittanční spektra pro jednotlivé Si TF

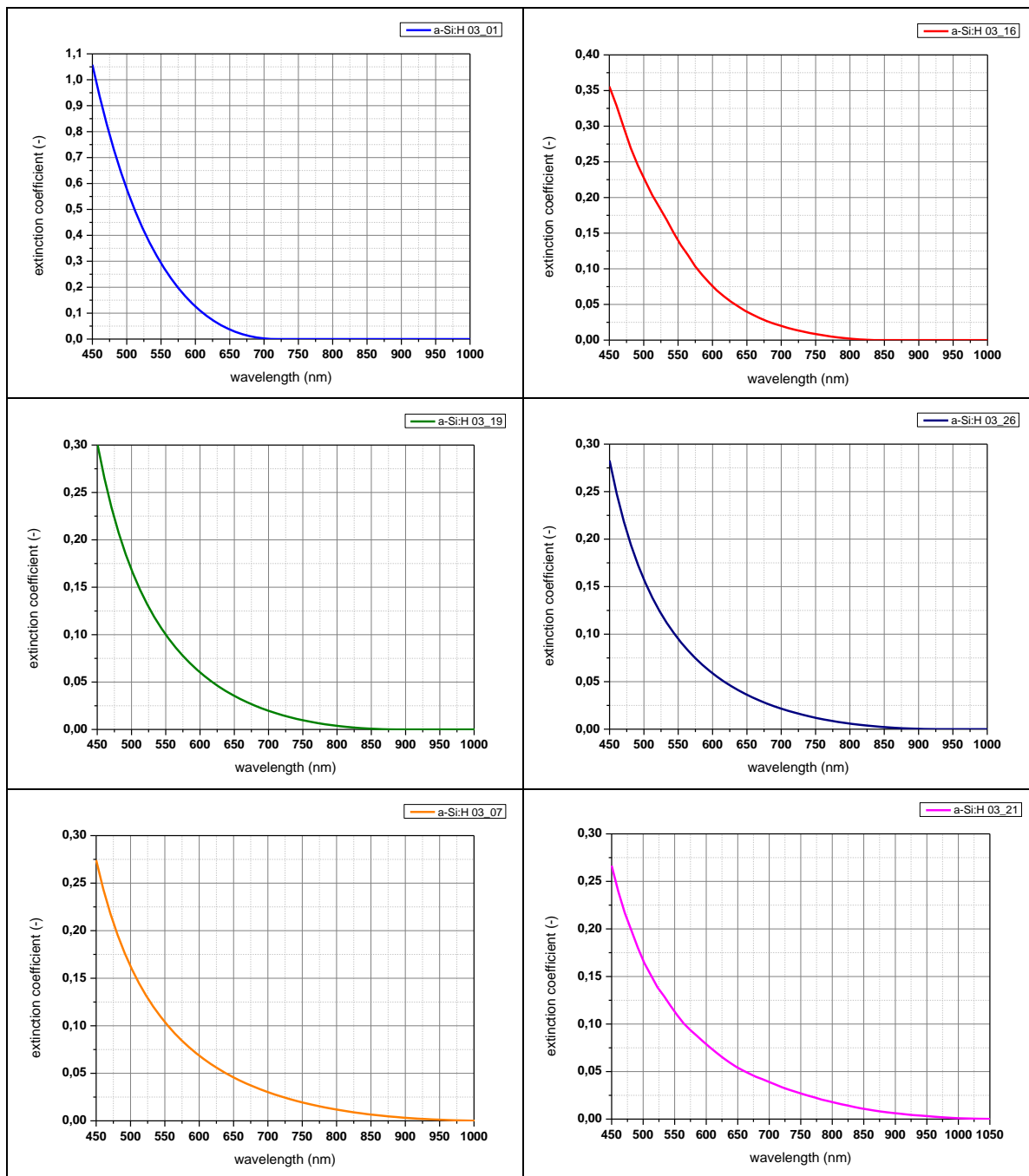


Obr. IIa-f – Disperzní křivky pro jednotlivé TF

