

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA ELEKTROENERGETIKY A EKOLOGIE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Příprava a studium oxidů křemíku s řízenými vlastnostmi
pro fotovoltaiku a fotoniku**

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Adriana PONERTOVÁ**
Osobní číslo: **E12N0110P**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Technická ekologie**
Název tématu: **Příprava a studium oxidů křemíku s řízenými vlastnostmi pro fotovoltaiku a fotoniku**
Zadávající katedra: **Katedra elektroenergetiky a ekologie**

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

1. Charakterizujte pojem tenká vrstva a oxid křemíku a uveďte možnosti jejich 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 spektroskopickém 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. Karel Noháč, Ph.D.
vedoucí katedry



V Plzni dne 14. října 2013

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na přípravu tenkých vrstev oxidu křemíku deponovaných metodou PECVD s využitím rf výboje (13,56 MHz). Vrstvy byly připraveny za nízké teploty (250 °C) na substráty ze skla Corning Eagle, měděné substráty a křemíkové wafery <100>. Odlišnosti nadeponovaných tenkých vrstev bylo dosaženo změnou průtoků plynných prekurzorů $R = [\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4]$.

Byl studován účinek R a vliv následného žíhání vzorků ve vzduchu do teploty 1100 °C, na chemické složení vzorků (analýza EDS), na mikrostrukturu vzorků (analýza XRD), na konfiguraci chemické vazby (FT-IR a Ramanova spektroskopie) a na optické vlastnosti připravených vrstev (UV-Vis spektroskopie a elipsometrie).

Výsledky získané měřeními jsou prezentovány, analyzovány a diskutovány. V závěru práce jsou výsledky zhodnoceny a je uvedeno potenciální využití pro FV aplikace.

Klíčová slova

Fotovoltaika, tenká vrstva, oxid křemíku, PECVD, optické a strukturní vlastnosti, XRD spektroskopie, infračervená spektroskopie, Ramanova spektroskopie, UV-Vis spektroskopie, elipsometrie

Abstract

The master thesis is focused on preparation of a-SiO_x thin films prepared by a rf (13,56 MHz) plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD). Films were deposited at low temperature (250 °C) on different substrates from Corning glass, Cu plates and Si wafers <100>. Differences of as-deposited thin films were obtained by varying the gas flow ratio $R = [\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4]$.

The effects of gas flow ratio R and effects of the post-deposition thermal annealing in air up to 1100 °C to the compositional (by EDS), microstructural (by XRD), chemical bonding configuration (by FT-IR and Raman microscope) and to the optical properties (by UV-Vis spectrophotometer and by spectroscopic ellipsometry) were studied.

Results from measuring are presented, analyzed and discussed. Results are evaluated at the end of thesis and conclusions for potential application in photovoltaic as well.

Key words

Photovoltaic, thin film, silicon oxide, PECVD, optical and structural properties, XRD spektroskopy, Infrared spektroskopy, Raman spektroskopy, UV-Vis spektroskopy, ellipsometry

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 vypracovala 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 12.5.2014

Adriana Ponertová

.....

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce Ing. Pavlu Caltovi, Ph.D. za cenné profesionální rady a metodické vedení práce. Děkuji také za to, že mne motivoval k psaní diplomové práce, a že se mnou vždy ochotně konzultoval danou problematiku. Děkuji i ostatním členům z NTC, kteří mi vždy věnovali svůj čas, i když ho sami měli málo. Ráda bych poděkovala rodinně a přátelům za vyjádřenou podporu během studia.

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

Obsah

OBSAH	8
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	10
ÚVOD	13
TEORETICKÁ ČÁST	15
1 FOTOVOLTAIKA	15
1.1 HISTORIE FOTOVOLTAIKY	15
1.1.1 Fotoelektrický jev	15
1.1.2 První fotovoltaické články	16
1.2 PRINCIP A KONSTRUKCE FV ČLÁNKU	17
1.3 VLASTNOSTI MATERIÁLŮ PRO FV ČLÁNKY	19
1.4 VÝVOJ TECHNOLOGIE FV ČLÁNKŮ A MODULŮ	20
1.4.1 První generace FV článků	22
1.4.2 Druhá generace FV článků	25
1.4.3 Třetí generace FV článků	31
1.4.4 Trendy v oblasti tenkovrstvých solárních článků	32
2 TENKÉ VRSTVY	33
2.1 PŘEDDEPOZIČNÍ ÚPRAVY	33
2.2 PŘÍPRAVY TENKÝCH VRSTEV	33
2.3 PŘEHLED DEPOZIČNÍCH TECHNIK	34
2.3.1 PVD	34
2.3.2 CVD	36
2.3.3 PECVD	36
3 PASIVAČNÍ A ANTIREFLEXNÍ VRSTVY	38
3.1 OXID KŘEMÍKU SiO ₂	38
3.2 NITRID KŘEMÍKU SiN _x	39
3.3 PORÉZNÍ KŘEMÍK	40
3.4 ORGANOSILIKONOVÉ VRSTVY	40
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	41
4 DEPOZICE VRSTEV NA BÁZI OXIDŮ KŘEMÍKU	41
4.1 PŘÍPRAVA SUBSTRÁTŮ	41
4.2 DEPOZIČNÍ APARATURA	41
4.2.1 Použité depoziční plyny	43
4.3 ANALÝZA TENKÝCH VRSTEV	44
4.3.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)	44
4.3.2 Infračervená spektroskopie (FT-IR)	48
4.3.3 Ramanova spektroskopie	51
4.3.4 UV-Vis spektroskopie	53
4.3.5 Elipsometrie	57

5	VÝSLEDKY A DISKUZE	60
5.1	DEPOZIČNÍ PARAMETRY PŘIPRAVENÝCH VRSTEV	60
5.2	DEPOZIČNÍ RYCHLOST VRSTEV	61
5.3	CHEMICKÉ SLOŽENÍ VRSTEV	62
5.4	STRUKTURA VRSTEV	63
5.4.1	<i>Infračervená spektroskopie (FT-IR)</i>	64
5.4.2	<i>Ramanova spektroskopie</i>	69
5.4.3	<i>Rentgenová difrakční analýza</i>	71
5.4.4	<i>Elektronová mikroskopie TEM</i>	74
5.5	OPTICKÉ VLASTNOSTI VRSTEV	76
	ZÁVĚR	78
	SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	81

Seznam symbolů a zkratk

a-Si.....	Amorfní křemík
a-Si:H.....	Hydrogenizovaný amorfní křemík
a-SiN _x :H.....	Amorfní hydrogenizovaný nitrid křemíku
a-SiO _x	Amorfní oxid křemíku
B ₂ H ₆	Diboran
CdS.....	Sulfid kadmia
CdTe.....	Tellur kadmia
CIGS	Měď-indium-galium-diselenid (Cu-In-Ga-Se ₂)
CIS	Meď-indium-diselenid (Cu-In-Se ₂)
CO ₂	Oxid uhličitý
cps	Counts per second
c-Si.....	Krystalický křemík
CVD.....	Chemická depozice (Chemical vapour deposition)
D.....	Dioda
FV	Fotovoltaická, fotovoltaický, fotovoltaika
FWHM.....	Šířka v polovině výšky (Full width at half maximum)
IR	Infračervené
ITO.....	Cínem dopovaný oxid india
N ₂ O	Oxid dusný
O ₂	Kyslík
O ₃	Ozon
OZE.....	Obnovitelné zdroje
PA PVD	Plazmou asistovaná depozice (Plasma assisted physical vapour deposition)
PECVD	Plazmou aktivovaná depozice (Plasma enhanced chemical vapour dep.)
PH ₃	Fosfan
PVD	Fyzikální depozice (Physical vapour deposition)
RF.....	Rádio frekvence, radiofrekvěňční
RTG	Rentgen
sccm	Standardní kubický centimetr za minutu
SiH ₄	Silan
Si _x N _y	Nitrid křemíku

SiO_x	Oxid křemíku	
SiO_xN_y	Oxonitridy křemíku	
SnO_2	Oxid cínčitý	
SW	Software	
TCO	Transparentní vodivý oxid	
TEM.....	Transmisní elektronová mikroskopie	
TiO_2	Oxid titaničitý	
UV.....	Ultrafialové	
W_p	Watt-peak	
ZnO	Oxid zinečnatý	
$\mu\text{c-Si:H}$	Hydrogenizovaný amorfni křemík s mikrokrystaly	
A	Absorbance	[%]
A	Materiálová konstanta	[-]
D	Průměrná velikost krystalitů	[nm]
d	Tloušťka vrstvy	[m]
d_{HKL}	Mezirovinná vzdálenost	[m]
E	Energie	[eV]
e	Náboj elektronu	[C]
E_g	Šířka zakázaného pásu	[eV]
f	Frekvence	[Hz]
h	Planckova konstanta	[J·s, eV·s]
h, k, l	Systém rovin	
$h\nu$	Energie částice	[eV]
I	Proud	[A]
I_0	Intenzita v maximu difrakční čáry	[counts]
I_{FV}	Generovaný proud FV článkem	[A]
k	Extinkční koeficient	[-]
N	Komplexní index lomu	
n	Index lomu	[-]
n	Řád difrakce	
P	Výkon	[W]
p	Tlak	[Pa]
R	Zředění	

R_L	Odpor spotřebiče	[Ω]
R_p	Svodový odpor (paralelní)	[Ω]
R_s	Sériový odpor	[Ω]
s, p	Stav polarizace paprsku	
T	Spektrální transmitance	[%]
T	Teplota	[$^{\circ}\text{C}$]
T_{int}	Integrální transmitance	[%]
U	Napětí	[V]
$\$$	Dolar (měna)	
Δ	Fázový posuv	
Φ	Průtok plynu	[sccm]
α	Absorpční koeficient	[m^{-1}]
ε	Velikost mikrodeformací	[-]
θ	Difrakční úhel	[$^{\circ}$]
λ	Vlnová délka	[m]
ν	Frekvence	[Hz]
ν	Vlnčet	[cm^{-1}]
ψ	Změna rozkmitu odrazu	
ω	Kruhová frekvence, úhlová rychlost	[$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$]
ϑ	Braggův úhel	[rad]
β_c^f	Cauchyho složka	
β_g^f	Gaussova složka	
\hbar	Redukovaná Planckova konstanta (Diracova konstanta)	

Úvod

Průmyslová revoluce, jako jeden z nejvýznamnějších pokroků v dějinách lidstva, s sebou přinesla i využití fosilních paliv. Fosilní paliva se rychle a v hojné míře rozšířily prakticky do všech oblastí civilizovaného života. Vlivem těchto antropogenních činností a hlavně těžbou a spalováním paliv dochází k nárůstu koncentrace CO₂ v ovzduší, což je dnes považováno za hlavní příčinu oteplování Země. Zvětšující se znečištění atmosféry a ekosystémů a hlavně omezená zásoba fosilních paliv, přiměly lidstvo přijmout určitá opatření. Jedním z možných východisek je náhrada fosilních paliv obnovitelnými zdroji energie.

Obnovitelné zdroje: voda, síla větru a slunce byly vyžívány již od pradávna. Slunce bylo vždy chápáno jako zdroj života na Zemi. Ovlivňuje energii větru i pochody vody. Ale až globální problémy životního prostředí otevřely nové možnosti chápání slunce a využití jeho energie. Dopadající záření může být různými technologiemi převedeno přímo nebo nepřímo na energii a hraje hlavní roli při vytváření elektrické energie pomocí fotovoltaických článků. Fotovoltaický článek je i přes relativně jednoduchou konstrukci a instalaci, stále jedna z dražších technologií OZE.

V současné době existuje několik druhů fotovoltaických technologií. První generací jsou články z krystalického křemíku. Tento materiál, ale není pro FV články ideální. Není přímým polovodičem, má malou difúzní délku minoritních nosičů elektrického náboje, relativně malý koeficient absorpce a jeho výroba je energeticky a tím i finančně náročná. V tomto ohledu se do budoucna jeví jako perspektivní tenkovrstvé technologie, které slibují i vyšší účinnost.

Jednou z možností jak zvýšit účinnost FV článku je aplikace tenkých vrstev oxidů křemíku. Jeho chemické, optické a elektronické vlastnosti umožňují jeho využití ve FV a fotonice. Tenké vrstvy amorfního oxidu křemíku jsou transparentní ochranné vrstvy. Jsou chemicky odolné, odolávají poškrábání, mají dobré izolační vlastnosti a dostatečnou tvrdost. Využívají se i v automobilových reflektorech a v mobilních telefonech. V mikroelektronice se používají jako dielektrické vrstvy, aktivní vrstvy v tranzistorech, chemické senzory, pasivační vrstvy. U FV článků jsou vhodnými antireflexními vrstvami, které snižují odrazivost článků a tím zvyšují jejich účinnost o několik procent [40, 41].

Tenká vrstva může zaujímat rozměr od několika nm po několik μm a je nanášena na základní podklad (substrát). Způsobů přípravy tenké vrstvy oxidů křemíku je několik. Mezi hlavní depoziční techniky patří PVD a CVD. Pro tuto práci byla zvolena technika PECVD.

Metoda je založena na metodě CVD s využitím plazmového výboje pro zvýšení energie plynné atmosféry v reaktorové komoře. Depoziční proces PECVD využívá křemíkových prekurzorů, které se excitují, disociují a částečně rozkládají v plazmovém výboji. Technologie PECVD je velice slibná, protože umožňuje deponovat vrstvy vysokou depoziční rychlostí. Je potřeba připravit kvalitní tenké vrstvy s co možná nejnižší hustotou defektů a nejvyšší stabilitou. Další předností této metody je nízká teplota během depozice (pod 300 °C), která umožňuje využití substrátů s nižší teplotní tolerancí. V neposlední řadě metoda umožňuje snadnou reprodukovatelnost připravených vrstev při ekonomické únosnosti.

Cílem práce bylo seznámit se s depoziční aparaturou PECVD a touto depoziční technikou připravit sérii vzorků. Vrstvy oxidu křemíku byly připraveny použitím silanu (SiH_4) a oxidu dusného (N_2O) jako plynných prekurzorů přivedených do reaktivní komory, kde byly rozloženy v RF výboji o frekvenci 13,56 MHz. U připravených vzorků byly měřeny strukturní parametry prostřednictvím infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací, Ramanovou spektroskopií a rentgenovou difrakcí. Optické parametry byly vyhodnoceny prostřednictvím UV-Vis spektroskopie a elipsometrie. Hlavním úkolem práce bylo zjistit, jaký vliv má změna poměru průtoků plynných prekurzorů $R = [\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4]$ a změna teploty (žihání) vzorků na strukturní a optické vlastnosti nadeponovaných tenkých vrstev.

Teoretická část

1 Fotovoltaika

Technologie, využívající sluneční energii, umožňují čistší produkci elektrické energie a neznechodňují životní prostředí. Fotovoltaika je metoda přímé přeměny slunečního záření na elektrickou energii vlivem fotoelektrického jevu probíhajícího na polovodičových fotodiodách. Jednotlivé fotodiody se nazývají fotovoltaické články a jsou spojovány do fotovoltaických panelů. Výroba fotovoltaických panelů se v posledních letech značně zdokonalila díky zvýšenému zájmu o OZE a dotacím na aplikaci těchto technologií.

1.1 Historie fotovoltaiky

Historie fotovoltaiky sahá až do roku 1839, kdy fyzik Alexandre Edmund Becquerel objevil fotoelektrický jev. Zpozoroval, že chemické reakce vyvolané světlem v médiu, způsobují vznik elektrického proudu. Podobné účinky byly zpozorovány o několik desítek let později, v roce 1876, jinými vědci (William G. Adams, Richard E. Day) u selenových krystalů [1, 2].

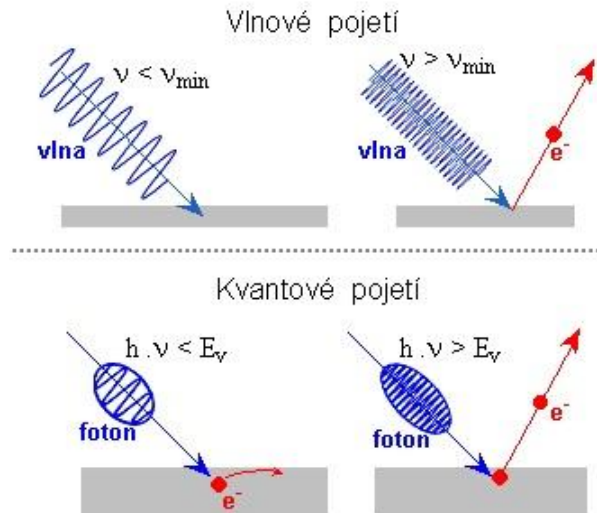
1.1.1 Fotoelektrický jev

Prvním vědcem, kterému se podařilo fotoelektrický jev vysvětlit, se v roce 1905 stal Albert Einstein. Objasn timer, že když světlo dopadá na rozhraní dvou polovodičů, vzniká elektrické napětí. Světlo je tvořeno fotony, a dopadnou-li tyto fotony na fotovoltaický článek, dojde k vytvoření páru elektron-díra, elektrony z N-vrstvy začnou přesouvat k P-vrstvě polovodiče a díry se z P-vrstvy začnou přesouvat k N-vrstvě. Přesun elektronů probíhá ze směru od mínusu k plusu.

