

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ**

## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Příprava a studium křemíkových multivrstevnatých  
superstruktur  $a$ -Si:H/SiO<sub>2</sub> pro oblast PV**

**vedoucí práce: Ing. Pavel Calta, Ph.D.  
autor: Bc. Lukáš Kocourek**

**2014**

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2013/2014

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lukáš KOCOUREK**  
Osobní číslo: **E11N0020P**  
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**  
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**  
Název tématu: **Příprava a studium křemíkových multivrstevnatých superstruktur a-Si:H/SiO<sub>2</sub> pro oblast PV**  
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

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

1. Charakterizujte pojem superstruktura a uveďte přednosti a možnosti její využití.
2. Seznamte se s přípravou substrátů, depoziční aparaturou určenou pro přípravu tenkých vrstev a s přístroji pro analýzu strukturních a optických vlastností zkoumaných vrstev.
3. Připravte sérii vzorků.
4. Změřte a vyhodnoťte základní optické parametry (propustnost, optickou šířku zakázaného pásu polovodiče, index lomu) z měření na UV/Vis spektrometru a spektroskopickým elipsometru a analyzujte mikrostrukturní parametry ze spektrometrického měření v infračervené oblasti (FTIR) a z Ramanovy spektroskopie.
5. Uveďte závěry pro oblast fotovoltaiky a fotoniky.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Brendel, R.: Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells ? Physics and Technology. Wiley 2003, ISBN 978-3-527-40376-9
2. Singh, J.: Optical properties of Condensed Matter and Applications. John Wiley & Sons, Ltd 2007, ISBN 978-0-470-02192-7
3. Losurdo, M.: Defining and Analysing the Optical Properties of Materials at the Nanoscale. NanoCharM 2010, ISBN 978-3-901578-22-9

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Pavel Calta, Ph.D.

Nové technologie - výzkumné centrum

Datum zadání diplomové práce:

14. října 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2014

  
Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.

děkan



  
Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.

vedoucí katedry

V Plzni dne 14. října 2013

## **Anotace**

Předkládaná diplomová práce „Příprava a studium křemíkových multivrstevnatých superstruktur a-Si:H/SiO<sub>2</sub> pro PV“ se zabývá technikami přípravy tenkých vrstev (PVD, CVD, PECVD), metodami jejich identifikace (optickou a strukturní analýzou vrstev) pomocí Ramanovy spektroskopie, FTIR, XRD, UV-Vis spektrofotometrie a spektroskopické elipsometrie. V praktické části je popsána příprava substrátů a multivrstevnatých vzorků, jejich žhání a následná analýza (z výše zmíněných metod). K této činnosti bylo použito vybavení na pracovišti NTC ZČU v Plzni.

## **Klíčová slova**

Fotovoltaika, tenká vrstva, Si/SiO<sub>2</sub>, superstruktura, optické a strukturní vlastnosti, depozice, depoziční aparatura, polovodičová technika, FTIR, Ramanova spektroskopie, PECVD, PVD.



## **Abstract**

This diploma thesis "Preparation and study of silicon multilayer superstructures a-Si:H/SiO<sub>2</sub> for PV" deals with the techniques of thin films (PVD, CVD, PECVD), methods of their identification (optical and structural analysis) using Raman spectroscopy, FTIR, XRD, UV-Vis spectrophotometry and spectroscopic ellipsometry. The practical part of this work describes the preparation of substrates and multilayered samples, subsequent their annealing and analysis (of the above methods). For this research, there were used facilities at NTC of University of West Bohemia in Pilsen.

## **Key words**

Photovoltaics, thin film, Si/SiO<sub>2</sub>, superstructures, optical and structural properties, deposition, deposition equipment, semiconductor technique, FTIR, Raman spectroscopy, PECVD, PVD.

## **Prohlášení**

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

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

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

V Plzni dne 7.5.2014

Bc. Lukáš Kocourek

.....

## Poděkování

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

„Tento výsledek vznikl v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI.“

## Obsah

<b>OBSAH</b> .....	<b>- 7 -</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>- 8 -</b>
<b>I. ÚVOD</b> .....	<b>- 9 -</b>
<b>II. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY A PŘEHLED LITERATURY</b> .....	<b>- 10 -</b>
<b>1. FOTOVOLTAIKA</b> .....	<b>- 10 -</b>
1.1 Historie fotovoltaiky .....	- 10 -
1.2 Fyzikální princip fotovoltaického článku .....	- 11 -
1.3 Základní typy fotovoltaických článků .....	- 12 -
1.4 Fotovoltaické články v komerční praxi .....	- 14 -
1.5 Nové trendy a směry vývoje v oboru fotovoltaických článků .....	- 15 -
<b>2. KŘEMÍK</b> .....	<b>- 18 -</b>
2.1 Historie objevu .....	- 18 -
2.2 Výskyt .....	- 18 -
2.3 Základní fyzikálně-chemické vlastnosti .....	- 19 -
2.4 Výroba a využití .....	- 19 -
2.5 Sloučeniny křemíku a jejich význam .....	- 20 -
<b>3. TENKÉ VRSTVY</b> .....	<b>- 21 -</b>
3.1 Historie tenkých vrstev .....	- 22 -
3.2 Používané substráty (podložky) .....	- 22 -
3.3 Předdepoziční příprava .....	- 23 -
3.4 Depozice tenkých vrstev .....	- 24 -
3.5 Fyzikální metody .....	- 25 -
3.6 Chemické metody .....	- 28 -
3.7 Další metody nanášení tenkých vrstev .....	- 31 -
<b>4. SUPERSTRUKTURY</b> .....	<b>- 32 -</b>
4.1 Přípravy superstruktur Si/SiO <sub>2</sub> .....	- 33 -
4.2 Poddepoziční tepelné žhánění .....	- 34 -
4.3 Problémy, které je třeba v budoucnu vyřešit .....	- 35 -
4.4 Potenciální aplikace struktury Si/SiO <sub>2</sub> .....	- 35 -
<b>III. CÍLE</b> .....	<b>- 36 -</b>
<b>IV. ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ</b> .....	<b>- 37 -</b>
<b>1 POPIS EXPERIMENTU</b> .....	<b>- 37 -</b>
<b>2 ANALÝZA VRSTEV</b> .....	<b>- 39 -</b>
2.1 Měření tloušťky a pnutí vrstev .....	- 40 -
2.2 Strukturní vlastnosti vrstev .....	- 41 -
2.3 Optické vlastnosti vrstev .....	- 49 -
<b>V. VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>- 53 -</b>
<b>1 ANALÝZA JEDNODUCHÝCH SUBVRSTEV A-Si:H A SiO<sub>2</sub></b> .....	<b>- 53 -</b>
<b>2 MULTIVRSTVY Si/SiO<sub>2</sub></b> .....	<b>- 57 -</b>
<b>VI. ZÁVĚR</b> .....	<b>- 68 -</b>
<b>VII. POUŽITÁ LITERATURA</b> .....	<b>- 69 -</b>

## Seznam použitých symbolů a zkratk

a-Si	amorfní křemík	
a-Si:H	amorfní hydrogenizovaný křemík	
CVD	chemická depozice z plynné fáze	
c-Si	krystalický křemík	
eV	elektronvolt	
$E = h\nu$	energie fotonu	[eV]
$E_g$	šířka zakázaného pásu	[eV]
FT-IR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	
GaAs	galium arsenid	
$I_0$	intenzita v maximu difrakční čáry	[cps]
$I_{int}$	integrální intenzita difrakční čáry	[cps]
MBE	molekulární epitaxe	
MOCVD	organo-kovová chemická depozice z plynné fáze	
m-Si	monokrystalický křemík	
nc-Si	nanokrystalický křemík	
pc-Si	polykrystalický křemík	
PECVD	chemická depozice z plynné fáze podpořená plazmou	
PS	porézní křemík	
SLs	superstruktury („superlattices“)	
Si	křemík	
SiO <sub>2</sub>	oxid křemičitý	
W <sub>p</sub>	watt peak - jednotka špičkového výkonu fotovoltaické elektrárny	
W	watt – jednotka výkonu	
XRD	rentgenová difrakční analýza	
μc-Si	mikrokrystalický křemík	
$h$	Planckova konstanta ( $6,6262 \cdot 10^{-34}$ Js)	[J.s]
$\nu$	frekvence záření	[Hz]
$c$	rychlost světla ve vakuu ( $2,998 \cdot 10^8$ m.s <sup>-1</sup> )	[m.s <sup>-1</sup> ]
$\vartheta$	Braggův úhel	[rad]
$\beta$	integrální šířka difrakční čáry	[°]
$\Phi$	tvarový faktor difrakční čáry	[-]

## I. Úvod

Kdysi bylo slunce považováno za životadárce planety. S rozvojem vzdělávání a průmyslu začalo být slunce chápáno jako zdroj energie. Přesto je velká část současné spotřeby energie pokryta spalováním fosilních neobnovitelných paliv. To negativně ovlivňuje životní prostředí. Přitom nám slunce nabízí každý den 10 000 krát více energie, než na naší planetě potřebujeme. Přírodní zdroje energie jsou používány od počátku lidské společnosti.

Energie je jednou z našich základních a nejdůležitějších potřeb. Činnost, pohyb a vývoj, to vše je doprovázeno přeměnami energie z jedné formy do formy jiné. K tomu, aby systém fungoval, potřebuje stálou dodávku energie. Nejvýznamnější formou energie pro naši civilizaci je bezpochyby elektřina. Lze ji totiž snadno rozvádět i snadno využívat a bez problémů se dá přeměnit na všechny ostatní formy energie. Naše technická civilizace je na ní tak závislá, jako jsou živé organismy závislé na potravě nebo rostliny na slunečním záření. Právě energie ze slunečního záření působí jako protiklad pro výrobu elektřiny z tepelných a jaderných elektráren a naděje pro získávání čisté energie. Pro přímé využití sluneční energie je potřeba ovšem vhodného zařízení, které je schopné přeměnit energii slunečního záření na elektřinu. Nejběžnějším takovým zařízením je fotovoltaický článek [1, 2].

V posledních letech proběhl bouřlivý vývoj v oblasti fotovoltaiky a její aplikace v praxi, i v ČR. Mnoho úsilí bylo věnováno materiálovému výzkumu pro oblast PV. Jednou z nových cest ke zvýšení účinnosti fotovoltaiky je syntéza nových nanostruktur na bázi křemíku s řízenou velikostí a distribucí nanokrystalů. Velkou předností této technologie je kompatibilita se stávající křemíkovou technologií. Zajímavým příkladem se jeví použití superstruktur Si/SiO<sub>2</sub> (SLs) s nanometrickými křemíkovými vrstvami, které jsou od sebe oddělené vrstvami oxidu křemíku, pro nejsvrchnější část tandemové konfigurace solárního článku 3. generace. V těchto strukturách může být velikost a hustota křemíkových nanokrystalů kontrolována změnou tloušťky vrstev jednotlivých subvrstev. Zmenšením křemíkových nanokrystalů dochází k rozšíření zakázaného pásu celkové superstruktury a tím je struktura schopna absorbovat fotony s vysokou energií. To má za následek vyšší efektivitu celého solárního článku.

Superstruktura je materiál obsahující několik tenkých vrstev, které se periodicky opakují. Struktura je navržena tak, aby získala specifické elektronické a fotonické vlastnosti. Řízená změna v tloušťce subvrstev nebo jejich chemického složení má za následek změnu těchto vlastností, např. šířky zakázaného pásu [4].

## II. Současný stav problematiky a přehled literatury

### 1. Fotovoltaika

Pojem fotovoltaika je odvozen ze dvou slov, z řeckého φως [phos] = světlo a ze jména italského fyzika Alessandra Volty. Ten ve svých pracích definoval pojem elektrické napětí a zkonstruoval první galvanický článek [1, 2].

Fotovoltaika, nebo také přímá přeměna energie slunečního záření na elektřinu, se stala jedním z nejdynamičtěji se rozvíjejících odvětví. Stává se běžnou součástí našeho života. Napájení většiny kalkulaček a hodinek je zajištěno pomocí fotovoltaických článků. Ty se objevují i jako ohebné panely našité na batohu nebo oblečení. To je výhodné, např. pro mobilní telefon či GPS, které udrží v provozu třeba i na dlouhé horské túře. Na venkově v Indii nebo v Africe je fotovoltaický systém často tím nejjednodušším, nejlevnějším a většinou také jediným zdrojem elektřiny.

Fotovoltaika již přestala být „kosmickou technologií“. Obrovský růst produkce snížil ceny natolik, že je fotovoltaický systém velmi dobrým doplňkem ke klasickému připojení k elektrické síti. Je možné, že kombinace zvyšujících se cen energie, snižování energetické náročnosti spotřebičů a klesajících cen fotovoltaických panelů již v blízké budoucnosti změní i oblast „velké“ energetiky. Předpokládá se, že 21. století se může stát stoletím solární energie. A fotovoltaika v tom bude určitě hrát zásadní roli [3].

#### 1.1 Historie fotovoltaiky

Dějiny fotovoltaiky se začali psát roku 1839. Tehdy pouze 19letý francouzský fyzik Alexander Edmond Becquerel vložil do nádoby rozdělené průlinčitou stěnou dvě platinové elektrody, následně nádobu naplnil elektrolytem. Elektrody připojil k citlivému galvanometru a nádobu zakryl tak, aby se do ní nedostalo světlo. Ručička galvanometru nevykazovala žádnou výchylku. Když však sundal víko z nádoby a osvětlil elektrody, objevilo se mezi elektrodami napětí, které zaznamenal galvanometr. Takovéto uspořádání elektrod a elektrolytu se při osvětlení stalo zdrojem napětí - A. Becquerel objevil fotovoltaický jev. Byla tak poprvé pozorována přímá přeměna energie světla na elektřinu. Trvalo ale více než 120 let, než se tento jev využil k většímu praktickému užití [1, 3].

První opravdový fotovoltaický článek (v pevné fázi, jenž neobsahoval elektrolyt) vyrobili Adams a Day v roce 1877. K jeho výrobě použili selen. Další důležitý krok učinil roku 1883 Charles Fritts. Jeho první články už byly o ploše 30 cm<sup>2</sup> a jejich účinnost se pohybovala okolo 1 %. Na začátku bránilo vývoji především nedostatečné teoretické

pochopení fotoelektrického jevu. Podstatným krokem k modernímu fotovoltaickému článku byla metoda přípravy monokrystalického křemíku, kterou vyvinul Jan Czochralski.

Fotovoltaický článek vyrobený z křemíku si v roce 1946 patentoval Russell S. Ohl (v USA). Křemíkové fotovoltaické články dopované jiným prvkem (články s p-n přechodem), které měly účinnost okolo 6 %, byly vyrobeny v roce 1954 v Bellových laboratořích. Tato účinnost už byla použitelná pro praktické užití, cena článků byla ale stále příliš vysoká (z důvodu používání velmi čistého křemíku).

K významnému prohloubení oblasti fotovoltaiky přispěl masivní rozvoj polovodičové techniky, neboť oba obory byly založeny na křemíkové technologii. Masové použití křemíku vedlo k zefektivnění a zlevnění jeho výroby. Významnou úlohu sehrála fotovoltaika v kosmickém průmyslu (po r. 1958), kde se stala hlavním zdrojem elektrické energie družic. Dalším milníkem ve výzkumu fotovoltaiky se stala celosvětová ropná krize v 70. letech. Narostl totiž význam obnovitelných zdrojů elektrické energie, kde Slunce hraje hlavní roli [1, 3].

## 1.2 Fyzikální princip fotovoltaického článku

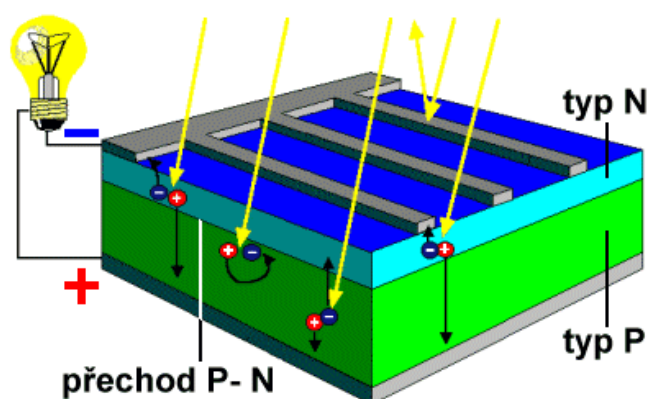
Princip článku je založen na fotovoltaickém jevu. Při tomto fyzikálním jevu jsou elektrony uvolňovány (vyzařovány, emitovány) z látky v důsledku absorpce elektromagnetického záření látkou. Emitované elektrony jsou nazývány fotoelektrony a jejich uvolňování je označováno jako fotoelektrická emise (fotoemise).

V případě, že jev probíhá na povrchu látky (při působení vnějšího elektromagnetického záření), elektrony se uvolňují do okolí látky, hovoří se o vnějším fotoelektrickém jevu. Fotoelektrický jev však může probíhat i uvnitř látky, kdy uvolněné elektrony látku neopouští, ale zůstávají v ní jako vodivostní elektrony. V takovém případě se hovoří o vnitřním fotoelektrickém jevu [1, 3].

Sluneční záření je tvořeno fotony (pojmenovány A. Einsteinem). Tyto kvanta elektromagnetické energie jsou schopna předat svou energii elektronu, který se nachází v kovu nebo v polovodiči. Fotovoltaický článek je v podstatě polovodičová dioda. Základem je tenká křemíková destička s vodivostí typu P. Vodivost typu P vzniká dodáním trojmocné příměsi, akceptoru (In, Ga, Al, B). Vzniknou volné kladné náboje, tzv. „díry“. Na vodivosti typu P je při výrobě vytvořena tenká vrstva polovodiče typu N – některé atomy základního prvku se nahrazují atomy pětimocného prvku, donory (P, As, Sb, Bi). V krystalové mřížce přebývají elektrony, které se nezúčastní vazby a přispívají ke zvětšení vodivosti monokrystalu. Mezi vrstvami je vytvořen tzv. PN přechod.



Při spojení polovodičů s vodivostí typu P a vodivostí typu N se na tomto přechodu vytvoří vyprázdněná oblast a následně difúzní napětí (křemík 0,56 V). Při dopadu fotonů vzniká v polovodiči vnitřní fotoelektrický jev a začnou se generovat páry elektron-díra (obr. 1). Při připojení spotřebiče se začnou kladné a záporné náboje vyrovnávat a obvodem začne procházet elektrický proud. Pokud je požadováno vyšší elektrické napětí nebo proud, jednotlivé články se zapojí sériově či paralelně. Články se tak sestavují do fotovoltaického panelu [1, 3].



Obr. 1. Schéma fotovoltaického článku (převzato z [1]).

Energie fotonů s kratší vlnovou délkou (větší energií) není úplně transformována na elektrickou energii. Z toho důvodu nelze s takovýmto článkem dosáhnout využití energie záření větší než asi 55 %. U reálného fotovoltaického článku existují ještě další ztráty, proto se v praxi dosahuje účinnosti jen mezi 10 až 20 %. Například výkon křemíkových fotovoltaických článků o ploše 1 m<sup>2</sup> je 80 – 100 W, účinnost přeměny energie závisí na struktuře materiálu a způsobu výroby článku [1, 3, 9].

### 1.3 Základní typy fotovoltaických článků

Byla vyvinuta celá řada typů a konstrukcí fotovoltaických článků s využitím různých materiálů. Pro přehlednost se rozlišují čtyři generace fotovoltaických článků.

**První generace („wafer-based“) PV článků** - zvládnutá výroba monokrystalického křemíku pro polovodičový průmysl vedla k jeho použití ve fotovoltaických článcích 1. (nejstarší) generace. Články jsou vyráběné z destiček (waferů) monokrystalického křemíku, na nichž je vytvořen velkoplošný p-n přechod. Tento typ článku se vyznačuje dobrou účinností, dlouhodobou stabilitou výkonu a v současné době je to stále nejpoužívanější typ

fotovoltaických článků (80 % solárních článků na trhu) [5]. Nevýhodou je relativně velká spotřeba velmi čistého, a tedy drahého křemíku.

Křemíkové wafery vznikají řezáním z křemíkového ingotu. Zatímco na počátku vývoje se vyráběly solární články ze substrátů o tloušťce 0,5 mm, postupně se jejich tloušťka snižuje. Je to zejména kvůli skutečnosti, že spotřeba křemíku na tyto články je příliš vysoká. Uvádí se, že při tloušťce substrátu 220  $\mu\text{m}$  se spotřebuje na výrobu solárních článků (o jednotkovém výkonu 1 Wp) 9 g křemíku [2, 3].

**Druhá generace („thin film“) PV článků** – hlavním cílem této generace článků je snížení nákladů na jejich výrobu při použití tenkých vrstev. Polovodivé vrstvy jsou různými technologiemi nanášeny na podložku (sklo, plast, ...). Tloušťka celého článku je přibližně 1  $\mu\text{m}$ , tj. oproti první generaci menší asi 600 krát. Spotřeba materiálu je výrazně menší a tím je nižší také cena. Hlavní nevýhodou oproti článkům 1. generace je nižší účinnost a menší stabilita (účinnost klesá s časem). Vědecké pokroky ale ukazují rostoucí trend účinnosti. V závislosti na materiálech dosahují současné tenkovrstvé fotovoltaické články účinnosti 8 až 10 %. V poslední době se tenkovrstvé články prosazují hlavně v aplikacích, kde se požaduje pružnost a ohebnost. Zatímco články 1. generace jsou výlučně na bázi křemíku, pro výrobu tenkovrstvých solárních článků se používá celá řada materiálů (např. CdTe, GaAs). Často se tyto materiály kombinují [2, 3].

**Třetí generace („organic dye“) PV článků** – v PV člancích 3. generace dochází k přeměně slunečního záření na energii v organických látkách. Řadí se sem systémy, které využívají k oddělení nábojů jiné metody než p-n přechod a často také jiné materiály než polovodiče. Jsou to například fotoelektrochemické (fotogalvanické) články, polymerní články složené zpravidla z polymeru s konjugovanými dvojnými vazbami a molekul fullerenu (molekuly kulového tvaru tvořené uhlíkem). Začínají se prosazovat také nanostruktury ve formě uhlíkových nanotrubiček nebo nanotyčinek nebo struktury vytvořené nanesením tzv. kvantových teček na vhodnou podložku. Výhodou těchto struktur je možnost cíleně ovlivňovat (vyladit) optické a elektrické vlastnosti. Další výhodou je velké (100 $\times$ ) snížení nákladů na výrobu těchto článků. Nízká účinnost (2 % v praxi a 4% v laboratorních podmínkách) a často malá stabilita a životnost prozatím tyto články diskvalifikuje pro masové použití. Blízko komerčnímu využití jsou flexibilní fotovoltaické moduly založené na organických polymerech. Slibné výsledky vykazuje multivrstevnatá konfigurace fotovoltaického článku, kde je každá vrstva schopna efektivně využít širokou část slunečního

spektra. Je to díky tomu, že každá vrstva dokáže zužít světlo v daném rozsahu vlnových délek. Záření, které využít nemůže, propustí do hlubších vrstev, kde se dále absorbuje [2, 3].

#### **1.4 Fotovoltaické články v komerční praxi**

V současnosti se většina komerčně dostupných fotovoltaických článků vyrábí z křemíku. Nejčastěji se setkáváme s následujícími třemi typy křemíkových článků:

##### **Křemíkové monokrystalické články**

Základní a nejstarší typ fotovoltaických článků je vyráběn z monokrystalického křemíku. Vyrábí se z ingotů (tyčí) monokrystalického křemíku většinou Czochralského metodou. Ta spočívá v pomalém tažení zárodku krystalu z taveniny velmi čistého křemíku. Si ingot se vyrábí v průměru několik desítek cm (dokonce až 40 cm), ten je rozřezán na destičky o tloušťce několik desetin milimetru, které tvoří základní část fotovoltaického článku. Takový článek je schopen produkovat proud o velikosti přibližně 35 mA na cm<sup>2</sup> plochy a napětí 0,55 V při plném osvětlení [3, 5]. Tyto články mají teoretickou účinnost 24 %, ale technologicky je reálné dosáhnout účinnosti solárních modulů v rozsahu 14 až 16 % [9]. Tento typ článku tvoří asi 80 % trhu [5].

