

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ
KATEDRA ELEKTROENERGETIKY A EKOLOGIE

DISERTAČNÍ PRÁCE

2014

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, 2014

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 2012 přesáhl celkový instalovaný výkon neuvěřitelných 100 GWp, tj. 100 krát více než roku 1999. Například v roce 2008 to přitom bylo „jen“ 14 GWp, z toho v Evropě 9 GWp.

Důvodů pro tento stoupající trend je hned několik. Zejména se však 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 v současnosti 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 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 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) FV články, jimž se podrobněji zabývá tato práce. Její první část ve stručnosti popisuje vývoj spotřeby energií, elektromagnetické záření Slunce a jeho možné využití. Druhá část je úvodem do oblasti FV. Kromě jiného je zde objasněn princip FV jevu, krátce zmíněna historie vývoje FV článků, vysvětlena pásová teorie polovodičů a princip p-n přechodu, který tvoří základ FV článků I. generace.

Největší část je věnována TF článkům III. generace, konkrétně článkům tandemovým, a to jak teorii spjaté s touto problematikou, tak především celé 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 dvou částí. První z těchto 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 dvou částí přitom obsahuje nejen celou 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.

Klíčová slova

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

Preparation and Analysis of Silicon Thin Films for Tandem Photovoltaic

Annotation

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 2012, power capacity exceeded incredible 100 GWp worldwide, i.e. 100 times more than in 1999. In the 2008 it was only 14 GWp across the world, of it 9 GWp in the Europe

There are some reasons for this increasing 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 the 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 first part of the thesis briefly describes evolution of energy consumption, Sun electromagnetic radiation and its possible utilization. The second part is introduction to PV problematic. There are mentioned principle of PV effect, history of PV cells, band theory of semiconductor and principle of p-n junction – the basis of PV cells I. generation, among others.

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 data 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 2. února 2014

Ing. Hana Benešová

P o d ě k o v á n í

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 rodině, která mě během celého mého studia vždy velmi podporovala.

Obsah

ÚVOD	17
1. Vývoj spotřeby energie	17
2. Energie Slunce jako obnovitelný zdroj energie	19
3. Historie využití energie Slunce	20
II. SOUČASNÝ STAV	23
1. Stručný vývoj fotovoltaických článků do konce 20. století	26
2. Materiály a technologie fotovoltaiky současnosti	28
2.1. Elektrická vodivost pevných látek	29
2.1.1. Elektrický a optický zakázaný pás	30
2.1.1.1. Přímé a nepřímé polovodiče	30
2.1.2. Vlastní a příměsové polovodiče	32
2.2. p-n přechod	33
2.3. Od křemene k fotovoltaickému článku I. generace	33
III. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	36
IV. ÚVOD DO TENKOVRSŤVÉ FOTOVOLTAIKY	38
1. Úvod do tenkých vrstev	38
2. Tenkovrstvé fotovoltaické články II. generace	39
2.1. Princip tenkovrstvých fotovoltaických článků II. generace	40
2.2. Materiály a struktura fotovoltaických článků II. generace	40
3. Tenkovrstvé fotovoltaické články III. generace	42
V. TANDEMOVÁ FOTOVOLTAIKA	44
1. Úvod do tandemové fotovoltaiky	44

2. Princip tandemových fotovoltaických článků	44
2.1. p-i-n přechody	45
2.1.1. Fotovoltaicky aktivní vrstva i	46
3. Materiály a struktura tandemových fotovoltaických článků	48
3.1. Materiály p-i-n přechodů	49
3.1.1. Amorfni hydrogenizovaný křemík (a-Si:H)	49
3.1.1.1. Zakázaný (pohyblivostní) pás	50
3.1.1.2. Amorfni hydrogenizovaný křemík ve fotovoltaiice	51
3.1.2. Mikrokrystalický hydrogenizovaný křemík ($\mu\text{c-Si:H}$)	52
3.1.2.1. Mikrokrystalický hydrogenizovaný křemík ve fotovoltaiice	53
3.2. Transparentní vodivé oxidy	53
3.2.1. Oxid zinečnatý – perspektivní TCO	55
4. Parametry tandemových fotovoltaických článků	56
VI. DEPOZICE TENKÝCH KŘEMÍKOVÝCH VRSTEV VE FOTOVOLTAICE II. A III. GENERACE	58
1. Úvod do depozičních metod	58
2. Příprava tenkých křemíkových vrstev metodou PECVD	59
2.1. O metodě PECVD	59
2.1.1. Vysokofrekvenční generátory plazmatu	61
2.1.2. Doutnavý výboj	61
2.1.3. Depoziční diagram	62
2.1.4. Dopování tenkých křemíkových vrstev deponovaných metodou PECVD	63
2.1.5. Staebler-Wronski efekt	64
2.2. Experimentální vybavení	65
2.2.1. Depoziční aparatura SAMCO PD 220 NA	65
2.3. Popis experimentu	66
2.3.1. Čištění substrátu	66
2.3.2. Dočištění substrátu a vlastní depozice tenké vstvy	67
2.3.3. Deponované tenké vrstvy	67

VII. EXPERIMENTÁLNÍ METODY PRO ANALÝZU VLASTNOSTÍ DEPONOVANÝCH TENKÝCH KŘEMÍKOVÝCH VRSTEV.....	69
1. Úvod do experimentálních metod.....	69
2. UV-Vis spektroskopie.....	71
2.1. Experimentální vybavení.....	73
2.1.1. UV-Vis spektrofotometr SPECORD 210 BU.....	73
2.1.2. Software WinASPECT, TF SpecFIT a TF SpecGap.....	74
2.2. Popis a výstup experimentů.....	74
2.2.1. Transmittanční spektra.....	75
2.3. Vyhodnocení experimentů.....	76
2.3.1. Transmittanční spektra pro deponovanou sérii vzorků.....	76
2.3.1.1. Vliv vlnové délky na hodnoty transmitance.....	79
2.3.1.2. Vliv vlnové délky na posun absorpční hrany.....	79
2.3.2. Fitování.....	80
2.3.2.1. Obecně o fitování.....	80
2.3.2.2. Software použitý pro fitování.....	81
2.3.3. Praktické využití softwaru TF-SpecFit.....	81
2.3.3.1. Swanepoelův model.....	81
2.3.3.2. Disperzní modely pro určení indexu lomu a extinkčního koeficientu.....	82
2.3.3.3. Metoda založená na fázovém rozdílu interferencí.....	84
2.3.3.4. Postup fitování parametrů.....	85
2.3.4. Praktické využití softwaru TF-SpecGap.....	86
2.3.4.1. Použitý algoritmus.....	87
2.3.4.2. Postup fitování parametrů.....	88
2.3.5. Přehled parametrů získaných fitováním.....	88
2.3.5.1. Tloušťka tenkých vrstev.....	88
2.3.5.2. Index lomu, disperzní křivky.....	89
2.3.5.3. Efektivní optická šířka zakázaného pásu.....	92
3. Spektroskopická elipsometrie.....	93
3.1. Experimentální vybavení.....	95
3.1.1. Spektroskopický elipsometr SENTECH SE850.....	95
3.1.2. Software SpectraRay3.....	97
3.2. Popis a výstup experimentu.....	97
3.2.1. Elipsometrické parametry.....	98
3.3. Vyhodnocení experimentů.....	99
3.3.1. Aplikované modely.....	99
3.3.2. Elipsometrické parametry pro deponovanou sérii vzorků.....	100
3.3.3. Přehled parametrů získaných fitováním.....	100
3.3.3.1. Absorpční koeficient.....	101
3.3.3.2. Extinkční koeficient.....	103
3.3.3.3. Index lomu.....	106
3.3.4. Další parametry určované z elipsometrických dat.....	108

3.3.4.1. Penetrační hloubka.....	108
3.3.4.2. Šířka zakázaného pásu	110
4. Fourierova infračervená spektroskopie.....	111
4.1. Experimentální vybavení.....	114
4.1.1. FTIR spektrometr NICOLET 380.....	114
4.1.2. Software OMNIC, PeakFit 4.12.....	116
4.2. Popis a výstup experimentu.....	116
4.2.1. Technika zeslabené totální reflektance	117
4.2.2. Infračervené spektrum.....	118
4.3. Vyhodnocení experimentů.....	119
4.3.1. Infračervená spektra pro deponovanou sérii vzorků.....	119
4.3.2. Fitování	121
4.3.2.1. Software použitý pro fitování.....	121
4.3.2.2. Použitá analytická funkce.....	122
4.3.3. Přehled parametrů získaných fitováním.....	122
4.3.3.1. Podíl hydridů	123
4.3.4. Interpretace infračervených spekter	124
4.3.4.1. Absorpční oblasti v tenkých křemíkových vrstvách.....	125
4.3.4.2. Analýza vibračních módů Si-H _x vazeb.....	125
4.3.5. Další parametry určované z infračervených spekter	128
4.3.5.1. Index lomu v dlouhovlnné oblasti infračerveného spektra.....	128
4.3.5.2. Mikrostrukturní faktor	129
4.3.5.3. Koncentrace vazebného módu, obsah vodíku.....	130
4.3.5.4. Efektivní optická šířka zakázaného pásu.....	130
5. Ramanova spektroskopie.....	131
5.1. Experimentální vybavení.....	133
5.1.1. DXR Ramanův mikroskop.....	133
5.1.2. Software OMNIC	135
5.2. Popis a výstup experimentu.....	135
5.2.1. Vlivy působící na průběh experimentu	135
5.2.1.1. Volba excitační vlnové délky	135
5.2.1.2. Volba excitační vlnové délky	137
5.2.2. Ramanova spektra	138
5.3. Vyhodnocení experimentů.....	138
5.3.1. Ramanova spektra pro deponovanou sérii vzorků	138
5.3.2. Fitování	139
5.3.2.1. Software použitý pro fitování.....	139
5.3.2.2. Použitá analytická funkce.....	139
5.3.3. Přehled parametrů získaných fitováním.....	139
5.3.3.1. Podíl amorfni a krystalické fáze.....	140
5.3.4. Interpretace Ramanových spekter	141
5.3.4.1. Analýza vibračních módů Si vazeb	141
5.3.4.2. Analýza experimentálně zjištěných Ramanových spekter..	142
5.3.4.3. Analýza krystalinity	145
6. Rentgenová difrakce.....	146
6.1. Experimentální vybavení.....	148

6.1.1.	Difraktometr PANalytical X'Pert Pro	148
6.1.2.	Software	149
6.2.	Popis a výstup experimentu	149
6.2.1.	Bragg-Brentano geometrie	150
6.2.2.	Použitý typ RTG záření.....	151
6.2.3.	Difraktogramy	152
6.1.1.1.	<i>Základní parametry difraktogramů</i>	153
6.1.1.2.	<i>Millerovy indexy</i>	153
6.2.4.	Analýza rozšíření profilu difrakčních čar	154
6.3.	Vyhodnocení experimentu.....	155
6.3.1.	Difraktogramy pro deponovanou sérii vzorků	155
6.3.2.	Metodika zpracování a vyhodnocení difraktogramů.....	156
6.3.3.	Fitování	157
6.3.3.1.	<i>Aplikované analytické funkce</i>	157
6.3.3.2.	<i>Software použitý pro fitování</i>	159
6.3.4.	Přehled parametrů získaných fitováním.....	160
6.3.4.1.	<i>Úhlová poloha difrakčních piků</i>	161
6.3.4.2.	<i>Šířka difrakčního piků v polovině jeho výšky</i>	163
6.3.5.	Další parametry určované z difraktogramů	163
6.3.5.1.	<i>Průměrná velikost krystalitů</i>	163

VIII. PŘEHLED VÝSLEDKŮ ANALÝZY TENKÝCH KŘEMÍKOVÝCH VRSTEV165

IX. ZÁVĚR.....173

Seznam prostudované a použité literatury	178
Seznam publikací.....	183
Seznam obrázků	185
Seznam tabulek.....	189

Seznam použitých zkratk, symbolů, konstant a jejich hodnot

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
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
scm	tok plynu (Standard Cubic Centimeters per Minute)
SWE	Staebler-Wronski efekt
TA	transverzální akustický mód
TCO	transparentní vodivý oxid
TEDLAR	druh plastového materiálu
TEFZEL	druh plastového materiálu
TEM	transmisní elektronové mikroskopie
TF	tenká vrstva, tenkovrstvý
TO	transverzální optický mód
ZnO:Al	oxid zinečnatý dopovaný hliníkem
ZnO:Ga	oxid zinečnatý dopovaný galiem
μc-Si:H	mikrokrystalický hydrogenizovaný křemík

B) Symboly

<i>a</i>	mřížkový parametr (vzdálenost mezi rovinami {100})	[m]
<i>A</i>	absorbance	[-]
<i>A_v</i>	vazebná energie elektronu (výstupní práce)	[J]
<i>B</i>	parametr	[eV ^{-1/2} cm ^{-1/2}]
<i>C_H</i>	koncentrace vodíku ve vrstvě a-Si:H	[%]
<i>d</i>	tloušťka vrstvy	[nm]
<i>d_{hkl}</i>	vzdálenost mezi rovinami v prostorové mřížce	[m]
<i><D></i>	průměrná velikost krystalitů	[nm]
<i>E₀₄</i>	šířka zakázaného pásu pro α = 10 ⁴ cm ⁻¹	[eV]

$E_{\pi 0}, E_{\sigma 0}$	amplituda vektoru E_{π}, E_{σ}	$[\text{Vm}^{-1}]$
$f(x)$	funkce popisující fyzikální profil difrakční čáry	$[-]$
FWHM	šířka čáry v její poloviční výšce	$[\text{°}]$
FWHM_{FSP}	šířka 1. difrakčního píku v jeho poloviční výšce	$[\text{°}]$
$g(x)$	funkce popisující přístrojový profil difrakční čáry	$[-]$
h, k, l	difrakční indexy určující mřížkový bod reciproké mříže	$[-]$
$h(x)$	funkce popisující experimentální profil difrakční čáry	$[-]$
I_i	plocha pod Gaussovo křivkami v pozici i	$[-]$
I_{int}	integrální intenzita přístrojového profilu u difraktometru	$[\%]$
I_{R}	Ramanova intenzita	$[\text{cps}]$
I_{RTGm}	intenzita RTG záření v bodě difrakčního píku	$[\text{cts}]$
$I_{\text{SiH}}, I_{\text{LSM}}$	integrální intenzity absorpčních pásů LSM	$[\%]$
$I_{\text{SiH}_2}, I_{\text{HSM}}$	integrální intenzity absorpčních pásů HSM	$[\%]$
IR_m	poloha fononového módu	$[\text{cm}^{-1}]$
I_{510}	integrální intenzita pro malé krystality zahrnuté do c-fáze	$[\%]$
$I_{520} + I_{510} + I_{480}$	celková integrální intenzita	$[\%]$
k	extinkční koeficient	$[-]$
k_s	extinkční koeficient substrátu	$[-]$
$k(\lambda)$	spektrální extinkční koeficient	$[-]$
n	index lomu	$[-]$
n	řád difrakce	$[-]$
$n(\lambda)$	spektrální index lomu	$[-]$
N_{tot}	celková atomová koncentrace	$[\text{cm}^{-3}]$
$N(\omega)$	komplexní index lomu	$[-]$
q	vnitřní souřadnice molekuly	$[-]$
R	poměr ředění	$[-]$
R_s	Ramanův posun	$[\text{cm}^{-1}]$
V_{exp}	celkový objem frakcí v Ramanově experimentu	$[\%]$
V_c	krystalický objem	$[\%]$
y	poměr integrovaných Ramanových příčných řezů TO módů	$[-]$
z	vektor definující bod v prostoru	$[-]$
α	absorpční koeficient	$[\text{cm}^{-1}]$
α^{-1}	penetrační hloubka	$[\mu\text{m}]$
α_{p}	polarizovatelnost molekuly	$[\text{Cm}^2\text{V}^{-1}]$
$\alpha_{\text{Si-H}}$	polarizovatelnost vazeb Si-H	$[\text{Cm}^2\text{V}^{-1}]$
$\alpha_{\text{Si-Si}}$	polarizovatelnost vazeb Si-Si v amorfni fázi	$[\text{Cm}^2\text{V}^{-1}]$
$\alpha(\lambda_{\text{E}})$	absorpční koeficient excitačního záření	$[\text{cm}^{-1}]$
$\alpha(\lambda_{\text{R}})$	absorpční koeficient Ramanovského „zpětného“ záření	$[\text{cm}^{-1}]$
Φ_{C}	parametr krystalinity	$[\%]$
Δ	fázový rozdíl	$[\text{°}]$
λ_{laser}	vlnová délka záření emitovaného laserem	$[\text{nm}]$
λ_{Raman}	vlnová délka Ramanovsky rozptýleného záření	$[\text{nm}]$
μ_{F}	mikrostrukturální faktor	$[\%]$
μ_{v}	redukováná hmotnost vibrujících atomů Si-H _x	$[-]$
ν_{ex}	frekvence dopadajícího (budícího) elektromagnetického záření	$[\text{Hz}]$
ν_{v}	vibrační frekvence	$[\text{Hz}]$
$\varphi_{\pi}, \varphi_{\sigma}$	fáze vektoru E_{π}, E_{σ}	$[\text{°}]$
ω_0	poloha frekvence módu	$[\text{cm}^{-2}]$
$\Sigma_{\text{a}}, \Sigma_{\text{c}}$	integrované Ramanovo příčné řezy pro TO módy amorfni a krystalické fáze	
ϑ	Braggův úhel	$[\text{°}]$
2ϑ	difrakční úhel, úhlová poloha difrakčních píků	$[\text{°}]$

C) Konstanty a jejich hodnoty

A_x	konstanta úměrnosti pro daný vibrační mód x hydridu Si	$1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ až $2,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$
c	rychlost světla ve vakuu	$299\,792\,458 \text{ ms}^{-1}$
h	Planckova konstanta	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
k_B	Boltzmannova konstanta	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
N_{tot}	celková atomová koncentrace	$5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (c-Si)
ϵ_0	permitivita vakua	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$
μ_0	permeabilita vakua	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$

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 úrovni. Současný lidský druh *Homo sapiens sapiens* žije na naší planetě cca 150 000 let. V posledních 12 000 letech proběhly ale tři zcela zásadní změny, které ovlivnily podobu civilizace, a to zemědělská a dvě průmyslové revoluce. Tyto epochální proměny přispěly kromě jiného ke vzniku nových technologií a k využívání nových zdrojů energie. Člověk žijící v současné průmyslové společnosti spotřebuje několikanásobně více energie než lidé, kteří se živili lovem a sběrem.

V dávných dobách, před 1 až 2 mil. let, člověk využíval jako zdroj energie vlastní svaly, tzv. somatickou energii, přičemž energetická spotřeba na jedince se pohybovala v rozmezí od 2000 do 3000 kcal/den. Během starší doby kamenné se stal dalším zdrojem energie oheň používaný nejen za účelem vaření, ale také osvětlování jeskyň. Do této doby se datuje 1. větší nárůst počtu obyvatel na naší planetě, kdy tento dosáhl téměř 3 mil. Každý člověk tehdy spotřeboval za den 5000 kcal.

Výraznější změnu z hlediska možností získávání energií znamenal před 10 000 lety příchod mladší doby kamenné. Tehdy došlo k masivnímu využívání zvířat, a to jak pro práci v zemědělství, kdy byla zapřahána do pluhů, a pro pohon jednoduchých strojů (např. tzv. žentour), tak i pro dopravu. Jeden kus dobytka byl schopný vydat výkon až 500 W, tzn. výkon cca 7 osob. V důsledku tohoto byl člověk schopný vyprodukovat více potravy, než kolik spotřeboval, a mohl věnovat více času pro získávání nových dovedností a hledání nových zdrojů energie. Lidská společnost tehdy čítala cca 30 mil. obyvatel a energetická spotřeba na jednoho obyvatele byla cca 12000 kcal/den.

Kolem počátku našeho letopočtu na Zemi žilo bezmála 250 mil. osob. V polovině 17. století se pak tento počet dokonce zdvojnásobil. Každý z obyvatel přitom spotřeboval cca 26 000 kcal/den. V tomto období došlo k rozšíření využívání energie z dřevěného uhlí, jehož hlavní předností byla vyšší výhřevnost (29 MJ/kg) v porovnání s „obyčejným“ dřevem (20 MJ/kg). Vyšší spotřeba dřeva však vedla k nekontrolovatelnému odlesňování. Z tohoto důvodu se kromě energie ze dřeva začala ve větší míře využívat energie vody a větru. Energie vody sloužila k rozpohybování vodních kol na mletí zrna, jejichž maximální výkon dosahoval 4 kW.

Další výraznou změnu z hlediska energií přinesla 1. průmyslová revoluce, která začala na počátku 17. století v Anglii, odkud se rozšířila do ostatních částí světa. Jejím hlavním „symbolem“ byl Jamesem Wattem zkonstruovaný parní stroj určený k transformaci tepelné energie na energii mechanickou. Nejprve se pro pohon strojů využívalo dřevo, později pak účinnější uhlí. Výkon parního stroje se pohyboval okolo 20 kW, tj. byl 4krát vyšší ve srovnání s větrnými mlýny. Rostoucí životní úroveň vedla k rychlému nárůstu populace.

Zatímco v roce 1850 žila na Zemi bezmála 1 mld. osob, o 50 let později to bylo 1,5 mld. Energetická spotřeba na jednoho obyvatele se opět zvýšila – činila 77 000 kcal/den.

Od konce 18. do počátku 20. století se využívaly 4 zmíněné primární zdroje energie – zvířata, vodní kola, větrné mlýny a parní stroje. Postupně se k těmto přidaly spalovací motory a elektrická energie, která měla za následek prudký rozvoj průmyslu a následně také ekonomiky. V souvislosti s rozvojem průmyslu stoupala poptávka po zdrojích energie. „Novým“ zdrojem se v té době stala ropa. Díky mechanizaci v průmyslu i v zemědělství se lidská práce přesunula do oblasti služeb. Zvyšovalo se materiální bohatství, kvalita vzdělávání i zdravotní péče. Hybnou silou civilizace se v této době stala jednoznačně energie. Lehký i těžký průmysl, zemědělství, městské aglomerace i jednotlivé domácnosti se staly závislé na energii – zejména 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, tj. dosahuje až 100 násobku jeho energetické spotřeby potravin. Celosvětová spotřeba energií přitom, bez ohledu na menší či větší ekonomické výkyvy, stále vzrůstá. Bez energie nelze v současné době zabezpečit chod 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 však 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 mnohdy zmiňovaných globálních problémů – vzájemného poměru spotřeby energie a velikosti populace, který velice úzce souvisí s problematikou vzniku skleníkových plynů a globálním oteplováním. V praxi to znamená, že „pouze“ 20 % populace využívá až 80 % všech energetických zdrojů na světě. Jako konkrétní příklad je možné uvést Spojené státy americké (ve zkratce USA), jejichž obyvatelé, kteří tvoří „jen“ cca 5 % světové populace, spotřebují bezmála 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 závěrů jiných studií má spotřeba energií úzký vztah k bohatství – nejbohatší miliarda lidí spotřebovává až 50 % energie, zatímco ta nejchudší 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 té 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 bezmála 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 tzv. obnovitelné zdroje energie (ve zkratce OZE), které se v posledních několika letech stávají nesmírně důležitou a do jisté míry nezastupitelnou součástí energetiky. [10],[16],[24],[70]

2. Energie Slunce jako obnovitelný zdroj energie

Slunce – šest písmen, za nimiž se ukrývá nejdůležitější a s poloměrem $696 \cdot 10^3$ km jedna z největších hvězd naší Galaxie, která vznikla před více než 4,75 mld. let výbuchem supernovy označované astrofyziky jako Geminga (viz Obr. 1). Jedná se 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 vyzáří takové množství energie, které by stačilo na pokrytí energetických potřeb celého světa na více než 1000 let. Konkrétně je to $3,8 \cdot 10^{26}$ W (zářivý tok Slunce, resp. výkon záření). Ačkoli na naši planetu dopadá z tohoto jen nepatrná část, stačí již po mnoho miliónů let zásobovat veškerý život na Zemi a udržovat v chodu základní životní cykly. Například na území České republiky (ve zkratce ČR) dopadne za rok cca milionkrát více energie, než je roční spotřeba. Lze tedy říci, že Slunce zásobuje Zemi přebytkem té nejcistší energie, jakou lidstvo dosud poznalo.



Obr. 1 – Geminga [30]



Obr. 2 – Slunce [29]

Tato energie se získává díky termonukleárním reakcím probíhajícím v jádru Slunce. Přestože jádro zabírá pouze tři 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 pak přemění v energii, a to z 96 % na elektromagnetické záření¹ a ze 4 % na elektronová neutrina. Jádro lze tedy označit za „termonukleární reaktor bez radioaktivity“. Vzhledem k tomu, že je vyčerpání zásob H na Slunci očekáváno až za několik miliard let, označuje se tento zdroj energie, jak již bylo zmíněno, jako obnovitelný.

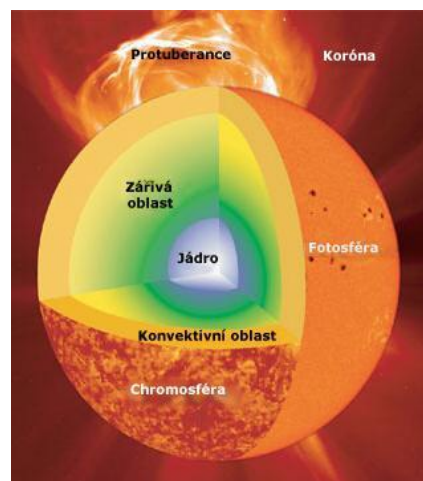
V minulosti si lidé vysvětlovali záření Slunce různými způsoby. Prvním vysvětlením záření Slunce bylo hoření. Tuto myšlenku vyvrátil britský astronom Sir John Herschel, který si uvědomil, že není znám žádný způsob hoření, jenž by na dlouhou dobu pokryl zářivý výkon Slunce. Sám Herschel předpokládal, že Slunce získává energii neomezenou

¹ Hmotnost jednoho atomu H je $1,67 \cdot 10^{-24}$ g, hmotnost jednoho atomu He $6,64 \cdot 10^{-24}$ g. Čtyři atomy H, které tvoří jádro He, mají ale hmotnost $6,693 \cdot 10^{-24}$ g. Zůstává tak přebytek (vazbová energie) $4,81 \cdot 10^{-26}$ g, jenž se uvolňuje jako sluneční záření.

výrobou tepla prostřednictvím tření, či elektrickými výboji. Tato hypotéza však byla také vyvrácena. Německý fyzik Robert Mayer se pak pokusil vysvětlit záření Slunce pomocí meteoritů dopadajících na Slunce. Protože by ale bylo potřeba 2 bilionů tun materiálu, jenž by dopadal na Slunce každou sekundu, byla zavržena i tato teorie.

Po této chybné myšlence následovala řada dalších. Ani jedna nevedla ke skutečné teorii vzniku energie termonukleárními reakcemi. Stalo se tak až po objevu teorie relativity a objevu radioaktivity. Tehdy vědci poprvé přistoupili na hypotézu, že sluneční energie vzniká termojadernými fúzí v nitru Slunce. V současné době je již zcela jisté, že uvnitř Slunce probíhá tzv. proton-protonová reakce a CNO-proces (tzv. Betheův–Weizsäckerův cyklus). Známější proton-protonový řetězec naznačuje průběh přeměny H v He probíhající při teplotách až cca 10^7 K. Zjednodušeně lze popsat řetězec tak, že z atomů H vzniká He a uvolňuje se velké množství energie.

Tato se mění v kinetickou energii pohybu elektronů (pohybují se rychlostí až 10 000 km/s), iontů (rychlost 100 km/s) a především v záření. V důsledku velké hustoty nitra ($160\,000\text{ kg/m}^3$) se přitom každá částice sráží s ostatními, čímž mění svůj směr. Elektrony i ionty se díky tomuto pohybují po značně nepravidelných drahách, tzn. vykonávají tedy chaotický neuspořádaný pohyb (množství tepla v jádru Slunce je proto cca konstantní, a to $8 \cdot 10^{15}\text{ J/m}^3$). Pokud se elektron setká s iontem, příp. se elektron urychlí nebo se změní jeho dráha, vyzáří se tzv. foton – tj. částice elektromagnetického záření. Při teplotách okolo 15 mil. K, které jsou v jádře, se jedná zejména o fotony rentgenového (ve zkratce RTG) záření. Hustá horká plazma nitra Slunce je tedy prostoupena intenzivním RTG zářením.



Obr. 3 – Struktura Slunce [29]

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 odráží do kosmu, část se absorbuje, část přemění na jiné formy energie (např. kinetickou a tepelnou energii atmosférických vrstev), zbývající část projde atmosférou a dopadne jako tzv. globální záření až na zemský povrch, kde je dále využíváno. [28],[29],[30]

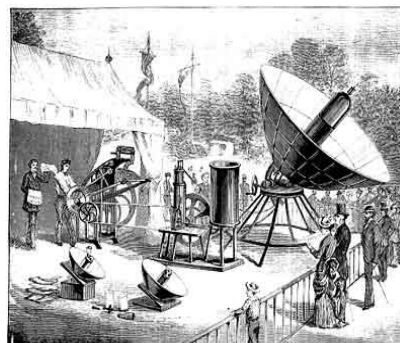
3. Historie využití energie Slunce

Sluneční energie je spolu s geotermální a slapovou energií jediným přímým zdrojem energie na Zemi a zároveň zdrojem nejdéle využívaným. Už v 8. století př. n. l. zapalovaly Vestálky posvátný oheň za pomoci vyleštěného vnitřku kovových pohárů. Podle jednoho z mýtů využíval Slunce i Archimédes. Ve 3. století př. n. l. zapaloval z pevniny římské

lodě obléhající Syrakusy. Na jeho rozkaz vojáci stojící na hradbách nastavovali ploché poměděné štíty tak, aby se paprsky Slunce odrážely na jediné místo na lodi, kam se koncentrovalo sluneční záření, a loď vzplála. Roku 1973 bylo toto opakováno se 130 kusy poměděných skleněných zrcadel o rozměrech 1,7 x 0,6 m upevněných v železných rámech v přístavu Piereu. Experiment se „zdařil“ – loď vzdálená 175 m od pobřeží vzplála.

Přestože se záření Slunce využívá odnepaměti, skutečný výzkum v této oblasti začal až v 16. století. Jedním z impulsů k tomu bylo zjištění Johanna Heinricha Schulze, že jsou některé z látek citlivé na světlo. Krátce na to začal se slunečním zářením experimentovat francouzský přírodovědec Georges Leclerc Buffon, který sestrojil z 360 rovinných zrcadel o rozměrech 15 x 15 cm zařízení k tavení olova (chemická značka Pb) a stříbra (Au). V té době vznikaly také 1. sluneční zdi sloužící k dozrávání ovoce i 1. sluneční pece na tavení platiny (Pt), jejichž autorem byl francouzský chemik Antoine Lavoisier. Roku 1767 vynalezl Švýcar Horace de Saussure 1. sluneční kolektor. Jednalo se o dřevěnou bednu zakrytou sklem, vně izolovanou korkem. Uvnitř bylo možné dosáhnout až 160°C.

Velmi významné, co do využití energie Slunce, bylo 19. století. Roku 1830 byl poprvé použit k vaření jídla sluneční vaříč. Stalo se tak při expedici Johna Herschela po jižní Africe. O 9 let později byl učiněn jeden z nejvýznamnějších objevů vůbec – objev fotovoltaického (ve zkratce FV) jevu, který je zmíněn později. Ve 2. polovině 19. století se pak stalo předmětem zájmu koncentrování sluneční energie. K tomu se tehdy využívaly čočky, parabolická zrcadla, zrcadla tvaru komolého kužele a systémy rovinných zrcadel. Soustředěná energie našla uplatnění například k pohonu slunečního motoru Francouzů Augustina Bernarda Mouchota a Abela Pifra patentovaný roku 1861. V roce 1866 pak tito uvedli do chodu 1. solární parní stroj, jehož základem byl kuželový reflektor o ploše 5,2 m². Tento stroj sloužil k pohonu tiskařského lisu, na němž byly vytištěny noviny u příležitosti Světové výstavy v Paříži. Titul novin byl výstižný – „Le Soleil“ (v překladu Slunce).



Obr. 4 – Solární parní stroj [30]

Koncem 19. století se začala využívat sluneční energie k destilaci vody. První velké destilační zařízení pro získávání pitné vody bylo postaveno roku 1872 v Chile v ledkových dolech v Las Salinas, a to podle návrhu anglického inženýra Charlese Wilsona. Protože se doly nacházely ve výšce 1400 m n. m. cca 100 km od moře a tamní voda obsahovala příliš mnoho soli, trpěli horníci katastrofálním nedostatkem pitné vody. Jednoduché odpařovací zařízení bylo sestaveno ze dřeva, skla a trubek. Na rozloze 4700 m² bylo umístěno 60 výparníků, které produkovaly za jeden slunný den přes 90 hektolitřů sladké vody (moderní destilační zařízení založené na stejném principu dodává až ¼ miliónu litrů sladké vody za den). Na 1 m² tak připadal průměrný výkon 4,6 l/den.

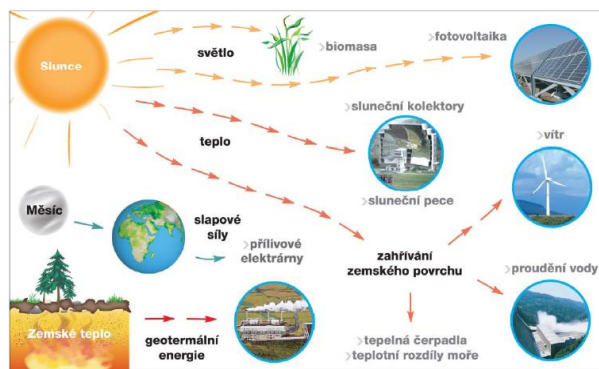
Počátkem 20. století vznikala pro výzkum sluneční energie 1. centralizovaná místa. Vznik tzv. slunečního průmyslu se datuje rokem 1920, kdy tato centra vznikla v Kalifornii a na Floridě. V roce 1936 vynalezl americký astrofyzik Charles Greeley Abbot 1. solární ohřívač teplé užitkové vody používaný dodnes pod názvem bojler. Tři roky poté byl proveden 1. novodobý experiment o vytápění obytného domu solární energií. Roku 1950 vyprojektoval architekt Frank Bidgers na základě tohoto pokusu výškovou kancelářskou

budovu, jenž byla vyhřívána jen s pomocí sluneční energie. Krátce na to ale došlo díky radikálnímu zlevnění zemního plynu k úpadku výzkumu v oblasti energie Slunce.

„Převrat“ v oblasti využívání sluneční energie znamenal rok 1953, kdy byl vyroben 1. FV článek. V roce 1968 vystoupila americká společnost Artur D. Little Incorporation s plány na solární elektrárnu, která by obíhala kolem naší planety. Brzy byl projekt zahájen technickými výzkumy. Realizován však nikdy nebyl, ačkoli bylo vypočteno, že by byla tato elektrárna schopna dodávat elektrický výkon 5000 až 15000 MW. O rok později byla v horské vesničce Odeillo ve francouzských Pyrenejích uvedena do provozu největší a nejvýkonnější Sluncem vytápěná tavící pec světa. Hlavním úkolem zařízení, které slouží k vědeckým účelům, je dosahovat tavicích teplot cca 3800°C, aniž by se během tavení materiály jakkoli znečistily. Pec je složena z celkem 63 zrcadel (každé o ploše 30 m²) s povrchovou reflexní vrstvou odrážející sluneční paprsky na duté parabolické zrcadlo o ploše 2000 m² složené z 8570 prvků a umístěné na jedné ze stěn budovy vysoké 43 m. Jednotlivé prvky soustřeďují sluneční energii na vlastní sluneční pec nacházející se v malé věžovité budově. Energie získaná díky peci je tak vysoká, že je během jediné minuty schopna protavit do ocelové desky o tloušťce 1 cm otvor o průměru 30 cm.

Roku 1973 se dostavila celosvětová energetická krize, která vzbudila ještě větší zájem o využívání OZE, zejména o energii Slunce. V USA byl v této době postaven na univerzitě v Delaware 1. sluneční dům a byly instalovány solární panely na Bílý Dům ve Washingtonu. Po 3 letech energetická krize skončila, ne však výzkum v oblasti sluneční energie. Tento se naopak ještě více rozvíjel, zejména pak díky národním výzkumným ústavům pro solární energii, které byly v této době zřizovány. V jednom z nich bylo zkonstruováno 1. letadlo na solární pohon, v dalším pak 1. vakuový solární kolektor.

V roce 1983 začal dokonce poprvé téct do sítě elektrický proud ze solární elektrárny. Bez nadsázky lze říci, že to znamenalo zcela novou éru v oblasti energetiky. Ve stejném roce byla na ostrově Pellworm v Severním moři uvedena do provozu 1. německá solární elektrárna, která se ihned stala svoji rozlohou 2 fotbalových hřišť největším zařízením využívajícím solární energii v Evropě. Elektrárna dodávala do sítě cca 300 kW, což stačilo na zásobování tamních lázní. První sluneční elektrárna v poušti (Mohavská poušť) pak byla instalována roku 1989 americkou firmou LUZ. Sluneční paprsky jsou zde zachycovány zařízením s parabolickým zrcadlem. Přesně v jeho ohnisku leží potrubí, jímž protéká olej. Ten je zahříván sluneční energií. Zahřátý přechází do kotleny, kde je jeho tepelná energie využita na výrobu páry, která pohání turbínu elektrárny. Zajímavostí je, že byla tato elektrárna postavena na tehdejší dobu velice rychle, v průběhu devíti měsíců. [2],[5],[30]

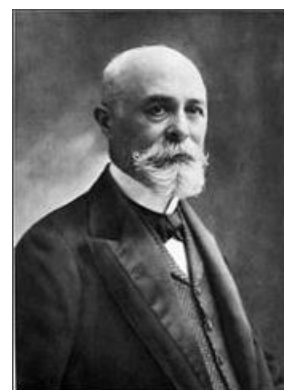


Obr. 5 – Možnosti využití slunečního záření [2]

II. SOUČASNÝ STAV

V současnosti je nejčastější a bezpochyby nejdiskutovanější oblastí využívání slunečního záření oblast FV. Pojem „fotovoltaika“ pochází ze dvou slov – z řeckého slova φως [phos], tj. světlo, a ze jména italského fyzika Alessandra Volty (1745–1827), po kterém byla pojmenována jednotka elektrického napětí.

Pomyslný „základní kámen“ této progresivní technologie položil v roce 1839 francouzský fyzik Alexander Edmond Becquerel (1820 – 1891) objevem fotoelektrického jevu (neboli fotoefektu). Tehdy jako 19 ti letý (někdy je vzhledem k jeho mládí pokládán za objevitele jeho otec Antoine César Becquerel) vložil do nádoby rozdělené průlinčitou stěnou dvě platinové elektrody. Nádobku naplnil elektrolytem, světlotěsně ji zakryl a elektrody následně připojil ke galvanometru. Jeho ručička nevykazovala žádnou výchylku. Jakmile ale sejmul z nádoby světlotěsné víko, osvětlily se elektrody a galvanometr zaznamenal vlivem napětí mezi elektrodami výchylku. Soustava elektrod a elektrolytu se tak stala díky osvětlení zdrojem elektrického napětí – poprvé tedy byla pozorována přeměna světelné energie na energii elektrickou.



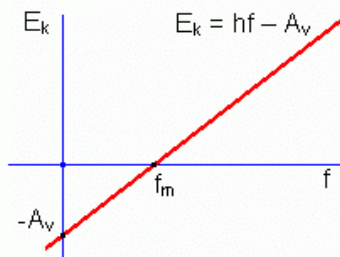
Obr. 6 – A. E. Becquerel [22]

S přeměnou elektromagnetické energie Slunce na elektrickou energii jsou nedílně spojeny dva pojmy – FV a fotoelektrický jev. [2],[22]

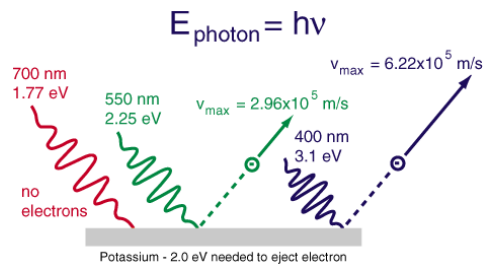
Pojem „FV jev“ je možné charakterizovat jako vznik elektrického napětí v materiálu v důsledku působení dopadajícího elektromagnetického záření. Toto elektrické napětí vzniká následkem separace elektronů, které se uvolňují při fotoelektrickém jevu. Separaci nosičů nejčastěji způsobuje vnitřní elektrické pole, jenž se v materiálu vytváří díky gradientu koncentrace elektrických nábojů, jak bude zmíněno později.

Fotoelektrický jev lze pak definovat jako fyzikální jev, kdy jsou z látky v důsledku absorpce elektromagnetického záření (např. viditelného světla a RTG záření) emitovány elektrony. Vzniká, pokud foton o nízké energii (méně než 50 keV) interaguje s elektronem na orbitu atomu, předá elektronu veškerou energii a umožní mu opustit atom. Lze tedy říci, že na fotoelektrickém jevu je založena přeměna energie fotonů záření na pohybovou energii elektronů, resp. zánik fotonu předáním jeho energie elektronu. Emitované elektrony jsou označovány jako tzv. fotoelektrony a jejich uvolňování jako fotoelektrická emise (fotoemise). Kinetická energie uvolněného elektronu se rovná energii fotonu snížené o vazebnou energii elektronu původně vázaného v atomu. Tento vztah je matematicky popsán tzv. Einsteinovou rovnicí fotoefektu (rovnicí energetické bilance)

$$hf = A_v + E_k \quad (\text{II.1.})$$



Obr. 7 – Závislost kinetické energie uvolněného elektronu na frekvenci záření [36]



Obr. 8 – Fotoelektrický jev [21]

Počet uvolněných elektronů silně závisí na intenzitě dopadajícího elektromagnetického slunečního záření (roste s rostoucí intenzitou), nezávisí však na vlnové délce záření. Pro energii uvolněného elektronu naopak platí, že nezávisí na intenzitě dopadajícího záření a že 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 délkou menší než tzv. mezní vlnová délka λ_m (např. pro sodík $\lambda_{mNa} = 582,5$ nm, pro zinek $\lambda_{mZn} = 372$ nm). Tato mezní frekvence existuje pro každý materiál, ve kterém dochází k fotoelektrickému jevu. Jedná se o frekvenci, při níž ještě pravděpodobně dochází k fotoemisi.

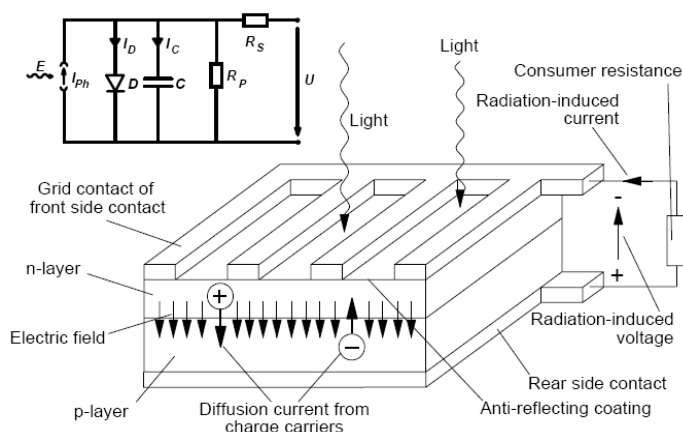
Fotoelektrický jev může probíhat buď na povrchu látky, nebo přímo v látce. V prvním případě elektrony uvolněné působením záření látku opouští – jde o tzv. vnější fotoefekt. Nastává tehdy, pokud je energie fotonu větší, než je potřeba k porušení vazby elektronu a jeho transportu do vodivostní oblasti. Za takové situace může elektron s dostatečnou kinetickou energií látku opustit. Ve druhém případě pak elektrony zůstávají v látce – tzv. 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, tj. konvertory slunečního záření na elektrickou energii. Dopadají-li na článek fotony elektromagnetického záření s energií větší, než je šířka zakázaného pásu FV materiálu – polovodiče², 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 přemění tato v teplo, což vede k nežádoucímu ohřevu materiálu polovodiče. [4],[36]

Pravděpodobnost, že jeden dopadající foton generuje jeden tento pár, je vyjadřována kvantovou účinností. Při dopadu velkého množství fotonů se její hodnota 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).

Jak elektron, tak i díra přitom mají určitou tzv. 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 důležitý parametr polovodičových materiálů, difúzí. Aby mohl být vytvořen FV článek, na jehož výstupu bude elektrické

² Koncem 19. století zjistil prof. Adams, že jsou pro získání elektrické energie pomocí fotoelektrického jevu nejvhodnější polovodičové materiály. Tyto by měly absorbovat nejméně 90 % fotonů. K přeměně záření na elektrickou energii jsou plně využity jen ty fotony, jejichž energie E odpovídá šířce zakázaného pásu E_g .

napětí, musí se od sebe tyto nerovnovážné nosiče oddělit a zabránit jejich rekombinaci. Za tímto účelem se vytváří nehomogenita koncentrace donorů a akceptorů v materiálu, a to např. polovodičovém $p-n$, příp. $p-i-n$ přechodem. Mezi vrstvami přechodu vzniká díky donorům a akceptorům elektrické pole působící na minoritní nosiče elektrického náboje (tj. elektrony v p -oblasti, díry v n -oblasti) tak, že jsou převedeny do oblasti, kde jsou majoritními. Aby byl účinek přeměny sluneční energie na energii elektrickou co možná 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. 9 – 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 každého 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 osvětlená³ strana polovodiče mnohem tenčí než neosvětlená. Je-li to splněno, sluneční záření proniká až do oblasti vlastního přechodu.

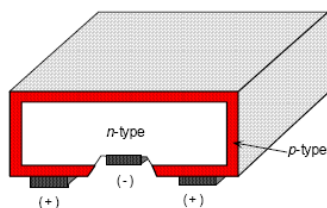
S tímto jsou však spojeny problémy s výběrem vhodného FV materiálu – má-li tento vysokou hodnotu absorpce, musí být osvětlena pouze velmi tenká část (v řádech μm), aby záření proniklo až k samotnému přechodu. Naopak pro málo absorbující polovodič musí být osvětlená část širší, v důsledku čehož dochází 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 materiálu. Zpravidla se rovná převrácené hodnotě absorpčního koeficientu daného materiálu. [36],[50],[63]

³ Osvětlenou stranu tvoří polovodič n-typu (mají díry v n-typu větší difúzní délku než elektrony v p-typu).

1. Stručný vývoj fotovoltaických článků do konce 20. století

Přestože patřil výše uvedený objev FV jevu k jednomu z nejvýznamnějších objevů své doby, cesta k jeho praktickým aplikacím byla zdoluhavá a poměrně 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) se zabýval změnou vodivosti selenové (chemická značka Se) tyčinky v závislosti na jejím osvětlení. Na jeho výsledky pak navázal prof. William Grill Adams (1836 – 1915) a jeho student Richard Evans Day. Tito v letech 1876 až 1879 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. O zmíněný Se se zajímal také přední americký vynálezce Charles Frittse, který roku 1883 zkonstruoval 1. Se fotočlánek, jehož účinnost byla cca 1 %. Základ článku tvořil vodivý Se pokrytý vrstvou zlata (Au).

Rozhodujícím způsobem přispěl k rozvoji FV Albert Einstein (1879 – 1955), když 17. března 1905 popsal fotoelektrický jev, a to na základě kvantové fyziky pevných látek. Za práci nesoucí název „Über einen Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“, v níž publikoval vysvětlení jevu, získal roku 1921 Nobelovu cenu. Ani to ale k uplatnění jevu v praktických aplikacích nestačilo. Trvalo dalších více než 30 let, než byl vytvořen 1. prototyp článku – předchůdce dnešního monokrystalického křemíkového (ve zkratce mc-Si) FV článku. Stalo se tak roku 1940 v USA v Bell Labs, kde tým vědců v čele s Russellem Ohlem zjistil, že pokud je osvětlen křemíkový (ve zkratce Si) p-n přechod, produkuje napětí cca 0,5 V. Konstrukce článku tehdy byla primitivní. Jednalo se pouze o destičku z Si opatřenou kontakty. Ačkoli byla účinnost tohoto článku pouhý zlomek %, Russel Ohl se nevzdal a ve výzkumu pokračoval. V roce 1950 kromě jiného experimentoval se zaváděním He o vysoké energii do prostoru p-typu Si (viz Obr. 13). Ani tento pokus nebyl příliš úspěšný – představoval zvýšení účinnosti pouze o necelé 1 %.



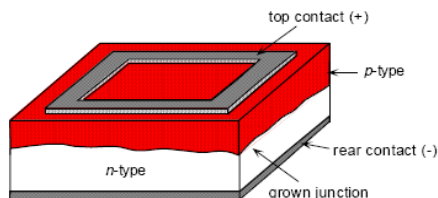
Obr. 10 – Předchůdce současného mc-Si FV článku [22]



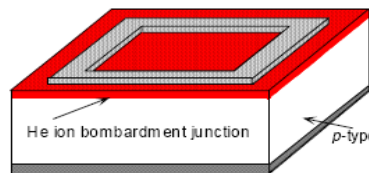
Obr. 11 – Vědci v Bell Labs [22]

Důležitým mezníkem v oblasti FV se stal rok 1953, kdy byl zkonstruován v uvedených Bell Labs C. S. Fullerem, G. L. Pearsonem a D. M. Chapinem 1. skutečně funkční Si FV článek (viz Obr. 12) – arsenem (As) dopovaná Si destička o ploše 2 cm², na které byl vytvořen pomocí bóru (B) p-n přechod. Patentován byl tento článek 5. března 1954 a o 2 roky později pak začala jeho průmyslová výroba, která využívala Czochralského proces. Cena se pohybovala okolo 1000 \$/Watt. V praxi byly tyto články poprvé použity ve městě Americus ve státě Georgia v USA, kde nahradily chemické baterie telefonického vedení.

Bylo to však na relativně krátkou dobu. Nedlouho po jejich nainstalování se od nich však upustilo. Důvodem byly ptačí exkrementy, které je zneprůhlednily a tím výrazně omezily jejich účinnost. Tímto nepříliš úspěšným pokusem se vývoj a výzkum FV článků téměř zcela zastavil.

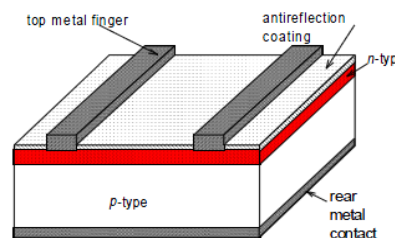


Obr. 12 – 1. funkční Si FV článek [22]



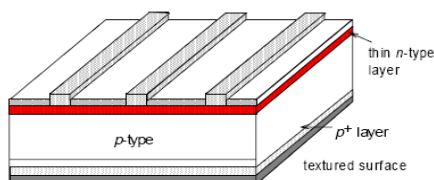
Obr. 13 – Si FV článek s p-vrstvou obohacenou He [22]

Obnovil se však již roku 1957, kdy tehdejší Sovětský svaz vypustil na oběžnou dráhu družici Sputnik 3. USA byly tímto krokem šokovány a samy se snažily co nejrychleji dokončit svoji družici Vanguard I. Ve velmi 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 FV články dostaly z kosmického prostoru a laboratoří i „na zem“. Využívaly se tehdy jako zdroje elektrické energie nejen k osvětlení ropných plošin v oblasti Mexického zálivu, ale i pro spotřební produkty, např. pro kalkulačky (viz Obr. 14). Jejich konstrukce se nezměnila následujících 10 let.

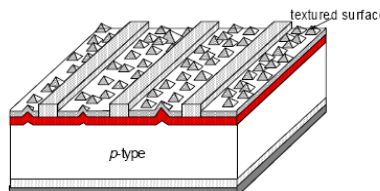


Obr. 14 – Článek používaný v 70. l. 20. st. [22]

V dalším desetiletí se vývojem FV článků zabývali vědci v laboratořích COMSAT. Tito zjistili, že lze dosáhnout přiblížením sběrnic, 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 tyto články pojmenování – „violet cells“ (viz Obr. 15). Laboratoře COMSAT se ale nezapsaly do historie FV jen objevem tohoto typu článku. Obrovský význam mělo také anizotropické chemické leptání povrchů článků do prostorových pyramidek, jenž zde bylo použito vůbec 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“ (viz Obr. 15).



Obr. 15 – „Violet cells“ [22]



Obr. 16 – „Black cells“ [22]

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. let minulého století se proto stala FV předmětem zájmu elektrárenských společností, čímž nastala tzv. éra solárních elektráren. To vedlo ke snaze nadále zlepšovat parametry FV článků. Za tímto účelem dokonce vláda

USA podnítila vznik tzv. „Fotovoltaického programu“, který měl přispět nejen k rozvoji stávajících, ale i vzniku nových FV technologií. Jednou ze společností, jenž se programu zúčastnila, byla společnost Spectrolab of Sylmar – firma, která jako 1. na světě nanášela kontakty FV článků sítotiskem.

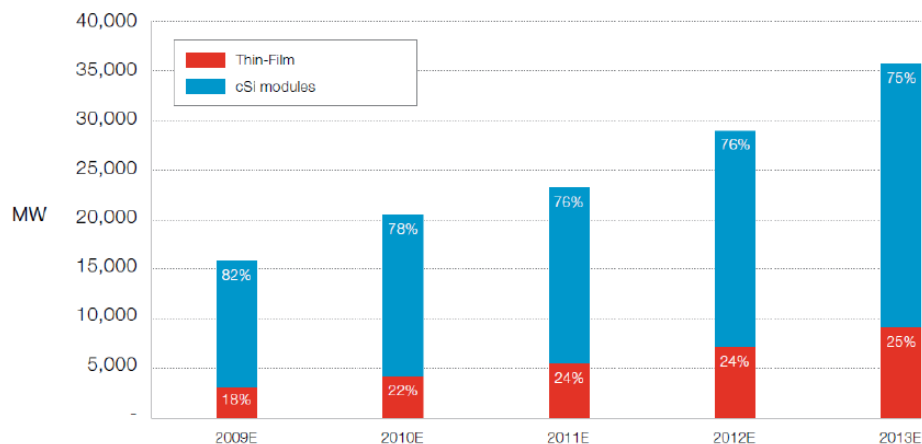
Kromě USA probíhal výzkum a vývoj článků v 90. letech i na The University of New South Wales (ve zkratce UNSW) v australském Sydney, kde byly vyvinuty PESC články (z angl. Passivated Emitter Solar Cell), jejichž účinnost dosáhla téměř 20 %. Jde o částečně pasivované FV články s fotolitograficky nanesenými kontakty a mikrorýhami na povrchu používané pro kosmické aplikace. Později se tyto zdokonalily o pasivaci zadní strany – PERC články (Passivated Emitter and Rear Cell), resp. o lokálně dopované oblasti v p -vrstvách – PERL články (Passivated Emitter Rear Locally diffused cell). Nástupcem článků PERL pak byly články PERT (Passivated Emitter Rear Totally diffused cell), jejichž p -vrstva byla dopována po celé ploše, a PERF články (Passivated Emitter Rear Floating junction), které mají dopování, jak p -, tak i n -vrstvu. [21],[22],[24]

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. Právě této oblasti se věnuje zbývající část disertační práce.

2. Materiály a technologie fotovoltaiky současnosti

Když tisk⁴ označil představení 1. funkčního FV článku v 60. letech minulého století za „revoluci ve využívání sluneční energie a počátek solární civilizace“, zcela jistě nikdo netušil, že o téměř půlstoletí později prožijeme v oblasti FV obrovský boom. Převládajícím materiálem pro výrobu FV článků však nadále zůstává krystalický křemík (ve zkratce c -Si) – objemový materiál, z něhož byl připraven 1. článek vůbec a který s téměř 80 % dominuje současnému celosvětovému trhu s FV. Články, jejichž základem je c -Si, tzn. mc -Si, resp. polykrystalický křemík (pc -Si), se označují jako tzv. FV články I. generace. Z fyzikálního hlediska jde o články využívající polovodičový homogenní p - n přechod. [5],[21]

⁴ Objev byl poprvé zmíněn koncem roku 1953 v odborném časopise Journal of Applied Physics. Článek s bližšími informacemi byl pak otištěn 26. května 1954 v New York Times a nesl titul „Vast Power of the Sun Is Tapped by Battery Using Sand Ingredient“.

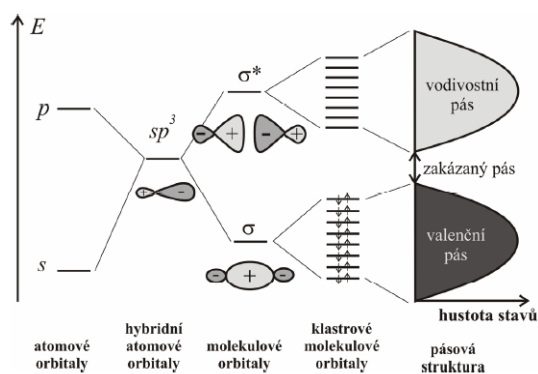


Obr. 17 – Předpokládaný pokles v zastoupení FV článků z c-Si [36]

2.1. Elektrická vodivost pevných látek

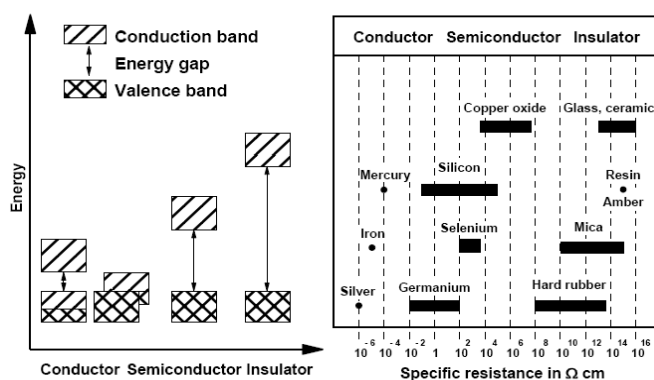
Elektrická vodivost pevných látek bude vysvětlena na příkladu c-Si – polovodičovém prvku IV. A skupiny Mendělejevovy periodické soustavy prvků, který tvoří, jak bylo uvedeno výše, základ FV článků I. generace. Atom c-Si, který má krystalovou strukturu diamantu, obsahuje celkem 14 elektronů. Každý atom je obklopen 4 nejbližšími sousedy, přičemž poslední 4 (tzv. valenční) elektrony v atomu vytvářejí s těmito sousedy kovalentní vazby. Dva z těchto elektronů jsou v $3s$ orbitalu a dva v $3p$ orbitalu. Pohybují-li se dva atomy Si blízko u sebe, orbitály s a p hybridizují na orbital sp^3 .

Hybridní orbital je tvořen vazebným σ a nevazebným σ^* orbitalem se 4 elektrony v každém orbitalu. Tyto orbitály tvoří valenční E_V a vodivostní pásy E_C neboli tzv. pásy dovolených energií. Jedná se o energie elektronů v krystalu, které nabývají vždy určitých hodnot. Na rozdíl od volného elektronu, který může v případě, že nepodléhá působení žádných sil, nabývat jakýchkoli hodnot. Mezi vazebným a nevazebným orbitalem, resp. valenčním a vodivostním pásem, leží zakázaný pás E_g (viz Obr. 18).



Obr. 18 – Vznik pásově struktury Si [36]

Pojmem „valenční pás“ se označuje poslední pás v elektronovém obalu, v němž se ještě vyskytují elektrony v základním stavu. Tyto valenční elektrony zde mají nejvyšší energii ze všech pásů. Říkáme, že je pás složen z energetických stavů elektronů. Protože se rovná počet těchto stavů počtu valenčních elektronů, jsou valenční pásy za nízkých teplot zcela obsazeny (hladina, u níž je 50 % pravděpodobnost, že se zaplní elektrony, se označuje jako Fermiho hladina). Po valenčním pásu následuje pás, v němž nemůže nabývat žádný z elektronů energii odpovídající stavu v tomto pásu – tzv. zakázaný pás. Posledním pásem je pás vodivostní, kde nejsou stavy za nízkých teplot obsazeny. Elektrony tady proto nejsou ve vazbách, mohou se volně pohybovat. To je důvodem, proč mají tyto větší energii než elektrony valenční (energie je větší o práci, kterou je potřeba dodat na „rozbití“ vazby). [50],[63]



Obr. 19 – Schématické znázornění pásové struktury vodičů, polovodičů a izolantů [50]

2.1.1. Elektrický a optický zakázaný pás

Z hlediska aplikace materiálů v oblasti FV je důležitým parametrem šířka zakázaného pásu (u polovodičů je menší než 3 eV) označovaná jako ΔE_g . Definovat ji lze jako rozdíl mezi nejnižší energetickou hladinou vodivostního pásu E_C a nejvyšší hladinou valenčního pásu E_V . [63]

2.1.1.1. Přímé a nepřímé polovodiče

Pro oblast FV je podstatná ta skutečnost, že u se polovodičů podle souřadnic vodivostního a valenčního pásu rozlišuje zakázaný pás elektrický a zakázaný pás optický⁵. V souladu s těmito se polovodičové materiály rozdělují do 2 skupin, a to 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 fononem⁶, 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 elektronů se tedy účastní jen foton a valenční elektron. Naopak nepřímý přechod je navíc doprovázen absorpcí fononu.

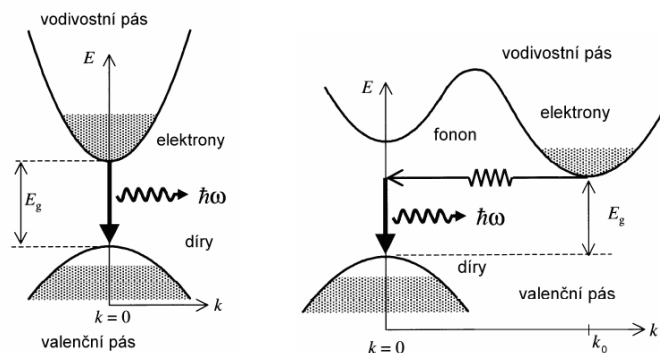
⁵ Elektrický zakázaný pás je pro a-Si cca o 50 až 100 meV širší, v porovnání s optickým.

⁶ Analogicky jako se v případě elektromagnetického pole označují kvanta jako tzv. fotony, pro kvanta kmitů krystalové mřížky se používá označení fonony.

Přímé polovodiče lze definovat jako polovodiče, u nichž se minimum vodivostního pásu vyskytuje při stejném vlnovém vektoru \mathbf{k} jako maximum pásu valenčního. Oproti nepřímým polovodičovým materiálům mají tyto silnější absorpci elektromagnetického záření, tj. vyšší absorpční koeficient α [cm^{-1}], 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 vlnového vektoru \mathbf{k} je možné graficky znázornit polohu valenčního a vodivostního pásu. K tomuto slouží tzv. E- \mathbf{k} diagram (viz Obr. 20) 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 dopadajícího elektromagnetického záření 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.