Pomocí kvantové fyziky popsal fotoelektrický jev. Vycházel z poznatku Plancka. Jeho teorie říká, že elektromagnetické vlnění předává svou energii při interakcích s jinými částicemi nespojitě v tzv. kvantech. Velikost kvanta energie závisí na frekvenci (vlnové délce) elektromagnetického záření a platí:

$$E = h\nu = \hbar\omega, \quad (1.1)$$

kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence elektromagnetického záření, $\omega = 2\pi\nu$ je jeho kruhová frekvence a $\hbar = h/2\pi$ je redukovaná Planckova konstanta. Toto kvantum bylo nazváno fotonem [34].



Obrázek 1.1 Princip fotoelektrického jevu [35].

Za vysvětlení fotoelektrického jevu byla Albertu Einsteinovi v roce 1921 udělena Nobelova cena za fyziku [2, 3].

1.1.2 První fotovoltaické články

Po 45 letech od objevu Becquerela, v roce 1884, byl Američanem Charlesem Frittem sestaven první funkční fotovoltaický článek. Článek byl vyroben ze seleniového polovodiče a byl povrstven velmi tenkou vrstvou zlata. Účinnost článku činila přibližně 1 % a kvůli vysoké ceně a malému výkonu měl nulovou šanci pro sériovou výrobu. Později se začal využívat jako světelný senzor do fotoaparátů [2].

Významnějšího pokroku v účinnosti článku se podařilo až v roce 1939 Russellovi Ohlovi vytvořením P-N přechodu. P-N přechod propouští proud pouze jedním směrem a je využíván v polovodičových součástkách (diody, tranzistory). Právě při výrobě těchto součástek sestrojil fotovoltaický článek jako vedlejší produkt. Nazval ho "světlocitlivé zařízení" a dosáhl 5 % účinnosti přeměny energie. Svůj vynález si v roce 1946 nechal patentovat a připravil tím cestu k vývoji tranzistorů a FV článku [3].

Nejbližší fotovoltaickému článku tak, jak je znám dnes, se vědci přiblížili v 50. letech 20. století. V roce 1954 Dryl Chapin, Calvin Fuller a Gerald Pearson náhodou přišli na skutečnost, že křemíkový polovodič s některými příměsemi výrazně reaguje na světlo. Takto se jim podařilo vyvinout první článek s účinností 4 %. V roce 1956 se podařilo dosáhnout účinnosti 6% na článku z monokrystalického křemíku. Koncem padesátých let našli křemíkové články první využití pro vesmírný výzkum jako jedna z mála možností způsobu výroby energie v kosmu. Od druhé poloviny 80. let 20. století začaly být články

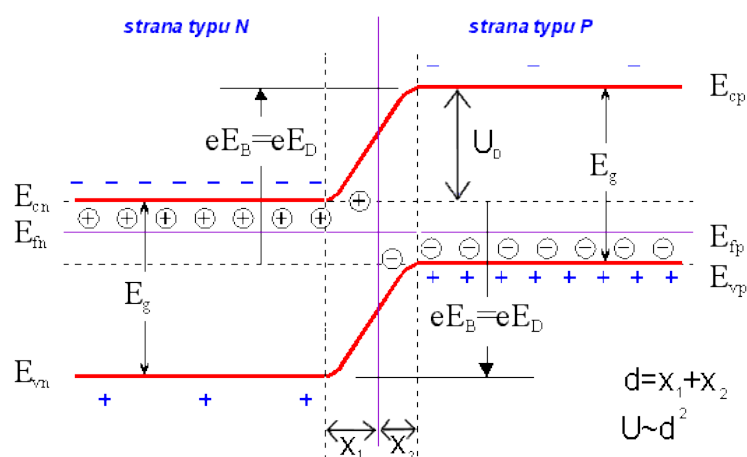
používány i pro výrobu energie na Zemi. Hlavní nevýhody této první generace fotovoltaických článků byly nízká účinnost a vysoké náklady. Cena prvních panelů se pohybovala okolo 150 \$/Watt-peak, dnešní cena se pohybuje okolo 2 - 3 \$/Wp. Vědci se dnes soustředí na vývoj 2. a 3. generace článků a snaží se oba tyto problémy vyřešit [2, 3].



Obrázek 1.2 Historický fotovoltaický modul z roku 1975 [3].

1.2 Princip a konstrukce FV článku

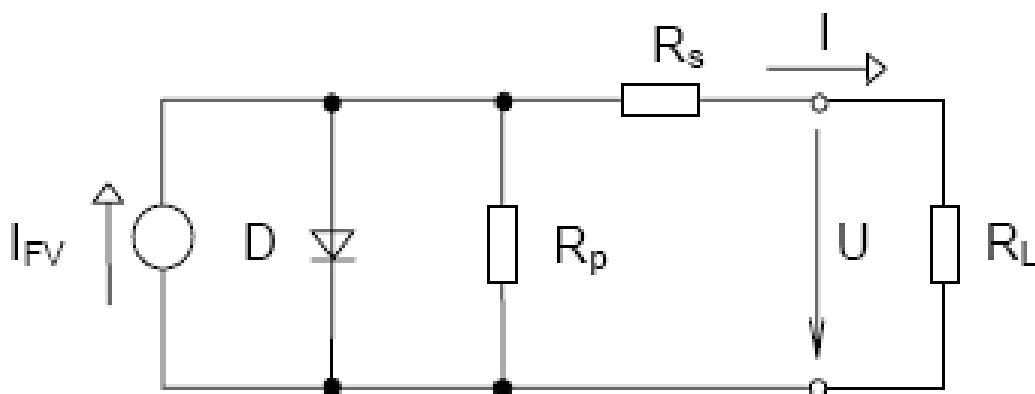
Fotovoltaické články jsou tvořeny ze dvou elektrod, mezi nimiž se nachází vrstvy polovodičového materiálu, typicky z křemíku. V polovodičovém materiálu jsou za normálních okolností elektrony pevně vázány k atomům krystalové mřížky. Atom čistého křemíku má 4 valenční elektrony. Po přidání velmi malého množství příměsi či prvku, který má větší počet valenčních elektronů (donor) než křemík, se vytvoří vodivá oblast typu N. Ta tvoří jednu ze dvou vrstev FV článku a převažují v ní negativně nabitě částice - elektrony, které přenáší elektrický náboj. V druhé vrstvě typu P - tvořené příměsí prvku s menším počtem elektronů, převažují díry. Díru můžeme popsat jako prázdné místo, které snadno přijímá volné elektrony.



Obrázek 1.3 Princip P-N přechodu [33].

Na rozhraní, kde jsou vrstvy spojeny, vznikne P-N přechod. Dojde ke spárování elektronů s děrami a vytvoření elektrického pole, které zabrání dalšímu pohybu elektronů z N-vrstvy do P-vrstvy. Při dopadu světla o dostatečné energii a vhodné vlnové délce na P-N přechod dojde k vyražení (uvolnění) elektronů z děr. Volné elektrony a díry jsou vlivem elektrického pole tlačeny opačným směrem, což má za následek přebytek elektronů v N-vrstvě a jejich nedostatek v P-vrstvě. Je-li vnější obvod uzavřen a elektrody jsou propojeny, vznikne cesta pro přebytečné elektrony, tím stejnosměrný elektrický proud [2, 4].

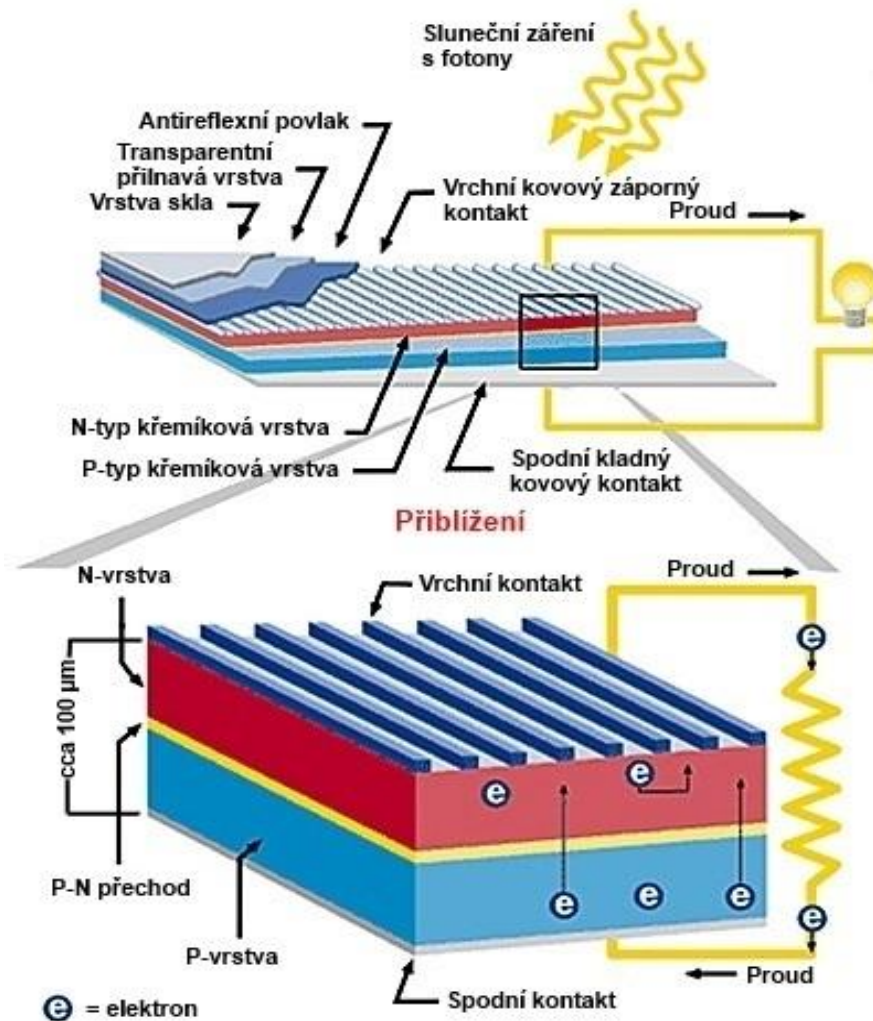
Tento proud je závislý na intenzitě dopadajícího záření a na účinné ploše FV článku. Tu lze maximalizovat pomocí optimalizace sběrnice. Jak je vidět ze schématu na obr. 1.4, výstupní výkon je přímo úměrný velikosti generovaného proudu I_{FV} . K získání co největšího výkonu a nejmenších ztrát je nutné minimalizovat sériový odpor R_s , který ztráty zapříčiňuje. Dalším krokem je dosažení co největší hodnoty svodového odporu R_p . Čím vyšší bude hodnota odporu R_s a nižší hodnota odporu R_p , tím více proudu poteče přes odpor R_s . Požadovaný stejnosměrný proud je pak pomocí střídače přeměněn na střídavý [5].



Obrázek 1.4 Náhradní schéma FV článku [5].

Teoretická účinnost solárního článku se pohybuje na hranici Shockley-Quisserova limitu 33 % [16]. Reálná účinnost se u jednotlivých typů článků liší. Záření s větší vlnovou délkou způsobí, že se článek ohřeje, vzniknou tepelné ztráty, a tudíž dojde ke snížení jeho účinnosti. Jednou z možností minimalizace optických ztrát dopadajícího záření (minimalizace reflektance) je pokrytí FV článků tenkou antireflexní vrstvou (např. SiO_x , SiN_x), která sníží odrazivost povrchu o desítky procent. Druhou možností je chemické leptání povrchu a tím vytvoření textury [21]. Touto úpravou FV článku je dosaženo lepšího využití dopadajícího světla, tzv. „light management“ [36].

FV panely první generace jsou pokryty skleněnou deskou, aby odolaly působení klimatických jevů (vlhkost, déšť, krupobití, vítr či mechanické namáhání) [5].



Obrázek 1.5 Struktura a princip činnosti FV článku [4].

1.3 Vlastnosti materiálů pro FV články

Je prokázáno, že pro maximální využití FV článku je ideální pohltit celé spektrum slunečního záření. Materiály pro fotovoltaiku by měli mít vysokou hodnotu difúzní délky minoritních nosičů elektrického náboje, strukturu přímých pásů a vysokou hodnotu koeficientů absorpce. Materiál by měl být jednoduše dostupný, dlouhodobě stabilní a v neposlední řadě i levný. Z řady chemických vlastností by neměl mít vliv na životní prostředí a neměl by být toxický. Měl by umožnit jednoduchou, ale i energeticky a finančně nenáročnou výrobu FV panelů.

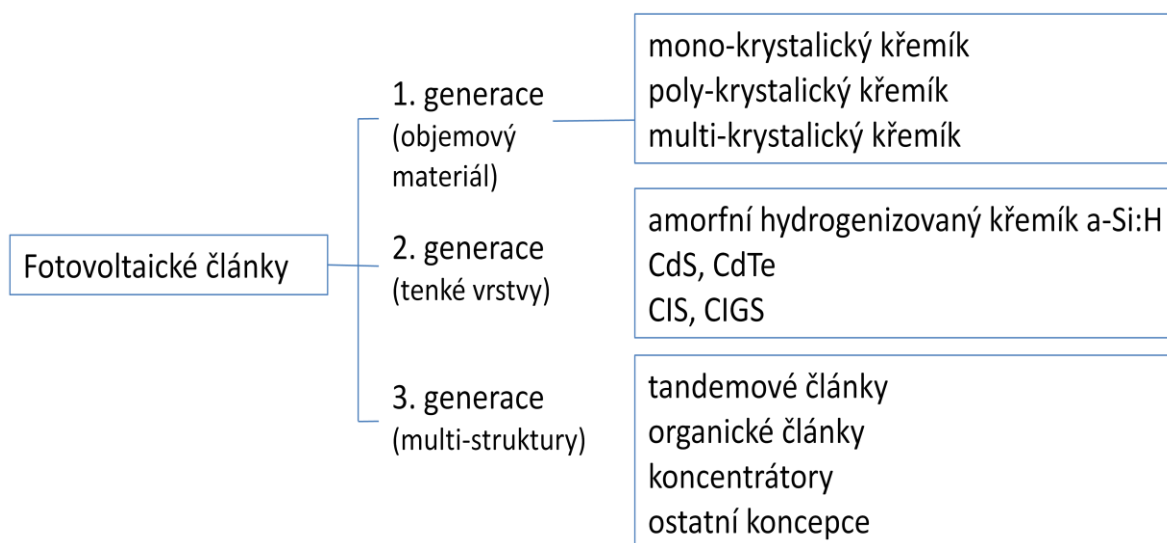
Nejperspektivnějším materiálem v tomto ohledu se do budoucna jeví tenké vrstvy, a proto je výzkum a vývoj FV článků orientován zejména tímto směrem [16].

Jednotlivé materiály a jejich vlastnosti jsou podrobněji popsány v rámci jejich aplikací.

1.4 Vývoj technologie FV článků a modulů

V dnešní době je fotovoltaika jednou z nejrychleji se rozvíjejících technologií na výrobu energie. Celosvětově roční nárůst instalovaného výkonu převyšuje 30 %. Ve světě přesáhl instalovaný výkon FV systémů neuvěřitelných 100 GWp [17]. Význam FV jako obnovitelného energetického zdroje se neustále zvyšuje a spolu s ním se zlepšuje i samotný výzkum. Předmětem vývoje a výzkumu jsou nové materiály a nové konstrukční principy.