##### **Fotovoltaické články z polykrystalického křemíku**

Snaha fotovoltaického průmyslu snížit náklady a zvýšit výrobní kapacitu vedly k vývoji nových krystalizačních technik. Se snížením cen křemíku se tento druh fotovoltaického článku stává atraktivnější (výrobní náklady jsou nižší), i když jsou tyto články o něco méně účinné (15 %) než mono-krystalické. Výroba poly-krystalických článků začíná tavením křemíku a ztuhnutím orientovaných krystalů. Dále se ve stanoveném směru z polykrystalického křemíku vyrábí obdélníkový ingot, který je nařezán do bloků a nakonec na tenké plátky [5].

Účinnost polykrystalických článků je o několik procent nižší než u monokrystalických článků, ale dokáží lépe pohlcovat difúzní světlo a světlo, které přichází z boku. Ve výsledku jsou tedy prakticky zcela rovnocenné s články monokrystalickými. Navíc často bývají i levnější [2].

##### **Fotovoltaické články z amorfního křemíku**

Amorfni křemík (a-Si) je připravován depozičními technikami (PECVD, PVD,...) ve formě tenké vrstvy. Náhodné umístění křemíkových atomů ve struktuře amorfního křemíku má velký vliv na elektronické vlastnosti materiálu a to způsobuje např. vyšší hodnotu zakázaného

pásu (1,7 eV) než u krystalického křemíku (1,1 eV). Větší zakázaný pás umožňuje článkům z a-Si absorbovat větší část slunečního spektra [5].

Jejich maximální účinnosti dosažená v laboratoři je v současné době asi 12 %, u modulu s jedním pn přechodem se snižuje po vystavení slunečnímu záření a stabilizuje se kolem 4-8 %. Toto snížení je způsobeno Staebler-Wronskiho efektem, který popisuje změny ve vlastnostech hydrogenovaného amorfního Si [5].

### 1.5 Nové trendy a směry vývoje v oboru fotovoltaických článků

- Telurid kadmia (cadmium telluride, CdTe)
- Diselenid mědi a india (copper indium diselenide, CuInSe<sub>2</sub>, CIGS)
- Články využívající organické látky
- Nanostruktury
- Vícepřechodové struktury (multijunction) [3]

#### **Telurid kadmia nebo sulfid kadmia/telurid kadmia**

Telurid kadmia (CdTe) je považován za perspektivní materiál na výrobu tenkovrstvých solárních článků, který má „ideální“ zakázané pásmo (1,45 eV) a vysoký koeficient absorpce. Byly vyrobeny maloplošné CdTe články s účinností vyšší než 15 %. Pro tuto technologii je však velkým problémem toxicita kadmia. Dalším problémem je dostupnost telluru, což by mohlo způsobit určité omezení suroviny, které následně ovlivňuje výrobní náklady [5].

#### **Diselenid mědi a india, selenid india, galia a mědi**

Diselenid mědi a india (CuInSe<sub>2</sub>) nebo selenid mědi a india (CIGS), jsou polovodičové materiály, které obsahují prvky z I, III a VI skupiny periodické tabulky prvků. Nejlepší dosažená účinnost u tenkovrstvých solárních článků s CIGS je 20 %. Mezi výhody CIGS patří, že mohou být nadeponovány na pružný substrát. Největším problémem této technologie je nedostatek india.

Oba moduly CdTe a CIGS vykazují degradaci ve vysokých teplotách a vlhku a potřebují další povrchové nátěry, které je před degradací chrání. Hlavně tepelné namáhání ve vlhku způsobí degradaci vlastností přechodu a transportních charakteristik minoritních nosičů absorberu [5].

## Organické materiály

Organické solární články a polymerní solární články jsou vyrobeny z tenkých vrstev (tloušťka typicky desítky až stovky nm) organických materiálů jako jsou polymery a nízkomolekulární sloučeniny (pentacen, polyfenylen vinylenu, ftalocyanin mědi a uhlíkové fullereny). V současné době je možné dosáhnout (při použití vodivých polymerů) nejvyšší účinnosti 4-5 %. Výhoda tohoto materiálu spočívá v jeho mechanické ohebnosti a jednorázovém použití. Vzhledem k tomu, že jsou vyrobeny převážně z plastu, je na rozdíl od tradičního křemíku výrobní proces z hlediska nákladů efektivnější (nižší náklady na materiál, vysoká výrobní kapacita výroby), s malými technickými problémy (nevyžaduje podmínky vysoké teploty nebo vysokého vakua) [5].

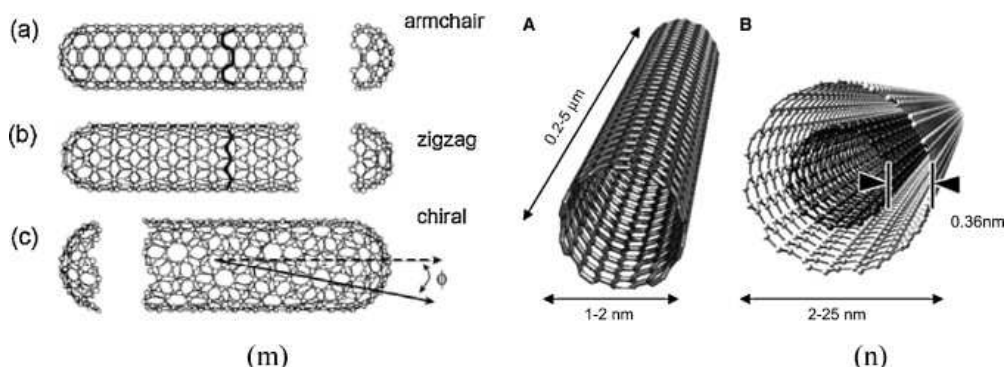
Obvykle je článek tvořen skleněným substrátem, kontaktní vrstvou transparentního ITO (indium tin oxide), vodivým polymerem, fotoaktivní polymerem a zadní kontaktní vrstvou (Al, Ag, atd.). Vzhledem k tomu, že je ITO drahý, se vědci zabývají použitím uhlíkových tenkovrstvých nanotrubiček jako transparentní kontaktní vrstvy.

## Nanostruktury

Z důvodu řízení šířky zakázaného pásu byly zavedeny nanometrické komponenty. Uplatňuje se zde efekt zvaný „quantum confinement“, který umožňuje „nastavit“ potřebnou velikost zakázaného pásu. Dosahované účinnosti jsou ale stále ještě velmi nízké, jen kolem 3 %. Pro zlepšení účinnosti přeměny energie jsou zaváděny nanostruktury, které absorbují více slunečního záření, jako např.: nanotrubičky a kvantové tečky (QDs) [3, 5].

### a) Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky (CNT) jsou vyrobeny z šestiúhelníkové uhlíkové mřížky s vynikajícími mechanickými a elektronickými vlastnostmi. Strukturou nanotrubic je vektor skládající se z "n" počtu řádků a "m" počtu sloupců, které definují, jak se navíjí vrstvy grafénu (individuální grafitová vrstva). Nanotrubičky mohou být buď kovové, nebo polovodičové a rozdělují se do dvou kategorií: jednostěnné nebo víceštěnné (obr. 2) [5].



Obr. 2. Nanotrubičky (m) jednovrstevné a (n) dvojitěné (převzato z [5]).

Speciální povrch typu p a n polovodičového materiálu, tvoří p-n přechod generující elektrický proud. Tato metodika zlepšuje a zvyšuje plochu dostupnou pro výrobu elektrické energie. V současnosti jsou nanotrubičky používány jako průhledné elektrody pro polymerové solární články. Některé vědecké týmy pracují zcela na anorganické bázi nanočásticových solárních článků, na bázi nanočástic CdSe, CdTe, CNTs a nanotyčí vyrobených ze stejného materiálu. Účinnost je zatím stále v rozmezí 3-4 % [5].

### b) Kvantové tečky

Kvantová tečka (QD) je speciální polovodičový systém, který se skládá z kombinace pravidelných skupin materiálů tvarovaných v mnoha různých tvarech. Jsou v měřítku nanometrů a mají nastavitelný zakázaný pás. Jsou označovány jako speciální třída polovodičů.

FV článek s větším a širším zakázaným pásmem pohlcuje více světla, a proto produkuje větší výstupní napětí. Články s malým zakázaným pásmem mají větší proud, ale menší výstupní napětí. Kvantové tečky jsou známy účinností světelných zářičů s různými absorpčními a emisními spektry v závislosti na velikosti částic.

V současné době se výzkum zaměřuje na zvyšování účinnosti konverze fotovoltaických článků. Princip QDs byl realizován pomocí několika polovodičových materiálů. Když byl použit GaAs, měl článek vysoký výkon, ale byl dražší oproti použití polovodiče na bázi křemíku, jako je křemík - oxid křemičitý (Si - SiO<sub>2</sub>), křemík - karbid křemíku (Si - SiC) nebo křemík - nitrid křemíku (Si - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [5].

### Vícepřechodové struktury (multi-junction)

Zásadní výhodou těchto struktur je lepší využití energie slunečního záření, a tedy i dosažení vyšší účinnosti. Ve slunečním spektru jsou fotony o různých vlnových délkách. Ty, které mají energii menší, než je šíře zakázaného pásu daného polovodiče, projdou bez zachycení, u fotonů s větší energií se zase využije jen její část (zbytek je změněn na teplo). Pokud se

vytvoří vícevrstvé struktury, kde každá vrstva využije jinou část světelného spektra, je teoreticky možné využít celé spektrum slunečního záření [3].

Zpravidla se používá struktura, kde ve vrchní vrstvě je polovodič zachycující fotony s vyšší energií a propouštějící fotony s energií nižší, které jsou následně zachyceny polovodičem v nižší vrstvě. Pro jednotlivé vrstvy se používají materiály prvků III. a V. skupiny, např. InP, GaSb, GaAs. Pokud se správně nastaví složení, je možné vyladit šíři zakázaného pásu tak, aby celá struktura využila téměř celou energii dopadajícího záření [3].

## 2. Křemík

Křemík (lat. Silicium, Si) je polokovový prvek, který se hojně vyskytuje v zemské kůře (tvoří asi 26 %). Atomové číslo křemíku je 14 a za pokojové teploty je jeho skupenství pevné. Teplota tání se pohybuje mezi 1410 – 1420 °C (tj. 1683 – 1893 K) a teplota varu křemíku je 2900 – 3200 °C (tj. 3173 – 3573 K). Křemík dosahuje hustoty 2,33 g.cm<sup>-3</sup>. Na Mohsově stupnici tvrdosti má hodnotu 6,5. Křemík je používán jako základní surovina pro výrobu polovodičových součástek, je to základní materiál pro výrobu skla a je důležitou součástí keramických a stavebních materiálů [6].

### 2.1 Historie objevu

Křemík byl poprvé určen, jako součást pazourku a jiných křemíkatých hornin, roku 1787 Antoinem Lavoisierem. Pravděpodobně poprvé vyrobili amorfni křemík Gay-Lussac a Thénard v roce 1811. Stalo se tak poté, co zahřívali draslík s tetrafluorosilanem. Křemík (jako prvek) poprvé izoloval švédský chemik J. J. Berzelius roku 1823. V roce 1824 získal Berzelius amorfni křemík téměř shodným postupem jako o několik let dříve Gay-Lussac [7, 8].

### 2.2 Výskyt

V čisté podobě se křemík v přírodě nevyskytuje, jen ve sloučeninách. Křemík je po kyslíku druhý nejvíce zastoupený prvek v zemské kůře. Je základní složkou většiny hornin, které tvoří zemskou kůru – například pískovcové horniny, jíly, žuly a zvláště pak aluminosilikátové horniny na bázi orthoklasu (aluminosilikáty s obsahem draslíku) nebo plagioklasu (aluminosilikáty s obsahem sodíku). Křemík se tedy vyskytuje v podstatě ve všech vyvěřelých horninách.

Je značně rozšířen ve svých kyslíkatých sloučeninách (sloučeniny s kyslíkem).

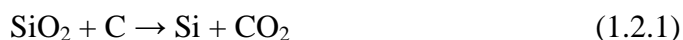
Mineralogicky je nejvýznamnější představitel křemen, chemicky oxid křemičitý SiO<sub>2</sub> (viz podkapitola oxid křemičitý) [6, 7, 8].

### 2.3 Základní fyzikálně-chemické vlastnosti

Křemík je velmi tvrdý polokov s vysokou afinitou ke kyslíku. Krystalizuje ve struktuře podobné diamantu (krychlová struktura). Čistý křemík má z hlediska pásové struktury vlastnosti polovodiče. Má typický modrošedý, kovový lesk a jeho struktura může být od amorfni po krystalickou. Mikrokrystalická forma je mnohem reaktivnější než forma makrokrystalická. Elementární křemík je na vzduchu neomezeně stálý. S kyselinami nereaguje, výjimkou je směs kyseliny fluorovodíkové (HF) a kyseliny dusičné (HNO<sub>3</sub>). Velmi snadno se však rozpouští v zásaditých roztocích (např. v hydroxidu draselném). Lučavkou je křemík oxidován na kyselinu křemičitou [6, 7, 8].

### 2.4 Výroba a využití

V průmyslovém měřítku spočívá výroba křemíku v redukci taveniny velmi čistého oxidu křemičitého v obloukové elektrické peci na grafitové elektrodě, jejíž materiál je spalován na plynný oxid uhličitý podle reakce:



vzniká křemík o čistotě 97 – 99 %. Pro účely elektrotechnického průmyslu je ale tato čistota nedostatečná, výroba elektronických součástek totiž vyžaduje zpravidla křemík o minimální čistotě 99,9999 %. I nepatrné znečištění totiž výrazně ovlivňuje kvalitu vyrobených elektronických součástek [8].

#### Výroba křemíku

Jednou z nejstarších metod pro přípravu vysoce čistého křemíku je zonální tavení. V současné době jsou pro přípravu velmi čistého křemíku používány chemické metody, např. tzv. Siemensův postup (působení chlorovodíku na surový křemík ve fluidním reaktoru za vzniku trichlorsilanu HSiCl<sub>3</sub>). Po nějakou dobu byl alternativou k Siemensově metodě postup DuPontův (tepelný rozklad chloridu křemičitého na vysoce čistém zinku při teplotě 950 °C) [8].

Nejčastější metodou výroby monokrystalického křemíku je řízená krystalizace z taveniny – Czochralského proces. Při této metodě se do křemíkové taveniny vloží zárodečný



krystal vysoce čistého křemíku. Tento krystal se přitom otáčí a pulzuje podle předem určeného programu, přičemž je velmi pečlivě sledována a řízena teplota taveniny. Celý proces probíhá v nádobách z velmi čistého křemene v inertní atmosféře argonu. Na zárodečném krystalu se poté tvoří další vrstvy velmi čistého křemíku. Konečný produkt (ingot křemíku) může mít v průměru až 400 mm a délku do 2 m, a přitom ho tvoří jen jeden krystal. Vyrobený ingot se ochladí, rozřeže na tenké desky (wafery) (typicky 0,5 mm), které se nakonec vyleští [8].

## Užití

Křemík se používá do slitin jako dezoxidační prostředek. Velmi čistý křemík je velice důležitý v technice polovodičů. Častěji se v polovodičových aplikacích ale používá křemík s příměsí jiného prvku, to je důvodem elektronové resp. děrové vodivosti a snížení elektrického odporu. Vznikne tak polovodič typu n a p. Ten pak tvoří základ součástek (např. diody, tranzistory, fotovoltaické články atd.) [6, 7, 8].

## 2.5 Sloučeniny křemíku a jejich význam

### Oxid křemičitý (SiO<sub>2</sub>)

Oxid křemičitý je zřejmě nejvýznamnější anorganickou sloučeninou křemíku. Je to po vodě nejstudovanější chemická sloučenina. Oxid křemičitý je znám v několika alotropických modifikacích: jako šesterečný křemen, kosočtverečný tridymit a čtverečný cristobalit. Existuje také modifikace amorfní. Tyto modifikace mají zcela rozdílné fyzikálně-chemické vlastnosti (např. každá modifikace je stálá v rozsahu určitých teplot a má jinou teplotu tání). Minerály na bázi SiO<sub>2</sub> se jako polodrahokamy vyskytují v různých barevných odstínech, a to podle obsahu malého množství cizorodých prvků způsobujících charakteristické zbarvení krystalického oxidu křemičitého. Téměř čistý oxid křemičitý se nazývá křišťál, fialové zbarvení má ametyst, žlutý je citrín, růžový růženín, hnědý záhněda atd. Objevuje se také v podobě velkého množství různých křemičitanů, jako např. olivín, ortoklas, albit, slídy, kaolit aj. V horninách je nejběžnější  $\alpha$ -křemen, hlavní minerální součást hornin jako je žula a pískovec. Oxid křemičitý se nachází také v rostlinném a živočišném organismu, někdy v dosti značném množství [6, 7, 8].

Chemicky je oxid křemičitý velmi odolný vůči rozmanitým činidlům. Jedině kyselina fluorovodíková ho rozpouští. Roztoky hydroxidů alkalických kovů působí na oxid křemičitý jen málo, nicméně tavením s nimi je převáděn v křemičitan.

Když se roztavený oxid křemičitý ochladí, získá se amorfní sklovitá vrstva –

křemenné sklo. To má výhodu, že snese nejen zahřátí na vysokou teplotu, aniž by měklo (1200 °C), ale také prudké ochlazení. Jeho nevýhodou je však velká křehkost.

Formy SiO<sub>2</sub>, které jsou používány v průmyslu: křemen, křemenné sklo, silikagel, speciální silikagel, kouřový křemen [6, 7, 8].

### **Silany**

Silany (křemíkovodíky) jsou bezbarvé látky o složení Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> (SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub> a i některé vyšší). První dva silany jsou plynné, další jsou kapalné. Křemíkovodíky se nazývají podle počtu atomů křemíku v molekule, tedy monosilan, disilan, trisilan, tetrasilan. Všechny jsou mimořádně reaktivní a na vzduchu samozápalné (s výjimkou monosilanu). Stálý je za normální teploty jen SiH<sub>4</sub>, tepelná stálost klesá s délkou řetězce. Při reakci s kyslíkem vznikne oxid křemičitý a voda. Ve vodě rychle hydrolyzují za uvolnění plynného vodíku a gelu kyseliny křemičité. Silany jsou velmi silná redukční činidla. Uplatňují se zejména jako základní sloučeniny při výrobě složitějších křemíkatých látek např. pro výrobu čistého polovodičového křemíku [6, 7, 8].

### **Karbid křemíku (SiC)**

Je vyráběn pomocí snížení SiO<sub>2</sub> s použitím přebytku koksu nebo antracitu v elektrické peci při 2000 až 2500 °C. Jsou to černé, tmavozelené nebo červenofialové, duhově zbarvené krystaly. Tmavé zbarvení je důsledkem nečistot (Fe), za duhové zbarvení může tenká vrstva SiO<sub>2</sub> na povrchu, která se tvoří oxidací. Je tepelně stálý. Jeho zvláštností je lámavost (poskytuje ostré řezné hrany). Je velmi tvrdý. Používá se jako brusný materiál, v elektrotechnice pro vysokoteplotní polovodiče [7].

## **3. Tenké vrstvy**

Tenká vrstva je materiál o tloušťce od několika nanometrů až po několik mikrometrů, který je vytvořen na nosné podložce (substrátu). Jsou tvořeny nanášením materiálu (nejčastěji v uzavřeném vakuovém prostoru). Používají se ke zvyšování užité hodnoty povrchu (tvrdost, mechanická odolnost, unikátní optické vlastnosti), např. diamantové vrstvy na řezných nástrojích, antireflexní vrstvy na sklech, čočky, filtry atd. V elektrotechnickém průmyslu se tenké vrstvy používají v polovodičových čípech, jako funkční vrstvy, např. senzory, displeje, piezoelektrické vrstvy, magnetické vrstvy, polymerní elektronika.

Velmi zajímavé jsou tenké vrstvy, které jsou transparentní ve viditelné oblasti elektromagnetického záření a přitom elektricky vodivé (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn). Lze je

použít k povrchové úpravě skla či průhledných folii, jako odporové vrstvy sloužící k vyhřívání Jouleovým teplem, ke svádění nežádoucích elektrostatických nábojů z nevodivých povrchů, či jako transparentní elektrody k plochým zobrazovacím prvkům a k fotovoltaickým článkům [13, 14].

### 3.1 Historie tenkých vrstev

Již v roce 1766 pozoroval Joseph Priestly tvorbu tenké vrstvy na skle při vybíjení kondenzátoru [11]. Koncem 19. století vzbudily zájem vědců (např. P. Drude) neobvyklé vlastnosti usazenin na stěnách skleněných výbojek, byly tak položeny základy pro studium optických a elektrických vlastností. V roce 1927 prokázali Američané Davisson a Germer a nezávisle na nich i Angličan G. P. Thomson správnost de Broglieho vlnové hypotézy prostřednictvím experimentu, v němž pozorovali difrakci elektronů na tenkých niklových vrstvách. V roce 1930 se objevila první praktická aplikace, kterou je vysoká odrazivost povrchu zrcadla na nevodivých podkladech. Zařízení pro vakuum a přípravu tenkých vrstev (PVD) a elektronová mikroskopie se objevují roku 1940. V roce 1960 se začíná prohlubovat odvětví elektronové mikroskopie (Bassett, Pashley, Poppa, Pocza, Honjo). Rozšíření chemické depoziace z plynné fáze (CVD) a epitaxe z molekulárních svazků (MBE) nastalo v roce 1970 [11].

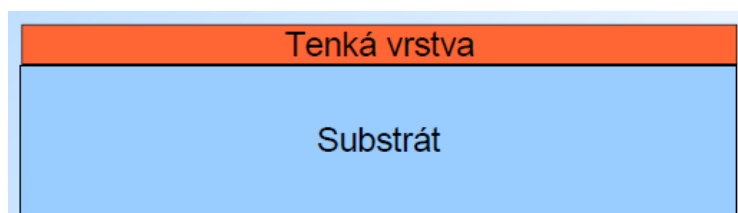
### 3.2 Používané substráty (podložky)

Systém vrstva-substrát je nutné brát jako celek, protože vrstva dosahuje společně se substrátem specifických vlastností a chování. Samotné tenké vrstvy mají oproti objemovým materiálům rozdílné vlastnosti. Nejen z důvodů tloušťky, ale i následkem depozičních procesů, které lze označit jako nerovnovážné (nízkoteplotní nerovnovážné plazma) [13].

Úkolem substrátu je vytvoření podkladu pro vytvářenou vrstvu, která zvyšuje jeho užitnou hodnotu. Při použití tenkých vrstev v elektrotechnickém průmyslu by měl mít substrát vhodné elektrické vlastnosti, jako např. vhodnou rezistivitu, relativní permitivitu a ztrátový činitel, elektrickou pevnost atd. U tepelných vlastností je rozhodující tepelná vodivost, odvod tepla (vedením, prouděním, sáláním), teplota skelného přechodu (u amorfních materiálů). Co se týká mechanických vlastností, tak je nejdůležitější tvrdost a koeficient tepelné roztažnosti [15].

Velmi důležitou vlastností systému tenká vrstva – substrát je adheze tenké vrstvy k substrátu. Bez kvalitního adhezního spojení dochází k degradaci systému. Jedním z procesů podstatně ovlivňující adhezi vrstvy, jsou předdepoziční přípravy substrátu [11]. Vhodné

adheze je možné dosáhnout správně zvolenou a nastavenou technologií, předdepoziční přípravou a čistotou procesu [14].



Obr. 3 Jednoduché znázornění systému tenká vrstva – substrát (převzato z [11]).

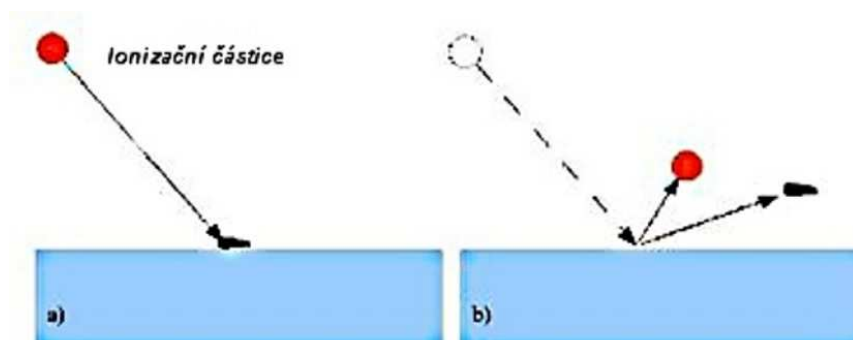
### 3.3 Předdepoziční příprava

Pod pojmem předdepoziční přípravy se rozumí všechny procesy jakkoliv ovlivňující čistotu, morfologii a chemické složení povrchu substrátu. Všechny tyto procesy mají vliv na výslednou adhezi vrstvy na substrátu. Podle druhu substrátu, vrstvy a oblasti aplikace zahrnují předdepoziční tyto činnosti:

- Chemické čištění substrátu
- Iontové čištění substrátu [13]

#### Iontové čištění substrátu (= iontový bombard)

Tento čistící proces probíhá přímo v depoziční komoře pomocí plazmatu – zdrojem iontů je ionizovaný plyn v komoře – Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Ionty jsou urychlovány záporným předpětím na substrát.