V polovodičích s přechodem nepřímým je naopak 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 (jen velikost vlnového vektoru \mathbf{k} emitovaného fotonu k zachování hybnosti celého systému nestačí). 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.



Obr. 20 – Zjednodušené pásové schéma přímého (vlevo) a nepřímého polovodiče [36]

Pokud jde o samotný průběh nepřímého přechodu, dochází k tomuto podle jedné z teorií prostřednictvím virtuálních stavů, resp. „dvojitých“ přechodů. Tyto se mohou uskutečnit 2 způsoby. Podle prvního z nich je elektron excitován z vrcholu valenčního pásu ($\mathbf{k} = 0$) do pásu vodivostního beze změny vlnového vektoru \mathbf{k} , přičemž ve valenčním pásu zůstane díra s $\mathbf{k} = 0$. Ve vodivostním pásu se však nachází elektron pro $\mathbf{k} = 0$ na vyšší energii, tzn. tento okamžitě přejde do stavu s minimální energií, a to za současné absorpce, popř. emise, fononu. Tento proces označuje jako tzv. termalizace. Druhý ze způsobů nepopisuje excitaci elektronu z vrcholu valenčního pásu, ale z polohy odpovídající co do vlnového vektoru \mathbf{k} minimu vodivostního pásu. Po tomto přechodu, v jehož důsledku elektron zanechá ve valenčním pásu díru, setrvá v minimu pásu vodivostního. Díra poté následně přechází do vrcholu pásu valenčního, kde má minimální energii. Její přechod opět doprovází absorpce, popř. emise, fononu. [36],[54],[63]

Minimální frekvence ν_{\min} , při které může dojít k nepřímému přechodu doprovázenému absorpcí fononu, je dána vztahem⁷

$$h\nu_{\min} = E_g - E_F \quad (\text{II.2.})$$

kde

$$E_F = k_B \Theta \quad (\text{II.3.})$$

Dochází-li k emisi fononu, přechází vztah na

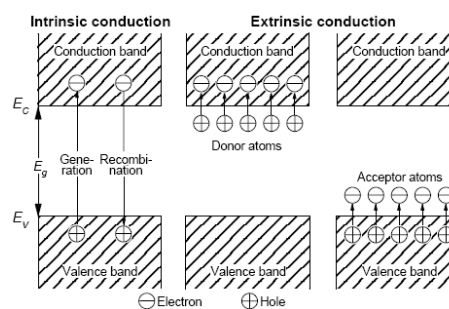
$$h\nu_{\min} = E_g + E_F \quad (\text{II.4.})$$

2.1.2. Vlastní a příměsové polovodiče

Jak již bylo uvedeno, za nízkých teplot zaplňují valenční elektrony všechny hladiny ve valenčním pásu – nemohou proto zprostředkovat vedení elektrického proudu (tj. polovodič se chová jako izolant). Dopadne-li však 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 tedy uvolní energetické hladiny s nižší energií a zaplní hladiny s energií vyšší. Mohou už proto zprostředkovat vedení elektrického proudu. Po tomto přesunu elektronů vznikají tzv. díry (tj. prázdná místa). V intristickém (vlastním) polovodiči (např. v c-Si) představuje uvolnění jednoho elektronu vznik jedné díry, tzn. krystal se navenek chová jako elektricky neutrální.

Kromě povodičů vlastních existují také povodiče příměsové. Tyto vzniknou nahrazením některého z atomů intristického polovodiče atomem jiným. Podle tohoto „náhradního“ atomu rozlišujeme příměsové polovodiče *n*- nebo *p*-typu. Polovodič *n*-typu vytvoříme náhradou některého z atomů Si v krystalu atomem prvků V. skupiny periodické tabulky prvků – např. fosfor (chemická značka P), antimon (Sb) nebo As, jenž mají 5 valenčních elektronů. Čtyři z nich jsou kovalentně vázány na nejbližší atomy Si, pátý je pak vázán slabě. Z tohoto důvodu stačí k jeho odtržení a přesunu do vodivostního pásu relativně malá energie. Přítomnost těchto tzv. pětimocných atomů označovaných donory (dárce elektronů) se projeví vznikem tzv. donorové hladiny E_D v blízkosti dolního okraje vodivostního pásu. Energie ΔE_D (cca 0,01 eV) je energie potřebná pro přechod elektronu z donorové hladiny do vodivostního pásu.

Analogicky se vytvoří polovodič *p*-typu – náhradou atomu Si atomem prvků III. skupiny periodické tabulky prvků – např. B, hliník (Al) nebo galium (Ga). Atomy těchto prvků mají jen 3 valenční elektrony. Jedna z vazeb atomů nebude zcela zaplněna, bude se tedy chovat jako díra. Díky působení energie do této může přeskočit ze sousedního atomu Si valenční elektron a díra se pak může pohybovat krystalem. Atomy, jimiž nahrazujeme atomy Si, jsou tzv. trojmocné atomy označované akceptory (vytváří místa pro elektrony). V zakázaném pásu vznikne v blízkosti horního okraje valenčního pásu (analogie s E_D) tzv. akceptorová hladina E_A . [50],[63]

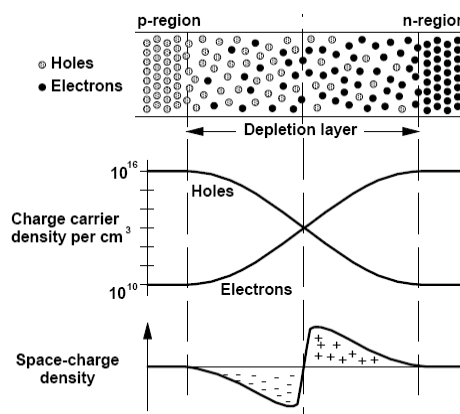


Obr. 21 – Schématické znázornění vlastních a příměsových vodičů [50]

⁷ Vztah zároveň definuje absorpční hranu u nepřímých polovodičů.

2.2. p-n přechod

p-n přechod je speciální případ nehomogenního rozložení příměsí. Z hlediska elektrických vlastností ho lze označit za polovodičovou diodu. Vzniká tehdy, je-li jedna část krystalu dopována jako polovodič *n*-typu a sousední jako *p*-typu. V místě přechodu obou dvou typů je gradient koncentrace nosičů ve směru přechodu. Už bylo zmíněno, že část volných elektronů přejde díky difúzi z *n*-oblasti do *p*-oblasti, část děr pak z *p*-oblasti do *n*-oblasti (tím vzniknou v elektronově vyčerpané *n*-oblasti nabití donory a v *p*-oblasti nabití akceptory) a že se díky těmto přesunům tvoří pevně vázané náboje ionizovaných příměsí prostorové náboje, mezi nimiž vznikne elektrické pole zabráňující dalšímu toku volných elektronů a děr. Díky tomuto poli se systém dostane do dynamické rovnováhy, tzn. v celém objemu polovodiče dochází při teplotě vyšší než absolutní nula ke stálému generování i rekombinaci elektronů a děr.



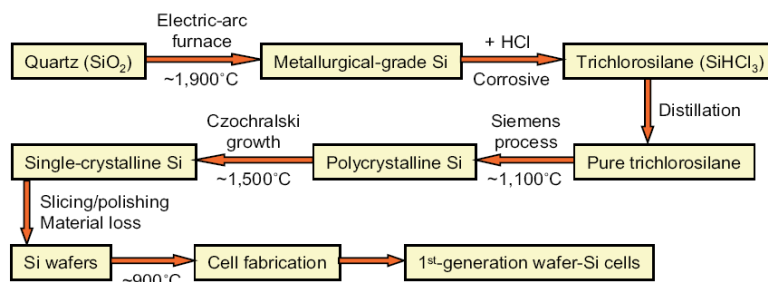
Obr. 22 – Nosiče elektrického náboje v *p-n* přechodu [50]

Elektrony v polovodiči *n*-typu, které mají vyšší energii, než je energie potenciálové bariéry difúzního napětí, mohou přecházet do polovodiče *p*-typu, kde dochází 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 *p-n* přechodu urychleny do polovodiče *n*-typu. V tomto případě hovoříme o proudu termálním neboli difúzním.

Bez vnějšího napětí jsou proudy (rekombinační a termální) v obou směrech vyrovnány. Po přiložení vnějšího napětí, tj. uzavření elektrického obvodu, dojde k porušení rovnováhy. Pokud je 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 tedy proud termální, jenž je však díky nízké koncentraci elektronů v polovodiči *p*-typu, nižší. Přechod je v tomto případě orientován ve směru závěrném. [50],[63]

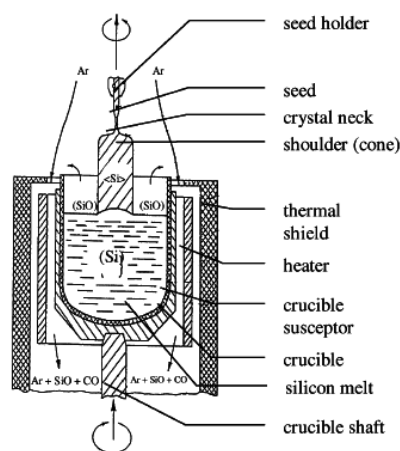
2.3. Od křemene k fotovoltaickému článku I. generace

Surovinou pro výrobu c-Si je Si vyskytující se v přírodě ve formě křemene, neboli oxidu křemičitého (chemický vzorec SiO₂). V této formě je Si stabilní a mechanicky odolný. Drobná zrníčka křemene tvoří tzv. křemenný písek, z něhož se vyrábí v obloukové peci redukcí uhlíkem (chemická značka C) surový Si. Do pece se shora kontinuálně přivádí písek smíchaný 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.



Obr. 23 – Schématické znázornění průběhu výroby FV článků I. generace [5]

Čistota takto vzniklého Si je 99 % – 1 % tvoří příměsi, např. železo (chemická značka Fe) a C, což však pro použití v polovodičové výrobě nestačí. Křemík se proto musí dále čistit. Nejčastěji se k tomu využívají metody založené na převodu Si na kapalnou fázi a její destilaci. Takto je možné získat polotovar čistoty tzv. ppb, tj. nečistoty v řádu 10^{-9} , která je potřebná např. k výrobě integrovaných obvodů. Pro použití v oblasti FV postačuje čistota tzv. ppm, tj. nečistoty v řádu 10^{-6} . Výsledkem čištění jsou hrudky čistého⁸ Si, z nichž se poté vyrábí Czochralského procesem monokřemíkové ingoty. Do Si taveniny o teplotě 1415°C se ponoří zárodečný krystal vysoce čistého Si. Tento se z taveniny pozvolna vytahuje za stálého sledování teploty, přičemž se otáčí kolem podélné osy. Proces probíhá v křemenných⁹ tavicích kelímcích, a to v inertní atmosféře argonu (Ar) za sníženého tlaku. Vzniklý monokřemíkový ingot může mít, ačkoli je vytvořen z jediného krystalu, v průměru 400 mm, délku 2 m a váhu několik stovek kg.

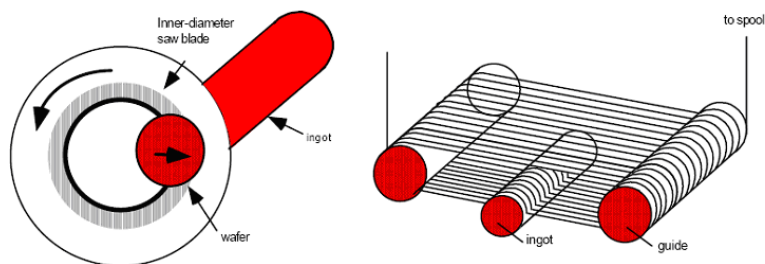


Obr. 24 – Czochralského proces [21]

Po ochlazení se ingot za účelem odstranění drobných nerovností vzniklých při jeho růstu brousí a poté příčně nařeže na destičky, tzv. wafery, které jsou základem vlastního článku. Jejich tloušťka se pohybuje v současné době od 150 do $300\ \mu\text{m}$ – odtud je odvozen název této FV technologie „technologie tlustých vrstev“. Pokud jde o řezání, je to značně nákladný a do jisté míry také neefektivní proces. Protože je Si velmi tvrdým materiálem, musí být řezán pilami kruhového tvaru, jejichž vnitřní průměr je pokryt velmi 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 pro FV vyvinut zcela nový proces – strunové řezání vícedrátkovou pilou. Napjatá struna je vedena přes cívky do prostoru, kde se nachází ingot. Cívky se otáčejí, čímž se struna posouvá a řeže ingot. Z 1 cm destičky se takto nařeže cca 20 destiček.

⁸ Hrudky Si prochází za účelem zjištění čistoty kontrolou elektrického odporu. Menší rezistivita signalizuje přítomnost příměsí, tzn. nižší čistotu Si.

⁹ Materiálem může být jen křemen, jehož tavenina do jisté míry reaguje s každým materiálem. Produktem reakce je monoxid Si. Přestože se tento vypařuje, Si obsahuje velké množství intersticiálního kyslíku (O), jenž vede k degradaci článku (analogie se Staebler-Wronski efektem u a-Si).



Obr. 25 – Možnosti řezání ingotů (vlevo pila kruhového tvaru, vpravo vícedrátková pila) [21]

Po nařezání destiček probíhá do těchto difúze¹⁰ příměsí, tj. troj- resp. pětimocných prvků. Na povrch destičky se poté napařuje za účelem maximálního využití dopadajícího elektromagnetického slunečního záření tzv. antireflexní vrstva (nejčastěji oxidy titanu), jenž zajišťuje snazší vstup fotonů do článku, resp. minimalizují 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 výslednou barvu článku. Nejčastěji jde o tmavě modrou, příp. černou barvu. Přitom platí, že čím je barva tmavší, tím vyšší má článek účinnost. Kontakty a sběrnice se pak provádí pomocí vodivých past nanesených na povrch článků sítotiskem. Na straně s p - n přechodem (na n -vrstvu) je takto nanesena sběrnice – pasta z Ag, na zadní stranu pak 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 cca 30 mAcm^{-2} . Toto jsou však hodnoty pro praktické využití nedostatečné. Za účelem zvýšení napětí, proudu, tj. i výstupního výkonu se FV články zapojují do FV panelů. Zapojením se vytvoří takové výstupní parametry, díky nimž lze články využívat v praxi. Obvykle se zapojují do série (36 článků dodává 12 V, příp. 72 článků pro 24 V). Při sériovém zapojení teče všemi články stejný proud, tzn. je žádoucí přibližně rovnoměrné ozáření všech článků. Panel vypadá na 1. pohled jako sandwich. Jeho hlavní součástí jsou sério-paralelně pospojované FV články, jejichž horní i spodní povrch pokrývá fólie z ethylenvinylacetátu (ve zkratce EVA). Nejsvrchnější část panelu je tvořena speciálním temperovaným odolným sklem. Další částí jsou podkladní plastové materiály (TEDLAR, TEFZEL) a polymerní laminátová kompozice z polyvinylidenfluoridu-polyethylen-tereftalátu-polyvinylidenfluoridu (ve zkratce PVF-PET-PVF).

Jednotlivé vrstvy se přiloží na sebe, vyčerpá se vzduch mezi nimi a nakonec se panel zahřeje na teplotu tání EVA fólie. EVA se po zvýšení teploty rozteče a jako zalévací hmota zalije FV články mezi předním sklem a zadní laminátovou stěnou. Na závěr se takto vytvořené FV panely vsadí do Al profilu, v němž se utěsní silikonovým tmelem. K zadní straně panelu se upevní krabice s vývodními kabely. [4],[5],[21],[27]

¹⁰ Během difúze vzniká na povrchu destiček fosforsilikátové sklo, které se musí odstranit.

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 2012 dosáhl celkový instalovaný výkon neuvěřitelných 100 GWp. O čtyři roky 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 dokonce jen 0,1 GWp.

Důvodů pro tento stoupající trend je hned několik. Zejména však jde o ekologické a ekonomické hledisko. Při provozu FV elektráren nevznikají 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, které 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 velmi dobře splňuje Si – 2. nejrozšířenější prvek na naší planetě. Krystalický Si, jenž v současné době FV dominuje, však nespĺňuje 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 elektický 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 tzv. 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 založeny tzv. FV články II. a III. generace, neboli tenkovrstvé (TF) FV články. Přestože o problematice TF FV existuje v současné době 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:

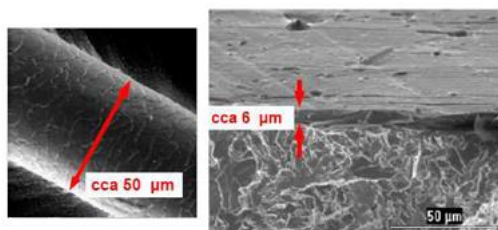
- ✓ podrobně se seznámit s oblastí tandemové FV,
- ✓ deponovat metodou PECVD tenké vrstvy z amorfního hydrogenizovaného křemíku a z mikrokystalického hydrogenizovaného křemíku,
- ✓ analyzovat experimentální metody vhodné ke zjišťování vlastností deponovaných tenkých vrstev,
- ✓ determinovat pomocí těchto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

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

IV. ÚVOD DO TENKOVrstvé FOTOVOLTAIKY

1. Úvod do tenkých vrstev

Pojmem „tenká vrstva“ (ve zkratce 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 tenká vrstva jako jakýkoli útvar, jehož jeden rozměr – tloušťku – lze zanedbat vůči zbývajícím dvěma rozměrům a jenž vykazuje některé zcela specifické vlastnosti. Tyto jsou dány především způsobem jejich přípravy, tzv. deponováním, kterému je věnována jedna z dalších kapitol, a 2 rozhraními – rozhraním vnější prostředí/TF (povrch) a rozhraním TF/substrát. První zmíněné rozhraní je důležité z hlediska potenciální adsorpce plynů do TF, druhé pak z hlediska vytváření vazebných sil a přenosu náboje.



Obr. 26 – Srovnání tloušťky lidského vlasu (vlevo) s tloušťkou tenké vrstvy (vpravo) [5]

Od „běžnějších“ objemových (kompaktních) materiálů se TF odlišují především svými fyzikálními vlastnostmi a změnami v krystalové struktuře. TF ve většině případů nemá krystalovou strukturu, ačkoli stejná látka v kompaktní formě ano (např. c-Si vs. amorfni Si). Tyto rozdíly jsou způsobené zejména následkem depozičních procesů, jež lze označit jako nerovnovážné a iniciující vznik metastabilních fází.

TF materiál je v podstatě tvořen třemi částmi – TF, rozhraním TF /substrát a substrátem. Každá z těchto má přitom 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 jak tepelnou, tak i difúzní bariéru. Rozhraní pak musí bránit rozvoji trhlin a v neposlední řadě také kompenzovat dilatace.

Největší význam se přikládá spojení mezi vrstvou a substrátem, které musí být dokonale adhezní. Není-li, dochází lehce k degradaci celého materiálu. Děje, které velmi významnou měrou ovlivňují kvalitu adhezního spojení, se označují jako tzv. předdepoziční přípravy substrátu. Jedná se o procesy předcházející vlastní depozici vrstvy, jež ovlivňují čistotu, morfologii a chemické složení povrchu substrátu. Podle toho, jakého druhu je substrát, se rozlišuje několik předdepozičních příprav – např. úprava řezných hran (minerální abraziva nebo syntetická abraziva na bázi oxidu hlinitého Al_2O_3 a karbidu křemíku SiC), chemické nebo iontové čištění (tzv. iontový bombard) substrátu, příp. stripping (odpovlakování).

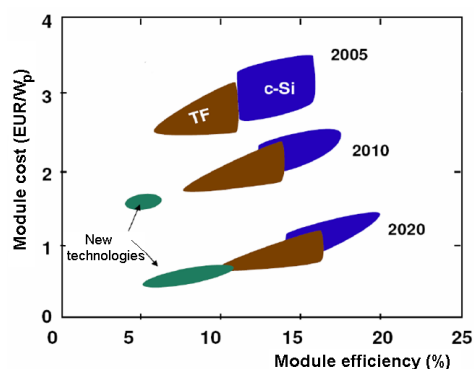
Přestože byl vznik TF poprvé pozorován již roku 1766, a to anglickým chemikem, filozofem, duchovním a pedagogem Josephem Priestleyem, do popředí zájmu se dostaly až v polovině minulého století, kdy se o nich začalo hovořit v souvislosti s výzkumem nových materiálů a potřebou miniaturizace v polovodičové elektronice. V současnosti představují TF neodmyslitelnou součást celé řady technologických procesů i průmyslových aplikací. Aniž bychom si to uvědomovali, můžeme se s nimi setkat např. ve strojírenství, energetice, elektrotechnice, elektronice i v lékařství. Jako konkrétní příklad lze uvést použití vrstev u plochých displejů, kde tvoří transparentní přední elektrodu; nanášení diamantových vrstev na rezné nástroje za účelem zvýšení jejich životnosti; použití vrstev ke svodu nežádoucích elektrostatických nábojů z nevodivých předmětů, nebo k povrchové úpravě skel; použití v paměťových prvcích (CD-ROM, DVD), atd.

Příčina tak širokého využití TF spočívá v tom, že se celá řada vlastností látek (např. propustnost pro určité vlnové délky záření) mění při zmenšování jejich tloušťky pod určitou hodnotu. Objevují se proto nové vlastnosti materiálů, které se mohou stát v praxi základem nových technologií, podobně jako je tomu u FV.

Oblast TF FV lze rozdělit, jak již bylo zmíněno, do dvou základních skupin, a to na FV články II. generace, jimž se krátce věnuje následující kapitola, a FV články III. generace. Hlavní rozdíl mezi těmito generacemi spočívá ve struktuře článků, použitých materiálech i principech přeměny dopadajícího slunečního záření na elektrickou energii. Obecně platí, že II. generace využívá jeden polovodičový přechod (články se označují jako single junction), III. generace může využívat více přechodů (tzn. tandem junction, triple junction, atd.). [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^{11} , který je vyrobený z materiálů, jejichž absorpční koeficienty jsou ve srovnání s c-Si o několik řádů vyšší. K takovým materiálům patří především amorfni hydrogenizovaný křemík (ve zkratce a-Si:H), jehož koeficient absorpce je až 40krát vyšší než u c-Si, měď-indium-galium-diselenid (CIGS) a kadmium telurid (CdTe).



Obr. 27 – Vývoj účinnosti a cen FV článků I. a II. generace v letech 2005 až 2020 [36]

¹¹ Podle současných představ FV komunity lze za TF Si článek považovat článek o efektivní tloušťce menší než 50 μm , přičemž pod efektivní tloušťkou se rozumí poměr objemu článku k jeho ploše.

Právě zmíněná tloušťka FV článků je jedním ze základních a na 1. pohled viditelných rozdílů mezi I. a II. generací. Zatímco I. generace je založena na řezání Si ingotů na destičky o tloušťce až 300 μm (v současné době je možné vyrobit i FV články o tloušťce méně než 200 μm), v případě II. generace se využívá tzv. depozice TF fotoaktivních polovodičů v řádech maximálně stovek nm na substrát. Výsledný článek má tedy tloušťku pouze v řádech jednotek μm . Právě velmi malá tloušťka a s ní spojená menší spotřeba materiálů je jednou z hlavních předností II. generace FV článků. Pro srovnání lze uvést spotřebu Si na FV panel o 1 kWp: na výrobu takového panelu je potřeba cca 20 kg c-Si, ale jen cca 70 g TF (amorfního) Si.

S úsporou materiálu úzce souvisí i finanční aspekt. Díky velmi malé spotřebě materiálů se ceny TF článků II. generace pohybují hluboko pod cenou FV článků I. generace. V současné době se vyrábějí TF moduly s velmi dobrými technickými parametry za cenu cca 1 EUR/Wp. Pro obě FV generace platí, že při desetinásobném zvýšení produkce klesne cena až na polovinu. [1],[20],[36]

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 nezbytně nutné vytvořit nehomogenitu koncentrace donorů a akceptorů v materiálu, resp. vytvořit určitý rozdíl potenciálu (tzn. je nutná přítomnost vnitřního elektrického pole). K tomuto se využívají v oblasti FV II. generace tzv. struktury s vestavěným elektrickým polem, tj. polovodičové *p-i-n* přechody, jimž je věnována jedna z následujících kapitol, popř. heteropřechody. [27],[63]

2.2. Materiály a struktura fotovoltaických článků II. generace

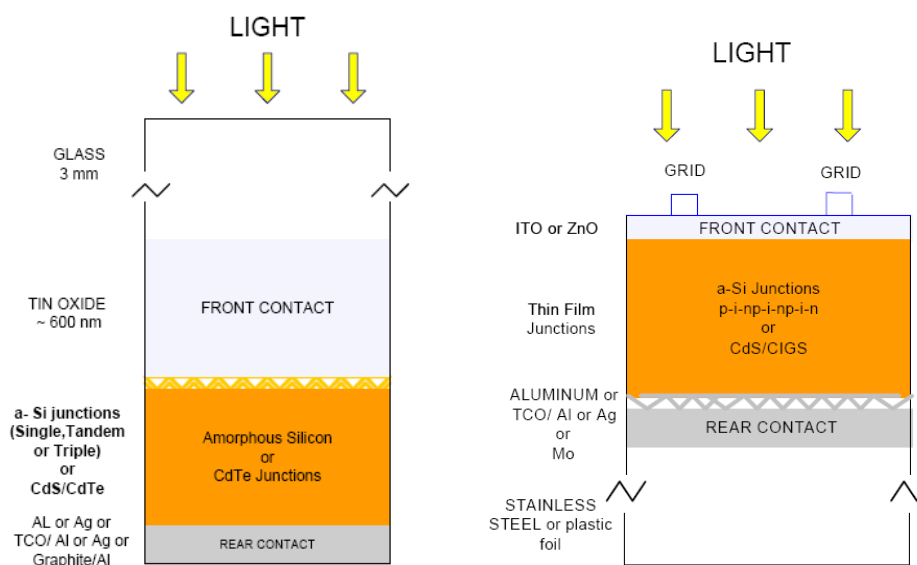
Pokud jde o konkrétní materiály, které se k výrobě TF FV článků II. generace používají, můžeme tyto rozdělit do tří základních skupin, a to na absorbéry (resp. materiály polovodičových přechodů), transparentní vodivé oxidy (ve zkratce TCO) a substráty.

Absorbéry lze definovat jako materiály, v nichž dochází k absorpci slunečního záření a ke generování párů elektron-díra. V oblasti FV článků II. generace se k tomuto účelu využívají buď amorfní, nebo polykrystalické látky. Do první skupiny patří amorfní a-Si:H, do druhé pak 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 zmíněny v *Kap. III*. Další důvody vyplývají z otázky dostupnosti a zásob materiálů. Limitované jsou zejména zásoby india (ve zkratce In) a teluru (Te) umožňující podle odhadů vyrobit FV 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 FV článků a jejich efektivitou.

Co se týká TCO, mají tyto 2 základní funkce. Na vstupní straně TF FV článku propouští fotony elektromagnetického slunečního záření a odvádí volné nosiče elektrického náboje, které vznikají absorpcí fotonů v i -vrstvě a-Si:H do vnějšího obvodu. Druhou funkcí je pak 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 (chemická značka ZnO), resp. oxid zinečnatý dopovaný hliníkem (ZnO:Al), příp. galiem (ZnO:Ga), jak je uvedeno v *Kap. IV. – 3.2.1*. Poslední skupinou materiálů jsou substráty tvořící „nosnou“ část FV článků. V současné době jsou tyto tvořeny sklem, plastovými fóliemi, příp. nerezovou ocelí.

Jak bylo zmíněno v *Kap. II. – 2.*, FV články I. generace využívají c-Si. Je tedy zřejmé, že se bude uspořádání článků I. a II. generace odlišovat. FV články II. generace využívají dva typy uspořádání, a to tzv. superstrate configuration a substrate configuration.



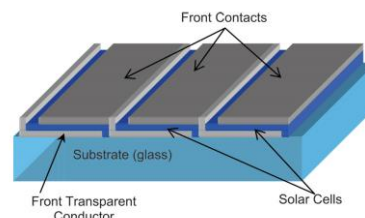
Obr. 28 – Struktura FV článků II. generace (vlevo superstrate, vpravo substrate configuration) [27]

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 vlastní přeměně sluneční energie na elektrickou. Nejprve fotony slunečního záření „dorazí“ k p -vrstvě přechodu. Tato musí být velmi tenká (cca 10 nm) a mít nízkou hodnotu absorpčního koeficientu. Jedině tak je zaručeno, že se sluneční záření dostane k silnější i -vrstvě a dále tenké n -vrstvě (cca 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 elektromagnetické sluneční záření vstupuje do článku skrz vrstvu TCO. Po jejím průchodu se dostává až k polovodičovému

přechodu. V porovnání s předchozím je u tohoto uspořádání první 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 nebo 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 dvěma metodami. První z nich, určená zejména pro tuhé substráty, je založena na integrování FV 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]



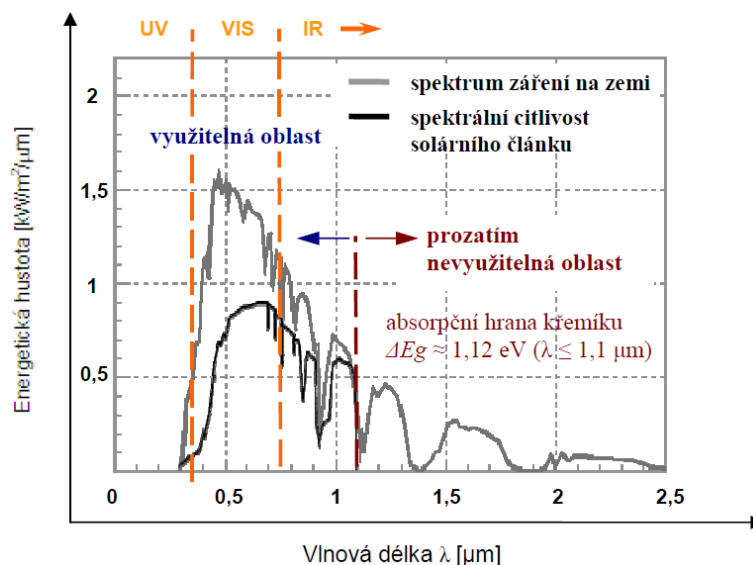
Obr. 29 – TF FV panel [27]

3. Tenkovrstvé fotovoltaické články III. generace

Tloušťka TF FV článků III. generace je v porovnání s generací II. o několik řádů vyšší. Ačkoli jsou základem obou těchto generací TF, tyto se zcela odlišují svými koncepcemi. Ve výzkumu vývoji je věnována pozornost zejména následujícím:

- ✓ vícevrstvé FV články – tandemové články,
- ✓ koncentrátory světla (tuto koncepci lze kombinovat s předchozí),
- ✓ FV články využívající kvantové struktury (kvantové tečky, kvantové jámy),
- ✓ organické FV články na principu heteropřechodů,
- ✓ FV články využívající elektroluminiscenci (tato nahrazuje absorbér),
- ✓ FV články s vícenásobnými energetickými pásy,
- ✓ prostorově strukturované FV články,
- ✓ FV články využívající horké nosiče náboje,
- ✓ termofotovoltaické články,
- ✓ atd.

Všechny tyto koncepce mají 2 společné základní cíle, a to maximalizaci proudového zisku a maximalizaci zisku napěťového. Prostředkem, jak dosáhnout prvního z cílů, je maximalizovat počet absorbovaných fotonů dopadajícího elektromagnetického slunečního záření a s tím velice úzce související maximalizace počtu generovaných párů elektron-díra. Druhého z cílů lze pak dosáhnout maximalizací využití energie fotonů. Výsledkem by mělo být překročení tzv. Shockley-Queisserova limitu účinnosti FV článku, tj. 33 % při ozáření článku jedním Sluncem, resp. 40,8 % při tzv. maximálním ozáření, tzn. 46 200 Sluncí.



Obr. 30 – Spektrum slunečního záření, využitelná a zatím nevyužitelná část FV článku na bázi c-Si [36]

Jak plyne z Obr. 30, FV články založené na bázi c-Si jsou schopné využít jen omezenou část spektra dopadajícího elektromagnetického slunečního záření. Horní hranice je přitom dána absorpční hranou c-Si, resp. šířkou zakázaného pásu. Úkolem TF FV článků III. generace je tedy obecně zvětšit spektrální citlivost FV článků, resp. rozšířit využitelnou část spektra slunečního záření. [1],[36]

V současné době jsou považovány za jednu z nejslibnějších technologií v této oblasti FV tandemové, resp. vícevrstvé články.

V. TANDEMOVÁ FOTOVOLTAIKA

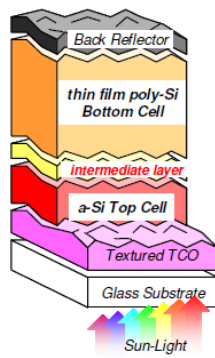
1. Úvod do tandemové fotovoltaiky

Při rozhodování o tom, jaký polovodičový materiál použít jako absorpční vrstvu ve FV článcích, hraje rozhodující roli již několikrát zmíněná energetická šířka zakázaného pásu polovodiče. Fotony spektra elektromagnetického 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 šírce tohoto pásu. Fotony, jenž mají energii větší podstatně, spotřebují na aktivaci vodivostního elektronu jen část své energie. Zbytek energie se odevzdá polovodičovému materiálu ve formě tepla, tzn. materiál se ohřívá, v důsledku čehož se zhoršují jeho charakteristiky. Právě na využití polovodičových materiálů s různou šířkou zakázaného pásu je založena jedna z koncepcí FV III. generace – tzv. tandemové neboli multispektrální FV články. [5],[45]

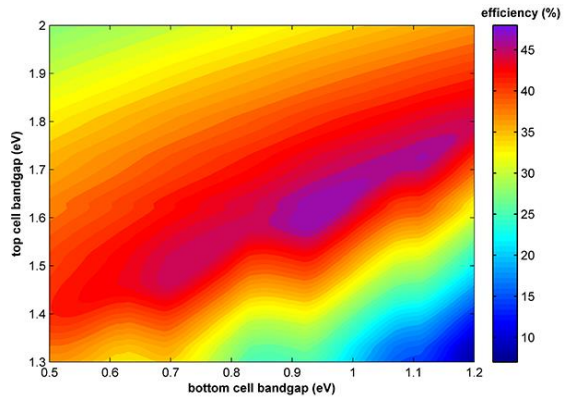
2. Princip tandemových fotovoltaických článků

Základ tandemových FV článků je tvořen dvěma 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 jeden $p-i-n$ přechod, ale přechody 2 (heteropřechod se nevyužívá), popř. přechodů více (v tomto případě přechází označení tandemové články na označení vícevrstvé články). Takové uspořádání absorbuje sluneční záření s mnohem větší efektivitou (ideálně beze ztrát ohřevem FV článku). Zvýšení účinnosti článků velmi dobře kompenzuje jejich, v porovnání s TF články II. generace, energeticky a finančně náročnější výrobu.

Z hlediska elektrotechniky lze tandemový článek označit za sériové spojení dvou 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. Právě 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. 31 – Schéma tandemového článku [22]

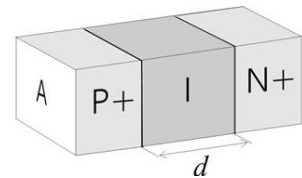


Obr. 32 – Hodnota účinnosti v závislosti na šířce zakázaného pásu subčlánků [22]

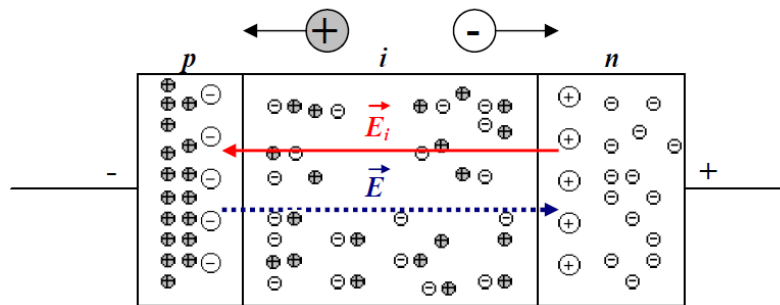
2.1. p-i-n přechody

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 tří oblastí – dvou 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 pak 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, jenž převládá 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. 33 – p-i-n přechod [63]



Obr. 34 – 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 – jeden konec oblasti získá mírnou vodivost *p*-typu a druhý konec *n*-typu. V závislosti na procházejícím proudu se zmenší odpor vrstvy. Tato dioda má poměrně velkou časovou konstantu rekombinace (cca 1 ms). Díky tomu a velké době potřebné k extrakci nosičů náboje z *i*-vrstvy, se tato nestačí během záporné půlperiody „vyprázdnit“. Při harmonickém 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 závěrném směru (VA charakteristika je lineární, dioda generuje větší proud), dochází k odčerpávání náboje z i -vrstvy a vytvoření oblasti prostorového náboje. Dioda se pak tedy 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 elektrického náboje. Dioda bude v tomto případě vykazovat vysokou impedanci, jejíž hodnota nebude téměř závislá na přivedeném výkonu.

Tyto diody se v praxi používají např. jako napěťově závislé vř rezistory v oblasti optických kabelů. Jejich výroba je sice nákladnější, ale vykazují velmi dobré vlastnosti. Kromě této, do nedávné doby nejčastější, aplikace se lze v současnosti setkat stále častěji s principem $p-i-n$ přechodů právě v oblasti TF FV. Důvody, proč se zde nevyužívají, stejně jako u FV článků z objemových materiálů $p-n$ přechody, jsou 2. Prvním z nich 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 $c\text{-Si}$, u něhož je to až 200 μm , tzn. nosiče náboje se nemohou pohybovat pouze 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 možná nejtenčí vrstva materiálu absorbovala co možná nejvíce dopadajících fotonů elektromagnetického slunečního záření.

Jak bylo zmíněno, v TF článku se nosiče elektrického náboje nepohybují jen samotnou difúzí, ale díky elektrickému poli, které vzniká mezi p - a n -vrstvou. Namísto difúzní délky hovoříme o tzv. driftové délce, která je dána součinem difúzní délky minoritních nosičů elektrického náboje, jejich doby života a intenzity elektrického pole, nebo přesněji o tzv. sběrné délce, jenž je algebraickým součtem elektronové a děrové driftové délky. Pokud chceme 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 přibližuje 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. Jedná se o vrstvu, v níž se absorbují fotony dopadajícího elektromagnetického slunečního záření a kde dochází ke generaci párů elektron-díra. To je důvodem, proč musí být tato vrstva relativně silná¹² (v řádech stovek nm). Zmíněné páry se následně separují pomocí p - a n -vrstev, jenž mezi sebou vytváří elektrické pole, tzv. 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 zvýšené hustotě tzv. defektů (stavů, nenasycených vazeb) za vrstvy pasivní.

¹² Na tloušťce materiálu (a teplotě a vlnové délce dopadajícího záření, tj. energii fotonů) závisí míra absorpce fotonů. Schopnost absorpce závisí na šířce zakázaného pásu a na obsazení valenčního a vodivostního pásu.

Elektrické pole vznikající mezi FV pasivními vrstvami vede k poklesu napětí v *i*-vrstvě, které se (za podmínek rovnováhy) označuje jako tzv. built-in napětí. Hodnota tohoto napětí 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 této vrstvy a zmíněné nenasyčené vazby, resp. množství prostorových nábojů. Platí, že čím více nenasyčených vazeb daná vrstva obsahuje, tím horší materiál vykazuje FV vlastnosti (výrazně se zvyšuje pravděpodobnost rekombinace). Čím více tedy obsahuje vrstva defektů (nenasyčených 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 tato splnit 3 podmínky – musí mít:

- ✓ dostatečně vysokou hodnotu absorpčního koeficientu α – tato by se měla pohybovat v rozmezí vlnových délek viditelného záření mezi $10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$;
- ✓ dostatečně velký součin pohyblivosti μ a životnosti (doba, než nosiče zrekombinují) τ nosičů elektrického náboje (hodnota součinu je závislá na Fermiho hladině, byl zaveden tzv. normální součin $\mu^0\tau^0$ nezávislý na této hladině) a
- ✓ rovnoměrně rozložené vnitřní elektrické pole o dostatečně vysoké intenzitě E (z Obr. 41 je vidět, že ne vždy je podmínka homogenity splněna).

materiál	hodnota $\mu^0\tau^0 [\text{cm}^2\text{V}^{-1}]$	driftová délka [μm]
a-Si:H (počáteční stav)	$3 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$	30 – 100
a-Si:H (po degradaci)	$1 \cdot 10^{-6}$	10
$\mu\text{c-Si:H}$	$4 \cdot 10^{-6}$	40

Tab. 1 – Hodnoty normálního součinu $\mu^0\tau^0$ a odpovídající driftové délky pro intenzitu elektrického pole $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ a vrstvy deponované na skleněný substrát

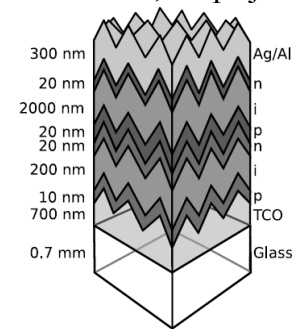
Jedním z největších problémů tandemových článků je přechod mezi subčlánky, který se chová jako polovodičová *p-n* dioda zapojená opačně ve srovnání se subčlánky. Řešením je zapojení tzv. *n-p* tunnel-recombination junction. Jedná se o polovodičový přechod, jehož hlavním úkolem je zajistit rekombinaci elektronů tekoucích z horního subčlánku a děr tekoucích ze spodního subčlánku. K realizaci tohoto se používá nejčastěji mikrokrytalický 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. pokud by nedocházelo 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 spolu se stejným elektrickým proudem obou subčlánků základním požadavkem pro správnou funkci všech tandemových článků. [4],[59],[63]

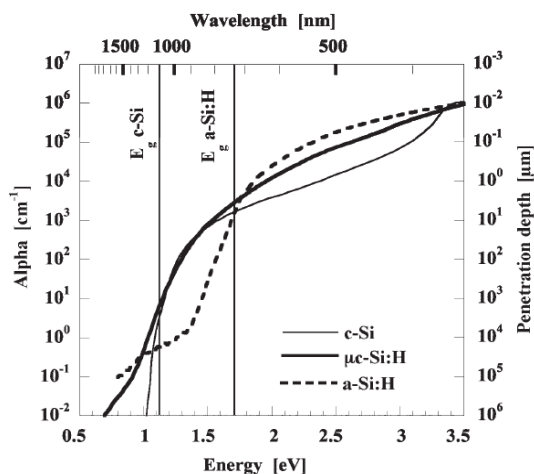
3. Materiály a struktura tandemových fotovoltaických článků

Analogicky jako u FV článků II. generace, i u článků tandemových lze rozdělit materiály používané k jejich výrobě do 3 skupin, a to na absorbéry, tzn. materiály polovodičových *p-i-n* přechodů, TCO a substráty. Do skupiny absorbérů, tj. materiálů, v nichž je absorbováno dopadající sluneční záření, patří v případě tandemových článků a-Si:H a hydrogenizovaný mikrokrytalický Si ($\mu\text{c-Si:H}$). Vlastnosti obou těchto materiálů lze změnit technologickým procesem a přizpůsobit je tak konkrétním požadavkům. Tandemový článek založený na těchto materiálech se označuje jako micromorph cell. Struktura tohoto článku s dvěma *p-i-n* přechody je na Obr. 35.

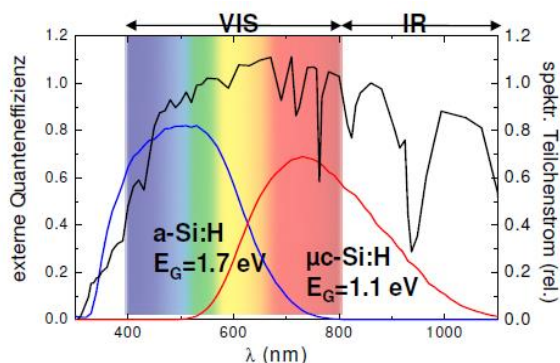
Každý z uvedených polovodičových přechodů absorbuje pouze určitou část spektra dopadajícího slunečního záření, čímž je maximalizována energetická využitelnost fotonů. Průběh koeficientu absorpce u a-Si:H deponovaném na skleněném substrátu, resp. jeho srovnání s c-Si a $\mu\text{c-Si:H}$ pro určité vlnové délky, energii fotonů a penetrační hloubku¹³ ilustruje Obr. 36. Z něho je 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 $\mu\text{c-Si:H}$. Tzn. zatímco a-Si:H dobře absorbuje viditelné světlo o kratších vlnových délkách (oblast modré, zelené a žluté části spektra), $\mu\text{c-Si:H}$ využívá světlo delších vlnových délek. Právě to je důvodem, proč je výhodné spojení a-Si:H s $\mu\text{c-Si:H}$ v jediném FV článku.



Obr. 35 – Struktura tandemového článku [11]



Obr. 36 – Závislost koeficientu absorpce na energii fotonů, resp. jejich vlnové délce pro c-Si, $\mu\text{c-Si:H}$ a a-Si:H [57]



Obr. 37 – Závislost kvantové účinnosti na vlnové délce slunečního záření pro a-Si:H a $\mu\text{c-Si:H}$ [32]

¹³ Pojmem se označuje tloušťka tenké vrstvy, v níž je absorbováno $(1 - 1/e) = 63\%$ odpovídajících fotonů.

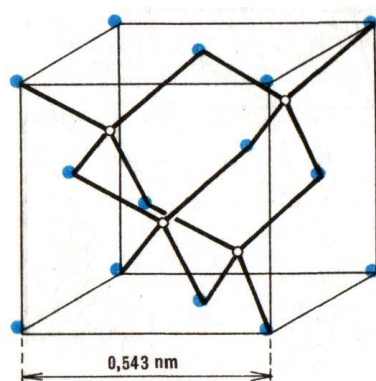
Pokud jde o druhou skupinu materiálů – TCO, stejně jako v případě FV II. generace, také v oblasti tandemové FV se využívá ZnO, resp. ZnO:Al, příp. ZnO:Ga.

Jak lze vidět z Obr. 35, 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 následně pak *p-i-n* přechodem z μ c-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 desetinásobek. Je to dáno tím, že μ c-Si má nepřímý zakázaný pás (tzn. k dostatečné absorpci je potřeba vyšší tloušťka vrstvy). Mezi těmito dvěma přechody se nachází výše zmíněná vrstva, která se chová jako *p-n* přechod. Článek je zakončen druhým kontaktem o tloušťce cca 300 nm. [37],[57]

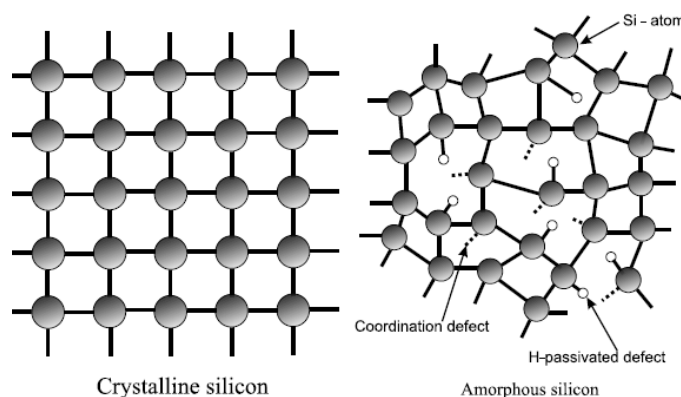
3.1. Materiály *p-i-n* přechodů

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

Základ a-Si:H je tvořen, jak napovídá samotné označení, amorfni křemík (ve zkratce 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 $109,5^\circ$ (ve skutečnosti existují i slabé vazby mezi atomy Si). 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 odchýlí o $11,4^\circ$, průměrná délka vazeb je pak o cca 1,9 % větší než v případě c-Si.



Obr. 38 – Krystalová mřížka a-Si [59]



Obr. 39 – Srovnání struktury c-Si a a-Si [59]

Atomy Si tvoří u a-Si nekonečnou náhodnou síť s krátkodosahovým pravidelným uspořádáním (do cca 10 Å). Říkáme, že je a-Si homogenní v nanometrovém měřítku. Neuspořádanost na velkou vzdálenost lze charakterizovat distribuční funkcí párových atomů (angl. atom pair distribution function), která udává pravděpodobnost nalezení atomu v jisté vzdálenosti od atomu jiného. Z hlediska elektrických vlastností pak jde o přímý polovodič s malou pohyblivostí nosičů elektrických nábojů, a to 1 až 20 cm^2/Vs (u c-Si je tato hodnota až 1000 cm^2/Vs).

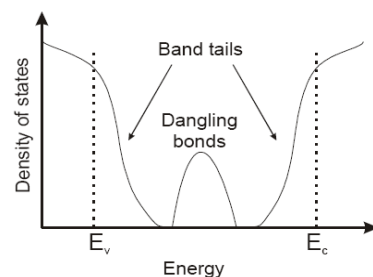
První informace o možném využitím a-Si v oblasti FV se objevily až koncem 70. let 20. století. Více je umocnili roku 1975 Walter Spear a Peter LeComber z University of Dundee ve Skotsku, kteří zjistili, že má a-Si, analogicky jako c-Si, polovodičové vlastnosti. Nedlouho poté ale výsledky experimentů prováděných na Harvardské univerzitě ukázaly, že ho není možné v praxi využívat. Vzhledem k nepravidelné struktuře a-Si a velkému napětí v amorfnní síti totiž může snadno (působením záření, teploty, apod.) dojít nejen k porušení jeho lokální čtyřstěnové struktury, ale i k porušení některých z vazeb, resp. vzniku vazeb nenasyčených (tzv. koordinačních defektů). Toto vede uprostřed zakázaného pásu ke vzniku stavů, neboli defektů, působících jako rekombinační centra.

Detailní princip vzniku defektů stále není uspokojivě vysvětlen. Podle jedné z hypotéz se usuzuje, že není přímo spojený s fotoexcitací volných nosičů elektrického náboje, ale s jejich rekombinací, při níž se uvolňuje energie, která může přerušit některé z vazeb. Tato hypotéza je podpořena celou 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 amorfnních polovodičích, kterým je i a-Si, lze definovat tento parametr různými způsoby. Nejčastěji se přitom používají dva následující. První možností je definice šířky tzv. Tauc zakázaného pásu. Druhou pak 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), nepravidelná struktura (potenciální fluktuace), resp. pouze krátkodosahové pravidelné uspořádání, může 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 tzv. vodivostní, resp. valenční chvost („pásmový okraj“), jenž představují z energetického hlediska hladiny energií vazeb mezi 2 atomy Si. V absorpčním spektru se chvosty projeví jako Urbach edge (strmost chvostu, sklon absorpční hrany), jenž je charakterizován velmi malou pohyblivostí elektronů. Strmost chvostu odpovídá rozdílu energií stavů, jejichž hustota se změnila o řád. Každý chvost, který má exponenciální rozdělení energií, lze charakterizovat tzv. Urbach energií, jenž by měla mít pro kvalitní a-Si hodnotu nižší než 50 meV.

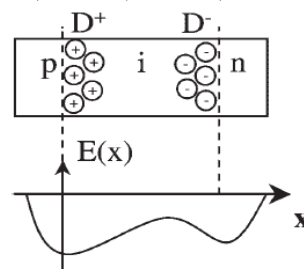


Obr. 40 – Znázornění chvostů a hlubokých stavů [79]

U amorfnních látek, jejichž stupeň neuspořádanosti je ještě vyšší, se projeví chvosty natolik, že pásová struktura odvozená původně pro látky s uspořádanou strukturou ztratí svůj význam (resp. platí jen na krátkých vzdálenostech). Významnější charakteristikou se

stane u amorfních polovodičů – a-Si nevyjímaje – 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. pásu pohyblivostním. Fyzikálně jde o pás oddělující vodivostní stavy od stavů, v nichž se mohou vyskytovat elektrony, jenž jsou zde lokalizovány. Tzn. pohyblivostní pás obsahuje nepohyblivé elektrony.

Mimo chvostů se nachází v pohyblivostním pásu hluboké stavy tvořené nenasyčenými 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^+ kladným elektronem neobsazený stav a D^- stav obsazený 2 elektrony. Z těchto nenasyčených vazeb se mohou stát, jak již bylo uvedeno, rekombinační centra¹⁴. 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 mříže (tzv. fononům), resp. je od těchto přijímána.



Obr. 41 – Nehomogenní elektrické 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 pohyblivostním pásu příliš citlivý na dopanty. To je způsobeno tím, že lokalizované stavy přiblíží Fermiho hladinu k n - nebo p - oblasti.

Byla provedena celá řada výzkumů, jejichž cílem bylo omezit vznik defektů, což by v konečném důsledku 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 nenasyčených vazeb se sníží z 10^{21} na 10^{15} cm^{-3} , tzn. na méně než 1 nenasyčenou vazbu na 1 mil. atomů Si. Zároveň se posune tzv. Fermiho hladina blíže k vodivostnímu pásu, což má za následek lepší dopovací schopnost 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]

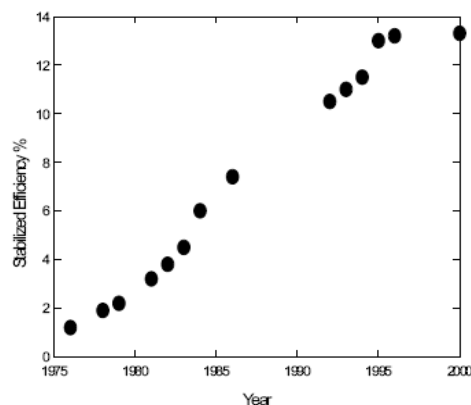
3.1.1.2. Amorfni hydrogenizovaný křemík ve fotovoltaice

Záhy po objevu a-Si:H vzbudil tento materiál nemalý zájem hned 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 velmi 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

¹⁴ Tento mechanismus se někdy označuje jako SRH rekombinace (Shockley-Read-Hall).

energie pro kalkulačky. Díky výzkumu se účinnost FV článků postupně zvyšovala, jak je patrné z Obr. 42.

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 c-Si a dále jednoduchá příprava vrstev a-Si:H. Přidáním H do struktury a-Si se velmi významně zvýší koeficient absorpce α [cm^{-1}] ve viditelné oblasti slunečního spektra, kdy pouhých 1 μm silná vrstva a-Si:H absorbuje více než 90 % fotonů dopadajícího slunečního záření (tzn. je splněna podmínka, aby polovodič používaný v oblasti FV absorboval nejméně 90 % dopadajících fotonů). 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. Díky již zmíněné CVD depozici lze připravit TF a-Si:H na velké ploše (řády m^2) za relativně nízké teploty, jenž umožňuje použití levných substrátů, např. skla nebo polymerních fólií. [1],[82]



Obr. 42 – Vývoj účinnosti a-Si:H FV článků [82]

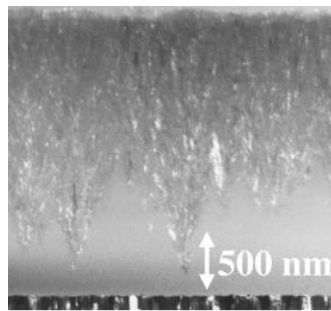
3.1.2. Mikrokrystalický hydrogenizovaný křemík ($\mu\text{c-Si:H}$)

$\mu\text{c-Si}$ je obecně heterogenní materiál složený ze dvou fází – z fáze krystalické a amorfnní. Krystalická fáze je zastoupena velice malými zrnky c-Si o velikosti 10 až 30 nm (označení mikrokrystalický tedy není zcela přesné, ve skutečnosti jde o Si nanokrystalický).

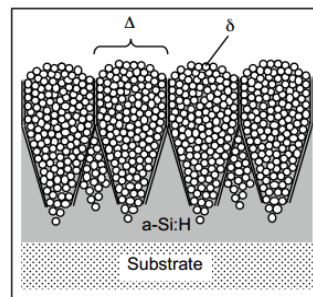
Ve skutečnosti lze v $\mu\text{c-Si:H}$ identifikovat 3 hlavní struktury Si. První ze těchto jsou lokální neuspořádanosti. Vrstvy $\mu\text{c-Si:H}$ obsahují více či méně amorfnní fáze, tzn. materiál, který je složen z atomů, jimž chybí uspořádání na dlouho vzdálenosti, a který obsahuje značnou hustotu defektů (tj. volných vazeb). Druhou strukturou je pak nanometrové uspořádání, kdy se nanokrystaly skládají z malých zrn c-Si, které mají nahodilou orientaci a velikost několik desítek nanometrů. Tyto mohou být pozorovány a hodnoceny za pomoci RTG difrakce a transmisní elektronové mikroskopie (ve zkratce TEM). Mezi nanokrystaly se nachází hranice zrn skládající se z určité formy amorfnní fáze. Poslední struktura se označuje jako tzv. mikrometrové uspořádání. Nanokrystaly δ tvoří tzv. konglomeráty Δ kuželovitého tvaru, jejichž velikost (cca 0,5 μm) je možné na volném povrchu TF hodnotit skenováním s užitím mikroskopie atomárních sil (ve zkratce AFM, z angl. Atomic Force Microscopy). Analogicky jako v předchozím případě, i v tomto se mezi konglomeráty vyskytují hranice tvořené z jisté formy amorfnní fáze.

První TF z $\mu\text{c-Si}$ 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 nenasyčené 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 $\mu\text{c-Si}$ atomy H, jenž se na zbytky Si vazeb naváží a tím sníží počet nenasyčených vazeb. Takto vytvořený materiál označovaný $\mu\text{c-Si:H}$ se v současné době považuje za perspektivní materiál, a to především v oblasti vícevrstvých 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 (červené, IR záření), v porovnání s c-Si vyšší pohyblivost elektronů oproti c-Si, menší šířka zakázaného pásu (tato odpovídá šířce pásu c-Si), nižší index lomu, vyšší stabilita k tzv. Staebler-Wronski efektu (ve zkratce SWE, viz Obr. 53), jednodušší dopování (vše v porovnání s a-Si:H) a snadná depozice. [12],[37]



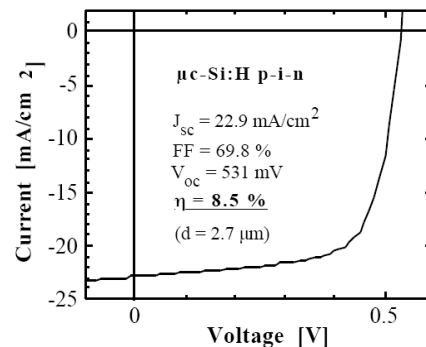
Obr. 43 – TEM $\mu\text{c-Si:H}$ (s rostoucí tloušťkou roste počet konglomerátů) [12]



Obr. 44 – Schématické znázornění $\mu\text{c-Si:H}$ TF [12]

3.1.2.1. Mikrokrystalický hydrogenizovaný křemík ve fotovoltaice

První FV článek z $\mu\text{c-Si:H}$ 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 elektrické náboje (cca 1 μm). Ve stejném roce¹⁵ pak poprvé univerzita informovala o možnosti využívat $\mu\text{c-Si:H}$ spolu s a-Si:H v jediném tzv. tandemovém článku. [25],[37]



Obr. 43 – VA charakteristika $\mu\text{c-Si:H}$ článku [37]

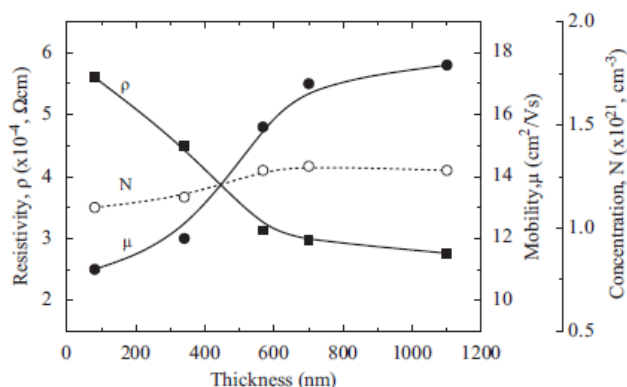
3.2. Transparentní vodivé oxidy

Již bylo uvedeno, že u každého materiálu používaného v oblasti FV článků 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 možná nejmenšímu počtu nežádoucích rekombinací vybuzených elektrických nábojů s náboji opačného znaménka dříve, než dosáhnou p -, resp. n -vrstvy.

¹⁵ Dříve se prováděly experimenty s použitím a-Si:H a a-SiGe:H v jednom článku. Množstvím Ge lze upravit vlastnosti vrstvy. Toho se využívá u triple junction článků, kde jsou dva spodní články vyrobeny z materiálů s různou koncentrací Si i Ge. Nevýhoda spočívá v tom, že Ge vyvolává vyšší pravděpodobnost rekombinace.

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 také díky elektrickému poli mezi p - a n -vrstvami. Právě malá difúzní délka i střední doba života minoritních nosičů elektrického náboje v tenkých vrstvách je hlavním důvodem, proč jsou v této oblasti TCO využívány. Jejich primárním úkolem je odvádět nerovnovážné nosiče elektrického náboje vznikající při přeměně sluneční energie na energii elektrickou do vnějšího obvodu. Aby mohl TCO používaný v oblasti FV správně plnit tento účel, musí splňovat několik požadavků, a to na vlastnosti elektrické, optické i strukturální.

Co se týká elektrických vlastností, požadavky se kladou zejména na vyšší koncentraci nosičů elektrického náboje N , vysokou pohyblivost nosičů μ , nízkou elektrickou rezistivitu ρ a s tím spojenou 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, sniží se pohyblivost nosičů. Tento jev se připisuje seskupování nosičů náboje, které je spojené 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 plyne, že vyšší pohyblivost nosičů náboje mají vrstvy větší tloušťky, tj. vrstvy s většími zrny. Se zvyšující se tloušťkou vrstev se naopak logicky sniží jejich 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 tříslóžkové materiály, které by tento limit překonaly.



Obr. 44 – Závislosti mezi tloušťkou vrstvy a rezistivitou, resp. pohyblivostí a koncentrací nosičů elektrického náboje [11]

S elektrickou rezistivitou úzce souvisí další důležitá elektrická veličina – povrchový odpor materiálu, jehož hodnotu udává poměr elektrické rezistivity ku tloušťce vrstvy. Protože TCO tvoří kontakty TF FV článků, je zřejmé, že jejich povrchový odpor by měl mít co nejnižší hodnotu. Toho lze dosáhnout snížením elektrické rezistivity materiálu, příp. zvýšením jeho tloušťky. Redukce rezistivity je možné 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 slunečního spektra. Zvýšení tloušťky vrstvy by mělo opět za následek zvýšení její absorpce. Jedinou možností, jak snížit povrchový odpor bez zvýšení optické absorpce¹⁶, je tedy zvýšit pohyblivost nosičů náboje.