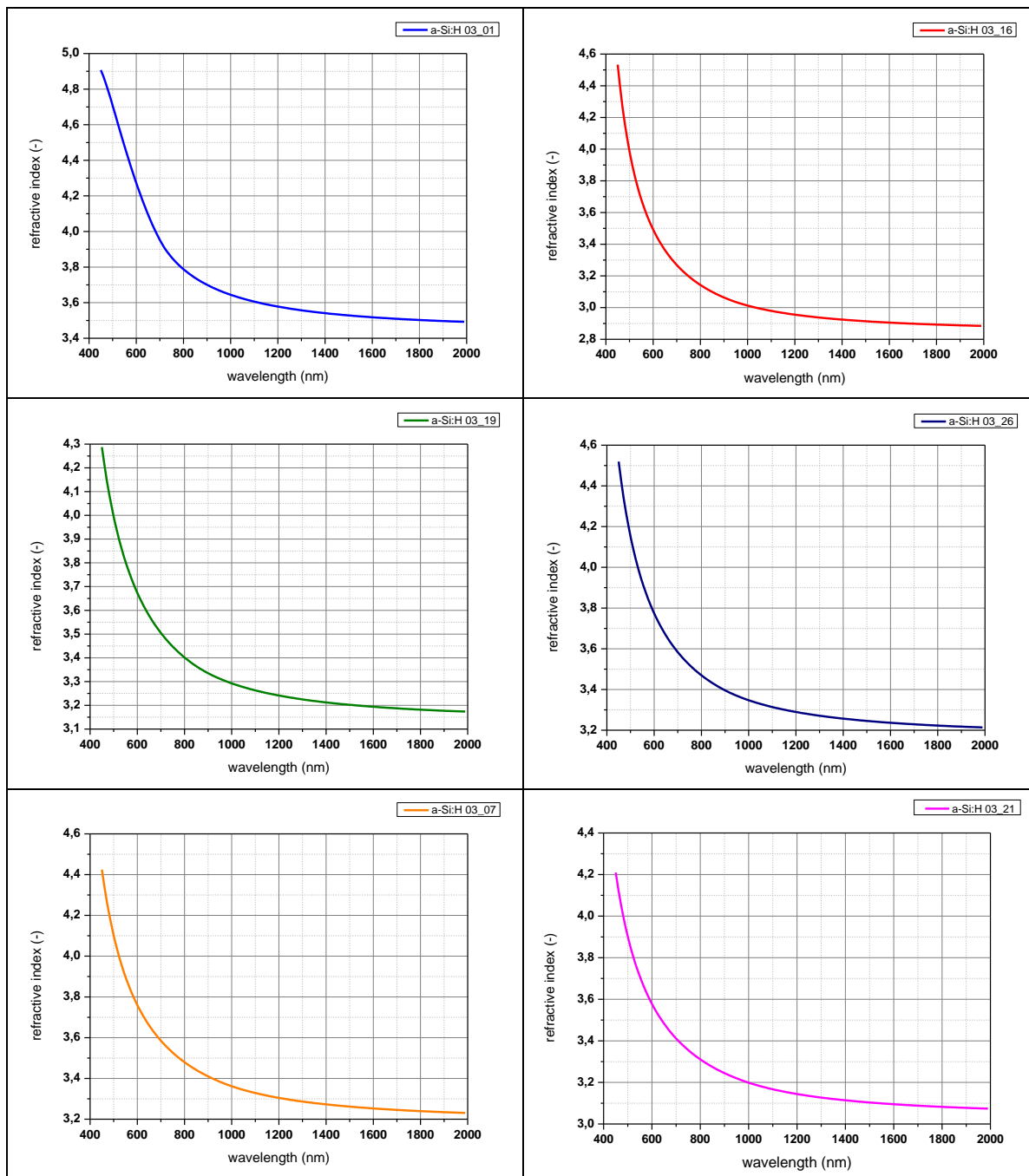
b) elipsometrická spektroskopie



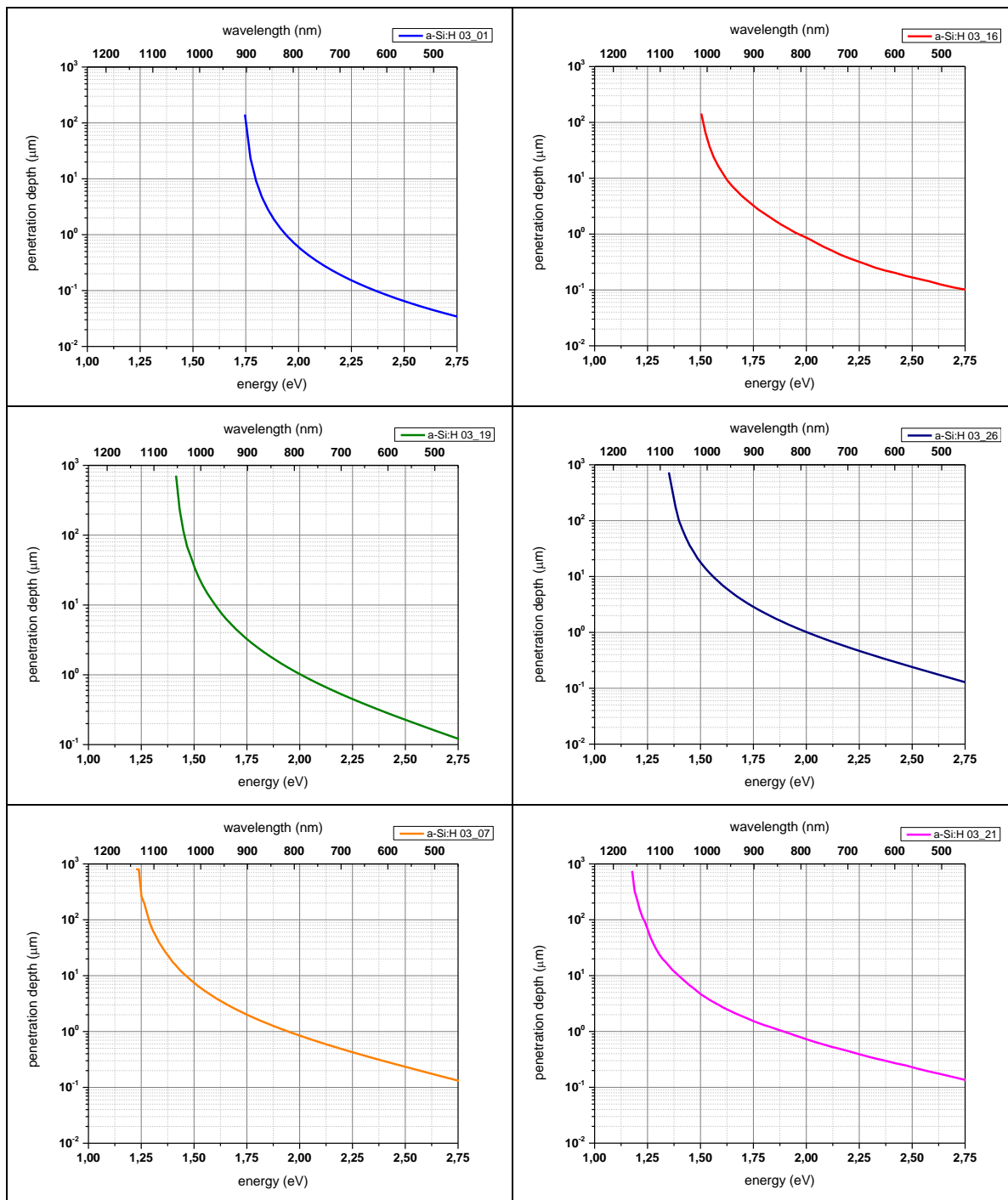
Obr. IIIa-f – Závislosti absorpčního koeficientu na energii fotonů, resp. vlnové délce pro jednotlivé TF



Obr. IVa-f – Závislosti extinkčního koeficientu na vlnové délce pro jednotlivé TF