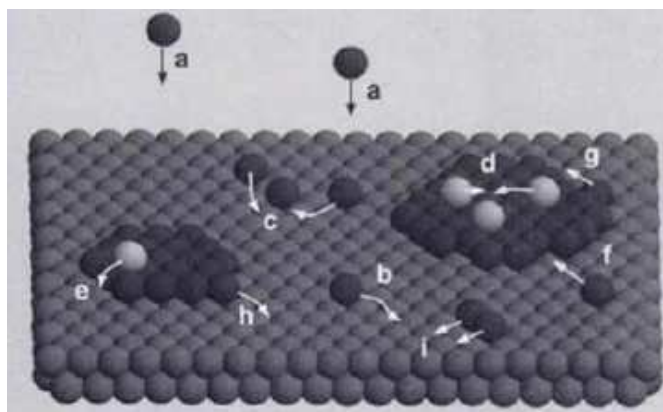
Obr. 4 Iontové čištění substrátu (převzato a upraveno z [13]).

#### Částice používající se k iontovému čištění:

**plynné prvky** – Ar, H<sub>2</sub> – pro **první fázi** čištění, zvýšení obsahu vodíku; podle dosavadních poznatků přispívá ke snížení obsahu oxidických nečistot [13]

### 3.4 Depozice tenkých vrstev

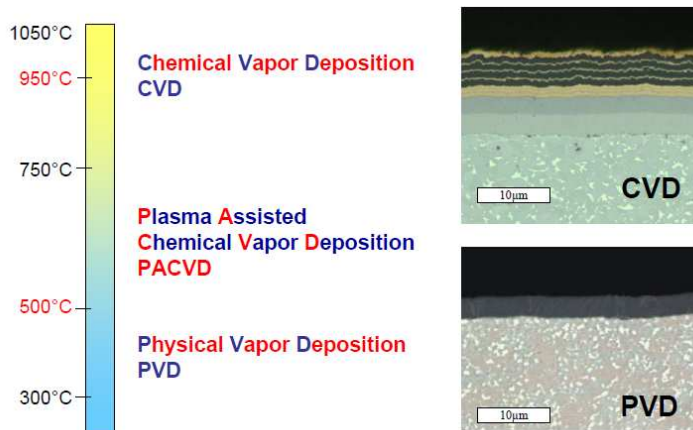
Na obr. 5 je znázorněn růst tenkých vrstev: a) nanášení, b) tvoření zárodků (difúze), c) narůstání ostrůvků, d) nukleace do více vrstev, e) vzájemná difúze v ose y, f) spojování center, g) vzájemná difúze v ose x, h) vyplňování mezer (spojování ostrůvků), i) difúze.



Obr. 5 Růst tenkých vrstev (převzato z [14])

Tenké vrstvy vznikají řízeným nanášením materiálu na substrát ve vakuové komoře. Před samotnou depozicí je nutné očistit povrch od organických a anorganických nečistot (pro vysokou adhezi a čistotu rozhraní).

Mezi hlavní depoziční metody patří vytváření vrstev z plynné fáze, např. napařování, napařování (PVD) a chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition, CVD) [16].



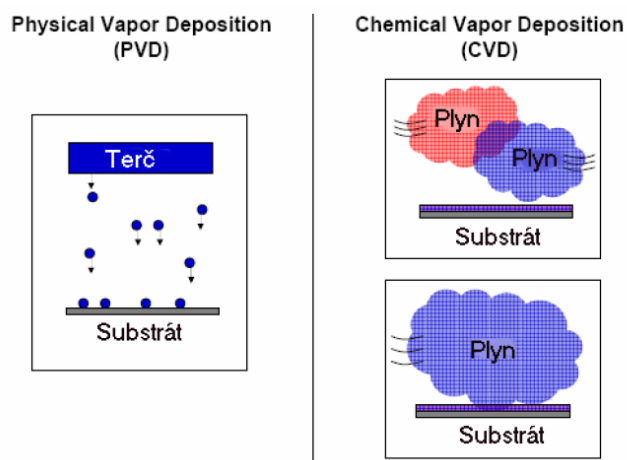
Obr. 6 Základní depoziční procesy z hlediska teploty (převzato z [16]).

Chemická metoda depozice vrstev (CVD) využívá pro depozici směs chemicky reaktivních plynů (např. CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, apod.) zahřátou na vysokou teplotu (900 – 1100 °C). Reakční složky jsou přiváděny v plynné fázi do depoziční komory a vrstva vzniká na povrchu substrátu.

Fyzikální metoda depozice vrstev (PVD) je technologie, která je založena na fyzikálních principech. Principem je kondenzace par (odpařením nebo odprašením z pevného

terče) na pevném povrchu.

Za hlavní charakteristický rozdíl je brán způsob přípravy vrstvy, tj. z pevného terče u PVD metod a z plynu u CVD [16].



Obr. 7 Rozdíl ve způsobu přípravy PVD a CVD (převzato z [16]).

### 3.5 Fyzikální metody

#### Fyzikální depozice z plynné fáze PVD („Physical Vapor Deposition“)

Tato metoda je založena na postupné depozici atomů, molekul nebo iontů na substrát. Podstatou fyzikální depozice je vypařování materiálu (vytvářejícího vrstvu) ve vakuu nebo rozprašování ve výboji udržovaném za nízkých tlaků. Tloušťka vrstev se může pohybovat od několika Angströmů ( $10^{-10}$  m) po mikrometry. Technologie PVD může být použita pro vytváření tenkých vrstev nejen na nástrojích z rychlořezné oceli, součástkách z hliníku a plastů, ale dokonce i na velmi tenkých, pouze několik mikrometrů silných fóliích z PP, PE a dalších materiálů bez jejich tepelné degradace během depozice vrstvy [14, 16, 20].

Jedná se o ekologicky šetrnou metodu depozice vrstev. Nepoužívá totiž žádný nebezpečný materiál, tudíž se při procesu depozice neuvolňují žádné toxické látky. Dalšími výhodami PVD depozice jsou vysoká odolnost vrstev, možnost vytvořit velké množství různých druhů (kombinací) vrstev a použití teplotně citlivých substrátů. PVD proces se uskutečňuje v prostředí vakua při teplotách mezi 150 – 500 °C. Vysoká čistota procesu je dosažena nízkým pracovním tlakem (řádově Pa). Do vyčerpané komory je vpuštěn plyn (např. argon nebo směs plynů), který slouží jako médium pro rozprašování (těžké ionty Ar) nebo směs plynů (Ar+N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) pro rozprašování a také pro podporu chemických reakcí mezi parami zdrojového materiálu (terče) a částic reaktivního plynu. Výsledné chemické sloučeniny se následně deponují na substrát v podobě tenké vrstvy.

Celý proces depozice může být obecně rozdělen do třech na sebe navazujících kroků:

1. převedení materiálu do plynné fáze,
2. transport par ze zdroje k substrátu včetně plazmochemických reakcí ve výbojové atmosféře
3. vytváření vrstvy na povrchu substrátu.

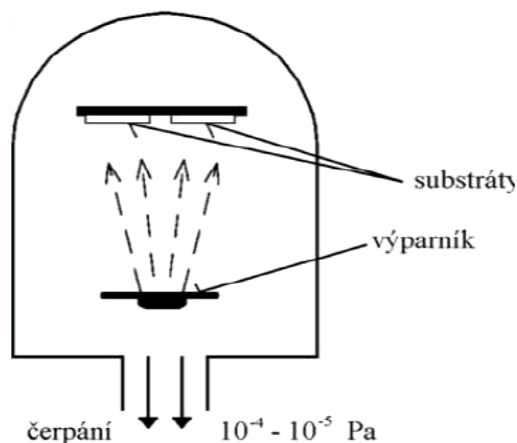
Nejčastěji používané fyzikální metody jsou:

- napařování
- naprašování

### Vakuové napařování

Vakuové napařování je nejstarší a nejjednodušší technologií, která je vhodná pro nanášení základních vrstev. Přestože utváření tenkých vrstev bylo již známo před 150 lety, hodně využívat se začalo teprve před 50 lety s vývojem vakuových technik. Metoda je založena na odpařování materiálu ve vakuu a na kondenzaci jeho par na substrátu. Napařovací systém tvoří napařovací zdroj, který přeměňuje požadovaný materiál do plynného stavu. Substrát je umístěn v příslušné vzdálenosti od čela zdroje. Zdroj i substrát se nachází ve vakuové komoře. Pro zvětšení střední volné dráhy částic nanášeného materiálu probíhá celý proces napařování ve vakuu  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  Pa. Odpařovaný terč se nachází v roztaveném stavu, proto musí být umístěn ve spodní části zařízení. Odpařování terče, které má řadu modifikací a vzájemně se od sebe liší typem a parametrem, lze provádět následujícími způsoby:

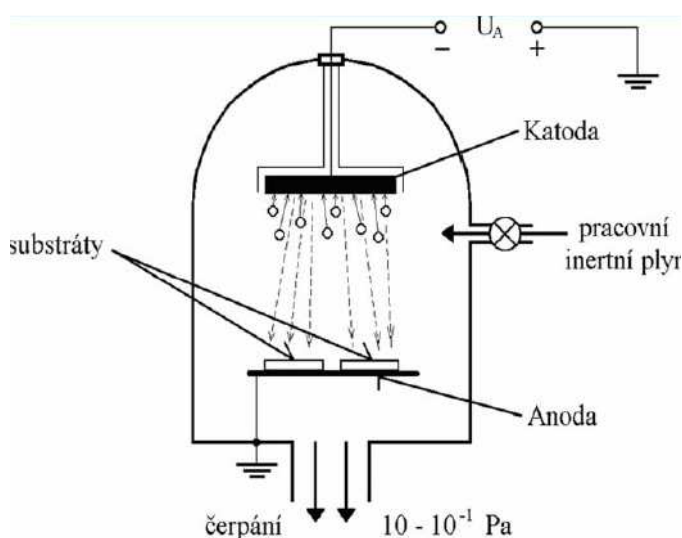
- elektronovým svazkem
- obloukovým výbojem
- pomocí laseru [14, 16, 20]



Obr. 8 Vakuové napařování (převzato z [16]).

## Naprašování

Naprašování probíhá v pracovní komoře za sníženého tlaku  $10^{-1}$  Pa. Pracovní komora obsahuje inertní plyn (např. argon). Nanášený materiál tvoří katodu elektrodového systému a substráty, na nichž má být vrstva vytvořena, jsou umístěny na anodě. V pracovním prostoru je vytvořen doutnavý výboj, jehož důsledkem je nerovnoměrné rozložení potenciálu v prostoru a tzv. katodový spád v oblasti katody. Kladné ionty vznikající ve výboji jsou unášeny směrem ke katodě a v oblasti katodového spádu urychleny tak, aby po dopadu na katodu z ní vyrazily částice naprašovaného materiálu. Částice se šíří prostorem a usazuje se na okolních tělesech, tedy i na anodě, kde jsou umístěny substráty, na nichž vzniká tenká vrstva [14].

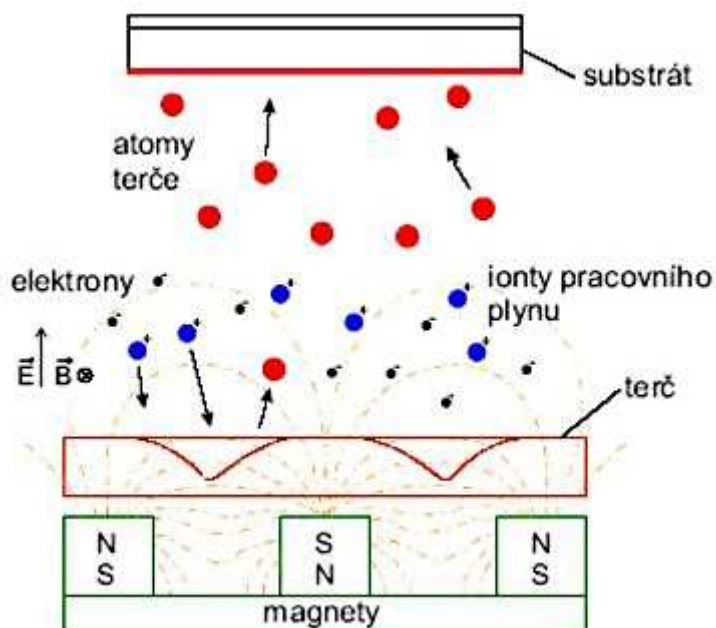


Obr. 9 Schematické znázornění naprašování (převzato z [14]).

## Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování je založeno na rozprašování pevného terče (katody) pomocí iontů pracovního plynu vznikajících z plazmatu. Plazma je udržována v blízkosti terče (katody) za pomoci magnetického pole (magnety umístěny za terčem). Elektrony plazmatu se zachycují v „tunelu“ siločar magnetického pole a otáčejí se podél tunelu. Tím se značně prodlouží jejich dráha, zvýší počet srážek a vytvoří hustá plazma „ukotvená v blízkosti terče“. Kladné ionty dopadají z plazmatu na terč (záporné napětí). Částice rozprášeného terče prochází plazmatem směrem k substrátu (umístěn na anodě nebo na plovoucím potenciálu). Velkou výhodou je snížení vlivu plazmatu na substrát [14, 16].





Obr. 10 Magnetronové naprašování (převzato z [24])

**Hlavními přednostmi naprašování proti napařování jsou:**

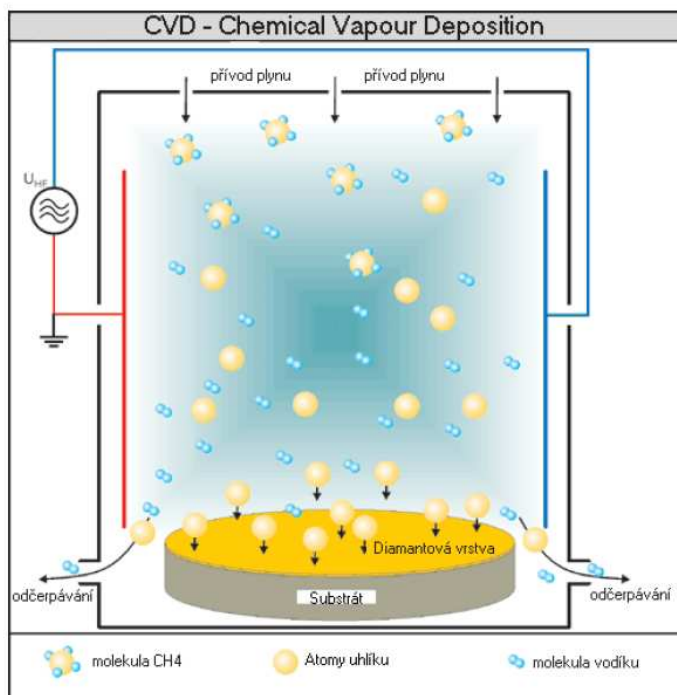
- presné řízení chemického složení vrstev pomocí terče a výbojové atmosféry
- homogenní depozice vrstev
- vyšší depoziční rychlost [16]

### 3.6 Chemické metody

#### Chemická depozice z plynné fáze CVD (Chemical Vapour Deposition)

CVD je metoda využívající plynných výchozích látek k výrobě pevných látek ve formě tenkých vrstev. Reakční složky jsou přiváděny v plynné fázi a za vysokých teplot se rozkládají. Vrstva vzniká na povrchu substrátu heterogenní reakcí. Použití této metody je značně omezeno vysokou teplotou depozičního procesu (i přes 1000 °C). V řadě případů nelze tuto metodu použít. Jedná se o případy, kdy depoziční teplota musí být nižší, aby při depozici nedošlo k tepelné degradaci základního materiálu (substrátu).

Mezi výhody takto vrstev vytvořených metodou CVD patří vysoká adheze k substrátu a velká teplotní stabilita vytvořených vrstev. CVD proces je vhodný všude tam, kde je nutné povrstvovat nepřístupné dutiny a drážky. Mezi nevýhody této metody patří vysoká teplota při deponování (vysoká energetická náročnost) a dlouhý pracovní cyklus 8 - 10 hodin. Dalším problémem je fakt, že se při povrstvování hrany zaoblují (v případě tlusté vrstvy), existují zde tahová pnutí ve vrstvě (rozdílný koeficient tepelné roztažnosti) a k procesu deponování je použito toxických chloridů kovů [16, 20].



Obr. 11 Princip metody CVD (převzato z [25]).

## Metody CVD

Vedle konvenční metody CVD existují další upravené depoziční procesy, například:

- **CVD za atmosférického tlaku** (APCVD - Atmospheric Pressure CVD) - proces probíhá za atmosférického tlaku
- **CVD za sníženého tlaku** (LPCVD - Low Pressure CVD) – proces probíhá při tlaku nižším než atmosférickém
- **Epitaxe atomových vrstev** (ALCVD - Atomic Layer CVD) - metoda založena na ukládání atomárních vrstev. Při této metodě může vyrůst vždy jen jedna atomová nebo molekulová vrstva. V literatuře je tato metoda také nazývána jako atomic layer epitaxy (ALE), atomic layer growth (ALG), atomic layer CVD (ALCVD) nebo molecular layer epitaxy (MLE).
- **CVD v přítomnosti aerosolu** (AACVD - Aerosol Assisted CVD) - v tomto procesu je prekurzor dopraven k substrátu ve formě aerosolu, generovaného ultrazvukem. Tato technika je využitelná i pro netěkavé prekurzory.
- **metalo-organické CVD** (MOCVD - Metal Organic CVD) - jako prekurzory se používají organokovové látky
- **CVD iniciované plazmou** (PECVD – Plasma Enhanced CVD) – tato metoda využívá plasmatu pro iniciaci chemických reakcí
- **plazmou podporované CVD** (PACVD – Plasma Assisted CVD)
- **CVD s lavinovým plazmovým výbojem** (CACVD - Cascade Arc Plasma-assisted Chemical Vapour Deposition) – metoda založena na principu reaktoru, který

využívá vlastnosti homogenního sloupce lineárního plazmového výboje (ve válcové nebo pravoúhlé komoře s délkou více než 1 m)

- **Mikrovlnná plazmatická CVD** (MWPCVD - Microwave Plasma CVD) – od klasické CVD metody se liší nízkými pracovními teplotami (běžně 600 °C, podle některých údajů i méně, např. 480 – 560 °C), přičemž nemění její princip [13, 16, 18, 20]

## PECVD

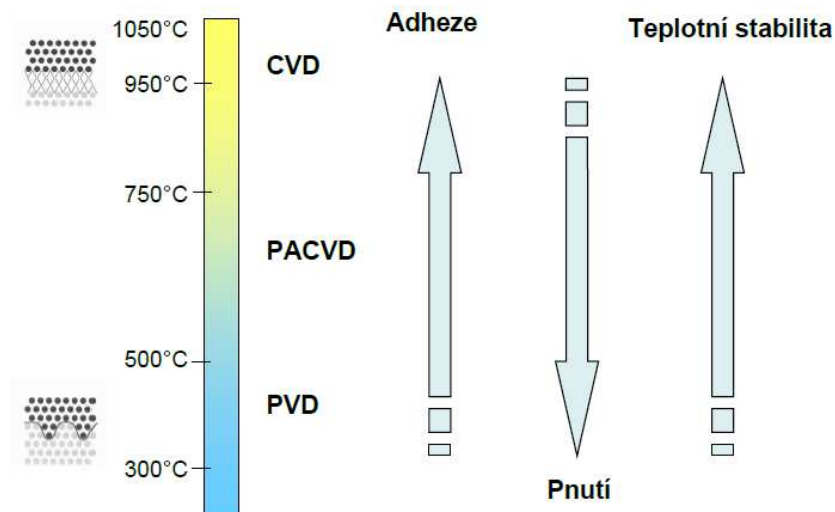
Nejvíce používanou metodou patřící do CVD technologií je metoda PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition) - plazmově aktivovaná CVD metoda je kombinací chemických a fyzikálních procesů. Tato metoda byla použita pro přípravu vzorků v této práci. Metoda byla vyvinuta v 60. letech 20. století pro výrobu polovodičů, především pro depozici oxidu a nitridu křemíku. Největším rozdílem oproti metodě CVD a zároveň také výhodou je, že PECVD umožňuje dosáhnout depozice při nižších teplotách. Metoda využívá plazmy pro podpoření chemických reakcí (vytvoření výboje v plynu). Dochází ke srážkám elektronů s těžkými molekulami plynu a následné produkci vysoce reaktivních částic. Plazmu lze vytvořit pomocí vnějšího elektrického napájecího zdroje (nízkofrekvenční střídavé napětí, vysokofrekvenční střídavé napětí, stejnosměrné napětí, pulzní stejnosměrné napětí).

Takto plazmou aktivované chemické reakce probíhají za nižších teplot (oproti klasické CVD), což umožňuje snížit teplotu potřebnou pro vznik vrstvy na povrchu substrátu. Proto dříve vysokoteplotní reakce mohou úspěšně probíhat i na teplotně citlivých materiálech (substrátech). Díky nízké teplotě depozice je potlačen vliv rozdílné tepelné roztažnosti substrátu a filmu. Při nízké teplotě vznikají amorfni nebo polykrystalické vrstvy, které mají často velmi výhodné vlastnosti.

Například pro depozici nitridu křemíku klasickou metodou CVD je nutná teplota cca 800 °C. Depozice metodou PECVD ze stejných prekurzorů je možná již při teplotě 250 °C. PECVD dále umožňuje nahradit nebezpečné prekurzory jinými a díky složitějším průběhům reakcí v přítomnosti plazmatu je rovněž umožněna depozice nových materiálů [16, 17, 19].

## Odlišnosti technik PVD a CVD

1. Druh zdroje deponovaných atomů (pevná látka, plyn).
2. Fyzikální mechanismy (odpařování nebo srážky), kterými atomy ze zdroje vstupují do plynné fáze.
3. Prostředí sníženého tlaku, kterým jsou plynné částice transportovány.
4. Obecná absence chemických reakcí v plynné fázi a na povrchu substrátu (výjimkou jsou reaktivní PVD procesy) [16].



Obr. 12 Vlastnosti vrstvy při depozičních procesech (převzato z [6]).

### 3.7. Další metody nanášení tenkých vrstev

#### MOVPE (metalorganic vapour phase epitaxy)

Principem této metody je depozice tenkých vrstev z par spojená s chemickou reakcí. Využívá reakce organokovové sloučeniny s hydridem příslušného prvku. Nevyžaduje vysoké vakuum, proces probíhá při tlacích 2 – 100 kPa. Růst polovodičových vrstev je založen na bázi Ga, As, Al, In, P a dalších prvků. Tato technologie se používá pro přípravu laserových diod, LED a solárních článků [14].

#### Nevakuové (coating) technologie (spin-, spray-, dip-)

Technologie spin- dip- a spray- coating představují způsoby nanášení tenkých vrstev z roztoků případně prášků.

**Spin coating** – jedná se o nanášení roztoku deponované látky ve vhodném těkavém rozpouštědle na rotující substrát. Tloušťka vzniklé vrstvy je určena především frekvencí otáček substrátu, viskozitou a koncentrací zdrojového roztoku.

**Dip rating** – nanášení tenkých vrstev je založeno na namáčení substrátu v roztoku deponované látky.

#### Spray rating

- studené nástřiky - urychlování práškových částic nebo roztoku deponovaného materiálu tlakovým plynným médiem v trysce a rozstřikováním proti povlakovanému povrchu, probíhá při pokojové teplotě

- termické nástřiky – materiál je nástřikán v ohřátém nebo roztaveném stavu na povlakovaný povrch, příprava silnějších vrstev (od 20 mikrometrů až po několik milimetrů), umožňuje nanášení kovů, slitin, plastů, keramiky nebo kompozitních materiálů

**Plasmový spray coating** – deponovaný materiál ve formě prášku je injektován do vysokoteplotní plasmové trysky, kde dojde k jeho ohřevu na vysokou teplotu a akceleraci směrem k povlakovanému povrchu [14, 17].