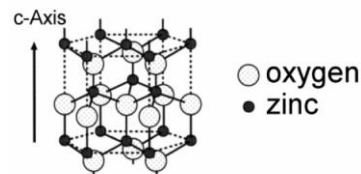
¹⁶ Absorpce je příspěvek k optickým ztrátám na úrovni článku, zatímco povrchový odpor vyvolá díky spojení FV článků elektrické ztráty na úrovni celého FV panelu.

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 (alespoň 90 %). 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. Hodnotě šířky zakázaného pásu TCO pak roste s teplotou¹⁷, což se vysvětluje Burstein-Moss efektem¹⁸. 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 možná nejkratší cestou. To je však v oblasti TF FV nežádoucí. Naopak je zde potřeba, aby měl paprsek dopadajícího záření uvnitř článku co nejdelší dráhu, což zvyšuje pravděpodobnost pohlcení fotonů. Aby k tomuto došlo, je nutné, aby paprsek po vniknutí do materiálu změnil směr. Tohoto je možné 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 (chemický vzorec In_2O_3) a oxidu ciničitého (SnO_2). Přesto se od jeho používání upouští. Důvodem jsou zejména malé zásoby In a s tím spojená jeho vysoká cena. V posledních letech se proto začal hledat jiný materiál, který by ITO nahradil. Jako nejperspektivnější se zatím jeví ZnO, jehož vlastnosti se po dopování nejvíce blíží vlastnostem ITO.



Obr. 45 – Hexagonální struktura ZnO [11]

ZnO – nejstarší známá Zn ruda – je polovodičový polykrystalický materiál s hustotou $5,67 \text{ gcm}^{-3}$, teplotou tání 2240°C a relativní permitivitou cca 8. Z chemického hlediska se jedná o podvojnou sloučeninu krystalizující buď v kubické (sfalerit), nebo hexagonální (wurtzite) struktuře (viz Obr. 45). Vrstvy ZnO tedy proto nejčastěji vykazují hexagonální (šesterečnou) 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. Je možné říci, že je ZnO přechodem mezi polovodičem s kovalentním a iontovým charakterem.

Kromě snadné dostupnosti (je cca 1000 krát dostupnější než In), netoxicity, možnosti snadného dopování (dopantem může být Al, Ga, B, Si, atd.) 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

¹⁷ Pro ZnO:Al roste šířka zakázaného pásu z hodnoty 3,46 eV při deponování za pokojové teploty až k hodnotě 3,61 eV při depozici při teplotě 150°C .

¹⁸ 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 .

s aplikací ZnO ve FV člancích z a-Si:H, při jejichž přípravě je využíván silan (chemický vzorec SiH₄), jak je uvedeno níže. Neméně důležitá je i schopnost odrážet záření v IR oblasti slunečního spektra, nízká hodnota elektrické rezistivity (v řádu 10⁻⁵ Ωcm), široký zakázaný pás (3,4 eV), přímé pásy, vysoká transparentnost¹⁹ v rozmezí vlnových délek od 320 nm do cca 800 nm (horní hranice závisí na pohyblivosti nosičů elektrického náboje), vysoká pohyblivost nosičů elektrického náboje (až 200 cm²/Vs) a vyšší hodnota jejich koncentrace (cca 5·10²⁰ 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 viditelné části slunečního spektra od 80 (skleněný substrát) do 85 % (polymerní substrát), index lomu cca 2, elektrickou rezistivitu 6·10⁻⁴ Ωcm (s tloušťkou rostoucí k 1000 nm klesá k 2,4·10⁻⁴ Ωcm), pohyblivost nosičů elektrického náboje od 11 do 18 cm²/Vs (pro tloušťku 1000 nm), průměrnou koncentraci nosičů (závisí na úrovni dopování) 1,3·10²¹ cm⁻³, atd. [11],[18],[19]

4. Parametry tandemových fotovoltaických článků

Parametry FV článků všech tří zmíněných generací se popisují voltampérovou (ve zkratce 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 dvěma souřadnicemi, a to napětím a proudem při maximálním výkonu V_{mpp} , resp. I_{mpp} .

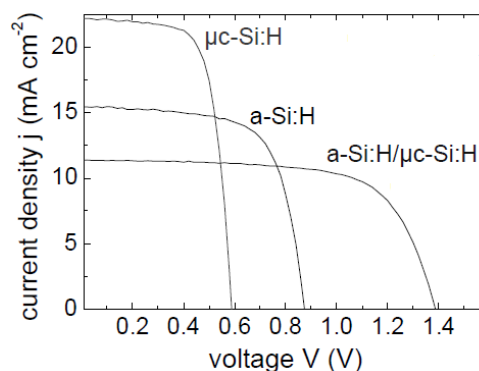
Tab. 2 shrnuje rozdíly v několika základních parametrech mezi c-Si, a-Si:H, μc-Si:H články a články tandemovými. Z této, resp. z VA-charakteristik na Obr. 46 plyne, že mají tandemové články ve srovnání s články I. a II. generace vyšší hodnoty napětí naprázdno a naopak nižší hodnoty hustoty proudu nakrátko. Napětí naprázdno se u tandemových článků blíží až k 1500 mV, tzn. k trojnásobku hodnoty pro články c-Si, proud nakrátko má v pak porovnání s FV články I. generace třetinovou hodnotu.

¹⁹ Vysoká transparentnost vyšuje délku optické dráhy záření, tj. snižuje tloušťku materiálu, které je potřebná k absorpci stejného množství slunečního záření.

typ článku	tloušťka [μm]	účinnost [%]	FF ²⁰ [%]	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [mV]
c-Si	300	16,9	70,5	35	510
$\mu\text{c-Si:H}$	0,86	8,5	71,4	19,9	598
a-Si:H	0,38	8,0	71	12,8	883
a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$	0,4/1,4	10,9	68,2	11,4	1391

Tab. 2 – Rozdíly mezi parametry různých typů Si FV článků

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 FV 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 články I. generace o více než 1/3 nižší, tj. vyrobený elektrický výkon klesá s teplotou pomaleji než u článků z c-Si. [82]

Obr. 46 – Srovnání VA charakteristik a-Si:H, $\mu\text{c-Si:H}$ a a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ článků [82]

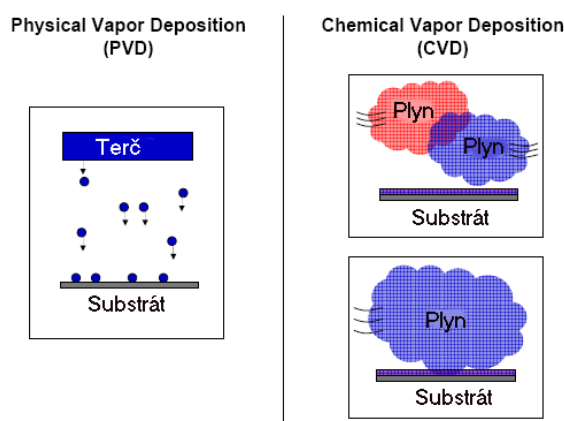
²⁰ Činitel plnění FF (z angl. Fill Factor) je definován jako poměr maximálního výkonu FV článku ku výkonu teoretickému, který je součinem napětí naprázdno V_{oc} a proudu nakrátko I_{sc} .

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

1. Úvod do depozičních metod

Jak již bylo krátce zmíněno, každá TF vykazuje některé specifické vlastnosti, jež jsou dány zejména způsobem její přípravy – tzv. depozicí. Za účelem depozice TF materiálů na substrát byla proto vyvinuta celá řada depozičních procesů (technologií). Tyto můžeme rozdělit do 2 skupin – na metody PVD (z angl. Physical Vapor Deposition), které lze dále dělit na magnetronové napařování, reaktivní napařování²¹, vakuové napařování, reaktivní iontové plátování, atd., a metody CVD (Chemical Vapor Deposition). Základní rozdíl mezi metodami spočívá v tom, že zatímco u PVD metod vzniká TF z pevného terče, u CVD metod 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, bombardování materiálu ionty, atd.) ve vakuu do plynné fáze. Poté dochází k transportu pár směrem k substrátu, kde postupně kondenzuje TF. Základem chemických depozičních metod je vytváření TF díky chemickým procesům probíhajícím v plazmatu. Reakční složky, které jsou v plynné fázi, se za vysokých teplot rozkládají a na substrátu tvoří díky heterogenním reakcím TF. [56]



Obr. 47 – Rozdíl mezi PVD a CVD metodami [36]

²¹ Tato metoda není vhodná pro aktivní polovodičové TF.

2. Příprava tenkých křemíkových vrstev metodou PECVD

Nejdůležitější částí výroby každého tandemového článku je depozice *p-i-n* polovodičového přechodu, tzn. depozice TF z a-Si:H a μ c-Si:H. V NTC – Výzkumném centru, kde byla prováděna celá experimentální část této práce, je možné využít za účelem deponování dvě metody, a to plazmochemickou depoziční metodu označovanou zkratkou PECVD (z angl. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) a metodu PVD, na které je založen BOC Edwards TF600 PVD systém. Pro přípravu TF pro oblast tandemových FV článků jsem zvolila metodu PECVD.

Důvodů, proč jsem vybrala právě tento způsob depozice, je několik. Hlavním důvodem je zejména potřeba kvalitního materiálu, tj. TF s co možná 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 pak i možnost připravovat stejnou depoziční metodou jak TF z a-Si:H, tak i z μ c-Si:H, a velice snadná možnost dopování. Vhodnost této metody pro depozici TF Si materiálů dokládá také např. nízká teplota během depozice (cca 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. Jedná se hlavně o vysoké těsnící nároky na stavbu depoziční komory související s nízkým depozičním tlakem, složitost a komplexnost reakcí, která stěžuje odhad vlastností vrstev, a případné poškození TF energetickými ionty nebo hromaděním náboje. U vrstev větší tloušťky může dojít vlivem velkých pnutí k praskání a delaminaci (tj. odlupování). [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 roku 1969 v Telecommunications Laboratories ve městě Harlow ve Velké Británii. Depozice byla do značné míry analogická s depozicí, jenž se používá v současné době.

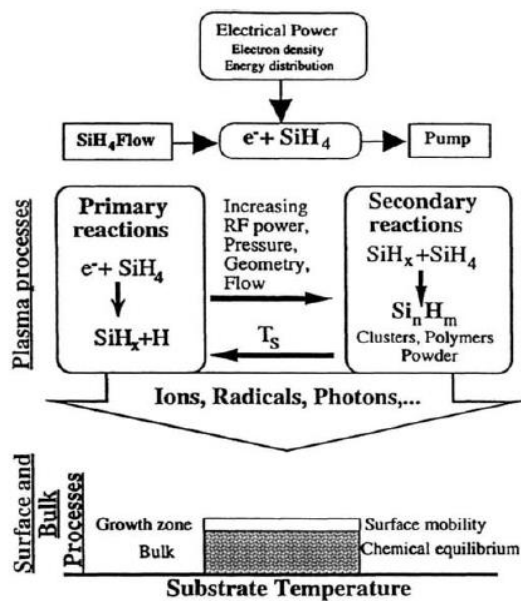
Jedná se o plazmou aktivovanou chemickou depoziční metodu, při které je využíván doutnavý výboj – nejčastěji vf doutnavý výboj o frekvenci 100 kHz až 40 MHz. Metoda je v podstatě založena na zvýšení energie plynné atmosféry v reaktorové komoře pomocí její ionizace a aktivace v plazmatickém výboji. Do vakuové komory je přiváděn tzv. prekurzor – vodíkový plyn obsahující Si, nejčastěji SiH_4 ²², 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.

²² Mohou se používat hydridy (Si_2H_6 , Si_3H_8), fluoridy (SiF_4 , Si_2F_6), chloridy (SiCl_4 , SiH_2Cl_2), příp. SiH_2 .

Takto energeticky výbojové prostředí je dostatečné k tomu, aby v něm mohl probíhat rozklad molekul. Chemicky se jedná o řadu primárních a sekundárních reakcí, přičemž nejčastěji dochází k následujícím: excitace, ionizace, disociace, záchyt elektronu, disociační záchyt, fotoemise a přesun náboje. Výsledkem reakcí je pak produkce reaktivních látek – zejména elektronů, iontů, atomů v základním i v excitovaném stavu, volných radikálů, atd. Všechny tyto směřují přímo 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 vysoce převažují nad reakcemi sekundárními, které jsou charakteristické vznikem tzv. prášků, jejichž vznik nebyl do dnešní doby uspokojivě objasněn. Stejně tak není dosud znám jejich vliv na deponovanou 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 tzv. depoziční podmínky (tlak, vř energie, geometrie depoziční komory, tj. vzdálenost elektrod, a tok plynu) tak, aby nejen docházelo ke vzniku co nejmenšího množství prášků, ale také aby byly deponované vrstvy co možná nejkvalitnější.

Významné změny ve vlastnostech, především elektrických, způsobuje změna depoziční rychlosti. Jde zejména o změnu hustoty defektů, s níž je spojen jeden z limitujících faktorů pro růst TF z a-Si:H o nízké teplotě, tzv. polymerizace. Do současnosti nebylo zjištěno, zda probíhá polymerizace již v plynné fázi, nebo až na povrchu vrstvy. 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]

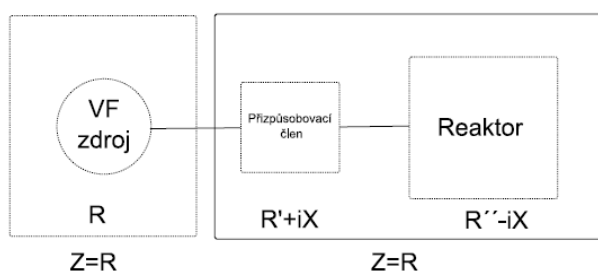


Obr. 48 – Schématické znázornění PECVD [55]

2.1.1. Vysokofrekvenční generátory plazmatu

Aby mohla probíhat depozice TF metodou PECVD je nutné zajistit generování doutnavého výboje. V současné době existuje několik způsobů, jak lze toto zabezpečit. Kromě jiného jde o ss 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 díky několika výhodám použit během níže popsaného depozice Si TF. Vf výboj je výhodný zejména 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 (cca 10^9 až 10^{12} částic v 1 cm^3). Tyto jsou schopny díky tomu, že získávají energii z elektrického pole, podporovat ionizaci a 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 primárním 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]



Obr. 49 – Uspořádání vf zdroje a reaktoru pro buzení doutnavého výboje [38]



Obr. 50 – L typ přizpůsobovacího členu [38]

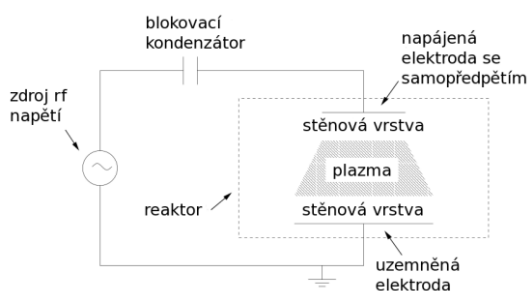
2.1.2. Doutnavý výboj

Výboj, na němž je založena depoziční metoda PECVD spadá, jak již bylo uvedeno, do kategorie tzv. doutnavých výbojů. Gradient elektrického potenciálu, který 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, a to tak, že jsou další přicházející elektrony odpuzovány a naopak jsou přitahovány ionty. Po určitém čase se tok elektronů a iontů vyrovná²³. Mezi plazmatem a izolovaným objektem vzniká tzv. stěnová vrstva.

²³ Z kvazineutality plazmatu vyplývá stejná koncentrace kladných iontů a elektronů. Vzhledem k poměru hmotností iontů a elektronů mají elektrony mnohem větší pohyblivost, tzn. jejich tok na povrch předmětu je mnohem větší.

Jedná se o vrstvu o šířce několik Debyeových délek, ve které jsou rozdílné hustoty elektronů a iontů a v níž klesá hodnota potenciálu, a to 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.

Nejvíce používaným typem doutnavého výboje je v oblasti PECVD tzv. doutnavý vf kapacitně vázaný výboj. Jde o výboj, který je udržovaný vf proudem a napětím a který je indukovanán přes kapacitní stěnovou vrstvu. V nejjednodušším uspořádání využívaném při PECVD, které bylo použito v rámci dále uvedeného deponování TF z Si, 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.



Obr. 51 – Zjednodušené schéma zapojení reaktoru [38]

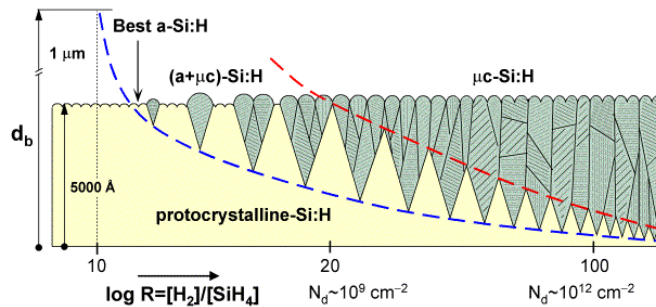
Ionty nejsou schopny reagovat na okamžité změny potenciálu. Naopak reagují na průměrný potenciál v plazmatu, který při vysokofrekvenčním výboji (ve zkratce vf) dosahuje hodnot v řádu několika stovek eV. Pokud by měla vf elektroda menší plochu než elektroda uzemněná, tok iontů na každou z těchto by byl rozdílný. Protože je celkový ss proud v obvodu pro nejčastěji využívané uspořádání s blokovacím kondenzátorem roven nule, musí být tok iontů na obě elektrody stejný. Za účelem zajištění rovnováhy vzniká na vf elektrodě záporné napětí označované jako samopředpětí, které závisí na depozičním tlaku a energii. [38]

2.1.3. Depoziční diagram

Metoda PECVD se využívá při deponování TF jak z a-Si:H, tak i z $\mu\text{-Si:H}^{24}$, přičemž se v obou případech roste TF za přispění 2 plynných prekurzorů – SiH_4 a H, jehož primárním úkolem je, jak bylo uvedeno, snižovat počet rekombinací nosičů elektrického náboje. Depozice TF z a-Si:H i $\mu\text{-Si:H}$ jsou analogické. Rozdíl je pouze v poměru ředění silanu vodíkem označovaném $R = (\text{H}_2) / (\text{SiH}_4)$. Jde o bezrozměrné číslo. Různý poměr ředění vede k odlišné tloušťce TF, v níž dominují různé fáze Si, od amorfni až po krystalickou, přičemž amorfni fáze je pozorována na počátku růstu TF. Postupně dochází k přechodu na mikrokrystalickou fázi, jež tvoří částice o rozměrech jednotek až desítek nanometrů. Přechod z fáze amorfni fáze na mikrokrystalickou fázi, tzv. krystalizaci, je možné vyvolat změnou depozičních podmínek, např. zvýšením vodíkového zředění přítokového plynu.

²⁴ K přípravě TF z $\mu\text{-Si:H}$ lze použít také rekrystalizaci amorfni fáze.

K popisu, jak různý poměr ředění SiH_4 vodíkem ovlivňuje tloušťku a vlastnosti Si TF, je používán depoziční (fázový) diagram (viz Obr. 52). Tento rozděluje růst vrstev celkem do čtyř režimů – první dva jsou různě stabilní fáze a-Si:H (první režim zahrnuje materiál s hladkým povrchem a stabilní drsností tloušťky vrstvy, druhý režim představuje hrubší povrch a nestabilní drsnost tloušťky vrstvy), třetím je směs fází (a+ μ c)-Si:H a čtvrtým, jenž vzniká nejvyšším ředěním H (až 90 %), je samostatný μ c-Si:H (tzv. koalescentní režim). Nejlepší vlastnosti, a to elektrické i optické, má tzv. protokrystalický Si, tj. Si blízko přechodu amorfni a mikrokrystalické fáze. Jde o materiál, jenž je deponován za podmínek, jenž vytváří stabilní povrch i celý růst TF. [7],[45]



Obr. 52 – Fázový diagram růstu Si TF [7]

2.1.4. Dopování tenkých křemíkových vrstev deponovaných metodou PECVD

Z předchozích kapitol je jasně patrné, že je nedílnou součástí výroby FV článků dopování. Zatímco u c-Si probíhá toto bez problémů, v případě a-Si se dlouhou dobu usuzovalo, že nebude v souladu s Mottovým pravidlem, podle něhož nelze dopovat amorfni materiály, vůbec možné.

$$Z = 8 - N \quad (\text{VI.1.})$$

V případě c-Si jsou používány jako dopanty prvky V., resp. III. skupiny periodické soustavy prvků. Prvky V. skupiny (např. P) mají pět valenčních elektronů, přičemž 4 jsou vázány kovalentně a jeden velmi slabými silami. Tento se velmi lehce uvolní a putuje do vodivostního pásu. Ve skutečnosti je tak P donorem volného elektronu a je koordinován čtyřikrát. V souladu s uvedeným pravidlem, jenž platí pro amorfni látky, a predikuje změny v koordinaci vyvolané excitací, má však fosfor tři kovalentní vazby – je tedy třikrát koordinován. Z tohoto důvodu je pro amorfni 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 díky Mottovu pravidlu velice malá (od 10^{-4} do 10^{-1}) a podle jedné z hypotéz má negativní vliv na elektrické vlastnosti TF. Například dopování P je možné popsat rovnovážným stavem chemických reakcí, kdy je rovnováha mezi tři- a čtyřikrát koordinovaným P je 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 do jisté míry 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 testována několik metod. Jako nejjednodušší a nejefektivnější se ukázalo zavádění dopantů přímo do SiH_4 během PECVD depozice vrstev a-Si:H i $\mu\text{-Si:H}$. Nejpoužívanějšími dopanty je v současnosti fosfan (chemický vzorec 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

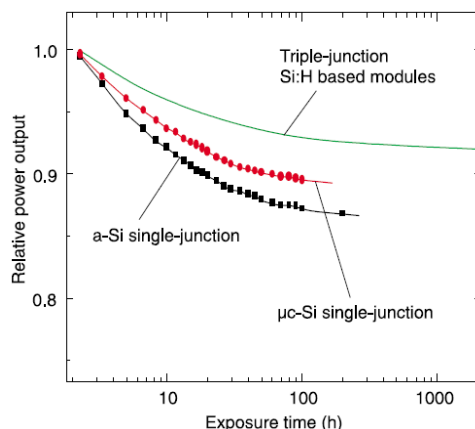
V roce 1977, tedy nedlouho po prvním úspěšném dopování a-Si:H bylo zjištěno, že se u této formy Si mění působením světla jeho elektrické, optické i strukturní vlastnosti. Tento jev hrající velmi důležitou roli v oblasti FV je označen podle svých objevitelů Staebler-Wronski efekt. Spočívá ve zhoršování vlastností a-Si:H po jeho expozici světlem, kdy se ve struktuře materiálu vytváří volné vazby, resp. metastabilní defekty, chovající se jako rekombinační centra.

Přestože je tento efekt znám již několik desetiletí, dosud nebyl mechanismus jeho vzniku zcela objasněn. Předpokládá se, že absorbované 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 elektromagnetického záření se vodík z SiHHSi odtrhne a přesune k jedné z volných nenasyčených vazeb, kterou pasivuje. Výsledkem je opět nenasyčená volná vazba působící jako rekombinační centrum. V konečném důsledku tedy jev vede k degradaci vnitřního elektrického pole, tj. snižuje driftový proud.

Intenzita elektrického pole přitom roste se snižující se tloušťkou *i*-vrstvy (velmi tenká vrstva částečně kompenzuje efekt degradace). Naopak čím vyšší je ředění *R*, který má na degradaci významný vliv, tím tenčí lze připravit vrstvy. Při volbě tloušťky TF se tedy proto musí volit kompromis mezi těmito dvěma požadavky. Nejstabilnější jsou podle výzkumů vrstvy připravené při poměru $R = 20$. Obecně lze tedy říci, že vzorky a-Si:H obsahující nižší podíl H vykazují po expozici světla nižší degradaci než vzorky s podílem vyšším – tzn. s rostoucím obsahem H v a-Si:H roste jeho degradace. Závislost mezi zastoupením jednotlivých fází obsažených v materiálu a úbytkem fotoelektrického proudu FV článku prokázala série experimentů, kdy byly Si TF po 300 h exponovány elektromagnetickým zářením. Vrstvy a-Si:H vykazovaly oproti TF obsahujícím 6 % objemové frakce krystalitů výrazný úbytek proudu již po 20 h. Naopak vrstvy $\mu\text{-Si:H}$ s 45 % objemem krystalické fáze nevykázaly výraznou degradaci ani po 300 h expozice zářením.

Pro aplikace v oblasti FV je nejvýhodnější formou Si již zmíněný protokrystalický křemík. Jde o poslední stupeň Si před jeho krystalizací, přičemž utváření krystalické fáze podporuje rostoucí ředění *R*, jak ilustruje Obr. 53. 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 stavu²⁵. [21],[32]

²⁵ V řádech desítek hodin při 25°C, u c-Si jsou to stovky až tisíce hodin.



Obr. 53 – SWE u různých typů Si článků [32]

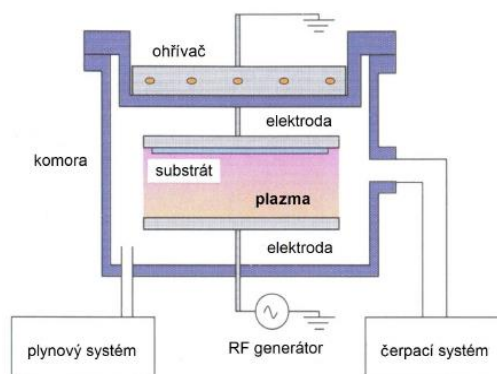
2.2. Experimentální vybavení

2.2.1. Depoziční aparatura SAMCO PD 220 NA

Všechny níže zmíněné tenké intristické Si vrstvy jsem deponovala s využitím depoziční aparatury SAMCO PD 220 NA. Tato je umístěna v Laboratoři depozic TF vrstev. Jde o zařízení o velikosti 1510 x 1050 x 500 mm, jehož základem je depoziční komora, v níž probíhá samotná depozice. Kromě komory je nedílnou součástí aparatury i výše popsany vf generátor a v neposlední řadě zařízení pro přívod plynů (SiH_4 , H_2 , oxid dusný N_2O a dusík N). Tyto jsou k aparatuře přiváděny z tlakových lahví situovaných v jiné laboratoři. [72]



Obr. 54 – Depoziční aparatura SAMCO PD 220NA



Obr. 55 – Schématické znázornění depoziční aparatury

2.3. Popis experimentu

2.3.1. Čištění substrátu

Vlastní depozici předcházela příprava substrátu, jímž bylo Corning Eagle 2000 o velikosti $3 \times 1,5$ cm. Jde o speciální sklo přesně definovaného složení a vlastností, které neobsahuje těžké kovy a halidy. V případě, že by bylo důležité zvýšení adheze mezi deponovanou TF a substrátem a minimalizace odlupování a praskání TF v důsledku vysokého tlakového napětí, bylo by 1. částí přípravy substrátu jeho zdrsnění, kdy by se tento ponořil do roztoku kyseliny fluorovodíkové, kyseliny dusičné, kyseliny octové a vody – tj. HF (40%) : HNO₃ (65%) : CH₃COOH : H₂O v poměru 1 : 5 : 20 : 26. Z důvodu nevýznamnosti vyšší adheze pro dále uvedenou analýzu TF nebyl tento krok přípravy substrátu proveden.

První částí přípravy se tak stalo čištění substrátu. Toto probíhalo ve 2 krocích. V prvním kroku prováděném vně depoziční komory (v jiné laboratoři) byl substrát vyčištěn za pomoci ultrazvukového čistícího přístroje Elmasonic S 10 H (viz Obr. 56), jehož předností je kromě jiného elektronické nastavení času, vysoce výkonné měničové systémy, ohřev s ochranou proti chodu nasucho, automatické spouštění řízené teplotou a funkce Degas (rychlé odplnění) a Sweep (elektronická oscilace zvukového pole). K základním částem přístroje patří čistící vana o objemu 0,8 l (vnitřní rozměry vany: 190 x 85 x 60 mm) a ultrazvukový generátor, z něhož je napájen ultrazvukový měnič transformující vf energii (37 kHz) na akusticko-mechanické kmity.



Obr. 56 – Ultrazvukový čistící přístroj Elmasonic S 10 H

Do ultrazvukové vany naplněné zčásti destilovanou vodou byla vložena kádinka obsahující substrát ponořený do tzv. čistícího roztoku – izopropylenu (chemický vzorec C₃H₈O). Principem tohoto fyzikálně-chemického způsobu čištění je tzv. kavitace vyvolaná ultrazvukovou vlnou procházející roztokem. Substrát a roztok způsobují v důsledku absorpce změnu ultrazvukové energie na tepelnou. Vlivem změny teplot mezi čištěným předmětem, tzn. substrátem, a nečistotami dochází v místě jejich styku s předmětem k částečnému oddělení, čímž se dostává roztok do oblastí stykových ploch. Následkem toho dochází k rozrušování mechanických vazeb, jimiž jsou nečistoty vázány k substrátu.

Postupné rozrušování vede až k úplnému oddělení nečistot od povrchu substrátu. Díky podtlaku na místech s uvolněnou soudržností kapalinových molekul dochází k porušení kapaliny a poté ke vzniku bublin v čistícím roztoku. V následující půlperiodě přechází okamžitá hodnota střídavého tlaku v C₃H₈O do kladných hodnot, čímž se bubliny uzavírají a stlačí. Prudkým stlačením kulové bubliny vzniknou v jejím středu kulové vlny s vysokou

mechanickou energií (v řádech několika tisíc atm), které definitivně poruší vazbu mezi substrátem a nečistotou. Nečistoty jsou pak díky čistícímu médiu odplaveny od substrátu.

Ultrazvukové čištění jsem zvolila z důvodu řady výhod, zejména rychlosti samotného čistícího procesu (doba trvání 15 minut), vysoké kvality čištění, snadné manuální práci a nízké energetické náročnosti. [72]

2.3.2. Dočištění substrátu a vlastní depozice tenké vstvy

Po ultrazvukovém čištění následovalo osušení substrátu proudem vzduchu a jeho přenos za pomoci pinzety a Petriho misky do depoziční komory aparatury SAMCO (viz *Kap. IV. – 2.2.1.*), kde proběhlo kromě samotné depozice jeho dočištění. Konkrétně byl substrát umístěn na dolní uzemněnou elektrodu kruhového tvaru o průměru 260 mm. Po zavření depoziční komory jsem na depoziční aparatuře nastavila prostřednictvím dotykového displeje podmínky dočištění substrátu, tj. tlak, teplota, atd., a dále depoziční podmínky, tzn. depoziční tlak, depoziční teplota, energie dodávaná generátorem a tok depozičních plynů. Za účelem dočištění (leptání) substrátu byl do depoziční komory přiváděn N_2O . Toto čištění trvalo 3 min. Výsledkem byl substrát, na který již byla deponována Si TF.

Před vlastní depozicí byl z depoziční komory vyčerpán vzduch, a to za pomoci čerpací systému, který je tvořen turbo-molekulární vývěvou, rotační vývěvou a škrťicím ventilem sloužícím k nastavování provozního tlaku, jehož hodnota je $9 \cdot 10^{-4}$ Pa. 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 nejen bezpečnostní hledisko, ale také skutečnost, že má Ar těžší atomy, tzn. je vhodným pracovním médiem. Průtoky plynů přitom 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 (viz *Kap. IV. – 2.1.1.*).

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 depozici 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 depoziční komory, toto se provádí plynným hexafluorethanem (chemický vzorec C_2F_6), a to vždy po deponování TF o celkové tloušťce 500 μm . Během níže uvedených depozic Si TF nebylo toto čištění prováděno. [72]

2.3.3. Deponované tenké vrstvy

Výše popsaným postupem jsem deponovala několik sérií po šesti vzorcích – tzn. tenkých intristických Si vrstev. Pro příklad je uvedena série vzorků označená a-Si:H 03_xx (v tabulkách jen 03_xx), jejichž některé základní vlastnosti, depoziční parametry a parametry čištění shrnuje Tab. 3.

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 ²⁶ [nm]		444	438	448	456	465	533
poměr ředění <i>R</i> [-]		0	30	40	50	60	70
podíl fází ²⁷	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 ₂ O [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 depozice [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. 3 – Přehled aplikovaných depozičních parametrů

²⁶ Tloušťka určená metodou UV-Vis spektroskopie.²⁷ Podíl fází zjištěný metodou Ramanovy spektroskopie.

VII. EXPERIMENTÁLNÍ METODY PRO ANALÝZU VLASTNOSTÍ DEPONOVANÝCH TENKÝCH KŘEMÍKOVÝCH VRSTEV

1. Úvod do experimentálních metod

Vlastnosti a parametry TF FV článků II. i III. generace jsou do značné míry determinovány jak strukturními, tak i optickými vlastnostmi jednotlivých polovodičových TF struktur. Proto je nezbytně nutné věnovat se výzkumu těchto vlastností. Za tímto účelem jsem využila několik experimentálních metod – zejména pak RTG difrakci a skupinu metod, která se souhrnně označují jako „spektroskopie“. Důvodem, proč jsem vybrala právě tyto metody, je skutečnost, že umožňují studium mnoha jevů, k nimž dochází v souvislosti s elektromagnetickým zářením (např. jevy vznikající během interakce záření s látkou nebo při jeho průchodu látkou), a jak bylo zmíněno v *Kap. Úvod – 2.*, sluneční záření dopadající na FV článek má charakter právě elektromagnetického záření.

Pojmem „spektroskopie“ je tedy 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. Toto je možné s pomocí vektoru intenzity elektrického pole \mathbf{E} , intenzity magnetického pole \mathbf{H} , elektrické indukce \mathbf{D} a magnetické indukce \mathbf{B} popsat tzv. Maxwellovými rovnicemi v integrálním, resp. diferenciálním tvaru – viz Tab. 4.

	integrální tvar	diferenciální tvar
1. Maxwellova rovnice	$\oint_c Hdl = I + \frac{d\psi}{dt} \quad (\text{VII.1.})$ (zákon celkového proudu)	$\text{rot}H = j + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (\text{VII.2.})$
2. Maxwellova rovnice	$\oint_c Edl = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (\text{VII.3.})$ (Faradaův indukční zákon)	$\text{rot}E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (\text{VII.4.})$
3. Maxwellova rovnice	$\oint_s Dds = Q \quad (\text{VII.5.})$ (Gaussova věta)	$\text{div}D = \rho \quad (\text{VII.6.})$
4. Maxwellova rovnice	$\oint_s Bds = 0 \quad (\text{VII.7.})$ (zákon spojitosti mag. indukčního toku)	$\text{div}B = 0 \quad (\text{VII.8.})$

Tab. 4 – Přehled Maxwellových rovnic v integrálním a diferenciálním tvaru

Při analýze optických jevů lze v dostatečné vzdálenosti od zdroje elektromagnetického záření zanedbat 2 elektrické veličiny – hustotu elektrického proudu j a objemovou hustotu

elektrického náboje ρ . Odezvu materiálů na působení elektromagnetického záření je možné popsat následujícími vztahy, které vzájemně propoují \mathbf{D} a \mathbf{E} , \mathbf{B} a \mathbf{H} , \mathbf{j} a \mathbf{E}

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (\text{VII.8.})$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (\text{VII.9.})$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (\text{VII.10.})$$

kde

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r [-] \quad (\text{VII.11.})$$

$$\mu = \mu_0 \mu_r [-] \quad (\text{VII.12.})$$

Odezva materiálů přitom závisí primárně na energii dopadající elektromagnetické vlny. Permittivita je pak funkcí úhlové frekvence ω vlny. Obecně se tato závislost popisuje komplexní funkcí, jež se označuje jako dielektrická funkce

$$\varepsilon_D = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{VII.13.})$$

Jak je uvedeno v *Kap. VII. – 2.2.1.*, ε_D je spjata s další veličinou související s odezvou materiálu na elektromagnetické záření, s komplexním indexem lomu.

Integrální vztahy mezi reálnou a imaginární částí veličin, jež souvisí s problematikou optické odezvy materiálu, popisují tzv. Kramers-Kronigovy relace.

Co se týká využití spektroskopických metod, nachází velice široké uplatnění, a to nejen v oblasti výzkumu a vývoje TF FV, ale také ve zdravotnictví, v oblasti ochrany životního prostředí, atd. Pokud jde o konkrétní využití těchto metod, slouží kromě jiného k analýze a studiu základních vlastností atomů i molekul, k detekci výsledků chemických a fyzikálně-chemických procesů, apod. Důvodem jejich širokého použití je poměrně velká rychlost stanovení a malé nároky na množství vzorku.

Interakce elektromagnetického řízení s materiálem charakterizují energetické změny, které jsou spojeny s přítomností kovalentních (popř. koordinačních) vazeb a valenčních elektronů v molekulách. Na základě typu interakcí mezi látkou a zářením lze molekulovou spektroskopii rozdělit na emisní, absorpční a luminiscenční. Zatímco v prvním případě látka, jež je uvedena do energeticky vyššího, tzv. excitovaného stavu, záření emituje, v případě absorpce je elektromagnetické záření látkou absorbováno. Luminiscenční spektroskopie kombinuje obě tyto možnosti – látka záření nejprve absorbuje a přechází do excitovaného stavu, následně se však přebytku energie zbaví emisí²⁸ elektromagnetického záření.

Kromě typu interakce lze metody spektroskopie rozdělit také podle typu interagujících částic, typu kvantového přechodu a použité spektrální oblasti (viz Tab. 5). Podle prvního z hledisek se rozlišuje spektroskopie atomová a molekulová, podle druhého pak spektroskopie elektronová, vibrační a rotační. Podle třetího rozdělujeme spektroskopické metody na spektroskopii v ultrafialové (ve zkratce UV) a viditelné (Vis) oblasti, v infračervené (IR) oblasti a dále v oblasti mikrovlnné. [26],[54]

²⁸ Podle doby trvání emise se dále luminiscenční spektroskopie rozděluje na fluorescenci (emise má velmi krátké trvání) a na fosforescenci (emise trvá delší dobu po ukončení ozáření látky).

spektrální metoda dle typu kvantového přechodu	použitá spektrální oblast		
	UV a Vis	IR	mikrovlnná
elektronová spektroskopie (vibronické přechody)	UV-Vis absorpční spektroskopie		
	luminiscenční spektroskopie		
vibrační spektroskopie (rotačně-vibrační přechody)	Ramanova spektroskopie	IR spektroskopie	
rotační spektroskopie (rotační přechody)	Ramanova spektroskopie		mikrovlnná spektroskopie

Tab. 5 – Klasifikace metod molekulové spektroskopie

2. UV - Vis spektroskopie

Jak bylo uvedeno v *Kap. V. – 2.*, základ tandemových článků tvoří několik polovodičových struktur o různé šířce zakázaného pásu, díky které každá ze struktur absorbuje jen část dopadajícího elektromagnetického slunečního záření, což v důsledku vede k maximalizaci energetické využitelnosti fotonů, tzn. ke zvýšení účinnosti FV článku. V souvislosti s tím se věnuje pozornost především 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.

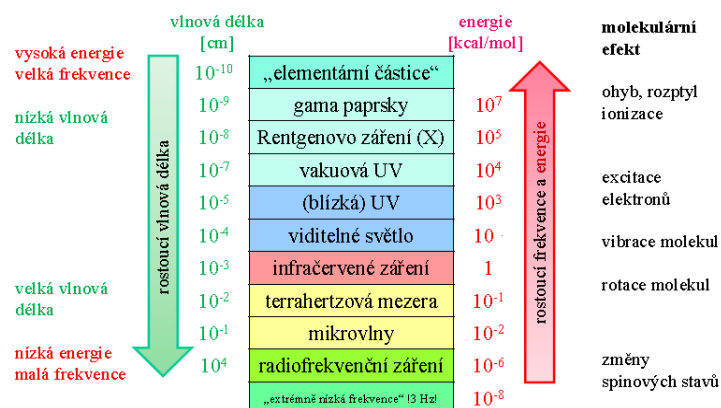
UV-Vis spektroskopie, někdy označovaná elektronová spektroskopie, je experimentální metodou ze skupiny molekulových absorpčních spektrometrií. Jde o metodu zkoumající změny ve spektru elektromagnetického slunečního záření, které mohou nastat při průchodu elektromagnetického záření určitým prostředím. 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 záření IR. Z toho důvodu dochází po jeho absorpci k excitování elektronového systému, tzn. molekula změní po interakci s UV a Vis zářením svůj elektronový stav, k čemuž je nutná energie záření cca 10 eV.

Jestliže má 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

$$\Delta E = E_p - E_q = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (\text{VII.14.})$$

Energeticky nejnáročnější jsou přitom přechody mezi elektronovými hladinami, které způsobuje nejčastěji právě absorpce UV a Vis záření, jak je znázorněno na Obr. 57. Při

absorpčním měření je část ze vstupujícího toku záření absorbována zkoumaným vzorkem a zbytek v ideálním případě vzorkem projde.



Obr. 57 – Spektrum elektromagnetického záření a jeho molekulární efekty [36]

Principem UV-Vis spektroskopie je měření poměru intenzity elektromagnetického záření I , která zkoumaným vzorkem (v tomto případě je vzorkem i -vrstva Si) prochází, ku intenzitě záření I_0 dopadající na vzorek. Tento poměr se označuje pojmem „transmitance“ T (někdy se používá pojem transmisní faktor τ) a vyjadřuje se v %. Transmitance je tedy v podstatě činitel prostupu záření, resp. relativní část prošlého záření. Propustnost TF pro záření je přitom omezena absorpční hranou, kterou určuje optická šířka zakázaného pásu (viz *Kap. VII. – 2.3.1.*). Platí, že je-li $T = 100 \%$, analyzovaný TF vzorek záření zcela propouští, tzn. neabsorbuje. Naopak v případě, kdy $T = 0 \%$, je dopadajícího záření zcela absorbováno. Matematicky je možné transmitanci definovat vztahem

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{VII.15.})$$

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

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{VII.16.})$$

Hodnota absorbance je ovlivněna nejen vlnovou délkou dopadajícího elektromagnetického záření, ale také tloušťkou vrstvy, kterou záření prochází, a koncentrací. Závislost mezi absorbancí A , absorpčním koeficientem α , tloušťkou vrstvy d a koncentrací c formuluje Lambert-Beerův zákon

$$A = \alpha dc \quad (\text{VII.17.})$$

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

2.1. Experimentální vybavení

2.1.1. UV-Vis spektrofotometr SPECORD 210 BU

Experimenty jsem prováděla na dvoupruskovém UV-Vis spektrofotometru SPECORD 210 BU (viz Obr. 58) umístěném v Laboratoři optické spektroskopie, který je schopen měřit transmitanci, absorbanci a reflektanci jak pevných vzorků, tak i roztoků, a to 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.

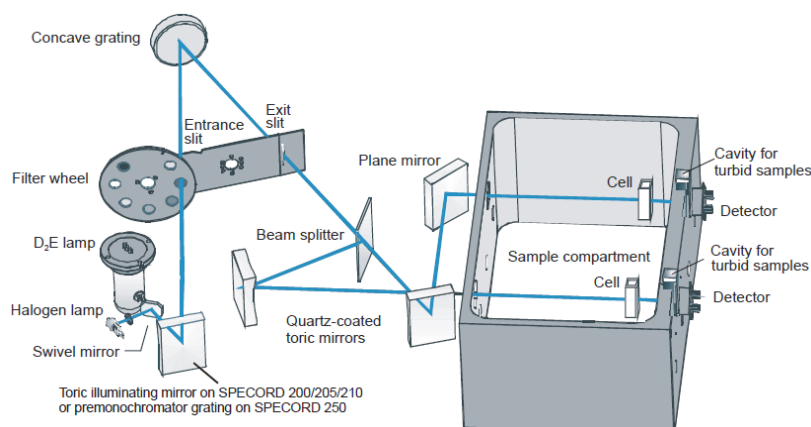
Tyto světelné zdroje generují záření, které vstupuje, dříve než projde zkoumaným a referenčním vzorkem, do tzv. monochromátoru, tj. zařízení izolující z polychromatického záření úzký pás vlnových délek. Tvoří ho mřížka v kombinaci se štěrbinami a odrazovými zrcadly. Nakláněním mřížky lze plynule měnit vlnovou délku záření. Rozsah vlnových délek, které z monochromátoru vychází, je pak 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 pohybujícím se magnetu. Z monochromátoru záření „putuje“ na soustavu zrcadel, která toto rozdělí mezi vzorek zkoumaný a referenční. Oba tyto vzorky²⁹ jsou umístěny v držáku v dráze procházejícího paprsku. Jako detektory záření, které projde vzorky, slouží dva fotodetektory s chlazením pomocí Peltierova článku. Porovnáním intenzity záření, které analyzovaným TF vzorkem prochází, s intenzitou záření procházejícího referenčním vzorkem je získána 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 vlnových délek je max 0,3 nm), rychlostí měření spekter až cca 6000 nm/min a příslušenstvím, kterým je 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°, nebo integrační sféra pro měření difúzní transmitance a difúzní reflektance. [72]



Obr. 58 – UV-Vis spektrofotometr SPECORD 210 BU, měřící místo

²⁹ V případě, že by se jednalo o vzorky kapalné, byly by tyto umístěny v kyvetách.



Obr. 59 – Schéma UV-Vis spektrofotometru SPECORD 210 BU [72]

2.1.2. 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 spolu s přístrojem. V NTC se však nepracuje jen s tímto. Byly zde vyvinuty další dva 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 jsem využila 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 určené pro fitování (např. nástroj *Peak Analyzer* určený k zjišťování píků a dalších parametrů v měřených spektrech), statistické nástroje (např. nástroj *Descriptive Statistics*, *Correlation Analysis* a *Survival Analysis*), 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]

2.2. Popis a výstup experimentů

Pokud jde o určování vlastností Si TF pomocí UV-Vis spektroskopie, postupovala jsem následovně. Nejprve byl přístroj 2 h temperován. Následovalo měření reference, v tomto případě se jednalo o vzduch, tzn. držák na vzorky umístěný v pravé části přístroje byl prázdný. Poté byly do držáku postupně umísťovány jednotlivé analyzované Si TF vzorky a měřena transmittanční spektra. Samotná měření byla ve všech případech spuštěna ikonou *Start measurement*.

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 nesespecifickými ztrátami intenzity záření. Intenzita, která byla naměřena při referenčním měření, se považuje za 100 %, tzn. transmitance referenčního vzorku je 100 % a transmitance vzorků měřených je vždy menší.

2.2.1. Transmittanční spektra

Primárním výstupem experimentální metody je záznam údajů ve formě transmittančního spektra neboli spektrogramu. Jde o závislost intenzity absorpce, kterou lze charakterizovat buď transmitancí, nebo absorpencí, popř. závislost emise (tj. veličina úměrná počtu přechodů mezi jednotlivými energetickými hladinami) na energii elektromagnetického záření, event. na veličinách od této odvozených (tj. vlnová délka, frekvence, atd.).

Z transmittančních spekter jednotlivých TF vzorků jsem následně určila s využitím matematických funkcí (Cauchyho vztah), resp. modelů (Sellmeierův model) jak informace týkající se propustnosti TF pro dané vlnové délky, resp. integrální propustnosti pro určitý spektrální rozsah, tak některé další parametry ovlivňující významnou měrou vlastnosti TF FV článku – např. 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 tzv. komplexní index lomu $N(\omega)$, jehož reálnou, resp. imaginární částí, je index lomu $n(\omega)$, resp. koeficient extinkce $k(\omega)$. Reálná složka přitom charakterizuje fázovou rychlost šíření elektromagnetické vlny ve vodivém prostředí a odpovídá indexu lomu dielektrika, složka imaginární pak charakterizuje tlumení elektromagnetické vlny v absorbujícím prostředí. Alternativou k zápisu je zápis na základě energie fotonů elektromagnetického záření E .

$$\tilde{N}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{VII.18.})$$

$$\tilde{N}(E) = n(E) + ik(E) \quad (\text{VII.19.})$$

Obecně se komplexní index lomu používá u materiálů, které nejsou transparentní, tzn. materiálů, které absorbují část dopadajícího záření. U materiálů transparentních se hovoří pouze o indexu lomu. Hodnota indexu lomu TF úzce 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 vzájemně svázán i s dielektrickou funkcí, která charakterizuje odezvu materiálu na vnější elektromagnetické pole, a to vztahem

$$\varepsilon_D(\omega) = \tilde{N}^2(\omega) \quad (\text{VII.20.})$$

Vzhledem k tomu, že je extinkční koeficient k spjatý dle vztahu (VII.21.) s absorpčním koeficientem α , poskytuje imaginární složka komplexního indexu lomu informace o tom, zda materiál absorbuje, nebo neabsorbuje dopadající záření.

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{VII.21.})$$

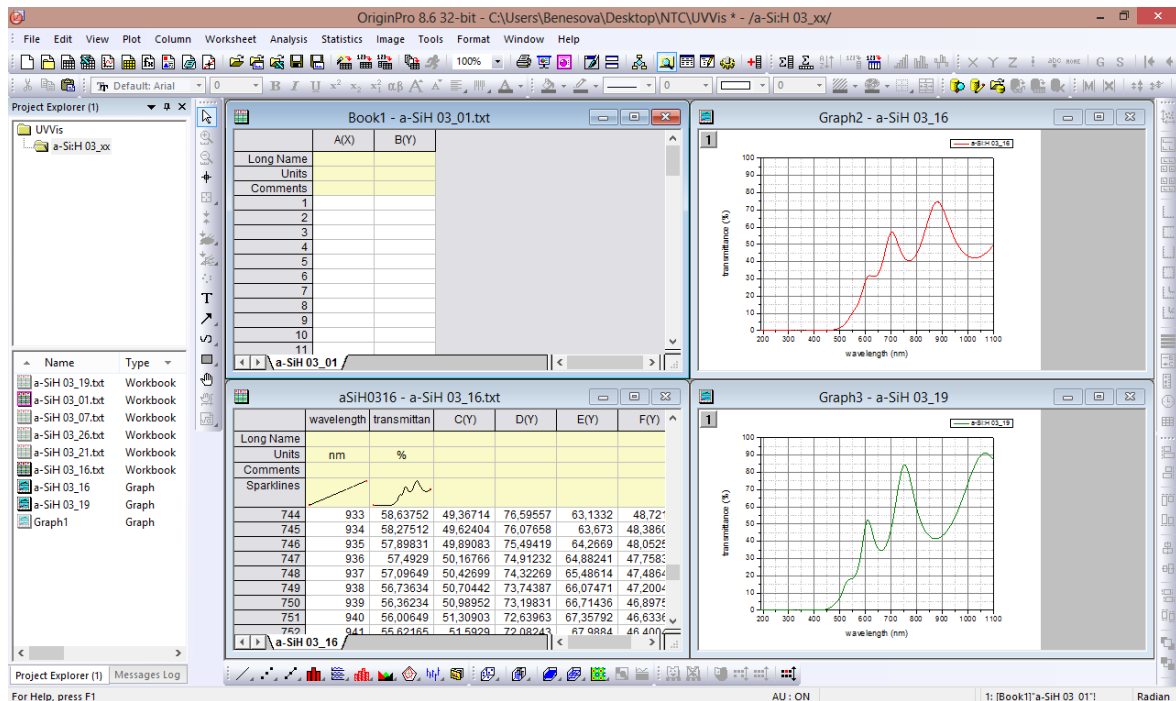
Kromě koeficientu extinkce má koeficient α souvislost také s intenzitou záření I_0 , které na zkoumaný vzorek dopadá, a intenzitou záření I od vzorku se odrážejícího. Koeficient α je možné definovat prostřednictvím intenzity I na pozici x v TF o tloušťce d , kde na pozici $x = 0$ je intenzita I_0 [54]

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{VII.22.})$$

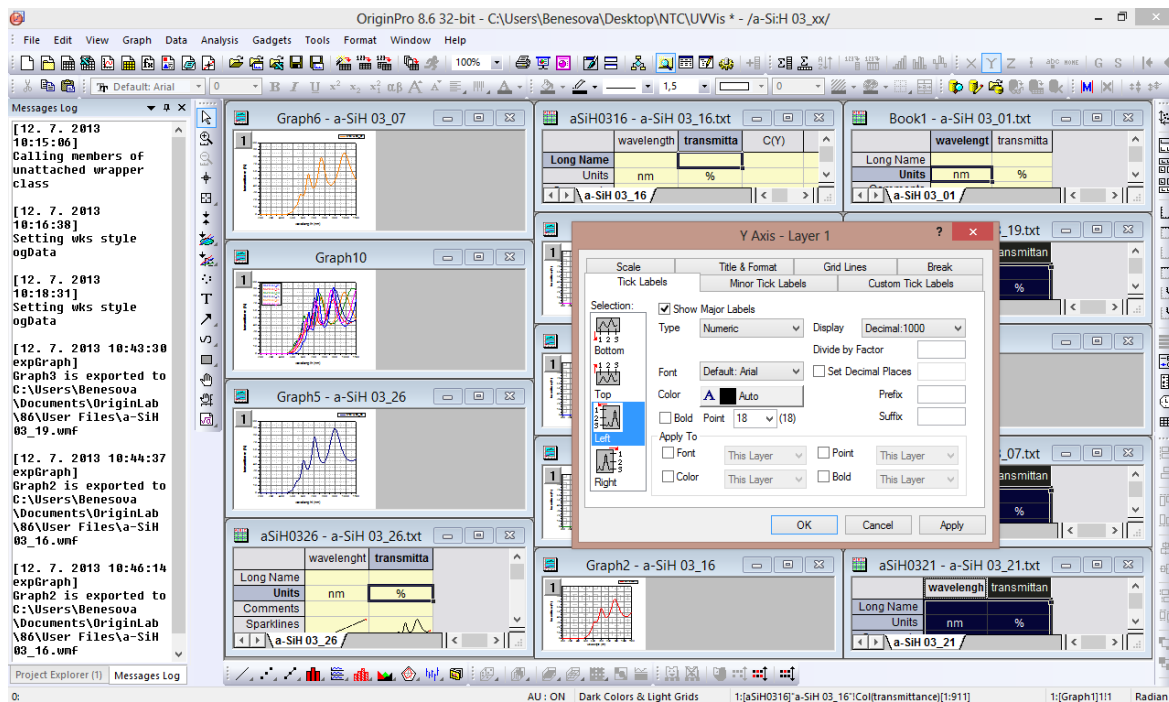
2.3. Vyhodnocení experimentů

2.3.1. Transmittanční spektra pro deponovanou sérii vzorků

Transmittanční spektra pro sérii Si TF vzorků jsem získala s využitím spektrofotometru SPECORD 210 (viz Obr. 58), resp. pomocí SW WinASPECT a OriginPro 8.6 (viz Obr. 60 a Obr. 61). Tato byla měřena v rozsahu vlnových délek 190 nm až 1100 nm, jak je zřejmé z Obr. 62a-f a Obr. 63, resp. z Tab. 6, která shrnuje hodnoty transmittancí T pro vybrané vlnové délky u vzorku a-Si:H 03_01. Z důvodu značné velikosti souboru naměřených hodnot T (v řádech několik tisíc hodnot) jsou pro ukázkou obsahem tabulky jen vybrané údaje týkající se čistě amorfního vzorku. U několika vlnových délek v oblasti UV záření byla naměřena mírně záporná hodnota T . Příčinou je chyba spektrofotometru.



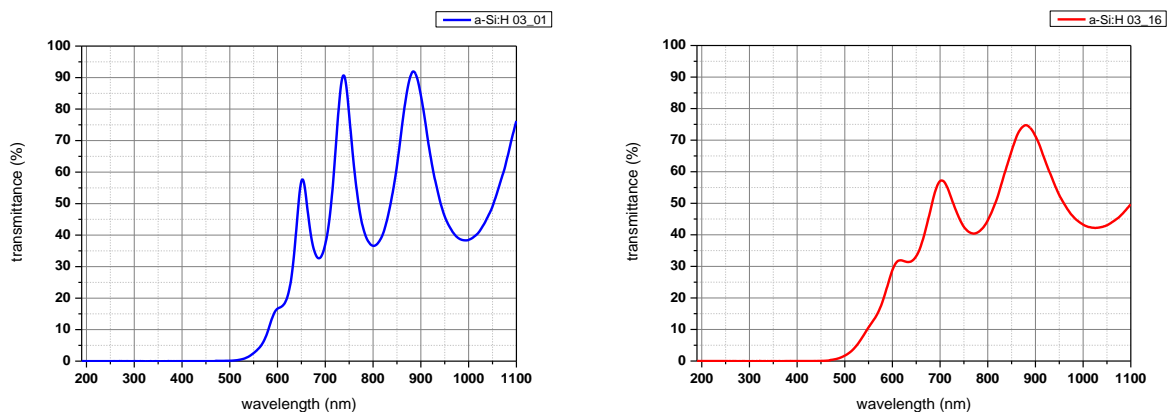
Obr. 60 – Ukázka I ze SW OriginPro 8.6

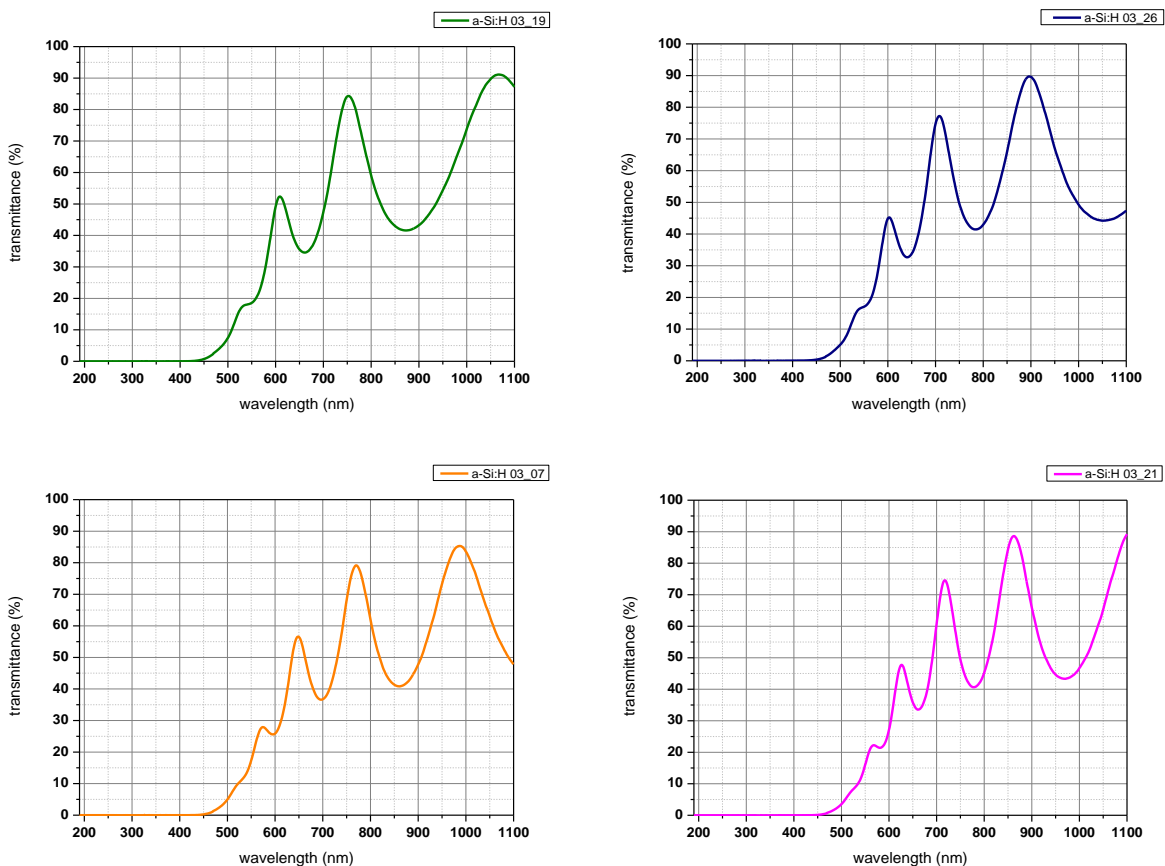


Obr. 61 – Ukázka II ze SW OriginPro 8.6

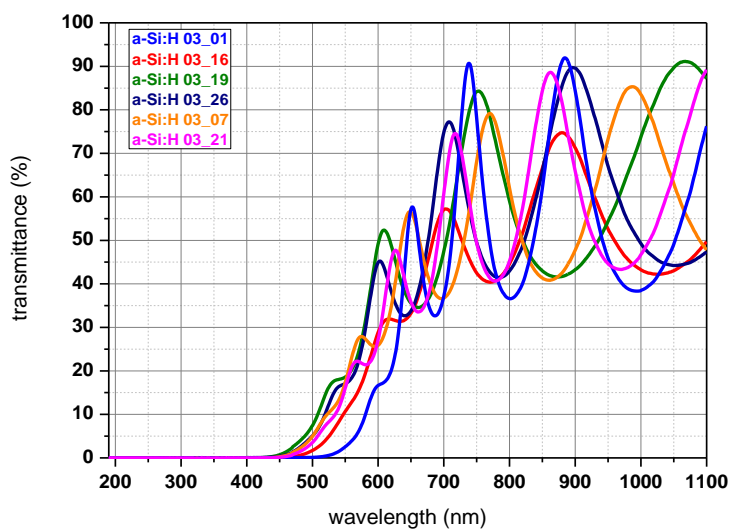
vzorek 03_01							
λ [nm]	T [-]	λ [nm]	T [-]	λ [nm]	T [-]	λ [nm]	T [-]
190	0,00000	213	0,00000	236	0,00001	282	0,00011
259	-0,00010	305	0,00001	328	0,00010	351	-0,00054
376	0,00011	407	0,00001	432	-0,00010	463	0,00001
488	0,00101	519	0,00402	575	0,07621	598	0,16394
635	0,34464	654	0,57304	691	0,33130	710	0,46822
747	0,83025	766	0,53976	803	0,36633	821	0,40579
822	0,40953	877	0,89828	878	0,90317	933	0,55335
934	0,54705	989	0,38403	990	0,38373	1044	0,47442
1045	0,47360	1059	0,53184	1073	0,60009	1072	0,59546
1073	0,60003	1086	0,67851	1087	0,68494	1100	0,76254

Tab. 6 – Hodnoty transmittancí vzorku a-Si:H 03_01 pro vybrané vlnové délky





Obr. 62a-f – Transmittanční spektra pro jednotlivé Si TF



Obr. 63 – Porovnání transmittančních spekter

2.3.1.1. *Vliv vlnové délky na hodnoty transmittance*

Z Obr. 62a-f a Obr. 63 vyplývá, že se transmittanční spektra pro jednotlivé vzorky poměrně výrazně liší. Zatímco u vzorků, v nichž převažuje amorfni fáze nad fází mikrokrytalickou, mají hodnoty transmittančních maxim a minim s rostoucí vlnovou délkou λ jen nepatrně vzestupný charakter, u vrstev s převahou mikrokrytalické 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 amorfni fáze. Naopak v IR oblasti (od 790 do 1100 nm) vykazují vyšší hodnotu transmittance T TF s vyšším ředěním R , tj. vrstvy mikrokrytalické. Právě to je jedním z důvodů, proč je velmi výhodné využití TF z a-Si:H a μ c-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.