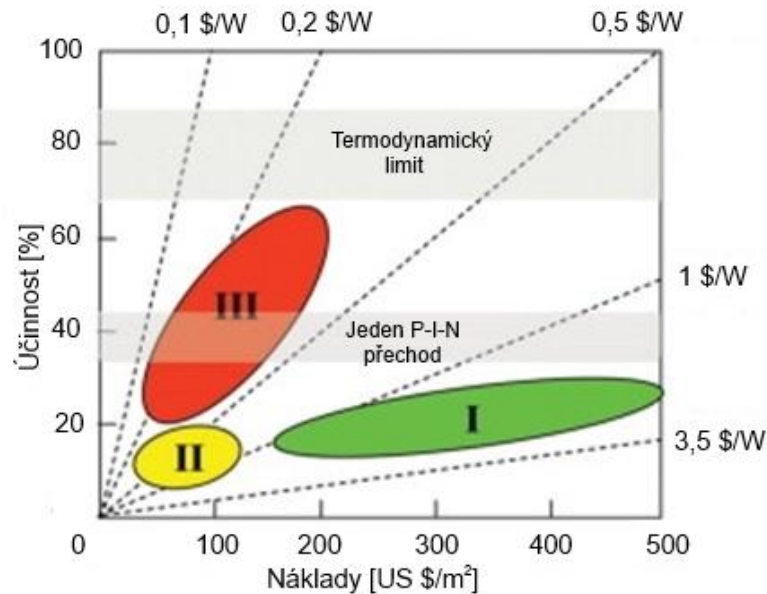
Jedním z možných dělení FV článků je rozdělení článků do třech generací.



Obrázek 1.6 Dělení fotovoltaických článků [18].

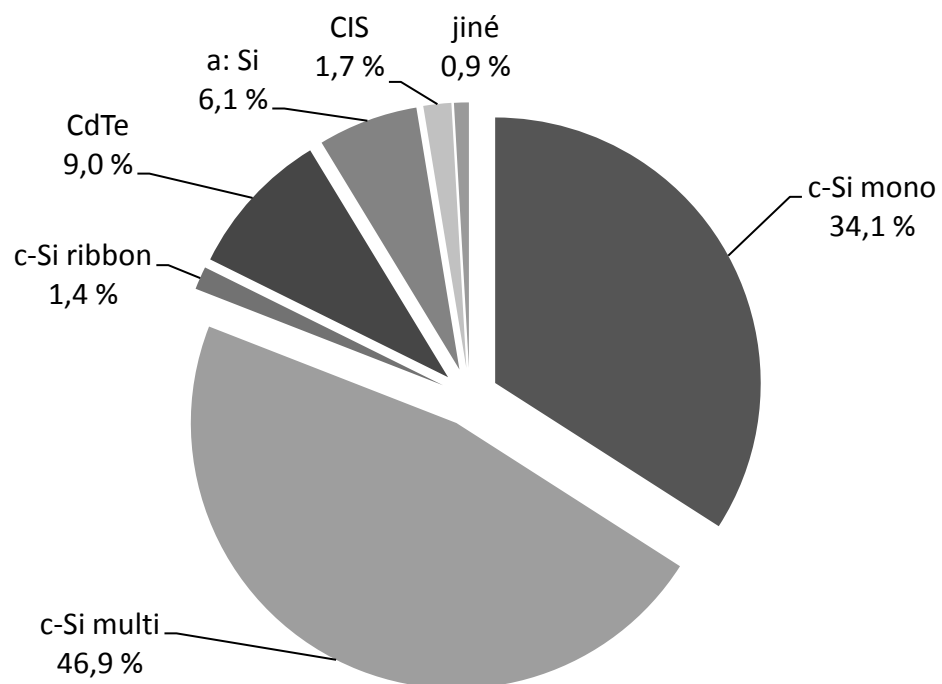
První generace FV článků je založena na křemíkových destičkách (waferech), generace druhá a třetí je založena převážně na tenkých vrstvách. Motivem pro vznik druhé generace fotovoltaických článků bylo snížení nákladů na výrobu FV článků při současném zvýšení účinnosti článku.

Na obr. 1.7 je vidět závislost účinnosti článků jednotlivých generací na jejich výrobní ceně. Je zřejmé, že 1. generace (na obrázku zeleně) je zatím neúčinnější, ale její cena je nejvyšší. Naproti tomu druhá generace (na obrázku žlutě) je o dost levnější, ale za cenu nižší účinnosti. V současnosti se vyvíjí tzv. třetí generace FV článků (na obrázku červeně), která by měla do budoucna radikálně snížit náklady na výrobu FV panelů a slibuje zvýšení účinnosti [2]. Šedá oblast (jeden P-I-N přechod) znázorňuje limit účinnosti jednoho P-I-N přechodu (viz. kapitola 1.4.2).



Obrázek 1.7 Závislost účinnosti na ceně jednotlivých generací FV článků [18].

Doposud byly FV články vyráběny z různých druhů materiálů. Hlavním materiálem pro druhou generaci FV článků je amorfni nebo mikrokrytalický křemík. Při použití tenkých vrstev těchto materiálů lze snížit spotřebu materiálu na jednotku výkonu až stokrát ve srovnání s první generací. I přesto ale FV články 1. generace zaujímají 80 % trhu (obr. 1.8) [7].



Obrázek 1.8 Podíl jednotlivých technologií na produkci FV článku [7].

1.4.1 První generace FV článků

První generace fotovoltaických článků je vyráběna z monokrystalického křemíku (vyráběný z jednoho křemíkového krystalu) a polykrystalického křemíku. Velkou předností článků z krystalického křemíku je vysoká spolehlivost, relativně vysoká účinnost a dlouhá předpokládaná životnost okolo 20 - 30 let [6].

Křemík

Křemík je polokov s modrošedým kovovým leskem a je jeden z nejrozšířenějších prvků v zemské kůře (26 %). Je relativně levný, snadno dostupný a netoxický. Slouží jako základní materiál pro výrobu polovodičových součástek a jako základní surovina pro výrobu skla. Nachází se ve čtvrté skupině periodické soustavy prvků, tzn. má 4 valenční elektrony, které po překonání energetické bariéry udávané šířkou zakázaného pásu (pro c-Si 1,11 eV) mohou přecházet do stavu vodivostního. Šířka zakázaného pásu se dá regulovat pomocí dopantů (P-typ, N-typ). Krystalická struktura je krychlová. Křemík dokáže absorbovat světelné záření o vlnové délce kratší než 1000 nm [20].

V přírodě se vyskytuje ve formě křemene (oxid křemičitý SiO_2). V této formě je mechanicky odolný a chemicky stabilní. Drobná zrnka křemene tvoří křemenný písek a jeho tavením se z něj v obloukové peci spolu s koksem vyrábí surový křemík. Po úpravě surového křemíku a dosažení požadované čistoty je možné z něj připravit výchozí materiál pro výrobu krystalických FV článků [10].

Výroba c-Si článků

Technologický proces výroby křemíkových článků má hodně společného s rozvojem mikroelektroniky. Výroba obou typů článků je velmi podobná. Výchozím materiálem pro tvorbu článků jsou křemíkové destičky (wafery) nařezané z monokrystalického křemíku nebo polykrystalického křemíku. Počátek výroby FV článků byl spojen s monokrystalickým křemíkem, jenže potřeba snížit výrobní náklady a cenu vstupního materiálu vedla k vývoji polykrystalického křemíku, kde dochází k řízenému tuhnutí taveniny v blocích a následnému rozřezání na destičky. Řezání destiček je poměrně nákladná operace a ztrácí se jím až 50 % křemíku, proto byla vyvinuta technologie přípravy pásků z multikrystalického křemíku o délce několika metrů. Pásky jsou nařezány laserem na jednotlivé destičky. Při tomto postupu se ztrácí pouze 10 % materiálu. Jednotlivé destičky (monokrystalické nebo

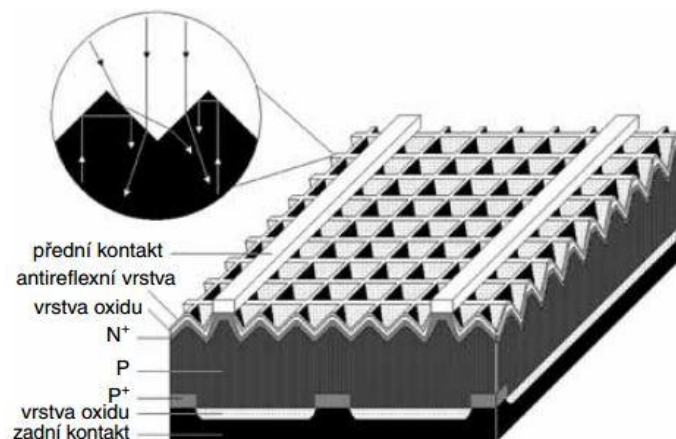
multikrystalické) dosahují tloušťky 150 - 300 μm a velikosti 100 x 100 až 200 x 200 mm. Rezistivita destiček se pohybuje řádově v jednotkách $\Omega\cdot\text{cm}$ [5, 6, 7].

Poškozený povrch destiček vlivem řezání je nutné chemicky upravit - odleptání, vyleštění a texturace. Poté je jedna strana waferu obohacena malým množstvím pětimocného dopantu (nejčastěji fosforu) do hloubky přibližně 0,2 - 0,5 μm , tím vznikne polovodič typu P. Druhá strana waferu je obohacena trojmocným prvkem za vzniku polovodiče typu N a P-N přechodu [6, 8].

Při difúzi vzniká fosforsilikátové sklo, které je třeba odstranit, aby mohl být povrch destičky pokryt antireflexní vrstvou (SiO_x , SiN_x nebo TiO_2). Po nanesení antireflexní vrstvy je na přední straně článku vytvořena sběrnice (záporný pól), nejčastěji pomocí vodivých Ag past nanesených na povrch článku sítotiskem. Na zadní stranu je nanesen Al-Ag kontakt (kladný pól). Po vysušení pasty následuje vypálení, tím dojde k vytvoření ohmických kontaktů. Sběrnice na přední straně článku představuje pouze úzké vodivé dráhy, aby nebránila dopadu fotonů na samotný křemík [6, 8].

Vrstvy nevodivého oxidu křemíku SiO_2 na FV článku chemicky pasivují povrch a jen v určitých místech je vrstva proleptána a jen v těchto místech se odvádí elektrický náboj [10].

Díky této technice byla výrazně zlevněna a zjednodušena technologie kontaktování článků a podstatnou část nákladů pro výrobu FV článků tvoří wafery z krystalického křemíku [7].



Obrázek 1.9 Detailní struktura křemíkového FV článku a pohybu fotonů [10].

Pracovní napětí jednoho článku při plném osvětlení se pohybuje okolo 0,55 V a proudová hustota okolo 35 mA/cm^2 [1], pro zvýšení výkonnosti je nutné spojovat jednotlivé články sériově nebo paralelně do modulů. Spojení a ochranu článků zajišťuje speciální ochranné tvrzené sklo s dobrou propustností světla. Zadní strana panelu je pokryta

vícevrstvou plastovou folií. Pro jednodušší uchycení k nosným konstrukcím je modul zasazen do kovového rámu s kabelovými vývody na zadní straně [7].

Monokrystalické křemíkové články

Monokrystalické křemíkové články mají největší zastoupení z celosvětové produkce. Dokud nebude vyvinuta efektivnější a méně nákladná technologie, budou i nadále ve vedoucím postavení. Články z monokrystalického křemíku mají sytě modré až černé zabarvení. Obvykle jsou to čtverce se seříznutými rohy, takže mají osmiúhelníkový tvar. Na povrchu článku je viditelná síť kontaktů (horní kontakt).

Maximální účinnost monokrystalického článku dosažená v laboratoři je 24 %. Technologicky se reálně daří dosáhnout účinnosti okolo 16 - 18 %. Od monokrystalického FV článku se očekává delší životnost a jeho cena je adekvátní ve srovnání s ostatními technologiemi. Udává se, že energetická návratnost, což je doba, za kterou články vyprodukují energii spotřebovanou na jejich výrobu, je přibližně 2,7 let. Protože technologie na výrobu monokrystalického článku je energeticky velmi náročná, začali se vyrábět články z polykrystalického křemíku [1, 9].



Obrázek 1.10 Porovnání vzhledu monokrystalického (vlevo) a polykrystalického Si článku [6].

Polykrystalické křemíkové články

Snaha snížit náklady a zvýšit výkonnost vedla k novým modifikacím výroby křemíkových článků. I přesto, že cena křemíku byla zpočátku 340 \$ za kg, monokrystalické články byly dominantou solárního průmyslu. Protože náklady na výrobu polykrystalických článků jsou mnohem nižší, redukce ceny křemíku na 50 \$ za kg způsobila, že se tato technologie stala ještě atraktivnější i přes nižší účinnosti (kolem 15%). Naproti tomu ale

dokážou lépe přeměnit difúzní světlo a světlo dopadající z boku. Z tohoto důvodu je považujeme za rovnocenné k článkům monokrystalickým [9].

Solární články z polykrystalického křemíku jsou modré a výrazná polykrystalická struktura je jasně viditelná. Na vrchní části panelu jsou rovněž viditelné kovové kontakty. Články bývají čtvercového tvaru. Udávaná energetická návratnost je 2,2 let [9].

Trendy v oblasti článků z krystalického křemíku

Hlavní tendencí současného výzkumu a vývoje je snížit výrobní náklady FV článku, zvýšit účinnost a prodloužit životnost článků. Podstatným faktorem je snížení energetické náročnosti přípravy krystalického křemíku a snížení samotné spotřeby křemíku. Proto se snižuje tloušťka Si destiček ze současné tloušťky 300 μm na velikost až 100 μm .

Další prioritou je snížit spotřebu ostatních drahých materiálů, zejména spotřebu Ag pasty. Tato opatření se ve výsledku promítnou do snižování výsledné ceny instalovaného výkonu [5].

1.4.2 Druhá generace FV článků

FV články druhé generace lze obecně definovat jako články, jejichž celková tloušťka nepřesahuje jednotky μm . Jsou vyrobeny z materiálů, jejichž absorpční koeficienty jsou vyšší než u článků z c-Si. Patří k nim amorfni křemík, CdTe a CIGS. Ve srovnání s křemíkovými krystalickými články se tenkovrstvých technologií očekává snížení nákladů na výrobu článků a úsporu samotného materiálu. Od klasických technologií se tenkovrstvé liší vlastní geometrií FV článku, způsobem výroby, použitými výrobními materiály i jejich spotřebou a dalšími vlastnostmi.

Zatímco první tenká vrstva z amorfniho křemíku u nás byla vyrobena již v roce 1968 [11], v současné době tenkovrstvé články představují zhruba 16 % celkové produkce (viz. obr. 1.8 výše). Tenkovrstvé články můžeme mít s jedním P-N přechodem nebo s více P-N přechody (viz. kapitola 1.4.3). Účinnost těchto článků se pohybuje okolo 6 - 10 % [7].

Tenká vrstva a použití ve FV článku

Tenká vrstva je materiál o tloušťce od několika nanometrů až po několik desítek mikrometrů, který je nanesen (deponován) na základním materiálu tj. substrátu a vykazuje specifické vlastnosti, které jsou ovlivněny především způsobem přípravy, podmínkami depozice a také rozhraním tenká vrstva/vnější prostředí a tenká vrstva/substrát.

Pro FV aplikace jsou z oboru tenkých vrstev zajímavé vysoce transparentní vrstvy, které lze použít k povrchové úpravě skla či průhledných folií, kde slouží jako vrstvy chránící proti mechanickému poškození (např. TiO_2 u hodinek či brýlí) nebo ke svádění nežádoucích elektrostatických nábojů z nevodivých povrchů. Tenké vrstvy mají své místo i v lékařství, strojírenství, energetice, elektrotechnice i elektronice. Důvod širokého využití tenkých vrstev spočívá v tom, že při změně tloušťky tenkých vrstev se mění také jejich vlastnosti, např. propustnost pro určité vlnové délky slunečního záření, čehož se využívá v oblasti fotovoltaiky. Dalším podstatným důvodem využití tenkých vrstev ve fotovoltaice je snaha snížit spotřebu materiálu pro výrobu FV článků.

Tenké vrstvy lze vytvářet na sebe a tím dosáhnout synergického efektu a mnohonásobně vylepšit požadované vlastnosti (antireflexní multivrstvy).