#### 4. Superstruktury

Křemík je základní materiál v mikroelektronice a pravděpodobně bude i nadále dominovat v tomto progresivním odvětví. S pokračujícím trendem integrace mikroelektroniky a optoelektroniky a výzkumem souvisejícím s křemíkovou technologií, se mu v poslední době dostává stále více pozornosti. Nicméně integraci fotoniky s mikroelektronikou na bázi křemíku brání skutečnost, že křemík je nepřímý polovodič, tzn., má nepřímý zakázaný pás, který nedovolí přímou přeměnu energie elektron-foton. Pro překonání této vlastnosti bylo přijato mnoho kroků. Prvním úspěšným pokusem bylo vytvoření porézního křemíku (PS), který byl získán částečným elektrochemickým rozpuštěním křemíkového substrátu v roztoku kyseliny fluorovodíkové (Canham 1990) [26].

Přestože je porézní křemík perspektivní materiál, který může být zdrojem viditelného světla při pokojové teplotě, brzy se většina výzkumníků začala soustředit na jiné křemíkové systémy. Důvodem opuštění porézního křemíku byly jeho špatné mechanické vlastnosti a nestabilita. Vysoce porézní materiály jsou totiž velmi křehké a jen stěží odolávají standardním technologiím zpracování křemíku, jako je litografie, suché a mokré leptání a vysoká teplota žíhání. V posledních letech byly úspěšně realizovány různé přístupy k nanostrukturám na bázi křemíku s efektivním vyzařováním světla. Jednou z nejslibnějších strategií k dosažení tohoto cíle je použití křemíkových nanokrystalů (nc-Si) s dobře definovaným tvarem, velikostí a krystalovou orientací. Tyto materiály mohou být kombinovány s dobře známou technologií zpracování křemíku. V roce 1995 byla studována intenzivní luminiscence v Si/SiO<sub>2</sub> superstruktuře (SLs) [26, 27, 28].

Superstruktura („superlattice“) je periodická struktura vrstev dvou (nebo více) materiálů. Struktura je navržena tak, aby získala specifické elektronické a fotonické vlastnosti. Typická tloušťka jedné vrstvy je několik nanometrů [22, 23]. Začátek 21. století byl v oblasti superstruktur věnován systému Si/SiO<sub>2</sub> - výzkum vlastností křemíkových

nanokrystalických (nc-Si) částic v ultratenké Si vrstvě, která je vložena mezi dvě vrstvy SiO<sub>2</sub>. Prokázaly se lepší luminiscenční vlastnosti tohoto nového systému, které mohou vést k výrobě optoelektronických zařízení na bázi křemíku. Vícevrstvé Si/SiO<sub>2</sub> jsou, na rozdíl od porézního křemíku, chemicky a mechanicky stabilnější.

Kromě struktury Si/SiO<sub>2</sub> existuje i několik dalších struktur na bázi křemíku, které potenciálně konkurují Si/SiO<sub>2</sub> technologii pro optoelektronické aplikace. Jsou to např. struktury Si/SiGe, Si/SiN<sub>x</sub> a Si/CaF<sub>2</sub> [22, 23].

#### 4.1 Přípravy superstruktur Si/SiO<sub>2</sub>

Multivrstevnaté struktury Si/SiO<sub>2</sub> je možné vytvořit několika depozičními technikami:

##### *Vysokofrekvenční magnetronové naprašování (RF – MS)*

Pro vytvoření multivrstev Si/SiO<sub>2</sub> je používán čistý křemíkový terč a prostřednictvím reaktivního naprašování (přítomnost reaktivního O<sub>2</sub>) je možné vytvořit obě vrstvy. Jinou možností je použít jako zdrojový materiál jak čistý Si, tak SiO<sub>2</sub>. Nanášení Si nebo SiO<sub>2</sub> vrstvy může probíhat poměrně vysokou rychlostí (0,5 nm/s nebo více) s použitím plynného argonu a křemíku (u Si) resp. zavádění plynného kyslíku (SiO<sub>2</sub>). Pracovní tlak dosahuje max. jednotek Pa [17].

##### *Chemická depozice z plynné fáze (CVD)*

Tenké vrstvy křemíku a oxidu křemičitého se připravují pyrolytickým rozkladem silanu (SiH<sub>4</sub>) nebo jeho chlorovaných derivátů (SiH<sub>3</sub>Cl, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>). Probíhá-li proces v inertní atmosféře (dusík) je produktem rozkladné reakce křemík (teploty nad 600 °C). V přítomnosti kyslíku je výsledným produktem oxid křemičitý. Modernější metoda deponování vrstev SiO<sub>2</sub> je označována zkratkou TEOS. Při této CVD metodě je hlavním prekurzorem „tetra-ethyl-ortho-silicate“ (TEOS). Hlavním rozdílem ve srovnání s CVD využívající silanu a jeho derivátů je ten, že atom křemíku je v molekule TEOS již obklopen atomy kyslíku. Reakce tedy může probíhat v inertním plynu nebo vakuu. Touto metodou lze připravit vysoce čistý SiO<sub>2</sub>. V případě použití prekurzorů SiH<sub>4</sub> a jeho chlorovaných derivátů jsou atomy vodíku a chlóru zdrojem nečistot v připravené vrstvě. Přídavek kyslíku nebo ozónu v reakční směsi zvyšuje rychlost růstu vrstvy. TEOS se velmi snadno rozkládá vzdušnou vlhkostí, ovšem toxicita a výbušnost TEOS jsou nesrovnatelně nižší než v případě silanu. Reakce probíhá při teplotách 650 – 850 °C [17].

### ***Chemická depozice z plynné fáze podpořené plazmou (PECVD)***

Amorfní superstruktury složené z hydrogenovaných vrstev a-Si:H a a-SiN<sub>x</sub>:H byly poprvé připraveny, za pomoci zlepšené techniky plazmou podpořené chemické depozice (PECVD), Abelesem a Tiedjeem. Příprava Si vrstev je ověřena při nízké teplotě (obvykle  $\leq 400$  °C), vysoké rychlosti růstu a za použití tetraethoxysilanu (TEOS) nebo plynného silanu jako zdroje křemíku. Vrstva SiO<sub>2</sub> je vytvořena většinou za použití plynné směsi SiH<sub>4</sub> a N<sub>2</sub>O. Tato technika přípravy vrstev je masově rozšířena v mikroelektronických aplikacích [22, 23].

### ***Chemická depozice z plynné fáze při nízkém tlaku (LPCVD) a Chemická depozice z plynné fáze při atmosférickém tlaku (APCVD)***

Chemická depozice z plynné fáze při nízkém tlaku (LPCVD) je jedna z technik, která je nejčastěji zahrnuta v současných mikroelektronických křemíkových technologiích. Metody LPCVD a APCVD jsou kompatibilní. Nejprve je připravena tenká vrstva křemíku pomocí LPCVD ze silanu (SiH<sub>4</sub>), a poté je nanášena tenká vrstva SiO<sub>2</sub> na vrstvu Si z SiH<sub>4</sub> a O<sub>2</sub> v atmosférickém tlaku pomocí APCVD. Tímto způsobem jsou vytvořeny multivrstvy Si/SiO<sub>2</sub>. Tato technologie má výhodu v používání dvou nízkoteplotních procesů CMOS [22, 23].

### ***Napařování elektronovým svazkem***

Vícevrstvé SiO/SiO<sub>2</sub> narůstají postupným odpařováním SiO a SiO<sub>2</sub> pod prouděním kyslíku nebo tepelným odpařováním prášku SiO a odpařením taveného křemenného skla, za použití elektronových trysek. Pro přípravu vícevrstvé amorfní struktury křemík/izolant byla navržena kombinace depozice pomocí elektronových děl a plazmového povrchového žíhání pomocí elektronové cyklotronové rezonance (ECR) [22, 23].

## **4.2 Podepoziční tepelné žíhání**

Klíčovým problémem pro vývoj spolehlivých nanometrických struktur Si/SiO<sub>2</sub> je kvalita rozhraní mezi nanokrystaly křemíku a vrstvou SiO<sub>2</sub>.

Pokud vzorky neprošly žádnou následnou úpravou, jsou téměř všechny superstruktury Si/SiO<sub>2</sub> (nanesené různými technologiemi) amorfní. Tepelné žíhání se používá ke zlepšení kvality subvrstev Si nacházející se mezi vrstvami SiO<sub>2</sub> a ke snížení vad na rozhraní Si/SiO<sub>2</sub>. Žíhání a-Si/SiO<sub>2</sub> SLs iniciuje vytváření křemíkových nanokrystalů v křemíkové subvrstvě. Po zhotovení vysoce uspořádaného nc-Si následuje tepelné ošetření a zpracování při velmi vysokých teplotách. Zjistilo se totiž, že rekrystalizace, je účinný a velmi slibný způsob, jak zlepšit intenzitu luminiscence [22, 23].

Literatura [22, 23] uvádí především dvě metody podepozičního tepelného ošetření. První z nich je dvoustupňový postup žíhání: rychlé tepelné žíhání (RTA) při teplotě okolo 900 °C, po kterém následuje žíhání v peci od 750 °C do 1100 °C. Počáteční RTA krok slouží ke spuštění tvorby jader (v řádu nanometrů) ve vrstvě křemíku, zatímco žíhání v peci umožňuje kompletní krystalizaci a uvolnění namáhání ve struktuře s potlačením (nebo snížením) vady hustoty rozhraní Si/SiO<sub>2</sub>. Rychlé tepelné žíhání a žíhání v peci se realizuje v dusíku nebo v argonové atmosféře.

Druhá metoda se skládá z tepelného žíhání v jednom kroku. Teplota se pohybuje mezi 700 až 1200 °C v inertní atmosféře. Za těchto podmínek se růst krystalů v tenkých vrstvách křemíku (<10 nm) zastaví na velikosti nanokrystalů odpovídající tloušťce subvrstvy. V tlusté vrstvě Si (50 nm) pokračuje růst krystalů i přes tloušťku vrstvy. Během žíhání byl u tenkých vrstev Si zaznamenán zajímavý znak související s krystalizací Si. Teplota krystalizace křemíku se zvyšuje (okolo 300 °C v porovnání s jinou tloušťkou vrstvy Si), když je tloušťka vrstvy Si snížena na 2 nm [22, 23]

#### 4.3 Problémy, které je třeba v budoucnu vyřešit

Před tím než budou zařízení obsahující superstrukturu Si/SiO<sub>2</sub> v aplikacích zcela převládat, je třeba věnovat pozornost některým technologickým problémům:

1. Pro zdokonalení vlastností je nutné zlepšení kvality rozhraní Si/SiO<sub>2</sub>, včetně odstraňování nečistot. Důležité faktory, které ovlivňují kvalitu, jsou depoziční parametry.
2. Nukleace a nárůst nc-Si z pevné fáze v ultratenkých Si podvrstvách Si/SiO<sub>2</sub> v průběhu žíhání musí být lépe studován s cílem dosáhnout dobře definovaného tvaru nanokrystalů Si a optimalizace hustoty nanokrystalů Si.
3. Nutné je další studium mechanismu luminiscence multivrstev Si/SiO<sub>2</sub>, aby bylo možno rozhodnout, jestli je luminiscence způsobena kvantovým omezením pohybu, nanometrickými vadami na povrchu nebo rozhraní, vazbami Si-Si uvnitř samotných nanokrystalů nebo vadami souvisejícími se stavy oxidu, které by mohly pomoci výzkumným pracovníkům efektivně zlepšit určité vlastnosti [22, 23].

#### 4.4 Potenciální aplikace struktury Si/SiO<sub>2</sub>

Pokud jde o Si/SiO<sub>2</sub>, bylo dosaženo v posledních letech rozsáhlých pokroků v laboratoři a několik Si/SiO<sub>2</sub> zařízení (například pro použití v PV) začalo vstupovat na optoelektronický trh. Potenciální aplikace struktury Si/SiO<sub>2</sub> v oblastech optoelektroniky mohou být:

1. Optická vlákna pro komunikaci, která vychází ze standardního oxidu křemičitého.



## 2. Světlo emitující zařízení

Měření prokázala, že struktura Si/SiO<sub>2</sub> může efektivně vyzařovat intenzivní světlo. Současně je zpracování kompatibilní s tradičním průmyslovým zpracováním křemíku. Tyto vlastnosti ukazují možnosti na zhotovení světelné diody (LED).

## 3. Polovodičové paměti

Nc-Si/SiO<sub>2</sub> SLs připravené řízenou krystalizací, vykazují paměťový efekt. Vlastnosti struktury by tak měly být výhodné pro potenciální aplikace v paměťovém zařízení.

## 4. Fotovoltaické aplikace

Rozhraní Si/SiO<sub>2</sub> je robustní a stabilní polovodičové rozhraní, proto se velmi hodí pro povrchovou pasivaci. Kvalita pasivace Si/SiO<sub>2</sub> je výborná a parazitní optická absorpce může být zanedbána. Tudíž tyto tenké vrstvy by mohly mít využití v aplikacích v oblasti celokřemíkových solárních článků [22, 23]

# III. Cíle

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na přípravu a studium křemíkových multivrstevnatých superstruktur a-Si:H/SiO<sub>2</sub> pro oblast PV. Cíle diplomové práce jsou:

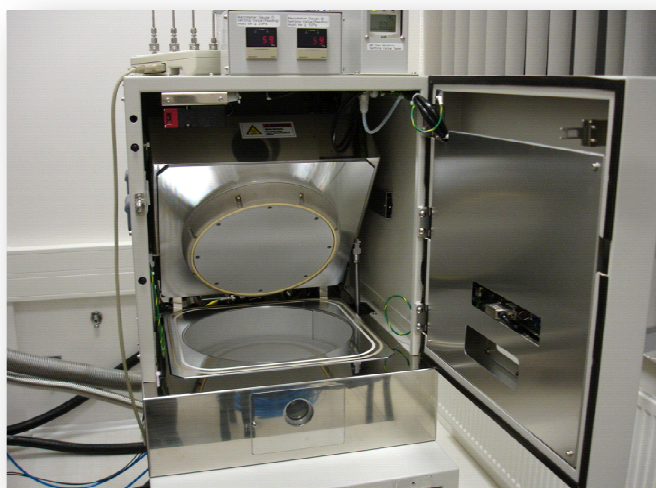
- Charakterizovat pojem superstruktura a uvést přednosti a možnosti jejího využití.
- Seznámit se s přípravou substrátů, depoziční aparaturou určenou pro přípravu tenkých vrstev a s přístroji pro analýzu strukturních a optických vlastností zkoumaných vrstev.
- Připravit sérii vzorků.
- Změřit a vyhodnotit základní optické parametry (propustnost, optickou šířku zakázaného pásu polovodiče, index lomu) z měření UV/Vis spektrometru a spektroskopickém elipsometru a analyzovat mikrostrukturní parametry ze spektrometrického měření v infračervené oblasti (FTIR) a z Ramanovy spektroskopie.
- Uvést závěry pro oblast fotovoltaiky a fotoniky.

## IV. Zvolené metody zpracování

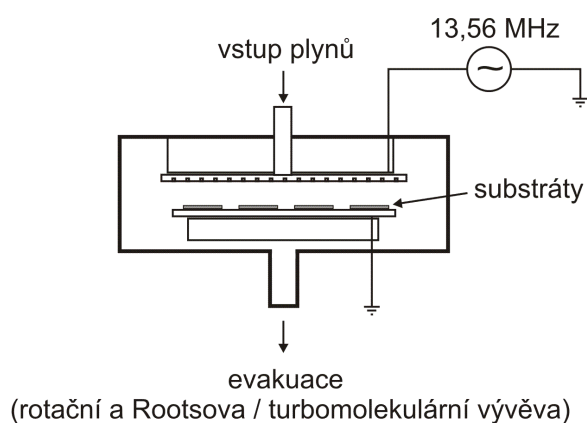
### 1 Popis experimentu

#### Depoziční systém

Depozice tenkých multivrstev a-Si:H/SiO<sub>2</sub> byla při zpracování této diplomové práce vytvářena metodou PECVD na zařízení PD-220N od firmy Samco. Zařízení obsahuje vakuovou komoru s příslušenstvím, vysokofrekvenční generátor (13,56 MHz), potřebná měřidla a přívodní potrubí [29].



Obr. 13 Depoziční systém PD-220N od firmy Samco (převzato z [29]).



Obr. 14 Schéma depozičního systému PD-220N od firmy Samco (převzato z [29]).

## Příprava substrátů

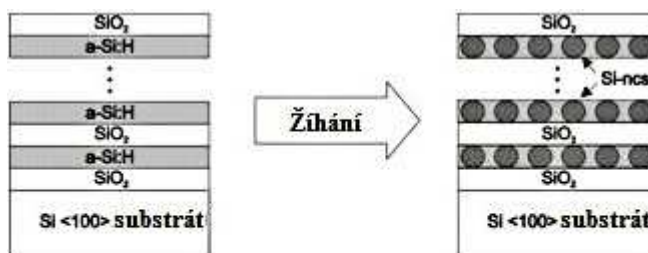
Depozice multivrstev se provádí na substráty monokrystalického křemíku Si s orientací <100> a skleněné substráty Corning Eagle 2000. Tento typ skla se vyznačuje nízkou tepelnou roztažností, nízkou hustotou, vynikajícím přenosem, rovinností a kvalitou povrchu. V komerční praxi se používá jako substrát pro zobrazovací techniku (display,...). Křemíkové substráty jsou dodávány ve formě waferů (destičky kruhového tvaru o průměru 150 mm), které je nutné nařezat na velikost 15 x 15 mm. Důvodem je ekonomické hledisko a to, že tato velikost je pro všechny analýzy dostatečná. Substráty se po nařezání vloží do kádinky s acetonem pro odstranění mastnot a nečistot. Kádinka se pro zlepšení čištění vkládá do ultrazvukové myčky (po dobu 15 minut). Po vyndání z kádinky jsou substráty osušeny horkým vzduchem a suchý substrát se následně umístí do vakuové komory depoziční aparatury Samco PD-220N. Před samotnou depozicí se po dobu 3 minut provádí předdepoziční iontové čištění. Toto čištění probíhá za přítomnosti oxidu dusného (120 sccm N<sub>2</sub>O) při teplotě substrátů 250 °C a celkového pracovního tlaku 67 Pa. Hustota výkonu dodávaného do výboje je 80 mW/cm<sup>2</sup>. Po iontovém čištění je komora znovu vyčerpána na základní tlak 9x10<sup>-4</sup> Pa a poté následuje vlastní depozice, která trvá podle tloušťky subvrstev (při zachování stejné celkové tloušťky multivrstev) 1 – 5 hodin.

## Depoziční podmínky

Série tenkých multivrstev obsahujících amorfni křemík a oxid křemičitý a-Si:H/SiO<sub>2</sub> byly deponovány pomocí systému PECVD SAMCO PD-220N s vysokofrekvenčním zdrojem (13,56 MHz) za použití SiH<sub>4</sub> a N<sub>2</sub>O jako plynných prekurzorů. Všechny vzorky s celkovou tloušťkou 600 až 800 nm byly připraveny na substrátech Si <100> a sklu Corning ve formě vícevrstvých struktur, které jsou složeny z periodicky se opakujících subvrstev SiO<sub>2</sub> a a-Si:H o stejných tloušťkách ( $t_{a-Si:H} = t_{SiO_2} = 20, 15, 10$  nebo 5 nm) (obr. 15). Nejprve se nadeponuje tenká podvrstva SiO<sub>2</sub> za pomoci rozkladu směsi plynů N<sub>2</sub>O (120 sccm) + SiH<sub>4</sub> (60 sccm) při výkonu 50 W (100 mW/cm<sup>2</sup>). Potom se nadeponuje subvrstva a-Si:H rozkladem SiH<sub>4</sub> (10 % SiH<sub>4</sub> + 90 % Ar, 250 sccm) při výkonu 40 W (80 mW/cm<sup>2</sup>). Teplota substrátu během celé depozice je zajištěna ohmickým výhřevem a její hodnota byla 250 °C. Celkový pracovní tlak 67 Pa zůstal stejně jako teplota substrátů během depozice konstantní. Rychlost depozice byla asi 1 nm/s. Celkový čas depozice se pohyboval od 1 do 5 hodin.

## Podepoziční žíhání

Nadeponované multivrstvy byly po vyjmutí z depoziční komory tepelně žíhány ve vakuu do 1000 °C. Pro tepelné zpracování tenkých vrstev byla použita vysoká teplota v komoře HTK Anton Paar 1200 při tlaku  $\sim 10^{-3}$  Pa, který byl udržován ve vakuu při teplotě měření. Tepelným žíháním nadeponovaných multivrstev se v křemíkové subvrstvě vytvoří nanokrystaly Si [30].



Obr. 15 Schematické znázornění výroby křemíkových nanokrystalů (převzato a upraveno z [30]).

## Charakteristika tenké vrstvy

Tloušťka vrstev byla stanovena pomocí profilometru KLA-Tencor P-6 Surface Profiler. Mikrostruktura tenkých vrstev byla studována pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) s použitím automatického difraktometru X'Pert Pro, s velmi rychlým polovodičovým detektorem Pixcel a CuK $\alpha$  s charakteristickým zářením ( $\lambda = 0,154$  nm). Krystalinita žíhaného vzorku byla analyzována pomocí DXR Ramanova mikroskopu s excitací při vlnové délce laseru 532 nm na geometrii zpětného rozptylu. Chemická vazba ve vzorcích byla studována pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), prováděné na spektrometru Nicolet 380 v rozsahu 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  [30]. Optické vlastnosti vrstev (propustnost, optická účinnost zakázaného pásma, spektrální index lomu) byly vypočteny za použití spektrálních měření prováděných na UV-VIS spektrofotometru SPECORD 210, který pracuje v rozsahu 190 až 1100 nm a spektroskopickém elipsometru Sentech SE850 s maximální spektrální oblastí 240 - 2500 nm.

## 2 Analýza vrstev

Při měření fyzikálních vlastností (strukturní a optické vlastnosti a morfologie povrchu) jsou používány techniky popsané v této kapitole.

Tab. 1: Přehled metod pro zjišťování fyzikálních vlastností

	Vlastnosti	Metody
Optické vlastnosti	transmitance, absorpance, reflektance index lomu extinkční koeficient efektivní optická šířka zakázaného pásu	UV-Vis spektroskopie elipsometrie
Strukturní vlastnosti	velikost krystalitů mikro- a makro- deformace typ krystalové mřížky typ vazby	rentgenová difrakce Ramanova FTIR
Morfologie povrchu	drsnost vzhled povrchu/vnitřní struktury	SEM AFM profilometr interferometr

## 2.1 Měření tloušťky a pnutí vrstev

### *Profilometr*

Profilometr je přístroj určený k měření profilu povrchu a jeho popsání z hlediska drsnosti, tloušťky vrstvy, tvaru struktur aj. Nejdůležitějšími parametry u profilometrů jsou vertikální rozsah (řádově desetiny milimetru až desítky milimetrů) a vertikální rozlišení (pohybuje se řádově v nanometrech). Horizontální rozlišení v porovnání s vertikálním rozlišením bývá menší – desítky nanometrů až mikrometry. Veškeré tyto parametry závisí na typu profilometru [31].

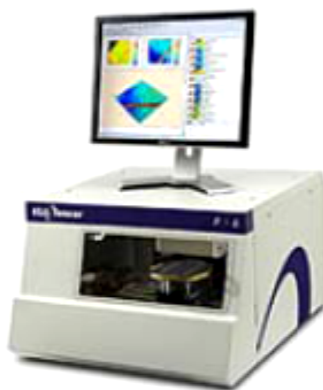
### *Druhy profilometrů:*

- |  |  |
|--|--|
| Kontaktní  | Nekontaktní  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Induktivní</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• chromaticky konfokální</li> <li>• laserový</li> </ul> |

### **Použitý přístroj**

#### **KLA Tencor P-6 Profilometr**

- systém pro analýzu povrchů
- vertikální rozsah až 1 mm
- délka měření 150 mm
- zatížení 05-50 mg
- antivibrační stůl
- Apex software pro analýzu naměřených dat



Obr. 16 KLA Tencor P-6 Profilometr (převzato z [29]).

## 2.2 Strukturní vlastnosti vrstev

Strukturní vlastnosti vrstev byly měřeny pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie. Tyto metody se vzájemně doplňují při detekování charakteristických základních absorpčních pásů. Ty jsou použity při analýze a identifikaci molekulární struktury. Záření menší energie mění vibrační a rotační stavy molekul, procesem se zabývá vibrační (infračervená) spektroskopie [36].

Kombinace infračervené a Ramanovy spektroskopie je nezbytná pro měření všech vibračních frekvencí molekul s vysokou symetrií, které nemají trvalé dipólové momenty. V Ramanově spektru je intenzita pásů úměrná druhé mocnině změny polarizovatelnosti během vibračního pohybu  $(\delta\alpha/\delta q)^2$ , zatímco v infračerveném spektru je úměrná druhé mocnině změny dipólového momentu [37].