2.3.1.2. *Vliv vlnové délky na posun absorpční hrany*

Odlišnosti nejsou jen v průběhu závislosti transmittance T na vlnové délce λ , ale i v různém posunu absorpční hrany. Pojem „absorpční hrana“ lze vysvětlit pomocí přechodu elektronu z valenčního do vodivostního pásu³⁰. Tento nastává pouze 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 (u polovodičových materiálů se jedná většinou o IR oblast spektra), kdy tyto nejsou schopny excitovat tzv. 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. amorfni TF vzorky, mají absorpční hrana strmější v porovnání s polovodičovými materiály se zakázaným pásem nepřímým, tzn. TF s převažující mikrokrytalickou fází. Pro absorpční hrana, resp. pro minimální frekvenci ν_{\min} , při níž dochází k přímému přechodu, platí

$$h\nu_{\min} = E_g \quad (\text{VII.23.})$$

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

$$h\nu_{\min} = E_g - E_F \quad (\text{VII.24.})$$

V souvislosti s různým posunem absorpční hrany byl sledován tzv. kvantový velikostní jev QSE (z angl. Quantum Size Effect). Jedná o jev, kdy jsou elektrické, optické, tepelné a mechanické vlastnosti pevných látek do určité míry ovlivněny snížením velikostí 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

³⁰ Absorpce vyvolaná přechodem elektronu mezi valenčním pásem a pásem vodivostním je jedním ze 3 typů absorpcí, které se mohou vyskytnout u polovodičových materiálů. K dalším patří absorpce volnými nositeli, absorpce elektrony vázanými na hladinách nečistot a absorpce mřížky.

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. 62a-f a Obr. 63). Tento tzv. modrý posun energií šířky zakázaného pásu k vyšším hodnotám energie E , resp. nižším hodnotám vlnové délky λ , pozorovaný v souvislosti s rostoucím ředěním R nastává v důsledku vytvoření / snížení velikosti krystalitů s různými dielektrickými konstantami (např. relativní permitivita ϵ_r).

Obecně platí, že s rostoucí tloušťkou TF roste počet roztylových 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 transmittančních minim, resp. maxim. Čím více minim, resp. maxim transmittančního spektrum obsahuje, tím větší je tloušťka Si TF. Počet minim a maximum je „odrazem“ již zmíněného interferenčního jevu.

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

2.3.2. Fitování

2.3.2.1. Obecně o 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 transmittančních 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) , ... (x_N, y_N) , pak získáme díky fitování funkční závislost $Y = f(X)$. V tomto případě se jedná např. o závislost $n(\lambda)$.

S využitím regresní analýzy je možné závislost dále upravit. Základem regresní analýzy je předpoklad, že nezávisle proměnná X je deterministická veličina a závisle proměnná Y je veličina stochastická. Jinak řečeno: rozptyl proměnné X není náhodný, naopak u proměnné Y náhodný je. Pokud vyneseme 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 lze usuzovat teoretický průběh funkce. Za účelem jeho získání je nutné hledat aproximační funkce, jež jsou často lineárními kombinacemi konečného počtu funkcí $f_k(x_i)$. Pro jednotlivé konkrétní případy však neexistuje obecný matematický popis, který by umožnil nalezení co nejvhodnější aproximační funkce. Optimální aproximační funkce se tedy proto hledá na základě matematické statistiky, přičemž je možné dokázat, že nejlepší odhad lze získat s využitím metody nejmenších čtverců.

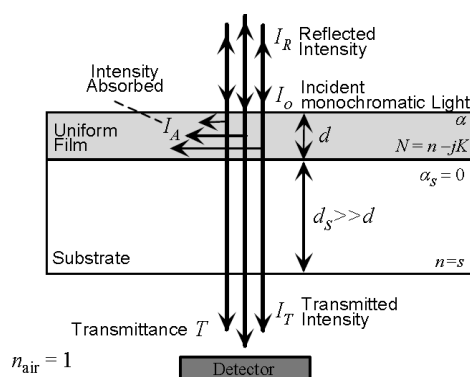
2.3.2.2. Software použitý pro fitování

Pro fitování transmittančních spekter jsem použila SW TF-SpecFit a TF-SpecGap. Jedná se o SW, který byl vyvinutý přímo v NTC a který je implementován do prostředí MATLAB (konkrétně jde o verzi 2007 nebo vyšší). TF-SpecFit tvoří několik skriptových souborů o příponě *.m* a jeden soubor s příponou *.fig*, jenž je určen pro grafické rozhraní. Instalace tohoto SW se neprovádí. Hlavní spustitelný soubor je pojmenován *TF_SpecFit.m*. Využit byl tento SW za účelem zjištění tloušťky Si TF a jejich indexu lomu. Pokud jde o SW TF-SpecGap, tento byl využit k tzv. poloautomatickému určení optické šířky zakázaného pásu polovodiče, tj. jednoho z nejdůležitějších parametrů souvisejících z navrhováním struktury tandemového FV článku.

2.3.3. Praktické využití softwaru TF-SpecFit

2.3.3.1. Swanepoelův model

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



Obr. 64 – Vysvětlení Swanepoelova modelu [68]

Jak znázorňuje Obr. 64, 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]

$$T(\lambda) = \frac{A'x}{B'x - C'x + D'x^2} \quad (\text{VII.25.})$$

$$A' = 16s(n^2 + k^2) \quad (\text{VII.26.})$$

$$B' = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2] \quad (\text{VII.27.})$$

$$C' = \left[(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1) \right] 2 \cos \varphi$$

$$- k \left[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2) \right] 2 \sin \varphi \quad (\text{VII.28.})$$

$$D' = \left[(n-1)^2 + k^2 \right] \left[(n-1)(n-s^2) + k^2 \right] \quad (\text{VII.29.})$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (\text{VII.30.})$$

$$x = e^{-\alpha d} \quad (\text{VII.31.})$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{VII.32.})$$

2.3.3.2. Disperzní modely pro určení indexu lomu a extinkčního koeficientu

Závislost indexu lomu n , resp. extinkčního koeficientu k na vlnové délce λ udává tzv. charakteristická disperze látky $\partial n / \partial \lambda$, kterou lze určit derivováním disperzní závislosti. Její průběh se vyjadřuje různými aproximačními rovnicemi (viz Tab. 7), které se využívají kromě jiného právě při aplikaci Swanepoelova modelu.

První z možných rovnic je tzv. Cauchyův vztah pojmenovaný podle svého autora – Augustina Louise Cauchyho. Vztah představuje empirický model pevné látky, který se používá pro popis neabsorbujícího, popř. slabě absorbujícího materiálu, a to ve Vis části spektra. Využívá se tedy proto primárně pro transparentní materiály (např. SiO_2 nebo oxid hlinitý Al_2O_3) a tam, kde index lomu n klesá s rostoucí vlnovou délkou záření λ . Není příliš ideální pro fitování v oblasti blízké IR oblasti. Rovnice vychází ze skutečnosti, 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 roku 1836 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 z roku 1871, který je určitým zobecněním předchozí rovnice. Stejně jako Cauchyův vztah, tak i Sellmeierův empirický vztah se v praxi využívá pro transparentní materiály (zejména pro materiály, které mají $k = 0$, ale nejen pro ně) a dále pro 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 model³¹ – jeden z disperzních modelů dielektrické funkce, který popisuje dobře amorfní 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 tedy 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 vychylovány.

³¹ Ve vztahu pro reálnou část komplexního indexu lomu představuje první člen na pravé straně (tzn. 1) dielektrickou funkci pro $\lambda = 0$.

Čtvrtou potenciálně použitelnou metodou jsou Forouhi-Bloomerovy disperzní relace³², které byly primárně vyvinuté pro modelování komplexního indexu lomu krystalických polovodičů. Prakticky se využívají při analýze vlastností série polovodičových TF, a to s využitím měření reflektance. Posledním modelem, s jehož pomocí lze určit indexy n a k , je tzv. Drudeho model. Tento lze však aplikovat téměř výhradně na kovy, u kterých je dielektrická funkce silně závislá na volných nosičích elektrického náboje.

název	reálná část	imaginární část
Cauchyho vztah	$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} + \dots \quad (\text{VII.33.})$	$k(\lambda) = A_k + \frac{B_k}{\lambda^2} + \frac{C_k}{\lambda^4} + \dots \quad (\text{VII.34.})$
	A_n, B_n, C_n , resp. A_k, B_k, C_k – vyrovnávací parametry	
Sellmeierův vztah	$n(\lambda) = \left(A_n + \frac{B_n \lambda^2}{\lambda^2 - C_n} \right)^{1/2} \quad (\text{VII.35.})$	$k(\lambda) = \left[n(\lambda) \left(B_1 \lambda + \frac{B_2}{\lambda} + \frac{B_3}{\lambda^3} \right) \right]^{-1} \quad (\text{VII.36.})$ nebo $k(\lambda) = 0 \quad (\text{VII.37.})$
	A_n, B_n, C_n , resp. B_1, B_2, B_3 – vyrovnávací parametry	
Tauc-Lorentzův klasický oscilační model	$n^2 - k^2 = 1 + \frac{A \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2 + \frac{g \lambda^2}{\lambda - \lambda_0}} \quad (\text{VII.38.})$	$2nk = \frac{A \sqrt{g} \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + g \lambda^2} \quad (\text{VII.39.})$
	λ_0 – oscilační centrální vlnová délka, A – oscilační síla, g – tlumící faktor	
Forouhi-Bloomerova disperzní relace	$n(E) = n(\infty) + \sum_{i=1}^q \frac{B_{oi} E + C_{oi}}{E^2 - B_i E + C_i} \quad (\text{VII.40.})$	$k(E) = \sum_{i=1}^q \frac{A_i (E - E_g)^2}{E^2 - B_i E + C_i} \quad (\text{VII.41.})$
	$B_{oi} = \frac{A_i}{Q_i} \left(-\frac{B_i^2}{2} + E_g B_i - E_g^2 + C_i \right) \quad (\text{VII.42.})$	
	$C_{oi} = \frac{A_i}{Q_i} \left((E_g^2 + C_i) \frac{B_i^2}{2} - 2 E_g C_i \right) \quad (\text{VII.43.})$	
	$Q_i = \frac{1}{2} (4 C_i - B_i^2)^{1/2} \quad (\text{VII.44.})$	
	$n(\infty), A_i, B_i, C_i, E_g$ – nezávislé vyrovnávací parametry	
Drudeho model	$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu)} \quad (\text{VII.45.})$	
	$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2}{m} \quad (\text{VII.46.})$	
	ω_p – plazmová frekvence, ν – elektronová rozptylová frekvence	

Tab. 7 – Disperzní modely pro určení indexu lomu a extinkčního koeficientu

Pro účely analýzy vlastností Si TF byl pro určování reálné části indexu lomu n jsem zvolila Sellmeierův vztah a pro imaginární složku indexu lomu k pak Cauchyho vztah, tzn. (VII. 35.) a (VII.34.). Z těchto vybraných modelů plyne závislost transmitance 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 $s(\lambda)$.

$$T(\lambda) = T(n(A_n, B_n, C_n), k(A_k, B_k, C_k), d, s(\lambda)) \quad (\text{VII.47.})$$

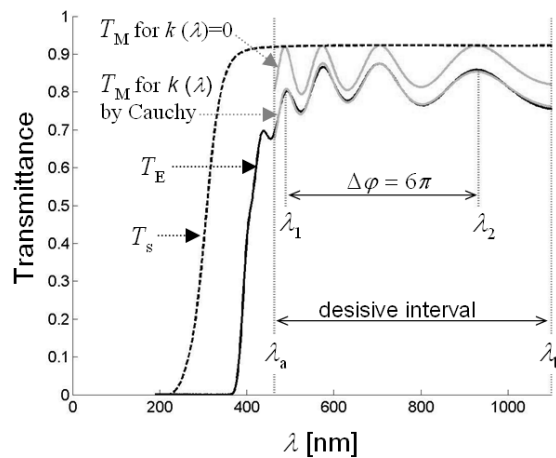
³² Vztah pro $n(E)$ uvedený v tab. je odvozený ze vztahu pro $k(E)$ s využitím Kramers-Kronigových relací.

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]

2.3.3.3. 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 extrémami v analyzovaném spektru.

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = 4\pi d \left(\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right) \quad (\text{VII.48.})$$



Obr. 65 – Transmittanční spektra

Umístění 2 různých lokálních extrémů v transmissním spektru, které se projevují jako interference, popisuje vlnová délka λ_i ($i = 1, 2$). Tato je názorně zakreslena v Obr. 65, 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 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, tzn. Sellmeierova vztahu (VII.35.), do vztahu pro fázový rozdíl $\Delta\varphi$ (VII.48.) získáme vztah pro predikovaný, tj. modelovaný, fázový posun $\Delta\varphi_M$

$$\Delta\varphi_M = 4\pi d \left[\left(\frac{A_n}{\lambda_1^2} + \frac{B_n}{\lambda_1^2 - C_n^2} \right)^{1/2} - \left(\frac{A_n}{\lambda_2^2} + \frac{B_n}{\lambda_2^2 - C_n^2} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{VII.49.})$$

Srovnání experimentálně získané hodnoty $\Delta\varphi_E$ s predikovanou hodnotou $\Delta\varphi_M$ umožňuje 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 čtvrtou mocninou vlnové délky λ . Hodnota C_n 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 fitujeme-li malý interval vlnových délek, postačují proto pouze první dva 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 $R_{\Delta\varphi}$

$$R_{\Delta\varphi} = \Delta\varphi_E - \Delta\varphi_M \quad (\text{VII.50.})$$

Dále musí být provedena optimalizace, jejímž účelem je buď korekce zvolené hodnoty parametru C_n nebo určení parametrů charakterizujících absorpci. To vede k nelineárnímu multiparametrickému optimalizačnímu procesu, během něhož se uplatňuje tzv. 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

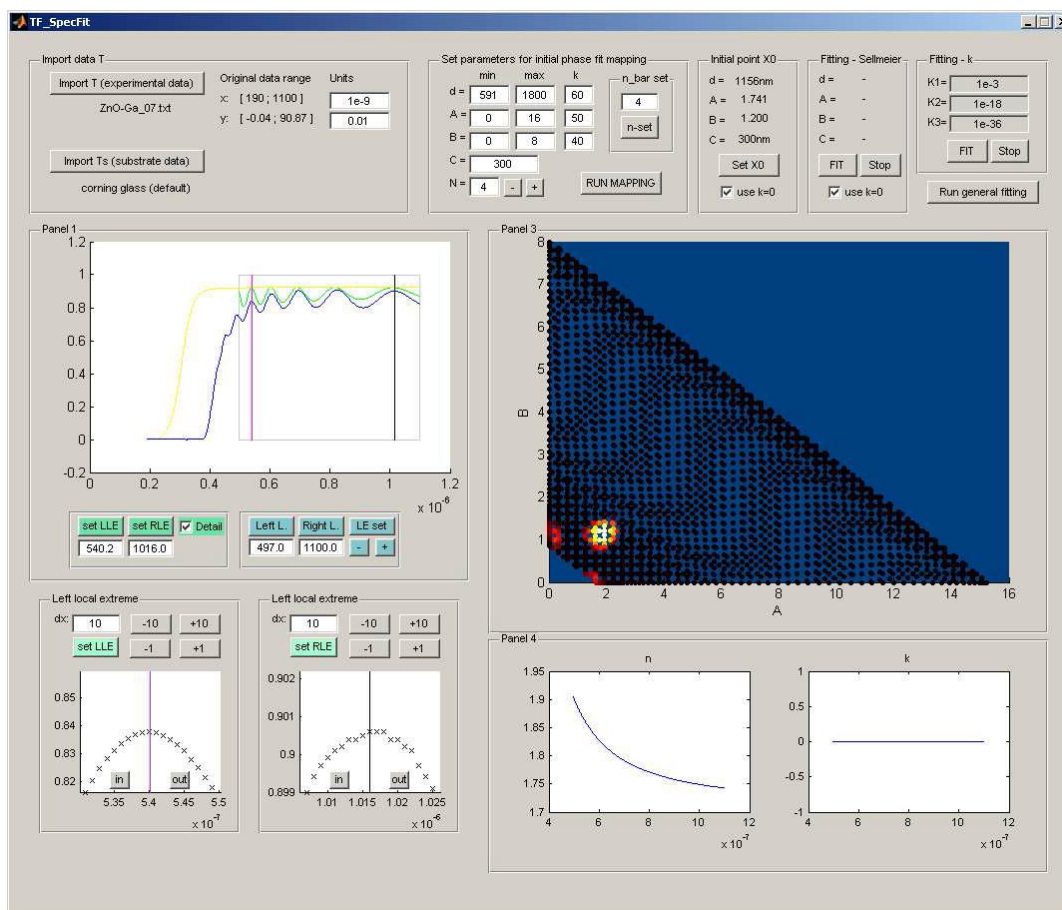
$$R_T = \frac{1}{\lambda_b - \lambda_a} \left[\int_{\lambda_a}^{\lambda_b} (T_E(\lambda) - T_M(\lambda))^2 d\lambda \right]^{1/2} \quad (\text{VII.51.})$$

2.3.3.4. Postup fitování parametrů

Prvním krokem při fitování s využitím TF-SpecFit byl import experimentálně získaných hodnot transmitance TF, resp. její závislosti na vlnové délce elektromagnetického záření (viz Panel 1). Dále je nutné do procesu fitování zahrnout také transmitanci substrátu T_s , na němž je TF deponována. Pokud nebude načten žádný soubor (např. transmitance substrátu nebyla UV-Vis spektrometrem měřena), používají se přednastavené hodnoty pro Corning glass. Ve 3. kroku byla provedena základní lokalizace extrému následována zpřesněním jejich polohy.

Neméně důležité bylo nastavení parametrů pro mapování fázového rozdílu a vytvoření scatter grafu (tzn. mapy). Pro daný fázový rozdíl $2N\pi$ (parametr N určuje fázový rozdíl mezi nastavenými lokálními extrémy v násobcích 2π), parametr C a tloušťku vrstvy d_i , lze najít množinu bodů $[A_j, B_j]$, pro kterou je fázový rozdíl mezi zvolenými extrémy shodný jak pro model, tak pro experimentálně získané hodnoty transmitancí 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 pak může být následně zobrazena pomocí scatter grafu (viz Panel 3), v němž se zobrazují vyšší hodnoty odchylek červeně až černě, menší pak až bíle. Hustotu scatter zobrazení, resp. délku výpočtu určují parametry k , které udávají 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 pak byla provedena identifikace parametrů A , B , C , d a K_1 , K_2 , K_3 . Poté následovalo samotné fitování.



Obr. 66 – Ukázka ze SW TF-SpecFit

2.3.4. Praktické využití softwaru TF-SpecGap

SW TF-SpecGap jsem pak využila pro poloautomatické vyhodnocení tzv. efektivní³³ optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} , a to na základě Taucovy metody. Pro určení šířky SW používá výpočet z transmisního měření v oblasti absorpční hrany (souvislost mezi E_g a absorpční hranou byla popsána v *Kap. VII. – 2.3.1.2.*). Kromě jiného umožňuje interaktivní výběr oblasti blízké k absorpční hraně a následně automatické skenování polohy inflexních bodů i určení dalších několika kontrolních parametrů, které ukazují stabilitu hodnoty optické šířky zakázaného pásu vůči poloze inflexního bodu. Těmito parametry je např. linearita křivky v blízkém okolí inflexního bodu a tvar konkávně-konvexního přechodu.

³³ Pojmem „efektivní optická šířka zakázaného pásu“ se označuje taková šířka zakázaného pásu, která se určuje metodami optické spektroskopie u mikro-/nano-, atd. krystalického Si (s výjimkou mc-Si), a to za tzv. normálních podmínek (tj. nenulová teplota).

Šířka zakázaného pásu patří, jak bylo několikrát zmíněno, k nejdůležitějším parametrům polovodičů v souvislosti s jejich využitím v oblasti FV I., II. i III. generace. Zásadní je pro tuto aplikaci skutečnost, že se u polovodičových materiálů rozlišují na základě souřadnic valenčních a vodivostních pásů dva typy zakázaného pásu, a to elektrický a optický. V souladu s tímto se tyto materiály rozdělují na přímé a nepřímé. Typickým představitelem nepřímých polovodičů je c-Si, jehož elektrická šířka zakázaného pásu dosahuje hodnoty cca 1,1 eV, šířka optická pak cca 2,4 eV. Naopak do skupiny polovodičů přímých patří a-Si, který charakterizuje šířka zakázaného pásu cca 1,7 eV³⁴. Ve všech případech se jedná 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} , při níž nabývá absorpční koeficient α hodnoty 10^4 cm^{-1} . 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 amorfnní fáze nad krystalickou, není tento rozdíl závislý na ředění R . [75],[83]

2.3.4.1. Použitý algoritmus

SW TF Spec-Gap 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 2. SW tedy využívá tzv. Taucovy definice, podle které je šířka zakázaného pásu u přímých polovodičů v oblasti střední absorpce určena vztahem vyjadřujícím parabolickou závislost hustoty stavů ve vrstvě na energii fotonů $h\nu$

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (\text{VII.52.})$$

Parametr B poskytuje informace o indukování neuspořádaností v závislosti na optické šířce zakázaného pásu E_g^{opt} daného materiálu, resp. na optickém přechodu elektronu mezi valenčním pásem a pásem vodivostním, jenž souvisí s neuspořádaností struktury materiálu. Hodnota parametru závisí na součinu oscilační síly zmíněného přechodu, deformačním potenciálu a střední odchylce atomových souřadnic (v případě a-Si pak 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 Taucovým grafem (viz Obr. 89), 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]

³⁴ Tato hodnota platí jak pro elektrickou, tak pro optickou šířku zakázaného pásu.

2.3.4.2. Postup fitování parametrů

V prvním 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 Taucovy definice (VII.52.) 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 druhá 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} .

2.3.5. Přehled parametrů získaných fitováním

Měřením transmittančních spekter Si TF, resp. následným fitováním, jsem získala tyto parametry – tloušťka TF d , index lomu n a efektivní optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} .

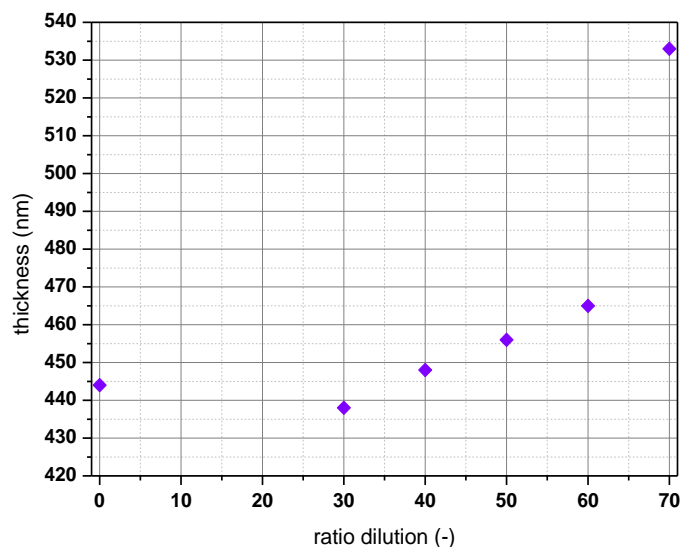
2.3.5.1. Tloušťka tenkých vrstev

Pokud jde o tloušťku vzorků, tuto jsem zjišťovala s pomocí výše zmíněného Swanepoelova modelu SW TF-SpecFIT. Následující Tab. 8 shrnuje kromě hodnot tloušťky d [nm] Si TF i vyrovnávací neboli fitovací parametry pro Cauchyho a Sellmeierův vztah, tzn. A_n [-], B_n [-], C_n [m], K_1 [-], K_2 [m²] a K_3 [m³]. Z této tabulky, resp. Obr. 67, je patrné, že se tloušťka TF 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 bezmála 100 nm vyšší.

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
A_n [-]	6,01750	-9,57016	4,67402	2,66778	2,59133	2,564804
B_n [-]	4,62807	17,09361	4,85716	6,25433	6,54972	6,52384
C_n [m]	4,5E-07	2,52E-07	3,95E-07	3,61E-07	3,54E-07	3,56E-07
K_1 [-]	0,06954	0,12121	0,025207	0,042096	0,04463	0,024367
K_2 [m²]	-1,0E-13	-1,4E-13	-4,4E-14	-6E-14	-5,6E-14	-4E-14
K_3 [m⁴]	3,48E-26	4,73E-26	2E-26	2,35E-26	2,21E-26	1,84E-26

Tab. 8 – Přehled tloušťky jednotlivých TF a fitovacích parametrů

Význam tloušťky TF (obecně jakéhokoli materiálu) 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. VII. – 2.3. 1.2.*) lze ji definovat jako maximální vlnovou délku odpovídající minimální energii, jíž je nutné dodat fotonem elektronu, aby mohl tento přejít z valenčního pásu do pásu vodivostního. K absorpci fotonu elektromagnetického záření tedy dochází jen v jistém rozmezí energií, a to 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.



Obr. 67 – 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. Právě proto mají FV články I. generace relativně velkou tloušťku. Jiná situace nastává u a-Si a μ -Si, tj. materiálů pro TF FV II. a III. generace, u nichž nad absorpční hranou absorpce prudce roste. K úplné absorpci Vis záření proto postačí vrstva o tloušťce méně než $1\ \mu\text{m}$. Do budoucna, zejména v souvislosti s rozvojem nanotechnologií (kvantových teček), lze očekávat další snižování tloušťky FV článků, resp. posun absorpční hrany směrem do UV oblasti vedoucí k větší pravděpodobnosti optického přechodu elektronů.

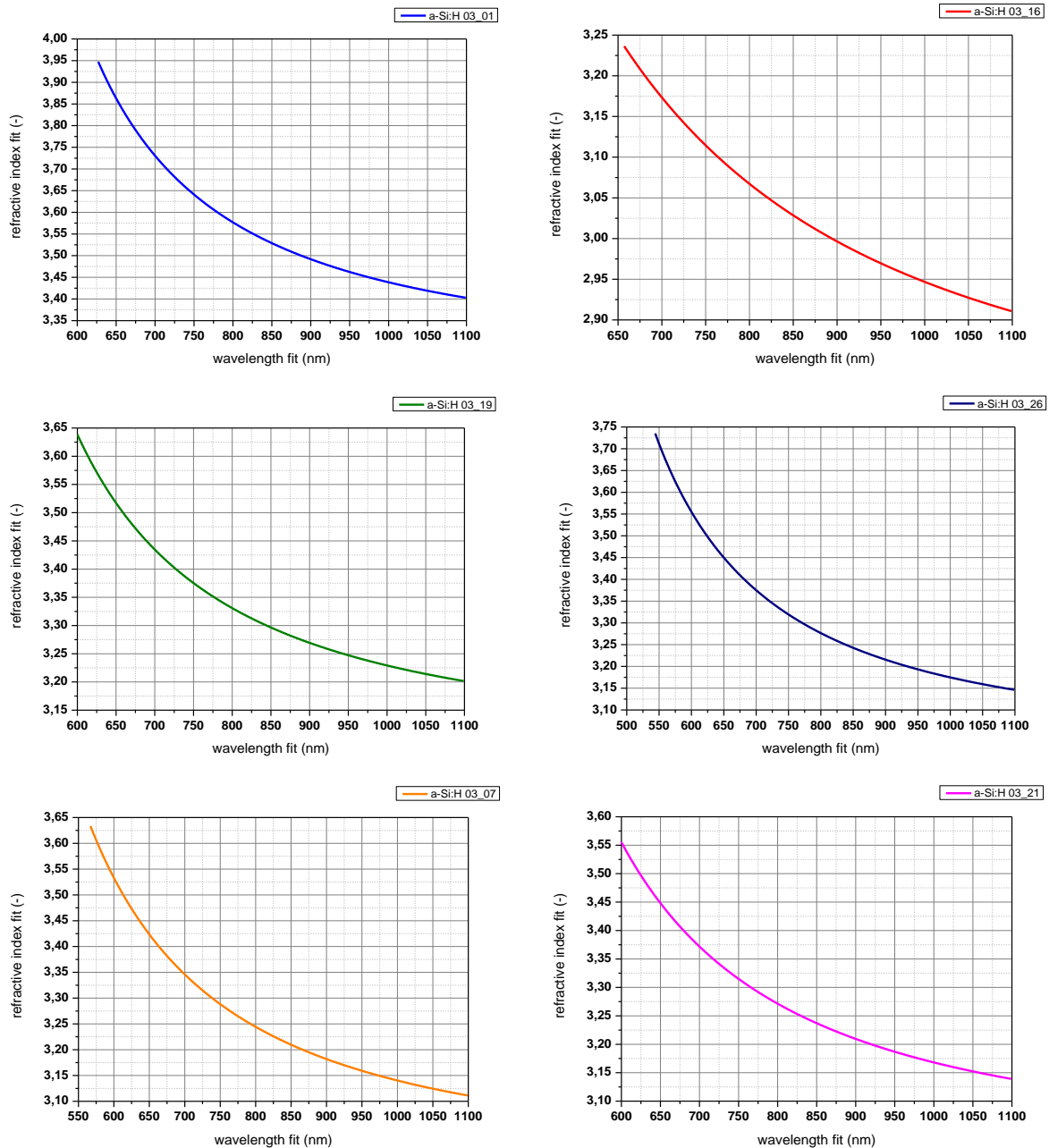
Obecně platí pravidlo, že čím má TF větší tloušťku, tím více obsahuje strukturálních nehomogenit, jenž vedou k absorpci (popř. odrazu) elektromagnetického záření v blízkosti absorpční hrany. Tloušťku TF je možné přibližně odvodit, jak bylo zmíněno (viz *Kap. VII. – 2.3.1.2.*), z počtu transmittančních 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 transmittančním spektru jsou patrná 2 výrazná maxima a 2 minima, a vrstvu a-Si:H 03_21 s 4 maximy a 3 minimy. Zatímco první z těchto vrstev 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 (tj. light trapping).

2.3.5.2. Index lomu, disperzní křivky

Druhým neméně důležitým parametrem Si TF, který jsem získala 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 (v němž je tato pro všechny frekvence stejná) ku jeho fázové rychlosti v uvažovaném prostředí. Závislost fázové rychlosti, resp. indexu lomu n na frekvenci f (vlnové délce λ) se označuje pojmem „disperze“. Disperzi lze 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 (VII.35.).

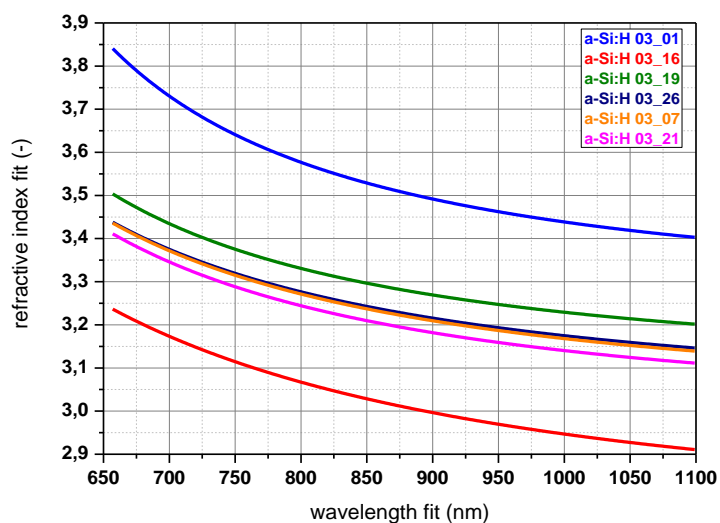
Graficky udávají závislost indexu lomu n na vlnové délce λ tzv. disperzní křivky. Pro většinu materiálů, Si TF nevyjímaje, se n v oblasti Vis spektra s rostoucí λ snižuje. Tento případ je označován jako tzv. normální disperze. Disperzní křivky pro jednotlivé Si TF znázorňují Obr. 68a-f. V Tab. 9 jsou pak uvedeny konkrétní hodnoty indexů lomu pro tyto vrstvy pro náhodně vybrané vlnové délky, resp. energie fotonů.



Obr. 68a-f – Disperzní křivky pro jednotlivé TF

energie [eV]	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
1,85074	3,80302	3,21595	3,48054	3,38945	3,41719	3,41465
670						
1,77143	3,73048	3,17343	3,43460	3,34587	3,37511	3,37176
700						
1,69863	3,67304	3,13654	3,39687	3,30946	3,33984	3,33584
730						
1,63158	3,62654	3,10429	3,36541	3,27864	3,30992	3,30539
760						
1,56962	3,58819	3,07592	3,33882	3,25227	3,28427	3,27930
790						
1,51220	3,55608	3,05083	3,31611	3,22951	3,26208	3,25674
820						
1,45882	3,52886	3,02852	3,29652	3,19231	3,24273	3,21982
850						
1,40909	3,50553	3,00858	3,27947	3,19231	3,22574	3,21982
880						
1,36263	3,48534	2,99069	3,26453	3,17698	3,21073	3,20458
910						
1,31914	3,46773	2,97457	3,25136	3,16336	3,19740	3,19104
940						
1,27835	3,45225	2,96000	3,23966	3,15122	3,18548	3,17895
970						
1,24000	3,43856	2,94677	3,22922	3,14033	3,17479	3,16810
1000						
1,20388	3,42638	2,94677	3,22922	3,13052	3,16516	3,15833
1030						
1,16981	3,41548	2,92373	3,21144	3,12165	3,15644	3,14949
1060						
1,13761	3,40569	2,91366	3,20382	3,11360	3,14853	3,14147
1090						

Tab. 9 – Hodnoty indexu lomu pro TF pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky



Obr. 69 – Porovnání disperzních křivek

Hodnoty n vykazují s rostoucí tloušťkou TF, resp. s rostoucím zastoupením krystalické fáze, klesající tendenci, což lze přisoudit klesající hustotě jednotlivých Si TF způsobené přítomností dutin a vakancí ve vrstvách s vyšším podílem mikrokystalické fáze, tj. právě v TF s vyšší tloušťkou. Tímto bylo ověřeno, že rostoucí tloušťka d a ředění R vede k TF, jenž obsahují mimo amorfni fáze, dutiny i další strukturální poruchy – tj. s rostoucí tloušťkou se tvoří více nehomogenit, které negativně ovlivňují elektrické vlastnosti FV článku.

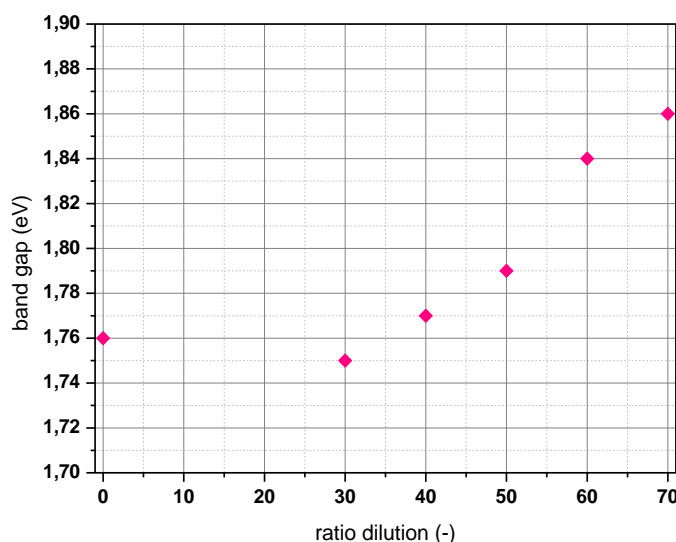
2.3.5.3. Efektivní optická šířka zakázaného pásu

Z transmittančních spekter vyplývají dále také 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. VII. – 2.3.1.2.*), v této souvislosti byl pozorován QSE jev, který je doprovázen posunem absorpční hrany k nižší λ s rostoucí tloušťkou TF, resp. s rostoucí hodnotou R . Tento vede k tzv. modrému posunu energie šířky zakázaného pásu k vyšším hodnotám energie, resp. nižším hodnotám vlnové délky, pozorovanému právě v souvislosti s rostoucím R .

Hodnota efektivní optické šířky zakázaného pásu postupně roste s posunem absorpční hrany k nižším vlnovým délkám λ . Jinak řečeno: se zvyšující se hodnotou poměru ředění R , tzn. s rostoucím zastoupením krystalické³⁵ fáze v TF vzorku, roste E_g^{opt} Si intristické TF (viz Tab. 10, resp. Obr. 70), 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.

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. 10 – Hodnoty efektivní optické šířky zakázaného pásu pro jednotlivé TF



Obr. 70 – Závislost hodnoty efektivní optické šířky zakázaného pásu na zředění

³⁵ Optická šířka zakázaného pásu pro c-Si je 2,4 eV, zatímco u a-Si je to 1,6 eV.

3. Spektroskopická elipsometrie

Další metodou aplikovanou při studiu vlastností Si TF byla spektroskopická elipsometrie. Důvodem, proč jsem použila tuto metoda, je nejen ověření výsledků z měření UV-Vis spektrofotometrem, ale i analýza dalších parametrů TF. Díky kombinaci těchto dvou metod je možné získat přesnější informace o vlastnostech Si TF struktur. Elipsometrie tedy slouží, analogicky jako UV-Vis spektroskopie, k určování celé řady optických parametrů vzorků v UV, Vis a blízké IR oblasti vlnových délek spektra nebo určování tloušťky TF. Kromě těchto umožňuje dále také určit počet a pohyblivost nosičů elektrického náboje.

Spektroskopická elipsometrie je optická metoda určená pro analýzu TF od několika nm do několika desítek μm a dále povrchů objemových materiálů. Na rozdíl od UV-Vis spektroskopie tato metoda umožňuje charakterizovat i multivrstvé struktury a monitorovat růst TF v reálném čase. Mimo výzkumu v oblasti FV se s ní lze setkat v optoelektronice, mikroelektronice, chemii, biologii a metalurgii. Mezi její hlavní přednosti patří jak široká aplikační oblast, tak nedestruktivnost, rychlá odezva, atd. Naopak největší nevýhodou této metody je její nepřímost, kdy je k analýze elipsometrických dat nutný optický model vzorku zahrnující tloušťku TF, optické funkce, apod. Další nevýhodou je pak necitlivost na malou absorpci u objemových vzorků a relativně složitá měřicí aparatura.

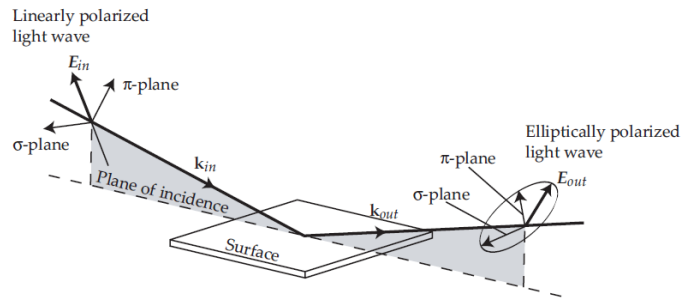
Přestože se elipsometrie využívá ve větším měřítku až od 90. let 20. století, její princip byl objeven Paulem Drudem již před více než 115 lety. Tento spočívá ve studiu změn polarizace šikmo dopadajícího monochromatického záření, která nastává po odrazu na rozhraní 2 různých prostředí, popř. po průchodu záření vzorkem, v důsledku lomu záření, atd. Všechny světelné zdroje, s výjimkou laseru, produkují nepolarizované světlo, tzn. světelné vlny kmitají ve všech možných směrech. Jsou-li vybrány jen kmity určitého směru, vlnění bude mít v různých směrech ortogonálních ke směru šíření různé vlastnosti – světlo se stane polarizovaným.

Elipsometrie je tedy spektroskopická metoda, jenž využívá skutečnost, že lineárně polarizované elektromagnetické záření dopadající na povrch zkoumaného vzorku mění po odrazu polarizaci. Stává se elipticky polarizovaným – odtud název „elipsometrie“. Pokud monochromatická rovinná světelná vlna dopadá na povrch v šikmém směru, rovina dopadu obsahuje tzv. vlnový vektor \mathbf{k}_{in} , který ukazuje směr šíření dané vlny. Platí, že na tento vektor jsou ortogonální další navzájem ortogonální vektory, a to vektor \mathbf{E} elektrického pole a vektor \mathbf{B} magnetického pole elektromagnetické světelné vlny. Vzhledem k relativně pomalému pohybu magnetických momentů elektronů a jader lze ve většině případů vektor \mathbf{B} zanedbat. Nejdůležitější veličinou, s jejíž pomocí je možné popsat světelnou vlnu, je tedy vektor \mathbf{E} elektrického pole. Vektor \mathbf{E} definující lineární polarizaci vlny, která se šíří v homogenním a izotropním prostředí v kladném směru osy z pravotočivého kartézského souřadného systému, tvoří 2 složky – \mathbf{E}_{π} a \mathbf{E}_{σ} , jenž jsou opět navzájem ortogonální.

$$E_{\pi} = E_{\pi 0} \sin(kz - \omega t + \varphi_{\pi}) \quad (\text{VII.53.})$$

$$E_{\sigma} = E_{\sigma 0} \sin(kz - \omega t + \varphi_{\sigma}) \quad (\text{VII.54.})$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{VII.55.})$$



Obr. 71 – Schématické znázornění spektroskopické elipsometrie [72]

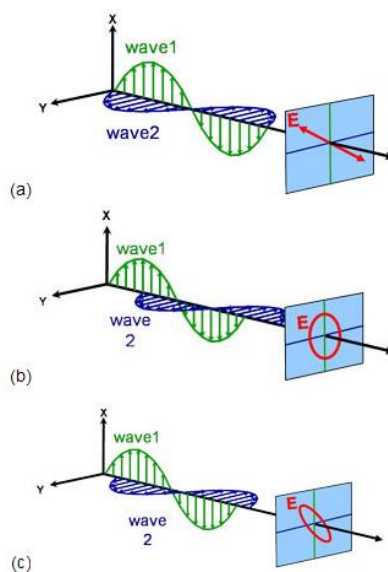
Vektor \mathbf{E}_π přitom charakterizuje chování lineární polarizace rovnoběžné s rovinou dopadu, vektor \mathbf{E}_σ pak polarizace kolmé k rovině dopadu. Oba vektory jsou ortogonální k vlnovému vektoru a rovině dopadu tvořené dopadajícím a odraženým paprskem. Pokud je záření dopadající na vzorek lineárně polarizované, na vektory \mathbf{E}_π a \mathbf{E}_σ se pohlíží jako na oscilační (kmitavé) vektory s určitou amplitudou $E_{\pi 0}$, resp. $E_{\sigma 0}$, které mají stejnou nebo opačnou fázi φ_π , resp. φ_σ , v důsledku čehož se koncový bod vektoru \mathbf{E} pohybuje po přímce.

Jakmile se elektromagnetická světelná vlna odrazí od povrchu analyzovaného vzorku, polarizace lineární se změní na eliptickou, tzn. 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, kterou opisuje koncový bod vektoru \mathbf{E} , závisí na zmíněném fázovém rozdílu a poměru amplitud. Rovnici elipsy, kterou opisuje výslednice složek vektoru intenzity elektrického pole v rovině kolmé na směr šíření vlny, je možné odvodit ze vztahů pro složky \mathbf{E}_π a \mathbf{E}_σ , a to vyloučením členu $(kz - \omega t)$

$$\left(\frac{E_\pi}{E_{\pi 0}}\right)^2 - 2\frac{E_\pi}{E_{\pi 0}}\frac{E_\sigma}{E_{\sigma 0}}\cos\Delta + \left(\frac{E_\sigma}{E_{\sigma 0}}\right)^2 = \sin^2\Delta \quad (\text{VII.56.})$$

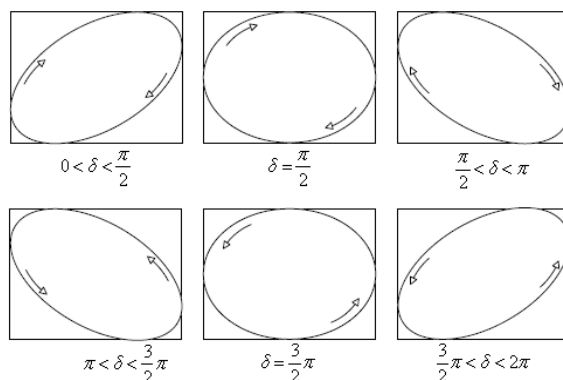
kde

$$\Delta = \varphi_\pi - \varphi_\sigma \quad (\text{VII.57.})$$



Obr. 72 – Schématické znázornění lineární (a), kruhové (b) a eliptické (c) polarizace [73]

Vzájemný fázový rozdíl Δ může nabývat pro eliptickou polarizaci hodnot v intervalu $(0, 2\pi)$ nebo $(-\pi, \pi)$, pro kruhovou polarizaci je fázový rozdíl $\Delta = \pi/2$ nebo $\Delta = -\pi/2$ (pravo-, resp. levotočivá kruhová polarizace), pro polarizaci lineární má pak fázový rozdíl hodnotu $\Delta = 0$, popř. $\Delta = \pi$. Na Obr. 73 je znázorněn tvar polarizační elipsy v závislosti na fázovém rozdílu (tento je zde označen δ), a to jak pro pravotočivou (horní obr.), tak pro levotočivou polarizaci. [7],[26],[73]



Obr. 73 – Tvar polarizační elipsy v závislosti na fázovém rozdílu δ (Δ) [72]

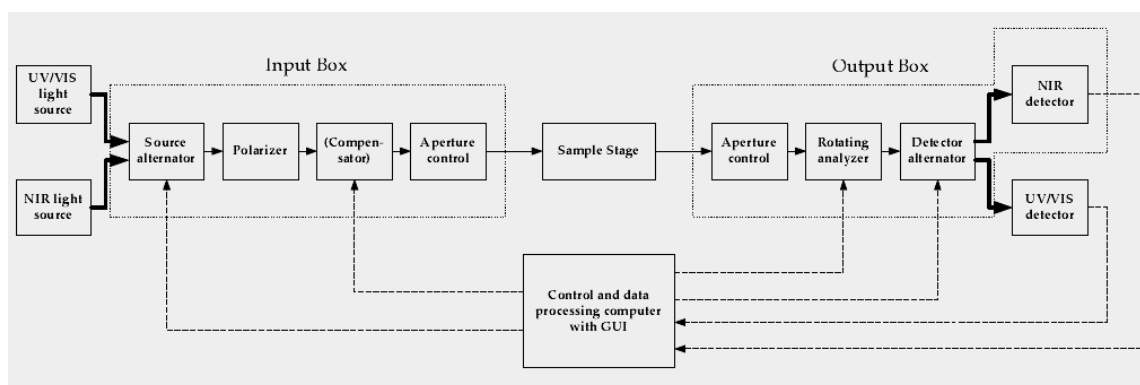
3.1. Experimentální vybavení

3.1.1. Spektroskopický elipsometr SENTECH SE850

Za účelem měření jsem použila spektroskopický elipsometr SENTECH SE850 (viz Obr. 75), který je umístěn, stejně jako UV-Vis spektrometr, v Laboratoři optické spektroskopie. Tento přístroj sloužící k měření stavu polarizace světla je schopen měřit v rozsahu od 240 do 2500 nm, tj. od UV po blízkou IR oblast, 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 o vlnových délkách od 850 do 2500 nm.

Nepolarizované monochromatické záření vysílané z těchto zdrojů vstupuje do zařízení označované jako polarizér, kde dochází k přeměně záření na záření lineárně polarizované, tj. světlo, jehož vektor \mathbf{E} je dán navzájem ortogonálními složkami \mathbf{E}_π a \mathbf{E}_σ , které mají buď stejnou, nebo opačnou fázi. Výsledný kmitavý pohyb je v tomto případě rovinný (tzn. přímka). Polarizérem je dvojlomný hranol z kalcitu (tzn. uhličitán vápenatý, chemický vzorec CaCO_3), v němž snadno dochází díky vysoké hustotě elektronů k jejich polarizaci. Po průchodu polarizérem se záření dostane ke kompenzátoru, který způsobí fázový posuv $\pi/2$ mezi jednotlivými uvedenými složkami. Tento posuv odpovídá čtvrtině vlnové délky elektromagnetického záření. Materiálem kompenzátorů je fluorid hořečnatý (MgF_2) umožňující měřit i vyšší energie fotonů. Kompenzátor nemusí být součástí elipsometru, jako je tomu v případě použitého spektroskopického elipsometru SENTECH. Je-li tomu tak, elipsometr není vhodný pro analýzu vrstev s malou absorpcí.

Poté záření dopadá na samotný zkoumaný vzorek, od něhož se odrazí jako elipticky polarizované, tj. složky E_π a 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 (zejména tloušťkou, indexem lomu). Odražené záření následně vstupuje do analyzátoru, který měří intenzitu prošlého světla a dále postupuje k detektorům, kde dochází k vyhodnocování. Jako detektory elipticky polarizovaného záření slouží fotodiody (konkrétně fotodiody pro oblast blízkou IR využívá Fourierovu transformaci), které umožňují velmi rychlé měření, a to v širokém spektrálním rozsahu. Úhly dopadajících, resp. odražených paprsků jsou kontrolovány na manuálních goniometrech. Díky tomu, že se na výstupu zaznamenává celé odražené spektrum v 1 okamžiku, je tento přístroj vhodný i pro tzv. in-situ měření.



Obr. 74 – Blokové schéma spektroskopického elipsometru [72]



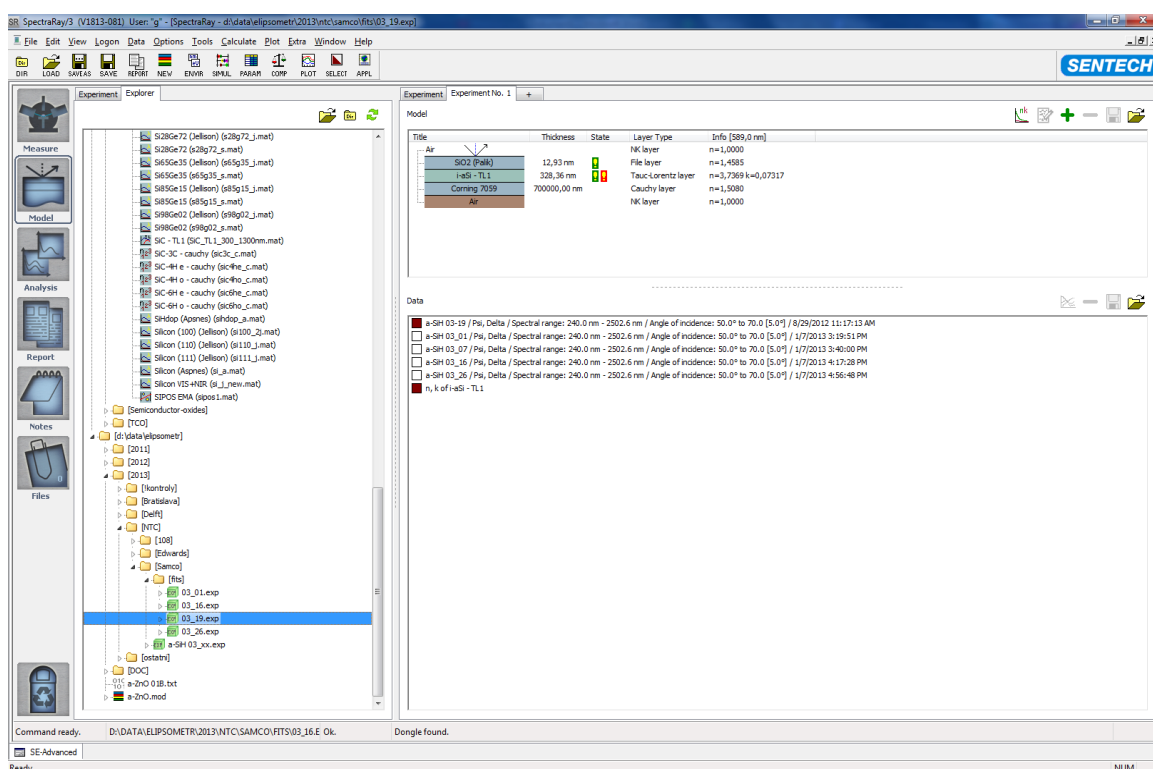
Obr. 75 – Elipsometr SENTECH SE850

SENTECH SE850 patří do skupiny tzv. RAE elipsometrů (z angl. Rotating Analyzer Ellipsometer), tj. fotometrické elipsometry s rotujícím analyzátozem. Metoda fotometrické elipsometrie je založena na měření intenzity světla při různě zvolených konfiguracích optických prvků, tzn. polarizérů, kompenzátorů a analyzátorů. Jednou z možností jsou rotující prvky, např. rotující analyzátozem, který je využíván právě tímto přístrojem. Jeho velmi významnou předností je skutečnost, že se intenzita světla na detektoru skládá jen z harmonické složky a pozadí. Naopak určitou nevýhodou je relativně pomalé měření. Kromě zmíněných elipsometrických měření je tento přístroj vybaven možnostmi měřit také transmitanci a reflektanci, a to pomocí reflektometru, který vysílá na analyzovaný vzorek paprsek pod úhlem $2,5^\circ$. Z elipsometrických měření je pak možné dále 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 nebo pohyblivost nosičů elektrického náboje. [72]

3.1.2. Software SpectraRay3

K vyhodnocení dat získaných elipsometrickými měřeními jsem využila 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 $k(\lambda)$, transmittančních spekter, atd. (to vše nejen pro jednu vrstvu, ale i několikavrstvou strukturu). [72]



Obr. 76 – Ukázka ze SW SpectraRay3

3.2. Popis a výstup experimentu

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 byl vzorek odrážel co možná nejvíce světla a aby byl odražený paprsek nasměrován přímo do detektoru. Za účelem co nejpřesnějšího dopadu světelného paprsku na zkoumaný vzorek, byla využita funkce *AutoFocus*. Paprsek byl konkrétně fokusován polarizačními čočkami umístěnými v hlavě analyzátoru.

Poté byly prostřednictvím SW nastaveny parametry měření. K nejdůležitějším přitom 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 dvou 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 pouze částečná. Pro Brewsterův úhel dopadu platí Brewsterův zákon, z něhož plyne závislost úhlu na indexu lomu n jednotlivých prostředí

$$\operatorname{tg} \alpha_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{VII.58.})$$

Na vlnové délce λ dopadajícího elektromagnetického záření, resp. indexu lomu prostředí n , tedy závisí také 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 pak 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]

3.2.1. Elipsometrické parametry

Principem měření bylo měření intenzity světla odraženého od zkoumaných TF vzorků při různých úhlech natočení analyzátoru a následné určení poměru tzv. komplexních reflektivit ρ , a to s využitím tzv. elipsometrického parametru Ψ , tzn. 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 způsobenou odrazem od TF vzorku. Komplexní reflektivitu lze pak vyjádřit s využitím komplexních indexů lomu nebo jako poměr Fresnelových koeficientů r_π a r_σ .

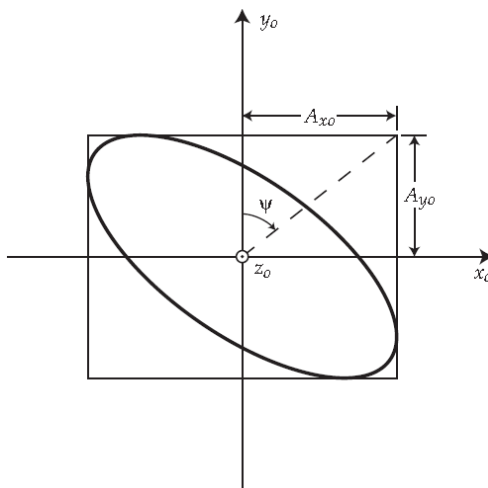
$$\rho = \frac{r_\pi}{r_\sigma} = \tan(\Psi) e^{j\Delta} \quad (\text{VII.59.})$$

$$\operatorname{tg} \Psi = \frac{A_{x0}}{A_{y0}} \quad (\text{VII.60.})$$

$$\Delta = \varphi_{x0} - \varphi_{y0} \quad (\text{VII.61.})$$

Vzájemný fázový rozdíl Δ může nabývat, jak bylo již uvedeno, pro eliptickou polarizaci hodnot v intervalu $(0, 2\pi)$ nebo $(-\pi, \pi)$ a poměr amplitud Ψ $(0, \pi/2)$. Speciálním případem je polarizace lineární, kdy polarizační elipsa degeneruje za podmínky $\Delta = 0$, popř. $\Delta = \pi$ na úsečku, nebo polarizace kruhová, pro kterou $\Psi = \pi/4$ a současně $\Delta = \pi/2$ nebo $\Delta = -\pi/2$.

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 výše 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. – 3.3.* [73]



Obr. 77 – Znázornění elipsometrických parametrů [72]

3.3. Vyhodnocení experimentů

3.3.1. Aplikované modely

Principem měření bylo měření intenzity světla odraženého od zkoumaných TF vzorků. K vyhodnocení experimentů jsem využila SW SpectraRay3 a OriginPro 8.6. Vzhledem k tomu, že není obecně ani jeden z elipsometrických parametrů popsán níže 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 následujících 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.

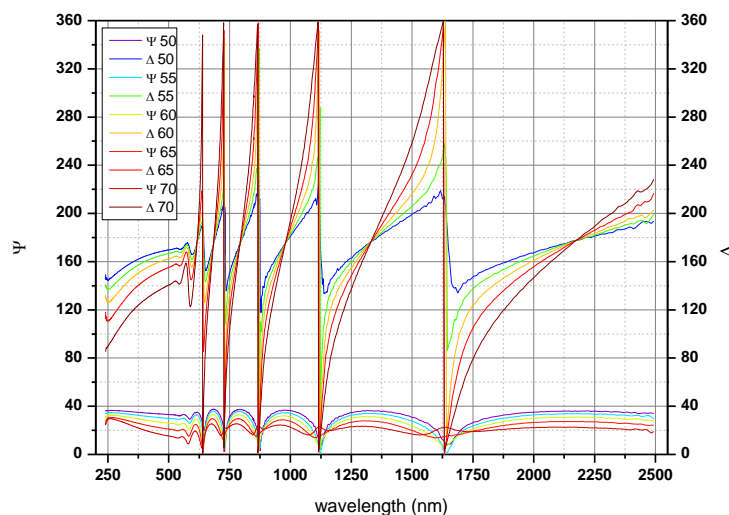
Ve skutečnosti ale projevuje řada TF nehomogenitu, a to nejen v tloušťce, ale i v indexu lomu, jehož hodnota nebývá stejná ve všech místech vrstev, a také v anizotropii. Všechny tyto faktory byly brány v úvahu při zpracování experimentálně získaných dat. Vytvořené modely, které byly následně využity pro fitování, tvoří několik vrstev, resp. rozhraní, jak vyplývá z Obr. 78, 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. 7).

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	$n=1,0000$

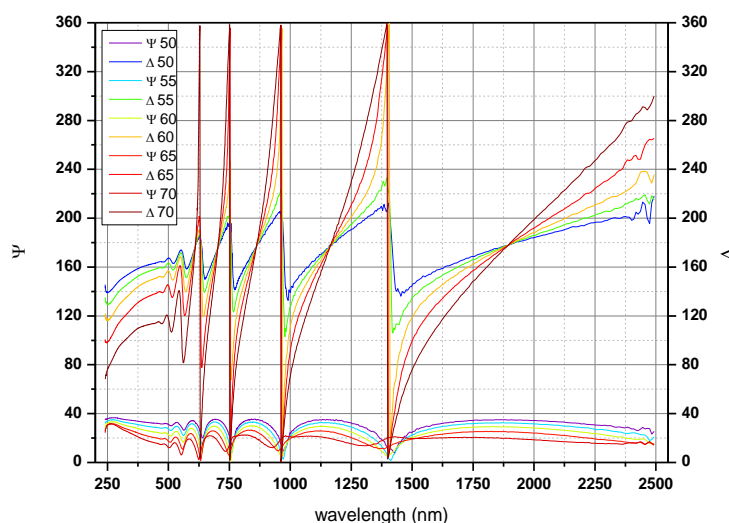
Obr. 78 – Příklad modelu pro fitování (vzorek a-Si:H 03_19)

3.3.2. Elipsometrické parametry pro deponovanou sérii vzorků

Obr. 79 a 80 znázorňují závislosti elipsometrických parametrů Ψ a Δ na vlnové délce λ dopadající 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 mikrokrystalické (63 %).



Obr. 79 – Závislost elipsometrických parametrů na vlnové délce pro vzorek a-Si:H 03_01



Obr. 80 – Závislost elipsometrických parametrů na vlnové délce pro vzorek a-Si:H 03_26

3.3.3. Přehled parametrů získaných fitováním

Poté, co jsem měřením zjistila pro různé vlnové délky hodnoty obou elipsometrických parametrů, opět jsem provedla fitování, tj. zpětnou analýzu elipsometricky získaných dat, díky němuž byly zjištěny hodnoty některých optických parametrů v závislosti na vlnové délce, resp. energii dopadajícího záření. Jde o absorpční koeficient α , extinkční koeficient k a index lomu n , který byl určen již metodou UV-Vis spektroskopie.