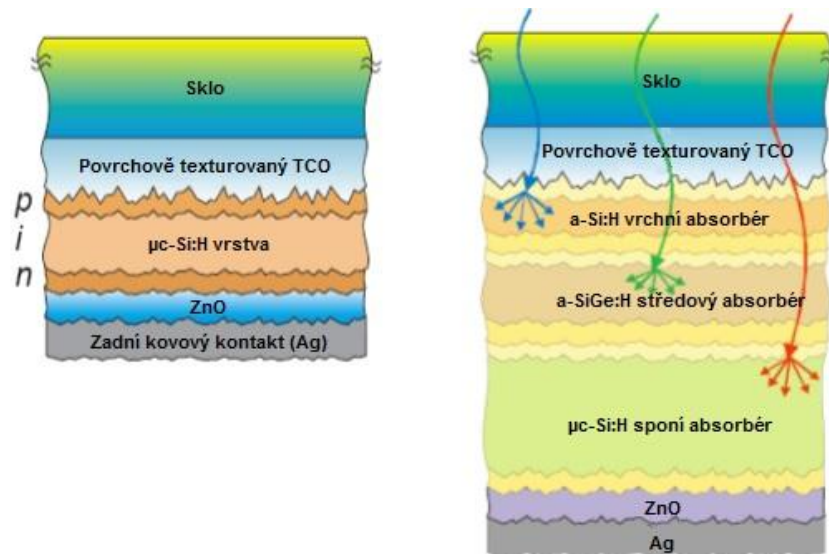
P-I-N struktura

P-I-N přechodu využívají tenkovrstvé FV články za zvýšením účinnosti. Dopadají-li na FV článek fotony s vyšší energií než je šířka zakázaného pásu FV materiálu, fotony jsou absorbovány, odevzdají svojí energii, a tím dojde k uvolnění elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu a následně ke generaci páru elektron-díra. K vytvoření článku, je nutné tyto nerovnovážné nosiče elektrického náboje od sebe oddělit tzn., že musí být zabráněno rekombinaci. Z tohoto důvodu se vytváří nehomogenita koncentrace donorů a akceptorů v materiálu, což má za následek vznik rozdílného potenciálu. K tomu se využívají v oblasti tenkovrstvých FV článků P-I-N přechody [16, 17].

Důvody, proč tenkovrstvé články nevyužívají P-N přechod jako články z krystalického křemíku jsou dva. Prvním z nich je relativně malá difúzní délka minoritních nosičů elektrického náboje u tenkovrstvých materiálů, která se pohybuje pouze v řádech desetin až jednotek μm . V krystalickém křemíku je tato délka až 200 μm . To znamená, že náboje se nemohou pohybovat jen mechanismem difúze jako je tomu u P-N přechodu. Druhým důvodem využití P-I-N přechodu je požadavek na absorpci. Snaha je vytvořit co nejtenčí vrstvu materiálu s maximální možnou absorpcí největšího množství dopadajících fotonů [16]. P-I-N přechod umožňuje absorbovat širší spektrum vlnových délek a využívá také červené složky dopadajícího záření [21].

P-I-N přechod se skládá ze tří oblastí. Silně dopovaných oblastí P^+ a N^- a intrinsecké oblasti polovodiče I, jenž má pro funkci polovodičového přechodu zásadní význam. Jedná se o jedinou FV aktivní vrstvu, tzn. vrstvu v níž se absorbují fotony dopadajícího záření a kde dochází ke generaci párů elektron-díra. Proto musí být vrstva I relativně silná v porovnání se

zbývajícími dvěma vrstvami. Páry elektron-díra jsou poté separovány za pomoci FV pasivních vrstev (P^+ a N^-), mezi nimiž se díky donorům a akceptorům vytváří elektrické pole. Toto pole způsobuje, že jsou nosiče elektrického náboje schopné difundovat k vrstvě, ve které jsou majoritními tzn. elektrony do N-vrstvy a díry do P-vrstvy. Díky tomu vznikne mezi opačnými póly článku elektrické napětí a po zapojení článku do elektrického obvodu jím začne protékat stejnosměrný elektrický proud [16].



Obrázek 1.11 Schéma tenkovrstvého solárního článku s jedním P-I-N přechodem (vlevo) a vícevrstvého článku se třemi P-I-N přechody [18].

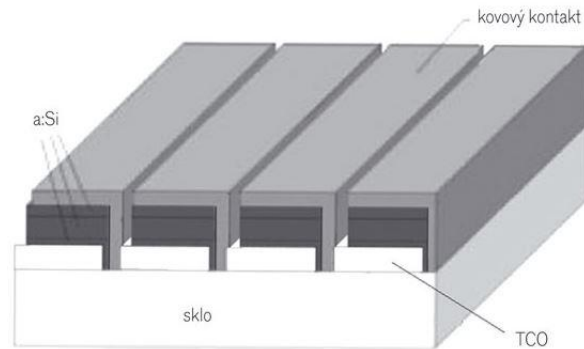
FV články 2. generace využívají většinou jeden P-I-N přechod, FV články 3. generace využívají dva i více P-I-N přechodů vrstvených na sebe.

Výroba tenkovrstvých FV článků

Tenkovrstvé panely jsou vyráběny přímým nanášením tenkých funkčních vrstev na nosný substrát, kterým může být sklo, kov, polymerová folie, případně jiný materiál. Vrstvením jednotlivých subvrstev na podkladový materiál vznikne článek o tloušťce přibližně 1 - 5 μm [11].

U FV článků druhé generace je na substrát nejprve nanášena vrstva transparentního vodivého oxidu (TCO). Laserem jsou odděleny oblasti jednotlivých článků ve tvaru proužků. Vlivem vypálení cest laserem se oxid v těchto proužcích nenachází. Následuje plazmová depozice tenkovrstvého článku a odstranění struktury článku laserem v proužku, vzniklého prvním laserovým řezem. Dále je nanášen kovový kontakt, nejčastěji naprašováním. Následuje třetí řez laserem, který odstraní proužek kovového kontaktu tak, aby vznikla

struktura modulu se sériově zapojenými články. Na zadní stranu panelu je přilaminovaná krycí vrstva skla nebo polymeru [7].



Obrázek 1.12 Struktura tenkovrstvého FV článku 2. generace [7].

U FV článků třetí generace jsou postupně nanášeny jednotlivé funkční vrstvy různými depozičními metodami (*viz.kapitola 2.3*).

Tenkovrstvé články a moduly mohou být realizovány také na ohebných foliích, které usnadňují instalaci pro některé aplikace.

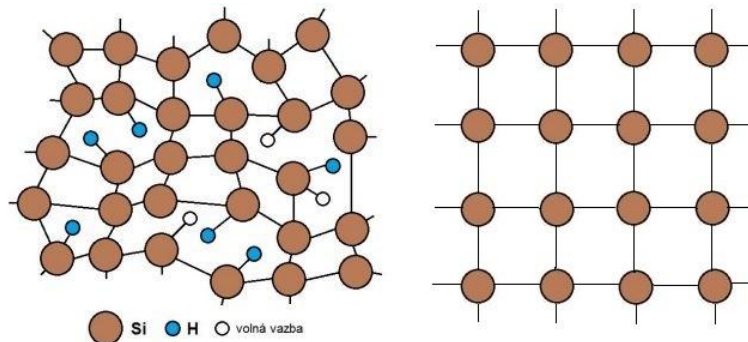
Amorfní křemík

Amorfní křemík (a-Si) je jednou z prvních tenkovrstvých technologií využívaných až od roku 1985 [12] i přesto, že první tenká vrstva byla připravena už v roce 1968 [17]. Tato technologie se liší od krystalického křemíku tím, že atomy a-Si jsou náhodně uspořádané. Strukturu tvoří v podstatě nepravidelná síť, kde jsou atomy křemíku kovalentně vázány na jiné atomy křemíku, což má vliv na elektronické vlastnosti materiálu (elektrickou vodivost) a šířku zakázaného pásu. To umožňuje, že články z amorfního křemíku mohou absorbovat viditelnou část slunečního spektra silněji než infračervenou část spektra. Další výhodou je, že účinnost článku klesá s rostoucí teplotou pomaleji než u krystalických článků [1].

Články jsou vyráběny nanesením tenké vrstvy na skleněný, plastový nebo kovový substrát. Tloušťka vrstvy nepřesahuje 1 μm . Spotřeba materiálu pro výrobu článků je sice podstatně nižší, stejně jako účinnost, která se rovná zhruba polovině účinnosti krystalického článku. Maximální účinnost dosažená v laboratořích je 12 % [1, 12].

V prvních 60 hodinách provozu články vydávají přibližně o 30 % větší výkon, než je výkon udávaný výrobcem. Postupně výkon klesá a během jednoho roku se ustálí na udávanou hodnotu. Tento jev je nazýván Staebler-Wronskiho efekt [1].

Protože a-Si obsahuje větší počet volných nenasycených vazeb - způsobují defekty ve struktuře a změnu elektrických vlastností, přidávají se do struktury vodíkové atomy. Atomy vodíku se váží na volné křemíkové vazby a tím snižují počet rekombinačních center. Vzorky se pasivují zhruba z 10 % a vzniká **amorfní hydrogenizovaný křemík (a-Si:H)**. Strukturální uspořádání a-Si:H je patrné z *obrázku 1.13*.



Obrázek 1.13 Strukturální uspořádání a-Si:H (vlevo) v porovnání s krystalickým uspořádáním c-Si [23].

Díky svým opto-elektrickým vlastnostem patří a-Si:H mezi nejvíce studované FV materiály a postupně nahrazuje a-Si. Hydrogenizovaný amorfní křemík má zhruba 10x vyšší absorpční koeficient delších vlnových délek záření a větší pohyblivost elektronů než krystalický křemík. V důsledku toho je tenká vrstva pro FV články dostačující [20, 23].

Další formou a-Si je **hydrogenizovaný křemík s mikrokrystaly ($\mu\text{c-Si:H}$)**. Obecně se jedná o heterogenní materiál složený ze dvou fází - krystalické a amorfní. Krystalickou fází tvoří velice malá zrnka krystalického křemíku o velikosti 10 - 30 nm [16]. V porovnání s a-Si:H má $\mu\text{c-Si:H}$ o dva řády vyšší koeficient absorpce, nižší index lomu, menší šířku zakázaného pásu a vyšší stabilitu vůči Staebler-Wronskiho efektu [16, 17].

Vyrobené články mění odstíny barev. Barva se liší dle aktuálního počasí (deště, slunce), ale také dle polohy pozorovatele a úhlu pod jakým se na něj dívá. Za běžných podmínek mají moduly hnědo-fialovou barvu. Články z a-Si jsou používány např. pro střechy, které nejsou vhodně orientovány [1].

CdTe/CdS technologie

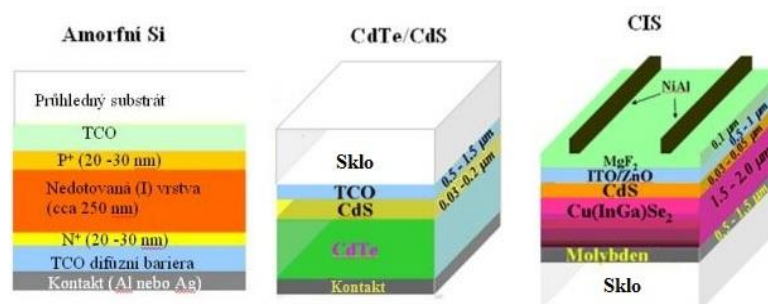
Je dlouho známo, že CdTe má ideální šířku zakázaného pásma. Spolu s vysokým přímým absorpčním koeficientem tyto vlastnosti umožňují získat lepší výkon při slabém osvětlení, a to je velice slibné pro využití ve fotovoltaickém průmyslu. Účinnost jednotlivých CdTe článků byla naměřena větší než 15 % a účinnost modulů více než 9 %. Na rozdíl od ostatních technologií je nanášení vrstev CdTe jednodušší a tím je technologie vhodnější pro sériovou výrobu ve velkém měřítku. Bohužel, toxicita kadmia a související otázky v oblasti

životního prostředí jsou stále diskutovaným problémem. Proto firma First Solar zavádí recyklační program pro články vyřazené z provozu a tím se snaží tento typ článků učinit konkurence schopným. Další problém je dostupnost teluru, která se může na výsledné ceně modulů také odrazit [1].

CIS a CIGS technologie

Dalším typem tenkovrstvých technologií jsou články vyráběny z diselenidu mědi a india (CuInSe_2) nebo selenidů měď-indium-galium (CIGS). Jedná se o polovodičové zařízení, které obsahuje prvky ze skupin I., III. a VI. periodické soustavy prvků, což je výhodné z hlediska optických a absorpčních vlastností. Díky použití selenidu je dosaženo vyšší rovnoměrnosti rekombinačních míst. Tyto vlastnosti umožňují využití flexibilního substrátu a celý modul pak může nést podobu folie [1]. CIGS jsou tenkovrstvé kompozity o více vrstvách a na rozdíl od krystalických křemíkových článků obsahují několikanásobný P-N přechod, který se podílí na zvýšení účinnosti až o 2 % oproti ostatním tenkovrstvým technologiím. Vyšší účinnost umožňuje snížit výrobní náklady až o nezanedbatelných 12 %. Každé 1 % účinnosti představuje snížení nákladů na výrobu o 6 % v důsledku spotřeby materiálu, prostor pro výrobu, pracovníků, laboratoří atp. CIGS využívá i méně nákladné metody depozice (tiskařské metody a pokování) jako alternativu k vakuovému nanášení. Každý článek vyrobený jednou z těchto metod má jinou účinnost a propustnost [1, 4]. Teoretická účinnost článků je 30 %, reálně je nejvyšší dosažená účinnost zaznamenána v roce 2013 Německem, které vyrobilo FV článek o ploše $0,5 \text{ cm}^2$ s účinností 20,8 %. Standardně používané CIGS panely dnes dosahují účinnosti 14 - 15 % a do budoucna slibují alespoň 20 % [13].

Největší nevýhodou této technologie je nedostatek india, které se používá jako součást transparentních oxidů mj. užívaných pro ploché televize, počítačové monitory atp. Další nedokonalost je degradace modulů za vysokých teplot a vysoké vlhkosti, která ovlivňuje vlastnosti samotného přechodu. Článek proto potřebuje další ochranné povlaky [1].



Obrázek 1.14 Struktury různých typů tenkovrstvých FV článků 2. generace[6].

1.4.3 Třetí generace FV článků

Zatímco jsou FV článků druhé generace předmětem výzkumu a vývoje tři hlavní materiálové oblasti a-Si, CdTe a CIGS, u fotovoltaiky 3. generace je oblastí několik. Výzkumy jsou zaměřeny na tandemové články, koncentrátory, články na bázi kvantových struktur (tzv. kvantové tečky a jámy), organické články na principu heteropřechodů, články využívající horké nosiče náboje pro generaci více párů elektron-díra, termofotovoltaické články atd. [16]. Všechny zmíněné koncepce mají jako základní cíle maximalizaci proudového a napěťového zisku a tím zvýšit efektivitu fotovoltaické přeměny a snížit náklady na pořízení FV článku. Výzkum směřuje hlavně k překročení Shockley-Queisserovy hranice účinnosti, jež dosahuje 33 % [7, 19]. Předmětem je maximalizovat počet absorbovaných fotonů a následné generování párů elektron-díra.

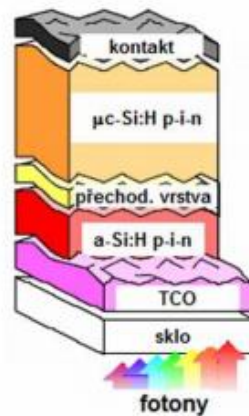
Nejnámější směr třetí generace fotovoltaiky jsou tandemové články. Pokusy o experimentální realizaci článků s vícenásobnými pásy byly zklamáním a možné zvýšení účinnosti díky "horkým" nosičům v křemíku je nejspíš malé. I návrhy nových článků s polovodičovými nanokrystaly využívají tzv. tandemové architektury. Naděje se vkládají i do organických článků, ale i pro ně je hlavním faktorem možnost levné výroby, nikoliv vysoké účinnosti [19].

Tandemové FV články

Z hlediska elektrotechniky lze tandemový fotovoltaický článek popsat jako sériové spojení dvou zdrojů proudu tj. dvou P-I-N přechodů. Jedná se o vícevrstvý článek, jehož počet zdrojů je dán počtem P-I-N přechodů. Základ tandemových článků je tvořen dvěma (a více) strukturami z polovodičových materiálů o různé šířce zakázaného pásu. Sluneční záření vstupuje skrz materiál s největší šířkou zakázaného pásu a postupně prostupuje k vrstvám z materiálů s klesajícími hodnotami šířky zakázaného pásu. Články využívají dva nebo více P-I-N přechodů. Takové uspořádání umožňuje absorpci slunečního záření s výrazně větší efektivitou.

Materiály využívané pro tandemovou fotovoltaiku jsou založeny na polovodičových materiálech s různou šířkou zakázaného pásu, protože polovodič je schopen pohltit pouze takové fotony, které mají energii větší než je šířka zakázaného pásu. Mezi takové materiály patří amorfní hydrogenizovaný křemík (a-Si:H) a hydrogenizovaný křemík s mikrokristaly ($\mu\text{c-Si:H}$).