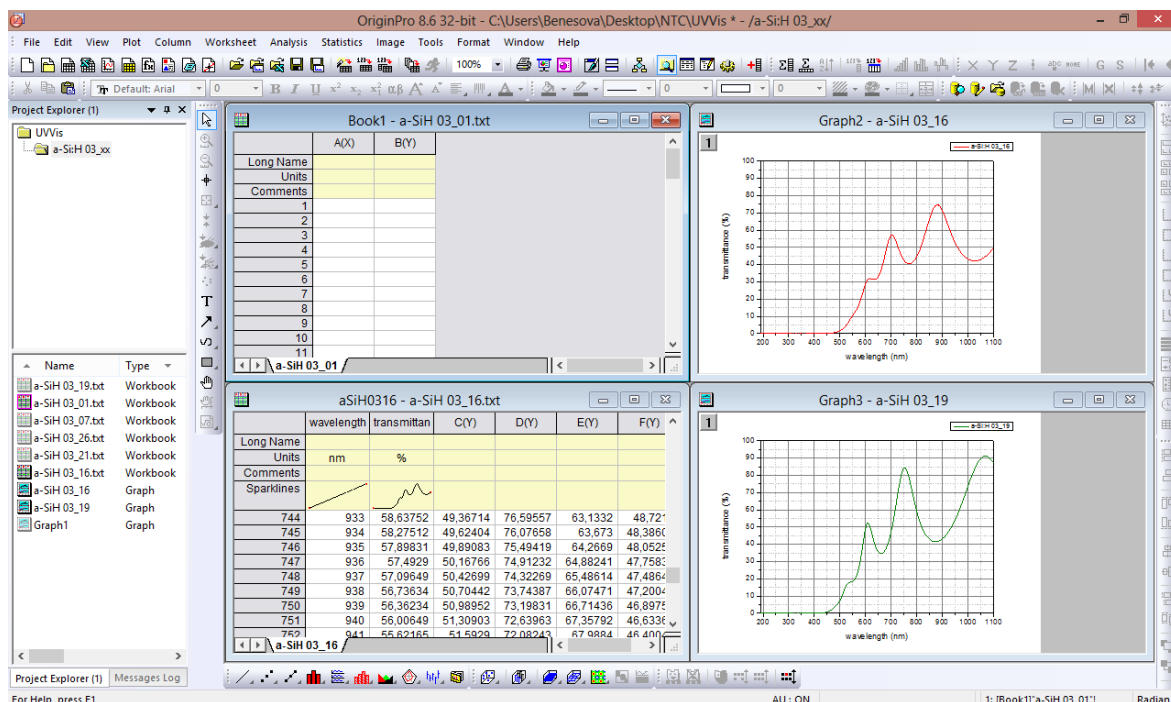


Obr. Va-f – Disperzní křivky pro jednotlivé TF

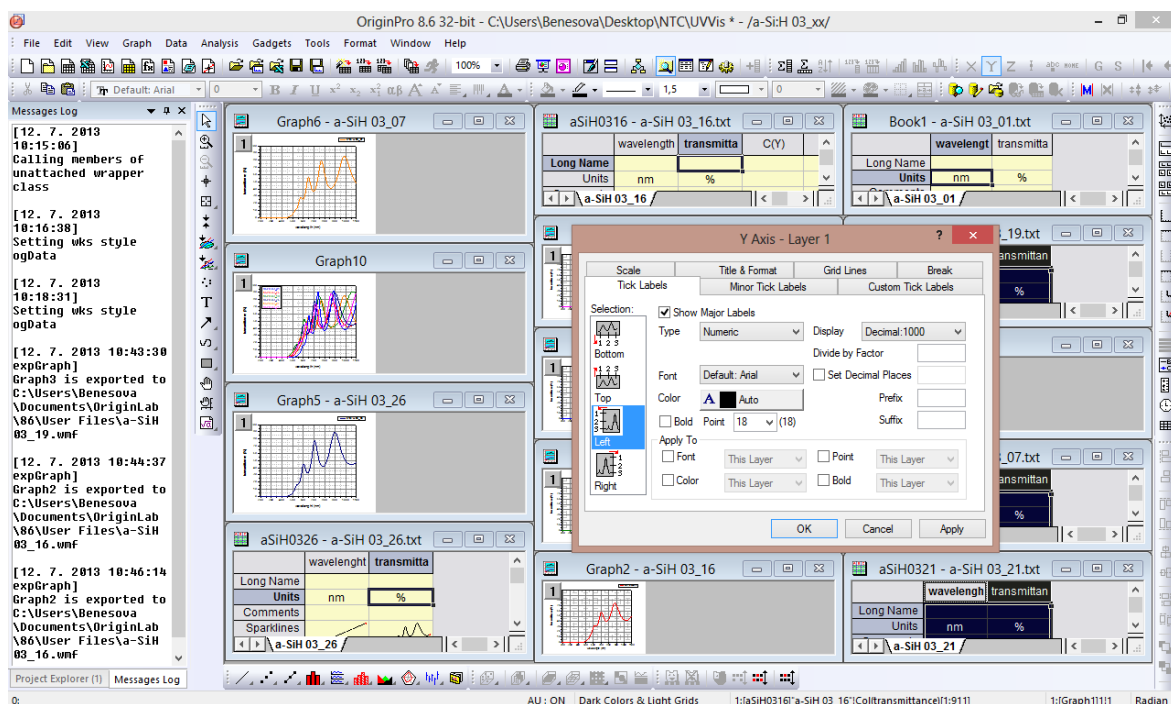


Obr. VIa-f – Závislosti penetrační hloubky na energii fotonů, resp. vlnové délce pro jednotlivé TF