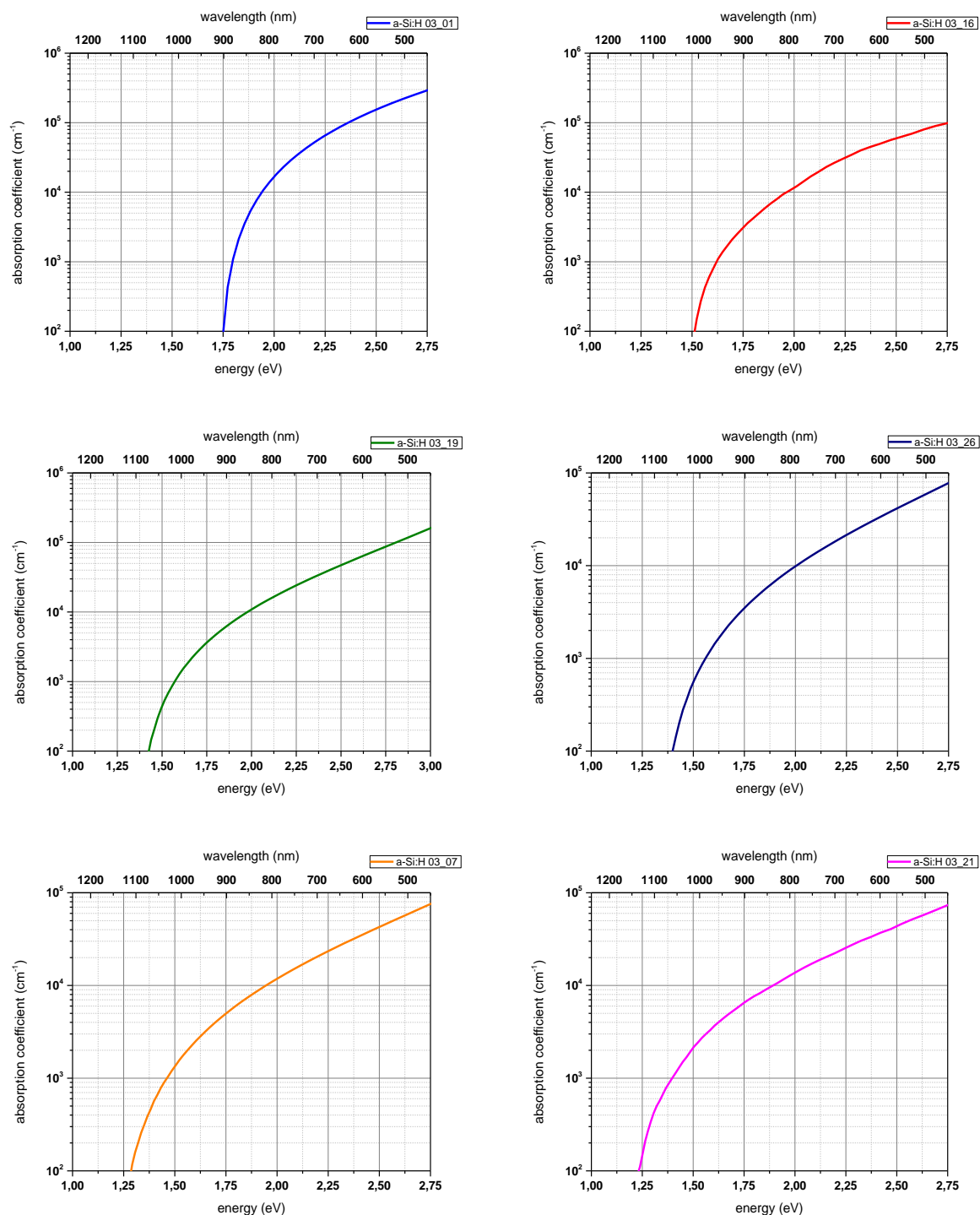
3.3.3.1. Absorpční koeficient

Prvním z parametrů TF, který jsem určila fitováním, byla hodnota absorpčního koeficientu α [cm^{-1}], resp. jeho závislost na vlnové délce λ dopadajícího elektromagnetického záření a energii fotonů E , kterou ilustrují Obr. 81a-f, resp. Obr. 82. Z těchto je patrné, že amorfni TF mají vyšší hodnotu α pro vyšší energie fotonů, tzn. absorbují velice dobře viditelné světlo o kratších vlnových délkách (tj. modrá, zelená a žlutá část elektromagnetického spektra). S nárůstem krystalické fáze se pak hodnota α pro vyšší energie fotonů snižuje, tzn. mikrokrystalické TF pohlcují světlo delších vlnových délek. Hodnoty α tedy závisí jak na materiálu, tak na vlnové délce dopadajícího záření, jak vyplývá z Tab. 11.

energie [eV]	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
vln. délka [nm]						
2,63379	2,2148E+05	7,9743E+04	6,1937E+04	5,8347E+04	5,8134E+04	5,7895E+04
470,8044						
2,23816	6,2443E+04	3,0205E+04	2,1501E+04	2,0709E+04	2,2773E+04	2,4785E+04
554,0265						
1,88434	5,3852E+03	6,8435E+03	6,0910E+03	6,3782E+03	8,1732E+03	9,7734E+03
658,0553						
1,74631	7,0790E+01	3,0008E+03	3,0104E+03	3,4156E+03	4,9022E+03	6,4309E+03
710,0687						
1,72110	0	2,5103E+03	2,5720E+03	3,0000E+03	4,4128E+03	5,8343E+03
720,4695						
1,50395	0	6,9540E+01	2,9910E+02	5,7917E+02	1,3717E+03	2,1824E+03
824,4955						
1,48521	0	0	2,0673E+02	4,6660E+02	1,2041E+03	1,9195E+03
834,8988						
1,41470	0	0	1,4057E+01	1,4337E+02	6,5949E+02	1,1454E+03
876,5109						
1,39811	0	0	0	9,9181E+01	5,6675E+02	1,0095E+03
886,9116						
1,35058	0	0	0	1,3687E+01	3,1480E+02	6,6849E+02
917,1240						
1,33545	0	0	0	0	2,5714E+02	5,7054E+02
928,5260						
1,22561	0	0	0	0	1,2421E+01	8,9540E+01
1011,7411						
1,21313	0	0	0	0	0	6,5430E+01
1022,1493						
1,17719	0	0	0	0	0	1,3370E+01
1053,3559						

Tab. 11 – Hodnoty absorpčního koeficientu pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky

V Tab. 11 jsou uvedeny příklady nafitovaných hodnot absorpčních koeficientů α [cm^{-1}] pro vybrané vlnové délky λ , resp. vybrané energie fotonů E . Například amorfni TF vzorek a-Si:H 03_01 má pro $\lambda = 471$ nm, resp. $E = 2,63379$ eV hodnotu $\alpha = 2,21484 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Vzorek a-Si:H 03_19 má pak pro stejnou hodnotu λ , resp. E , koeficient absorpce o řád nižší, a to konkrétně $6,19369 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. 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 hlavních důvodů, proč je výhodné aplikovat a-Si:H s $\mu\text{c-Si:H}$ v tandemovém článku.



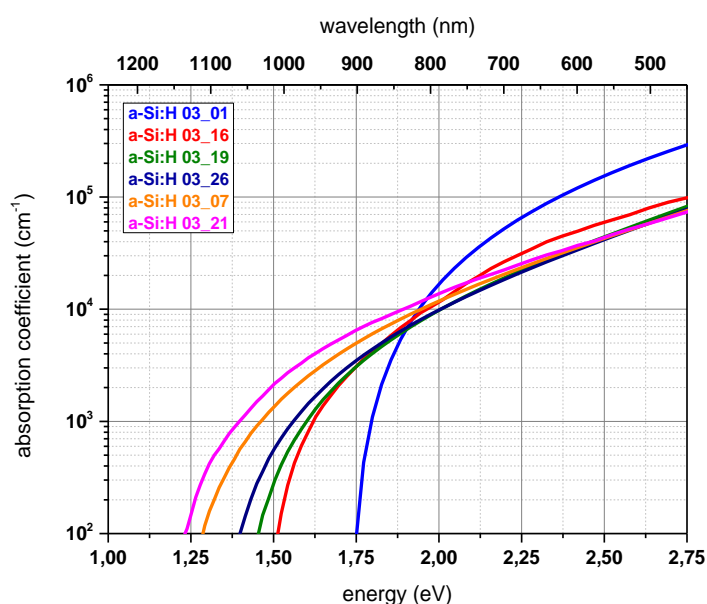
Obr. 81a-f – Závislosti absorpčního koeficientu na energii fotonů, resp. vlnové délce pro jednotlivé TF

Vyšších hodnot koeficientů absorpce ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) jsou tedy schopny dosáhnout TF, u nichž převažuje amorfni fáze. U přímých polovodičů, kterým je například právě a-Si, leží maximum valenčního pásu a minimum pásu vodivostního na stejném vlnovém vektoru \mathbf{k} . Velikost koeficientu α je v tomto případě určena pravděpodobností přechodu P_k elektronu mezi pásem valenčním a vodivostním a hustotou stavů v těchto pásech. Pro α platí vztah

$$\alpha = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{VII.62.})$$

U TF s převahou mikrokrytalické fáze byly naopak zjištěny nižší hodnoty koeficientu absorpce ($\alpha < 10^5 \text{ cm}^{-1}$), tzn. vzorky lze označit za nepřímé polovodičové materiály. 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. II. – 2.1.1.1.*). Právě absorpce, resp. emise fononu má do jisté míry vliv na hodnotu koeficientu α nepřímých polovodičů

$$\alpha = B(h\nu - E_g \pm E_F)^2 \quad (\text{VII.63.})$$



Obr. 82 – Porovnání závislosti absorpčního koeficientu na energii fotonů, resp. vlnové délce

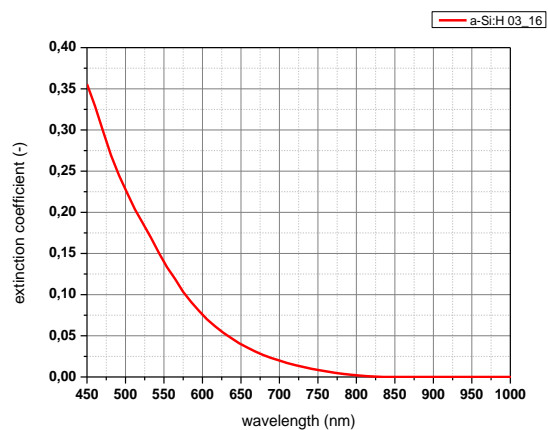
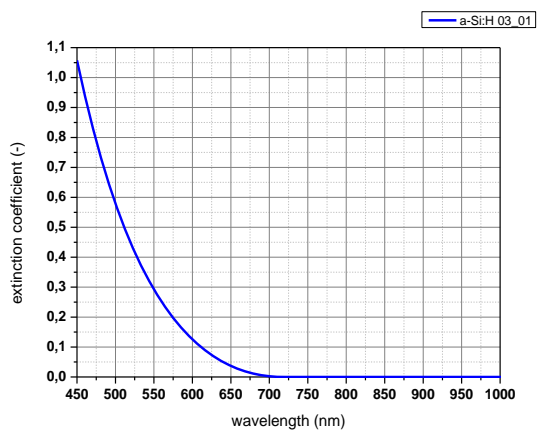
3.3.3.2. Extinkční koeficient

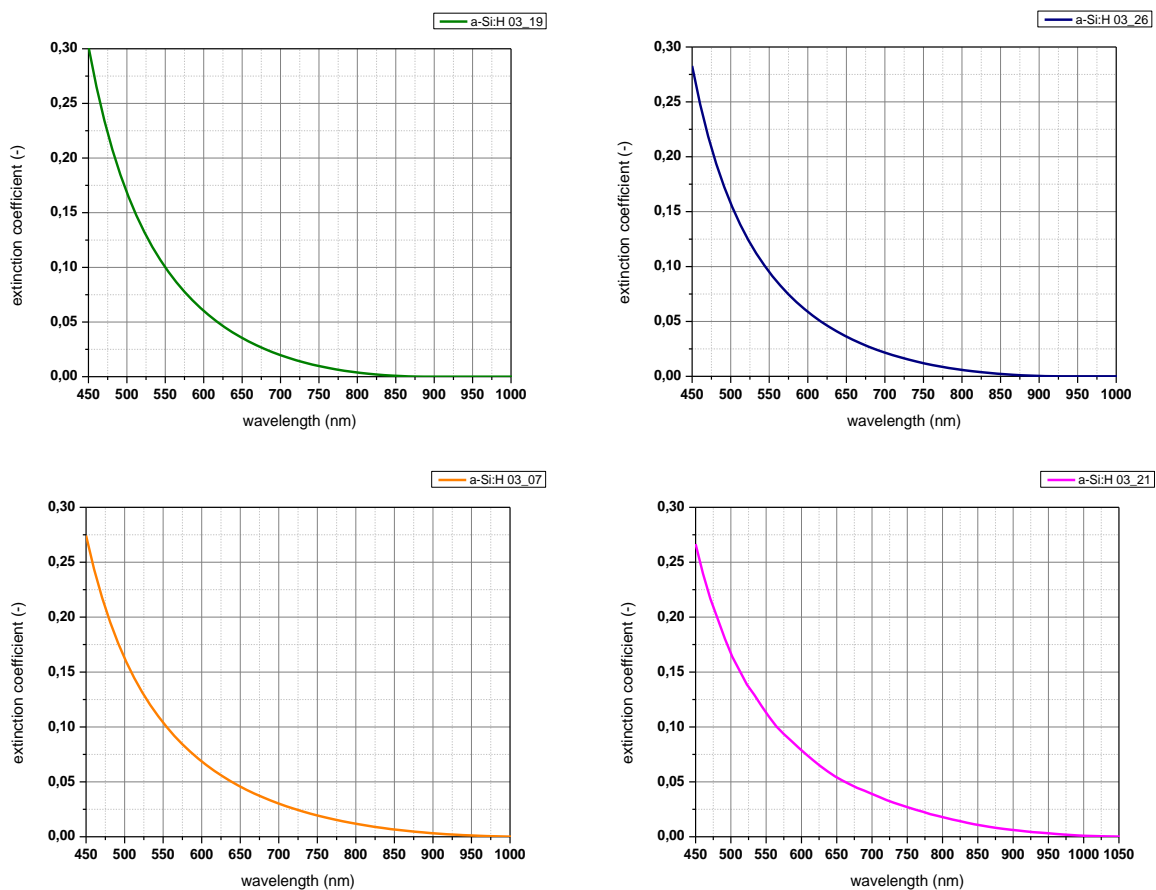
Extinkční koeficient k [-], další z parametrů Si TF určených fitováním, tvoří imaginární složku komplexního indexu lomu $N(\omega)$. Charakterizuje míru tlumení elektromagnetického záření, k němuž dochází v důsledku jeho absorpce nebo rozptylu, tzn. poskytuje informaci o tom, zda materiál absorbuje/neabsorbuje dopadající záření. Platí jednoduché pravidlo – pokud je hodnota $k = 0$, analyzovaný materiál záření neabsorbuje. Naopak je-li $k > 0$, je záření absorbováno. Extinkční koeficient souvisí dle vztahu (VII.21.) s koeficientem α .

Jak uvádí Tab. 7, k určení hodnot koeficientu k lze využít několik metod. V tomto případě jsem aplikovala Tauc-Lorentz oscilační model – vztah (VII.38.), resp. (VII.39.), jenž využívá nekvantový přístup odpovídající hmotě na pružině s tlumením a buzením vnější silou. Závislosti hodnoty k na vlnové délce λ jsou patrné z Obr. 83a-f, resp. z Obr. 84. Z těchto i z Tab. 12 plyne, že s rostoucím řaděním R , resp. se zvyšujícím se zastoupením mikrokrytalické fáze v Si TF vzorku, se posouvá hodnota vlnové délky, při které přestává vrstva absorbovat, směrem k vyšším hodnotám. Zatímco vrstva a-Si:H 03_01 absorbuje pouze 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 .

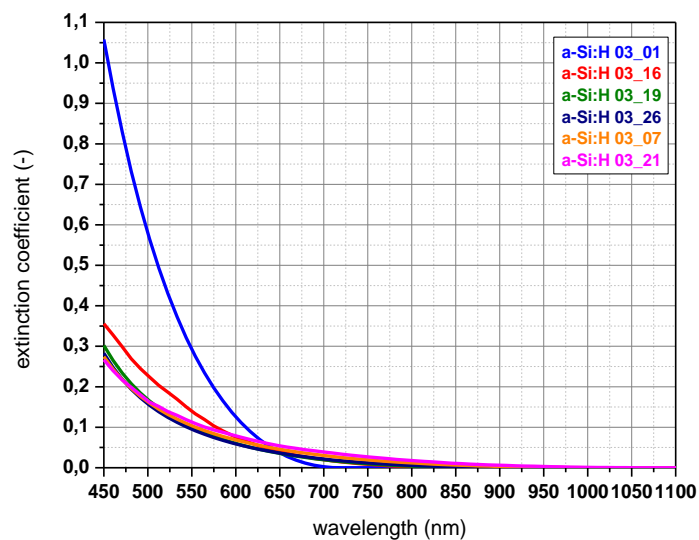
energie [eV]	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
2,63379	0,82982	0,29877	0,23424	0,21864	0,21785	0,21691
470,8044						
2,23816	0,27535	0,13317	0,09689	0,09130	0,10043	0,10927
554,0265						
1,88434	0,02829	0,03584	0,03243	0,03341	0,04282	0,05118
658,0553						
1,74631	0,00041	0,01696	0,01733	0,01932	0,02771	0,03634
710,0687						
1,72110	0	0,01439	0,01532	0,01721	0,02539	0,03345
720,4695						
1,50395	0	0,00456	0,00202	0,00384	0,00932	0,01432
824,4955						
1,48521	0	0	0,00141	0,00317	0,00801	0,01275
834,8988						
1,41470	0	0	0,00010	0,00110	0,00463	0,00799
876,5109						
1,39811	0	0	0	0,00073	0,00446	0,00712
886,9116						
1,35058	0	0	0	0,00015	0,00239	0,00488
917,1240						
1,33545	0	0	0	0	0,00192	0,00422
928,5260						
1,22561	0	0	0	0	0,00012	0,00072
1011,7411						
1,21313	0	0	0	0	0	0,00053
1022,1493						
1,17719	0	0	0	0	0	0,00012
1053,3559						

Tab. 12 – Hodnoty extinčního koeficientu pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky





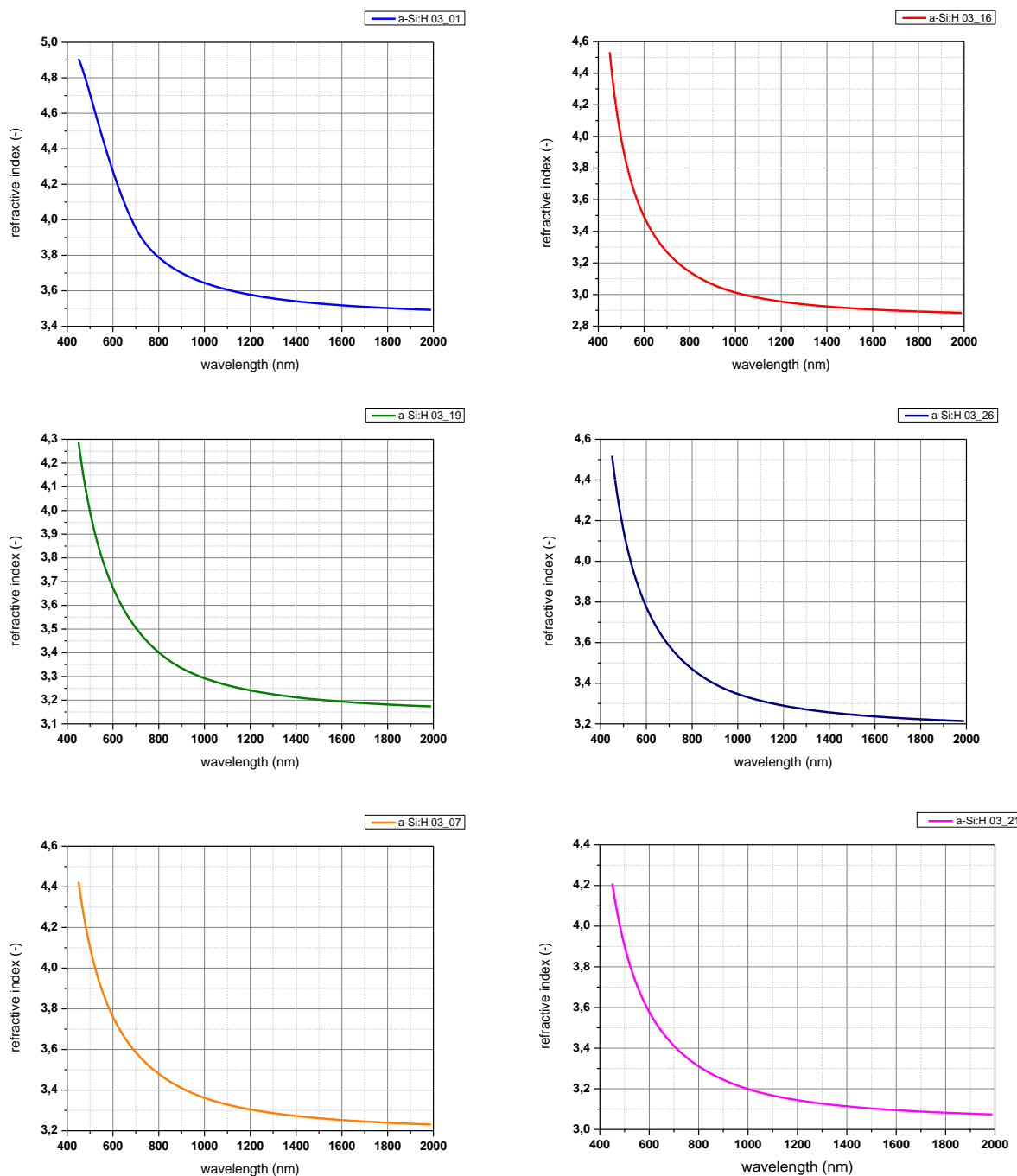
Obr. 83a-f – Závislosti extinkčního koeficientu na vlnové délce pro jednotlivé TF



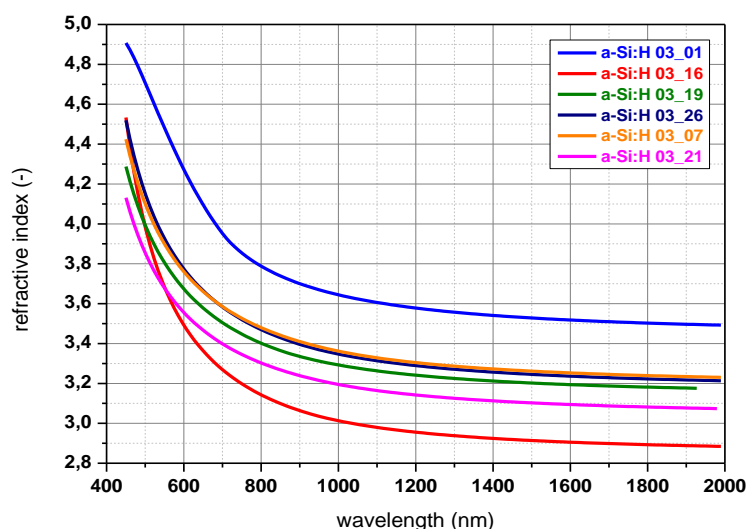
Obr. 84 – Porovnání závislosti extinkčního koeficientu na vlnové délce

3.3.3.3. Index lomu

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



Obr. 85a-f – Disperzní křivky pro jednotlivé TF



Obr. 86 – Porovnání disperzních křivek jednotlivých TF

energie [eV]	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
vln. délka [nm]						
2,63379	4,83313	4,26013	4,14765	4,34157	4,26948	3,99943
470,8044						
1,88434	4,06975	3,34587	3,56489	3,65043	3,64721	3,45423
658,0553						
1,58389	3,80836	3,16045	3,41623	3,48576	3,49474	3,31637
782,8860						
1,50395	3,76234	3,12025	3,38260	3,44881	3,46015	3,28478
824,4955						
1,21313	3,63483	3,00436	3,28521	3,33889	3,35330	3,18706
1022,1493						
1,06184	3,58622	2,96249	3,24774	3,29665	3,31153	3,14862
1167,7851						
0,99951	3,56901	2,94787	3,23423	3,28150	3,29672	3,13492
1240,6041						
0,94410	3,55483	2,93597	3,22319	3,26932	3,28466	3,12369
1313,4232						
0,87481	3,53867	2,92243	3,21035	3,25474	3,27074	3,11075
1417,4501						
0,77777	3,51863	2,90592	3,19442	3,23732	3,25332	3,09467
1594,2953						
0,70425	3,50535	2,89521	3,18381	3,22510	3,24180	3,08392
1760,7382						
0,68014	3,50132	2,89173	3,18060	3,22156	3,23831	3,08069
1823,1540						
0,64243	3,49549	2,88701	3,1759	3,21634	3,23338	3,07593
1927,1818						

Tab. 13 – Hodnoty indexu lomu pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky

3.3.4. Další parametry určované z elipsometrických dat

Analýzou elipsometricky získaných dat jsem zjistila hodnoty několika dalších parametrů důležitých pro oblast tandemové FV.

3.3.4.1. Penetrační hloubka

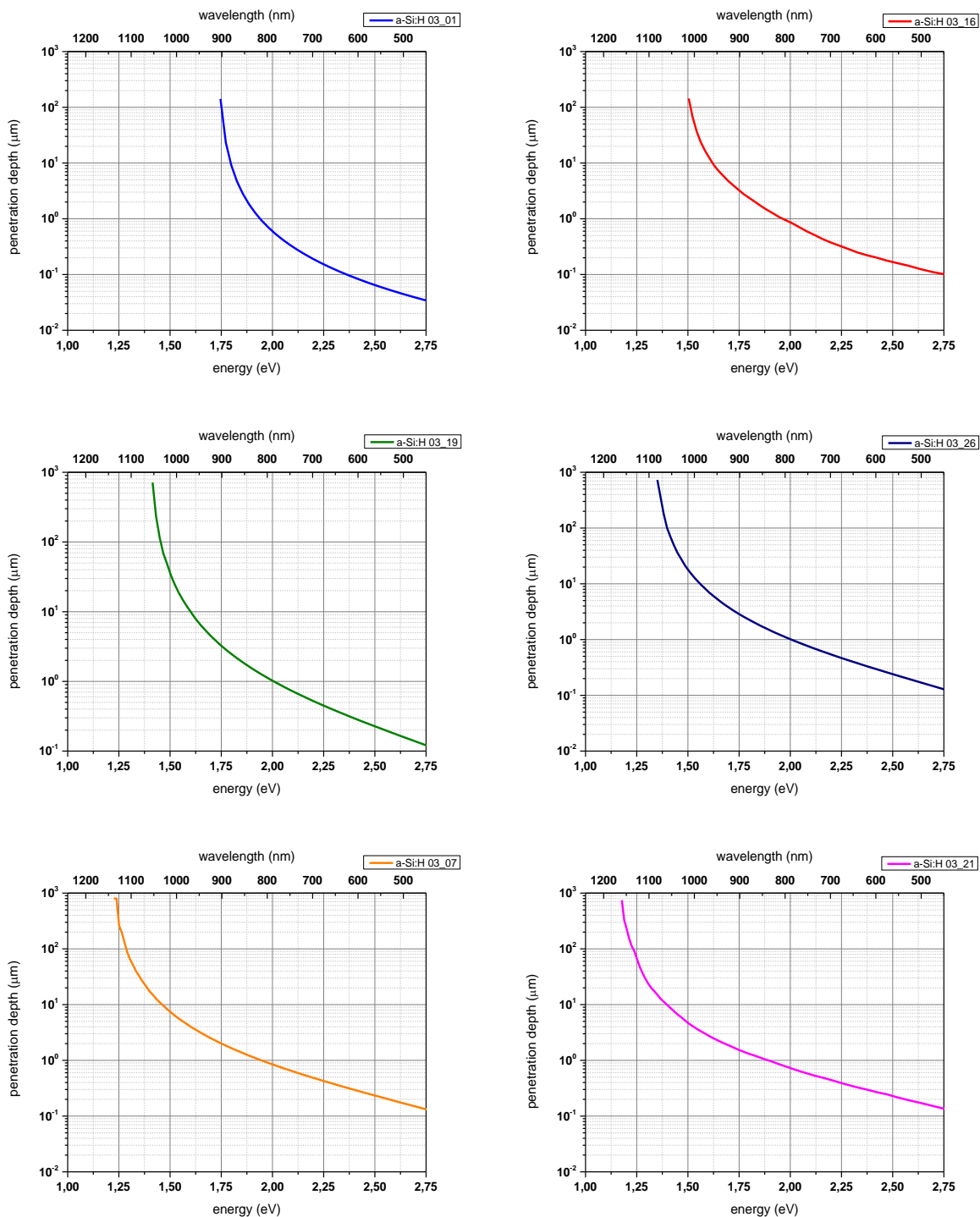
Prvním z parametrů je penetrační (neboli absorpční) hloubka α^{-1} [μm], která je inverzním parametrem k absorpčnímu koeficientu α (viz *Kap. VII. – 3.3.3.1.*). Tato byla vypočítána z naměřených hodnot α . Pro oblast tandemové FV je významnou hodnotou. Určuje totiž tloušťku TF, v níž poklesne hodnota intenzity dopadajícího elektromagnetického záření na 36 % její původní hodnoty (tj. faktor $1/e$). Udává tedy tloušťku, v níž je absorbováno $(1 - 1/e) = 63$ % odpovídajících 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, tzn. s klesající hodnotou energie fotonů, penetrační hloubka roste. Maxima přitom dosahuje na vlnové délce, při které nabývají svého minima hodnoty absorpčního koeficientu α . Kromě toho lze sledovat souvislost mezi α^{-1} a tloušťkou Si TF, resp. mezi α^{-1} a zastoupením krystalické fáze v TF. Pro vlnové délky nad cca 640 nm dochází k poklesu hodnot α^{-1} s rostoucí tloušťkou Si TF při dopadu záření stejné vlnové délky. Pro menší vlnové délky je situace přesně opačná. Tento trend odpovídá závislosti hodnot koeficientu absorpce α na vlnové délce, kdy amorfni TF mají vyšší hodnotu α pro nižší vlnové délky. S nárůstem krystalické fáze se pak hodnota α pro nižší vlnové délky λ snižuje (viz Tab. 11, resp. Obr. 81a-f).

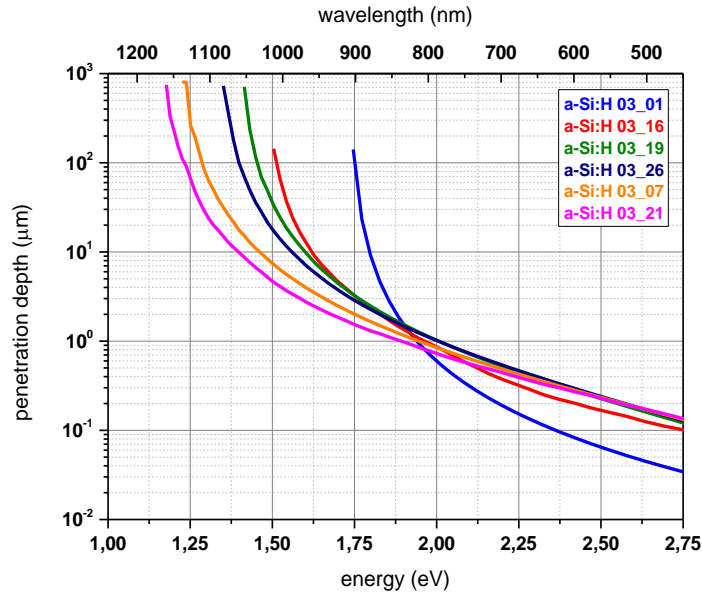
energie [eV]	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
2,63379	0,04515	0,12540	0,16145	0,17139	0,17202	0,17273
470,80443						
2,23816	0,16015	0,33108	0,46509	0,48289	0,43912	0,40348
554,0265						
1,88434	1,85696	1,46123	1,64179	1,56784	1,22351	1,02319
658,0553						
1,74631	141,26335	3,33244	3,32178	2,92774	2,03990	1,55499
710,0687						
1,72110	–	3,98359	3,88809	3,33332	2,26613	1,71399
720,4695						
1,50395	–	143,80213	33,43320	17,26615	7,29015	4,58211
824,4955						
1,48521	–	–	48,37213	21,43199	8,30490	5,20969
834,8988						
1,41470	–	–	711,393086	69,74960	15,16314	8,73065
876,5109						
1,39811	–	–	–	100,82614	17,64446	9,90638
886,9116						
1,35058	–	–	–	730,61763	31,76598	14,95909
917,1240						
1,33545	–	–	–	–	38,88922	17,52726
928,5260						

1,22561	–	–	–	–	805,12122	111,68193
1011,7411	–	–	–	–	–	–
1,21313	–	–	–	–	–	152,83509
1022,1493	–	–	–	–	–	–
1,17719	–	–	–	–	–	747,94316
1053,3559	–	–	–	–	–	–

Tab. 14 – Hodnoty penetrační hloubky pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky



Obr. 87a-f – Závislosti penetrační hloubky na energii fotonů, resp. vlnové délce pro jednotlivé TF



Obr. 88 – Porovnání závislostí penetrační hloubky na energii fotonů, resp. vlnové délce

3.3.4.2. Šířka zakázaného pásu

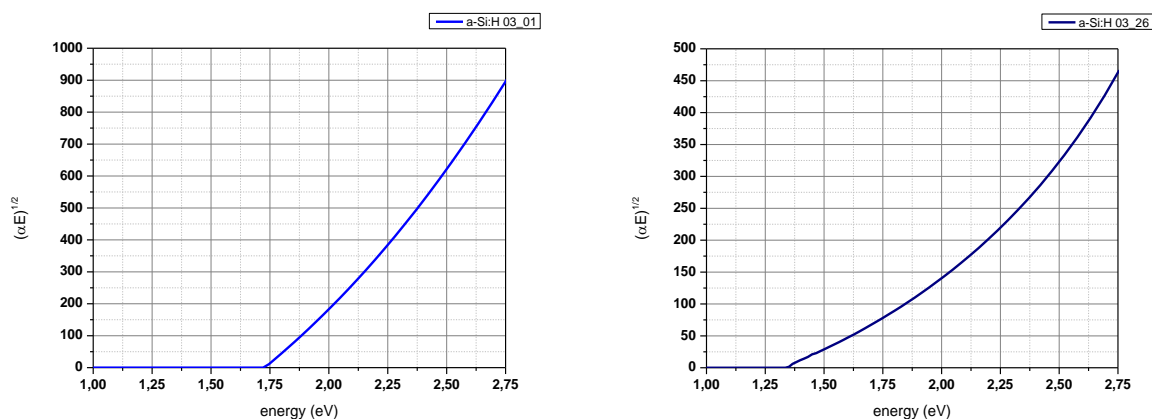
S hodnotou absorpčního koeficientu velice úzce souvisí i hodnota šířky zakázaného pásu E_g . Obecně platí, že čím více se blíží hodnota energie fotonu elektromagnetického záření šířce zakázaného pásu daného vzorku, tím menší je hodnota α . Hodnoty E_g nebyly získány přímo fitováním, ale bylo využito dříve uvedené definice viz *Kap. V. – 3.1.1.1.*), podle níž může být šířka zakázaného pásu u amorfních materiálů určena na základě energie fotonů E_{04} , při níž nabývá absorpční koeficient α (který byl určen fitováním) hodnoty 10^4 cm^{-1} . Platí přitom, že hodnota E_{04} je vždy větší než efektivní optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} . Tento rozdíl pohybující se v případě analyzovaných Si TF od 0,02 do 0,23 eV se přisuzuje nepravidelné struktuře a-Si, kdy může lehce docházet k lokálním odlišnostem v absolutním umístění zakázaného pásu. Právě tomuto jevu, resp. šířce hrany pohyblivosti vodivostního pásma, je přisuzován zmíněný rozdíl $E_{04} - E_g^{\text{opt}}$.

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
$E_{04} - E_g^{\text{opt}}$ [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. 15 – Porovnání hodnoty šířky zakázaného pásu pro jednotlivé TF, hodnoty parametru B

Následně jsem z hodnot šířky zakázaného pásu E_g^{opt} získaných s pomocí SW TF-Spec Gap založeném na Taucově vztahu (VII.52.), absorpčního koeficientu α a energie fotonů $h\nu$ určila parametr B poskytující základní informace o korelaci optických přechodů mezi vodivostním pásem a pásem valenčním. 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. 15. Tyto je možné do jisté míry ovlivnit podmínkami, za nichž probíhá depozice TF – tzn. absorpci Si TF lze ovlivnit změnou depozičních podmínek.

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 TF vzorky a-Si:H 03_01 a 03_26 je na Obr. 89.



Obr. 89 – Taucovy grafy pro vzorky a-Si:H 03_01 a 03_26

4. Fourierova infračervená spektroskopie

Během depozice TF metodou PECVD se na volné Si vazby vážou ve formě monohydridu (ve zkratce SiH) atomy H, čímž se pasivací těchto volných vazeb zabraňuje rekombinaci nosičů elektrického náboje. Zatímco vznik SiH je tedy z hlediska vlastností a elektrických parametrů FV článků II. i III. generace žádoucí, případný vznik dihydridů (SiH_2), popř. trihydridů (SiH_3) nikoli. Ve výsledku totiž tyto vedou k nejrůznějším nedokonalostem a poruchám (např. vakancím a dutinám) ve struktuře Si TF. Přestože bývá lineární rozměr těchto poruch jen zlomek μm , působí nepříznivě na elektrické parametry polovodičového *p-i-n* přechodu.

To je primárním důvodem, proč je nezbytně nutné věnovat se identifikaci, kvantifikaci a vyhodnocování povahy Si-H vazeb, tzn. vazeb H v matici Si. Za tímto účelem jsem využila experimentální metodu označovanou Fourierova IR spektroskopie, ve zkratce FTIR (z angl. Fourier Transformed Infra-Red). V podstatě jde o UV-Vis spektroskopii, kdy se namísto monochromátoru používá Michelsonův interferometr. Metoda neposkytuje pouze informace o H vazbách, ale lze s její pomocí analyzovat i některé další parametry, např. index lomu Si TF v dlouhovlnné části spektra.

IR spektroskopii můžeme 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

přechodu vzorkem, při níž dochází ke změnám tzv. rotačně-vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách jejího tzv. dipólového momentu. Metoda se tedy řadí do skupiny molekulových spektroskopických metod (viz Tab. 5). 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 vlnočtu mění jen její rotační a vibrační stav³⁶. Zatímco pro změnu elektronového stavu je nutné záření o energii cca 10 eV (tj. vlnové délky fotonů cca 1000 nm), pro změnu vibračního stavu postačuje energie o málo větší než 0,2 eV (tj. vlnové délky fotonů nad 25000 nm, resp. vlnočtet 1000 cm^{-1}) a pro změnu stavu rotačního pouze energie vyšší než 3 meV (tj. vlnočtet 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. Přejechy mezi jednotlivými rotačními, resp. vibračními hladinami jsou provázeny pohlcením nebo vyzářením fotonu, podobně jako při přechodu elektronu mezi jednotlivými energetickými hladinami v elektronovém obalu.

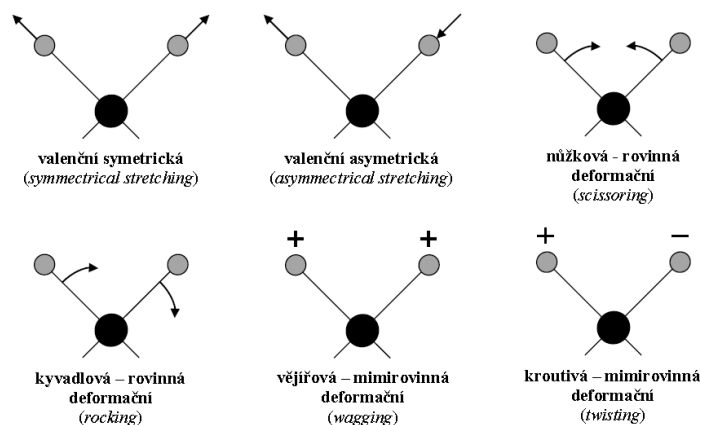
Vzhledem k tomu, že jsou jak vibrační, tak i rotační hladiny (stejně jako elektronové) kvantovány, spektrum není spojitě, ale je složeno z tzv. absorpčních pásů. Tyto vznikají jako důsledek interakce oscilujícího elektrického vektoru IR záření s vibračně oscilujícím dipólovým momentem. Odtud plyne jedno z výběrových pravidel pro absorpci IR záření vzorkem – ke změně vibračního stavu molekuly dochází pouze tehdy, pokud se současně změní její dipólový moment. Relativní nezávislost vibrací jednotlivých částí molekuly na ostatních částech je základem pro využití IR spektroskopie ve strukturní analýze materiálů. Dále platí, že je potenciální energie vibračních dipólů snížena, když jsou tyto umístěny v dielektrickém médiu ($\epsilon > \epsilon_0$) ve srovnání s vakuem (ϵ je dielektrická konstanta a-Si:H).

Jak napovídá samotný název, základem IR spektroskopie je studium interakce IR záření, tj. záření v rozsahu vlnových délek 0,78 až 10^3 mm (odpovídající rozsah vlnočtů je 12800 až 10 cm^{-1}), s analyzovaným vzorkem. Podle hodnoty vlnočtu může v molekule materiálu dojít k několika dějům. Při absorpci záření o vlnočtu menším než 100 cm^{-1} nastává změna rotačního stavu molekuly. Je-li rozmezí vlnočtu 100 až 10000 cm^{-1} , dochází v důsledku absorpce IR záření ke změně vibračního stavu molekuly. Oba tyto stavy, jak rotační, tak vibrační, jsou záležitostí z kvantové fyziky, tj. jejich úplný popis se provádí za pomoci kvantové mechaniky, a to např. Schrödingerovou rovnicí. Z této lze určit, které energetické stavy molekuly jsou možné, resp. které přechody mezi stavy jsou dovolené.

Pro zjednodušení se mnohdy (zejména pro dvouatomové molekuly) využívá klasická mechanika. V tomto případě se uvažuje k popisu vibrací v molekule model harmonického oscilátoru, kdy jádra atomů v molekule neustále kmitají, jako kdyby byla spojenou malou pružinou. Vzdálenosti mezi jednotlivými hladinami jsou přitom stejné a odpovídají Bohrově frekvenční podmínce ($\Delta E = h\nu$). Platí přitom, že změny vibračních i rotačních stavů probíhají nezávisle na změnách v elektronových stavech elektronů v molekule a že energie IR záření dopadajícího na vzorek způsobuje zejména vibrační pohyb jeho molekul

³⁶ Každý z atomů obsahuje jádro, kolem něhož jsou v jednotlivých orbitalech charakterizovaných určitou energií distribuovány elektrony. Tyto se mohou pohybovat, přičemž pohybem je dáno elektromagnetické spektrum atomu. V molekulách se k tomuto pohybu elektronů přidávají další – translační, rotační a vibrační.

(rotační pohyb se uvažuje především u plynných látek). To je důvodem, proč se někdy tato metoda označuje jako „vibrační spektroskopie“. Vibrace se přitom mohou projevovat buď jako změna vazebné délky, nebo jako změna vazebného úhlu. V prvním případě hovoříme o valenční vibraci, která se dále dělí na symetrickou a nesymetrickou. Ve druhém případě jde o deformační vibraci, jenž se rozděluje na rovinnou a mimorovinnou (viz Obr. 90).



Obr. 90 – Znázornění vibračních pohybů molekul [76]

Jedním z úkolů IR spektroskopie je určení spektrální závislosti absorpce. Tato 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 tzv. interference spektra, tzn. 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. 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 neboli IR spektrum. Kromě výrazného urychlení experimentů díky dopadu záření všech vlnových délek na zkoumaný vzorek současně disponuje tato metoda několika dalšími výhodami, např. umožňuje provádět měření silně absorbujících látek (tj. látky, u kterých dochází k velkým energetickým ztrátám) a měření reflektance (s pomocí nástavce pro analýzu pevných a kapalných vzorků), má vysokou rozlišovací schopnost (až 10^{-2} cm^{-1}), atd. [26], [44],[62]

4.1. Experimentální vybavení

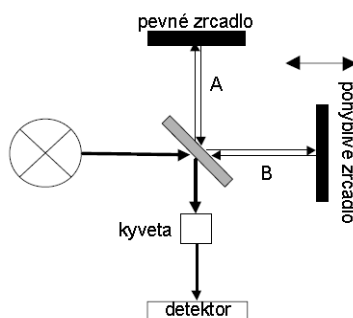
4.1.1. FTIR spektrometr NICOLET 380

Za účelem zjištění vazeb H v matici Si jsem použila FTIR spektrometr NICOLET 380 firmy Thermo SCIENTIFIC umístěný v Laboratoři optické spektroskopie (viz Obr. 91). Tento přístroj měří nejen transmittanci a absorbaci, ale i reflektanci, a to v závislosti na vlnočtu v rozmezí 350 až 7800 cm^{-1} . Základ spektrometru 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 (chemická značka 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 .



Obr. 91 – FTIR spektrometr NICOLET 380

První část IR záření (na Obr. 92 označena *A*) se od děliče odrazí k pevnému zrcadlu, druhá část (*B*) děličem projde až k totálně odrážejícímu pohyblivému zrcadlu, které je ortogonální k zrcadlu pevnému. Následně se vrací zpět na polopropustný dělič, kde podle aktuální polohy pohyblivého zrcadla obě dvě části záření konstruktivně, nebo destruktivně rekombinují, tj. dochází k interferenci. Přístroj zaznamená intenzitu záření po interferenci v závislosti na rozdílu optických drah jednotlivých paprsků (*A* a *B*). Je-li rozdíl od děliče vracejících se paprsků celistvým násobkem vlnové délky procházejícího záření, nastává konstruktivní interference, tj. dochází k zesílení intenzity. Není-li dráhový rozdíl celistvým 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).

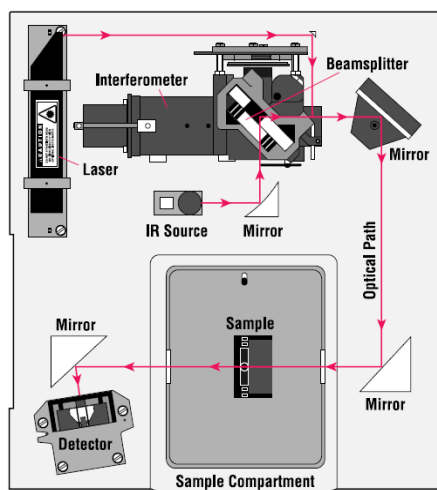


Obr. 92 – Michelsonův interferometr [36]

Pro určení rozdílu optických drah paprsků slouží referenční He-Ne laser, jehož hlavním úkolem je měřit polohu pohyblivého zrcadla. Rychlost pohybu zrcadla je pak přizpůsobena časové odezvě použitého detektoru. Vzhledem k tomu, že je na vstupu polychromatické záření, je signál, který dopadá na detektor, součtem všech konstruktivních i destruktivních interferencí při všech možných frekvencích. Každý zjištěný interferogram tak obsahuje veškeré spektrální informace. Z jednoho pohybu zrcadla je získán jen jeden interferogram. S opakovaným pohybem zrcadla jsou pak následně 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 vždy 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, nebo pouze při některém z průchodů laserového signálu nulou, se označuje jako tzv. vzorkovací frekvence. Dvě měřené polohy zrcadla jsou od sebe vzdáleny vlnovou délkou laseru, tj. 633 nm.

Díky IR detektoru je zaznamenáván analogový signál, jenž je digitalizován převodníkem a následně zpracován PC. Jednotlivé body digitalizovaného interferogramu jsou s využitím Fourierovy transformace přepočteny na IR spektrum, tj. závislost intenzity signálu na vlnočtu záření. Co se týká principu transformace, je následující. Detektor provádí záznam součtu signálů ($A+B$), který se matematickým postupem rozloží na složky A , B s různými intenzitami a frekvencemi. Tyto mají charakter periodických funkcí, s jejichž pomocí by bylo možné tzv. inverzní Fourierovo 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.



Obr. 93 – Schéma FTIR spektrometru NICOLET 380 [72]

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 popsáných 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]

4.1.2. Software OMNIC, PeakFit 4.12.

K ovládání i obsluze spektrometru jsem použila SW OMNIC, k vyhodnocení naměřených spekter pak SW PeakFit 4.12 (viz *Kap. VII. – 4.3.2.1.*), který patří k nejmodernějším programům pro nelineární aproximace křivek a přesnou analýzu píků. První SW obsahuje základní menu *File, Edit, Collect, View, Process, Analyze, Series, Report, Window* a *Help* s funkcemi pro nastavení parametrů spektroskopu, řízení vlastního měření, matematické operace³⁷ 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. Měřicí parametry jednotlivých typů experimentů jsou již v SW přednastaveny a lze je zkontrolovat prostřednictvím *Experiment Setup*.

Tento SW je vybaven kromě jiného i databází knihoven, ve které lze podle zadaných požadavků identifikovat chemické složení měřeného vzorku. Pro správnou identifikaci je nutné nastavit vhodné parametry hledání. Jde zejména o správný výběr knihovny, zadání podmínek vyhledávání, algoritmu vyhledávání a výběru vhodného spektrálního rozsahu. Co se týká výběru knihovny, tento se provádí v menu *Analyze/Library* v záložce *Search Libraries/Available Search Libraries and Groups*, a to označením požadované knihovny a následným stisknutím tlačítka *Add*. Pokud jde o algoritmus vyhledávání, tento je volen v záložce *Search Results/Use Search Expert*.

Před začátkem měření je možné zvolit počet scanů³⁸ vzorku, z nichž bude průměrováno jedno výsledné spektrum, a spektrální rozlišení udávající, jak moc bude schopen přístroj rozlišit spektrální pásy ležící blízko sebe. Platí, že čím nižší je číselná hodnota rozlišení, tím větší bude rozlišovací schopnost, ale také doba potřebná pro získání spektra. Konkrétní využití SW pak uvádí další kap. [72]

4.2. Popis a výstup experimentu

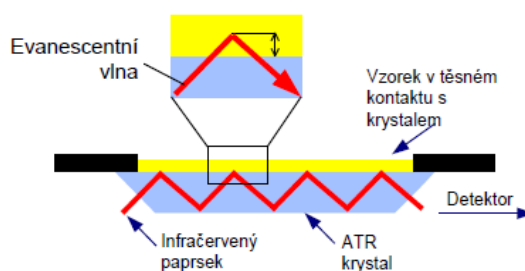
Experimentu přecházelo zapnutí PC a následné zapnutí spektrometru. Přístroj, na němž jsem prováděla měření, patří k přístrojům jednopaprskovým. Proto bylo nezbytně nutné před každým měřením změřit tzv. spektrální pozadí, tzn. spektrum vzduchu v laboratoři. K tomuto účelu slouží v SW OMNIC ikona označená *Collect Background*. Během měření bylo možné na monitoru sledovat „průběžné“ jednopaprskové spektrum a ve spodní části okna pak vidět, kolik skenů z celkového požadovaného počtu již bylo změřeno. Až poté bylo měřeno IR spektrum samotného vzorku, které přístroj zkorigoval dle aktuálního změřeného pozadí – spektrum vzorku se odečte od spektrálního pozadí, čímž je získáno skutečné spektrum odpovídající vzorku.

³⁷ S využitím menu *Process – Spectral Math* lze s naměřenými spektry provádět řadu matematických operací, např. výpočet 1. a 2. derivace, násobení spektra zvolenou konstantou, sčítání spekter, atd.

³⁸ Běžně se volí 16 až 64 skenů během 30 sekund, čímž se snižuje poměr signál-šum.

4.2.1. Technika zeslabené totální reflektance

V současnosti existuje několik technik měření IR spektra – např. technika spekulární (zrcadlové) reflektance založená na měření změny intenzity IR záření odraženého od lesklé podložky, kde se nachází analyzovaný vzorek, technika difúzní reflektance nebo technika označovaná ATR (z angl. Attenuated Total Reflectance). Právě ATR neboli techniku zeslabené totální reflektance založenou na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného TF vzorku a měřícího krystalu o vysokém indexu lomu jsem použila při určování vlastností Si TF. Důvodem, proč byla vybrána právě tato metoda, je zejména její vysoká citlivost měření absorpce díky speciálnímu sběru dat, kdy TF prochází IR záření několikrát.



Obr. 94 – Princip techniky spekulární reflektance [36]

Svazek paprsků IR 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 analyzované TF, jak je vidět na Obr. 94. Princip je následující. Jakmile je paprsek záření odražen uvnitř krystalu, část záření prostoupí rozhraním krystal-TF vzorek až ke vzorku a vstoupí do něj. Následkem tohoto je absorpce IR záření v TF vzorku. Absorbovaná část záření (tzn. záření o určité frekvenci) bude v totálně odraženém záření zeslabena, což vede ke vzniku charakteristických pásů ve spektru. Takto získané spektrum se do určité míry podobá spektru změřenému v transmisním režimu, tj. v kyvetě.

Touto technikou jsem změřila IR spektra všech vzorků, které byly postupně vkládány na germaniový krystal iTR Ge nástavce (Obr. 95), jenž zajistil v rozsahu 4000 až 400 cm^{-1} zesílený odraz dopadajícího záření. Germaniový³⁹ krystal se vyznačuje celou řadou výhod, např. hloubkou vniku (cca $0,67\text{ }\mu\text{m}$ při vlnovku 1000 cm^{-1} a úhlu dopadu záření 45°), vysokým indexem lomu ($n = 4$), tzn. lze ho použít i pro silně absorbující vzorky s vysokým indexem lomu, je možné ho využít také vzorky s pH od 1 do 14, atd.

Vzorek byl na krystal přitlačen speciálním zařízením korigujícím velikost přitlačné síly s ohledem na dostatečný kontakt TF 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 , tzn. je možné charakterizovat jen TF o velmi malé tloušťce. Vzhledem k možnosti vícenásobného odrazu na fázovém rozhraní lze ale získat velmi kvalitní spektrum, které je ekvivalentní spektru transmisnímu. Hodnota hloubky penetrace závisí primárně na vlnové délce IR

³⁹ Kromě krystalu na bázi Ge jsou používány krystaly z diamantu, Si nebo sloučenin Zn + Se. Např. krystal na bázi ZnSe má při stejných podmínkách (tj. úhel 45° a vlnovka 1000 cm^{-1}) index lomu 2,4 a hloubku penetrace $2,01\text{ }\mu\text{m}$.

záření. S rostoucí vlnovou délkou, tj. s klesajícím vlnočtem, hloubka roste. Z toho plyne, že se relativní intenzity absorpčních pásů v IR spektru, v porovnání se spektry v módu transmisním, snižují s rostoucím vlnočtem. Tento jev je kompenzován matematicky, a to pomocí ATR korekce, která je součástí SW vybavení FTIR spektrometru.



Obr. 95 – Smart iTR Ge nástavec [72]

Po umístění vzorku na krystal následovalo kliknutí na ikonu *Collect Sample*, po kterém se za předpokladu zaškrtnutí *Preview data collection* objevilo okno obsahující IR spektrum změřené v průběhu 1 skenování. Díky tomu bylo možné zkontrolovat nastavení parametrů měření i TF vzorku. Samotné měření bylo následně spuštěno potvrzením *Start collection*. Zpracování změřeného spektra probíhalo s využitím ikony *Automatic baseline correct*, jež vedla ke srovnání základní linie spektra. Pokud by bylo spektrum měřené některou z transmisních technik, na ose y spektra by byla zobrazena absorbance, tzn. úpravy spektra by bylo možné provádět v absorbančním módu.

Co se týká konkrétních úprav prováděných v menu *Process*, spektrum lze vyhladit, vyříznout z něj jen určitou část, odečíst od sebe 2 různá spektra nebo spektrum převést do transmittančního módu. Protože byla IR spektra měřená technikou ATR, na ose y byla zobrazena reflektance, nikoli absorbance. Za účelem přepočtu reflektance na absorbanci byla využita funkce *Advanced ATR correction*, popř. je možné použít *Other correction*). Obě funkce umožňují přepočítat reflektanci na absorbanci a navzájem tak porovnávat spektra naměřená různými technikami. Spektra získaná s využitím ATR techniky jsou ovlivněna celou řadou faktorů, zejména jde o vlnovou délku dopadajícího IR záření, poměr indexu lomu měřeného vzorku a indexu lomu ATR krystalu, úhel dopadu záření na fázové rozhraní a účinnost kontaktu mezi vzorkem a krystalem. [48],[72]

4.2.2. Infračervené spektrum

Výstupem měření je IR spektrum, tj. grafické zobrazení funkční závislosti energie, která se vyjadřuje se většinou v % transmitance T , popř. v jednotkách absorbance A , na vlnové délce λ dopadajícího elektromagnetického záření. Z toho důvodu, že je zmíněná závislost logaritmická, používá se namísto vlnové délky již zmíněný vlnočet⁴⁰, jehož jednotkou jsou reciproké centimetry, tj. cm^{-1} . Tento je definovaný jako převrácená hodnota vlnové délky, tj. při využití vlnočtu bude závislost energie lineární.

⁴⁰ Vlnočet udává počet vln připadajících na jednotku délky.

Oblasti, kde probíhá absorpce, jsou označovány jako „absorpční pásy“. Obvykle se tyto 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 vlnočtet pohlceného IR záření. Vlnočtet naopak roste s rostoucí pevností vazby (tzn. např. vlnočtet dvojné vazby je vyšší než vazby jednoduché).

IR spektrum tedy obsahuje absorpční píky, které odpovídají frekvenci vibrací molekul a chemických skupin tvořících materiál. Vzhledem k tomu, že má každá látka své unikátní složení i prostorovou strukturu, prakticky nikdy se nemůže shodovat IR spektrum 2 látek. Na základě polohy jednotlivých píků je možné 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, lze do značné míry ovlivnit, a to jak vnějšími podmínkami, při nichž měříme, tak nastavenými parametry přístroje. V důsledku nevhodně upraveného nebo 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 přístroje⁴¹, které určuje schopnost spektrometru rozlišit pásy blízko sebe ležící. Nízké rozlišení mívá za následek zkreslení tvaru maxima absorpčního pásu a odečtení nesprávné hodnoty, což vede k odchylce mezi hodnotou skutečnou a odečtenou.

FTIR spektrometry disponují možností nastavení spektrálního rozlišení, spektrálního rozsahu, počtu skenů, rychlosti pohybu zrcadla, atd. Tyto parametry (zejména spektrální rozlišení) se volí s ohledem na skupenství⁴² analyzovaného vzorku, resp. materiál ATR krystalu, popř. materiál kyvetového okénka. [44],[72],[62]

4.3. V y h o d n o c e n í e x p e r i m e n t ů

4.3.1. Infračervená spektra pro deponovanou sérii vzorků

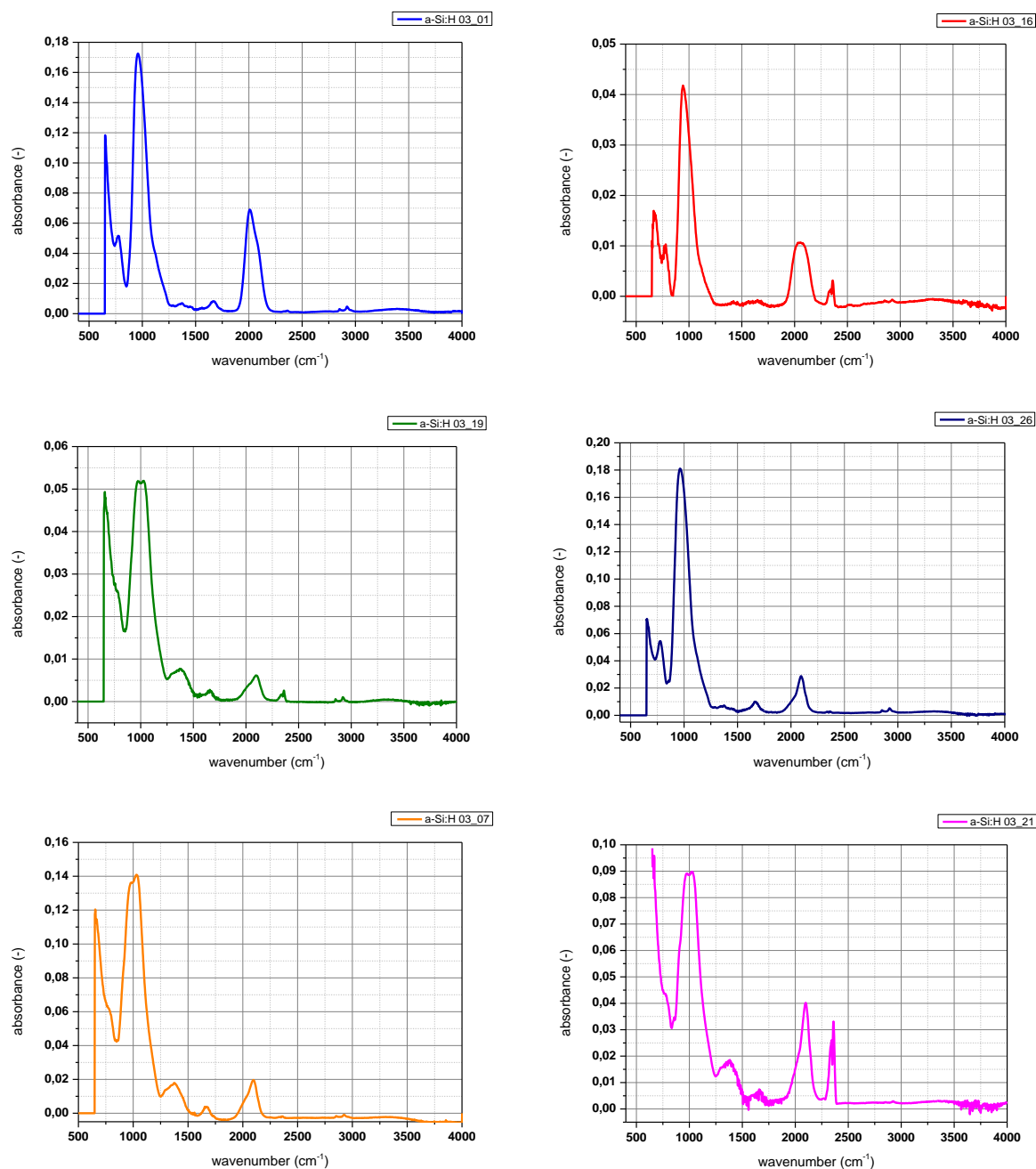
S využitím FTIR spektrometru NICOLET 380 (viz *Kap. VII. – 4.1.1.*) jsem zjistila IR spektra, která jsou znázorněna na Obr. 96a-f. Tato byla měřena pro vlnočty od 4000 do 650 cm^{-1} . Z pohledu kvalitativní analýzy lze IR spektra měřená v rozsahu vlnočtů 4000 až 400 cm^{-1} (tj. střední IR oblast) rozdělit do dvou částí, a to na oblast valenčních vibrací a vibrací deformačních.

⁴¹ Spektrální rozlišení se nesmí zaměňovat s data spacing představující vlnočtový krok, tj. určuje „vzdálenost odečítání“ jednotlivých bodů spektra. Platí, že je hodnota data spacing menší nebo rovna 1/2 hodnoty rozlišení a závisí, narozdíl od rozlišení, na parametrech Fourierovy transformace (na faktoru zero-filling).

⁴² Pro pevné a kapalné vzorky postačuje spektrální rozlišení 4 až 2 cm^{-1} , pro plynné pak minimálně 1 cm^{-1} .

První z těchto zahrnuje rozmezí vlnočtů od 4000 do 1300 cm^{-1} . Absorpční pásy zde charakterizují jednotlivé funkční skupiny. Ve druhé, jenž zaujímá rozsah 1300 až 400 cm^{-1} , pak 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 dva výrazné píky, a to na vlnočtech cca 1000 cm^{-1} a cca 2000 cm^{-1} . Zatímco vlnočt 1000 cm^{-1} představuje valenční vibrace intersticiálního O_2 , tzn. O-Si-O, hodnota 2000 cm^{-1} se pak týká vazeb Si-H (viz *Kap. VII. – 4.3.4.*).