### a) Ramanova spektroskopie

Ramanova spektrometrie je metodou vibrační molekulové spektroskopie, která byla pojmenována po indickém fyzikovi Chandrasekharu Venkatu Ramanovi (Nobelova cena 1930). Raman společně s K. S. Krišnanem popsal v roce 1928 jev neelastického optického rozptylu, který tvoří základ metody. Ramanova spektroskopie je založena na absorpci fotonů určité frekvence s následným rozptylem na nižší nebo vyšší frekvenci. Rozptyl fotonů vzniklých dopadem vede buď ke zpětnému získání energie nebo k vybuzení vibračního či rotačního pohybu molekuly. Průběh měření lze popsat takto: vzorek (pevná látka, kapalina nebo plyn) je ozářen paprskem zdrojové frekvence  $f_0$ , rozptýlené záření získá frekvenci  $f_0 + f_i$ , kde  $f_i$  je frekvence odpovídající vibračnímu nebo rotačnímu přechodu v molekule. Protože v molekule existuje několik různých rotačních a vibračních stavů, získáváme celé Ramanovo spektrum. Pro zaručení vyšší intenzity (a tím i přesnějšího následného vyhodnocení spekter)

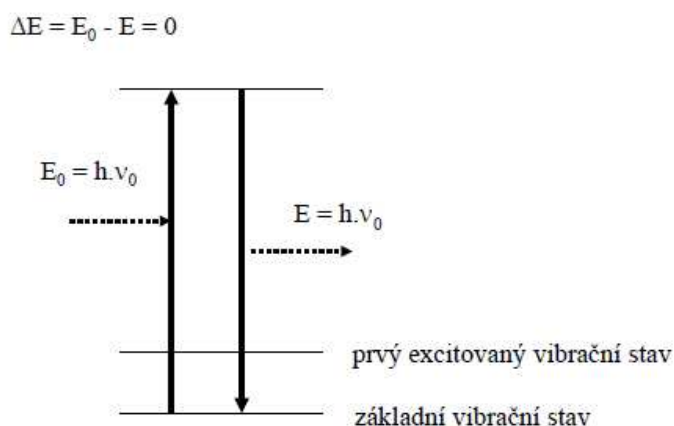
se jako zdroj záření používá monochromatický laser. Pozorování vibračních Ramanových spekter molekul závisí na změně molekulové polarizability (= schopnost být „zkreslené“ elektrickým polem) spíše než dipólovým momentem při vibraci atomů. Ramanův rozptyl dává informaci o krystalové struktuře v měřítku mřížkových parametrů. Ramanovy vazby mohou ukázat distorzi mřížky, rozmístění složek, krystalových defektů a fázové transformace.

Tato metoda je vhodná pro popis látek při určování jejich složení a struktury. Používá se při analýze pevných látek (krystalické i amorfni materiály, kovy, polovodiče, polymery atp.), kapalin (čisté látky, roztoky vodné i nevodné), plynů, při analýze povrchů (např. sorbenty, elektrody, senzory) či při analýze biologických systémů (od biomolekul až po organismy). Své uplatnění Ramanova spektroskopie nachází od mineralogie a geochemie, přes chemický a farmaceutický průmysl až po biologii a lékařství [34, 35, 37].

Základem Ramanovy spektroskopie je Ramanův jev (nebo také Ramanův rozptyl). Tento jev vzniká při interakci mezi fotony dopadajícího světla s atomy, kdy se předává energie vibračním a rotačním stavům atomů nebo molekul, kdy rozptýlené záření má jinou vlnovou délku (resp. energii fotonů) než záření dopadající. Při interakci mezi fotony a atomy mohou nastat následující tři možnosti [36]:

- **Rayleighův rozptyl**

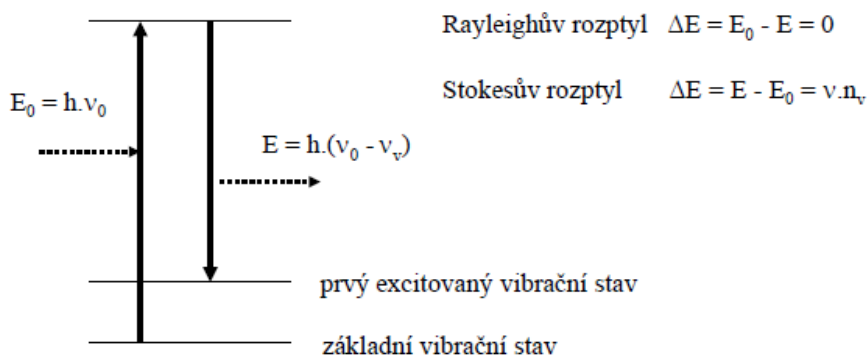
Molekula je excitována fotonem ( $E_0 = h\nu_0$ ) na virtuální energetickou hladinu, která je de facto poruchou v elektronové distribuci kovalentní vazby. Molekula se vrací do základního stavu, zatímco emituje stejné množství energie ( $E = h\nu_0$ ).



Obr. 17 Rayleighův rozptyl (převzato z [36]).

• **Stokesův rozptyl v Ramanově spektru**

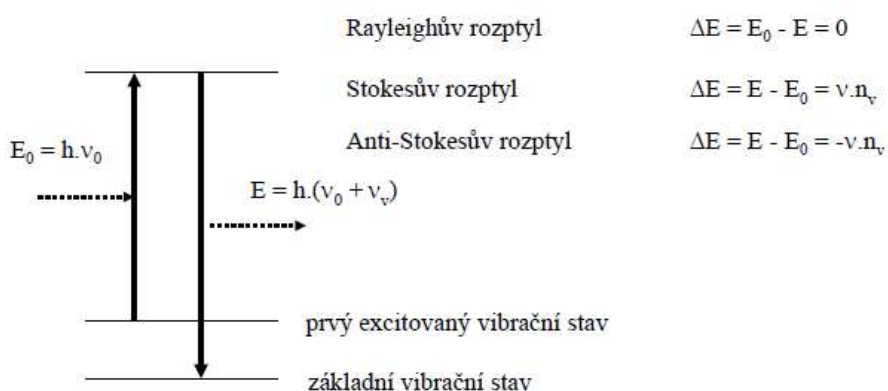
Molekula je excitována fotonem ( $E_0 = h\nu_0$ ) na virtuální energetickou hladinu, která je de facto poruchou v elektronové distribuci kovalentní vazby. Molekula se vrací do prvního excitovaného vibračního stavu, zatímco emituje foton o nižší energii ( $E = h(\nu_0 - \nu_v)$ ). Záření má vyšší vlnovou délkou a nazývá se Stokesův rozptyl.



Obr. 18 Stokesův rozptyl v Ramanově spektru (převzato z [36]).

• **Anti-Stokesův rozptyl v Ramanově spektru**

Molekula v prvním excitovaném vibračním stavu absorbuje foton o energii  $E_0 = h\nu_0$ . Je vybudena na virtuální energetickou hladinu, která má vyšší energii než v případě Rayleighova a Stokesova rozptylu. Návratem do základního stavu emituje energii  $E = h(\nu_0 + \nu_v)$ . Důsledkem je záření o kratší vlnové délce zvané Anti-Stokesův rozptyl [36].



Obr. 19 Anti-Stokesův rozptyl v Ramanově spektru (převzato z [36]).

**Ramanův spektrometr a techniky měření Ramanových spekter**

Pro Ramanovu spektrometrii se používají jak disperzní spektrometry, tak spektrometry s Fourierovou transformací (FT). Hlavními součástmi spektrometru jsou: zdroj excitujícího



záření (laser), vzorkovací prostor (komora), sběrná optika, disperzní prvek (disperzní spektrometry), interferometr (FT spektrometry), detektor.

Tok záření Ramanova rozptylu obecně též roste se zvyšujícím se tokem excitujícího laserového záření, to znamená se zvyšujícím se výkonem laseru. Výkon laseru je však limitován rizikem ohřevu vzorku, jeho rozkladu, příp. riziky dalších nežádoucích fotochemických a fotofyzikálních procesů [37].

### **Použitý přístroj**

#### **DXR Ramanova spektroskopie**

- spektrální rozsah 3000 – 50 cm<sup>-1</sup>
- k dispozici jsou 4 excitační lasery (532 nm, 633 nm, 780 nm vysokovýkonný, 780 nm vysokojasový), motorizovaný stolek s pohybem ve 3. osách
- mikroskop je vybaven okulárem pro vizuální náhled a zároveň videoobraz
- hlava může nést až 5 objektivů – 4x, 10x, 20x, 50x, 100x s dlouhou pracovní vzdáleností



Obr. 20 DXR Ramanova spektroskopie (převzato z [29]).

#### **b) Infračervená spektroskopie**

Infračervená spektroskopie je analytická technika zabývající se oblastí elektromagnetického záření mezi viditelným světlem a krátkými mikrovlnami. Spektra v této oblasti jsou primárně spojena s vnitřním vibračním pohybem molekul, několik lehkých molekul bude mít v této oblasti i rotační přechody. Tato technika je určena především pro identifikaci a popis struktury organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Měří se pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Jako základní jednotka se standardně používá vlnočeta  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>], který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a uvedená závislost energie na vlnočtu je lineární funkcí. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78 – 1000 mm, což odpovídá rozsahu

vlnočtů 12800 – 10 cm<sup>-1</sup>. Z historického hlediska byla infračervená spektroskopie rozdělena na blízkou (13000 - 4000 cm<sup>-1</sup>), střední (4000 - 200 cm<sup>-1</sup>) a vzdálenou infračervenou oblast (200 - 10 cm<sup>-1</sup>), přičemž nejpoužívanější je střední oblast. S rozvojem Fourierovy transformace se toto rozdělení začíná opomíjet, protože přístroje jsou již schopné pokrýt najednou rozsah 10 – 25000 cm<sup>-1</sup> [3, 42].

Principem metody je tedy absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorpance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I<sub>0</sub>). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus 1/T. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická.

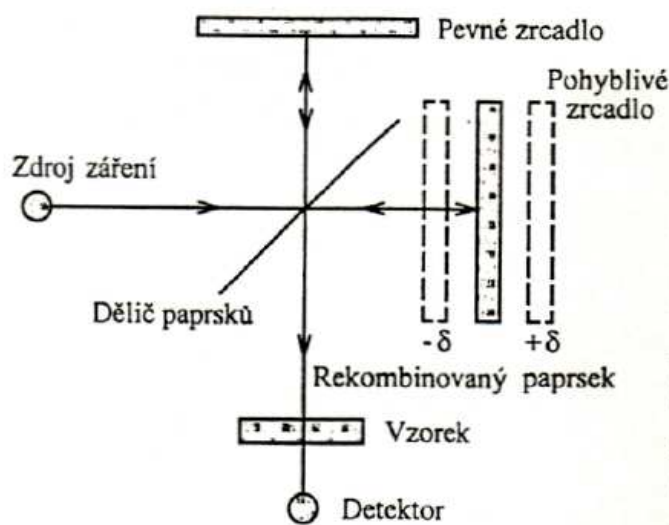
Absorpční pásy mající vrcholy v intervalu 4000 – 1500 cm<sup>-1</sup> jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např. C=O, N-H, CH<sub>3</sub> aj.). Pásy v oblasti 1500 – 400 cm<sup>-1</sup> jsou nazývané oblastí „otisku palce“ (fingerprint region). Pomocí „Search programů“ a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku. V současné době se objevuje software, který umožňuje simulovat infračervené spektrum organických molekul [41, 42].

Infračervená spektroskopie je používána k identifikaci chemické struktury látek již od 30. let 20. století. Avšak spektrometry pracující na principu rozkladu světla (disperzní spektrometry) neumožňovaly analýzu silně absorbujících matric. Analýza pevných vzorků byla většinou omezena na práškové materiály. Kapalné i plynné vzorky bylo možno měřit v podstatě bez omezení. S rozvojem výpočetní techniky v 80. letech 20. století dochází k praktickému rozšíření infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací (FT-IR spektrometry). Při infračervené spektrometrii s Fourierovou transformací (FT-IR) se používají přístroje pracující na principu interference spektra. Tyto přístroje měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem, poté interferometricky získaný signál převede matematickou operací - Fourierovou transformací - na infračervené spektrum.

Základem FT-IR spektrometru je např. Michelsonův interferometr (obr. 21). Záření ze zdroje přichází na polopropustný dělič paprsků, který jednu polovinu paprsků propustí k pohyblivému zrcadlu, druhá se odráží směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se zpětně odrážejí od obou vzájemně kolmých zrcadel a na děliči paprsků se podle polohy pohyblivého

zrcadla buď sčítají, nebo odčítají; dochází k interferenci. Se změnou optického dráhového rozdílu  $\delta$  obou paprsků, signál dopadající na detektor generuje interferogram.

Mezi výhody FT-IR spektrometru patří to, že při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření. Takové uspořádání umožňuje i experimenty, při nichž dochází k velkým energetickým ztrátám, tj. měření silně absorbujících vzorků nebo měření s nástavci pro analýzu pevných či kapalných vzorků v odraženém světle - reflektanční infračervená spektroskopie. Rozvoj FT-IR spektrometrie umožnil i rozvoj infračervené mikroskopie [41, 42].



Obr. 21 Michelsonův interferometr (převzato z [42]).

### **Použitý přístroj**

#### **FTIR Spektrometr NICOLET 380**

- max / min rozsah 7800 – 350  $\text{cm}^{-1}$
- měření transmittance, absorpance a reflektance v závislosti na vlnové délce infračerveného záření

#### **Příslušenství:**

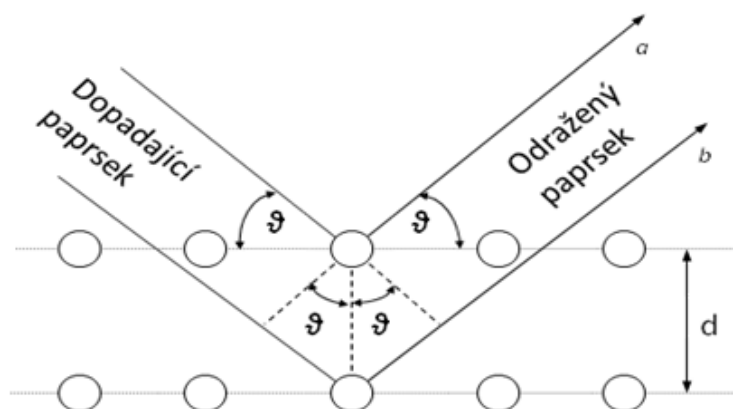
- přípravek Spekulární reflektance (pro analýzu povrchu)
- přípravek Smart SAGA (pro analýzu tenkých vrstev na odrazivých substrátech, úhel dopadu 80°, citlivost měření: vrstvy tloušťky  $\sim 0,1 \text{ nm}$ )
- nástavec iTR Ge s efektem zesíleného odrazu v rozsahu 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$



Obr. 22 FTIR Spektrometr NICOLET 380 (převzato z [29]).

### c) Rentgenová difrakce (XRD)

Při interakci rentgenového záření s látkou dochází kromě fotoelektrického jevu, Comptonova jevu a vzniku elektron-pozitronový pár také k emisi záření s vlnovou délkou stejnou nebo téměř stejnou jako má interagující záření. Tento typ interakce je důsledkem pružného rozptylu interagujícího záření s látkou a je rozhodující pro vznik difrakčního obrazu.



Obr. 23 Schematické znázornění Braggova zákona (převzato z [43]).

K difrakci rentgenového záření dochází na atomových rovinách krystalické mřížky. Pro možnost pozorovat difrakční maximum (difrakční čáru), musí být dráhový rozdíl vln rozptýlených na sousedních rovinách roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého záření. To je vyjádřeno Braggovým zákonem:

$$2d_{hkl} \sin \vartheta_{hkl} = n\lambda \quad (4.2.1)$$

kde  $d_{hkl}$  je meziorovinná vzdálenost [m],  $\vartheta_{hkl}$  je Braggův úhel [rad], pod kterým svazek rentgenového záření dopadá na  $(hkl)$  systém rovin. Indexy  $hkl$  jsou difrakční indexy, které

určují mřížkový bod reciproké mříže, a proto je není možné zaměňovat s Millerovými indexy. Číslo  $n$  vyjadřuje řád difrakce [-],  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření [m].

K základním parametrům difrakční čáry patří:

- úhlová poloha maxima nebo těžiště difrakční čáry
- intenzita v maximu difrakční čáry  $I_0$
- integrální intenzita difrakční čáry  $I_{\text{int}}$

Pomocí analýzy profilu čáry je možné následně určit průměrné velikosti mikrodeformací  $\varepsilon$  [-] a průměrnou velikost krystalitů ve směru kolmém na povrch vzorku  $D$  [nm]. Obě tyto veličiny, způsobují rozšíření profilu difrakční čáry [43].

#### **d) Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)**

První pokusy s transmisním elektronovým mikroskopem (TEM), ale i jeho úspěšnou realizaci uskutečnil v roce 1931 německý vědec Ernest Ruska. Za svůj objev získal v roce 1986 Nobelovu cenu za fyziku.

Elektronový mikroskop je v podstatě (elektronovou) obdobou optického (fotonového) mikroskopu. Optické čočky jsou nahrazeny elektromagnetickými čočkami a místo fotonů jsou ke zkoumání objektu použity elektrony. Jeden z typů elektronového mikroskopu je transmisní elektronový mikroskop (TEM). Součásti, kterými se TEM odlišuje od optického mikroskopu, jsou např. vysokonapěťové zdroje, elektroniku k řízení mikroskopu a výkonný vakuový systém pro vyčerpání jeho vnitřních prostor mikroskopu na hodnotu, která zabezpečí střední volnou dráhu elektronu alespoň v délce 3 m [26, 29].

Pomocí TEM lze studovat vznik, vlastnosti a vzájemné působení jednotlivých poruch krystalové struktury vzorků. V současné době je TEM jednou z nejdůležitějších experimentálních technik materiálového výzkumu. Pokrývá zvětšení v intervalu 2 000x až 20 000 000x, rutinním způsobem je možné dosahovat atomového rozlišení. Mikroskop vybavený RTG detektorem a elektronovým spektrometrem je analytickým přístrojem, který umožňuje provádět kvantitativní chemickou analýzu všech prvků kromě vodíku a helia s prostorovým rozlišením kolem 1 nm a citlivosti blížící se detekci několika atomů. S využitím filtrace energie elektronů a RTG mapování lze analytickou informaci zpracovat do map chemického složení. Kromě toho je možné chování materiálů pozorovat během ohřívání, ochlazování nebo deformace přímo in-situ v elektronovém mikroskopu [26, 29].

Měření probíhá tak, že nepohyblivý svazek elektronů dopadá na vzorek. Následně probíhá detekce elektronů prošlých vzorkem (TE) na fluorescenčním stínítku nebo pomocí detektoru [26, 29].

## 2.3 Optické vlastnosti vrstev

### a) UV-Vis spektroskopie

Molekuly mají schopnost absorbovat elektromagnetické záření pouze určitých vlnových délek. To je dáno jejich kvantovými stavy, které se od sebe liší svou energií. Má-li molekula přejít z nižšího stavu energií do vyššího stavu energií, musí absorbovat záření o frekvenci  $\nu$  právě odpovídající rozdílu energií mezi energetickými hladinami  $E_p$  (excitovaná hladina) a  $E_q$  (základní hladina) obou kvantových stavů podle Bohrovy podmínky:

$$\Delta E = E_p - E_q = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.2.2)$$

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

Energii potřebnou pro přeskok elektronu může dodat záření v UV nebo viditelné oblasti. UV/Vis spektra vznikají z excitovaných elektronů, a proto je UV/Vis spektroskopie často nazývána „elektronová spektroskopie“. UV/VIS spektra se řadí mezi molekulová spektra. Celková energie molekul je uváděna jako suma postupných (translačních), rotačních, vibračních a elektronických energií.

Spektrofotometry se skládají z 5 základních částí: zdroj záření, monochromátor, komora na vzorky, detektor a zobrazovací systém. UV/VIS spektrofotometry lze dělit do dvou základních kategorií:

- jednopaprskové – bývají levnější než dvoupaprskové a jsou tedy obvykle používány jako přenosné nástroje. Konkrétní uspořádání záleží na použitém detektoru.
- dvoupaprskové – moderní laboratorní zařízení jsou zpravidla založené na dvoupaprskové technologii. Výhodou tohoto systému je větší termická stabilita a fakt, že stárnutí lamp nehraje hlavní roli. Mezi nevýhody patří, že systém vyžaduje přídatné optické komponenty a jeho citlivost je nižší než u jednopaprskových přístrojů [3, 4, 39].

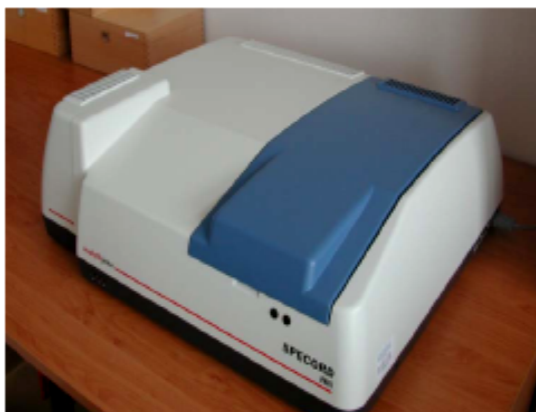
## Použitý přístroj

### UV/Vis spektrofotometr Specord 210 BU

- spektrální rozsah 190 – 1100 nm
- měření transmittance, absorbance a reflektance v závislosti na vlnové délce
- možnost určení optických parametrů:
  - tloušťka vrstvy
  - spektrální index lomu a extinkční koeficient
  - dielektrické funkce
  - u transparentních polovodičů optická šířka zakázaného pásu

### Příslušenství

- přípravek pro měření transmittance pevných vzorků
- přípravek pro absolutní reflektanci určení absolutní reflektance odrazivých vrstev)
- nastavitelný přípravek pro úhlovou reflektanci (rozsah 10 – 60°)
- integrační sféra (měření difúzní transmittance a difúzní reflektance)



Obr. 24 UV/Vis spektrofotometr Specord 210 BU (převzato z [29]).

## b) Elipsometrie

Elipsometrie je optická metoda používaná k analýze povrchů a tenkých vrstev. Princip této metody byl sice objeven již před více než sto lety, ale až v posledních desetiletích (s rozvojem výpočetní techniky) zaznamenala tato technika velký rozvoj. Možnosti aplikace elipsometrie jsou velmi široké, jedná se např. o mikroelektroniku, optoelektroniku, fotovoltaiku, chemii, metalurgii atp. Elipsometrie je zejména vhodná k popisu polovodičů na objemových substrátech, tenké vrstvy a také multivrstvé struktury. Navíc je elipsometrie rychlá a nedestruktivní metoda, která dovoluje monitorovat růst vrstev v reálném čase.