Každý z těchto polovodičových materiálů absorbuje jen část spektra dopadajícího slunečního záření. Tím se maximalizuje energetická využitelnost fotonů. Pro energii fotonu vyšší než 1,75 eV mají vyšší hodnotu absorpčního koeficientu vrstvy a-Si:H, z toho plyne, že a-Si:H dobře absorbuje viditelné světlo o kratších vlnových délkách. Naopak má-li foton energii nižší než 1,75 eV, vrstvy $\mu\text{-Si:H}$ mají vyšší hodnotu absorpčního koeficientu, proto $\mu\text{-Si:H}$ lépe absorbuje světlo delších vlnových délek.



Obrázek 1.15 Schéma tandemového článku [16].

Multi-přechodové články a-Si/ $\mu\text{-Si}$

Metoda pro zvýšení účinnosti klasických a-Si modulů využívá kombinaci amorfního a mikrokrystalického křemíku ($\mu\text{-Si}$). Jde o dvouvrstvou technologii. Horní vrstva je vyrobena z ultratenké vrstvy amorfního křemíku, která zajišťuje převod kratších vlnových délek viditelného slunečního spektra. Na delší vlnové délky je efektivnější využití mikrokrystalický křemík. Spojení má za následek zvýšení účinnosti oproti a-Si v závislosti na struktuře článku a tloušťce vrstvy [1]. Takto vyráběné FV články pro komerční využití mají účinnost okolo 7 - 9 % [18].

1.4.4 Trendy v oblasti tenkovrstvých solárních článků

Hlavní priorita současného vývoje tenkovrstvých článků směřuje ke zlevnění technologie samotné např. zvýšením depoziční rychlosti jednotlivých vrstev na hodnoty okolo 10 nm/s. Technologická zařízení představují hlavní část nákladů. Potenciál ke snižování cen tenkovrstvých technologií je velký, ale vzhledem k nižší účinnosti je výsledná cena systému srovnatelná se systémy z krystalického křemíku. Dalším záměrem je zvýšení účinnosti ze současných 6 až 10 % na úroveň 10 - 15 %. V posledním desetiletí jsou budovány relativně velké výrobní kapacity a produkce tenkovrstvých článků poroste [7].

2 Tenké vrstvy

Tenké vrstvy nacházejí uplatnění v široké škále aplikací. Využívají se téměř ve všech odvětvích průmyslu. Nejvýznamnější aplikace tenkých vrstev jsou při výrobě elektronických součástek, pro zlepšení mechanických (obráběcí stroje) a optických vlastností (optoelektronika) základního materiálu, či pro dekorační účely. Lze je použít k povrchové úpravě skel či průsvitných folií jako odporové vrstvy sloužící k vyhřívání Jouleovým teplem, ke svádění nežádoucích nábojů z nevodivých povrchů či jako transparentní elektrody solárních článků.

Zkoumanými vlastnostmi tenkých vrstev jsou zejména optické vlastnosti - interference, které se často využívá v optice u antireflexních vrstev, strukturní a mechanické vlastnosti, na nichž do jisté míry závisí stabilita systému tenká vrstva-substrát. Adheze (přilnavost) má také vliv na mechanické vlastnosti, protože při nedostatečné adhezi či vysokému vnitřnímu pnutí může dojít k praskání vrstvy, makrodefektům či odlupování vrstvy z povrchu substrátu. V neposlední řadě mezi zkoumané vlastnosti tenkých vrstev patří i elektrické vlastnosti. Některé vrstvy mohou vykazovat velmi dobré vodivé vlastnosti, čehož se začalo po druhé světové válce využívat v elektrotechnickém průmyslu [14].

2.1 Předdepoziční úpravy

Z důvodu zlepšení výsledných vlastností nebo plnění požadované funkce může být nanesených vrstev na substrátu více. Depozice vrstev se provádí až na hotovém výrobku a povrch substrátu musí být před samotným nanášením vyčištěn a speciálně upraven nejen kvůli adhezi. Úpravy povrchu substrátu ovlivňují nejen čistotu a adhezi, ale také morfologii a chemické složení.

Podle druhu substrátu předdepoziční přípravy zahrnují tyto činnosti, které mají na adhezi nezanedbatelný vliv:

- 1) Chemické čištění substrátu
- 2) Iontové čištění substrátu [14]

2.2 Přípravy tenkých vrstev

Z technologického hlediska je ideální vrstva pro depozici taková vrstva, která je technologicky nenáročná, co nejlevnější na výrobu a v neposlední řadě musí být v případě nutnosti dobře odstranitelná. Nanášení tenkých vrstev je technologicky komplexní proces a ve výrobě se většinou nanáší více vrstev na sebe. Např. povrstvování plastového displeje

v sobě zahrnuje čtyři vrstvy. Vrstvu zlepšující adhezi, vrstvu proti oděru, antireflexní vrstvu a nakonec vrstvu očištnou, která plní funkci estetickou [14].

Pro fotovoltaické aplikace jsou vrstvy deponovány různými způsoby. Napařováním, naprašováním, chemickou depozicí z plynné fáze (CVD) i elektrochemicky. Vrstvy transparentního oxidu (SnO_2 , ITO, ZnO) využívané jako průhledné elektrody jsou obvykle naprašovány. Vrstvy amorfního křemíku nebo krystalického křemíku jsou obvykle deponovány chemickou depozicí z plynné fáze, která je založená na dekompozici silanu (SiH_4). Přidáním diboranu (B_2H_6) do výbojové směsi silanu s vodíkem narůstá vrstva dopovaná bórem (P-vrstva). Jestliže je do směsi přidán fosfan (PH_3) narůstá vrstva dotovaná fosforem (N-vrstva). Struktura vrstvy a rychlost růstu závisí na depozičních podmínkách - výbojové směsi, teplotě substrátu, celkovém tlaku atd. [6].

2.3 Přehled depozičních technik

Mezi hlavní metody přípravy tenkých vrstev patří fyzikální depozice z plynné fáze (PVD) a chemická depozice z plynné fáze (CVD). Existují i další metody odvozené od CVD (PECVD - plasma enhanced CVD, WPCVD - Microwave plasma CVD, PICVD - plasma impulse chemical vapour deposition, LPCVD - low pressure CVD, LACVD - laser assisted CVD, IBICVD - depozice indukovaná iontovým bombardérem). Jedná se o metody, které probíhají za nízkotlakého tlaku. Tenké vrstvy se dají připravovat i za atmosférického tlaku [14].

Plazma se někdy populárně popisuje jako čtvrté skupenství hmoty. Jedná se o ionizovaný plyn složený z iontů, elektronů (a případně neutrálních atomů a molekul), vzniklý postupným zvyšováním vnitřní energie, vedoucím k roztržení molekul (ionizaci). Aby byl ionizovaný plyn považován za plazma, musí vykazovat kolektivní chování dostatečně velkého souboru částic, který se v objemu chová jako kvazineutrální. Plazma má díky velkým silám elektricky nabitých částic řadu unikátních vlastností. Hraje významnou roli při tvorbě tenkých vrstev a modifikaci povrchu materiálu. Plazmové technologie kombinují převážně fyzikální a chemické procesy.

2.3.1 PVD

Metoda je založena na fyzikálním principu vypařování (napařování) materiálu (vytváří vrstvu) ve vakuu nebo naprašování (rozprašování) ve výboji udržovaném za nízkých tlaků a při nízkých teplotách, okolo 150 - 500 °C. Zjednodušeně ji lze popsat v těchto krocích:

- 1) Převedení materiálu pro tvorbu vrstvy do plynné fáze

2) Přenos deponovaného materiálu ze zdroje k povrchu substrátu

3) Vytvoření vrstvy na povrchu substrátu

Tato technologie patří mezi ekologicky šetrné metody depozice vrstev, neboť nevyužívá ani neprodukuje žádné nebezpečné materiály [14].

Napařování

Napařování je založeno na odpařování materiálu ve vakuu a na kondenzaci jeho par na substrátu. V odpařovači se ohřívá materiál vlivem pulzního laseru, elektronového svazku, pomocí elektrického oblouku nebo vlivem odporového ohřevu a dochází k odpaření materiálu, který se zachytí na substrátu umístěném v reaktorové komoře. Materiál se vypařuje přímočaře všemi směry [15].

Naprašování

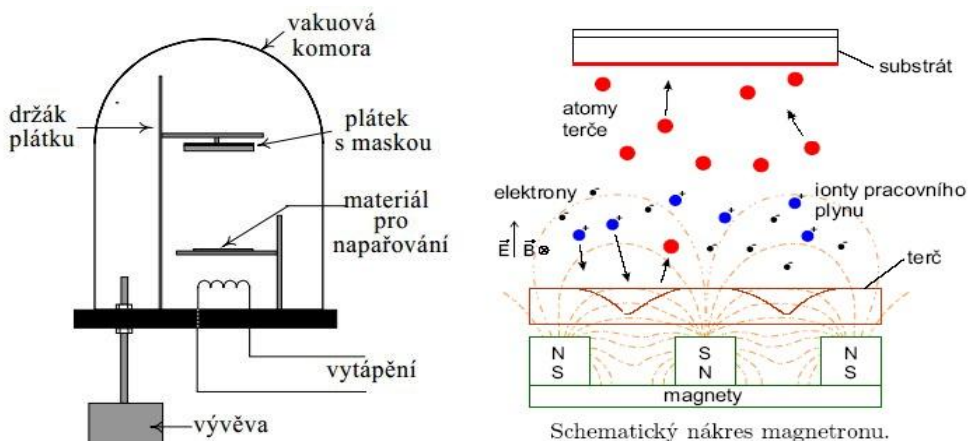
Naprašování je založeno na rozprášení materiálu z katody (terče) vysokoenergetickými ionty. Odprášené částice následně kondenzují na povrchu substrátu. Ionty pracovního plynu jsou urychlovány elektrickým polem [15].

Naprašování je vakuová depoziční metoda, při které se deponovaný materiál nanáší na substrát z pevné látky. Na terčik (zdroj materiálu vrstvy), který tvoří katodu, je přiveden vysoký záporný potenciál (i několik kV). Po vyčerpání obsahu komory na základní tlak je vakuová komora napuštěna pracovním plynem (inertní, reaktivní). Nejvyužívanějším inertním plynem je argon. Jako reaktivní plyn slouží dusík (pro nitridové) nebo kyslík (pro oxidové vrstvy). Kombinace vysokého napětí na katodě a nízkého tlaku plynu vede k zapálení doutnavého výboje před terčem. Kladně nabitě ionty plynu (argonu) jsou přitahovány k záporně nabitému terči, kde svojí energií „vyráží“ částice deponovaného materiálu. Tyto částice poté procházejí plazmou a dopadají na substráty, které se nacházejí naproti terči (vzdálenost několik jednotek až desítek cm) [14, 15]

Reaktivní magnetronové naprašování

Reaktivní magnetronové naprašování je zdokonalení výše popsané metody. Za terčem je umístěn magnet, který svým působením u terče vytvoří magnetické pole a znemožní únik elektronů z prostoru před terčem. Díky tomu se prodlouží doba setrvání elektronu v oblasti výboje a tím se zvýší pravděpodobnost ionizace atomů pracovního plynu. Výhodou reaktivního magnetronového naprašování oproti běžnému naprašování je nižší napětí potřebné

k zapálení a udržení výboje a možnost dosáhnout nižších tlaků uvnitř vakuové komory [14, 15].



Obrázek 2.1 Aparatura pro napařování (vlevo) a princip magnetronového napařování (vpravo) [15, 37].

2.3.2 CVD

U metody CVD je oproti metodě PVD při deponování vrstev použita vyšší teplota typicky kolem 1000 °C, což může být značnou nevýhodou. Vysoká teplota znemožňuje deponovat některé typy vrstev (kombinace různých typů kovů). CVD technologií lze vytvořit velmi rozmanité vrstvy kovů, polovodičů a různých chemických sloučenin v krystalickém či amorfním stavu [14, 15].

Náklady na zařízení a řízení procesu jsou relativně nízké, nicméně provozní náklady jsou vyšší kvůli energetické náročnosti depozice. Hlavní nevýhoda procesu deponování je využití ekologicky problematických toxických prekurzorů.

Použití metody je omezeno vysokou teplotou (např. pro substráty, které by při takto vysokých teplotách podlely tepelné degradaci). Reaktivní plyn je přiveden do reakční nádoby a reakční složky přivedené v plynné fázi se vlivem vysoké teploty rozkládají, heterogenní reakcí vznikají produkty a je tvořena vrstva na povrchu substrátu.

Vysoká teplotní stabilita vytvořených vrstev, možnost nanášet poměrně složité vrstvy a vysoká adheze a odolnost vůči opotřebení patří k hlavním přednostem CVD metody. Oproti tomu méně výhodná je doba deponování, pracovní cyklus trvá v řádu 8 - 10 hodin a vysoká energetická náročnost [14].

2.3.3 PECVD

PECVD je plazmou aktivovaná CVD metoda. Poprvé byla použita v roce 1969, kdy byla touto technikou ve Velké Británii deponována vrstva z a-Si:H. Tato depozice byla velice

podobná dnešní přípravě vrstev. Pro PECVD metodu postačují nižší teploty než pro metodu CVD (méně než 400 °C), což umožňuje deponovat i vrstvy na teplotně citlivé materiály [14, 16, 42].

Prakticky se jedná o CVD metodu, kde dochází ke zvýšení energie plynné atmosféry. Pracovní plyn se ještě před depozicí ionizuje a následně plazmaticky aktivuje pomocí plazmového výboje [14].

Tabulka 2.1 Příklady reakcí probíhajících v plazmě [32].

Srážky elektronů s dalšími částicemi	
Pružná srážka	$e + A \rightarrow e + A$
Excitace	$e + A \rightarrow e + A^*$
Disociace	$e + AB \rightarrow e + A + B$

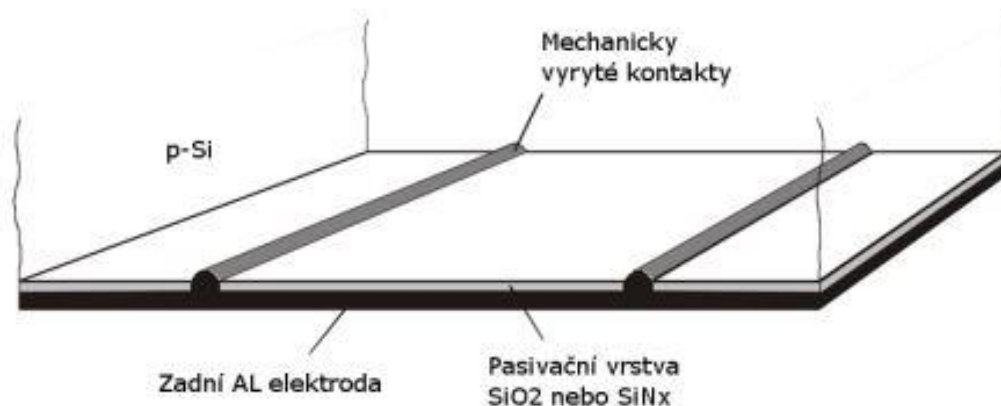
Srážky iontů s dalšími částicemi	
Pružná srážka	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B$
Excitace	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^*$
Rezonanční přenos náboje	$A^+ + A \rightarrow A + A^+$

Srážky neutrálních molekul s dalšími částicemi	
Pružná srážka	$A + B \rightarrow A + B$
Excitace	$A + B \rightarrow A + B^*$
Chemická reakce	$A + BC \rightarrow AB + C$

Do vakuové komory se přivede tzv. prekurzorový plyn obsahující kovy nebo polokovy, který se rozkládá v tzv. vysokofrekvenčním doutnavém výboji (o frekvenci od 100 kHz do 40 MHz), při tlaku od 50 mTorr do 5 Torr, objemové koncentraci částic 10^9 až 10^{12} cm⁻³ a střední kinetické energii od 1 do 10 eV. Probíhá v něm řada reakcí vedoucích k rozkladu molekul a produkci reaktivních látek (iontů, elektronů, atomů a radikálů), které dopadají k substrátu, na němž se postupně vytváří tenká vrstva. Substrát plní roli uzemněné elektrody. Tato metoda je využívána pro depozici polovodičových P-I-N přechodů, oxidových a nitridových vrstev a spousty dalších materiálů [17].