Obr. 96a-f – IR spektra pro jednotlivé TF

4.3.2. Fitování

4.3.2.1. Software použitý pro fitování

K vyhodnocení experimentů, resp. fitování jsem využila SW PeakFit 4.12, jenž je, jak bylo zmíněno, jedním z nejmodernějších programů pro nelineární aproximace křivek a přesnou analýzu jejich píků. Umožňuje nalezení, oddělení a analýzu nejen „základních“ píků, ale také píků „skrytých“ (překrývajících se), které není schopna většina ostatních SW nástrojů nalézt. PeakFit zahrnuje 18 různých nelineárních spektrálních křivek použitelných v oblasti spektroskopie, a to včetně Gaussovy, Lorentzovy, Voigtovy a Pearsonovy VII.

název funkce	funkční předpis
Cauchyova (Lorenzova) funkce	$C(x) = \frac{A_1}{1 + A_3(x - A_2)^2} \quad (\text{VII.64.})$
Gaussova funkce	$G(x) = A_1 \exp[-A_3(x - A_2)^2] \quad (\text{VII.65.})$
Pearson VII funkce	$P(x) = \frac{A_1}{[1 + A_3(x - A_2)^2]^{A_4}} \quad (\text{VII.66.})$
Voigtova funkce	$V(x) = C(x)G(x) \quad (\text{VII.67.})$
pseudo-Voigtova funkce	$pV(x) = A_4G(x) + (1 - A_4)C(x) \quad (\text{VII.68.})$
	A_1 – výška píku, A_2 – poloha píku, A_3 – parametr související s pološířkou, A_4 – tvarový parametr

Tab. 16 – Vybrané spektrální křivky pro oblast spektroskopie

Právě možnost aproximace nelineárními křivkami je jednou z největších předností SW. Jedná se o nepřesnější způsob eliminace signálu pozadí a kvantifikace píků. Převážná většina z dostupných počítačových programů je schopna aproximovat soubor dat pouze numerickou integrací, nikoli s využitím nelineárních křivek. Tyto však mohou chybně analyzovat překrývající se píky nebo zanedbat mnohdy významné rušení pozadí. K dalším výhodám patří automatická a velmi rychlá analýza píků zahrnující 3 níže uvedené způsoby, možnost použití neparametrického modelu pro složitá pozadí, 82 vestavěných nelineárních rovnic (z toho 18 pro spektroskopické metody), 15 uživatelsky definovaných funkcí, atd.

Jak bylo zmíněno, PeakFit analyzuje automaticky píky třemi základními způsoby. První z těchto 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 datovém souboru hledá PeakFit procesem 2. derivace. Poslední způsob, jehož cílem je zvýraznění skrytých vrcholů tak, aby každý představoval místní maximum, je založen na procesu dekonvoluce, který využívá Gaussovou reakční funkci a Fourierovu dekonvoluci, resp. filtrační algoritmus. SW je schopný určit nejen hodnotu (intenzitu) píků, ale i jejich polohu, plochu a FWHM. Ukázky ze SW znázorňují například Obr. 101 a Obr. 102.

Kromě tohoto SW mohlo být využito i SW OMNIC, ve kterém se provádí identifikace a označení absorpčních pásů s využitím ikony *Find peaks*. Po jejím stisku se zobrazuje v místech kliknutí myši přímkou. Následně se označí pásy ležící pod přímkou. Spektrum lze uložit s pomocí *Save as*, a to ve formátu s příponou **.spa*, **.tif* nebo **.csv*, který slouží mimo jiné pro již uvedený program Origin (viz *Kap. VII. – 2.1.2.*). [72]

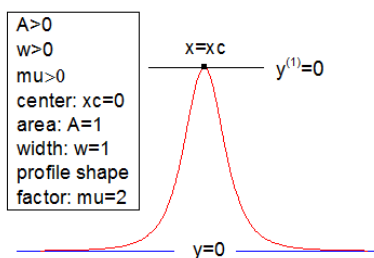
4.3.2.2. Použitá analytická funkce

Přesnost fitování označená r^2 CoefDet přesáhla ve všech případech hodnotu 99,9 %, tj. parametry analyzovaných Si TF byly zjištěny velice přesně a mají vysokou vypovídací hodnotu. Pro fitování se v praxi využívá několik analytických funkcí, z nichž některé byly zmíněny již v předchozích kapitolách. K nejčastěji používaným v rámci metody FTIR patří Gaussova funkce vyznačující se širším zvonovitým píkem a rychle padajícími chvosty, Cauchyho (neboli Lorentzova) funkce, pro níž je charakteristický ostrý pík a delší chvosty, Pearsonova VII funkce, která je v podstatě Cauchyho funkce s obecným exponentem, a pseudo-Voigtova funkce, jenž je prostým součtem Gaussovy a Cauchyho funkce s volným parametrem vážícím obě složky.

V případě popsaného fitování jsem využila analytickou Pearsonovu VII funkci, resp. Pearsonova vyrovnávací křivky, jejíž koeficienty byly nalezeny za pomoci tzv. metody nejmenších čtverců. Pearsonovu VII funkci vyjadřuje kromě (VII.66.) i následující vztah

$$y = y_0 + A \frac{2\Gamma(\mu)\sqrt{2^{1/\mu}-1}}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\mu - \frac{1}{2}\right)w} \left[1 + 4 \frac{2^{1/\mu}-1}{w^2} (x-x_c)^2 \right]^{-\mu} \quad (\text{VII.69.})$$

Jde tedy o funkci charakterizovanou 4 parametry – šířkou w , plochou A , součinitelem tvaru μ a středem (polohou píku) x_c . Parametry w , A a μ nabývají vždy hodnot > 0 . Například v SW OriginPro 8.6 se tato funkce zapisuje skriptem `nlf_pearson7(x, xc, A, w, mu)`.



Obr. 97 – Příklad Pearsonovy VII funkce [72]

4.3.3. Přehled parametrů získaných fitováním

Fitováním jsem získala řadu informací týkajících se vlastností jednotlivých deponovaných TF. Pro jejich praktické aplikace v oblasti tandemových FV článků patří k nejdůležitějším informacím následující: poloha absorpčních píků, maximální hodnota absorbance A a integrální plocha. Základní informace, které byly získány fitováním, shrnuje Tab. 17⁴³. V této je uveden kromě polohy absorpčních píků IR_m [cm^{-1}] a hodnoty absorbance 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 pouze přítomnosti hydridů Si-H_x . Zbývajícím oblastem, tzn. absorpčním píkům, absorbanci, ale také Si-H_x , se podrobněji věnuje *Kap. VII. – 4.3.4.*

⁴³ Za účelem snazší orientace v údajích jsou pro příklad barevně označeny hodnoty, které jsou vzájemně provázány.

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	2001,84443	2010,29648	2017,19271	2027,88633	2020,30388	2029,92766
	SiH ₂	2083,16123	2088,37725	2095,82438	2101,46932	2096,04864	2103,46216
	SiH ₃	–	–	–	2147,79339	2113,11915	2117,82832
	(Si _x H _y) _n	–	–	–	–	2144,00455	2147,20413
A [-]	SiH	0,06096	0,00990	0,00307	0,01000	0,00758	0,01231
	SiH ₂	0,03716	0,01020	0,00470	0,01886	0,02345	0,03246
	SiH ₃	–	–	–	0,00088	0,00095	0,00051
	(Si _x H _y) _n	–	–	–	–	0,00330	0,00243
SiH _x [%]	SiH	60,68447	47,39070	48,45023	43,30058	29,70120	35,09043
	SiH ₂	39,31553	52,60929	51,54977	56,05686	62,94910	63,36793
	SiH ₃	–	–	–	0,64258	6,46539	1,45978
	(Si _x H _y) _n	–	–	–	–	0,88430	0,08186

Tab. 17 – Přehled nařítovaných parametrů z IR spekter

4.3.3.1. Podíl hydridů

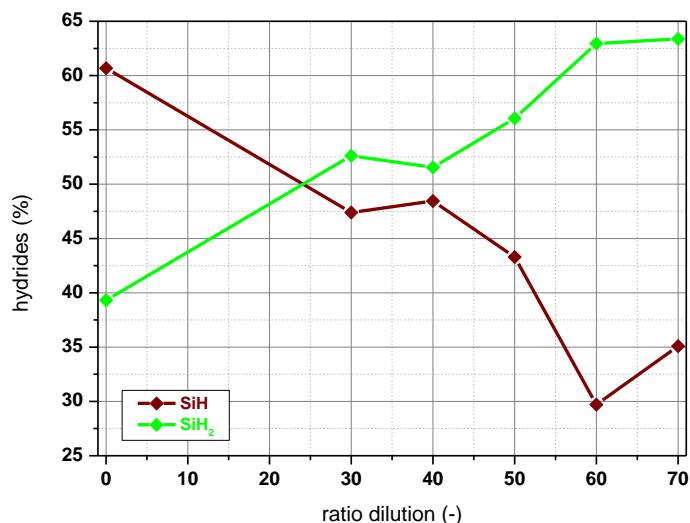
Si TF připravené metodou PECVD obsahují určité množství H atomů, které se během depozice vážou na volné Si vazby. Přítomnost H, resp. sloučenin H s Si, kdy vznikají hydridy Si-H_x⁴⁴, je v a-Si žádoucí jen ve formě SiH, které vedou ke zlepšení elektrických vlastností FV článků. Konkrétně zabraňují pasivaci volných vazeb rekombinací nosičů elektrického náboje a částečně degradaci materiálu, která nastává jeho expozicí záření (tzn. SWE)⁴⁵. Přispívají tedy k nárůstu výtěžku vodivostních elektronů a ve výsledku ke zvýšení účinnosti článků. Zatímco vznik SiH je tedy z hlediska vlastností a elektrických parametrů článků žádoucí (pozitivně ovlivňuje opto-elektronické vlastnosti Si TF), případný vznik SiH₂ a SiH₃ nikoli. Tyto totiž vedou k nejrůznějším nedokonalostem a poruchám ve struktuře Si TF a v důsledku způsobují pokles účinnosti článků.

Co se týká určení, o jaký typ hydridu se konkrétně jedná, 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, tzn. záření o kratší vlnové délce. U SiH₂, resp. SiH₃ je situace opačná.

Z nařítovaných dat uvedených v Tab. 16 plyne, že s rostoucím poměrem ředění R, resp. s rostoucí tloušťkou TF, roste zastoupení nežádoucích SiH₂ v Si TF. Zatímco ve vrstvě a-Si:H 03_01, která obsahuje čistě amorfní fázi (tj. R = 0), převládají výrazně SiH (bezmála 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 FV článku příliš vhodné.

⁴⁴ Přítomnost Si-H_x (x > 1) je společná pro všechny materiály s mikrodutami.

⁴⁵ Dlouhodobou expozicí se však vytváří ve struktuře materiálu další defekty, které mohou působit jako rekombinační centra.

Obr. 98 – Závislost podílu SiH a SiH₂ v TF na poměru zředění

4.3.4. Interpretace infračervených spekter

Za účelem stanovení složení Si TF jsem provedla analýzu parametrů zjištěných fitováním, resp. tzv. interpretaci IR spektra, jejíž podstatou je vyhledávání a přiřazování vlnočtů absorpčních pásů funkčním skupinám ve struktuře zkoumané 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, v nichž 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 hned několik absorpčních pásů, jiné jen jeden.

Jak bylo uvedeno, pokud má být daná funkční skupina v molekule prokázána, musí být nalezeny všechny absorpční pásy, jež tuto charakterizují. Zároveň by měly korespondovat také intenzity⁴⁶ jednotlivých pásů, jež závisí na zastoupení skupin v dané molekule (tzn. měl by být respektován poměr intenzit). Z nepřítomnosti absorpčních pásů naopak lze přítomnost některých funkčních skupin vyloučit. Při interpretaci se vždy postupuje směrem od nejvyšších hodnot vlnočtů k nižším.

Pomocí absorpčních pásů je tedy možné identifikovat konkrétní molekulové vazby a sledovat složení a mikrostrukturu deponovaných Si TF, tzn. určit zastoupení SiH, SiH₂, popř. SiH₃. Hydridy Si-H_x mají obecně v Si TF celkem 3 charakteristické absorpční oblasti. [44],[62],[76]















⁴⁶ Ve FTIR platí, že intenzita absorpčního pásu je tím větší, čím více se při vibraci mění dipólový moment.

4.3.4.1. Absorpční oblasti v tenkých křemíkových vrstvách

První oblastí je oblast na vlnočtu 630 cm^{-1} , která odpovídá vazbám kolébavých nebo kývavých deformačních vibrací⁴⁷ SiH, SiH₂, resp. SiH₃. Oblast kolem 800 až 900 cm^{-1} pak obsahuje ostré pásy, jež vznikají při konfiguraci vibrací, v nichž je na 1 atom Si vázán více než jeden atom H. Posledním případem jsou dva široké pásy, a to v oblastech od 1980 do 2030 cm^{-1} (oblast LSM, z angl. Low Stretching Mode) a od 2060 do 2160 cm^{-1} (oblast HSM, z angl. High Stretching Mode), jež odpovídají valenčním symetrickým nebo asymetrickým vibracím a degenerovaným symetrickým vibracím SiH, SiH₂, resp. SiH₃. Zatímco pro první oblast, tzn. LSM, je charakteristická malá koncentrace H, v případě HSM se jedná o více 18 at. % H. [62],[76]

4.3.4.2. Analýza vibračních módů Si-H_x vazeb

Vibrační módy Si-H_x vazeb, které jež použity k vyhodnocování experimentálně získaných dat, shrnuje Obr. 99, přičemž u jednotlivých TF nebyl kladen důraz na SiH₃, ale zejména na valenční vibrace SiH a valenční symetrické vibrace SiH₂, které mají významný 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 přičítán izolovanému H v monohydridové vazebné konfiguraci Si-H, kdy je SiH začleněn do oblasti 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 povrchích dutin, popř. na hranicích mezi krystalickými zrny.

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

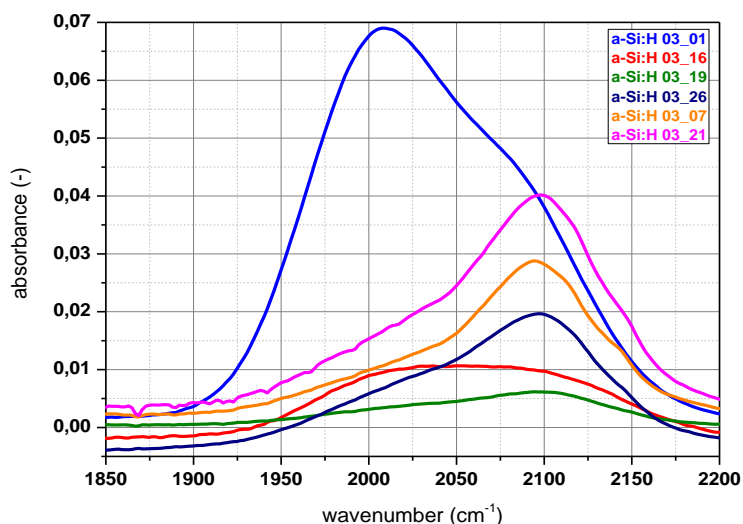
Obr. 99 – Vibrační módy Si-H vazeb [72]

⁴⁷ Vibrace lze rozdělit podle typu změny geometrie molekuly na vibrace 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 mimerovinné, nebo dle charakteru pohybu na nůžkové, kolébavé, kývavé, atd.

Detailní část IR spekter TF vzorků kolem vlnočtu 2000 cm^{-1} , resp. závislost hodnoty absorbance na vlnočtu, ilustruje Obr. 100. Právě absorbance A je jedním z parametrů TF určených fitováním (viz Tab. 17). Jedná se o aditivní bezrozměrnou veličinu sloužící ke kvantitativnímu vyjádření absorpce. Udává relativní množství energie elektromagnetického záření, jenž je pohlceno vzorkem. Na celkové hodnotě A se podílí všechny složky vzorku absorbující záření dané vlnové délky λ , tj. s využitím absorbance je možné analyzovat také vícesložkové směsi. Co se týká definice absorbance, je tato záporně vzatým dekadickým logaritmem transmittance T – viz (VII.16.). Na rozdíl od transmittance ale nedosahují její hodnoty (díky logaritmu) rozmezí od 0 do 1 (popř. 0 až 100 %), ale od 0 do nekonečna⁴⁸. 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.

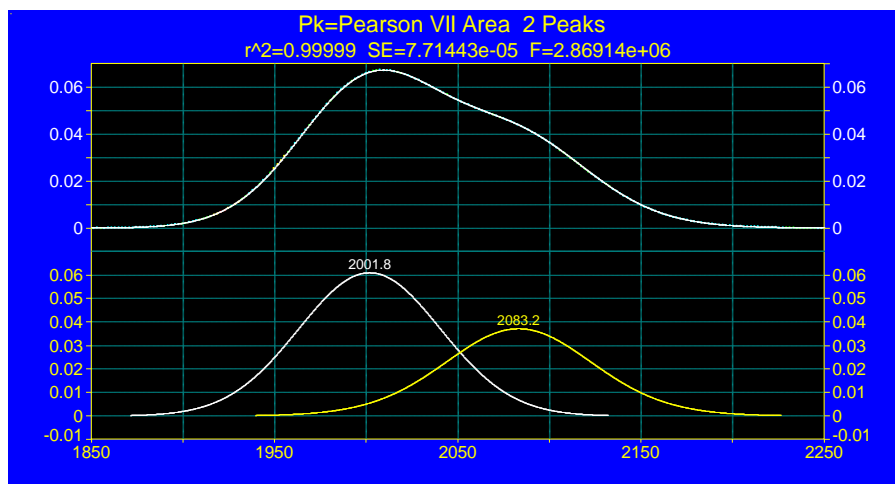
Široký absorpční pás v oblasti LSM a HSM, tzn. v poloze 1850 až 2200 cm^{-1} , který lze vidět na Obr. 100 přísluší zejména valenčním vibračním módům Si-H vazeb a potvrzuje přítomnost vazeb mezi H a Si. Vibrační spektra jsou ve zmíněné oblasti pro všechny analyzované vzorky asymetrická. Po odečtení pozadí 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. 101) a vzorku a-Si:H 03_07 (viz Obr. 102). V případě prvního vzorku lze přiřadit absorpční pás na vlnočtu $2000,8\text{ cm}^{-1}$ (tzn. LSM) SiH a pás v poloze $2083,2\text{ cm}^{-1}$ (tzn. HSM) SiH₂. U vzorku a-Si:H 03_07 odpovídá absorpční pás na vlnočtu $2020,3\text{ cm}^{-1}$ SiH a pás v poloze 2096 cm^{-1} SiH₂. SiH₃ je pak reprezentován pásem o vlnočtu $2113,1\text{ cm}^{-1}$ a (Si_xH_y)_n absorpčním pásem na hodnotě 2144 cm^{-1} (viz Tab. 17). Jak je zřejmé z Obr. 103, absorpční pás LSM a HSM se posouvá s rostoucí zředěním R směrem k vyšším vlnočtům.

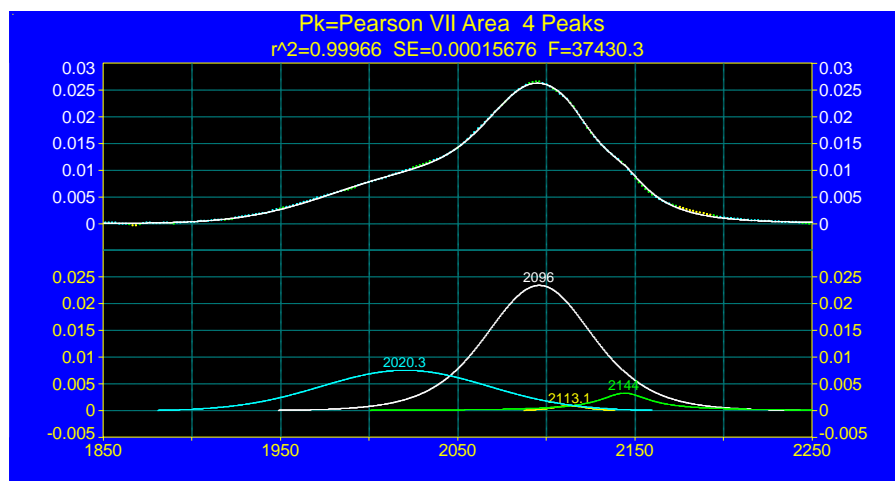


Obr. 100 – Detailní část IR spekter TF vzorků pro vlnočt $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$

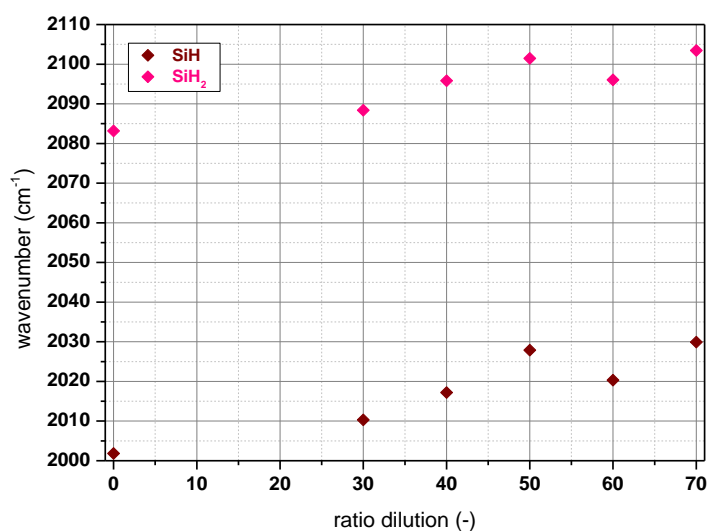
⁴⁸ Například $A = 1$ znamená, že analyzovaným vzorkem prošla právě jedna desetina dopadajícího záření. Při $A = 2$ je to pak jedna setina, atd.



Obr. 101 – Původní a dekomponované (obr. dole) IR spektrum vzorku a-Si:H 03_01



Obr. 102 – Původní a dekomponované (obr. dole) IR spektrum vzorku a-Si:H 03_07



Obr. 103 – Pozice absorpčního pásu LSM a HSM jako rostoucí funkce zředění

Důvod, proč SiH a SiH₂ přispívají ke vzniku LSM a HSM absorpčních pásů souvisí s možnými konfigurace, ve kterých se mohou H atomy nacházet v a-Si:H a μc-Si:H TF vzorcích. Očekávanou konfigurací Si-H_x jsou vakance, resp. tzv. dutiny. Pojmem vakance se označují bodové poruchy krystalové mřížky, kdy atom opustí⁴⁹ své místo v mřížce a mřížový bod v důsledku toho zůstane prázdný. Vzhledem k tomu, že vakance deformují své bezprostřední okolí v mřížce, čímž do jisté míry ovlivňují hodnoty řady fyzikálních vlastností, jedná se 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“. Jde 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 přesně opačná. Z řady 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]

4.3.5. Další parametry určované z infračervených spekter

Kromě informací o vazbách v TF a-Si:H, resp. μc-Si:H umožňuje metoda FTIR zjištění dalších parametrů důležitých pro oblast tandemové FV. [62],[76]

4.3.5.1. Index lomu v dlouhovlnné oblasti infračerveného spektra

Jedním z těchto parametrů je index lomu vrstev v dlouhovlnné oblasti IR spektra n_{∞} , resp. jejich objemové hustoty ρ . IR index lomu n_{∞} je definován

$$n_{\infty} = \frac{1}{2d(v_n - v_m)} \quad (\text{VII.70.})$$

Kromě tohoto vztahu se používají k vyjádření n_{∞} další – např. Clausius-Mossottiho rovnice, podle níž je hodnota n_{∞} definována prostřednictvím jednotlivých harmonických dipólových oscilátorů při velké vlnové délce λ . V případě a-Si:H jsou oscilátory vazby Si-Si a Si-H.

Pokud jde o objemovou hustotu TF ρ , obsahují-li TF jen amorfní složku (tzn. $R = 0$), platí pro ni s využitím indexu lomu n_{∞} vztah

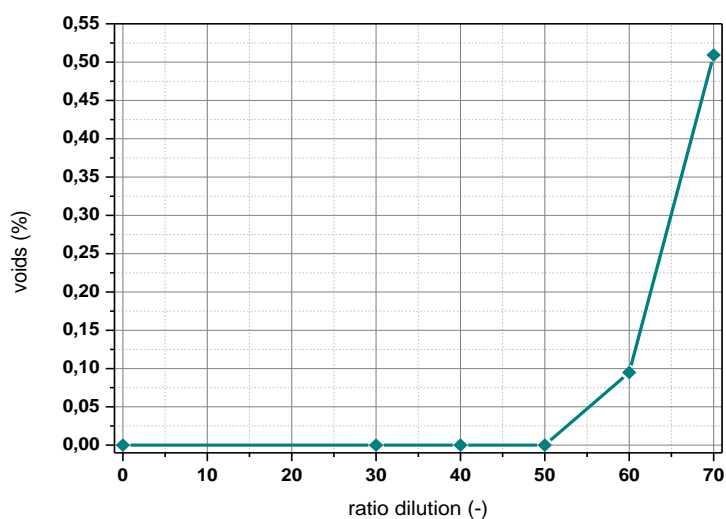
$$\rho = \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \frac{3m_{Si}}{4\pi \left(2\alpha_{Si-Si} + \frac{C_H}{1 - C_H} \left(\alpha_{Si-H} - \frac{1}{2} \alpha_{Si-Si} \right) \right)} \quad (\text{VII.71.})$$

Vzhledem k tomu, že nebyla experimentálně zjišťována spektra IR reflektance, která jsou nutná k určení hodnoty indexu lomu n_{∞} , resp. následně objemové hustoty ρ , tyto dva parametry jsem v rámci práce neanalyzovala. Lze ale předpokládat, že se hustota TF bude

⁴⁹ Tento atom se může dostat na povrch krystalu (tzv. Schottkyho porucha) nebo může zaujmout nějakou meziatomovou polohu a vytvořit tak intersticiální atom.

⁵⁰ $\alpha_{Si-Si} = 1,96 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, a to pro $n_{\infty}(\text{a-Si}) = 3,67$ a $\rho(\text{a-Si}) = 2,29 \text{ gcm}^{-3}$. Zatímco v popsané interpretaci se α_{Si-H} vztahuje k Si-H dipólům, měla by být vztažena k efektivnímu náboji Si-H vibrací v absorpčním spektru.

snížovat s rostoucím R , a to v důsledku vzrůstajícího počtu dutin. Dále je možné očekávat pokles hodnoty n_{∞} . Důvodem je opět rostoucí zředění, resp. pokles hustoty Si TF.



Obr. 104 – Závislost podílu dutin na poměru zředění

4.3.5.2. Mikrostrukturní faktor

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

$$\mu_F = \frac{\int I_{SiH_2} \nu(d\nu)}{\int I_{SiH_2} \nu(d\nu) + \int I_{SiH} \nu(d\nu)}, \text{ resp. } \mu_F = \frac{I_{HSM}}{I_{HSM} + I_{LSM}} \quad (\text{VII.72.})$$

Vyjadřuje poměr H vázaného v HSM ku celkovým vazbám H. Lze tedy říci, že hodnota faktoru μ_F vyjadřuje skutečnost, že intristické vrstvy a-Si:H s horšími opto-elektronickými vlastnostmi korelují s dominantní absorpcí v oblasti HSM. Mikrostrukturní faktor μ 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 $x > 1$.

Hodnoty faktoru μ [%] pro jednotlivé Si TF vzorky jsem tedy určila z nafitovaných dat a shrnuje je Tab. 18. Hodnoty neukazují 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.

vzorek	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
R [-]	0	30	40	50	60	70
μ_F [%]	13,93155	15,26093	15,15876	15,64741	17,02988	16,49910
C _H [%]	19,53456	16,67590	19,85373	21,18367	23,11098	26,02397

Tab. 18 – Hodnoty mikrostrukturního faktoru a obsahu vodíku

4.3.5.3. 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 $\alpha(\omega)$

$$N_x = A_x \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{VII.73.})$$

Hodnota A_x závisí na efektivním dynamickém náboji e^*_s Si-H dipólu, a to vztahem

$$A_x = \frac{cn\mu_v\omega_0}{2\pi^2 e_s^{*2}} \quad (\text{VII.74.})$$

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 následně používá pro určení celkové koncentrace H v a-Si:H vrstvě. Při určování obsahu H z IR spekter je nutná kalibrace⁵¹ konstanty A_x , a to nejčastěji měřením kvalitativní koncentrace H. Hodnota konstanty, označované v tomto případě v souladu s vlnočtem A_{640} , se volí v rozmezí od $1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ do $2,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$. Pro koncentraci vodíku $C_{H,x}$ v atomových procentech pro vazebný mód x platí vztah

$$C_{H,x} = \frac{N_x}{N_{tot}} \cdot 100 \quad (\text{VII.75.})$$

Z Tab. 18 vyplývá, že se hodnota C_H [%] v TF s rostoucím poměrem ředění R mírně zvyšuje.

4.3.5.4. Efektivní optická šířka zakázaného pásu

Jak jsem měřením dokázala, 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

$$E_g = 1,50 + 1,47C_H \quad (\text{VII.76.})$$

S jeho využitím byly získány hodnoty E_g^{opt} [eV] uvedené v Tab. 19.

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. 19 – Hodnoty optické šířky zakázaného pásu

⁵¹ K tomuto se využívá většinou tzv. SIMS analýza.

5. Ramanova spektroskopie

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 v analyzovaném vzorku nachází amorfni nebo krystalická fáze se využívá tzv. Ramanova spektroskopie, díky níž lze zjistit podíl jednotlivých fází, resp. monitorovat a kvantifikovat stupeň krystalinity, nebo mapovat daný materiál.

Ramanova spektroskopie je experimentální metodou vibrační spektroskopie zkoumající změny ve spektru elektromagnetického záření, které mohou nastat mimo jiné při průchodu elektromagnetického záření prostředím, při odrazu záření na rozhraní dvou prostředí nebo při vyzařování záření určitým prostředím. Spolu s UV-Vis spektroskopií patří tato metoda ke spektroskopii excitační. Rozdíl mezi metodami je v ozařování materiálu, kdy v případě Ramanovy spektroskopie zkoumaným vzorkem prochází koherentní monochromatické záření. Metoda byla pojmenována podle indického fyzika Sira Čandrašékara Venkataua Ramana, jenž za aplikovaný výzkum v této oblasti získal v roce 1930 Nobelovu cenu. Konkrétně se jednalo o popis neelastického optického rozptylu, který poprvé Raman spolu se svým spolupracovníkem Krishname pozoroval v Kalkatě o dva roky dříve. Teoreticky byl však rozptyl předpovězen již v 19. století, a to rakouským fyzikem Adolfem Smekalem.

Jde o experimentální metodu používanou k identifikaci látek, určování jejich složení a struktury. V praxi se používá zejména k analýze látek pevných (krystalických i amorfniích, kovů, polovodičů), kapalných (čistých kapalin i roztoků) i plynných. Své uplatnění metoda našla ale i při analýze povrchů (např. povrchů elektrod) a při analýze biologických systémů (od biomolekul až po organismy). Je využívána v řadě oborů, od mineralogie, přes chemii a farmacii, až po lékařství. V současnosti se využívá i pro určování poloměru nanokrystalů v materiálovém inženýrství. Předností metody je zejména možnost snadného měření TF, pevných vzorků a krystalů, a to i v malém množství analyzované látky (tzv. Ramanova mikroskopie). Výhodou při analýze pevných látek je možnost měření bez jakékoli úpravy vzorku.

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 v určitých spektrech vidět, či nikoli, ovlivňuje „aktivita“ vibrace. Vibrace „aktivní“ v IR spektru tedy nejsou aktivní v Ramanově spektru, a opačně. Lze říci, že tyto dvě spektroskopické metody jsou komplementární. Jak bylo uvedeno (viz. *Kap. VII. – 4.*), do IR spektra se vibrační pohyb molekul promítne pouze tehdy, pokud se mění jejich elektrický dipólový moment. Proto, aby byly vibrace zobrazeny v Ramanově spektru, musí docházet navíc ke změně polarizace. V Ramanových spektrech se intenzivně projevují např. vibrace slabě polárních a hlavně nepolárních vazeb, v IR spektroskopii pak vibrace polárních vazeb a tedy funkčních skupin s heteroatomy.

Hlavním úkolem metody je detekce elektromagnetického záření rozptýleného vibracemi krystalické mřížky, popř. vibracemi v molekule. Narozdíl 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 hlavním

důvodem, proč Ramanova spektroskopie využívá záření kratších vlnových délek než IR spektroskopie. Zkoumaným vzorkem se nechá procházet elektromagnetické záření s úzkou spektrální čarou, přičemž toto interaguje s krystalovou mřížkou, popř. s molekulou, což vede v konečném důsledku ke změně jeho vlnové délky. Fyzikálně se takto popsáný jev označuje „neelastický rozptyl“.

Právě neelastický optický rozptyl neboli tzv. Ramanův jev (označovaný i jako Ramanův rozptyl) je základem Ramanovy spektroskopie. Definuje se jako jev vznikající při interakci mezi fotony dopadajícího elektromagnetického záření s vibračními popř. s rotačními stavy molekul určitého materiálu (fotony předávají vibračním a rotačním stavům molekul svoji energii). Podstatou Ramanova rozptylu je zářivý proces, který charakterizují tři základní vlastnosti: probíhá mezi 2 stacionárními vibračními stavy molekuly o energiích E_1 a E_2 , je vyvolán interakcí s fotonem dopadajícího elektromagnetického záření o frekvenci ν_0 a je doprovázený rozptýleným (vyzářeným) fotonem záření o frekvenci ν_R (směrová orientace, resp. vlnová délka λ , rozptýleného záření se liší od orientace, resp. vlnové délky λ , záření dopadajícího). Tento rozptylový efekt si lze představit jako současnou absorpci fotonu budícího záření molekulou, kdy molekula přechází na tzv. virtuální energetickou hladinu, a emisi sekundárního fotonu, a to za splnění podmínky zachování energie

$$h\nu_R = h\nu_0 \pm (E_2 - E_1) \quad (\text{VII.77.})$$

Ramanův jev je možné detailně popsat pouze s využitím kvantové teorie. Zjednodušeně ho lze popsat i v klasickém přiblížení, v němž platí: v molekule materiálu, která interaguje s elektromagnetickým zářením, je indukován dipólový moment p daný vztahem

$$p = \alpha_p E \cos(2\pi\nu_{ex}t) + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q} q E (\cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t]) \quad (\text{VII.78.})$$

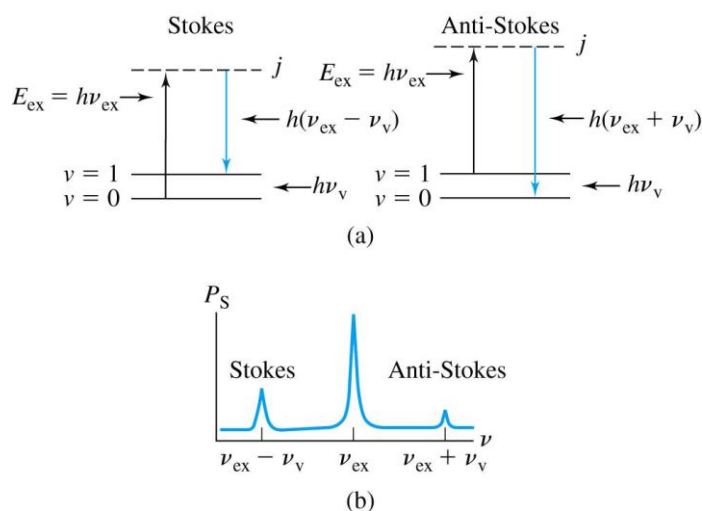
Z rovnice (VII.78) vyjadřující základní výběrové pravidlo Ramanovy spektroskopie plyne, že po interakci molekuly se zářením tato emituje záření s frekvencí ν_{ex} , tzv. Rayleighův rozptyl (1. člen na pravé straně rovnice) a dále záření s frekvencemi $(\nu_{ex} + \nu_v)$, resp. $(\nu_{ex} - \nu_v)$, které se souhrně 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, tzn. aby

$$\frac{\partial \alpha_p}{\partial q} \neq 0 \quad (\text{VII.79.})$$

V praxi se využívá v oblasti Ramanovy spektroskopie jako zdroj elektromagnetického záření laserový paprsek, který může s elektrony daného materiálu interagovat 3 základními způsoby. Nejčastěji paprsek excituje elektron ze základního do virtuálního stavu, přičemž se vyžáří foton o stejné vlnové délce, kterou měl foton laserového paprsku. Tento jev se označuje jako Rayleighův rozptyl (tj. elastický rozptyl na optických fononech) a nenese žádnou analytickou informaci. Intenzita elektromagnetického záření je po tomto rozptylu výrazně vyšší v porovnání s intenzitou záření po neelastickém Ramanově rozptylu. Elasticky se rozptyluje cca 10^{-4} primárních fotonů.

Při pozorování rozptýleného záření se kolem Rayleighova rozptylu objevují dvě symetricky rozložené Ramanovy linie (viz Obr. 105) – v oblasti nižších frekvencí je to Stokesův rozptyl (Stokesova linie) vznikající tehdy, pokud molekula materiálu po interakci s dopadajícím zářením zvýší své vibrační kvantové číslo (platí $\nu_{ex} - \nu_v$), v oblasti frekvencí vyšších pak anti-Stokesův rozptyl (anti-Stokesova linie), který naopak vzniká, snížil-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.



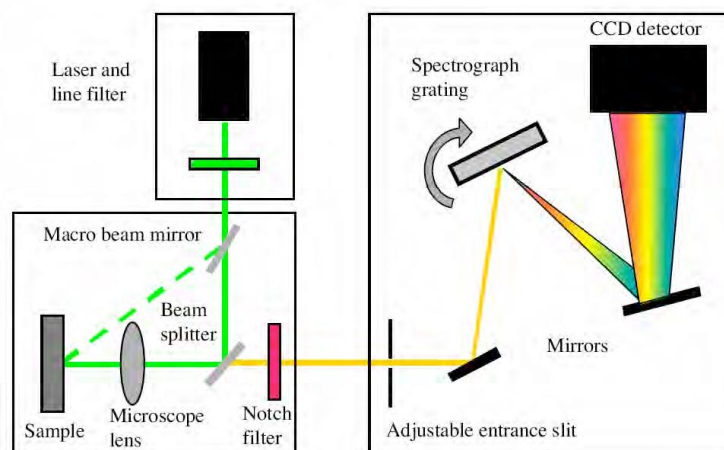
Obr. 105 – Schéma Stokesova a anti-Stokesova rozptylu [80]

Zmíněné rozptyly kolem Ramanových linií již nesou analytické informace týkající se rozdílů jednotlivých kvantových hladin. Tzv. Stokesova část spektra odpovídá absorpci fotonu, zatímco anti-Stokesova část koresponduje s emisí fotonu. Stokesův foton je foton vyzářený 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 (často se hovoří o tzv. červeném posunu). 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]

5.1. Experimentální vybavení

5.1.1. DXR Ramanův mikroskop

Při analýze vlastností Si TF vzorků jsem využila DXR Ramanův mikroskop firmy Thermo SCIENTIFIC (viz Obr. 107). Stejně jako předchozí použité přístroje, i tento je situován v Laboratoři optické spektroskopie. Jde o disperzní Ramanův spektroskop, k jehož hlavním částem patří zdroje elektromagnetického záření (lasery emitující excitující záření na $\lambda = 532 \text{ nm}$, 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 zejména 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.



Obr. 106 – Schéma disperzního Ramanova spektroskopu [72]

Lasery emitují záření, které vstupuje, dříve než „doputuje“ ke zkoumanému vzorku, do monochromátoru (u Ramanových spektrometrů využívajících Fourierovu transformaci je nahrazen interferometrem), který slouží k rozdělení záření podle vlnové délky. K tomu, aby byl eliminován elastický Rayleighův rozptyl, slouží tzv. interferenční notch filtry, jež 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 DXR Ramanova mikroskopu patří funkce autoexpozice pro výpočet optimální doby expozice a počtu expozic, funkce autofokus za účelem získání maximální intenzity Ramanova signálu, motorizovaný stolek s pohybem ve 3 osách (viz Obr. 108), vysoké prostorové i hloubkové rozlišení (v ose x , y je prostorové rozlišení $1 \mu\text{m}$, v ose z pak hloubkové $2 \mu\text{m}$), rychlá automatická kalibrace, spektrální rozsah 3000 až 50 cm^{-1} , různé excitační lasery, trinokulár pro vizuální náhled a videoobraz, různé osvětlení (brightfield/darkfield), 5 objektivů (4x, 10x, 20x, 50x a 100x), speciální nástroj určený pro justáž a kalibraci, atd. Mikroskopová část používá na nekonečno korigovanou konfokální optiku firmy Olympus. [72]



Obr. 107 – DXR Ramanův mikroskop



Obr. 108 – Automatický mikroskopický stolek ProScan [72]

5.1.2. Software OMNIC

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

5.2. Popis a výstup experimentu

Vlastnímu experimentu přecházelo zapnutí PC a DXR 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. Analogicky jako u měření IR spekter na FTIR spektrometru, i před měřením na Ramanově mikroskopu je nezbytně nutné provést měření pozadí. V tomto případě ale přístroj provádí měření automaticky během určitého časového intervalu, ze kterého určí spektrum pozadí průměrováním.

Měřený vzorek byl umístěn do vzorkovací komory na motorizovaný stolek, který je možné joystickem nebo ovládacím SW OMNIC polohovat ve 3 směrech. Při polohování, které vyniká přesností až 0,1 μm , byla důležitá zejména vzdálenost vzorku od optického (mikroskopického) systému tak, aby bylo záření rozptýlené od analyzovaného TF vzorku optimálně soustředěno na vstupní štěrbinu spektrometru. Při vlastním měření byly využity 2 objektivy, a to nejprve objektiv 10x (pro „hrubší“ měření) a následně objektiv 100x (za účelem přesnějšího měření). Správné nastavení objektivu bylo ověřeno nejen na samotném přístroji, ale i prostřednictvím SW.

5.2.1. Vlivy působící na průběh experimentu

5.2.1.1. Volba excitační vlnové délky

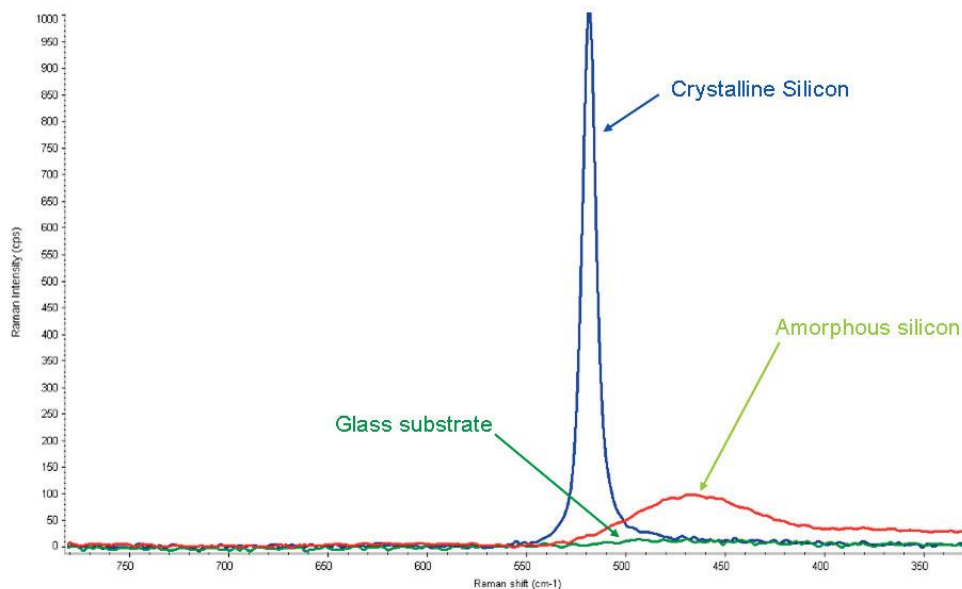
Vzorek byl osvětlován paprskem zeleného laseru, který se od zkoumané TF odrážel a pronikal do analyzátoru. Tento typ laseru jsem zvolila z důvodu relativně nízké vlnové délky emitovaného záření – 532 nm. Vlnová délka má totiž zásadní vliv na účinnost Ramanova rozptylu a na hloubku vniku paprsku do vzorku.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

Co se týká účinnosti rozptylu, je tento nepřímo úměrný čtvrté mocnině vlnové délky, tzn. čím menší je hodnota excitační vlnové délky, tím účinnější je rozptyl⁵², resp. tím

⁵² Např. intenzita Ramanova rozptylu je při excitaci HeCd laserem o vlnové délce 442 nm 10x vyšší než při buzení diodovým laserem na vlnové délce 785 nm při stejném výkonu.

silnější je signál vstupující do analyzátoru, a přímo úměrný⁵³ intenzitě excitace. Pokud jde o hloubku laserového paprsku vniku do vzorku, i v tomto případě je vhodnější použití laseru s menší vlnovou délkou, a to z důvodu minimalizace interference laserového záření 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 možná nejnižší.

Použitý paprsek o vlnové délce 532 nm proniká do Si TF jen 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, pronikne až do hloubky 0,83 μm a může tedy způsobit (zejména u Si TF do tloušťky 100 nm) již zmíněnou interferenci. Vliv substrátu na analýzu vzorku při větších vlnových délkách je patrný přímo z Ramanova spektra (viz Obr. 109).



Obr. 109 – Ramanovo spektrum skleněného substrátu, c-Si a a-Si [72]

V případě měření v tzv. geometrii zpětného rozptylu prochází Ramanův signál vzorkem před vlastní detekcí ještě jednou (zpět), a to s delší vlnovou délkou, tzn. s jinou absorpcí. Celkovou intenzitu Ramanovsky rozptýleného signálu lze pak vyjádřit vztahem

$$R_I = \int_0^d I_0 e^{-\alpha(\lambda_E)x} e^{-\alpha(\lambda_R)x} dx \quad (\text{VII.80.})$$

Je-li tloušťka vzorku větší než efektivní hloubka průniku excitačního záření do TF a pokud se příliš neliší jednotlivé absorpční koeficienty $\alpha(\lambda_E)$ a $\alpha(\lambda_R)$, pak platí

$$R_I = \int_0^{\infty} I_0 e^{-2\alpha(\lambda_E)x} dx = \frac{I_0}{2\alpha(\lambda_E)} \quad (\text{VII.81.})$$

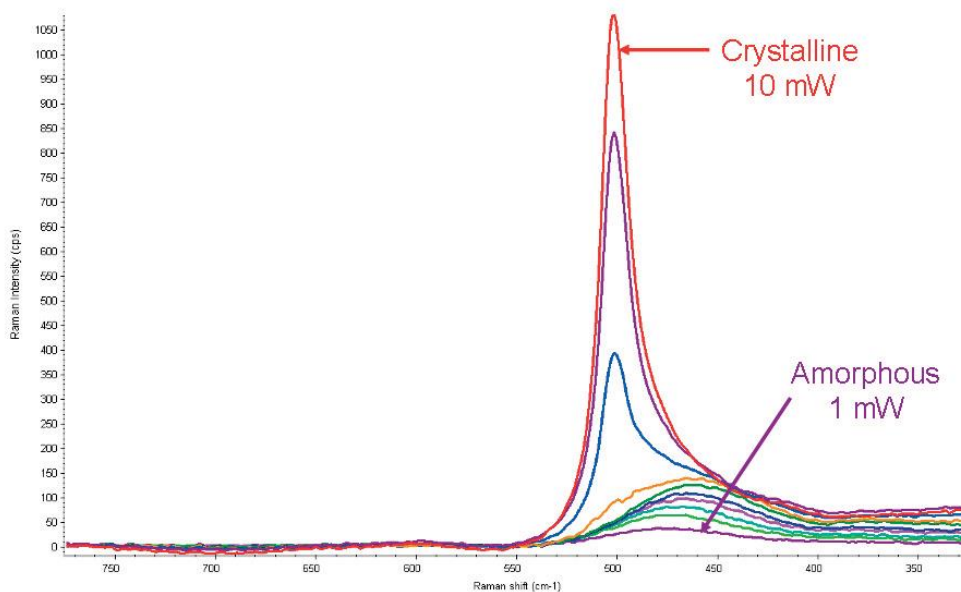
⁵³ Přímá úměra neplatí vždy. Pokud měřený vzorek silně absorbuje budící záření, mění se energie záření v tepelnou. Není-li zajištěn odvod tepla, vzorek se zahřívá a Ramanovo spektrum se mění (rozšiřuje se, příp. se posouvá). Měřený signál přestává být přímo úměrný intenzitě budícího svazku (dochází k saturaci).

Ramanův signál je pro dostatečně silné vzorky přímo úměrný polovině efektivní hloubky budícího záření do analyzovaného vzorku. Tato hodnota pojmenovaná Ramanovská sběrná hloubka se někdy označuje zkratkou RCD (z angl. Raman Collection Depth)

$$RCD = \frac{I_0}{2\alpha(\lambda_E)} \quad (\text{VII.82.})$$

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

Kromě účinnosti Ramanova rozptylu a hloubky průniku záření do vzorku ovlivňuje excitační vlnová délka i luminiscenci, přesněji fluorescenci, jenž může potenciálně zamezit Ramanovu rozptylu. Pro luminiscenční signál je totiž 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 v některých případech rozlišit od signálu luminiscenčního až po změně vlnové délky. Vznik tohoto jevu se u Si projevuje nejvíce při vyšších vlnových délkách dopadajícího záření. Použitá vlnová délka 532 nm tedy výrazně eliminuje riziko snížení rozptylu vlivem luminiscence. [35],[44],[80]



Obr. 110 – Vliv energie excitačního laseru na c-Si a a-Si [72]

5.2.1.2. Volba excitační vlnové délky

Mimo vlnové délky jsem dále zvolila výkon, resp. excitační energii laseru (viz Obr. 110). Pokud by byl tento zvolen příliš velký, mohlo by dojít k rekystalizaci, tj. změně amorfni fáze Si ve vzorku na fázi 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.

5.2.2. Ramanova spektra

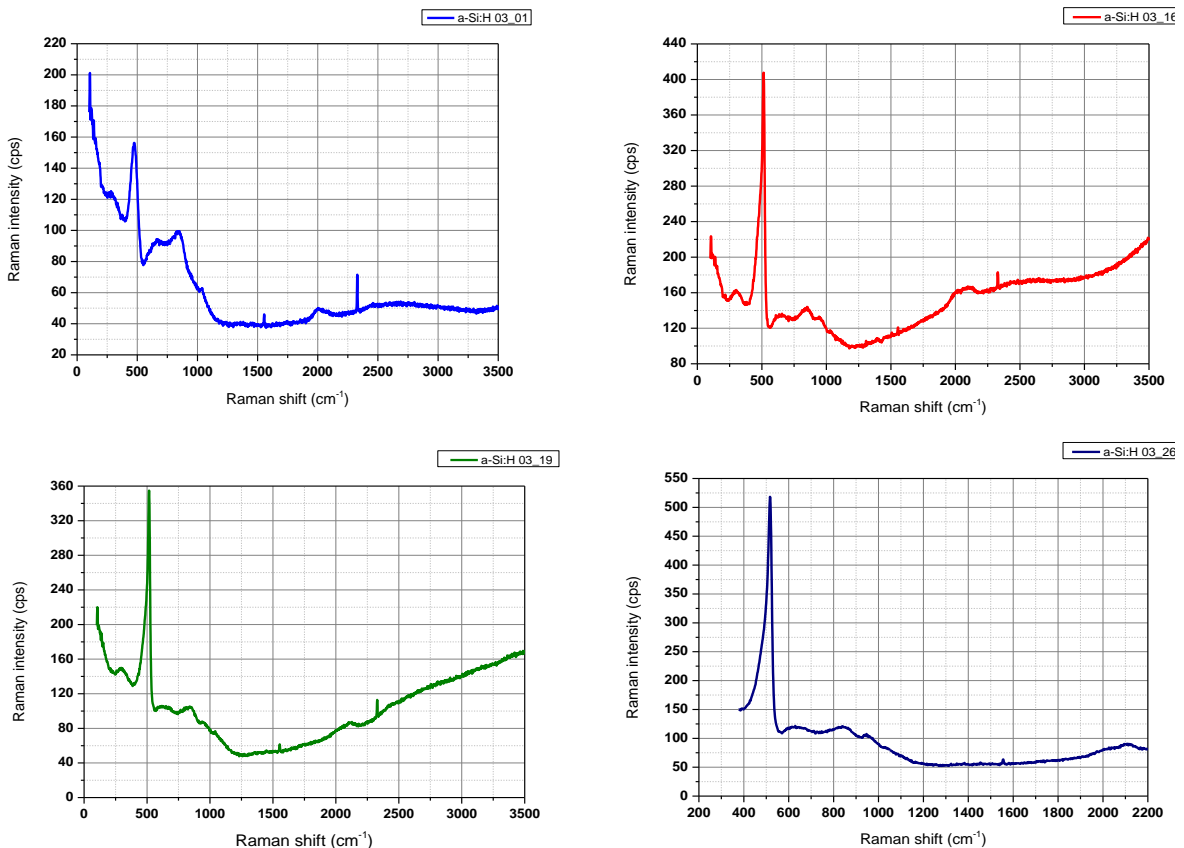
Výstupem měření jsou tzv. Ramanova spektra, tj. závislosti intenzity rozptýleného záření na rozdílu energie mezi laserovým paprskem a rozptýleným záření. Jinak řečeno, jedná se o závislosti intenzit rozptýlených „Ramanovských“ fotonů vyjadřovaných v cps (z angl. Counts per Second), tj. počet pulsů odpovídající počtu detekovaných fotonů za sekundu, na rozdílu mezi energiemi Ramanovsky rozptýlených fotonů a fotonů excitačního záření, které se vyjadřují v recipročných centimetrech. 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 tzv. Ramanovsky rozptýleného fotonu. Takový rozdíl se označuje jako Ramanův posun neboli Raman shift a je dán vztahem (VII.83.). [80]

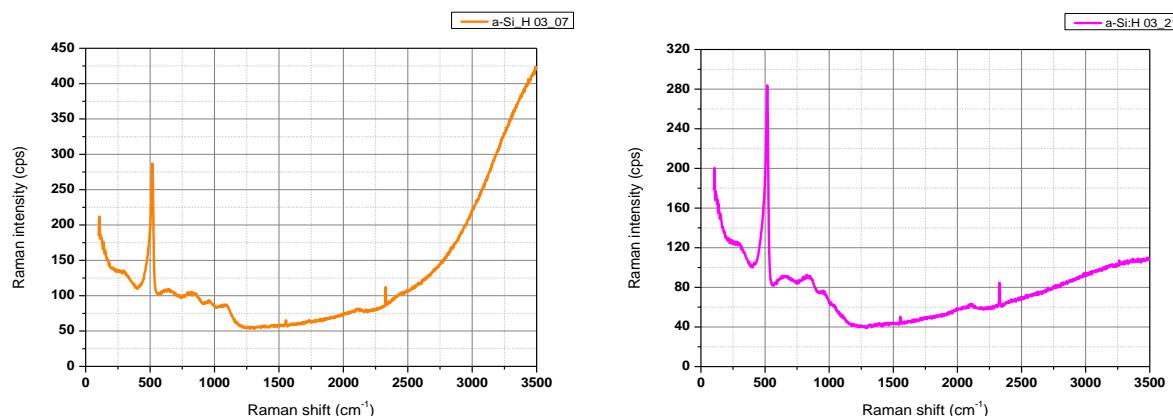
$$\Delta\nu = \nu_{laser} - \nu_{Raman} = \frac{10^7}{\lambda_{laser}} - \frac{10^7}{\lambda_{Raman}} \quad (\text{VII.83.})$$

5.3. Vyhodnocení experimentů

5.3.1. Ramanova spektra pro deponovanou sérii vzorků

Za pomoci Ramanova mikroskopu jsem pro jednotlivé TF zjistila Ramanova spektra, která jsou znázorněna na Obr. 111a-f.





Obr. 111a-f – Ramanova spektra pro jednotlivé TF

5.3.2. Fitování

5.3.2.1. Software použitý pro fitování

K vyhodnocování experimentů, resp. fitování jsem využila analogický SW jako v případě FTIR, tzn. PeakFit 4.12.

5.3.2.2. Použitá analytická funkce

Stejně jako v případě metody FTIR, byly analyzované parametry TF určeny velmi přesně – přesnost fitování označená r^2 CoefDet přesáhla u všech popsanych experimentů hodnotu 99,9 %. Co se týká použité analytické funkce, použita byla opět Pearsonovo VII funkce, resp. Pearsonova vyrovnávací křivka – (VII.66.), (VII.69.), jejíž koeficienty byly nalezeny s pomocí tzv. metody nejmenších čtverců.

5.3.3. Přehled parametrů získaných fitováním

Díky fitování jsem získala 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. 20⁵⁴, 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. VII. – 5.3.4.*

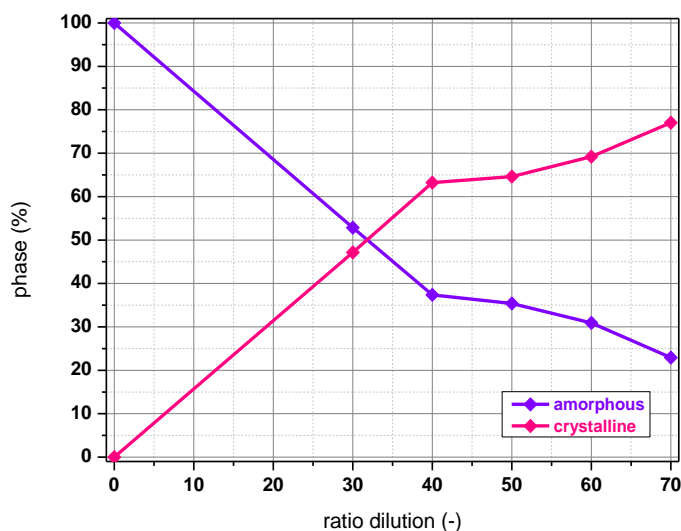
⁵⁴ Za účelem snazší orientace v údajích jsou pro příklad barevně označeny hodnoty, které jsou vzájemně provázány (analogicky jako u FTIR).

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	440,07281	440,57446	451,59151	446,71395	440,33024	442,68020
	a-Si	478,41359	478,17501	482,94883	489,03358	484,02734	489,48996
	$\mu\text{c-Si}$	–	501,52673	502,96551	507,01024	506,71526	509,57776
	$\mu\text{c-Si}$	–	514,91465	517,26340	518,45660	518,48511	518,43930
I_R [cps]		14,71037	26,84813	24,11851	32,82549	4,65295	14,63019
		63,06157	90,61981	60,62904	119,89337	40,26315	53,00935
		–	91,92658	82,09098	115,49678	63,30891	70,28143
		–	207,09128	196,65280	278,37410	126,21823	70,28143
Si [%]	a-Si	16,51527	23,16923	17,01477	10,85188	15,04946	11,72181
	a-Si	83,48473	29,69495	20,36006	24,52633	15,85830	11,20577
	$\mu\text{c-Si}$	–	12,26648	22,23551	19,36269	38,31508	33,32585
	$\mu\text{c-Si}$	–	34,86933	40,98966	45,25909	30,72011	43,69658

Tab. 20 – Přehled nařítovaných parametrů z Ramanových spekter

5.3.3.1. 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 (viz Obr. 52). Pouze amorfni fáze byla pozorována jen na počátku růstu Si TF vzorku, tzn. pro $R = 0$ a $d = 444 \mu\text{m}$ (viz Tab. 20 a Obr. 112). Postupně docházelo ke zvyšování zastoupení mikrokrytalické 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. 112.



Obr. 112 – Podíl amorfni a krystalické fáze v závislosti na poměru ředění

5.3.4. Interpretace Ramanových spekter

5.3.4.1. Analýza vibračních módů Si vazeb

Primárním úkolem Ramanova spektrometrie je detekce dopadajícího elektromagnetického záření rozptýleného vibracemi krystalické mřížky, popř. vibracemi v molekule. Vibrace jednotlivých atomů mřížky jsou přitom projevem tepelné energie v krystalu. Vzhledem k tomu, že hmotnost atomů je o více než tři 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 velmi malé.

Pro daný systém atomů a vazeb existuje vždy pouze určitý počet možných kmitových konfigurací, tzv. 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. Jedná se o ty, jež splňují podmínku $\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \omega(\mathbf{k}) = 0$. Zbývající $(3p - 3)$ módy jsou pojmenovány jako módy optické⁵⁵. Za předpokladu, že jsou výchylky atomů kolmé na směr šíření vlny, tj. kolmé na vlnový vektor \mathbf{k} , mód získá přívlastek transverzální (ve zkratce TA, resp. TO). Jsou-li výchylky jednotlivých atomů s vlnovým vektorem \mathbf{k} rovnoběžné, mód se charakterizuje přívlastkem longitudiální (ve zkratce LA, resp. LO).

Charakter jednotlivých vibračních módů vazeb mezi atomy Si uvedených v Tab. 21 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. Přitom platí, že jsou vibrační frekvence jednotlivých molekul nezávislé na tom, zda se jedná o Ramanovu spektroskopii nebo FTIR. Rozdíl je ale v intenzitách spektrálních pásů. Zatímco v Ramanově spektru je tato intenzita úměrná druhé mocnině změny polarizovatelnosti během vibračního pohybu, ve spektru IR je úměrná druhé mocnině změny dipólového momentu. [80]

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
ω_{2TO} overton a-Si ω_{TO}	960	Si-Si

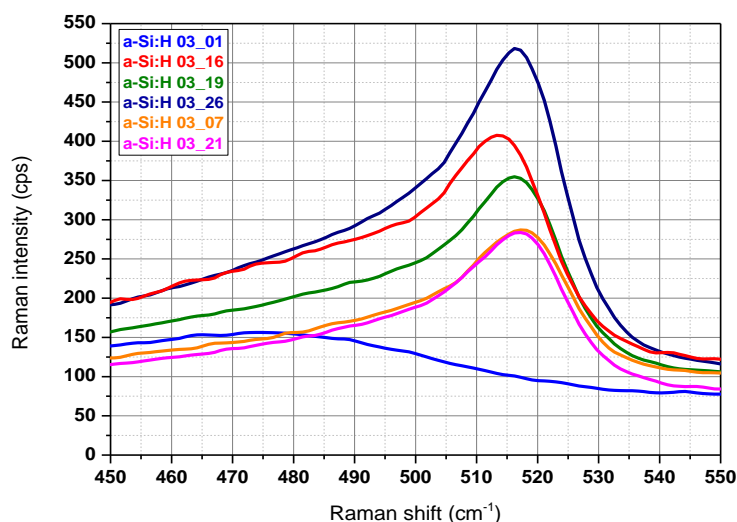
Tab. 21 – Typ a poloha fononových módů v Si TF

⁵⁵ Označení „optické“ módy vychází ze skutečnosti, že právě tyto interagují s elektromagnetickým zářením.