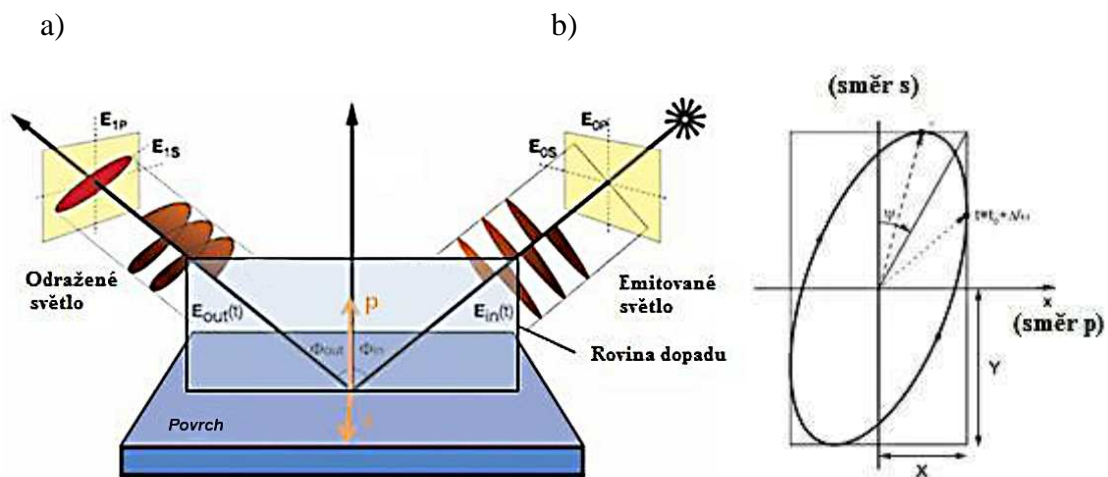
Touto metodou lze určovat např.:

- optické konstanty v blízké ultrafialové (UV), viditelné (Vis) a blízké infračervené (IR) oblasti vlnových délek elektromagnetického spektra
- tloušťky vrstev v superstruktuře
- povrchovou drsnost a drsnost na rozhraní dvou vrstev
- anizotropii vrstev
- změnu optických konstant v jedné vrstvě

### Omezení aplikace elipsometrie:

- drsnost povrchu a drsnost na rozhraní mezi dvěma médii nesmí přesáhnout vlnovou délku světla
- změna tloušťky vrstvy nesmí být větší než je šířka světelné stopy
- maximální tloušťka hodnocené vrstvy závisí zejména na použitém rozmezí vlnových délek

Elipsometrie je velmi citlivá a opakovatelná metoda. Je však velmi těžké určit absolutní přesnost. Obvykle nelze dosáhnout lepší přesnosti tloušťky pomocí elipsometrie než  $\pm 5 \text{ \AA}$  [31]. Fyzikální podstata elipsometrie je zobrazena na obr. 25:



Obr. 25 a) Schéma dopadajícího a změněného odraženého paprsku od vzorku.

b) Polarizační elipsa popisující elipsometrické úhly  $\psi$  a  $\Delta$ . Polarizovaná vlna prochází v kladném směru po ose  $z$  (směrem ke čtenáři) (převzato a upraveno z [37]).

Principem metody je měření změny polarizace paprsku. Ta je způsobena interakcí paprsku s povrchem nebo při průchodu vrstvou (obr. 25a). Změna polarizace je dána vlastnostmi



zkoumaného materiálu (tloušťkou vrstvy, indexem lomu, drsností aj.). Experimentální data jsou zpravidla vyjádřena dvěma parametry – úhly  $\psi$  a  $\Delta$  (obr. 25b). Stav polarizace paprsku světla lze rozložit do dvou komponent –  $s$  a  $p$  ( $s$  komponenta vyjadřuje paralelní oscilace k povrchu vzorku a  $p$  komponenta popisuje oscilace paralelní s rovinou dopadu paprsku). Intenzita obou komponent po odražení je označena jako  $R_s$  a  $R_p$ , což vede na základní rovnici elipsometrie:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan\psi e^{i\Delta} \quad (4.2.3)$$

kde  $\tan \psi$  je změna rozkmitu odrazu a  $\Delta$  je fázový posuv [31].

## Použitý přístroj

### Spektroskopický elipsometr SENTECH SE850

- spektrální rozsah 240 – 2500 nm

- měření elipsometrických parametrů  $\psi$ ,  $\Delta$ , transmittance a reflektance v závislosti na vlnové délce

Možnost určení parametrů u jednotlivých vrstev:

- tloušťka vrstvy a drsnosti povrchu
- optické parametry
  - spektrální index lomu a extinkční koeficient
  - dielektrické funkce
  - u transparentních polovodičů optická šířka zakázaného pásu
- elektrické vlastnosti
  - rezistivita, koncentrace a pohyblivost nosičů náboje



Obr. 26 Spektroskopický elipsometr SENTECH SE850 (převzato z [29]).

## V. Výsledky a diskuze

Výsledková část diplomové práce je zaměřena na vyhodnocení křemíkových nanostruktur vytvořených tepelným žíháním amorfních multivrstev a-Si:H/SiO<sub>2</sub> ve vakuu. Multivrstvy byly deponovány metodou PECVD s použitím radiofrekvenčního zdroje (13,56 MHz). Jako výchozí látky byly použity plynné prekurzory, silan (SiH<sub>4</sub>) a oxid dusný (N<sub>2</sub>O). Multivrstvy byly připraveny na různé substráty (skleněné substráty Corning Eagle2000, křemíkové substráty Si (100)). Vytvořené, tj. nadeponované, a žíhané multivrstvy byly podrobeny strukturním analýzám XRD, Ramanově a FT-IR spektroskopii, a optickým analýzám, UV-VIS spektroskopii a elipsometrii. Hlavní cíl této práce bylo zkoumání vlivu žíhání (ve vakuu až do 1000 °C) na mikrostrukturu a optické vlastnosti multivrstev a vliv tloušťky subvrstev na velikost vytvářených nanokrystalů Si během žíhání.

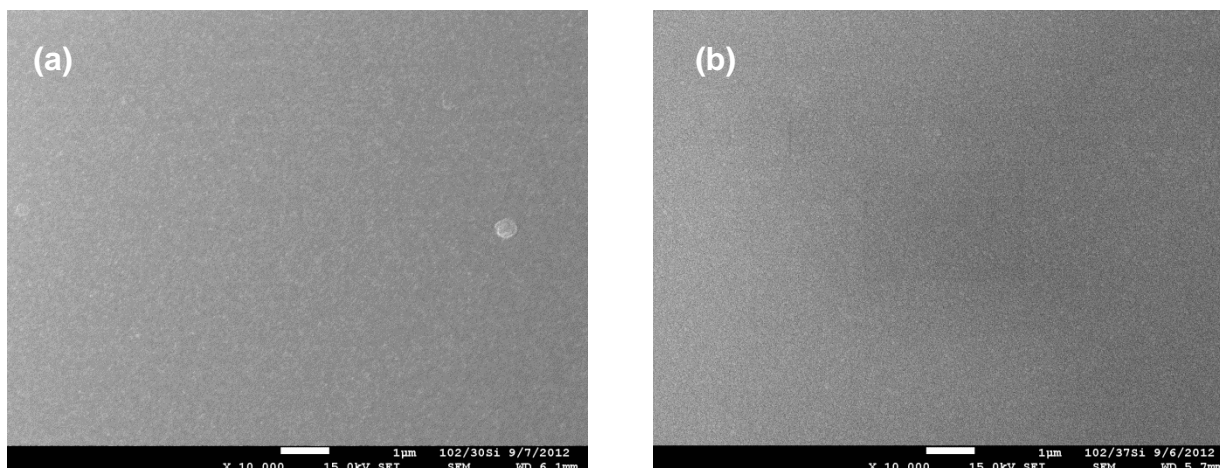
### 1 Analýza jednoduchých subvrstev a-Si:H a SiO<sub>2</sub>

Před vlastním studiem připravených multivrstev a-Si:H/SiO<sub>2</sub> byly prostudovány jednoduché vrstvy a-Si:H a SiO<sub>2</sub>, které tvoří stavební jednotky multivrstevnatých struktur. V tab. 1 jsou znázorněny jejich depoziční parametry a tloušťky, které byly změřeny profilometrem a vypočteny z UV-Vis spektroskopie.

Tab. 1 Depoziční parametry a tloušťky jednoduchých vrstev a-Si:H a SiO<sub>2</sub>.

Vzorek	$\phi_{N_2O}$ [sccm]	$\phi_{SiH_4}$ [sccm]	Čas depozice [min]	Tloušťka [nm]	
				Profilometr	UV-Vis
a-Si:H	-	250	16,0	608	641
SiO <sub>2</sub>	120	60	9,4	630	-

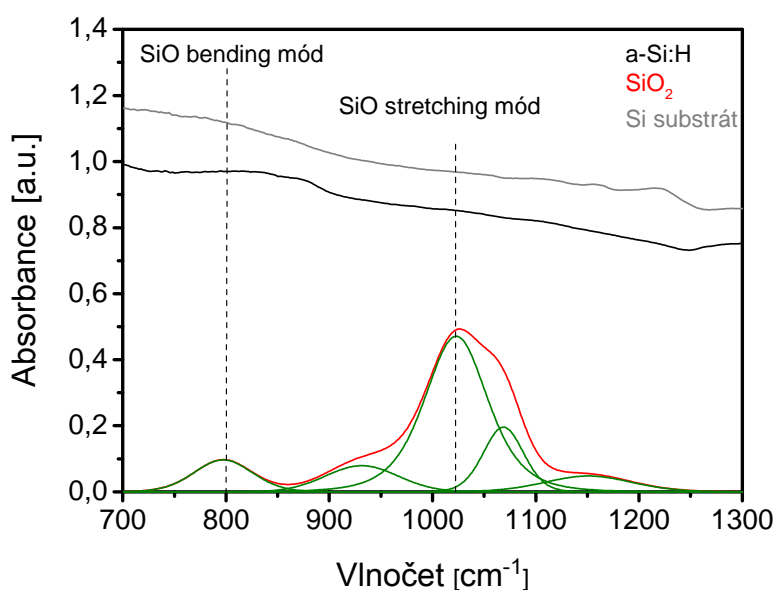
## Morfologie povrchu vrstev



Obr. 27 Povrch jednotlivých nadeponovaných vrstev ze SEM: (a) a-Si:H, (b) SiO<sub>2</sub>.

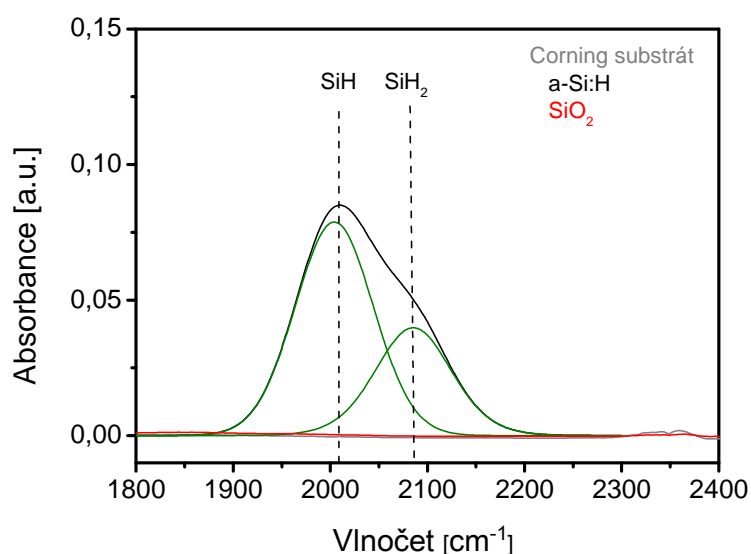
Obr. 27 zobrazuje povrch připravených jednoduchých vrstev a-Si:H (amorfni hydrogenizovaný křemík) a SiO<sub>2</sub> (oxid křemičitý). Byly připraveny o tloušťce ~600 nm, tj. přibližně stejné tloušťce jako následně multivrstevnaté struktury. Ty byly tvořeny periodicky se opakujícími jednoduchými vrstevkami a-Si:H a SiO<sub>2</sub>. Je patrný hladký kompaktní povrch obou připravených vrstev.

## Infračervená spektroskopie (FT-IR)



Obr. 28 FT-IR absorpční spektra jednotlivých nadeponovaných vrstev.

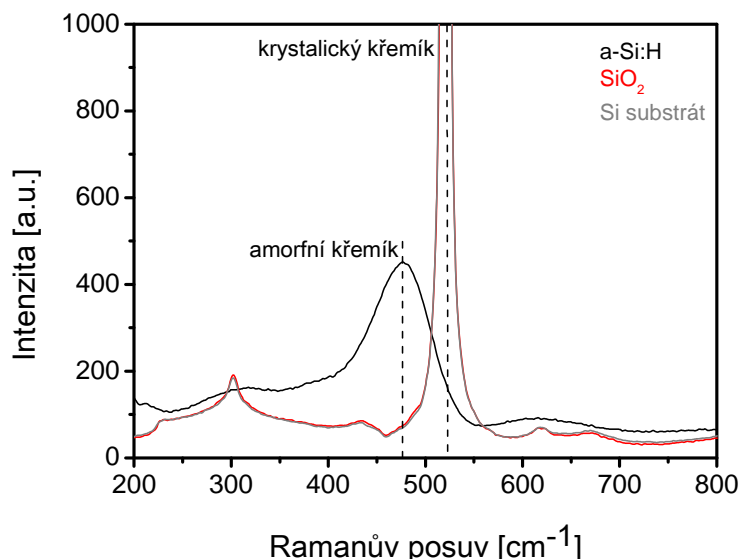
Na obr. 28 je uvedeno FT-IR absorpční spektrum nadeponovaných vrstev na křemíkovém substrátu. Zatímco vrstva amorfního křemíku nevykazuje žádné absorpční pásy (viz princip analýzy FT-IR), vrstva oxidu křemičitého vykazuje ve spektru 700 – 1400 cm<sup>-1</sup> dva typické absorpční pásy - pás na pozici 800 cm<sup>-1</sup> odpovídá „bending“ (ohýbání) módu vazby Si-O, absorpční pás v rozmezí 1000 - 1100 cm<sup>-1</sup> odpovídá „stretching“ (natahování) módu vazby Si-O. Pás v rozmezí 1100 - 1200 cm<sup>-1</sup> je přiřazen k neuspořádanosti ve struktuře oxidové vrstvy (asymetrická vazba SiO).



Obr. 29 FT-IR absorpční spektra jednotlivých nadeponovaných vrstev.

Na obr. 29 je znázorněno FT-IR spektrum (oblast 1800 až 2400 cm<sup>-1</sup>) jednoduchých vrstev a-Si:H a SiO<sub>2</sub> deponovaných na skleněný substrát Corning Glass. Je zde patrná rozdílná konfigurace vodíku ve vrstvách a-Si:H a SiO<sub>2</sub>. Zatímco v oxidové vrstvě se vodík prakticky nevyskytuje, v případě vrstvy amorfního křemíku ukazuje široký absorpční pás kolem 2000 cm<sup>-1</sup> na přítomnost vodíku a odpovídá stretching módu vibrací vazeb Si-H.

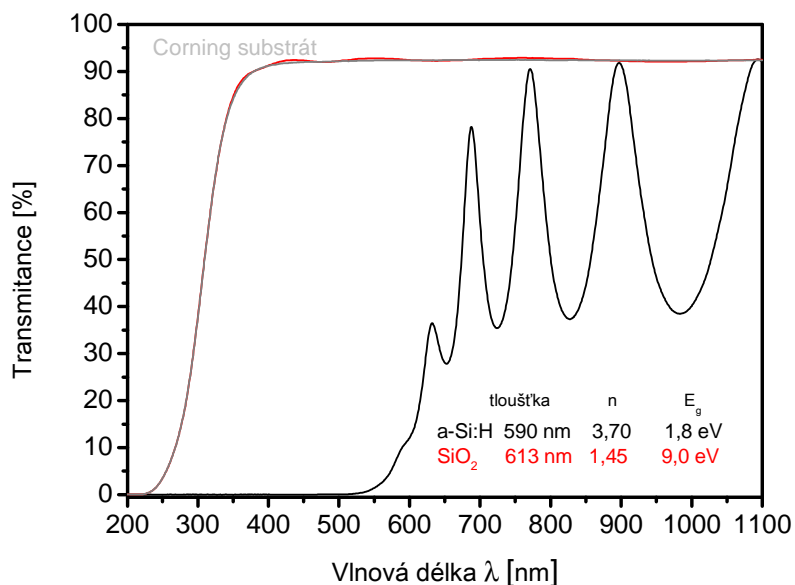
## Ramanova spektroskopie



Obr. 30 Ramanova spektra jednoduchých vrstev na křemíkovém substrátu.

Na obr. 30 jsou znázorněna Ramanova spektra jednoduchých vrstev a-Si:H a SiO<sub>2</sub>. U vrstvy amorfního křemíku lze pozorovat, přibližně na 480 cm<sup>-1</sup>, široký TO (transversní optický) pás amorfního křemíku a TO pás krystalického křemíku (v případě oxidové vrstvy), který je ale původem ze substrátu a nachází se na pozici 520 cm<sup>-1</sup>.

## UV-VIS



Obr. 31 Spektrální závislost transmittance jednotlivých vrstev na vlnové délce.

Na obr. 31 je znázorněna spektrální závislost transmitance na vlnové délce pro jednotlivé vrstvy a-Si:H a SiO<sub>2</sub>, které byly připraveny na substrátu Corning Glass. Je jasně vidět vysoká propustnost pro oxid křemičitý, která kopíruje transmitanci skleněného substrátu. Vlny vytvořené v transmittančním spektru křemíkové vrstvy jsou důsledkem interferenčního jevu na tenké vrstvě. Index lomu a hodnota zakázaného pásu byly vypočteny z elipsometrického a UV-Vis měření.

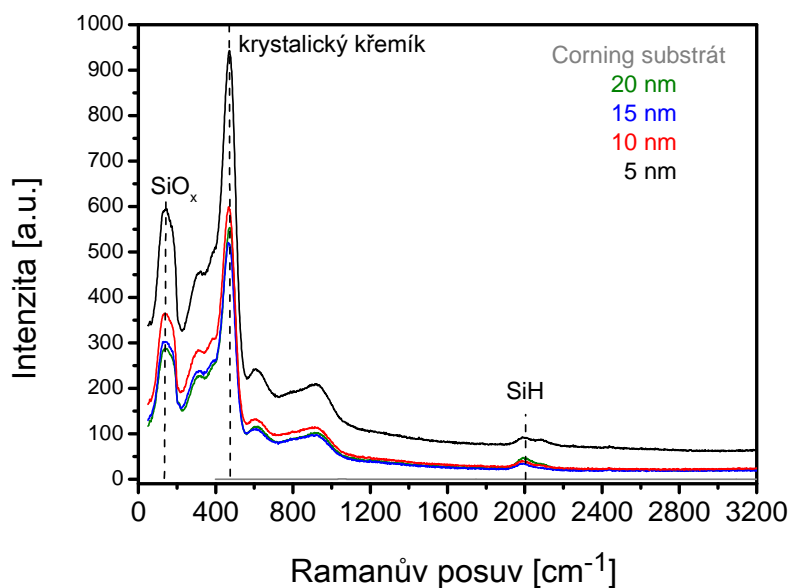
## 2 Multivrstvy Si/SiO<sub>2</sub>

Čtyři zkoumané nadeponované multivrstvy měly téměř stejnou celkovou tloušťku (600 – 800 nm) a byly tvořeny z periodicky se opakujících subvrstev a-Si:H a SiO<sub>2</sub>. Tloušťka subvrstvy SiO<sub>2</sub> byla stejná jako tloušťka subvrstvy a-Si:H a nabývala hodnot 5, 10, 15 nebo 20 nm. Celkový počet těchto subvrstev se při zachování stejné celkové tloušťky lišil, tj. počet subvrstev zaujímal počet 31, 41, 61 a 121 (tabulka 2). Tloušťky byly řízeny časem depozice každé podvrstvy a hodnota celkové tloušťky multivrstev byla ověřena měřením na profilometru a výpočtem z UV-Vis spektra. Zbytková makropnutí tenkých multivrstev byla stanovena Stoneyho formulí, kde se používá zakřivení substrátu (křemíkový substrát 5x35 mm pro významnější citlivost metody) před a po depozici. To je měřeno profilometrem. Hodnota zbytkového makropnutí všech tenkých vrstev byla kolem -0,1 GPa. Důsledkem tak malého kompresního pnutí je velmi dobrá adheze vrstev k substrátu.

Tab. 2 Depoziční parametry a tloušťky deponovaných multivrstev a-Si:H/SiO<sub>2</sub>.

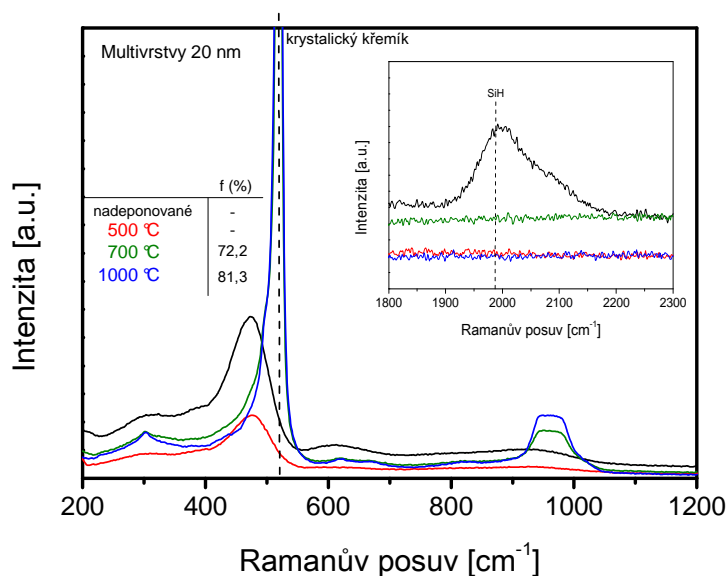
Vzorek (předpokládaná tloušťka subvrstev v nm)	Čas depozice jednotlivých vrstev [s]		Celkový počet subvrstev	Tloušťka [nm]	
				Profilometr	UV-Vis
5	a-Si:H	12	121	618	605
	SiO <sub>2</sub>	6			
10	a-Si:H	23	61	725	697
	SiO <sub>2</sub>	12			
15	a-Si:H	35	41	796	732
	SiO <sub>2</sub>	18			
20	a-Si:H	47	31	818	740
	SiO <sub>2</sub>	24			

## Ramanova spektroskopie



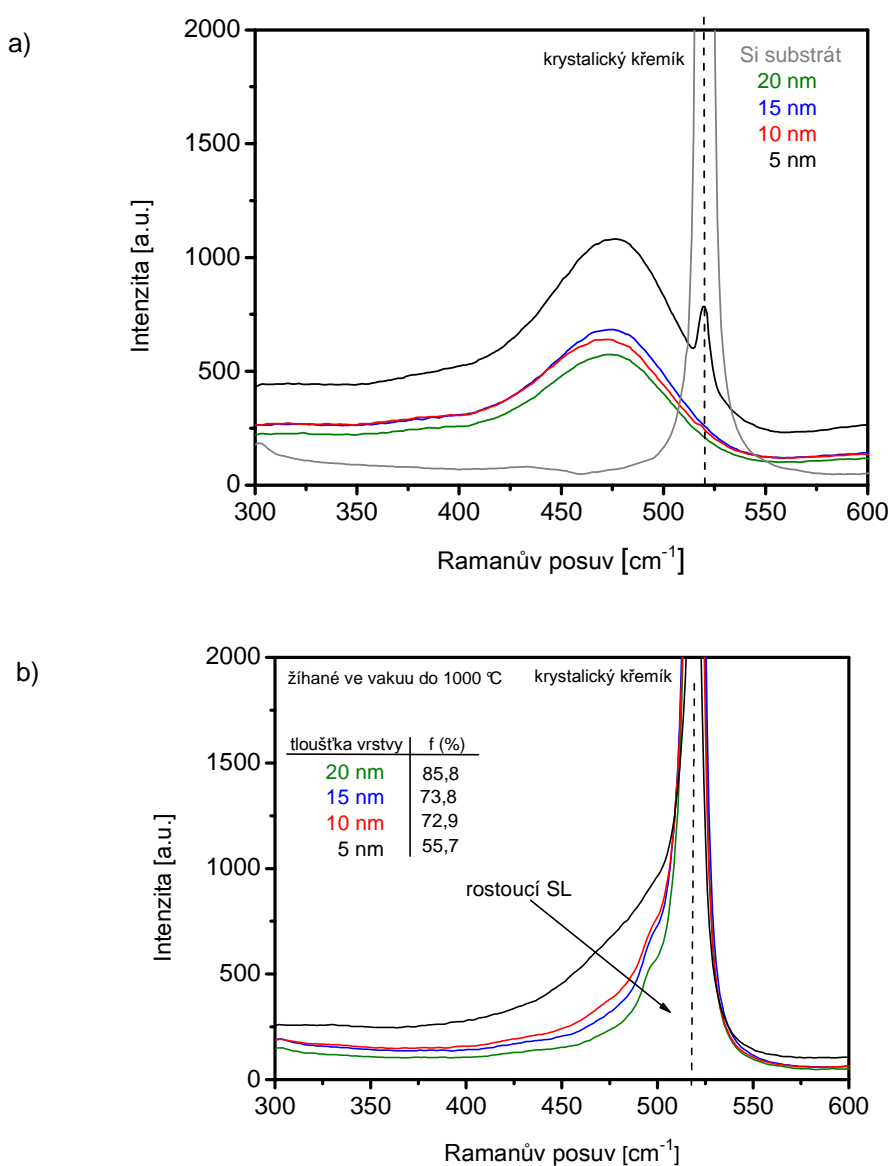
Obr. 32 Ramanova spektra nadeponovaných multivrstev a-Si:H/SiO<sub>2</sub>.