3 Pasivační a antireflexní vrstvy

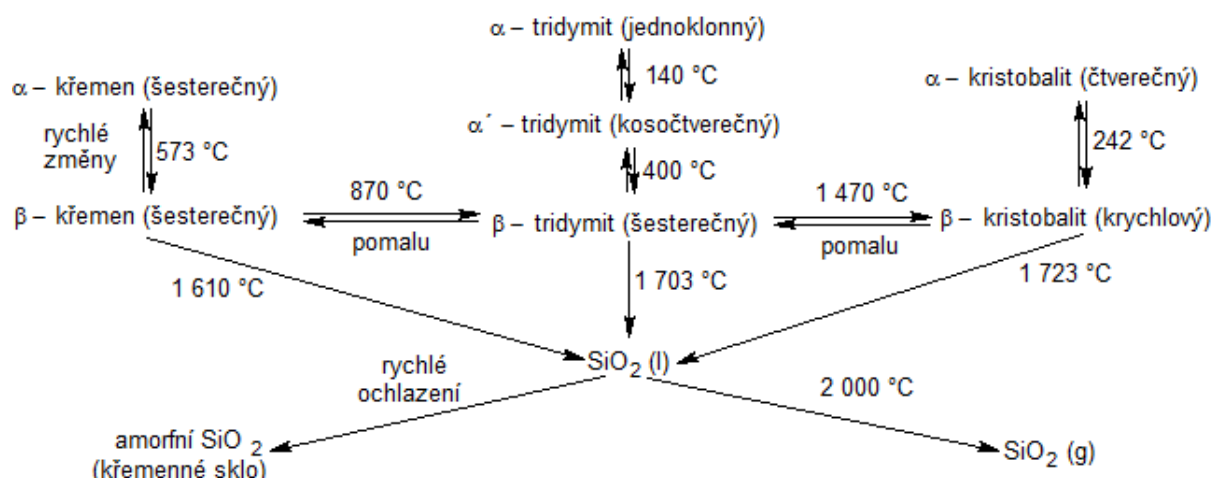
Aby se snížila spotřeba křemíku, FV průmysl využívá stále tenčí substráty. Pro dosažení vyšší účinnosti je nutné použití pasivační vrstvy. Je potřeba zajistit malé rekombinační ztráty a tím i delší životnost nosičů. Pokud je vyžadováno delší optické dráhy FV článkem, místo zvětšení tloušťky článku, se může využít odrazu záření od zadní části polovodiče. Je možné zajistit i několikanásobný odraz záření mezi zadní plochou článku a vrchní vrstvou. Na obrázku 3.1 je vidět vhodná struktura zajišťující odraz od zadní strany článku. Polovodič je nejdříve pasivován, poté je mechanicky vyryt kontakt a nakonec se nanese zadní elektroda. Vyrytí drážek způsobuje jen nepatrné krystalické poruchy [22].



Obrázek 3.1 Struktura zadní elektrody vyrobené pomocí mechanického vyrývání [22].

3.1 Oxid křemíku SiO₂

Oxid křemičitý je po vodě nejstudovanější látka. Tvoří 22 fází a tučt polymorfních forem. V přírodě jej nejčastěji nacházíme ve formě α -křemene, jenž je součástí žuly a pískovce. Jako čistá forma se nachází v křišťálu, nečistá např. růženín, ametyst. Modifikace oxidu křemičitého se skládají převážně z tetradrů SiO₄ propojených přes vrchol [24, 42].



Obrázek 3.2 Krystalové modifikace SiO₂ [24].

Oxid křemičitý je odolný vůči kyselinám (kromě kyseliny fluorovodíkové, se kterou reaguje). Horké koncentrované alkalické hydroxidy jej pomalu rozpouštějí za vzniku alkalických křemičitanů. Tento proces je urychlován v taveninách. Za zvýšené teploty (nad 1000 °C) reaguje i s vodíkem a uhlíkem. Reaguje také s fluorem. Reakce s oxidy kovů a polokovů jsou velmi žádoucí ve sklářském a keramickém průmyslu.

Použití oxidu křemičitého je opravdu široké. V průmyslu se používá převážně α -křemen, křemenné sklo, silikagel, kouřový křemen a dolomit. V krystalových oscilátorech a filtrech v převodnicích a snímačích se využívá piezoelektrických vlastností křemene. V čisté podobě najdeme oxid křemičitý také v jádru optických kabelů. V oblasti FV a fotoniky jsou využívány tenké vrstvy SiO_2 [24].

V 70. letech 20. století začaly být dielektrické vrstvy SiO_x využívány pro své vlastnosti v integrovaných obvodech. Problém byl však v jejich depozici, protože vysoké teploty metody CVD mohly některé obvody poškodit. To bylo impulzem pro počátek metody PECVD. Pro metodu PECVD se úspěšně používá směs silanu SiH_4 a N_2O [42].

SiO_x vrstvy se významně uplatňují v optice, vykazují totiž vysokou odolnost proti poškrábání, transparentnost viditelného světla a nízkou absorpci. Tyto anorganické vrstvy se začali využívat na optických čočkách, díky nízké propustnosti par a vlhkosti i v potravinářském nebo farmaceutickém průmyslu a jako antikoroziční vrstvy také v automobilovém průmyslu.

SiO_2 je materiálem používaným pro pasivaci. Jeho výsledné vlastnosti jsou poměrně citlivé na výrobní postup a má horší optické vlastnosti (malý index lomu). Oxid křemíku získaný termickým růstem vykazuje efektivní rychlost rekombinace. Na rozhraní c-Si lze vrstvě SiO_2 přičíst výbornou úroveň pasivace. Kvůli vysokým procesním teplotám nutným pro termický růst SiO_2 se tento materiál využívá pro pasivaci jen na vysoce účinné články [22,42].

3.2 Nitrid křemíku SiN_x

Nitrid křemíku (Si_3N_4) je nejčastěji používaným materiálem pro pasivační vrstvy průmyslově vyráběných článků. Deponován je obvykle metodou PECVD. Jeho elektrické pole kladného vázaného náboje o hustotě 10^{12} cm^{-2} poskytuje velmi dobrou pasivaci povrchu a navíc zajišťuje hydrogenaci pro objemovou pasivaci defektů. Tvorba elektrického pole pod povrchem křemíku činí Si_3N_4 užitečným pro silně dopované c-Si emitory N-typu, kde je rekombinace snížena odstíněním minoritních nosičů od povrchu [40, 41].

Vrstva nitridu křemíku funguje také jako vhodná antireflexní vrstva s říditelným indexem lomu 1,8 - 2,5. Amorfni nitrid křemíku se vyrábí přímou nitridizací, implementací dusíku nebo naprašováním Si v dusíkové atmosféře. Tyto metody umožňují vytvořit spíše menší tloušťku vrstvy, je ale možné použít také metodu PECVD. S procesní teplotou 400 °C lze dosáhnout indexu lomu většího než 2,2. Správná hodnota indexu lomu zajistí menší ztráty odrazem [22].

3.3 Porézní křemík

Navzdory obrovské ploše povrchu s velkým množstvím volných vazeb slouží porézní křemík nejen jako antireflexní vrstva a difuzér záření, ale i jako povrchová pasivace. Povrch je ale pasivován jen za přítomnosti krátkých vlnových délek ($\lambda < 470$ nm). Protože spektrum slunečního záření obsahuje i krátké vlny, porézní křemík je možné pro pasivaci FV článků použít [22].

3.4 Organosilikonové vrstvy

S postupujícím výzkumem a vyššími nároky na depoziční vrstvy by se mohly v brzké době objevit organosilikonové monomery. Jsou jednoduché, bezpečné při nastavování depozice a mají větší chemickou stabilitu. Můžou tak vylepšit stávající vlastnosti SiO_x vrstev díky organické složce. Změnou poměru O_2 /organosilikátový monomer je možné zachovat organické složky polymeru ve vrstvě a namísto vrstvy SiO_x získat plazmové polymery. Tyto atomy jsou složeny alespoň z jednoho atomu Si a alespoň z jedné organické skupiny (např. methylová). Vrstvy z některých organických skupin se dají nanášet metodou PECVD [38].

Experimentální část

Experimentální část byla realizována ve výzkumném centru Nové Technologie při Západočeské univerzitě a je zaměřena na přípravu, depozici a analýzu tenkých vrstev na bázi oxidu křemíku.

4 Depozice vrstev na bázi oxidů křemíku

4.1 Příprava substrátů

Samotné depozici tenkých vrstev předcházela výběr a příprava substrátů. Vhodnými substráty pro přípravu vrstev oxidů křemíku jsou křemíkové wafery <100> (používané pro mikroelektroniku) a vysoce transparentní sklo Corning Eagle 2000 s vylepšenými mechanickými vlastnostmi. Rozměry substrátů použitých pro depozici byly 15 x 15 mm. Tento rozměr je dostačující pro následné analýzy.

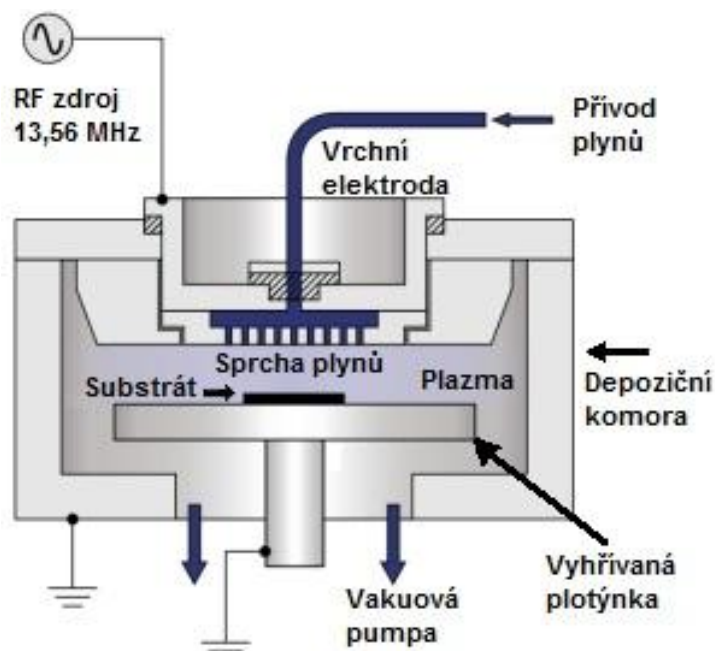
První částí přípravy bylo nařezání substrátů na požadovanou velikost a jejich čištění pro odstranění mastnot a prachových částic. Probíhalo v ultrazvukovém přístroji Elmasonic S10H. Do ultrazvukové lázně, z části naplněné destilovanou vodou, byla na 15 minut vložena kádinka obsahující substrát ponořený do čistícího roztoku. Jako čistící roztok byl použit aceton nebo stejně efektivní izopropylalkohol. Principem tohoto fyzikálně-chemického způsobu čištění je kavitace v roztoku vyvolaná procházející ultrazvukovou vlnou. Po vyjmutí substrátu z ultrazvukové lázně následovalo jeho osušení proudem vzduchu a přenos za pomoci pinzety a Petriho misky do depoziční komory. Před vlastní depozicí proběhlo i iontové čištění substrátů.

4.2 Depoziční aparatura

Všechny vrstvy byly deponovány v depoziční aparatuře SAMCO PD220N. Systém využívá plazmu podpořenou chemickou depozicí (PECVD). Základ tvoří depoziční komora, v níž probíhá depozice. Kromě komory je součástí aparatury i vysokofrekvenční generátor a zařízení pro přívod plynů viz. obr. 4.1.

Substrát se umístí na vyhřívaný držák substrátů a čerpací systém tvořený turbomolekulární vývěvou a škrtícím ventilem - slouží pro nastavení provozního tlaku, vyčerpá vnitřní objem depoziční komory na hodnotu tlaku $9 \cdot 10^{-4}$ Pa. Ještě před samotnou depozicí je substrát očištěn výbojem v plynu po dobu 3 minut. Vysokoenergetické částice v plazmatu mohou způsobit dočištění a tvorbu volných radikálů, tím aktivaci molekul na povrchu.

Tímto procesem je povrch substrátu bombardován a hlavně aktivován, čímž se zlepší adheze deponované vrstvy [39, 40].



Obrázek 4.1 Schéma aparatury PECVD [25].

Následuje samotná depozice vrstev. Do komory se přivedou prekurzory SiH_4 , ředěný argonem (10 % SiH_4 a 90 % Ar) a N_2O . Pro redukci průtoku plynů slouží průtokoměry. Na horní elektrodu kruhového tvaru o průměru 277 mm je přivedeno napětí ze zdroje RF generátoru o frekvenci 13,56 MHz, které iniciuje plazmový výboj. Na spodní uzemněné kruhové elektrodě o průměru 260 mm je umístěn substrát. Elektrody jsou od sebe vzdáleny 25 mm. Na substrát dopadají ionty a disociované části molekul vzniklé v důsledku rozkladu SiH_4 v plazmovém výboji a na substrátu postupně narůstá tenká vrstva. Tloušťka tenké vrstvy se odvíjí od času depozice. Depoziční čas deponovaných vzorků se pohyboval okolo 15 minut a výsledná tenká vrstva měla tloušťku přibližně 600 nm. Tímto postupem bylo připraveno několik vzorků.

Po depozici byl do depoziční komory vháněn plynný dusík, jehož úkolem bylo naředit zbytky plynů a tím zamezit depozičním plynům po otevření komory zasáhnout okolí.

V depoziční aparatuře SAMCO PD220N je možné kromě oxidů křemíku deponovat i nitridy křemíku (Si_xN_y), oxonitridy křemíku (SiO_xN_y), vrstvy hydrogenizovaného amorfního a mikrokrystallického křemíku. Průběh depozice je plně automatizován s možností manuálního doladění [44, 45].



Obrázek 4.2 Depoziční aparatura SAMCO PD220N[23].

4.2.1 Použité depoziční plyny

Jako hlavní depoziční plyn byla použita směs silanu (ředěný v argonu) a oxid dusný.

Silan

Silan (SiH_4) je chemická sloučenina, triviálním názvem hydrid křemičitý, podobná methanu, jen atom uhlíku je nahrazen atomem křemíku. Obecně se silan označuje jako křemíkovodík. Při běžné teplotě je pyroforický bezbarvý plyn tzn., že na vzduchu dochází k samovznícení. Ve vodě je nerozpustný. Vyrábí se dvoustupňovým procesem z metalurgicky čistého křemíku a slouží hlavně jako výchozí sloučenina pro výrobu složitějších křemíkatých látek včetně výroby polovodičového křemíku [27, 39, 45].

Argon

Argon je inertní plyn z osmé skupiny periodické soustavy prvků a obsahuje 8 valenčních elektronů. Patří mezi vzácné plyny a přibližně jedním procentem se nachází i v zemské atmosféře, odkud se i získává frakční destilací zkapalněného vzduchu. Jedná se o bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu. Je rozpustný ve vodě a v nepolárních rozpouštědlech. Má malý elektrický odpor a dobře vede elektrický proud, proto je využíván k elektrickým výbojům a následně i v osvětlovací technice, kde září při větší koncentraci červeně, při nižších koncentracích modro-fialově až bíle. Jako ochranná atmosféra je využíván při zpracování kovů a výrobě superčistého křemíku a germania [28, 39, 45].

Oxid dusný

Oxid dusný (N_2O), triviálním názvem rajský plyn či azooxid je za laboratorních podmínek bezbarvý nehořlavý plyn s nasládlou chutí a příjemnou jemnou vůní. Jeho reaktivita je za normální teploty nízká. Za vyšších teplot působí jako silné oxidační činidlo. Přípravuje se tepelným rozkladem dusičnanu amonného nebo zahříváním směsi alkalického dusičnanu (např. dusičnanu sodného) se síranem amonným. Oxid dusný nachází celou řadu uplatnění hned v několika oborech. Ve směsi s kyslíkem je používán v medicíně jako anestetikum, v potravinářském průmyslu je využíván jako hnací plyn na přípravu šlehačky. V raketových motorech složí jako oxidační činidlo nebo se také vstříkuje do spalovacích motorů pro zvýšení výkonu [29, 39].

4.3 Analýza tenkých vrstev

Vlastnosti a parametry tenkých vrstev jsou značně ovlivněny způsobem přípravy. Proto je nutné věnovat se analýze těchto vlastností vrstev a korelovat je s depozičními podmínkami.

Pro analýzu strukturních vlastností byla využita rentgenová difrakční analýza, infračervená spektroskopie a Ramanova spektroskopie. Pro analýzu optických vlastností byla použita UV-Vis spektroskopie a elipsometrie.

Metody spektroskopie je možné označit jako měřicí metody, které se zabývají měřením emisí, transmitancí a absorpcí elektromagnetického záření o různých vlnových délkách v oblasti viditelné části či ostatních částech spektra. Studují a využívají jevy, ke kterým dochází v důsledku interakce molekul s elektromagnetickým zářením [17, 18, 42].