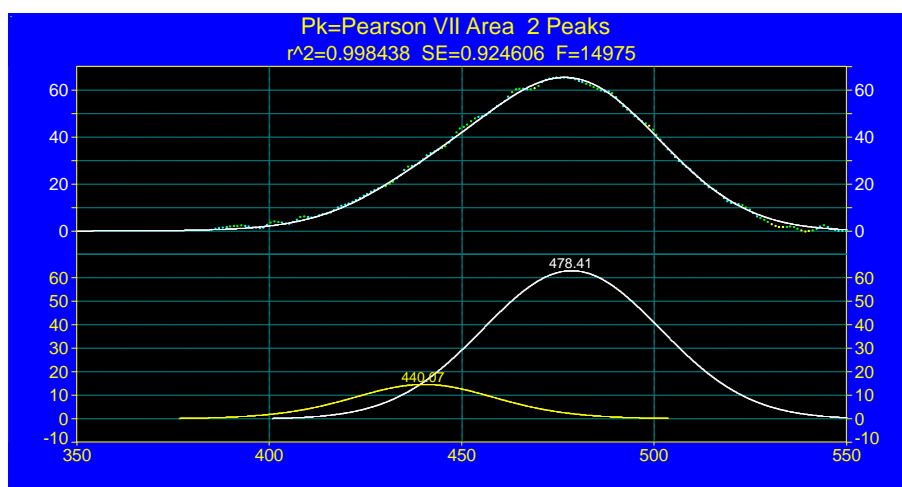
5.3.4.2. Analýza experimentálně zjištěných Ramanových spekter

Struktura zkoumaných Si TF (obecně jakýchkoli materiálů) se posuzuje podle polohy pásů jednotlivých vibračních stavů na ose energií (tzn. na ose y), které úzce souvisí se symetrií uspořádání molekul. Jak vyplývá z Obr. 111a-f, Ramanova spektra všech analyzovaných Si TF vzorků obsahují nejvýraznější pík, resp. nejvýraznější spektrální pás, na vlnočtu cca 500 cm^{-1} . Právě oblasti okolo této hodnoty byla při analýze jednotlivých spekter věnována největší pozornost.

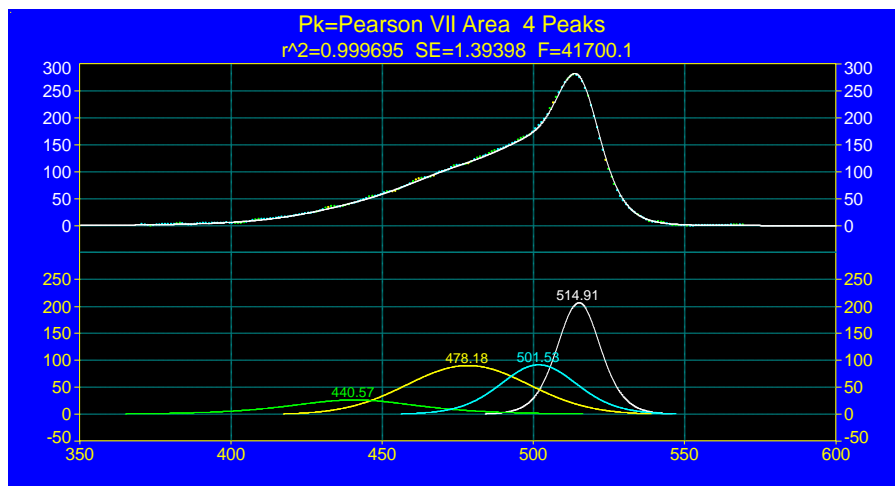
Z Obr. 113 – 116 je možné odvodit, že šířka spektrálního pásu v jeho poloviční výšce označovaná FWHM (z angl. Full Width at Half Maximum) roste s rostoucím podílem amorfnní fáze v analyzovaném Si TF vzorku. Čím více obsahuje materiál krystalické fáze, tím užší jsou jeho spektrální pásy, tj. tím menší je hodnota FWHM, jak plyne z následující analýzy.



Obr. 113 – Detailní část Ramanových spekter TF vzorků pro vlnočty $\sim 500\text{ cm}^{-1}$

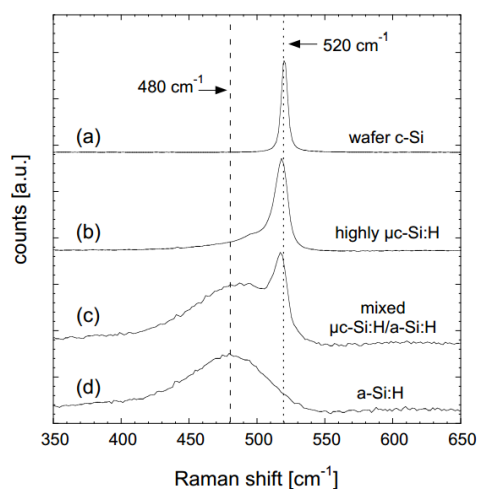


Obr. 114 – Původní a dekomponované (obr. dole) Ramanovo spektrum vzorku a-Si:H 03_01



Obr. 115 – Původní a dekomponované (obr. dole) Ramanovo spektrum vzorku a-Si:H 03_16

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 křemík existuje v omezeném počtu stavů. Ramanovo spektrum c-Si má proto úzký symetrický pás (FWHM = $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$) centrováný na vlnočtu cca 520 cm^{-1} (viz Obr. 116), který koresponduje s pozicí TO v c-Si. Tento pás odpovídá interakci budícího záření s LO-TO fonony. Ve velké většině případů, i v případě analyzovaných TF, bývá spektrální tvar pásů mírně asymetrický, což je dáno hustotou fononových stavů a zákonem zachování momentu hybnosti.

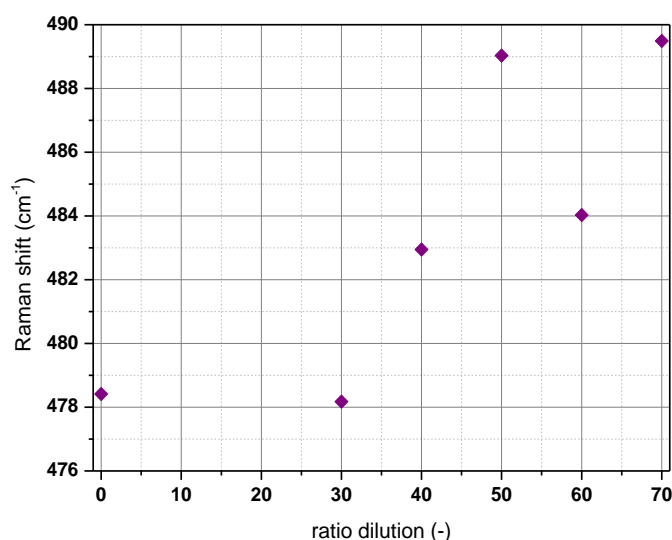


Obr. 116 – Rozdíl v Ramanových spektrech jednotlivých fází Si

Pokud jde o $\mu\text{c-Si}$, tento materiál má komplexní mikrostrukturu. To je důvodem, proč se v Ramanových spektrech TF $\mu\text{c-Si:H}$ vyskytují dva fononové módy – první centrováný na vlnočtu 480 cm^{-1} , který odpovídá amorfni fázi, druhý vztahující se k fázi krystalické na vlnočtu 520 cm^{-1} (viz Obr. 116). Oba tyto módy korespondují s TO (viz Tab. 21). Spektra vysoce mikrokrytalických vrstev pak mají hlavní pík na nižším vlnočtu 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 (FWHM = $\pm 26 \text{ cm}^{-1}$), 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. VII. – 6.3.5.1.*).

Rozšíření mikrokystalického spektra je způsobeno různou mírou tzv. interního stresu v mikrokystalických zrnech. Co se týká posunu Ramanova pásu mikrokystalických TF, tento mohou způsobovat dva jevy. Prvním z těchto je vnitřní pnutí v TF, jehož důsledkem je změna mřížkové konstanty Si a tím také změna polohy LO-TO pásu. Hodnota vnitřního pnutí v mikrokystalické vrstvě totiž závisí na vlnočtu $\mu\text{-Si}$, resp. c-Si . Druhým jevem, který způsobuje posun Ramanova pásu u mikrokystalických 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 ($\text{FWHM} = \pm 53 \text{ cm}^{-1}$) centrovaný na 480 cm^{-1} , jenž odpovídá pozici TO v a-Si . Důvodem je menší uspořádanost atomů ve struktuře a-Si (tzv. krátkodobosahové uspořádání – viz *Kap. V. – 3.1.1.*), konkrétně pak větší rozsah vazebných úhlů, energií a délek vazeb. Pro amorfnní 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 MRO⁵⁶ (z angl. 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. 117). Zvýšení R pak vede ke zvýšení MRO. [44],[80]



Obr. 117 – Závislost Ramanova posunu TO módu a-Si na poměru zředění

Jak bylo uvedeno (viz *Kap. VII. – 5.*), v IR spektrech jsou intenzivní pásy pro vibrace s výraznou změnou elektrického dipólového momentu (např. vibrace polárních skupin), intenzity pásů ve spektrech Ramanových velice 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 i IR spekter ovlivňuje nejen symetrie molekul, ale také symetrie jednotlivých vibračních pohybů. Pro molekuly, které lze charakterizovat nízkou symetrií, jsou pásy všech vibračních pohybov pozorovatelné v obou typech spekter, avšak s různou intenzitou. Pro molekuly s vysokým stupněm symetrie se stává Ramanovo spektrum komplementární ke spektru IR.

⁵⁶ Termín uspořádání na střední vzdálenost vyjadřuje strukturní uspořádání v amorfnní fázi, kdy je vzdálenost nejbližších dvou sousedů maximálně 2 až 5 nm.

5.3.4.3. Analýza krystalinity

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

$$X_c = \frac{V_c}{V_{\text{exp}}} \quad (\text{VII.84.})$$

kde

$$V_{\text{exp}} = V_a + V_c \quad (\text{VII.85.})$$

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

$$I_a = \sum_a V_a = \sum_a (1 - X_c) V_{\text{exp}} \quad (\text{VII.86.})$$

$$I_c = \sum_c V_c = \sum_c X_c V_{\text{exp}} \quad (\text{VII.87.})$$

Objem krystalické fáze je možné za pomoci uvedených rovnic definovat vztahem

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + yI_a} \quad (\text{VII.88.})$$

kde

$$y = \frac{\sum_a}{\sum_c} \quad (\text{VII.89.})$$

Zatímco hodnoty I_a a I_c se určují přímo z Ramanových spekter, hodnota y nebyla dosud přesně určena. Podle výsledků řady výzkumů se tato pohybuje v 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

$$\Phi_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (\text{VII.90.})$$

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 třemi píky, platí pro Ramanův faktor krystalinity zkoumaných vzorků vztah

$$\Phi_c = \frac{I_{(\mu)c}}{I_{(\mu)c} + I_a} = \frac{I_{520} + I_{510}}{I_{520} + I_{510} + I_{480}} \quad (\text{VII.91.})$$

Takto zjištěné hodnoty faktoru krystalinity 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 výše uvedenou hodnotu y . S ohledem na její značně obtížné určování, kdy je potřeba znát několik dalších parametrů, jejichž určování není předmětem této práce, jsem pro výpočet Φ_c [%] zvolila vztah (VII.91.). Hodnoty faktoru shrnuje Tab. 22, ze které plyne, že je krystalinita v závislosti na zředění R rostoucí funkcí. Tím jsem ověřila, že zředění ovlivňuje formování krystalické fáze v Si TF.

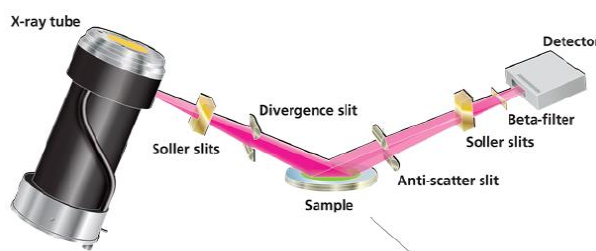
vzorek	03_01	03_16	03_19	03_26	03_07	03_21
R [-]	0	30	40	50	60	70
Φ_c [%]	0	5,30217	54,34985	59,34850	64,64984	73,00381

Tab. 22 – Hodnoty parametru krystalinity

6. Rentgenová difrakce

Poslední metodou, kterou jsem použila 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 tohoto lze s využitím této metody vypočítat průměrné velikosti krystalitů i mikrodeformací krystalové mřížky, určit přednostní orientace (textury) struktury vzorku nebo napětí ve struktuře. Ve všech zmíněných směrech se jedná o nejrozšířenější a nejuniverzálnější experimentální metodu. Toto je dáno především možností fokusovat primární svazek RTG záření s pomocí polykapiláry jak na velmi malou plochu (v řádech μm^2), tak na plochu relativně velkou (v řádech cm^2).

RTG difrakci lze definovat jako fyzikálně-chemickou 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 těchto štěrbin pozoroval světlé a tmavé proužky. Později pak bylo dokázáno, že se tento jev skládá ze dvou částí, a to z difrakce (neboli ohybu) paprsků na mřížce a z interference (neboli skládání) difraktovaných světelných vln. Za difrakční mřížku lze považovat každou pravidelně uspořádanou a periodicky se opakující strukturu, kterou disponují krystalické látky.



Obr. 118 – Schéma difrakce [23]

Myšlenka využít ke studiu struktury krystalů RTG paprsky, resp. difrakci, byla poprvé formulována roku 1912 Maxem von Lauem (kromě něho se tímto zabýval jeho syn a dále William Henry Bragg se synem William Lawrence Bragg), jenž za výzkum v této oblasti dokonce 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 jak pro kvantitativní (tj. stanovení podílu jednotlivých fází ve struktuře materiálu), tak i kvalitativní fázovou analýzu krystalických látek (identifikaci struktur, určování typu krystalové mřížky a 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 čtyř základních 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, při němž se nemění energie RTG fotonu.

Prochází-li záření (obecně jakékoli elektromagnetické záření) TF (obecně jakoukoli látkou), dostávají se atomy, resp. molekuly a ionty, do proměnného elektrického pole, které v těchto indukuje několikrát zmíněný dipólový moment. Moment vysílá do všech směrů prostoru sekundární elektromagnetické záření, jehož frekvence je stejná jako v případě tzv. 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 dopadajícího 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 tzv. primárního RTG záření na atomy v krystalu – k difrakci záření tedy dochází na tzv. atomových rovinách krystalické mřížky, jejichž mezirovinné vzdálenosti odpovídají vlnové délce záření. Zatímco jádra atomů zůstávají vzhledem ke své značné hmotnosti v klidovém stavu, 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. Mimo to dochází k interferenci vln vysílaných jednotlivými elektrony, přičemž tyto mohou být vůči sobě fázově posunuty. Interference sekundárního záření přitom způsobuje, že se v některých místech zesílí, a v některých naopak zeslabí záření. Toto je zcela jasně patrné z tzv. difraktogramu (neboli difrakčního obrazce, viz *Kap. VII. – 6.2.3.*).

Pro popis difrakce se v praxi často používá Braggova rovnice⁵⁷ (viz Obr. 119). Tento popis vychází z představy, že difraktovaný paprsek vzniká „odrazem“ od určité soustavy rovnoběžných rovin, v nichž jsou atomy v krystalu lokalizovány. Přitom platí, že paprsek dopadající i difraktovaný svírá s danou soustavou rovin stejný úhel, jenž 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 $2d\sin$. Záření difraktované různými rovinami krystalické mřížky se tedy superponuje, a to za podmínky označované právě jako Braggova rovnice

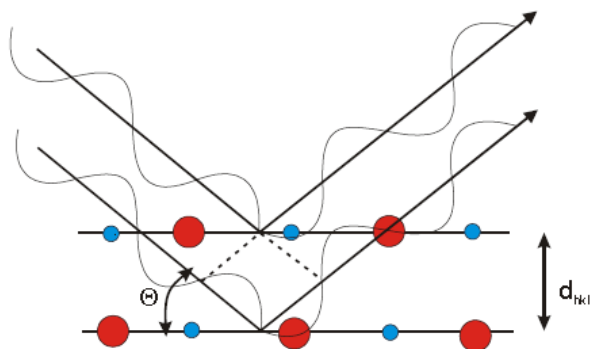
$$2d_{hkl} \sin \vartheta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{VII.92.})$$

kde

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{VII.93.})$$

Z rovnice vyplývá, že tzv. 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]

⁵⁷ V podstatě jde o redukované Laueho difrakční podmínky, které představují tři rovnice pro popis chování primárního RTG svazku difraktovaného krystalovou mřížkou.



Obr. 119 – Schématické znázornění Braggovy rovnice [6]

6.1. Experimentální vybavení

6.1.1. Difraktometr PANalytical X'Pert Pro

Všechny z níže uvedených experimentů jsem prováděla v Laboratoři RTG difrakce na automatickém práškovém difraktometru PANalytical X'Pert Pro (viz Obr. 120), který je jedním z nejrozšířenějších přístrojů pro difrakční analýzu na světě. Kromě tohoto přístroje disponuje NTC ještě jedním difraktometrem. Jde o Bruker AXS D8 Discover.

Zdrojem RTG záření u difraktometru PANalytical je rentgenka (neboli RTG lampa) s měděnou (chemická značka 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). Lampa je vybavena automatickou divergenční clonou umožňující udržování konstantní plochy povrchu analyzovaného vzorku, která je vystavena záření, a to nezávisle na difrakčním úhlu 2θ , a tzv. protirozptylovou clonou. Vzhledem k využití automatické divergenční clony je vždy nutné provádět při vyhodnocování difraktogramu SW korekci. Jejím úkolem je přepočít intenzity, a to tak, jako kdyby byly tyto měřeny s pevnou clonou, kdy je ozařovaný objem zkoumaného 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 také vyměnitelné clony (např. Sollerovy) s pevnými štěrbinami, které slouží k nastavení šířky svazku záření na povrchu analyzovaného vzorku. Tímto způsobem je možné nastavit šířku svazku 5, 10, 15 nebo 20 mm.

Difraktované záření je detekováno ultrarychlým polovodičovým detektorem PIXcel (viz Obr. 121), jehož předností je vysoká rozlišovací schopnost a maximální zpráčení doby měření při současném zachování statistiky záznamu. To je zajištěno díky 256 segmentům (kanálům), které snímají difraktované záření. Ve skenovacím módu postupně všechny tyto segmenty detektoru přejíždí v nastaveném rozsahu úhlu 2θ každý bod, jejichž počet určuje nastavený krok záznamu. V případě prováděných experimentů se jednalo o $0,04^\circ$, a to v rozmezí úhlů 15° až 65° . Dobu, po kterou je v určitém bodě difraktogramu snímáno difraktované záření, tzv. čas na krok, pak udává doba přejetí všech segmentů přes jednu konkrétní hodnotu úhlu 2θ . Doba měření každého z difraktogramů znázorněných na Obr. 125a-f trvala cca 12 h, a to při čase na krok 40 s.

Výhodou tohoto difraktometru je také systém PreFIX umožňující snadnou a rychlou výměnu nejrůznějšího příslušenství nutného pro analýzy, vysokoteplotní reakční komůrka konstruovaná pro teploty do 900°C a dovolující měření od tlaku 1 mbar až do 10 bar. [72]



Obr. 120 – Difraktometr PANalytical X'Pert Pro



Obr. 121 – Goniometr a detektor PIXcel

6.1.2. Software

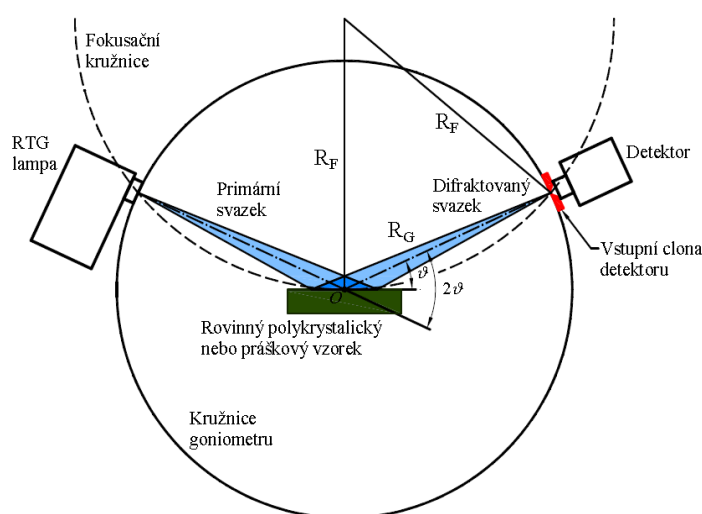
Parametry měření (např. typ geometrie, úhlový rozsah, plocha ozařovaná RTG zářením, úhlový krok, čas na krok, typ detektoru, atd.) jsem nastavovala díky SW X'Pert Data Collector. Po spuštění měřicího programu s nastavenými parametry pracuje difraktometr bez nutnosti jakéhokoli zásahu obsluhy. Zpracování dat jsem provedla s využitím SW X'Pert High Score Plus, který využívá celosvětové databáze difraktogramů, např. databázi PDF-4+ (z angl. Powder Diffraction File). SW disponuje také celou řadou užitečných výpočetních metod. Například umožňuje za pomoci tzv. Rietveldovy analýzy stanovit poměrné zastoupení jednotlivých fází ve zkoumaném vzorku. Bližší popis práce se SW je uveden v *Kap. VII. –6.3.4.1.* [72]

6.2. Popis a výstup experimentu

Všechny RTG difraktometry, difraktometr Panalytical X'Pert Pro nevyjímaje, pracují na principu zmíněného Braggova zákona (VII.92.). Odlišují se však v geometrii uspořádání. Každý typ uspořádání má jak výhody, tak nevýhody. Proto se provádí výběr uspořádání vzhledem k charakteru materiálu zkoumanému vzorku a typu dat, která jsou od měření očekávána. Pro určování vlastností Si TF bylo zvoleno tzv. Bragg-Brentano uspořádání využívající divergentní primární svazek RTG záření. Jde o metodu, která je spolu s další, tzv. Debye-Scherrerovou metodou, používána ke studiu práškových a polykrystalických materiálů. Hlavní výhodou této geometrie je poměrně snadná praktická realizace, kdy je

difraktogram zaznamenáván postupně s rostoucím úhlem ϑ . Předností uspořádání je v neposlední řadě také skutečnost, že všechna difrakční maxima vznikají současně a (na rozdíl od uspořádání Debye-Scherrer) vždy může být ve správné fokusační poloze jen 1 z maxim.

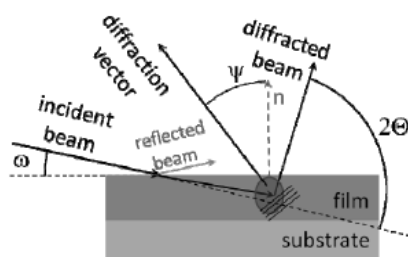
Jak rentgenka, tak i detektor se pohybuje po jedné kružnici, která je daná průměrem goniometru s osou O a poloměrem R_G . Povrch vzorku je umístěn tangenciálně vzhledem ke středu kružnice a dotýká se osy O kružnice goniometru. Současně musí být povrch vzorku, je-li tento rovinný, v tangenciální poloze vzhledem k fokusační kružnici o proměnném poloměru R_F – tato podmínka je hlavním znakem Bragg-Brentano 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. 122 – Schématické znázornění Bragg-Brentano geometrie [53]

6.2.1. Bragg-Brentano geometrie

Bragg-Brentano geometrie (viz Obr. 122) může být realizována dvěma způsoby, a to ϑ/ϑ symetrickým semifokusačním uspořádáním nebo $\vartheta/2\vartheta$ nesymetrickým uspořádáním. V případě prvního typu uspořádání je nastaven zkoumaný vzorek ve fixní poloze (jeho povrch se dotýká osy goniometru), naopak jak RTG lampa, tak i detektor se otáčí, a to stejnou rychlostí, ale v opačném směru. Fokusační podmínka je splněna za předpokladu, je-li ohnisko rentgenky, štěrba detektoru i povrch vzorku umístěny na povrchu stejné kružnice. Úhel mezi povrchem vzorku a difraktovaným zářením by měl být navíc shodný s úhlem mezi povrchem vzorku a zářením primárním (dopadajícím). Zrna vzorku, které mají roviny krystalické mřížky rovnoběžné s povrchem vzorku, vytváří po dopadu monochromatického RTG záření difrakční maxima pouze tehdy, je-li úhel mezi povrchem analyzovaného vzorku a difraktovaným zářením roven Braggovu difrakčnímu úhlu ϑ_{hkl} . Difrakční maxima tedy vznikají u vzorků jen tehdy, pokud jsou krystalografické roviny rovnoběžné s povrchem vzorku. Tato podmínka však není splněna pro TF (viz Obr. 123).



Obr. 123 – Geometrie měření TF [72]

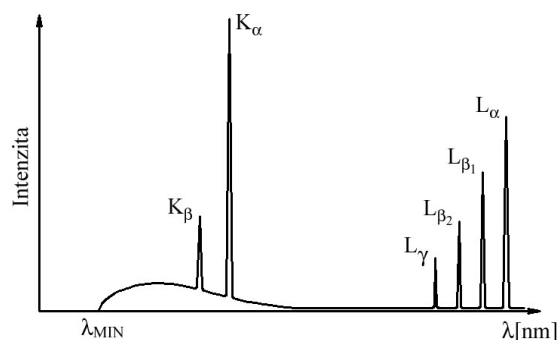
To je hlavním důvodem, proč Bragg-Bretan symetrické uspořádání, které je standardní u použitého difraktometru PANalytical, nebylo pro analýzu Si TF vzorků zvoleno. Dalším důvodem je skutečnost, že v případě měření TF je nutné, aby RTG záření dopadlo na zkoumaný vzorek pod malým úhlem. Čím je hodnota úhlu větší, tím roste hloubka průniku záření do vzorku. Mohla by nastat až situace, kdy by záření proniklo skrz deponovanou vrstvu na substrát. Získaný difraktogram by pak byl ovlivněn diffrakcí RTG záření na substrátu Corning, tj. získané informace týkající se TF by neměly tak vysokou vypovídací schopnost jako v případě malého úhlu dopadu záření. I přes toto použité uspořádání došlo k ovlivnění difraktogramu substrátem (viz *Kap. VII. – 6.3.4.1.*).

Namísto symetrického uspořádání tedy bylo použito uspořádání nesymetrické, kdy se nepohybuje po jedné kružnici RTG lampa spolu s detektorem, jako v případě předchozí geometrie, ale pohyblivý je pouze detektor záření. Vzhledem k asymetrické geometrii s fixovaným dopadajícím RTG paprskem nesplňují Braggovu rovnici (VII.92.) roviny rovnoběžné s povrchem analyzovaného TF vzorku, ale roviny odkloněné od povrchu o $\vartheta - \omega$ stupně (viz Obr. 123). [6],[53],[72]

6.2.2. Použitý typ RTG záření

Co se týká použitého typu RTG záření, využila jsem charakteristické záření, jehož spektrum je (na rozdíl od záření brzděného, které vzniká při brždění dopadajících elektronů v elektrických polích atomových jader materiálu anody) diskrétní. 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 dva případy – buď je elektron vyražen na některou z vyšších energetických neobsazených hladin, nebo může elektron atom zcela opustit (tzn. 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 přeskocích mezi jednotlivými 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 jako K_{α} (viz Obr. 124). 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. 124 – 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 $\text{CuK}_{\alpha 1}$ o $\lambda = 1,540598 \cdot 10^{-10}$ m. Co se týká možností, jak monochromatizovat záření, existují 3 základní metody – β -filtr, amplitudový diskriminátor impulsů a krystalový monochromátor. V případě realizovaných experimentů byl využit β -filtr, jehož hlavním úkolem je odstranit podstatnou část spojitého záření a téměř celou složku K_β záření. Naopak neodstraní složku $K_{\alpha 2}$, kterou je možné eliminovat pomocí krystalového monochromátoru nebo SW využívajícím některou z variant Rächingerovy metody. Pro rozdíl vlnových délek dubletu $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ platí, že téměř nezávisí na protonovém čísle Z prvku. Jeho hodnota je cca $4 \cdot 10^{-4}$ nm. [53]

6.2.3. Difraktogramy

Výstupem měření je tzv. difraktogram (difrakční obrazec), který lze 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 cts^{58} (z angl. Counts), tj. absolutní počet pulsů, na dvojnásobku difrakčního úhlu ϑ (tj. úhel mezi dopadajícím paprskem a plochou, na níž tento dopadá). Difraktogram v podstatě vyjadřuje směrovou distribuci difraktovaného záření.

Součástí každého difraktogramu jsou tzv. difrakční maxima odpovídající difrakci na určitých strukturních rovinách materiálu (viz *Kap. VII. – 6.1.1.1.*). Z hodnoty tohoto maxima lze při znalosti difrakčního úhlu a vlnové délky záření určit hodnotu mezivrstevní 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).

Měření difraktogramů je možné provádět pouze při předem pevně nastavené hodnotě teploty. Pokud by byly tyto pořizovány při různých teplotách (např. během ohřevu nebo ochlazování vzorku), difrakční záznam by byl stupňovitý. V případě všech popsanych experimentů se jednalo o teplotu 25°C . Doba jednoho měření pak činila již zmíněných cca 12 h (viz *Kap. VII. – 6.1.1.*). Z toho důvodu byly všechny z experimentů realizovány převážně v nočních hodinách. [6]

⁵⁸ Někdy se používá vyjádření v cps.

6.1.1.1. Základní parametry difraktogramů

K základním parametrům těchto difraktogramů, z nichž je možné určit celou řadu údajů o struktuře vzorků potřebných pro oblast tandemové FV, patří zejména úhlová poloha difrakční čáry, intenzita v bodě maxima difrakční čáry, integrální intenzita difrakční čáry, FWHM, integrální šířka difrakční čáry a tzv. tvarový faktor čáry.

Co se týká úhlové polohy difrakční čáry, tato má zcela zásadní význam pro správný výpočet mezivrstevných vzdáleností, s jejichž využitím lze získat informace o mřížkových parametrech a makroskopických deformacích. K určení polohy je možné použít několik způsobů. Jedním z těchto je určení polohy vrcholu profilu čáry. V případě, že je profil symetrický, zjišťuje se poloha vrcholu pomocí souřadnice průsečíku přímk proložených lineárními úseky profilu, popř. fitováním, kdy se experimentálně získaná série hodnot proloží některou analytickou funkcí, a to s využitím metody nejmenších čtverců. Pro nesymetrické profily jak pak 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, jenž poskytuje předběžné informace o přednostní orientaci krystalů v TF vzorku, o tloušťce vzorku a částečně i o dokonalosti, resp. nedokonalosti jeho struktury, a integrální intenzita definovaná jako plocha pod difrakční čarou

$$I_{\text{int}} = \int I(2\theta)d(2\theta) \quad (\text{VII.94.})$$

Rozšíření profilu difrakční čáry se mnohdy charakterizuje dvěma šířkami. První z nich je šířka difrakční čáry v její poloviční výšce označovaná FWHM, popř. 2ω . Jedná se o úhlovou vzdálenost mezi body, kde intenzita dosahuje poloviny své maximální hodnoty I_0 . Druhým „šířkovým“ parametrem je integrální šířka difrakční čáry β definovaná s využitím integrální intenzity a intenzity v maximu difrakční čáry

$$\beta = \frac{1}{I_0} \int I(2\theta)d(2\theta) \quad (\text{VII.95.})$$

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 difrakční čáry. Přesné určení integrální šířky je důležité s ohledem na určování velikostí koherentně difraktujících domén i mikrodeformací. Malé chyby ve stanovení integrální šířky se totiž projeví velkými chybami při určení uvedených parametrů.

Poslední parametr, který se používá k určení strukturních vlastností TF, je tzv. tvarový faktor difrakční čáry Φ [69]

$$\Phi = \frac{2\omega}{\beta} = I_0 \frac{2\omega}{\int I(2\theta)d(2\theta)} \quad (\text{VII.96.})$$

6.1.1.2. Millerovy indexy

Jednotlivé píky difraktogramů se charakterizují za pomoci tzv. Millerových indexů. Jedná se o indexy označované h , k , l , které se využívají pro popis rovin v krystalové mřížce.

Označují směry krystalografických os x , y , z v tzv. recipročním prostoru. Určují tedy rovinu atomů v krystalu dle jejich průsečíků s krystalografickými osami. V případě, že se zjišťuje krystalografický index určité roviny, zjistí se nejprve úseky, které vytíná tato rovina na osách x , y , z , jenž tvoří hrany tzv. základní krystalové buňky. Převrácené hodnoty takto určených čísel se následně převedou na nejmenšího společného jmenovatele. Trojice čísel v čitateli pak tvoří Millerův index roviny označovaný (hkl) ⁵⁹. [6]

6.2.4. Analýza rozšíření profilu difrakčních čar

Rozšíření profilu difrakčních čar jsou způsobena neideální optikou difraktometru, disperzí použitého RTG záření, ale především nedokonalostí struktury zkoumaných Si TF vzorků – zejména mikroskopickými deformacemi a konečnými rozměry koherentně difraktujících domén.

Nehomogenní mikroskopické deformace a další strukturní poruchy se projevují tím způsobem, že mezirovinné vzdálenosti jednotlivých krystalografických rovin nejsou stejné v celém objemu krystalu. Relativní mikrodeformace ε je definována vztahem

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_{hkl}} \quad (\text{VII.97.})$$

Pokud jde o příčinu mikroskopických deformací, hlavním faktorem, který tyto vyvolává, je napětí dané Hookovým zákonem

$$\sigma = \varepsilon E \quad (\text{VII.98.})$$

Rozptyl hodnot mezirovinných vzdáleností $d \pm \Delta d$ se podle Braggova zákona projeví rozptylem hodnot difrakčních úhlů $2\vartheta \mp \Delta 2\vartheta$. Pro šířku difrakční čáry v její poloviční výšce $2\omega_\varepsilon$ platí

$$2\omega_\varepsilon = 2\Delta(2\vartheta) \approx 4\Delta\vartheta \quad (\text{VII.99.})$$

Diferencováním Braggova zákona (VII.92.) lze pak získat vztah

$$\Delta\vartheta = \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \vartheta \quad (\text{VII.100.})$$

s jehož využitím je možné rozšíření difrakční čáry způsobené mikrodeformacemi vyjádřit

$$2\omega_\varepsilon = 4\varepsilon g \vartheta \quad (\text{VII.101.})$$

Dalším významným vlivem ovlivňujícím rozšíření profilu difrakční čáry jsou konečné rozměry koherentně difraktujících domén. V případě, že se na rozšíření čáry podílí pouze tento vliv, lze matematicky určit šířku čáry v její poloviční výšce tzv. Scherrerovou rovnicí

$$2\omega_D = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{D \cos \vartheta} \quad (\text{VII.102.})$$

Přestože vztah (VII.102.) platí přesně jen pro kubické krystaly, používá se pro i krystaly nekubické, přičemž parametr D popisuje průměrný rozměr krystalitů ve směru kolmém k difraktujícím rovinám.

⁵⁹ Složenou závorkou se označuje skupina krystalograficky ekvivalentních rovin. Pomocí hranatých závorek se pak zapisuje směr.

V praxi je experimentální určení mikroskopických deformací z difrakčních čar do jisté míry ztížené 2 faktory. Prvním z je skutečnost, že je experimentálně zjištěné rozšíření difrakčních čar konvolucí fyzikálního rozšíření a přístrojového rozšíření profilu difrakční čáry

$$h(x) = \frac{1}{I_{\text{int}}} \int g(z) f(x-z) dz \quad (\text{VII.103.})$$

Druhým faktorem je pak částečné překrývání profilů vlnových délek dubletu $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$ RTG spektra.

Pokud jde o přístrojový profil difrakční čáry, určuje se s využitím stejného materiálu, z něhož je vzorek (ne s využitím zkoumaného vzorku). Tento materiál by měl mít dostatečně velké krystaly a dostatečně velké mikrodeformace. Jedině tak je zaručeno, že nedojde k rozšíření difrakční čáry. Mimo toho je nutné zjistit čistý profil složky α_1 (analogicky jako v případě analyzovaného vzorku). Není-li k dispozici totožný materiál, využije se standard splňující dvě uvedená kritéria týkající se velikosti krystalů a mikrodeformací, přičemž naměřené integrální šířky difrakční čáry je nutné vyrovnat polynomem 2. stupně. Nakonec je nezbytné provést dekonvoluci měřeného profilu složky α_1 , a to nejen na přístrojový profil, ale také na hledaný fyzikální profil. [69]

6.3. Vyhodnocení experimentu

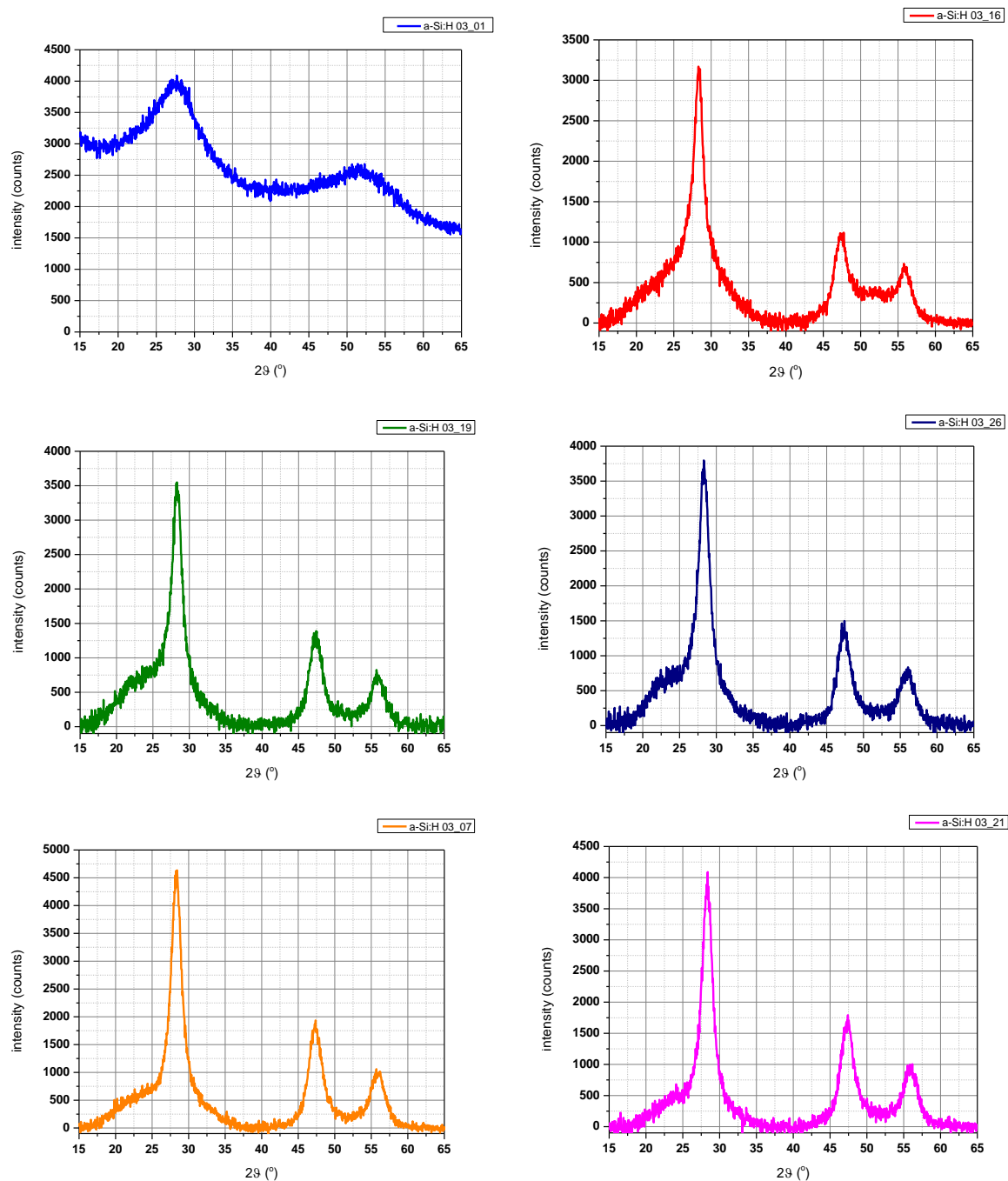
Jak vyplývá z výše uvedeného, experimentální metoda RTG difrakce podává primárně informace o krystalové struktuře zkoumaného vzorku. Umožňuje přitom, jak kvalitativní, tak i kvantitativní fázovou analýzu. Co se týká kvalitativní analýzy, z difraktogramu lze jednoznačně určit typ krystalové mřížky zkoumaného TF vzorku, vypočítat její rozměry a následně popsat konkrétní fázi. Kvantitativní analýza se pak uplatňuje u vícefázových materiálů, kdy je možné tyto fáze na základě odlišných souborů difrakčních linií (liší-li se jednotlivé fáze typem krystalové mřížky) nebo odlišných poloh jednotlivých difrakčních linií (v případě fází se stejným typem typem krystalové mřížky⁶⁰) jednoznačně rozlišit a určit jejich podíl ve struktuře analyzovaného vzorku.

Při analýze TF je RTG difrakce nezastupitelnou experimentální metodou – umožňuje zachytit jednotlivá stádia růstu vrstvy. Naopak není možné s jejím využitím stanovit přesný podíl amorfni a krystalické v Si vzorcích, jako je tomu v případě Ramanovy spektroskopie.

6.3.1. Difraktogramy pro deponovanou sérii vzorků

Obr. 125a-f znázorňují difraktogramy pro jednotlivé Si TF.

⁶⁰ Tyto fáze se většinou odlišují velikostí mezirovinných vzdáleností, tzn. i mřížkových parametrů.



Obr. 125a-f – Difraktogramy pro jednotlivé TF

6.3.2. Metodika zpracování a vyhodnocení difraktogramů

Za účelem zpracování a vyhodnocení experimentálně získaných difraktogramů jsem využila dvě skupiny metod. První skupina zahrnuje určení parametrů difrakčních čar, tzn. poloha, intenzita, šířka, atd., a jejich následnou analýzu. Pro druhou skupinu metod je pak charakteristické modelování celého, popř. části, difraktogramu určitou analytickou funkcí, která zahrnuje nejen parametry ideální a reálné krystalové mřížky, ale také parametry

instrumentální. Tato funkce je určována optimalizačními metodami, nejčastěji fitováním. Jde o modifikaci Rietveldovy metody, tj. numerický proces, kdy příslušný SW na získaný difrakční profil fituje uživatelem zvolené profily z databáze a poté pro každou fázi určí, v jaké míře se tato ve zkoumaném vzorku vyskytuje.

První metodu, tzn. přímou analýzu, je možné aplikovat pouze na dobře separované difrakční píky. Tyto je nutné přes zahájením samotné analýzy nejprve najít. Hledání je ve velké většině spojeno zároveň s určením polohy a (někdy také) výšky píku. K tomuto se využívá v praxi 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. Mimo této se aplikují také numerické metody, např. metoda Savitzkého-Golayova, jejíž princip spočívá se využití druhých derivací, které jsou schopny nejen odhalit silně překryté píky, ale také poskytnout odhad FWHM. Značnou nevýhodou numerických metod je ale výrazné zvýšení šumu vedoucí v krajním případě až k nepoužitelnosti experimentálně získaných dat. Po nalezení píků lze provést vlastní přímou analýzu, která se skládá z několika kroků – separace pozadí, korekce na dublet (Rachingerova metoda⁶¹) a na úhlově závislé faktory, vyhlazování profilů a určení výše uvedených parametrů (tj. poloha 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 materiály, jejichž difrakční čáry se mohou překrývat s píky od substrátu, na kterém jsou deponovány. Dalším problémem pak může být nemožnost určit správně pozadí. V tomto případě se využívá fitování, resp. aproximace difraktogramu vhodnými analytickými funkcemi. [6],[34]

6.3.3. Fitování

6.3.3.1. Aplikované analytické funkce

Jak plyne z *Kap. VII. – 6.2.4.*, k fyzikálnímu rozšíření difrakčních čar, které je možné charakterizovat parametry β a 2ω , dochází v důsledku dvou skutečností – konečné velikosti krystalitů a mikrodeformací. Kromě těchto dvou 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 jeden 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 $f(x)$, $g(x)$ a $h(x)$ popisující fyzikální, přístrojový a experimentální profil difrakční čáry symetrické. V tomto případě se využívá tzv. metoda tvarového faktoru⁶², kdy se difrakční čáry aproximují Cauchyho, Gaussovo a Voigtovo, resp. tzv. pseudo-Voigtovo funkcí.

⁶¹ Metoda spočívá v prostém postupném odečítání intenzit profilu dubletu ze strany nižších úhlů.

⁶² Lze využít i tzv. metodu Williamsonova-Hallova grafu, která interpretuje fyzikální šířky difrakčních linií.

Cauchyho funkce vyjadřuje fyzikální rozšíření profilu difrakční čáry způsobené malými rozměry koherentně difraktujících domén. Gaussova funkce pak charakterizuje rozšíření difrakčních čar vyvolané mikrodeformacemi. Vzhledem k tomu, že se ve všech reálných krystalech vyskytují obě dvě zmíněné příčiny rozšíření difrakčních čar, je reálný profil difrakčních linií obvykle konvolucí Cauchyho a Gaussovy funkce, tzn. funkcí Voigtovou

$$I_V(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_C(u) I_G(x-u) du \quad (\text{VII.104.})$$

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

$$0,6366 < \Phi_V < 0,9394 \quad (\text{VII.105.})$$

Pokud hodnota faktoru Φ_V neleží v tomto intervalu, výsledky analýzy jsou nepřesné a pro analýzu difraktogramu je nutné zvolit jinou metodu. Například, je-li tvarový faktor menší než hodnota 0,6366 (tzn. hodnota tvarového faktoru Cauchyho funkce), jedná se o tzv. bimodální rozdělení velikosti krystalitů. Příslušná difrakční čára musí být v tomto případě fitována dvěma symetrickými profily.

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 vážícím obě složky. Integrovaná šířka β analyzované difrakční linie je dána poměrem plochy pod difrakční čarou A ku intenzitě čáry I_0 , tzn.

$$\beta = \frac{A}{I_0} \quad (\text{VII.106.})$$

Plocha pod analyzovanou difrakční linií je velmi důležitou hodnotou. Reprezentuje totiž množství fáze, které ji generuje. Výrazně tak ovlivňuje přesnost výpočtů.

S využitím pseudo-Voigtovy funkce lze procesem dekonvoluce⁶³ určit integrovanou šířku jak Gaussovy složky rozšíření fyzikálního profilu difrakční čáry β_G^f , tak i složky Cauchyho β_C^f , které následně umožňují výpočet mikrodeformací ε a dále velikosti krystalitů D . Pro střední mikrodeformace platí

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_G^f}{4tg\vartheta} \quad (\text{VII.107.})$$

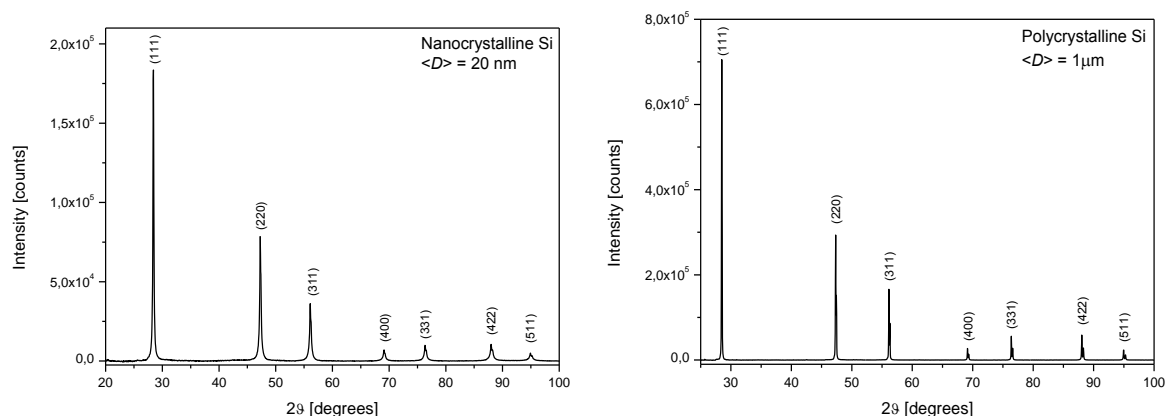
Střední velikost krystalitů je pak dána vztahem

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_C^f \cos\vartheta} \quad (\text{VII.108.})$$

Analýzou jedné difrakční čáry je tedy možné oddělit od sebe rozšíření čáry způsobené mikrodeformacemi a rozšíření vlivem velikosti krystalitů.

Výhodou tří uvedených funkcí je skutečnost, že konvolucí dvou Cauchyho, Gaussových nebo Voigtových funkcí získáme opět Cauchyho, Gaussovu nebo Voigtovu funkci. Naopak k největším nevýhodám Voigtovy funkce patří její aplikovatelnost pouze na vyrovnávání absolutně symetrických naměřených difrakčních linií. V ostatních případech klesá přesnost prováděné analýzy. [34],[53],[69]

⁶³ Při dekonvoluci se využívají i funkce f , g , h popisující fyzikální, přístrojový a experimentální profil čáry.



Obr. 126 – Ukázka difraktogramů pro různou střední velikost krystalitů u Si

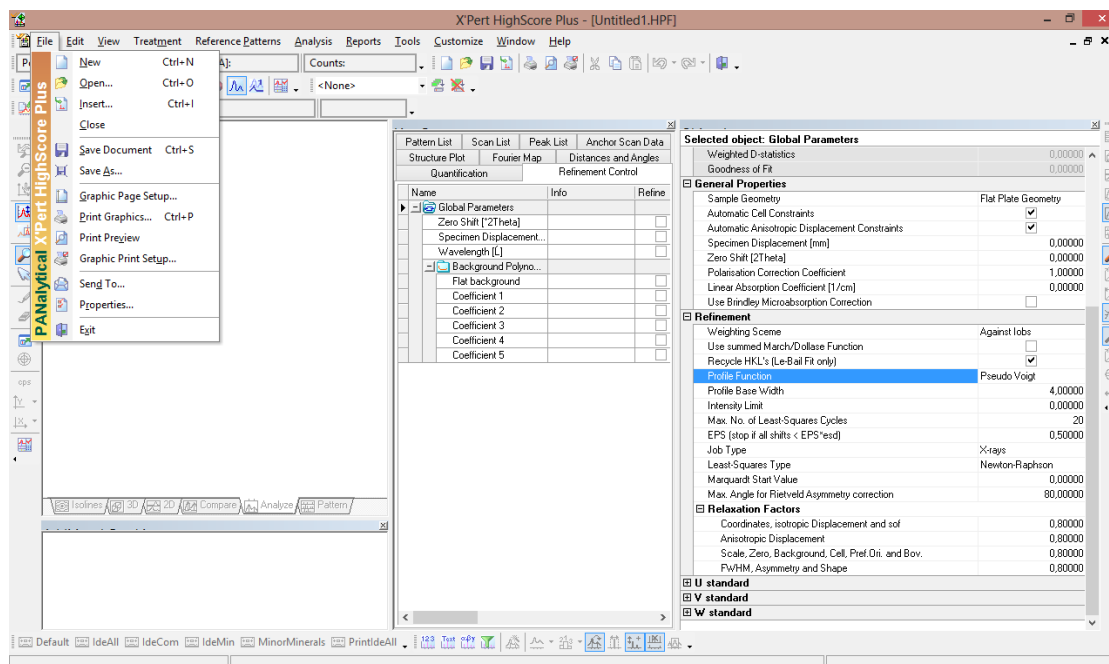
V praxi se však symetrické difrakční čáry prakticky nevyskytují. Pro co nejdokonalejší vyrování naměřeného profilu difrakční linie je tedy proto nejvhodnější použít několikrát zmíněnou funkci Pearson VII, která byla využita i v případě analyzovaných TF. Konvolucí 2 Pearsonových funkcí sice není možné získat zpět funkci Pearsonovu, vyrovnaním profilu naměřené difrakční linie touto funkcí se ale získají důležité parametry, a to zejména intenzita, plocha pod křivkou, poloha píku a FWHM (viz *Kap. VII. – 6.3.4.*). 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 označená r^2 CoefDet dosahovala hodnot od 92,4 % do 99,9 %.

6.3.3.2. Software použitý pro fitování

Popsané analytické funkce využívá SW PANalytical X'Pert HighScore Plus (viz Obr. 127), prostřednictvím kterého jsem experimentálně zjištěné difraktogramy zpracovala. Jedná se o SW navržený primárně pro vyhodnocování komplexních fázových směsí. Jeho základní menu tvoří *File, Edit, View, Treatment, Reference Patterns, Analysis, Reports, Tools, Customize, Window a Help*. Součástí SW je celá řada podporujících funkcí, např. funkce pro simulaci difraktogramu, úpravu difrakčních dat, Rietveldovu analýzu nebo pro semikvantitativní fázovou analýzu.

Před samotným zpracováním difraktogramů musela být do SW načtena data naměřená pomocí difraktometru PANalytical X'Pert Pro, resp. pomocí SW PANalytical X'Pert Data Collector. Za tímto účelem bylo využito menu *File/Open*. V adresáři s daty byl pro každý zkoumaný vzorek vybrán příslušný soubor s příponou *.xrdml*. Po vybrání a dvojným kliknutím na soubor se plocha rozdělila na několik tabulkových oken. Největší okno nacházející se v levé horní části obsahovalo grafický záznam skenu. Následovalo samotné zpracování difraktogramů, k jehož hlavním krokům patří určení pozadí a identifikace píků. Kromě tohoto SW jsem opět využila již výše zmíněný SW PeakFit 4.12. (viz *Kap. VII. – 4.1.2. a 4.3.2.*). [72]



Obr. 127 – Ukázka ze softwaru PANalytical X'Pert HighScore Plus

6.3.4. Přehled parametrů získaných fitováním

Fitováním jsem zjišťovala několik parametrů týkajících se Si TF. Vzhledem k tomu, že bylo primárním účelem RTG difrakce ověřit výsledky analýzy TF Ramanovou spektroskopií, tzn. ověřit zastoupení amorfni a krystalické fáze v TF vzorcích, pozornost jsem věnovala zejména následujícím: úhlové poloze difrakčních píků 29 [°], intenzitě RTG záření v bodě difrakčního píku⁶⁴ I_{RTGm} [cts] a hodnotě FWHM [°]. Přehled těchto parametrů udává Tab. 23⁶⁵.

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
29 [°]	23,62008	24,41562	23,50963	23,28854	24,70942	24,13988
	27,89151	26,71562	26,73286	26,52258	28,31803	26,70187
	46,95120	28,33607	28,34205	28,34792	31,15249	28,32833
	52,69805	30,91112	30,30943	30,83571	47,33246	30,45290
	–	47,34142	47,36046	47,35120	51,38173	47,31917
	–	51,96464	51,53556	51,50548	55,90172	51,59283
I_{RTGm} [cts]	–	55,96036	55,88813	55,95440	–	55,94628
	159,59371	544,48652	649,98377	612,00891	578,32848	466,80371
	844,34973	240,86535	331,04762	391,54363	3941,51007	172,06245
	107,93867	2455,32784	2908,45539	3294,74710	320,06462	3534,48180
	390,03957	405,82451	362,35069	394,29716	1770,91398	285,91041
	–	976,22591	1247,66520	1317,61091	114,36737	1662,70119
	–	322,94593	110,11362	134,89217	951,39724	135,36890
–	503,71475	687,20027	709,72821	–	864,97773	

⁶⁴ Intenzita závisí na interakci fotonů dopadajícího elektromagnetického záření s elektronovou konfigurací základní buňky. Zvyšuje se s rostoucí tloušťkou TF.

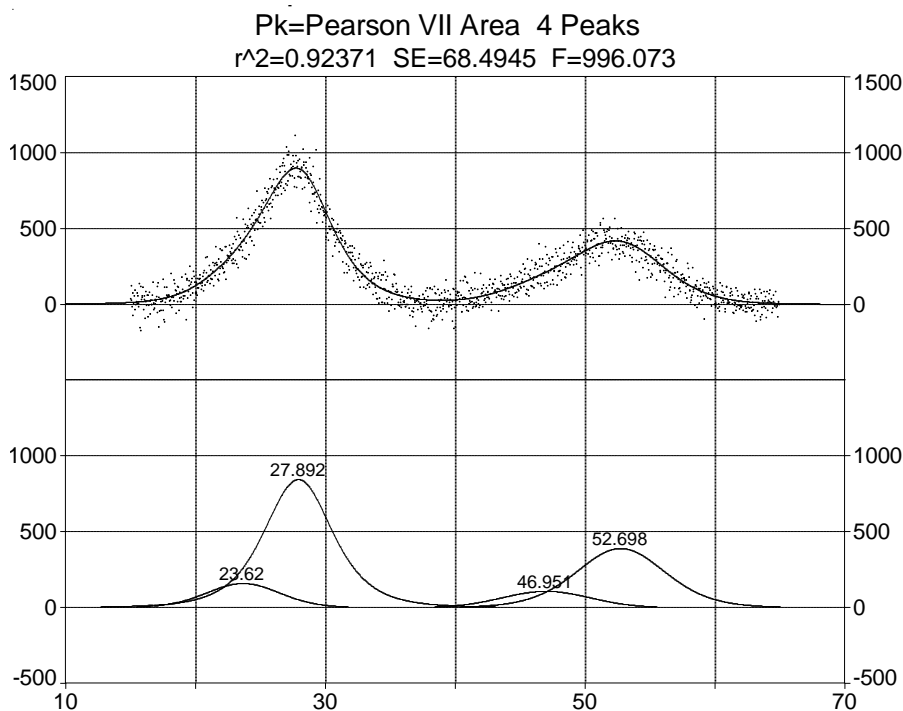
⁶⁵ V tabulce jsou modrou barvou zvýrazněny hodnoty vztahující se k FSP, tj. 1. difrakčnímu píku.

FWHM [°]	6,68135	8,90156	7,05254	5,62840	9,41022	6,65714
	6,21437	2,46608	2,31055	2,31239	1,79244	1,56640
	7,99454	1,53742	1,58561	1,75152	6,24588	1,66522
	8,06225	5,92659	5,85778	4,34999	2,19953	4,78101
	–	2,13617	2,16473	2,18813	6,17921	2,16142
	–	6,60850	5,34682	4,75942	2,38189	6,19572
	–	1,96809	2,25558	2,43677		2,33981

Tab. 23 – Přehled nafitovaných parametrů z difraktogramů

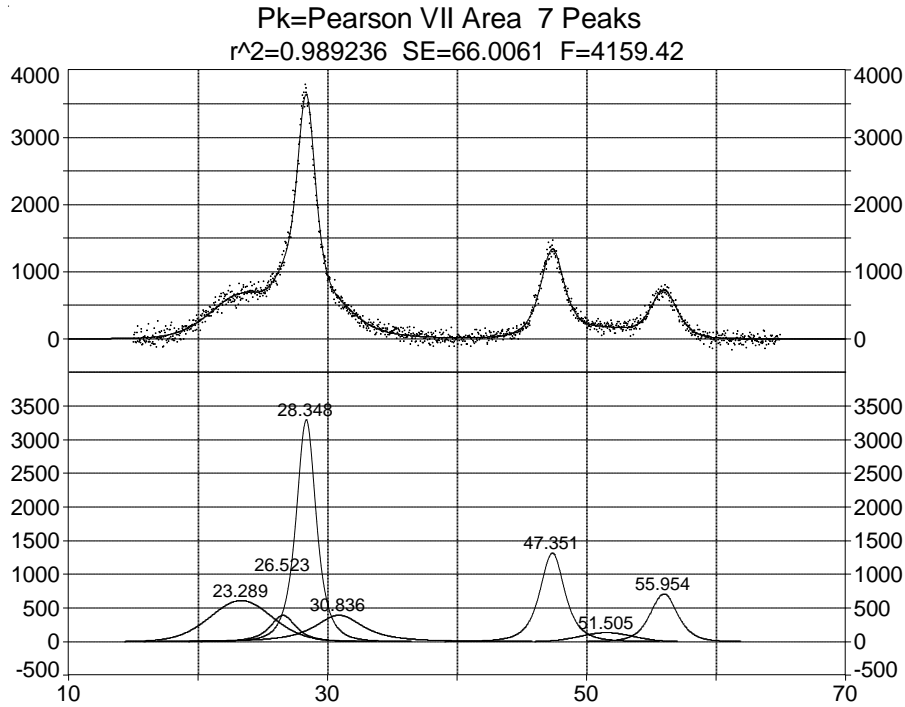
6.3.4.1. Úhlová poloha difrakčních píků

Z parametrů difrakčních čar, zejména pak z úhlové polohy píků, lze určit, zda daná TF obsahuje amorfni nebo krystalickou fázi. Poloha difrakčních píků je totiž dána velikostí, tvarem a prostorovým uspořádáním základní buňky. S ohledem na strukturní vlastnosti Si TF, patří k jednomu z nejdůležitějších parametrů TF 1. difrakční pík (ve zkratce 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 zde uvedeny vzorky a-Si:H 03_01 a a-Si:H 03_26 (viz Obr. 128 a Obr. 129).



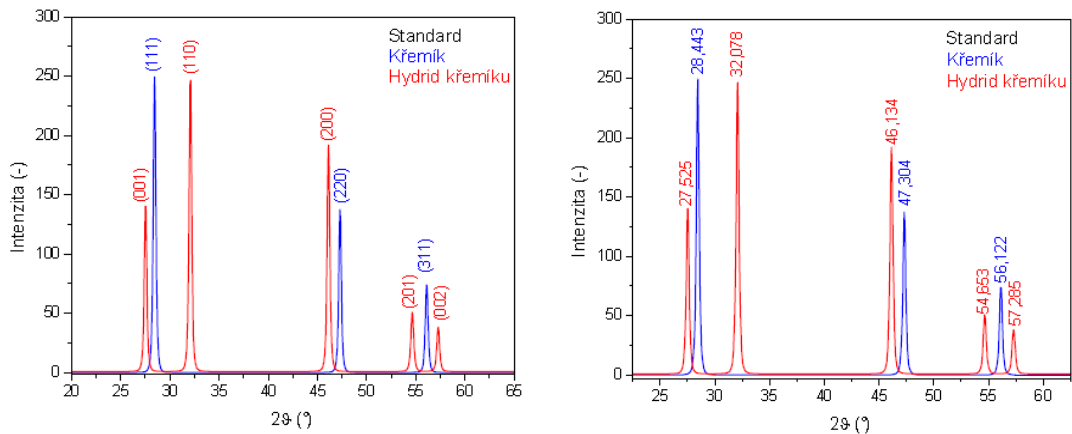
Obr. 128 – Difraktogram bez pozadí a difraktogram dekomponovaný (obr. dole) vzorku a-Si:H 03_01

Pro amorní Si TF a-Si:H 03_01 ($R = 0$), jejíž difraktogram (viz Obr. 125a) obsahuje 2 široké difrakční píky, byl FSP vyrovnán dvěma 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 (viz Kap. VII. – 6.2.1.), je difraktogram ovlivněn signálem ze substrátu.