Ramanova spektra byla měřena v geometrii zpětného rozptylu [45]. Obr. 32 ukazuje Ramanova spektra nadeponovaných multivrstev. Široký pás přibližně na pozici 480 cm<sup>-1</sup> odpovídá příčnému optickému TO („transverse optical“) režimu vibrací typickému pro amorfní křemík. To indikuje čistě amorfní strukturu nadeponovaných vrstev. Charakteristické pásy odpovídající SiO<sub>x</sub> jsou na pozicích 160 a 460 cm<sup>-1</sup>, které odpovídají TO a TA pásům [46, 48]. Vrcholy ve spektrech kolem pozice 2000 cm<sup>-1</sup> jsou připisovány začlenění vodíku ve vrstvách.



Obr. 33 Ramanova spektra multivrstvy (tloušťka subvrstvy 20 nm) pro různé teploty žhání.

Na obr. 33 je zobrazen vývoj struktury multivrstvy (tloušťka subvrstvy 20 nm) před a během žíhání až do teploty 1000 °C. Při 500 °C žíhání zůstává materiál amorfní (TO vrchol na 476 cm<sup>-1</sup>), ale vrchol na pozici 2000 cm<sup>-1</sup> vymizel, což je důsledek efúze vodíku z multivrstvy (viz vsazený obrázek) [47]. Při 700 °C tenké vrstvy krystalizují a objevuje se vibrační mód TO krystalického křemíku na pozici kolem 520 cm<sup>-1</sup>. Se zvyšováním teploty žíhání ze 700 do 1000 °C je potvrzen vznik nanokrystalických struktur křemíku rozšířením hlavního pásu v jeho levé straně na nižších vlnočtech a posunem vrcholu c-Si na 520 cm<sup>-1</sup> [48, 50]. Intenzita těchto vrcholů od krystalického křemíkového materiálu se zvyšuje s růstem teploty, což značí zvyšování krystalinity tenkých vrstev, tj. poměr objemu krystalické fáze k amorfní fázi [51].



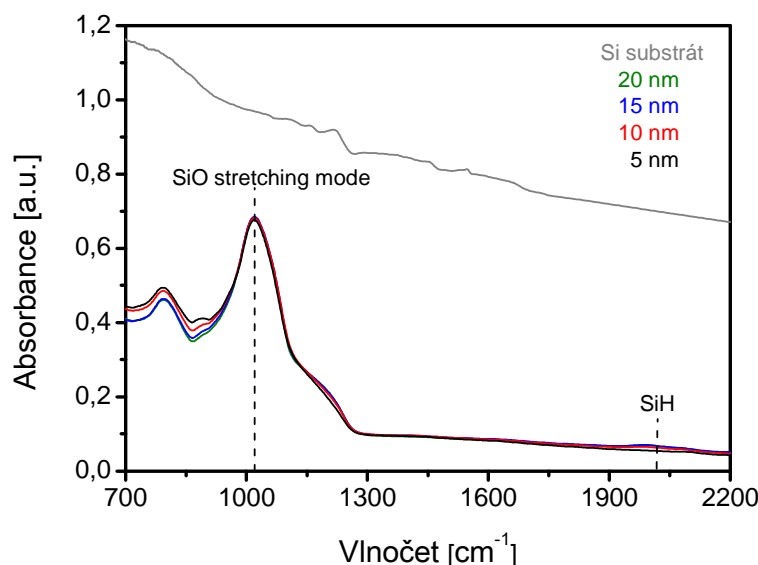
Obr. 34 Ramanova spektra nadeponovaných (a) a žíhaných (b) multivrstev ve vakuu při 1000 °C.



Obrázek 34 zobrazuje porovnání Ramanových spekter nadeponovaných multivrstev a multivrstev žíhaných při 1000 °C. Spektra ukazují známky přítomnosti nanostruktur vytvořených po žíhání [48]. Pro multivrstvy žíhané při vysokých teplotách se spektrální čáry z amorfního křemíku (TO vibrace) posouvají směrem k vyššímu vlnočtu (520 cm<sup>-1</sup>). S klesající tloušťkou subvrstvy je patrný zřetelný pokles intenzity vrcholu. Ten se stává širší a má široké asymetrické rameno v nižších vlnočtech. To je způsobeno přechodem od amorfní fáze ke krystalické a vytvořením křemíkové nanostruktury. Rozšíření vrcholu s klesající tloušťkou subvrstvy také znamená pokles velikosti krystalitů ve vrstvě a pokles faktoru krystalinity  $f$  [30].

### Infračervená spektroskopie (FT-IR)

Infračervená absorpční spektroskopie je nástroj sloužící ke zjišťování vazebné struktury a její změny v materiálu.

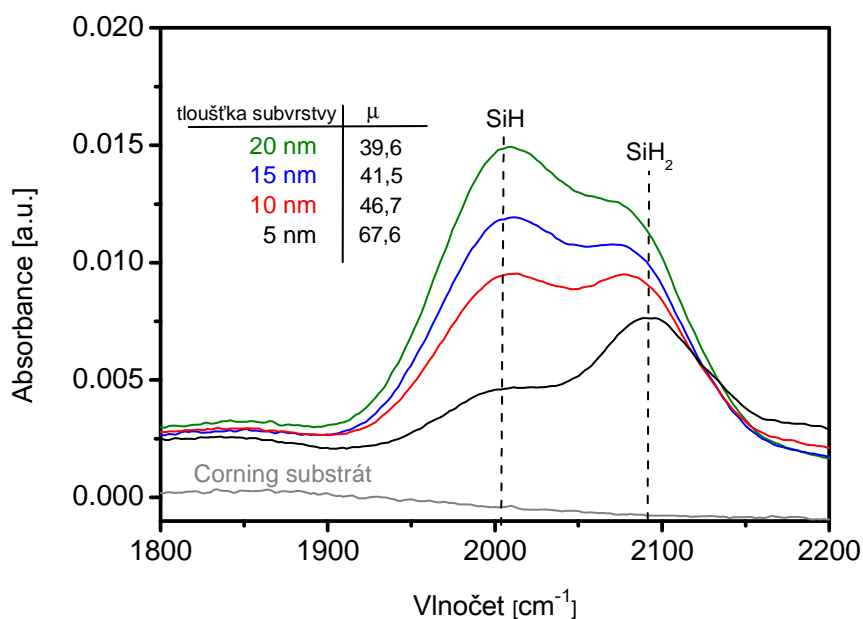


Obr. 35 FT-IR absorpční spektra nadeponovaných multivrstev.

FT-IR absorpční spektra nadeponovaných multivrstev jsou prezentovány na obr. 35. Absorpční pásy na pozici 800 cm<sup>-1</sup> a 1030 cm<sup>-1</sup> lze přiřadit vazbě Si-O-Si. Intenzity obou vrcholů jsou ovlivňovány depozičními parametry, jako je teplota a tlak pracovního plynu. To se nejvíce projevuje u hlavního absorpčního pásu (pozice a asymetrie ramen) [22, 23].

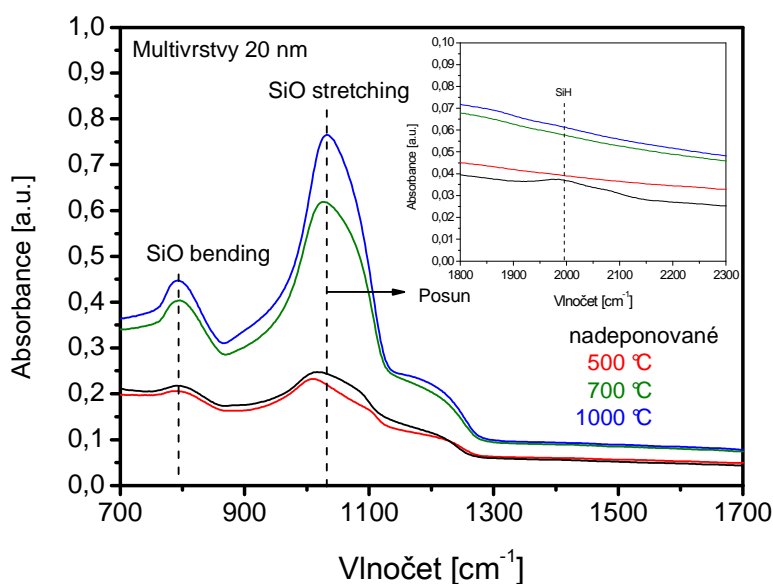
Vysoce intenzivní pás kolem 1020 cm<sup>-1</sup> odpovídá stretching režimu uspořádání Si-O-Si, ve které jsou atomy Si zpětně vázané k jiným atomům kyslíku [52]. Tento pás nevykazuje žádnou závislost na tloušťce ASL. Absorpční pás v rozmezí 1100 - 1250 cm<sup>-1</sup> odpovídá

asymetrickému stretching módu vazby SiO [53 - 56] a ukazuje na poruchu a neuspořádání struktury [55]. Lokální maximum při 800 cm<sup>-1</sup> představuje bending mód vazby SiO [57].



Obr. 36 Konfigurace vodíku v nadeponovaných multivrstvách

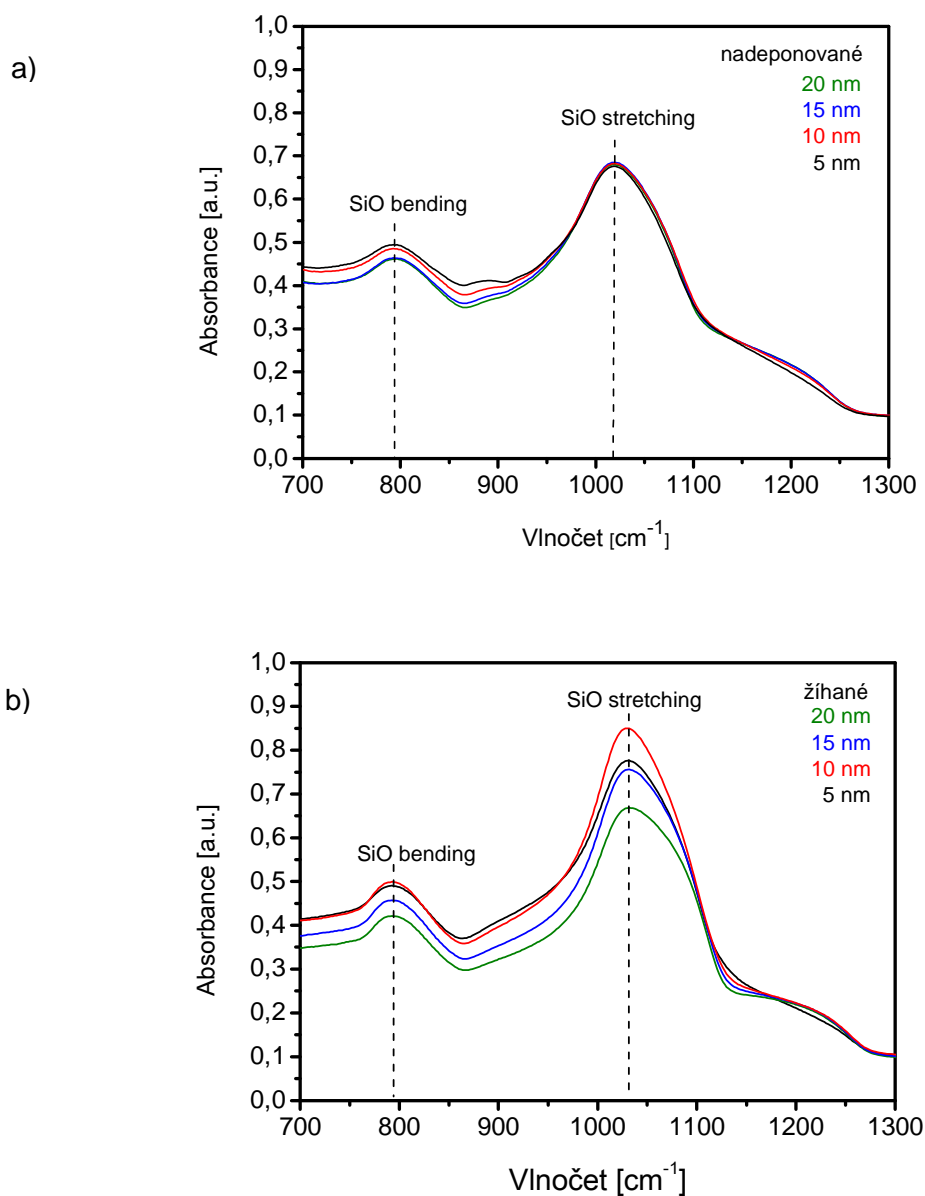
Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací potvrdila přítomnost vodíku v amorfní struktuře nadeponovaných tenkých vrstev [30]. Široké pásmo absorpce kolem 2000 cm<sup>-1</sup> (obr. 36) odpovídá stretching módu vibrační vazeb křemík-vodík. Tento široký pás je složen ze dvou příspěvků. Pás se středem na pozici ~2000 cm<sup>-1</sup> patří monohydridu Si-H a vrchol se středem na ~2090 cm<sup>-1</sup> je přiřazen k dihydridu SiH<sub>2</sub> [30]. Integrované intenzity těchto jednotlivých pásmo poskytují informace o obsahu množství vazeb SiH a SiH<sub>2</sub> a používají se ke stanovení mikrostrukturního faktoru  $\mu$  (obr. 36), který je definován jako poměr integrované plochy pásu SiH<sub>2</sub> k součtu integrovaných ploch absorpčních pásmo SiH a SiH<sub>2</sub> z rozloženého FTIR spektra [58]. Hodnota vypočteného mikrostrukturního faktoru se zvyšuje, pokud se tloušťky subvrstev snižují (obr. 36). Nižší tloušťka subvrstvy znamená více vrstev a rozhraní, tím i více vad a dutin v tenkých vrstvách a tedy tvorbu většího počtu SiH<sub>2</sub> v těchto dutinách a rozhraní.



Obr. 37 FT-IR absorpční spektra multivrstev (tloušťka subvrstvy 20 nm) pro různé teploty žíhání.

Obrázek 37 ukazuje FT-IR absorpční spektra tenkých vrstev po žíhání pro případ subvrstev o tloušťce 20 nm. Žíhání vrstev až do 500 °C nevykazuje v absorpčním spektru žádnou pozorovatelnou změnu. Při 500 °C dochází k efuzi vodíku z tenké vrstvy, což je pozorováno zánikem absorpce kolem 2000 cm<sup>-1</sup> (viz detail na obr. 37).

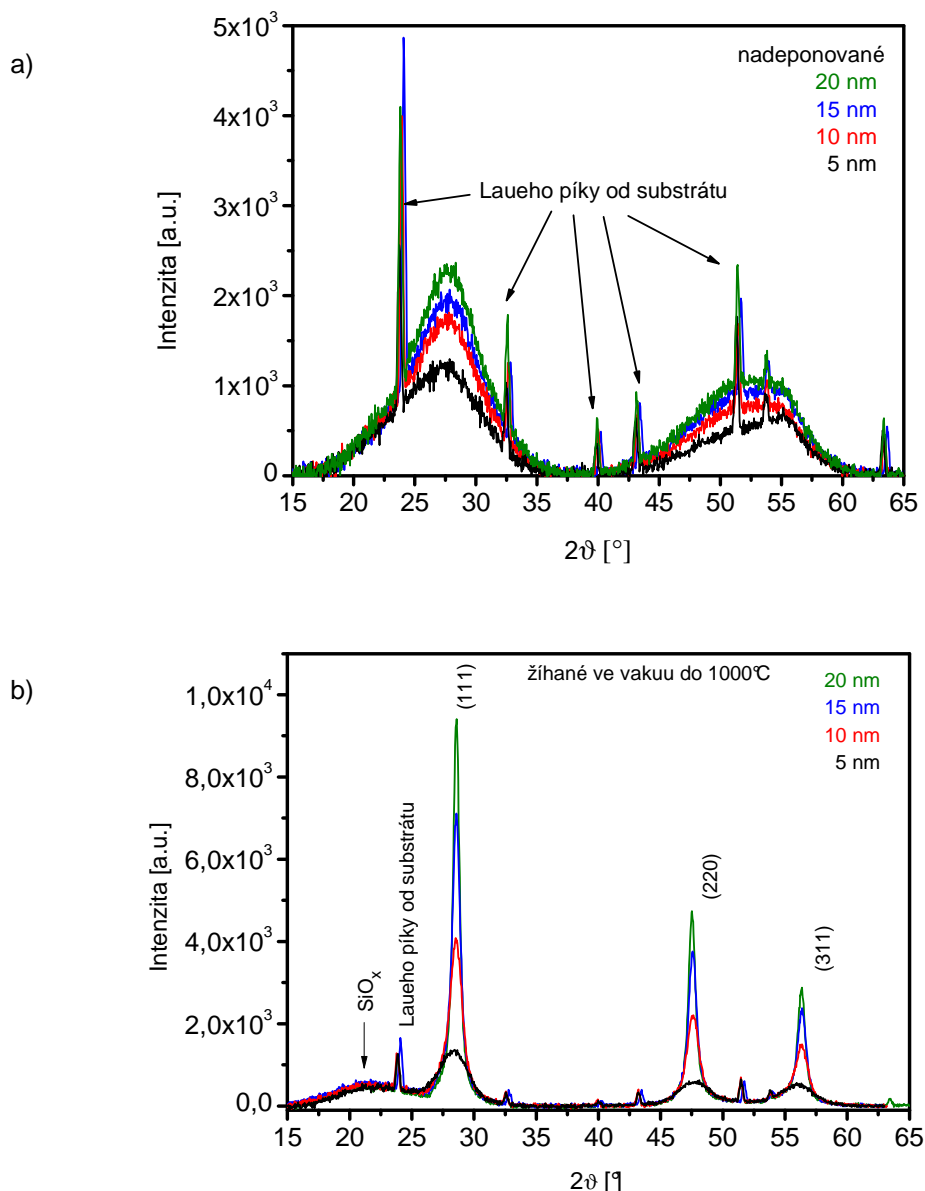
Charakteristický přechod se změnou teploty lze pozorovat u vysoce intenzivního absorpčního pásu SiO kolem 1000 cm<sup>-1</sup> (obr. 37). Vrchol pozice tohoto režimu SiO se s rostoucí teplotou posouvá na vyšší vlnočty od 1026 cm<sup>-1</sup> při 700 °C až po 1046 cm<sup>-1</sup> při 1000 °C, což znamená nárůst uspořádání struktury vedoucí k fázové separaci (Si a SiO<sub>2</sub>) [57] a se strukturou SiO<sub>2</sub> blížíci se stechiometrickému SiO<sub>2</sub> [59]. Při teplotě 500 °C nedochází k posunu, což udává, že při této teplotě ještě nenastala žádná změna ve struktuře, což je v souladu s výsledky Ramanovy spektrometrie. V rozmezí vlnočtů 1000 až 1200 lze identifikovat tři hlavní absorpční pásy související s vazbou SiO (obr. 37) Tyto pásy s rostoucí teplotou mění charakter, což odpovídá změně uspořádání ve struktuře. Také režim absorpce v rozmezí 1100 - 1250 cm<sup>-1</sup> (spojený se strukturní poruchou v důsledku vibrace „out-of-phase“ SiO) se podstatně sníží při 1000 °C. Důvodem je zvýšené uspořádání struktury v tenkých vrstvách při této teplotě [47]. Děje se tak kvůli změně struktury SiO<sub>2</sub> směrem ke stechiometrickému SiO<sub>2</sub>.



Obr. 38 Porovnání FT-IR absorpčních spekter nadeponovaných (a) a žíhaných (b) multivrstev ve vakuu při 1000 °C.

Obr. 38b ukazuje absorpční spektra multivrstev po žíhání. Velikost absorbance SiO bending módu (~800 cm<sup>-1</sup>) a stretching módu (~1020 cm<sup>-1</sup>) roste s klesající tloušťkou subvrstev.

## Rentgenová difrakční analýza (XRD)



Obr. 39 Rentgenové difraktogramy nadeponovaných (a) a žíhaných (b) multivrstev pro tloušťky subvrstev 5, 10, 15 a 20 nm.

Obrázek 39a znázorňuje spektra rentgenové difrakce multivrstev měřené asymetrickou geometrií  $\omega$ - $2\theta$  s použitím tenkovrstvého nástavce pro tloušťky subvrstev 5, 10, 15 a 20 nm. Všechny nadeponované multivrstvy byly amorfnní, o čemž svědčí široký difrakční pásna pozici maxima 20 - 35° [60].

Obr. 39b ukazuje rentgenové difraktogramy na multivrstvách po žíhání na 1000 °C. Na difraktogramu je vidět, že v závislosti na zvyšování tloušťky subvrstvy se zvyšuje intenzita difrakční linie a profil čáry se zužuje. To znamená, že nejsilnější subvrstva (20 nm)

má největší faktor krystalinity a velikost krystalitů, zatímco nejtenčí 5 nm subvrstva má tyto parametry nejmenší. Široká difrakční linie 5 nm subvrstvy se může vztahovat k neúplné krystalizaci tenké vrstvy při této teplotě. To je v souladu s publikací Zachariase a kol. [61]. Pro takové malé tloušťky subvrstvy je potřeba vyšší teploty pro úplnou krystalizaci materiálu vrstvy.

Pomocí analýzy profilu čáry je možné určit průměrné velikosti mikrodeformací  $\langle \varepsilon \rangle$  [-] a průměrnou velikost krystalitů ve směru kolmém na povrch vzorku  $\langle D \rangle$  [nm]. Obě tyto veličiny způsobují rozšíření profilu difrakční čáry. K určení obou parametrů zároveň je možné použít metodu analýzy jedné čáry navržený Langfordem [62] na základě Voigtovy funkce (FWHM a integrální šířka  $\beta = \text{plocha}/I_0$ , kde  $I_0$  je intenzita na maximu čárového profilu):

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_c^f \cdot \cos \vartheta} \quad (5.2.1)$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_g^f}{4 \tan \vartheta} \quad (5.2.2)$$

kde  $\beta_g^f$  a  $\beta_c^f$  jsou Gaussova a Cauchyho složka integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry,  $\lambda$  je vlnová délka použitého záření [m],  $\vartheta$  je Braggův úhel [rad] vyšetřované linie [62, 63]. K získání těchto parametrů je nutné provést dekonvoluci matematické funkce, která vyrovnala tvar přístrojového profilu.

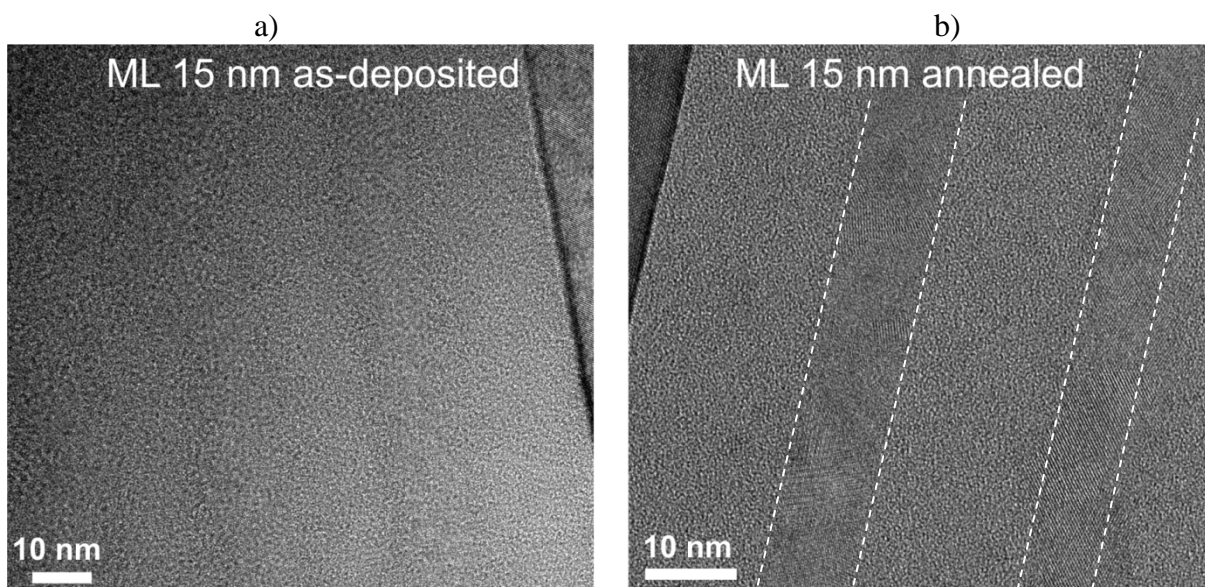
V tomto případě bylo zaměřeno na nejsilnější Si linii (111) na pozici  $\sim 28,5^\circ$ . Tabulka 3 ukazuje vypočtené velikosti krystalitů a mikropnutí získané z rovnic (5.2.1) a (5.2.2). Mikropnutí se zvyšuje se snižující se velikostí krystalitů. U subvrstvy o tloušťce 5 nm je o řád vyšší než v ostatních případech.