4.3.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

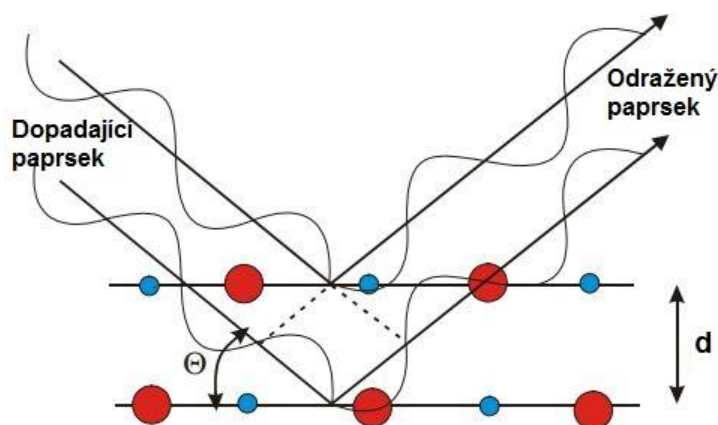
Rentgenová difrakční analýza je fyzikálně-chemická experimentální metoda, zabývající se studiem interakce mezi látkou a rentgenovým zářením. Každý krystal látky lze popsat tzv. prostorovou mřížkou, což je množina bodů v prostoru, kde každému bodu odpovídá atom či skupina atomů, označovaná jako hmotná báze. Metoda umožňuje přímé zjištění poměru krystalické a amorfní fáze látek. Jak název napovídá, je založena na principu RTG difrakce [30].

RTG záření je elektromagnetické vlnění o vlnové délce $\lambda = 10 - 0,01$ nm. Toto záření je získáváno pomocí tzv. rentgenky. Jedná se o speciální lampu, ve které ze žhavené wolframové katody vystupují elektrony urychleny napětím v řádu desítek kV. Urychlené elektrony dopadají na kovovou anodu a část se jich změní v rentgenové záření. Za účelem

zisku záření o jedné vlnové délce se RTG záření ještě před samotným dopadem na materiál filtruje. Po dopadu monochromatického záření a interakci takového záření s látkou dochází k několika jevům. Kromě fotoelektrického jevu, dochází ještě k absorpci (která je pro tuto metodu nežádoucí) a k difrakci (ohybu) záření na atomech látky. K difrakci RTG záření dochází na atomových rovinách krystalické mřížky. Aby bylo možné pozorovat difrakční maximum (difrakční linii), dráhový rozdíl vln rozptýlený na sousedních rovinách musí být roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého záření. To popisuje Braggův vztah:

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (4.1)$$

kde d_{HKL} je vzdálenost mezi rovinami v prostorové mřížce, popsány indexy h, k, l , které určují mřížkový bod reciproké mřížky a jsou dány materiálem tenké vrstvy. θ je difrakční úhel, pod kterým RTG paprsek dopadá na systém rovin a číslo n vyjadřuje řád difrakce. λ je vlnová délka RTG záření [17, 18, 30].



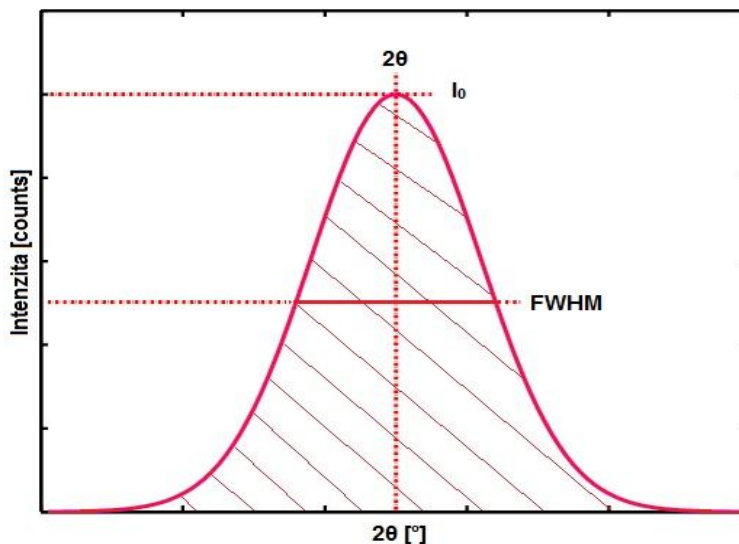
Obrázek 4.3 Schématické znázornění Braggova zákona [30].

Prochází-li dopadající elektromagnetické záření tenkou vrstvou, molekuly a ionty se dostávají do proměnného elektrického pole, jenž v nich vyvolá dipólový moment. Tento moment vysílá do všech směrů sekundární elektromagnetické záření o stejné frekvenci jako je záření primární. Tento typ interakce je důsledkem pružného rozptylu dopadajícího záření s látkou a je rozhodující pro vznik difrakčního obrazu. Když je prostředí opticky homogenní, sekundární záření se ve všech směrech, kromě směru původního šíření, vyruší díky interferenci. Naopak, je-li prostředí opticky nehomogenní, sekundární záření se interferencí nevyruší. Tento fyzikální jev je označován jako rozptyl záření [17].

U nehomogenních prostředí dochází k difrakci jen v případech, kdy se vlnová délka dopadajícího záření přibližuje velikosti částic látky, s níž záření interaguje. Právě proto se využívá RTG záření o dané vlnové délce, která je srovnatelná s meziatomovými vzdálenostmi

v krystalech materiálů, které jsou pro toto záření opticky nehomogenní. Díky tomu je metoda schopna poskytnout informace o krystalické struktuře tenkých vrstev [17].

Výstupem rentgenové difrakce je difraktogram - čárový diagram spektrální analýzy. Difrakční čáru definuje Gaussovo a Cauchyho rozdělení.



Obrázek 4.4 Jednoduchá difrakční čára (difraktogram) pro názornost.

Pro analýzu difrakční čáry jsou rozhodující čtyři základní parametry, které vyhodnocujeme:

1) Úhlová poloha difrakční čáry 2θ - vypovídá o kvalitativním složení materiálu. Určení polohy difrakční čáry má zásadní význam pro správný výpočet mezirovinových vzdáleností a následně pro získání informací o mřížkových parametrech, makroskopických napětích a deformacích. Z Braggova vztahu je patrné, že když se vzdálenost d_{HKL} mezi rovinami zvětší, poloha čáry se posune směrem doprava, když se vzdálenost mezi rovinami zmenší, poloha se posune doleva.

2) Výška difrakční čáry neboli intenzita v maximu difrakční čáry I_0 - dává informaci o přednostní orientaci krystalitů (textuře), o tloušťce vrstvy a částečně o dokonalosti struktury tenké vrstvy. Různá výška difrakčních čar značí náhodnou orientaci krystalitů.

3) Šířka čáry v polovině výšky FWHM - poskytuje informace o velikosti koherentně difrakčujících domén. Zároveň poskytuje informace o defektech v mřížce a mikrodeformaci.

4) Plocha čáry pod křivkou - díky ní lze určit velikost krystalitů a informace o množství materiálu, který difraktuje.

Pomocí analýzy profilu čáry je možné následně určit průměrné velikosti mikrodeformací $\langle \varepsilon \rangle$ a průměrnou velikost krystalitů ve směru kolmém na povrch vzorků $\langle D \rangle$. Obě tyto veličiny, jak již bylo zmíněno výše, způsobují rozšíření profilu difrakční čáry. K určení obou parametrů zároveň je možné použít metodu analýzy jedné čáry:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_g^f}{4 \tan \vartheta} , \quad (4.2)$$

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_c^f \cos \vartheta} , \quad (4.3)$$

kde β_g^f a β_c^f je Gaussova a Cauchyho složka integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry, λ je vlnová délka použitého záření, ϑ je Braggův úhel. K získání těchto parametrů je nutné provést dekonvoluci matematické funkce, která vyrovnala tvar přístrojového profilu [17, 18, 47].

Experimentální vybavení

Všechny experimenty byly provedeny na automatickém práškovém difraktometru Panalytical X'Pert Pro, kde je zdrojem záření rentgenka s měděnou anodou. U práškové difrakční analýzy dopadá na materiál pouze monochromatické záření pod úhlem od 15 do 40° a difraktují všechny různě orientované mřížky najednou. Díky xenonovému detektoru je při analýze tenkých vrstev signál snímán pouze z vrstvy a není ovlivněn signálem ze substrátu. Kromě kvalitativní a kvantitativní fázové analýzy je přístroj schopen analyzovat zbytkové pnutí ve vrstvách, texturu vrstvy a změny v krystalové struktuře. Je možno ho využít jak pro objemové materiály, tak i prášky a tenké vrstvy [26].



Obrázek 4.5 Difraktometr X'pert Pro [26].

4.3.2 Infračervená spektroskopie (FT-IR)

Infračervená spektroskopie je jednou z nejpobulárnějších spektroskopických technik, zabývající se oblastí elektromagnetického záření mezi viditelným světlem z jedné strany a krátkými vlnami ze strany druhé. Podstatou infračervené spektroskopie je interakce molekul studovaného materiálu s infračerveným zářením. IR záření je elektromagnetické záření o vlnové délce přibližně 800 nm až 1000 μm . Pro infračervenou spektroskopii se standardně využívá jako základní jednotka vlnčet ν , který je s vlnovou délkou spjat vztahem:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (4.4)$$

Z historie dělíme infračervenou spektroskopii dle vlnočtu na:

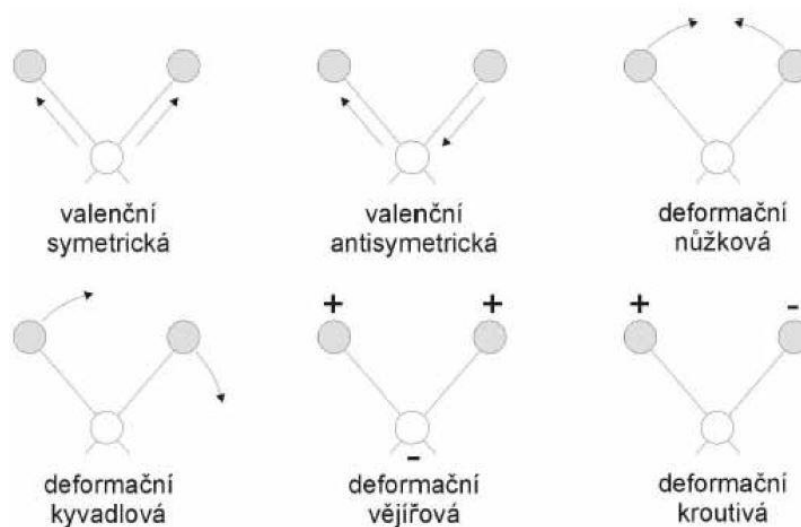
- 1) Blízkou infračervenou oblast (400 - 12500 cm^{-1})
- 2) Střední infračervenou oblast (400 - 4000 cm^{-1})
- 3) Dalekou infračervenou oblast (10 - 400 cm^{-1})

S rozvojem Fourierovy transformace se od tohoto rozdělení začíná ustupovat, protože přístroje jsou již schopny pokrýt najednou celý rozsah. Střední infračervená oblast má ale pro identifikaci a určení chemické struktury stále největší význam. Dalším možným dělením infračervené spektroskopie je dělení na tzv. absorpční infračervenou spektroskopii, kdy dojde k pohlcení IR záření materiálem nebo tzv. emisní infračervenou spektroskopii, kdy dojde k vyzáření fotonu materiálem [18, 42].

Jelikož má IR záření nižší energii než UV záření (1 - 60 kJ/mol), nezpůsobuje změnu energetický stavů, ale je dostačující pro vyvolání vibrací a rotací molekul. Spektra v této oblasti jsou primárně spojena s vnitřním vibračním pohybem molekul, ale několik lehkých molekul má v této oblasti tendence k rotaci. Proto patří metoda do skupiny vibračních, nedestruktivních analytických metod, při kterých není zkoumaný vzorek nikterak poškozen a přesto poskytuje informaci o svém strukturním složení. Získané hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických vazeb, s molekulovou geometrií a tedy s molekulovou strukturou. Zjednodušeně lze říci, že vzorek je ozařován IR zářením, které na základě změny dipolového momentu rozkmitá molekuly v materiálu [26].

Vibrace je možné pospat jako změny délek či úhlů vazeb. Dojde-li při vibraci především ke změně délky vazeb, hovoříme o vibraci valenční, kterou dále můžeme dělit na symetrickou a asymetrickou. Dojde-li ke změně úhlů, jedná se o vibraci deformační, která se dále rozděluje na rovinnou a mimorovinnou, pokud atom vibruje mimo rovinu ostatních atomů. Frekvence valenčních vibrací jsou vyšší než frekvence vibrací deformačních. Výsledné IR spektrum je charakteristické pro každou látku natolik, že prakticky neexistují

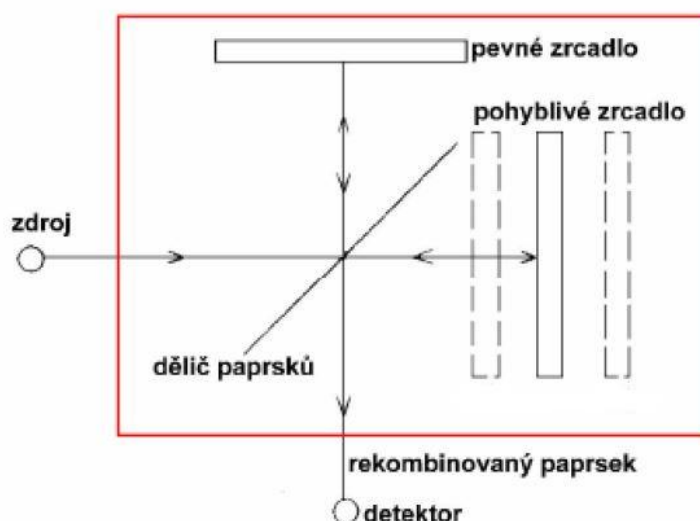
dvě sloučeniny, jejichž spektrum je shodné. Za využití knihoven spekter je možné hledanou látku identifikovat [42].



Obrázek 4.6 Znárodnění některých vibračních pohybů molekuly [26].

Experimentální vybavení

Za účelem zjištění vazebné struktury byl využit FT-IR spektrometr Nicolet 380 od firmy Thermo Scientific, využívající metodu infračervené spektrometrie a Fourierovou transformaci. Jedná se o disperzní IR spektrometr s mřížkovým monochromátorem, měřící transmitanci, absorbanci a reflektanci a to v závislosti na vlnočtu od 350 do 7800 cm^{-1} . Největším nedostatkem tohoto typu přístroje je nízká rychlost získávání spektra, malá citlivost a nízký poměr signálu ku šumu (nemožnost získat dostatečně velké rozlišení v širokém rozsahu vlnočtů), obtížnost měření silně absorbujících vzorků a celkově časová náročnost měření [17, 26].

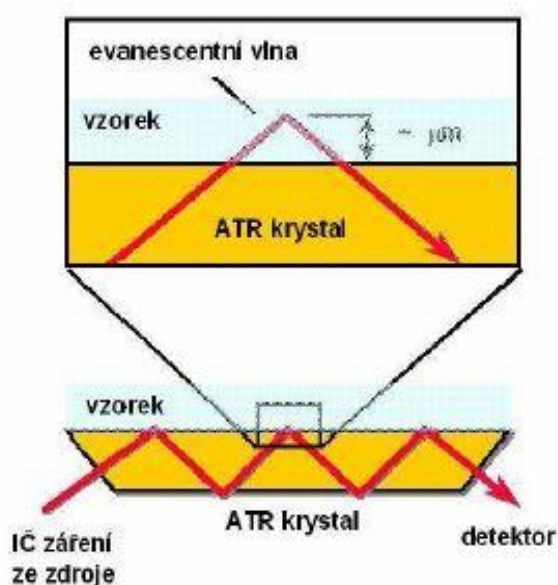


Obrázek 4.7 Schéma Michelsonova interferometru [26].

Při IR spektrometrii s Fourierovou transformací (FT-IR) se interferometricky získaný signál převede matematickou operací (Fourierovou transformací) na IR spektrum. Tento typ spektrometru má interferometr nejčastěji pracující na principu Michelsonova interferometru (viz. obr. 4.7), kde jsou hlavními částmi dělič paprsků, pohyblivé a pevné zrcadlo. Pro střední infračervenou oblast se používá jako dělič paprsků polopropustné zrcadlo, které je vyrobeno depozicí tenké vrstvy germania na destičku z bromidu draselného [17, 26, 42].