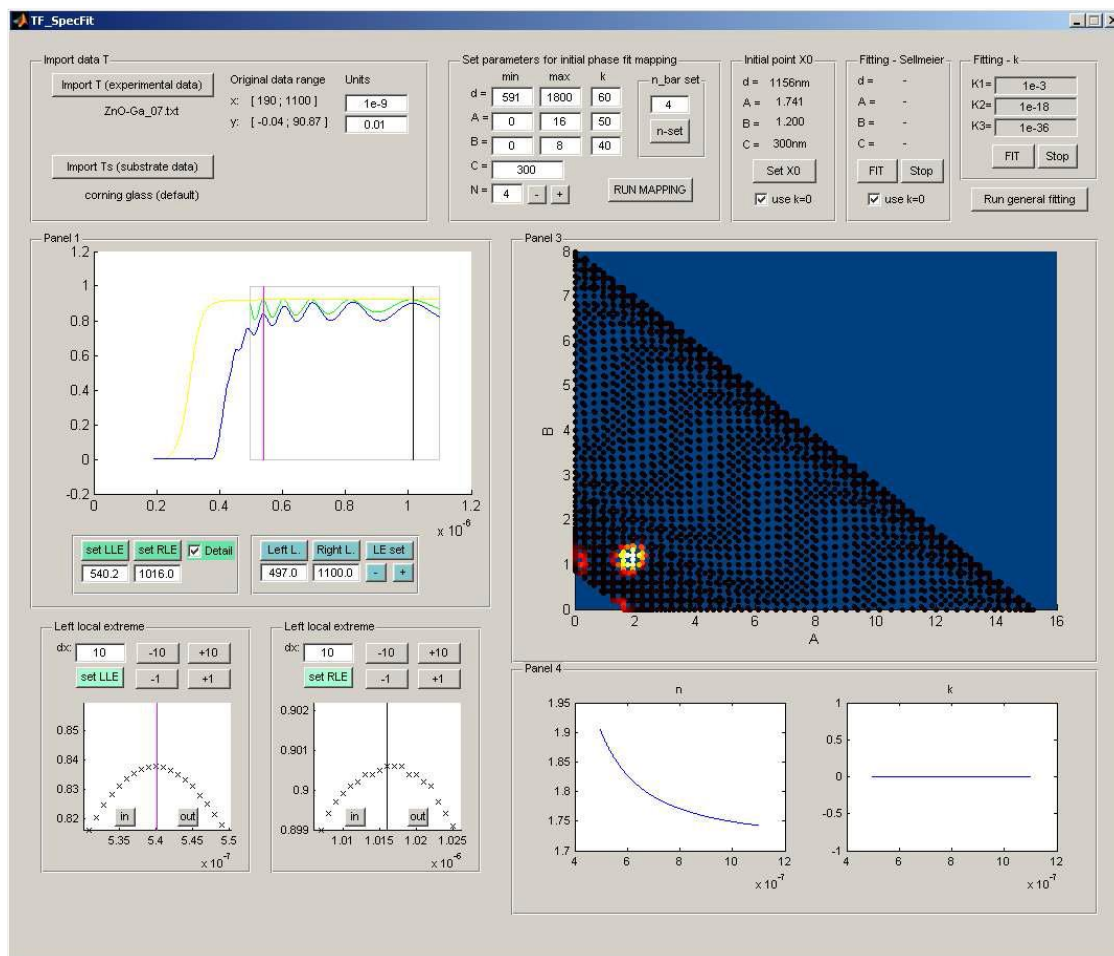
Příloha II – ukázky ze SW



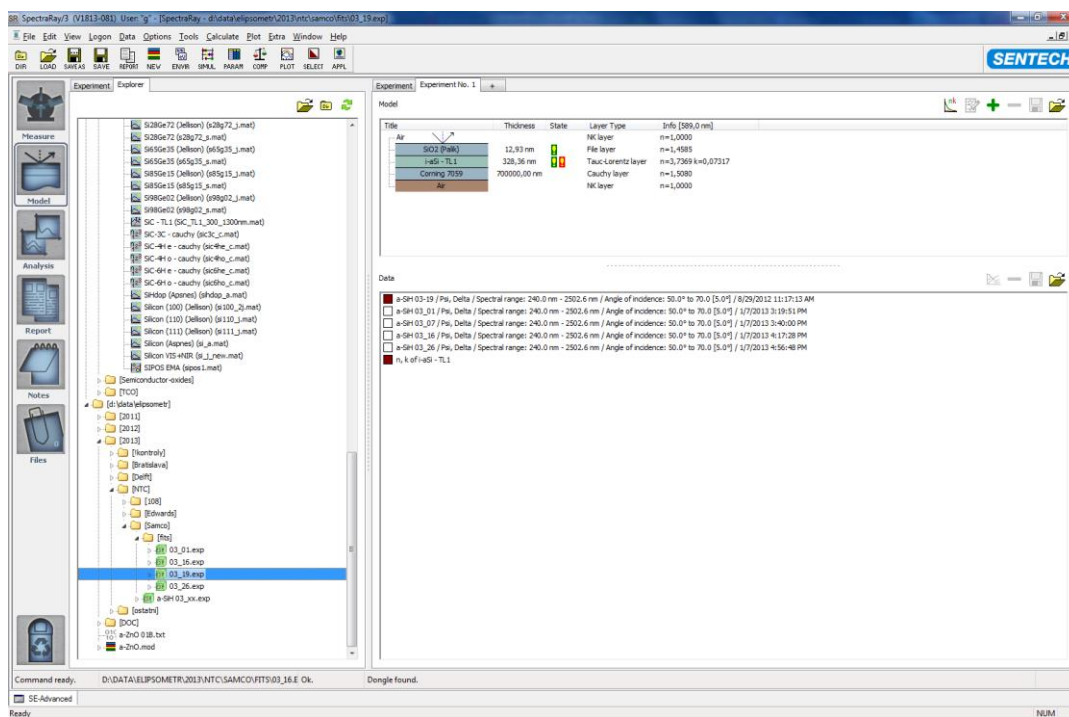
Obr. VII – Ukázka I ze SW OriginPro 8.6



Obr. VIII – Ukázka II ze SW OriginPro 8.6



Obr. IX – Ukázka ze SW TF-SpecFit



Obr. X – Ukázka ze SW SpectraRay3