Tab. 3 Velikosti parametrů získané multivrstev po žhání.  $\langle D \rangle$  a  $\langle \varepsilon \rangle$  jsou průměrné velikosti krystalitů a mikropnutí.

SL [nm]	D [nm]	$\varepsilon$
20	16	0,0031
15	12	0,0066
10	11	0,0063
5	8	0,0307

### Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

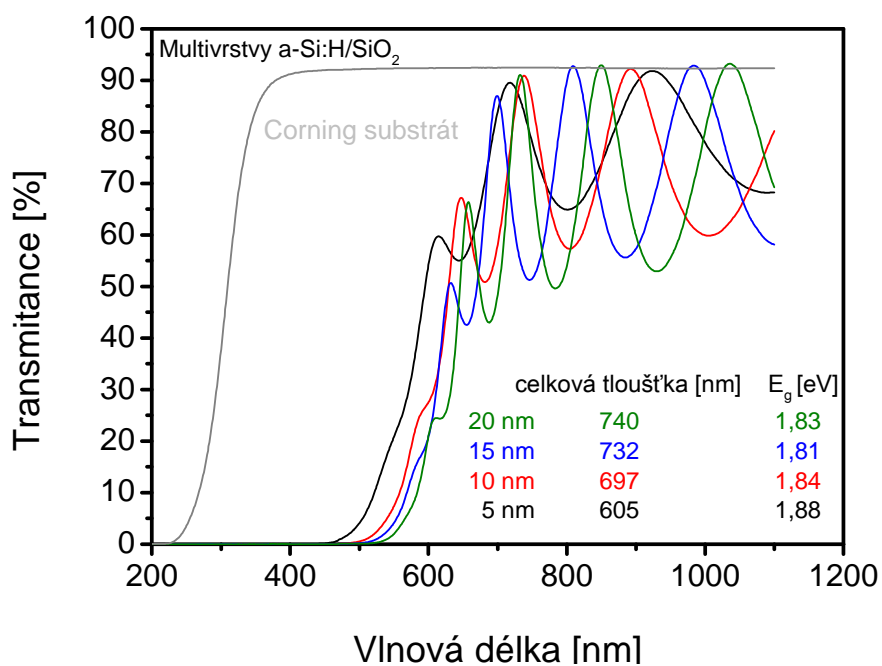
Obrázek 40 ukazuje obrázek z transmisní elektronové mikroskopie (TEM) na vzorku složený ze subvrstev o tloušťce 15 nm po žíhání. Je zde vidět rozložení vrstev a-Si:H (tmavší oblast) a vrstev SiO<sub>2</sub>. U žíhaného vzorku lze pozorovat křemíkové nanokrystaly. Tyto nanostruktury, které jsou vytvořeny v podvrstvách a-Si:H, mají průměrnou tloušťku 13 nm. Tato hodnota je srovnatelná s výsledky měření pomocí rentgenové difrakce (viz tabulka 3) a přibližně odpovídá tloušťce připravené křemíkové subvrstvy. A tedy lze říci, že velikost křemíkových nanokrystalů je možné řídit připravenou tloušťkou křemíkových subvrstev.



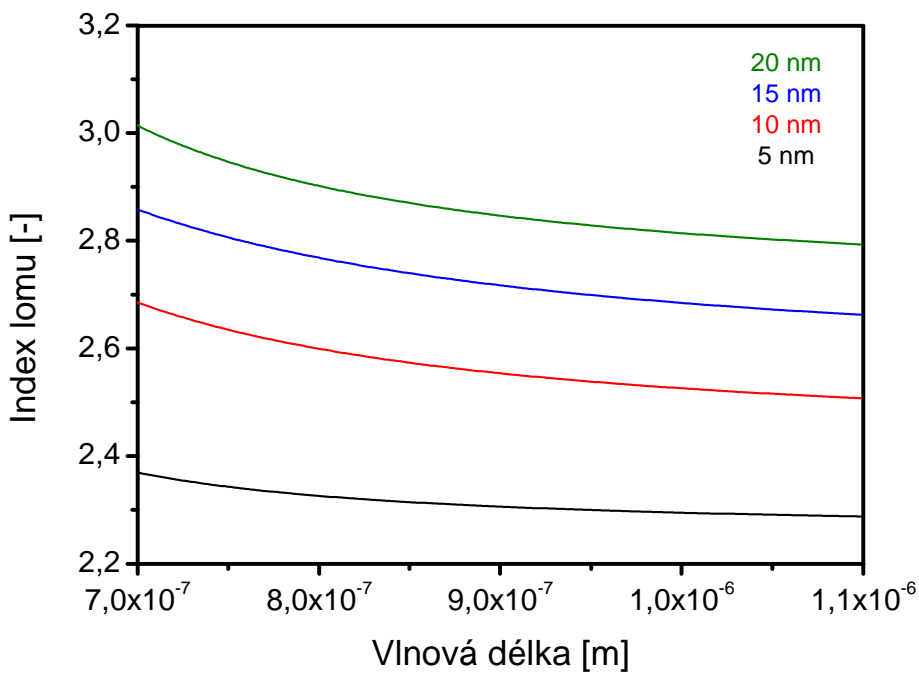
Obr. 40 TEM obraz krystalické multivrstvy s tloušťkou subvrstvy 15 nm  
a) nadeponované a b) žíhané.

### UV-VIS spektroskopie

Z důvodu možného využití multivrstev pro absorpční vrstvy ve fotovoltaickém článku (absorpční vrstvy ve struktuře p-i-n), byly pomocí absorpční spektroskopie studovány optické vlastnosti multivrstev. Spektrální závislost transmitance na vlnové délce je znázorněno na obr. 41. Měření proběhlo na multivrstvách nadeponovaných na skleněný substrát Corning glass. Optická interference ve spektru je závislá na tloušťce. Posun absorpční hrany je způsoben převážně drobnými rozdíly v celkových tloušťkách multivrstev. Optický zakázaný pás byl stanoven pomocí Taucovy formule:  $(\alpha hv)^{1/2} = B(hv - E_g)$ , kde  $hv$  je energie fotonu,  $\alpha$  absorpční koeficient, B je konstanta a  $E_g$  je energie zakázaného pásu [64]. Hodnota zakázaného pásu se pohybuje se kolem 1,8 eV pro všechny tenké vrstvy [30]. Indexy lomu multivrstev byly vypočteny z elipsometrického a UV-Vis měření.



Obr. 41 Spektrální závislost transmittance na vlnové délce.



Obr. 42 Indexy lomu v závislosti na tloušťce vrstvy.



## VI. Závěr

Metodou PECVD byly za použití plynných prekurzorů SiH<sub>4</sub> a N<sub>2</sub>O připraveny multivrstvy a-Si:H/SiO<sub>2</sub> skládající se z opakujících se subvrstev a-Si:H a SiO<sub>2</sub> o tloušťce (20, 15, 10 a 5 nm). Multivrstvy byly připraveny na různé substráty (sklo Corning a substrát Si (100)) a následně tepelně žhánány ve vakuu až do teploty 1000 °C. Nadeponované multivrstvy jsou amorfnní, transparentní a jejich povrch je kompaktní a hladký.

Bylo zjištěno, že krystalizační teplota začíná při teplotách nad 500 °C. Při 500 °C, nezávisle na tloušťce podvrstvy a-Si:H, dochází k efuzi vodíku z vrstev, ačkoli zůstává stále amorfnní struktura. To bylo potvrzeno Ramanovou a FT-IR spektroskopií. Se zvyšující se teplotou žhánání byla z FT-IR a Ramanových spekter potvrzena fázová separace, nanokrystalická fáze a zbytkové amorfnní oblasti. Ve FT-IR spektrech označuje větší míru uspořádání ve struktuře SiO<sub>2</sub> posun absorpčního pásu stretching módu Si-O po žhánání na vyšší vlnočty. XRD studie ukazuje, že přítomnost krystalitů křemíku a jejich velikost může být přesně řízena nastavením tloušťky subvrstev a-Si:H. Teplota žhánání počátku krystalizace a teplota potřebná pro úplnou krystalizaci multivrstev závisí na tloušťce subvrstvy a-Si:H. Čím větší je tloušťka a-Si:H tím je nižší teplota krystalizace.

Oblast výzkumu superstruktur Si/SiO<sub>2</sub> bude i v nadcházejících letech velmi aktivní. Jsou však některá omezení, která je třeba překonat, aby se dosáhlo vhodných vlastností těchto struktur. V budoucnu je potřeba optimalizovat přípravu a-Si:H a tloušťku dielektrické subvrstvy z důvodu zlepšení absorpce a upřednostňovat injekci nosičů tunelovým jevem. Je nutné lépe pochopit luminiscenční mechanismus s cílem připravit vysoce efektivní a stabilní zařízení, zlepšit kvalitu rozhraní Si/SiO<sub>2</sub> a, zvýšit jeho ostrost a zajistit dobrou povrchovou pasivaci.

## VII. Použitá literatura

- [1] ČEZ.cz. [online]. [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/microsites/solarni/k32.htm>
- [2] Czechsolar.cz: fotovoltaika. [online]. [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: <http://www.czechsolar.cz/fotovoltaika>
- [3] MURTINGER, Karel, BERANOVSKÝ, Jiří a TOMEŠ, Milan. Fotovoltaika, elektřina ze slunce. 1. vyd. Brno: ERA, 2007. vii, 81 s. 21. století. ISBN 978-80-7366-100-7.
- [4] BOUKHERROUB, Rabah. Surface and Superlattice. DOI: 10.1007/978-0-387-78689-6\_3. Dostupné z: [http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-0-387-78689-6\\_3](http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-0-387-78689-6_3)
- [5] Renewable and Sustainable Energy Reviews: Review of photovoltaic technologies. Elsevier, 2011, roč. 15, č. 5. ISSN 1364-0321. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111000050>
- [6] PAVELKA, Vladimír Václav a SCHÜTZ, Alexander. Anorganická chemie pro pedagogické fakulty. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1975. 284 s.
- [7] Chemický vzdělávací portál. [online]. [cit. 2013-11-24]. Dostupné z: <http://chemie.gfxs.cz>
- [8] Rozvoj vysokoškolského vzdělávání v oblasti obnovitelných a alternativních zdrojů energie (RES). [online]. [cit. 2013-11-24]. Dostupné z: <http://rccv.vsb.cz>
- [9] Sluneta a.s: Fotovoltaika - popis jevu. [online]. [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: <http://sluneta.webnode.cz/fotovoltaika-popis-jevu/>
- [10] ZHENG, Tianhang a Ziquan LI. Surface and Superlattice. Superlattices and Microstructures. 2005, vol. 37, issue 4, s. 227-247. DOI: 10.1016/j.spmi.2005.01.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S074960360500011X>
- [11] KŘÍŽ, Antonín. Tenké vrstvy: tenké vrstvy fel\_2. Plzeň, 2006. Dostupné z: [www.ateam.zcu.cz](http://www.ateam.zcu.cz). Přednášky a studijní materiály vytvořené s podporou FRVŠ (projekty 1230 a 1232/2006 G1). Západočeská univerzita v Plzni.
- [12] BARNA, Péter B. History of thin films - growth, techniques, characterization. In: Autumn School 2005 on Advanced Materials Science and Electron Microscopy. Humboldt University of Berlin, 2005, s. 37. Dostupné z: [http://crysta.physik.hu-berlin.de/as2005/pdf/as2005\\_talk\\_15\\_Barna.pdf](http://crysta.physik.hu-berlin.de/as2005/pdf/as2005_talk_15_Barna.pdf)
- [13] KŘÍŽ, Antonín. Tenké vrstvy. Plzeň, 2006. Dostupné z: [www.ateam.zcu.cz](http://www.ateam.zcu.cz). Přednášky a studijní materiály vytvořené s podporou FRVŠ (projekty 1230 a 1232/2006 G1). Západočeská univerzita v Plzni.
- [14] SZENDIUCH, Ivan. Tenké vrstvy a Hybridní Integrované Obvody. Brno, 2010. Dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/2012-03A-TV+HIO%28Bc%29.pdf>. Podklady k předmětu. Vysoké Učení Technické v Brně.
- [15] SKOČIL, Vlastimil. Substráty - materiály, technologie, vlastnosti. Plzeň, 2010. Přednášky a studijní materiály k předmětu KET/TEL (Technologie elektroniky). Západočeská

univerzita v Plzni.

[16] KŘÍŽ, Antonín. Tenké vrstvy: tenké vrstvy fel\_1. Plzeň, 2006. Dostupné z: [www.ateam.zcu.cz](http://www.ateam.zcu.cz). Přednášky a studijní materiály vytvořené s podporou FRVŠ (projekty 1230 a 1232/2006 G1). Západočeská univerzita v Plzni.

[17] EKRT, Ondřej. Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory: Technologie CVD, PVD, PECVD, MOVPE, MBE, coating technologie (spin-, spray-, dip-). Praha, 2010. Dostupné z: [http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05\\_TechnologieCVD\\_%20PVD\\_PECVD\\_MOVPE\\_MBE.pdf](http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05_TechnologieCVD_%20PVD_PECVD_MOVPE_MBE.pdf). Podklady k předmětu. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.

[18] HUMÁR, A. Materiály pro řezné nástroje. Praha: MM publishing, s. r. o., 2008. 235 s. ISBN 978-80-254-2250-2.

[19] STACH, V. Úvod do fyziky plazmatu. České Budějovice: Pedagogická fakulta, 1987.

[20] CAO, Guozhong. Nanostructures: synthesis, properties. Hackensack, NJ: Imperial College Press, 2004, xiv, 433 p. ISBN 978-186-0944-802. Dostupné z: [http://books.google.com/books?id=Ez1dYxO\\_ma8C&printsec=frontcover&dq=Nanostructure+d+and+Nanomaterials&hl=cs&cd=1#](http://books.google.com/books?id=Ez1dYxO_ma8C&printsec=frontcover&dq=Nanostructure+d+and+Nanomaterials&hl=cs&cd=1#)

[21] Molecular beam epitaxy. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2014-02-02]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular-beam\\_epitaxy](http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular-beam_epitaxy)

[22] ZHENG, Tianhang a Ziquan LI. Surface and Superlattice. Superlattices and Microstructures. 2005, vol. 37, issue 4, s. 227-247. DOI: 10.1016/j.spmi.2005.01.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S074960360500011X>

[23] BOUKHERROUB, Rabah. Surface and Superlattice. DOI: 10.1007/978-0-387-78689-6\_3. Dostupné z: [http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-0-387-78689-6\\_3](http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-0-387-78689-6_3)

[24] Příprava vzorků. In: Fyzikální sekce Matematicko-fyzikální fakulty UK [online]. [cit. 2014-02-08]. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/povrch/xps/aparatura1.html>

[25] TRUMPF GRUPPE. CVD [online]. [cit. 2014-02-08]. Dostupné z: <http://www.trumpf.com.html>

[26] PARISINI, A., R. ANGELUCCI, L. DORI, A. POGGI, P. MACCAGNANI, G.C. CARDINALI, G. AMATO, G. LERONDEL a D. MIDELLINO. TEM characterisation of porous silicon. Micron. 2000, vol. 31, issue 3, s. 223-230. DOI: 10.1016/S0968-4328(99)00087-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0968432899000876>

[27] FOGAL, B.J, S.K O'LEARY, D.J LOCKWOOD, J.-M BARIBEAU, M NOËL a J.C ZWINKELS. Disorder and the optical properties of amorphous silicon grown by molecular beam epitaxy. Solid State Communications. 2001, vol. 120, issue 11. DOI: 10.1016/S0038-1098(01)00422-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109801004227>

- [28] ZHU, L.Y., X.F. HUANG, W.B. FAN, X.W. WANG, W. LI, L. WANG a K.J. CHEN. Microstructures of patterned nc-Si superlattices made by pulsed laser interference crystallization. *Superlattices and Microstructures*. 2002, vol. 31, issue 6, s. 285-288. DOI: 10.1006/spmi.2002.1047.
- [29] *Západočeská univerzita v Plzni Nové technologie – Výzkumné centrum: MATERIÁLY A TECHNOLOGIE - informace o přístrojích*. Plzeň, 2011
- [30] S. Agbo, P. Calta, P. Šutta, V. Vavruňková, M. Netrvalová, L. Prušáková: Studium vlastností multivrstev na bázi Si připravených pomocí PECVD pro fotovoltaické aplikace
- [31] TOMPKINS, Harland G. *A user's guide to ellipsometry*. Boston: Academic Press, c1993, xv, 260 p. ISBN 01-269-3950-0. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780126939507>
- [32] Opekar, František et al. *Základní analytická chemie: pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2002. iv, 201 s. Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80-246-0553-8.
- [33] <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/558901/spectroscopy/80630/Raman-spectroscopy?anchor=ref620367> on-line 19.2.2014
- [34] ZHANG, Rui, Peng-Gang YIN, Ning WANG a Lin GUO. Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. *Solid State Sciences*. 2009, vol. 11, issue 4. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.016. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S129325580800335X>
- [35] KERR, Lei L., Xiaonan LI, Marina CANEPA a Andre J. SOMMER. Raman analysis of nitrogen doped ZnO. *Thin Solid Films*. 2007, vol. 515, issue 13, s. 5282-5286. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.12.186. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S129325580800335X>
- [36] Ústav chemie přírodních látek, FPBT - VŠCHT Praha: Ramanova spektroskopie. [online]. [cit. 2014-02-23]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-3.pdf>
- [37] Ústav analytické chemie VŠCHT Praha, Laboratoř z analytické chemie II: Ramanova spektroskopie. [online]. [cit. 2014-02-23]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
- [38] ENNEN, H., U. KAUFMANN, G. POMRENKE, J. SCHNEIDER, J. LI, A. AXMANN a K.J. CHEN. Rare earth activated luminescence in InP, GaP and GaAs: role of confined and defect states. *Journal of Crystal Growth*. 1983, vol. 64, issue 1, s. 165-168. DOI: 10.1016/0022-0248(83)90264-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022024883902646>
- [39] Bio-chemistry; The web of science: UV-Vis elektronová spektroskopie. [online]. [cit. 2014-02-23]. Dostupné z: <http://bio.host.sk>
- [40] Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, katedra analytické chemie: Absorpční a luminiscenční spektrometrie v UV\_Vis oblasti spektra. [online]. [cit. 2014-02-23]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/cs/>

- [41] Laboratoř molekulové spektroskopie, VŠCHT Praha: Infračervená spektroskopie. [online]. [cit. 2014-02-23]. Dostupné z: <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm#Výběr>
- [42] Katedra analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze: FT-IR. [online]. [cit. 2014-02-23]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>
- [43] ŠUTTA, P. *Skúmanie tenkých vrstiev metódami röntgenovej práškovej difrakcie* [habilitační práce]. Liptovský Mikuláš: Vojenská academia v Liptovském Mikuláši, Fakulta logistiky, Katedra fyziky (1998).
- [44] VALENTA, Jan. Spektroskopie jednotlivých molekul v blízkém optickém poli. *Vesmír*. 1995, roč. 74, č. 4, s. 236. Dostupné z: <http://www.vesmir.cz/clanek/spektroskopie-jednotlivych-molekul-v-blizkem-optickem-poli-%282%29>
- [45] PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., A. CORNET a J. R. MORANTE *Microelectron. Engrg.* 40 (1998) 223–237.
- [46] IVANDA, M., GEBAVI, H, RISTIC, D., FURIC, K., MUSIC, S., RISTIC, M., S. Žonja, P. Biljanovic, O. Gamulin, M. Balarin, M. Montagna, M. Ferarri and G. C. Righini, *J. Mol. Struct.* 834 – 836, 461 (2007)
- [47] CALTA P., ŠUTTA P., NETRVALOVÁ M., PRUŠÁKOVÁ L.: Strukturální analýza křemíkových nanostruktur získaný pomocí tepelného žhání superstruktur a-Si:H/SiO<sub>2</sub>
- [48] PANCHAL, A.K., C.S. SOLANKI, Yang LIU a Tupei CHEN. Fabrication of silicon quantum dots in SiN<sub>x</sub> multilayer using hot-wire CVD. *Journal of Crystal Growth*. 2009, vol. 311, issue 9, s. 2659-2663. DOI: 10.1016/j.jcrysro.2009.03.013. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024809003108>
- [50] ZHANG, Wali, Sam ZHANG, Yang LIU a Tupei CHEN. Evolution of Si suboxides into Si nanocrystals during rapid thermal annealing as revealed by XPS and Raman studies. *Journal of Crystal Growth*. 2009, vol. 311, issue 5, s. 1296-1301. DOI: 10.1016/j.jcrysro.2008.12.038. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024808014073>
- [51] SONG, D., CHO, E.-C., CONIBEER, G., Y. HUANG, FLYNN, C. and GREEN, M. A., *J. Appl. Phys.* 103, 083544 (2008)
- [52] SAMANTA, Arup, Debajyoti DAS a J. R. MORANTE. Studies on the structural properties of SiO: H films prepared from (SiH<sub>4</sub> CO<sub>2</sub> He) plasma in RF-PECVD. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009, vol. 93, issue 5, s. 588-596. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.12.005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024808004649>
- [53] CRIADO, D, PEREYRA, I. and ALAYO, M. I. *Mater. Charact.* 50, 167 (2003)
- [54] H. J. SCHLIWINSKI, U. SCHNAKENBERG, W. KINDBRACKE, H. NEFF and P. LANGE, *J. Electrochem. Soc.* 139, 1730 (1992)
- [55] T. NODA, H. SUZUKI, H. ARAKI, W. YANG, YING. SHI and M. TOS, *Appl. Surf. Sci.* 241, 231 (2005)

- [56] ALAYO, M.I, I PEREYRA, W.L SCOPEL, M.C.A FANTINI, S. ESTRADÉ, F. PEIRÓ, B. GARRIDO a M. ZACHARIAS. On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films. *Thin Solid Films*. 2002, vol. 402, 1-2, s. 154-161. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01685-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609001016856>
- [57] HARTEL, A.M., D. HILLER, S. GUTSCH, P. LÖPER, S. ESTRADÉ, F. PEIRÓ, B. GARRIDO a M. ZACHARIAS. Formation of size-controlled silicon nanocrystals in plasma enhanced chemical vapor deposition grown SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> superlattices. *Thin Solid Films*. 2011, vol. 520, issue 1, s. 121-125. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.06.084. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609011013617>
- [58] STANNOWSKI, B., R.E.I. SCHROPP. Hot-wire amorphous silicon thin-film transistors on glass. *Thin Solid Films*. 2001, vol. 383, 1-2, s. 125-128. DOI: 10.1016/S0040-6090(00)01583-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609000015832>
- [59] COYOPOL, A., G. GARCÍA-SALGADO, T. DÍAZ-BECERRIL, H. JUÁREZ, E. ROSENDO, R. LÓPEZ, PACIO, J. A. LUNA-LÓPEZ a J. CARRILLO-LÓPEZ. Optical and Structural Properties of Silicon Nanocrystals Embedded in SiO<sub>x</sub> Matrix Obtained by HWCVD. *Journal of Nanomaterials*. 2012, vol. 2012, s. 1-7. DOI: 10.1155/2012/368268. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/368268/>
- [60] ZEMAN, M., van ELZAKKER, G., TICHELAAAR, F. D. and ŠUTTA, P. *Philos. Mag.* 89, 2435 (2009)
- [61] ZACHARIAS, M., L. TSYBESKOV, K.D. HIRSCHMAN, P.M. FAUCHET, J. BLÄSING, P. KOHLERT a P. VEIT. Nanocrystalline silicon superlattices: fabrication and characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998, 227-230, issue 5, s. 1132-1136. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00287-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309398002877>
- [62] LANGFORD, J. I "A Rapid Method for Analysing the Breadths of Diffraction and Spectral Lines Using the Voigt Function" *J. Appl. Phys.* (1978), 11, 10-14
- [63] DELHEZ, R., de KEIJSER, H. and MITTEMEIJER, E. J., "Determination of Crystallite Size and Lattice Distortions through X-ray Diffraction Line Profile Analysis". *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1982) 312, 1-16
- [64] TAUC, J. Optical properties of non-crystalline solids, *Optical Properties of Solids*, ed. F. Abeles, North Holand, Amsterdam (1972) 277.