Obr. 129 – Difraktogram bez pozadí a difraktogram dekomponovaný (obr. dole) vzorku a-Si:H 03_26

Co se týká 2. profilu, k jeho identifikaci jsem použila údaje získané z centra ICDD (z angl. International Center for Diffraction Data) – viz Obr. 130. Z tohoto vyplývá, že jsou referenční hodnoty difrakčních úhlů tetragonálního hydridu Si (chemický vzorek 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 nafiťovaných symetrických profilů Si TF a-Si:H 03_01 tedy odpovídá Si_4H , tzn. nebyla potvrzena difrakce a-Si (111).



Obr. 130a,b – Referenční polohy 2θ difrakčních linií s jejich rovinami a intenzita pro Si a Si_4H [76]

Naopak difraktogram vzorku a-Si:H 03_26 (viz Obr. 125d) je tvořen 3 ostrými úzkými difrakčními čarami, a to v polohách $2\theta \sim 28,34792^\circ$, $2\theta \sim 47,35120^\circ$ a $2\theta \sim 55,95440^\circ$. Tyto čáry velice dobře korespondují s rovinami (111), (220) a (311) charakteristickými pro c-Si (viz Obr. 130a,b).

Difraktogramy potvrzují výsledek analýzy zastoupení jednotlivých fází v TF provedené Ramanovou spektroskopií (viz *Kap. VII – 5.*). Fononový 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. 23, resp. z Obr. 130, FSP v a-Si:H 03_01 ($R = 0$) tvoří Si₄H. Dále bylo oběma metodami zjištěno, že s rostoucí hodnotou zředění R dochází k postupnému nárůstu krystalické fáze.

6.3.4.2. 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 (viz *Kap. VII. – 6.3.4.1.*), nesymetrie FSP byla vyrovnána Pearsonovou VII funkcí. Poté byly určeny jednotlivé hodnoty FWHM.

Existují dvě 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 mikrokystalické fáze v Si TF. Druhé z pravidel platí pro všechny ze zkoumaných vzorků, kromě a-Si:H 03_01 (viz Tab. 23). Tímto byla opět byla ověřena přítomnost mikrokystalické 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 pak fázi krystalické. Hodnota FWHM_{FSP} tedy postupně klesá s rostoucí hodnotou ředění R , přičemž od $R = 30$ je tato přibližně konstantní.

6.3.5. Další parametry určované z difraktogramů

Kromě informací o přítomnosti amorfni a krystalické fáze v analyzovaných Si TF vzorcích umožňuje metoda RTG difrakce zjištění dalších parametrů.

6.3.5.1. Průměrná velikost krystalitů

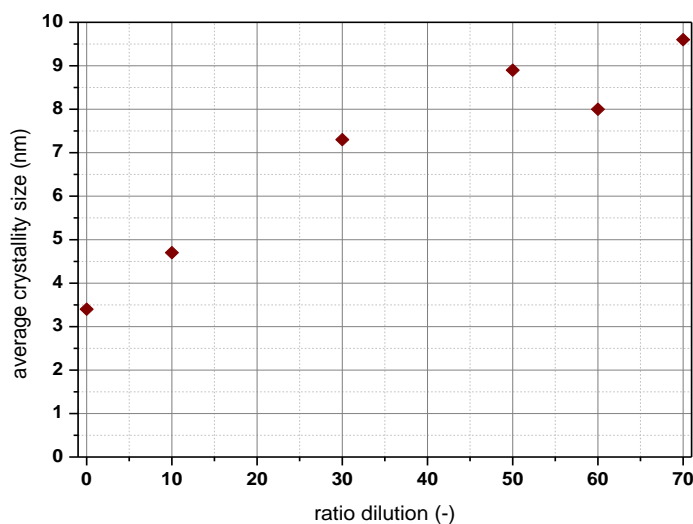
Pro oblast tandemové FV je nejdůležitějším parametrem průměrná velikost krystalitů $\langle D \rangle$ [nm], jenž má přímý dopad na výtěžek vodivostních elektronů, tj. v důsledku na účinnost tandemového článku. Každá hranice zrna totiž představuje poruchu ve struktuře materiálu, která působí jako „překážka“ při přechodu elektronů z i -vrstvy 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. [6]

Velikost krystalitů ovlivňuje také tvar difraktogramů. Jak bylo zmíněno, difraktogram amorfniích a krystalických látek se liší primárně v šířce difrakčních čar. Zatímco v případě amorfniích materiálů jsou charakteristické široké difrakční linie, u materiálů krystalických je tomu naopak – tj. difraktogram obsahuje úzké difrakční čáry. Se zmenšující se velikostí krystalitů roste zastoupení amorfni, tzn. narůstá šířka difrakčních čar. Čím větší je tedy poměr zředění R , tím větší mají krystality velikost (viz Obr. 131). Jako příklad lze uvést

čistě amorfni vzorek a-Si:H 03_01, u něhož mají krystality průměrnou velikost 3,4 nm (viz Tab. 24) a hodnotu $\text{FWHM}_{\text{FSP}} 6,21437^\circ$, a dále Si TF vzorek a-Si:H 03_21 s převažující mikrokrytalickou fází o průměrné velikosti krystalitů 9,6 nm a hodnotě $\text{FWHM}_{\text{FSP}} 1,66522^\circ$.

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

Tab. 24 – Hodnoty průměrné velikosti krystalitů



Obr. 131 – Závislost velikosti krystalitů na poměru zředění

Kromě zmíněného tvaru difraktogramů má velikost krystalitů vliv také na nesymetrii tvaru pásu $\mu\text{c-Si}$ v Ramanových spektrech (viz *Kap. VII. – 5.3.4.2.*). Tato roste směrem k nižším hodnotám vlnočtů a je přisuzována malým krystalitům s průměrem do 10 nm.

VIII. PŘEHLED VÝSLEDKŮ ANALÝZY TENKÝCH KŘEMÍKOVÝCH VRSTEV

Vlastnosti a parametry TF FV článků jsou do značné míry determinovány jak optickými, tak i strukturálními vlastnostmi jednotlivých polovodičových TF struktur. To je primárním důvodem, proč byla jedním z hlavních cílů této disertační práce analýza experimentálních metod vhodných ke zjišťování vlastností TF z a-Si:H a μ c-Si:H deponovaných metodou PECVD a následná aplikace těchto metod při určování jejich vlastností. Za tímto účelem jsem zvolila několik spektroskopických metod, které studují a využívají jevy, k nimž dochází při interakci molekul vzorků s dopadajícím elektromagnetickým zářením – UV-Vis spektroskopie, spektroskopická elipsometrie, FTIR spektroskopie, Ramanova spektroskopie, a dále RTG difrakci. Celkem jsem analyzovala 26 optických a strukturálních vlastností Si TF detailněji popsanych v *Kap. VII.*, jejichž přehled je uveden v Tab. 25⁶⁶. Jde o: transmitanci T [%]; tloušťku d [nm]; optickou šířku 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 hloubku α^{-1} [μm]; parametr B [$\text{eV}^{-1/2}\text{cm}^{-1/2}$]; polohu fononového módu IR_m [cm^{-1}]; absorbanci A [-]; podíl SiH, SiH₂, SiH₃ a (Si_xH_y)_n [%]; mikrostrukturální faktor μ_F [%]; obsah vodíku C_H [%]; Ramanův posun R_s [cm^{-1}]; Ramanovu intenzitu I_R [cps]; zastoupení amorfni a mikrokrystalické fáze a-Si a μ c-Si [%]; parametr krystalinity Φ_C [%]; úhlovou polohu difrakčních píků 2θ [°]; intenzitu záření v bodě těchto píků I_{RTGm} [cts]; šířku difrakčních píků v jejich poloviční výšce FWHM [°] a průměrnou velikost krystalitů $\langle D \rangle$ [nm]. Tato kapitola stručně shrnuje hlavní výsledky analýzy zmíněných vlastností.

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 [%] ⁶⁷	-0,15024 (332 nm)	-0,08613 (360 nm)	-0,11169 (320 nm)	-0,09332 (327 nm)	-0,08396 (330 nm)	-0,11595 (327 nm)	UV-Vis
	91,93094 (885 nm)	74,74004 (879 nm)	91,13458 (1067 nm)	89,73172 (896 nm)	85,30447 (986 nm)	89,2404 (1100 nm)	
d [nm]	444	438	448	456	465	533	
E_g^{opt} [eV]	1,76	1,75	1,77	1,79	1,84	1,86	
$n(\lambda)$ [-] ⁶⁸	3,94743 (627 nm)	3,23643 (657 nm)	3,63854 (600 nm)	3,63335 (567 nm)	3,73507 (544 nm)	3,55534 (600 nm)	
	3,40295 (1100 nm)	2,91081 (1100 nm)	3,20168 (1100 nm)	3,11133 (1100 nm)	3,14633 (1100 nm)	3,13925 (1100 nm)	
α [cm^{-1}]	2,2148E+05 (471 nm)	7,9743E+04 (471 nm)	6,1937E+04 (471 nm)	5,8347E+04 (471 nm)	5,8134E+04 (471 nm)	5,7895E+04 (471 nm)	elipso
	7,0790E+01 (710 nm)	6,9540E+01 (824 nm)	1,4057E+01 (877 nm)	1,3687E+01 (917 nm)	1,2421E+01 (1012 nm)	1,3370E+01 (1053 nm)	
$k(\lambda)$ [-]	0,82982 (471 nm)	0,29877 (471 nm)	0,23424 (471 nm)	0,21864 (471 nm)	0,21785 (471 nm)	0,21691 (471 nm)	
	0,00041 (710 nm)	0,00456 (824 nm)	0,00010 (877 nm)	0,00015 (917 nm)	0,00012 (1112 nm)	0,00012 (1053 nm)	
$n(\lambda)$ [-] ⁶⁹	4,90721 (450 nm)	4,53333 (450 nm)	4,28764 (450 nm)	4,51914 (450 nm)	4,44263 (450 nm)	4,20991 (450 nm)	

⁶⁶ Obsahuje-li poličko 2 hodnoty, jde o nejvyšší, resp. nejnižší nenulovou hodnotu daného parametru TF. V závorce je uvedena hodnota vlnové délky, pro níž byla hodnota příslušného parametru určena.

⁶⁷ Hodnoty T byly určeny pro λ od 190 do 1100 nm.

⁶⁸ Hodnoty n byly metodou UV-Vis spektroskopie určeny pro λ od cca 540 do 1100 nm.

⁶⁹ Hodnoty n byly metodou spektroskopické elipsometrie určeny pro vlnové délky od 450 do 1990 nm.

	3,49241 (1990 nm)	2,88456 (1990 nm)	3,16798 (1990 nm)	3,21365 (1990 nm)	3,2306 (1990 nm)	3,07253 (1990 nm)		
α^{-1} [μm]	0,04515 (471 nm)	0,12540 (471 nm)	0,16145 (471 nm)	0,17139 (471 nm)	0,17202 (471 nm)	0,17273 (471 nm)		
	141,26335 (710 nm)	143,80213 (824 nm)	711,393086 (877 nm)	730,61763 (917 nm)	805,12122 (1012 nm)	747,94316 (1053 nm)		
E_{04}^{opt} [eV]	1,94	1,97	2,00	2,01	1,95	1,88		
B [$\text{eV}^{-1/2}\text{cm}^{-1/2}$]	874	518	488	464	493	505		
IR_m [cm^{-1}]	2001,84443	2010,29648	2017,19271	2027,88633	2020,30388	2029,92766	FTIR	
	2083,16123	2088,37725	2095,82438	2101,46932	2096,04864	2103,46216		
	–	–	–	2147,79339	2113,11915	2117,82832		
	–	–	–	–	2144,00455	2147,20413		
A [-]	0,06096	0,00990	0,00307	0,01000	0,00758	0,01231		
	0,03716	0,01020	0,00470	0,01886	0,02345	0,03246		
	–	–	–	0,00088	0,00095	0,00051		
	–	–	–	–	0,00330	0,00243		
SiH [%]	60,68447	47,39070	48,45023	43,30058	29,70120	35,09043		
SiH ₂ [%]	39,31553	52,60929	51,54977	56,05686	62,94910	63,36793		
SiH ₃ [%]	–	–	–	0,64258	6,46539	1,45978		
(Si _x H _y) _n [%]	–	–	–	–	0,88430	0,08186		
μ_F [%]	13,93155	15,26093	15,15876	15,64741	17,02988	16,49910		
C _H [%]	19,53456	16,67590	19,85373	21,18367	23,11098	26,02397		
E_g^{opt} [eV]	1,79	1,74	1,79	1,81	1,83	1,88		
R_s [cm^{-1}]	440,07281	440,57446	451,59151	446,71395	440,33024	442,68020	Raman	
	478,41359	478,17501	482,94883	489,03358	484,02734	489,48996		
	–	501,52673	502,96551	507,01024	506,71526	509,57776		
	–	514,91465	517,26340	518,45660	518,48511	518,43930		
I_R [cps]	14,71037	26,84813	24,11851	32,82549	4,65295	14,63019		
	63,06157	90,61981	60,62904	119,89337	40,26315	53,00935		
	–	91,92658	82,09098	115,49678	63,30891	70,28143		
	–	207,09128	196,65280	278,37410	126,21823	70,28143		
a-Si [%]	100	62,86418	37,37483	35,37821	30,90776	22,92758		
$\mu\text{-Si}$ [%]	–	47,13571	63,22517	64,62178	69,03519	77,02243		
Φ_c [%]	0	5,30217	54,34985	59,34850	64,64984	73,00381		
2θ [°]	23,62008	24,41562	23,50963	23,28854	24,70942	24,13988		RTG
	27,89151	26,71562	26,73286	26,52258	28,31803	26,70187		
	46,95120	28,33607	28,34205	28,34792	31,15249	28,32833		
	52,69805	30,91112	30,30943	30,83571	47,33246	30,45290		
	–	47,34142	47,36046	47,35120	51,38173	47,31917		
	–	51,96464	51,53556	51,50548	55,90172	51,59283		
	–	55,96036	55,88813	55,95440	–	55,94628		
I_{RTGm} [cts]	159,59371	544,48652	649,98377	612,00891	578,32848	466,80371		
	844,34973	240,86535	331,04762	391,54363	3941,51007	172,06245		
	107,93867	2455,32784	2908,45539	3294,74710	320,06462	3534,48180		
	390,03957	405,82451	362,35069	394,29716	1770,91398	285,91041		
	–	976,22591	1247,66520	1317,61091	114,36737	1662,70119		
	–	322,94593	110,11362	134,89217	951,39724	135,36890		
	–	503,71475	687,20027	709,72821	–	864,97773		
FWHM [°]	6,68135	8,90156	7,05254	5,62840	9,41022	6,65714		
	6,21437	2,46608	2,31055	2,31239	1,79244	1,56640		
	7,99454	1,53742	1,58561	1,75152	6,24588	1,66522		
	8,06225	5,92659	5,85778	4,34999	2,19953	4,78101		
	–	2,13617	2,16473	2,18813	6,17921	2,16142		
	–	6,60850	5,34682	4,75942	2,38189	6,19572		
	–	1,96809	2,25558	2,43677	–	2,33981		
<D> [nm]	3,4	4,7	7,3	8,9	8,0	9,6		

Tab. 25 – Přehled analyzovaných vlastností Si TF

Prvním analyzovaným parametrem byla **tloušťka** d [nm] Si TF (viz *Kap. VII. – 2.3.5.1.*), jejíž význam primárně spočívá v jejím vztahu ke schopnosti absorbovat fotony dopadajícího elektromagnetického záření, 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 vodivostního. Jedním z cílů tandemových FV článků je co možná nejvyšší proudový zisk. Tohoto je možné dosáhnout maximalizováním počtu absorbovaných fotonů, s čímž velice úzce souvisí maximalizace počtu generovaných párů elektron-díra.

Hodnoty tloušťky jednotlivých TF jsem určila z transmittančních spekter TF (viz Obr. 62a-f a Obr. 63) naměřených UV-Vis spektrofotometrem SPECORD 210 (viz Obr. 58), a to fitováním s využitím SW TF-Spec Fit (viz *Kap. VII. – 2.3.3.*). Zjistila jsem, že tloušťka roste se zvyšujícím se poměrem ředění R (viz Obr. 67). Primárním důvodem je umístění minima vodivostního pásu a maxima pásu valenčního, kdy se tyto dvě mezní hodnoty u nepřímých polovodičových materiálů, tj. $\mu\text{-Si}$ nebo c-Si , v důsledku účasti fononů během přechodu elektronů mezi jednotlivými pásy, liší. Shodují se naopak v případě polovodičů přímých, tzn. a-Si .

Právě 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 pomaleji). Pro absorpci dopadajících fotonů je tedy potřeba větší tloušťka TF. Tento trend byl sledován u vzorků s vyšším poměrem ředění R . 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 postačí vrstva o TF o menší tloušťce. Z této analýzy plyne, že se s nárůstem poměru zředění R zvyšuje zastoupení $\mu\text{-fáze}$ a zároveň roste tloušťka TF.

Druhou analyzovanou vlastností TF byl pak jeden z nejdůležitějších parametrů každého polovodičového materiálu využívaného ve FV – tzv. **optická šířka zakázaného pásu** E_g^{opt} [eV] (viz *Kap. VII. – 2.3.5.3. a 4.3.5.4.*), která rozhodujícím způsobem ovlivňuje množství využitelných fotonů dopadajícího slunečního záření, tj. ovlivňuje napěťový zisk článku. K přeměně záření na elektrickou energii je totiž využita jen část fotonů – plně jsou využity jen ty, jejichž energie E odpovídá šířce zakázaného pásu E_g . Fotony o nižší energii polovodičovým materiálem buď prochází, nebo jsou bez jakéhokoli užítu 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 $p\text{-i-n}$ 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.

Hodnoty optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} pro intrinstické Si TF jsem analyzovala 2 způsoby – z transmittančních spekter naměřených UV-Vis spektrofotometrem SPECORD

210 s využitím SW TF SpecGap (viz *Kap. VII. – 2.3.4.* a *Kap. 2.3.5.3.*) a dále pak z IR spekter naměřených FTIR spektrometrem NICOLET 380 (viz *Kap. VII. – 4.3.5.4.*).

Z průběhů transmittančních spekter TF (viz Obr. 62a-f a 63) vyplývají dvě souvislosti, a to souvislost mezi hodnotou optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} a posunem absorpční hrany a dále souvislost mezi hodnotou E_g^{opt} a sklonem náběžné hrany. Pokud jde o vazbu mezi E_g^{opt} a posunem absorpční hrany, v tomto směru byl pozorován tzv. modrý posun energie šířky zakázaného pásu směrem k nižším hodnotám vlnové délky λ , a to s rostoucím poměrem ředění R (viz Obr. 70), tj. s rostoucím zastoupením mikrokrystalické fáze v Si TF. Hodnota optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} tedy postupně roste s posunem absorpční hrany směrem k nižším vlnovým délkám λ . Co se týká vlivu sklonu náběžné hrany na hodnotu E_g , tento je tím strmější, čím nižší je E_g^{opt} , tzn. s rostoucím R je sklon náběžné hrany nižší. Primárním důvodem je nepřímý zakázaný pás u μ c-TF, kde se přechodu elektronu mezi valenčním a vodivostním pásem účastní i fonony. Pro absorpční hranu amorfních, resp. mikrokrystalických vzorků pak platí vztahy (VII.23.) a (VII.24.).

Kromě transmittančních spekter jsem hodnotu E_g^{opt} určila z IR spekter, a to konkrétně s využitím vztahu (VII.76.), který dává do souvislosti hodnotu E_g^{opt} s koncentrací H v Si TF. Hodnota E_g^{opt} roste se zvyšujícím se obsahem H v TF, tzn. s rostoucím zastoupením mikrokrystalické fáze ve vzorcích. Výsledky analýz E_g^{opt} pomocí UV-Vis spektroskopie a FTIR spektroskopie jsou tedy totožné – hodnota optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} roste s rostoucím poměrem zředění R , tzn. s rostoucí tloušťkou TF, resp. s rostoucím podílem mikrokrystalické fáze.

Dalším analyzovaným parametrem TF byl pak index lomu n , resp. **spektrálně závislý index lomu** $n(\lambda)$ [-] (viz *Kap. VII. – 2.3.5.2.* a *3.3.3.3.*), tzv. disperze. Tento 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.

K analýze disperze jsem použila 2 experimentální metody, a to UV-Vis spektroskopie a dále spektroskopická elipsometrie. V případě první z těchto bylo opět základem naměření transmittančních spekter a následně využití SW TF SpecFit (viz *Kap. VII. – 2.3.3.*). Co se týká druhé metody, základ tvořily elipsometrem SENTECH SE850 (viz Obr. 75) naměřené parametry, z nichž byly hodnoty $n(\lambda)$ určeny za pomoci SW SpectraRay 3 (viz *Kap. VII. – 3.1.2.* a *3.3.1.*).

Zjištěné závislosti indexu lomu na vlnové délce, tzv. disperzní křivky TF, znázorňují Obr. 68a-f. Z těchto vyplývají 2 důležité závěry, které se týkají průběhu závislosti a vztahu mezi hodnotou indexu lomu n a tloušťkou TF d . Všechny analyzované TF se vyznačovaly tzv. 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 o souvislost mezi indexem lomu n a tloušťkou TF d , hodnoty n vykazují s rostoucí tloušťkou, tj. s rostoucí hodnotou R , resp. se zvyšujícím se zastoupením mikrokrystalické fáze, klesající tendenci. Tento jev lze přisoudit tomu, že rostoucí poměr ředění R vede k Si TF, které obsahují kromě amorfni a mikrokrystalické fáze také dutiny a vakance. Vlivem těchto strukturních poruch klesá hustota TF. Důsledkem je zhoršení elektrických vlastností FV článků.

Jak vyplývá z disperzních křivek (viz Obr. 68a-f a Obr. 85a-f), hodnoty spektrálně závislého indexu lomu získané zmíněnými metodami se přesně neshodují. Důvodem je skutečnost, že zatímco metodou UV-Vis spektroskopie byly zjištěny hodnoty $n(\lambda)$ pro celý objem TF vzorků, elipsometrická spektroskopie je naopak schopná rozlišit i přechodovou vrstvu, dutiny, ale také povrchové oxidy, atd.

Neméně významným parametrem je **absorpční koeficient** α [cm^{-1}] (viz *Kap. VII. – 3.3.3.1.*), který velmi úzce souvisí s proudovým ziskem FV článku. Jak již bylo zmíněno, k absorpci dochází jen v rozmezí hodnot energií, v němž probíhá přechod elektronů z pásu valenčního do pásu vodivostního. V souvislosti s výše popsaným totožným, resp. rozdílným umístěním minima vodivostního a maxima valenčního pásu u přímých, resp. nepřímých polovodičů, mají vyšší hodnotu α přímé polovodičové materiály.

Hodnoty absorpčního koeficientu α pro jednotlivé TF a jejich závislost na vlnové délce λ dopadajícího záření, resp. na energii jeho fotonů E , jsem určila z dat získaných metodou elipsometrické spektroskopie, tzn. opět byl využit elipsometr SENTECH SE850.

Z průběhu závislosti koeficientu α na vlnové délce λ a energii fotonů E , kterou ilustrují Obr. 81a-f, je patrné, že hodnoty α závisí nejen na vlnové délce dopadajícího záření, ale i na materiálu. Vrstvy s převládající amorfni fází absorbují velice dobře viditelné záření kratších λ (tj. modrá, zelená a žlutá část spektra), tzn. záření o vyšší energii fotonů E . S nárůstem mikrokystalické fáze pak ale hodnota koeficientu α pro vyšší energie fotonů klesá. Si TF, ve kterých dominuje mikrokystalická fáze, tedy dobře pohlcují záření o delších λ . Platí, že pro energie fotonů vyšší než cca 1,75 eV dosahují vyšších hodnot α a-Si:H TF. Naopak, je-li energie fotonů menší než cca 1,75 eV, mají vyšší hodnotu α $\mu\text{-Si:H}$ TF. Tím jsem dokázala, že spojení a-Si:H a $\mu\text{-Si:H}$ v jediném tandemovém článku vede k rozšíření využitelné části spektra dopadajícího slunečního záření, resp. k zvýšení spektrální citlivosti takovéhoto FV článků.

Kromě toho jsem dále analýzou koeficientu absorpce α potvrdila, že je a-Si přímým polovodičem a $\mu\text{-Si}$ polovodičem nepřímým. Zatímco u přímých polovodičů 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 značné míry ovlivněn i absorpcí, resp. emisí fononu, tj. nepřímé polovodiče dosahují nižších hodnot koeficientu α . Jak vyplývá z Tab. 11 a Obr. 81a-f, vyšší hodnoty α ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) byly zaznamenány u a-Si:H TF – a-Si je tedy polovodičem s přímým přechodem, nižší hodnoty naopak v případě vrstev s převahou mikrokystalické fáze – tzn. $\mu\text{-Si:H}$ patří k polovodičům s přechodem nepřímým.

S koeficientem α je spjatý podle vztahu (VII.21.) další elipsometricky analyzovaný parametr, kterým je extinkční koeficient k , resp. **spektrálně závislý extinkční koeficient** $k(\lambda)$ [-] (viz *Kap. VII. – 3.3.3.2.*) poskytující informace o tom, zda Si TF absorbuje/neabsorbuje dopadající elektromagnetické záření. Závislosti hodnoty koeficientu k na vlnové délce λ znázorňují Obr. 83a-f a dále Tab. 12. Zjištěné výsledky zcela korespondují s výsledky týkajícími se závislosti koeficientu α na vlnové délce λ . S rostoucím ředěním R byl sledován posun hodnoty vlnové délky λ , při níž přestává Si TF vzorek absorbovat, směrem k vyšším hodnotám.

S koeficientem absorpce α velice úzce souvisí také analyzovaná **penetrační hloubka** α^{-1} [μm] (viz *Kap. VII. – 3.3.4.1.*), která je inverzním parametrem k α . Jedná se o parametr určující tloušťku, v níž je absorbováno 63 % fotonů dopadajícího elektromagnetického záření. S klesající hodnotou energie fotonů E , tzn. se zvyšující se vlnovou délkou λ záření, byl zaznamenán nárůst hodnot α^{-1} . Dále byl sledován vztah mezi hodnotou α^{-1} a hodnotou α a mezi α^{-1} a tloušťkou d Si TF, resp. mezi α^{-1} a zastoupením krystalické fáze v Si TF. Maxima dosahuje 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 záření stejné λ . Pro menší vlnové délky je situace opačná. Tento trend odpovídá závislosti hodnot α na λ , kdy mají amorfni TF vyšší hodnotu α pro nižší vlnové délky λ . S nárůstem krystalické fáze se pak hodnota α pro nižší λ snižuje (viz Tab. 11, resp. Obr. 81a-f).

Z elipsometricky zjištěných hodnot koeficientu α jsem pak vypočítala i **optickou šířku zakázaného pásu** E_{04}^{opt} [eV] a **parametr** B [$\text{eV}^{-1/2}\text{cm}^{-1/2}$] (viz *Kap. VII. – 3.3.4.2.*). Hodnoty E_{04}^{opt} určené na základě energie fotonů E_{04} , při níž nabývá koeficient α hodnoty 10^4 cm^{-1} , neodpovídají zcela přesně hodnotám optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} [eV] analyzované metodou UV-Vis spektroskopie (viz Tab. 15). Hodnota E_{04} je vždy větší než E_g^{opt} . Tento rozdíl je možné přisoudit nepravidelné struktuře a-Si, v důsledku čehož může poměrně lehce dojít k lokálním odlišnostem v absolutním umístění zakázaného pásu. Pokud jde o hodnoty parametru B (viz Tab. 15), jež souvisí s korelací optických přechodů mezi vodivostním pásem a pásem valenčním, tyto byly určeny na základě Taucova vztahu (VII.52.). Mezi hodnotami parametru B a ostatními parametry TF nebyla zjištěna žádná významná závislost.

Dalšími analyzovanými parametry Si TF důležitými pro oblast tandemové FV byly **poloha absorpčních píků** IR_m [cm^{-1}], **absorbance** A [-], resp. její závislost na vlnové délce λ a **podíl různých forem hydridů** Si- H_x [%] v TF (viz *Kap. VII. – 4.3.3.1 a 4.3.4.*). Každá z Si TF připravených depoziční metodou PECVD s využitím SiH_4 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 měrou ovlivňují elektrické parametry tandemových FV článků, a to nejen pozitivně, ale také negativně. Co se týká pozitivního vlivu, tento mají však pouze hydridy ve formě SiH, jež přispívají ke zvýšení výtěžku vodivostních elektronů a ve výsledku vedou ke zvýšení účinnosti FV článků. Zabraňují totiž díky pasivaci volných vazeb nežádoucí rekombinaci 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 SiH_2 , SiH_3 a $(\text{Si}_x\text{H}_y)_n$, které vedou ke snížení účinnosti FV článků.

Za účelem zjištění jednotlivých forem hydridů Si- H_x v Si TF jsem využila metodu FTIR spektroskopie – konkrétně FTIR spektrometr NICOLET 380 (viz Obr. 91), jímž byla naměřena IR spektra (viz Obr. 96), tj. závislosti absorbance A na vlnočtu. Tato spektra obsahují několik absorpčních oblastí v různých polohách, tzn. na různých vlnočtech (viz *Kap. VII. – 4.3.5.5.*). Na základě jejich analýzy, jež jsem provedla s využitím SW PeakFit 4.12 (viz Obr. 101 a Obr. 102, *Kap. VII. – 4.3.2.1.*), byla určena příslušná forma hydridu a jeho podíl v dané Si TF.

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 Si TF (viz Obr. 98, Obr. 104 a Tab.

17). Zatímco ve vrstvě, která obsahuje jen amorfni fázi, převládají výrazně SiH, u TF, jenž mají spíše krystalický charakter, převládají SiH₂. Kromě těchto jsou zde zastoupeny ale i další nežádoucí formy hydridů, a to SiH₃ a (Si_xH_y)_n. Mimo to byl sledován i posun absorpčních pásů LSM a HSM s rostoucí hodnotou zředění R směrem k vyšším hodnotám vlnočtů (viz Obr. 103).

Z polohy absorpčních pásů LSM a HSM jsem pak vypočítala **mikrostrukturní faktor** μ_F [%] (viz *Kap. VII. – 4.3.5.4.*), jenž poskytuje údaje o kompaktnosti, resp. nedokonalosti Si TF vzorků. Hodnota faktoru μ_F vyjadřuje, že intristické a-Si:H TF s horšími optoelektronickými 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. Hodnoty faktoru μ_F se u analyzovaných vzorků pohybují od cca 14 do 17 % (viz Tab. 18) a korespondují se zvyšujícím se zastoupením nežádoucích SiH₂, SiH₃ a (Si_xH_y)_n v Si TF, tj. s rostoucím poměrem R . Všechny z TF jsou tedy porézní a mírně nehomogenní.

Z IR spekter naměřených FTIR spektrometrem NICOLET 380 jsem dále zjišťovala **obsah vodíku** C_H [%] v TF (viz *Kap. VII. – 4.3.5.5.*), který podle vztahu (VII.76.) souvisí s již zmíněnou E_g^{opt} (viz *Kap. VII. – 4.3.5.6.*). Z Tab. 18 vyplývá, že obsah H v Si TF se zvyšuje s rostoucím poměrem ředění R , tzn. se zvyšujícím se zastoupením mikrokrystalické fáze. S rostoucím C_H byl pak zaznamenán rostoucí trend hodnoty E_g^{opt} a naopak klesající trend hodnot n a k .

K analyzovaným parametrům patřil v neposlední řadě také **Ramanův posun** R_s [cm⁻¹], **Ramanova intenzita** I_R [cps] a **zastoupení amorfni a mikrokrystalické fáze** a-Si a μ c-Si [%] v Si TF (viz *Kap. VII. – 5.3.3.1.*), které ovlivňuje jak napěťový, tak i proudový zisk tandemového FV článku. Jak bylo uvedeno výše, a-Si:H se řadí k přímým polovodičovými materiálům, které mají vyšší hodnotu koeficientu α , tj. k absorpci určité části spektra dopadajícího záření postačí menší tloušťka TF, nižší hodnotu optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} a při depoziční TF se vážou H atomy na Si volné vazby převážně ve formě žádoucích SiH. Naopak μ c-Si:H – nepřímý polovodič – se vyznačuje nižší hodnotou α , tzn. Si TF musí mít za účelem absorpce dopadajícího záření vyšší tloušťku, vyšší hodnotou E_g^{opt} a dále přítomností SiH₂ a SiH₃, které vznikají během depoziční.

Zastoupení amorfni a mikrokrystalické fáze v Si TF vzorcích jsem určila za pomoci DXR Ramanova mikroskopu (viz Obr. 107), jímž jsem naměřila Ramanova spektra (viz Obr. 111), tj. závislosti Ramanovy intenzity I_R na Ramanově posunu R_s . Tato jsem dále analyzovala (viz *Kap. VII. – 5.4.3.2.*), stejně jako v předchozím případě, s využitím SW PeakFit 4.12. Jak je zřejmé z Obr. 112, různý poměr ředění R vede k odlišné tloušťce d TF, ve kterých dominují různé fáze Si – od amorfni až po krystalickou. Pouze fáze amorfni byla pozorována jen na počátku růstu TF. Postupně docházelo ke zvyšování zastoupení mikrokrystalické fáze.

S využitím hodnot Ramanových intenzit jsem vypočítala podle vztahu (VII.91.) tzv. **parametr krystalinity** Φ_C [%] (viz *Kap. VII. – 5.3.4.3.*). Hodnoty Φ_C shrnuje Tab. 22, z níž vyplývá, že je krystalinita v závislosti na poměru ředění R rostoucí funkcí. Tím jsem ověřila, že zředění ovlivňuje formování krystalické fáze v Si TF.

Zastoupení amorfnní a mikrokystalické fáze v Si TF zjištěné Ramanovou spektroskopii jsem ověřila metodou RTG difrakce. Za tímto účelem jsem analyzovala tři parametry: **úhlovou polohu difrakčních píkú** 2θ [$^\circ$], tj. dvojnásobek difrakčního úhlu, **intenzitu záření v bodech difrakčních píkú** I_{RTGm} [cts] a dále **šířku difrakčních píkú v jejich poloviční výšce FWHM** [$^\circ$] (viz *Kap. VII. – 6.3.4.*).

K určení těchto vlastností jsem využila difraktometr PANalytical X'Pert Pro (viz Obr. 120), kterým jsem naměřila pro jednotlivé analyzované TF difraktogramy (viz Obr. 125a-f), tj. závislosti intenzity RTG záření na dvojnásobku difrakčního úhlu. Tyto byly tvořeny různě širokými píky, podle nichž lze určit s využitím SW PANalytical X'Pert HighScore Plus, PeakFit 4.12 a referenčních hodnot, jaká z fází se nachází v dané TF. Difraktogramy potvrdily výsledek analýzy zastoupení amorfnní a mikrokystalické fáze v Si TF provedené Ramanovou spektroskopii. U všech z analyzovaných vzorků, kromě a-Si:H 03_01 ($R = 0$), byl sledován fononový mód c-Si. Analogicky byly u zbývajících 5 Si TF zaznamenány difrakční píky v úhlových polohách odpovídající krystalické fázi Si. Oběma metodami jsem zjistila, že s rostoucí hodnotou R dochází k postupnému nárůstu krystalické fáze.

Obecně platí, že široké difrakční čáry odpovídají amorfnní fázi a ostré úzké čáry pak fázi krystalické. Přítomnost amorfnní fáze, resp. fáze mikrokystalické tedy byla dokázána nejen s využitím úhlové polohy difrakčních píkú, ale také s využitím $FWHM_{FSP}$ [$^\circ$]. Hodnota parametru byla pro všechny Si TF vzorky, s výjimkou a-Si:H 03_01, pod 5° , tzn. u těchto převažovala fáze mikrokystalická nad amorfnní. Pokud jde o závislost hodnoty $FWHM_{FSP}$ na hodnotě ředění R , tato má obecně klesající tendenci. Od $R = 30$ pak přibližně konstantní.

Posledním parametrem analyzovaným s pomocí difraktogramů byla **průměrná velikost krystalitů** $\langle D \rangle$ [nm] v TF (viz *Kap. VII. – 6.3.5.1.*), která ovlivňuje účinnost tandemového FV článku. Každá hranice zrna představuje poruchu ve struktuře materiálu. Tato působí jako „překážka“ při přesunu elektronů mezi i - a n -vrstvou p - i - n přechodu. Elektronů na hranici zrn mohou „uvíznout“, což má za následek snížení účinnosti FV článku. V tomto směru jsou výhodné krystality o větší velikosti, které tvoří menší počet hranic zrn, tzn. „překážek“, při transportu vodivostních elektronů. Zjistila jsem, že se zmenšující se velikostí krystalitů roste zastoupení amorfnní fáze, tzn. narůstá hodnota FWHM. Čím větší je tedy poměr R , tzn. čím více obsahuje mikrokystalické fáze, tím větší mají krystality velikost (viz Tab. 24).

IX. ZÁVĚR

Tématem této disertační práce je jeden 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 publikace⁷⁰, 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 nejperspektivnější konceptů TF FV se v současnosti považují tandemové FV články, kterým je věnována tato disertační práce, jejímiž hlavními cíly bylo seznámení se s oblastí tandemové FV, deponování a-Si:H a $\mu\text{-Si:H}$ TF vzorků metodou PECVD, analyzování experimentálních metod vhodných ke zjišťování vlastností TF, determinování vlastností jednotlivých 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 oblast FV, a to nejen na objasnění FV jevu a s ním související elektrické vodivosti pevných látek, ale zejména na nový trend v oblasti elektroenergetiky – TF FV články. Mimo jiné je zde vysvětlen princip tandemových FV článků, popsány materiály, charakterizována struktura a některé z parametrů těchto FV článků.

Experimentální část, kterou jsem realizovala v NTC, lze rozdělit do dvou částí. První z těchto zahrnuje přípravu Si TF, druhá pak analýzu těchto vrstev s ohledem na jejich použití v oblasti tandemové FV, kdy bylo determinováno celkem 26 vlastností jednotlivých TF vzorků. Každá z těchto částí obsahuje jak teoretické informace týkající se všech použitých experimentálních technik a metod, tak charakteristiku přístrojového i SW vybavení, popis provedených experimentů, jejich vyhodnocení a zpracování analyzovaných dat formou grafů a tabulek.

Použité experimentální techniky a metody:

✓ depoziční metoda PECVD

Pro přípravu intrinstických Si TF jsem zvolila metodu PECVD. K hlavním důvodům, proč jsem vybrala právě tuto depoziční metodu, patří potřeba TF s co nejnižší pravděpodobností rekombinace nosičů elektrického náboje, vyšší pohyblivostí a vyšší životností nosičů elektrického náboje. Vhodnost této metody pro depozici Si TF dokládá řada dalších výhod – např. nízká teplota během depozice umožňující použití substrátů s nižší teplotní tolerancí. Velkou předností je i snadné dopování a možnost připravovat TF jak z a-Si:H, tak $\mu\text{-Si:H}$, přičemž v obou těchto případech roste TF za přispění 2 plyných prekurzorů – SiH_4 a H. Depozice TF z a-Si:H i $\mu\text{-Si:H}$ jsou tedy analogické. Rozdíl je pouze v poměru ředění SiH_4 vodíkem označovaném R .

⁷⁰ Problematiky se týká jen několik málo diplomových prací.

Pokud jde o konkrétní experimentální metody použité pro analýzu těchto vlastností u jednotlivých intrinstických TF, využila jsem tyto: UV-Vis spektroskopii, spektroskopickou elipsometrii, FTIR spektroskopii, Ramanovu spektroskopii a RTG difrakci.

✓ UV-Vis spektroskopie

Tandemové články jsou tvořeny *p-i-n* polovodičovými přechody o různé šířce zakázaného pásu, díky které každý z přechodů absorbuje jen část dopadajícího slunečního záření, což vede k zvýšení účinnosti článku. V této souvislosti jsem věnovala pozornost studiu optické šířky zakázaného pásu, transmitance a tloušťky TF. Za tímto účelem jsem využila metodu UV-Vis spektroskopie, jenž umožnila i studium spektrálního indexu lomu.

✓ spektroskopická elipsometrie

Další optické parametry Si TF jsem determinovala metodou spektroskopické elipsometrie. Jde zejména o absorpční koeficient, penetrační hloubku, spektrální extinkční koeficient a spektrální index lomu.

✓ FTIR spektroskopie

Během depozice TF metodou PECVD se na volné Si vazby vážou ve formě SiH_x atomy H. Vzhledem k tomu, že SiH_x významně ovlivňují elektrické vlastnosti tandemových článků, je nutné zabývat se identifikací, kvantifikací i vyhodnocováním povahy vazeb mezi Si a H. K tomuto jsem využila FTIR spektroskopii, s jejíž pomocí jsem určila i další parametry: polohu fononového módu, absorpční, mikrostrukturní faktor, koncentraci vodíku v TF a optickou šířku zakázaného pásu.

✓ Ramanova spektroskopie

Materiály polovodičových *p-i-n* přechodů tvořících základ tandemových FV článků jsou a-Si:H a $\mu\text{c-Si:H}$, přičemž tyto se od sebe liší množstvím amorní a mikrokystalické fáze. K určení podílu těchto fází v Si TF vzorku jsem využila Ramanovu spektroskopii, díky níž jsem také zjistila Ramanův posun, Ramanovu intenzitu a parametr krystalinity.

✓ RTG difrakce

Přítomnosti jednotlivých fází v Si TF jsem pak ověřila pomocí RTG difrakce. Tuto metodu jsem využila také pro určení průměrné velikosti krystalitů, jenž má přímý dopad na výtěžek vodivostních elektronů, tzn. na účinnost FV článku.

Hlavní přínosy disertační práce:

Hlavním přínosem této disertační práce je nejen podání uceleného teoretického přehledu o problematice tandemové FV, ale zejména příprava a následná analýza celkem 26 vlastností TF, které bezprostředně souvisí s napěťovým a proudovým ziskem tandemových článků, resp. s jejich účinností. Přehled hlavních výsledků analýzy je uveden níže.

Analýza tloušťky d [nm] Si TF, která má přímý dopad na absorpci fotonů dopadajícího slunečního záření a počet generovaných párů elektron-díra:

- ✓ tloušťka d roste se zvyšujícím se poměrem ředění R ,
- ✓ absorpce $\mu\text{c-Si:H}$ nad absorpční hranou nacházející se na rozhraní IR a červené oblasti roste relativně pomalu – pro absorpci fotonů je potřeba větší tloušťka TF,

- ✓ absorpce a-Si:H nad absorpční hranou roste rychleji – pro absorpci fotonů je potřeba menší tloušťka TF,
- ✓ se zvyšující se tloušťkou d TF roste zastoupení mikrokrytalické fáze v TF.

Analýza optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} [eV], která ovlivňuje u tandemových FV článků hodnotu napětí naprázdno V_{OC} , proudu nakrátko I_{SC} , resp. účinnost η :

- ✓ na hodnotu E_g^{opt} má primární vliv poměr ředění R , resp. koncentrace H v Si TF,
- ✓ hodnota E_g^{opt} se zvyšuje s rostoucím poměrem R , tj. se zvyšující tloušťkou d TF, resp. s rostoucím podílem mikrokrytalické fáze,
- ✓ hodnota E_g^{opt} roste s posunem absorpční hrany směrem k nižším vlnovým délkám λ ,
- ✓ čím nižší je E_g^{opt} , tím strmější je sklon náběžné hrany u transmittančních spekter.

Analýza spektrálně závislého indexu lomu $n(\lambda)$ [-], který souvisí, analogicky jako tloušťka TF, s proudovým ziskem článku, kdy je požadována absorpce co možná největšího počtu dopadajících fotonů:

- ✓ hodnoty indexu lomu n s rostoucí vlnovou délkou λ u Si TF klesají, tzn. se zvyšující se hodnotou λ se zmenšuje odraz dopadajícího slunečního záření,
- ✓ hodnoty n vykazují s rostoucí tloušťkou TF, tj. s rostoucím poměrem ředění R , resp. se zvyšujícím se zastoupením mikrokrytalické fáze, klesající tendenci.

Analýza absorpčního koeficientu α [cm^{-1}], který ovlivňuje proudový zisk FV článků:

- ✓ hodnoty α závisí nejen na vlnové délce λ dopadajícího záření, ale také na materiálu,
- ✓ TF s převažující amorfni fází absorbují dobře viditelné záření kratších λ (tj. modrá, zelená a žlutá část spektra), tzn. záření o vyšší energii fotonů E ,
- ✓ hodnoty α pro vyšší energie fotonů klesají s nárůstem mikrokrytalické fáze – Si TF, ve kterých dominuje mikrokrytalická fáze, dobře pohlcují záření o delších λ ,
- ✓ pro energie fotonů vyšší než cca 1,75 eV dosahují vyšších hodnot α a-Si:H TF, naopak pro energie menší než cca 1,75 eV, mají vyšší hodnotu α $\mu\text{c-Si:H}$ TF.

Analýzou koeficientu α bylo dokázáno nejen, že spojení a-Si:H a $\mu\text{c-Si:H}$ v jediném tandemovém FV článku vede k rozšíření využitelné části spektra dopadajícího slunečního záření, resp. k zvýšení spektrální citlivosti těchto FV článků, ale také, že je a-Si přímým polovodičem a $\mu\text{c-Si}$ polovodičem nepřímým.

Analýza podílu různých forem hydridů Si-H_x [%] v Si TF, které mají vliv na účinnost tandemových FV článků:

- ✓ zastoupení nežádoucích SiH_2 , SiH_3 a $(\text{Si}_x\text{H}_y)_n$ v Si TF roste a naopak podíl SiH klesá s rostoucím poměrem R , resp. se zvyšující se tloušťkou d ,
- ✓ s rostoucím poměrem R dochází k posunu absorpčních pásů LSM a HSM k vyšším hodnotám vlnočtů.

Analýza zastoupení amorfni a mikrokrytalické fáze [%] v TF, jenž souvisí s napěťovým i proudovým ziskem tandemového FV článku:

- ✓ zastoupení mikrokrytalické fáze v Si TF se zvyšuje s rostoucím poměrem R ,
- ✓ krystalinita je v závislosti na hodnotě R rostoucí funkcí – zředění ovlivňuje formování krystalické fáze v Si TF.

Jednotlivé analyzované parametry TF jsou tedy do značné míry provázány a ovlivněny poměrem ředění R .

Další přínosy disertační práce:

Analýza spektrálně závislého extinčního koeficientu $k(\lambda)$ [-]:

- ✓ výsledky analýzy korespondují s výsledky týkajícími se závislosti koeficientu α na vlnové délce λ – s rostoucím R byl sledován posun hodnoty λ , při níž přestává TF vzorek absorbovat, směrem k vyšším hodnotám.

Analýza penetrační hloubky α^{-1} [μm]:

- ✓ hodnota α^{-1} narůstá s klesající hodnotou energie fotonů E , tj. se zvyšující se λ ,
- ✓ hodnota α^{-1} dosahuje maxima na λ , při níž nabývají hodnoty α minima.

Analýza optické šířky zakázaného pásu E_{04}^{opt} [eV]:

- ✓ hodnota E_{04}^{opt} je díky lokálním odlišnostem v absolutním umístění zakázaného pásu vždy větší než E_g^{opt} .

Analýza mikrostrukturního faktoru μ_F [%]:

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

Analýza obsahu vodíku C_H [%]:

- ✓ obsah H se zvyšuje s rostoucím R , tj. se rostoucím zastoupením mikrokrytalické fáze,
- ✓ s rostoucím C_H se zvyšuje hodnota E_g^{opt} a naopak klesají hodnoty n a k .

Analýza průměrné velikosti krystalitů $\langle D \rangle$ [nm]:

- ✓ se zmenšující se velikostí D roste zastoupení amorfni fáze.

Význam provedených experimentů:

Výsledky všech provedených experimentů mají bezprostřední praktický význam – budou využity v rámci pokračování výzkumu a vývoje tandemových FV článků.

Pokračování výzkumu a vývoje:

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 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 elektrických parametrech FV 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 $\mu\text{-Si:H}$ 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.

Důvody pokračování výzkumu a vývoje:

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. rozšířit využitelnou část spektra dopadajícího slunečního záření. Další důvodem jsou pak výhody spjaté s Si – materiálem polovodičových *p-i-n* přechodů tandemových článků. Těmito jsou zejména: dostupnost, vysoká čistota, ekologie, příprava a elektrické vlastnosti.

✓ dostupnost

Jak již bylo uvedeno (viz *Kap. III.*), 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 procent. Tuto podmínku splňuje velice dobře Si, jenž je po O druhým nejrozšířenějším prvkem na planetě Zemi (SiO_2 tvoří téměř 30 % zemské kůry).

✓ vysoká čistota

Si dosahuje ve srovnání s ostatními prvky vysoké (lze říci 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 mikrokrystalické.

✓ 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.

Závěrem:

Ucelený soubor teoretických poznatků a analytické výsledky experimentů, které jsou realizovány v rámci zpracování disertační práce jsou příspěvkem k dalšímu vývoji v oblasti využití FV článků.

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

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 $\mu\text{c-Si:H}$ Solar Cells Prepared in a Batch-Type Single Chamber Reactor. Princeton.
- [26] LINDON, J.; KOPPENAAL, 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.; KREWNIAK, 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.; FAÏ, 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 kremík pre fotovoltaické aplikácie: vplyv depozičných podmienok na štruktúru a mikroštruktúru. In: *Sborník z 2. České fotovoltaické konferencie*. 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 morfológie 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] TAKAHASHI, 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 – Alternatívne zdroje energie*. Žilina: Elektrotechnická fakulta Žilinskej univerzity v Žiline, Slovenská elektrotechnická spoločnosť, 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 – Geminga [30]	19
Obr. 2 – Slunce [29]	19
Obr. 3 – Struktura Slunce [29]	20
Obr. 4 – Solární parní stroj [30]	21
Obr. 5 – Možnosti využití slunečního záření [2]	22
Obr. 6 – A. E. Becquerel [22]	23
Obr. 7 – Závislost kinetické energie uvolněného elektronu na frekvenci záření [36] ..	24
Obr. 8 – Fotoelektrický jev [21]	24
Obr. 9 – Princip FV článku a náhradní schéma [50]	25
Obr. 10 – Předchůdce současného mc-Si FV článku [22]	26
Obr. 11 – Vědci v Bell Labs [22]	26
Obr. 12 – 1. funkční Si FV článek [22]	27
Obr. 13 – Si FV článek s p-vrstvou obohacenou He [22]	27
Obr. 14 – Článek používaný v 70. l. 20. st. [22]	27
Obr. 15 – „Violet cells“ [22]	27
Obr. 16 – „Black cells“ [22]	27
Obr. 17 – Předpokládaný pokles v zastoupení FV článků z c-Si [36]	29
Obr. 18 – Vznik pásové struktury Si [36]	29
Obr. 19 – Schématické znázornění pásové struktury vodičů, polovodičů a izolantů [50]	30
Obr. 20 – Zjednodušené pásové schéma přímého (vlevo) a nepřímého polovodiče [36]	31
Obr. 21 – Schématické znázornění vlastních a příměsových vodičů [50]	32
Obr. 22 – Nosiče elektrického náboje v p-n přechodu [50]	33
Obr. 23 – Schématické znázornění průběhu výroby FV článků I. generace [5]	34
Obr. 24 – Czochralského proces [21]	34
Obr. 25 – Možnosti řezání ingotů (vlevo pila kruhového tvaru, vpravo vícedrátková pila) [21]	35
Obr. 26 – Srovnání tloušťky lidského vlasu (vlevo) s tloušťkou tenké vrstvy (vpravo) [5]	38
Obr. 27 – Vývoj účinnosti a cen FV článků I. a II. generace v letech 2005 až 2020 [36]	39
Obr. 28 – Struktura FV článků II. generace (vlevo superstrate, vpravo substrate configuration) [27]	41
Obr. 29 – TF FV panel [27]	42
Obr. 30 – Spektrum slunečního záření, využitelná a zatím nevyužitelná část FV články na bázi c-Si [36]	43
Obr. 31 – Schéma tandemového článku [22]	45
Obr. 32 – Hodnota účinnosti v závislosti na šířce zakázaného pásu subčlánků [22]	45
Obr. 33 – p-i-n přechod [63]	45
Obr. 34 – Difúze elektronů a děr v p-i-n přechodu [63]	45
Obr. 35 – Struktura tandemového článku [11]	48
Obr. 36 – Závislost koeficientu absorpce na energii fotonů, resp. jejich vlnové délce pro c-Si, $\mu\text{c-Si:H}$ a a-Si:H [57]	48
Obr. 37 – Závislost kvantové účinnosti na vlnové délce slunečního záření pro a-Si:H a $\mu\text{c-Si:H}$ [32]	48

Obr. 38 – Krystalová mřížka a-Si [59].....	49
Obr. 39 – Srovnání struktury c-Si a a-Si [59]	49
Obr. 40 – Znázornění chvostů a hlubokých stavů [79]	50
Obr. 41 – Nehomogenní elektrické pole p-i-n přechodu u a-Si [79].....	51
Obr. 42 – Vývoj účinnosti a-Si:H FV článků [82].....	52
Obr. 43 – VA charakteristika $\mu\text{c-Si:H}$ článku [37].....	53
Obr. 44 – Závislosti mezi tloušťkou vrstvy a rezistivitou, resp. pohyblivostí a koncentrací nosičů elektrického náboje [11]	54
Obr. 45 – Hexagonální struktura ZnO [11]	55
Obr. 46 – Srovnání VA charakteristik a-Si:H, $\mu\text{c-Si:H}$ a a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ článků [82].	57
Obr. 47 – Rozdíl mezi PVD a CVD metodami [36]	58
Obr. 49 – Uspořádání vf zdroje a reaktoru pro buzení doutnavého výboje [38]	61
Obr. 50 – L typ přířizpůsobovacího členu [38].....	61
Obr. 51 – Zjednodušené schéma zapojení reaktoru [38]	62
Obr. 52 – Fázový diagram růstu Si TF [7].....	63
Obr. 53 – SWE u různých typů Si článků [32].....	65
Obr. 54 – Depoziční aparatura SAMCO PD 220NA.....	65
Obr. 55 – Schématické znázornění depoziční aparatury	65
Obr. 56 – Ultrazvukový čistící přístroj Elmasonic S 10 H.....	66
Obr. 57 – Spektrum elektromagnetického záření a jeho molekulární efekty [36]	72
Obr. 58 – UV-Vis spektrofotometr SPECORD 210 BU, měřící místo.....	73
Obr. 59 – Schéma UV-Vis spektrofotometru SPECORD 210 BU [72].....	74
Obr. 60 – Ukázka I ze SW OriginPro 8.6	76
Obr. 61 – Ukázka II ze SW OriginPro 8.6.....	77
Obr. 62a-f – Transmittanční spektra pro jednotlivé Si TF.....	78
Obr. 63 – Porovnání transmittančních spekter.....	78
Obr. 64 – Vysvětlení Swanepoelova modelu [68].....	81
Obr. 65 – Transmittanční spektra.....	84
Obr. 66 – Ukázka ze SW TF-SpecFit.....	86
Obr. 67 – Vliv zředění na tloušťku TF	89
Obr. 68a-f – Disperzní křivky pro jednotlivé TF.....	90
Obr. 69 – Porovnání disperzních křivek	91
Obr. 70 – Závislost hodnoty efektivní optické šířky zakázaného pásu na zředění.....	92
Obr. 71 – Schématické znázornění spektroskopické elipsometrie [72]	94
Obr. 72 – Schématické znázornění lineární (a), kruhové (b) a eliptické (c) polarizace [73].....	94
Obr. 73 – Tvar polarizační elipsy v závislosti na fázovém rozdílu δ (Δ) [72].....	95
Obr. 74 – Blokové schéma spektroskopického elipsometru [72].....	96
Obr. 75 – Elipsometr SENTECH SE850	96
Obr. 76 – Ukázka ze SW SpectraRay3	97
Obr. 77 – Znázornění elipsometrických parametrů [72]	99
Obr. 78 – Příklad modelu pro fitování (vzorek a-Si:H 03_19).....	99
Obr. 79 – Závislost elipsometrických parametrů na vlnové délce pro vzorek a-Si:H 03_01	100
Obr. 80 – Závislost elipsometrických parametrů na vlnové délce pro vzorek a-Si:H 03_26	100
Obr. 81a-f – Závislosti absorpčního koeficientu na energii fotonů, resp. vlnové délce pro jednotlivé TF	102

Obr. 82 – Porovnání závislosti absorpčního koeficientu na energii fotonů, resp. vlnové délce.....	103
Obr. 83a-f – Závislosti extinkčního koeficientu na vlnové délce pro jednotlivé TF ..	105
Obr. 84 – Porovnání závislosti extinkčního koeficientu na vlnové délce.....	105
Obr. 85a-f – Disperzní křivky pro jednotlivé TF.....	106
Obr. 86 – Porovnání disperzních křivek jednotlivých TF	107
Obr. 87a-f – Závislosti penetrační hloubky na energii fotonů, resp. vlnové délce pro jednotlivé TF	109
Obr. 88 – Porovnání závislosti penetrační hloubky na energii fotonů, resp. vlnové délce.....	110
Obr. 89 – Taucovy grafy pro vzorky a-Si:H 03_01 a 03_26	111
Obr. 90 – Znázornění vibračních pohybů molekul [76].....	113
Obr. 91 – FTIR spektrometr NICOLET 380	114
Obr. 92 – Michelsonův interferometr [36]	114
Obr. 93 – Schéma FTIR spektrometru NICOLET 380 [72].....	115
Obr. 94 – Princip techniky spekulární reflektance [36].....	117
Obr. 95 – Smart iTR Ge nástavec [72].....	118
Obr. 96a-f – IR spektra pro jednotlivé TF	120
Obr. 97 – Příklad Pearsonovy VII funkce [72]	122
Obr. 98 – Závislost podílu SiH a SiH ₂ v TF na poměru zředění	124
Obr. 99 – Vibrační módy Si-H vazeb [72]	125
Obr. 100 – Detailní část IR spekter TF vzorků pro vlnčet ~ 2000 cm ⁻¹	126
Obr. 101 – Původní a dekomponované (obr. dole) IR spektrum vzorku a-Si:H 03_01	127
Obr. 102 – Původní a dekomponované (obr. dole) IR spektrum vzorku a-Si:H 03_07	127
Obr. 103 – Pozice absorpčního pásu LSM a HSM jako rostoucí funkce zředění.....	127
Obr. 104 – Závislost podílu dutin na poměru zředění	129
Obr. 105 – Schéma Stokesova a anti-Stokesova rozptylu [80]	133
Obr. 106 – Schéma disperzního Ramanova spektroskopu [72].....	134
Obr. 107 – DXR Ramanův mikroskop	134
Obr. 108 – Automatický mikroskopický stole ProScan [72]	134
Obr. 109 – Ramanovo spektrum skleněného substrátu, c-Si a a-Si [72]	136
Obr. 110 – Vliv energie excitačního laseru na c-Si a a-Si [72].....	137
Obr. 111a-f – Ramanova spektra pro jednotlivé TF	139
Obr. 112 – Podíl amorfni a krystalické fáze v závislosti na poměru ředění.....	140
Obr. 113 – Detailní část Ramanových spekter TF vzorků pro vlnčet ~ 500 cm ⁻¹	142
Obr. 114 – Původní a dekomponované (obr. dole) Ramanovo spektrum vzorku a-Si:H 03_01	142
Obr. 115 – Původní a dekomponované (obr. dole) Ramanovo spektrum vzorku a-Si:H 03_16	143
Obr. 116 – Rozdíl v Ramanových spektrech jednotlivých fází Si	143
Obr. 117 – Závislost Ramanova posunu TO módu a-Si na poměru zředění	144
Obr. 118 – Schéma difrakce [23]	146
Obr. 119 – Schématické znázornění Braggovy rovnice [6].....	148
Obr. 120 – Difraktometr PANalytical X'Pert Pro.....	149
Obr. 121 – Goniometr a detektor PIXcel	149
Obr. 122 – Schématické znázornění Bragg-Brentano geometrie [53].....	150
Obr. 123 – Geometrie měření TF [72]	151

Obr. 124 – Charakteristické spektrum RTG záření [53].....	152
Obr. 125a-f – Difraktogramy pro jednotlivé TF.....	156
Obr. 126 – Ukázka difraktogramů pro různou střední velikost krystalitů u Si.....	159
Obr. 127 – Ukázka ze softwaru PANalytical X'Pert HighScore Plus.....	160
Obr. 128 – Difraktogram bez pozadí a difraktogram dekomponovaný (obr. dole) vzorku a-Si:H 03_01	161
Obr. 129 – Difraktogram bez pozadí a difraktogram dekomponovaný (obr. dole) vzorku a-Si:H 03_26	162
Obr. 130a,b – Referenční polohy 2θ difrakčních linií s jejich rovinami a intenzita pro Si a Si₄H [76].....	162
Obr. 131 – Závislost velikosti krystalitů na poměru zředění.....	164

Seznam tabulek

Tab. 1 – Hodnoty normálního součinu $\mu^0\tau^0$ a odpovídající driftové délky pro intenzitu elektrického pole $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ a vrstvy deponované na skleněný substrát	47
Tab. 2 – Rozdíly mezi parametry různých typů Si FV článků	57
Tab. 3 – Přehled aplikovaných depozičních parametrů	68
Tab. 4 – Přehled Maxwellových rovnic v integrálním a diferenciálním tvaru	69
Tab. 5 – Klasifikace metod molekulové spektroskopie	71
Tab. 6 – Hodnoty transmitancí vzorku a-Si:H 03_01 pro vybrané vlnové délky	77
Tab. 7 – Disperzní modely pro určení indexu lomu a extinkčního koeficientu	83
Tab. 8 – Přehled tloušťky jednotlivých TF a fitovacích parametrů	88
Tab. 9 – Hodnoty indexu lomu pro TF pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky	91
Tab. 10 – Hodnoty efektivní optické šířky zakázaného pásu pro jednotlivé TF	92
Tab. 11 – Hodnoty absorpčního koeficientu pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky	101
Tab. 12 – Hodnoty extinkčního koeficientu pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky	104
Tab. 13 – Hodnoty indexu lomu pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky	107
Tab. 14 – Hodnoty penetrační hloubky pro vybrané energie fotonů, resp. vlnové délky	109
Tab. 15 – Porovnání hodnoty šířky zakázaného pásu pro jednotlivé TF, hodnoty parametru B	110
Tab. 16 – Vybrané spektrální křivky pro oblast spektroskopie	121
Tab. 17 – Přehled nařítovaných parametrů z IR spekter	123
Tab. 18 – Hodnoty mikrostrukturního faktoru a obsahu vodíku	129
Tab. 19 – Hodnoty optické šířky zakázaného pásu	130
Tab. 20 – Přehled nařítovaných parametrů z Ramanových spekter	140
Tab. 21 – Typ a poloha fononových módů v Si TF	141
Tab. 22 – Hodnoty parametru krystalinity	145
Tab. 23 – Přehled nařítovaných parametrů z difraktogramů	161
Tab. 24 – Hodnoty průměrné velikosti krystalitů	164
Tab. 25 – Přehled analyzovaných vlastností Si TF	166