Zdrojem záření v interferometrických spektrometrech je odporově žhavená keramická tyčinka chlazená vzduchem, která při zahřátí emituje spojitě elektromagnetické záření v IR oblasti. Záření ze zdroje dopadá pod úhlem 45° na polopropustný dělič paprsků, který jednu polovinu paprsků propustí k totálně odrazejícímu pohyblivému zrcadlu. Druhá polovina paprsků se odrazí směrem k pevnému zrcadlu. Od obou vzájemně kolmých zrcadel se paprsky zpětně odrazejí a na děliči paprsků se buď sčítají, nebo odčítají dle polohy pohyblivého zrcadla. Dochází k interferenci. Přístroj zaznamená intenzitu záření po interferenci, a jak se mění optický dráhový rozdíl obou paprsků, signál dopadající na detektor generuje interferogram. K určení rozdílu drah slouží He-Ne laser, jehož úkolem je měřit polohu pohyblivého zrcadla. Z jednoho pohybu zrcadla se získá jeden interferogram. Hlavními parametry čar pro vyhodnocení jsou opět: poloha, amplituda, šířka v polovině výšky (FWHM) a plocha pod křivkou. K ovládání i k obsluze spektrometru byl využit SW Omnic [17, 26].

Přístroj, na němž bylo měření provedeno je jednopaprskový, z toho důvodu bylo před každým měřením nutné změřit spektrální pozadí tzn. spektrum vzduchu v laboratoři. Poté bylo měřeno spektrum vzorku, jež bylo zkorigované dle aktuálního změřeného pozadí.



Obrázek 4.8 Podstata techniky ATR (ATR nástavec) [26].

K měření IR spektra se využívá několik technik. Byla zvolena technika ATR (z anglického Attenuated total reflectance) - technika zeslabené totální reflektance. Je založená na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného tenkovrstvého vzorku a na měřicím germaniovém krystalu o vysokém indexu lomu. Krystal je většinou planární, ve tvaru lichoběžníkového hranolu, převážně umístěný v horizontálním uspořádání. Na něj se umísťuje vzorek. Svazek paprsků je přiveden soustavou zrcadel na krystal tak, aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce úplného (totálního) odrazu. Germaniový nástavec umožňuje efekt zesíleného odrazu v rozsahu $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Důvodem pro výběr ATR metody je její vysoká citlivost měření díky speciálnímu sběru dat, kdy IR záření prochází tenkou vrstvou několikrát [26].



Obrázek 4.9 Spektrometr Nicolet 380 [26].

4.3.3 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je měřicí metoda komplementární k infračervené spektroskopii. Platí, že absorpční pásy, jež jsou slabé v IR spektru, jsou naopak v Ramanově spektru intenzivní. Poskytuje informace o struktuře, prostorovém uspořádání molekuly a prostorové nehomogenitě. Jedná se o experimentální metodu vibrační spektroskopie zkoumající změny ve spektru elektromagnetického záření, které mohou nastat mimo jiné i při průchodu elektromagnetického záření prostředím, při odrazu záření na rozhraní prostředí nebo při vyzařování záření určitým prostředím.

Metoda měří spektrum elektromagnetického záření rozptýleného díky Ramanově jevu. Podstatou Ramanova jevu je zářivý přechod mezi dvěma stacionárními stavy molekuly, které mají odlišnou energii. Ramanův jev (též zvaný jako Ramanův nebo neelastický rozptyl) je jev vznikající při interakci mezi dopadajícím elektromagnetickým zářením s vibračními a rotačními stavy atomů nebo molekul. Rozptýlené záření má nepatrně odlišnou vlnovou délku a energii než záření dopadající. Tento rozptylový efekt si lze zjednodušeně představit jako současnou absorpci fotonu budícího záření molekulou, kdy molekula přechází na virtuální energetickou hladinu, a emisi sekundárního fotonu, za splnění podmínky zákona zachování energie. Při pozorování rozptýleného záření ze vzorku se kolem linie Rayleighova rozptylu (elastický rozptyl) objevují dvě symetricky rozložené Ramanovy linie, a to: anti-Stokesovy čáry v oblasti vyšších frekvencí a Stokesovy čáry v oblasti nižších frekvencích Ramanova spektra. Mezi intenzitami jednotlivých druhů rozptýleného záření existuje významný rozdíl. Intenzita Rayleighova záření je zhruba $10^5 - 10^{12}$ krát vyšší než intenzita Ramanových linií a to klade na detekci Ramanových spekter zvláštní nároky [26, 43].

Na rozdíl od IR metody, kde se molekula rozvibruje na základě změny dipolového momentu, u Ramanovy spektroskopie dojde k vibracím molekuly pouze na základě změny polarizovatelnosti a frekvence vibrací je menší. Je třeba zdůraznit, že vibrační frekvence molekul nejsou závislé na tom, zda je studujeme infračervenou nebo Ramanovou spektroskopií, avšak intenzity spektrálních linií budou pro obě spektroskopické metody zcela odlišné. Metoda je vhodnější spíše pro nepolární vazby (na rozdíl od IR spektroskopie). Mezi výhody této měřicí metody patří, že optické materiály používané v Ramanově spektroskopii nejsou citlivé na vlhkost. Množství měřené látky, případně tenké vrstvy může být opravdu malé a při analýze pevných látek je možné měřit materiály bez jakýchkoliv úprav. Své uplatnění nalézá stejně jako IR spektroskopie v medicíně a farmaceutice, v chemickém a potravinářském průmyslu, ale i kriminalistice [26, 43].

Experimentální vybavení

K analýze vlastností tenkých vrstev byl využit DXR Ramanův mikroskop (viz obr. 4.10) od firmy Thermo Scientific. Jedná se o disperzní Ramanův spektroskop, jehož součástí je výkonný pulsní laser, zdroj koherentního monochromatického záření o vlnových délkách 532 nm, 633 nm a 780 nm. Další části jsou: vzorkovací prostor, kam se umisťují vzorky, optický a disperzní systém (monochromátor) a detektor. Přístroj spojuje Ramanův spektroskop s optickým mikroskopem.



Obrázek 4.10 DXR Ramanův mikroskop [26].

Podobně jako u měření IR spektrometrem je i u měření Ramanovým mikroskopem nutné nejprve změřit pozadí. V tomto případě měření provádí přístroj automaticky během určitého časového intervalu, z něhož se spektrum pozadí určí průměrováním.

Vzorek byl umístěn do vzorkovací komory na motorizovaný stolek polohovatelný ve třech směrech. Při polohování je důležitá vzdálenost vzorku od optického systému tak, aby záření rozptýlené od tenké vrstvy bylo optimálně soustředěno na vstupní štěrbinu spektrometru. Po emitaci záření laserem, záření, dříve než dopadlo na vzorek, vstoupilo do monochromátoru. Ten slouží k rozdělení a filtraci záření podle vlnové délky. Vzorek byl ozářen zeleným laserem ($\lambda = 532 \text{ nm}$), který se od zkoumané vrstvy odrazil a pronikal do analyzátoru. Zjednodušeně se průběh měření dá popsat jako ozáření vzorku elektromagnetickým zářením o frekvenci f_0 , kdy rozptýlené záření získá frekvenci $f_0 + f_i$. Frekvence f_i je pak frekvence, která odpovídá vibračnímu nebo rotačnímu přechodu v molekule. Protože v molekule existuje několik rotačních a vibračních stavů, získáváme celé Ramanovo spektrum [18, 26].

4.3.4 UV-Vis spektroskopie

UV-VIS spektrometrie je další metoda využívaná pro analýzu tenkých vrstev, založená na optickém principu. V podstatě využívá schopnosti absorpce fotonů o různých vlnových délkách molekulami látek při průchodu vzorkem. Molekuly mají schopnost absorbovat záření pouze určitých vlnových délek, což je dáno existencí jejich kvantových stavů. Kvantové stavy se odlišují svojí energií. Má-li dojít k excitaci molekuly z nižšího energetického stavu

do vyššího, molekula musí absorbovat záření o frekvenci ν , která odpovídá právě rozdílu energií mezi energetickými hladinami. Onu potřebnou energii pro přeskok může dodat právě záření v UV nebo viditelné oblasti. Principem metody je měření poměru intenzity elektromagnetického záření, která prochází zkoumaným vzorkem, vůči intenzitě záření, která na vzorek dopadá (transmitance). Propustnost tenké vrstvy je při tom omezena absorpční hranou, jenž je určena šířkou zakázaného pásu [18, 26, 44].

Protože UV-Vis spektra vznikají z excitovaných elektronů, metoda je často nazývána elektronová spektroskopie. Tento termín zahrnuje excitované elektrony z ultrafialového nebo viditelného záření. Proto UV-VIS spektra patří mezi molekulová spektra a celková energie molekul je zastoupena jako suma translačních, rotačních a vibračních, a elektronických energií [18].

Spektrofotometrický přístroj se vždy skládá ze zdroje záření, monochromátoru, komory na měřený vzorek, detektoru a zobrazovacího systému. Dle konstrukce je spektrofotometry možné rozdělit na jednopaprskové (měřící nejprve vzorek referenční a poté zkoumaný) a dvoupaprskové (měřící oba vzorky zároveň). Jednopaprskové spektrofotometry jsou zpravidla levnější [18].

Pomocí UV-VIS spektrometrie je možné určit optické vlastnosti tenké vrstvy. Základní veličiny transmitanci, absorbanci a šířku zakázaného pásu, spektrální index lomu, extinkční koeficient, ale i tloušťku vrstvy a drsnost povrchu [26, 45].

Transmitance a absorbance

Optické vlastnosti tenkých vrstev vycházejí ze vzájemného působení mezi fotony a elektrony. Při pojetí světla jako paprsku světla je možné po nárazu tohoto paprsku na rozhraní dvou různých prostředí pozorovat několik jevů. Dochází ke zmenšení amplitudy vlny a změně směru šíření paprsku. Paprsek může být buď absorbován (absorbance) nebo odražen (reflektance) druhým médiem. U transparentních materiálů dochází ještě k propuštění části paprsku - transmitance.

Transmitance neboli propustnost se měří jako poměr dopadajícího záření ku prošlému (absorbovanému) záření pro danou vlnovou délku. V oblasti FV aplikací se spektrální hodnota transmitance nepoužívá. Mnohem častěji se využívá integrální propustnost, která je definována jako plocha pod křivkou v daném rozsahu. Významná je oblast od viditelného záření až k oblasti blízké infračervenému záření ($\lambda \sim 400 - 1000 \text{ nm}$) [18, 45].

$$T_{int} = \int_{400}^{1000} T(\lambda) d\lambda \quad (4.5)$$

Je-li integrální propustnost vrstvy ve viditelné oblasti záření větší než 90 %, vrstva je vhodná pro využití ve fotovoltaice [18, 45].

Šířka zakázaného pásu

Každý materiál obsahuje určité energetické pásy. Zakázaný pás je možné vysvětlit jako energetickou bariéru, která od sebe odděluje pásy dovolených energií (vodivostní a valenční). Po dodání potřebné energie (např. fotonem o vhodné vlnové délce), dojde k excitaci elektronu z valenčního pásu do pásu vodivostního. Energie dodaná fotonem musí být větší nebo rovna šířce zakázaného pásu E_g . Jev umožní volný pohyb elektronů ve vodivostním pásu. Šířka zakázaného pásu je závislá na materiálu. U kovů se valenční pás s vodivostním překrývá (kovy "postrádají" zakázaný pás), naopak u izolantů je šířka zakázaného pásu vyžadována co nejširší (větší než 3 eV), aby bylo zabráněno volnému pohybu elektronů. Polovodiče mají E_g menší než 3 eV.

Vztah mezi absorpcí α , energií fotonu $h\nu$ a šířkou zakázaného pásu E_g můžeme vyjádřit jako

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (4.6)$$

kde A je materiálová konstanta [18, 45].

Index lomu

Dalším optickým parametrem tenkých vrstev je index lomu n , respektive spektrálně závislý index lomu $n(\lambda)$. Jedná se o bezrozměrnou fyzikální veličinu popisující šíření světla (elektromagnetického záření) v látkách. Komplexní index lomu $N = n + ik$ se skládá z indexu lomu n (popisuje fázovou rychlost šíření světla v materiálu) a extinkčního koeficientu k (zachycuje pokles intenzity světla procházejícím materiálem). Závislost indexu lomu na frekvenci f (vlnové délce λ) se označuje jako disperze. Disperze je množství záření dopadajícího na rozhraní, které se odrazí od vzorku. Pro FV aplikace je index lomu žádoucí co nejmenší [17, 18, 45].

Tloušťka vrstvy

Tloušťka vrstvy d není optický parametr, ale je možné ji určit z optických měření např. výpočtem z transmitančního spektra.

Experimentální vybavení

Experimenty byly provedeny na dvoupráskovém UV-Vis spektrofotometru Specord 210 BU, který je schopen měřit transmitanci, absorbanci a reflektanci jak pevných vzorků, tak i roztoků, a to v rozsahu vlnových délek 190 - 1100 nm.



Obrázek 4.11 Spektrofotometr Specord 210 BU [26].

Zdroje UV záření je deuteriová lampa, zdrojem záření ve viditelné oblasti a oblasti blízké IR je halogenová žárovka. Světelné záření generované ze zdroje, dříve než projde zkoumaným a referenčním vzorkem, vstupuje do monochromátoru, který izoluje z polychromatického záření úzký pás vlnových délek. Z monochromátoru se záření dostává do soustavy zrcadel, ta záření rozdělí mezi vzorek zkoumaný a referenční. Oba vzorky jsou umístěny v dráze procházejícího paprsku záření na speciálním držáku. Záření procházející vzorky detekují dva fotodetektory s chlazením pomocí Peltierova článku. Hodnoty transmitance, respektive absorbance jsou získány porovnáním intenzity záření, které prochází analyzovaným tenkovrstvým vzorkem, s intenzitou záření procházejícího referenčním vzorkem [17, 26, 45].

Před samotným měřením je nutné přístroj na pár hodin temperovat a změřit referenční vzorek, v tomto případě vzduchu. Poté je možné umisťovat jednotlivé tenkovrstvé analyzované vzorky do držáku a měřit jejich spektra. Primárním výstupem metody je záznam v podobě transmitančního spektra.

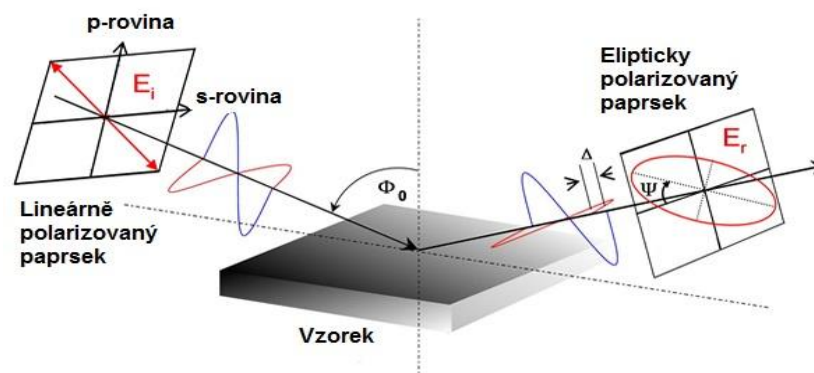
4.3.5 Elipsometrie

Spektroskopická elipsometrie je další metoda aplikovaná při studiu tenkých vrstev a morfologie povrchů. Analogicky stejně jako UV-Vis spektroskopie slouží k určení řady optických parametrů vzorků v oblasti UV, viditelného a v oblasti blízké IR záření. Princip této metody je znám přes více než sto let, kdy byl objeven Paulem Drudem, ale její velký rozvoj byl zaznamenán až v posledních desetiletích díky dostupnosti počítačů a jejich automatizaci [17].

Využití elipsometrie je velmi široké od mikroelektroniky, displejů, optoelektroniky, fotovoltaiky, chemie, metalurgie atp. Elipsometrie je metoda vhodná pro analýzu polovodičů, které jsou na objemových substrátech, pro analýzu tenkých vrstev o různé tloušťce a je vhodná i pro vyhodnocení multivrstevnatých struktur. Elipsometrie je rychlá nedestruktivní měřicí metoda, která umožňuje sledovat růst vrstev v reálném čase [17, 18].

Metoda spočívá ve studiu změn polarizace šikmo dopadajícího monochromatického záření, které se odrazí na rozhraní dvou prostředí nebo projde vrstvou. Vlivem složení materiálu a tloušťky vrstvy dojde ke změně polarizace, jež se vyhodnotí. Změna polarizace je přesně dána vlastnostmi zkoumaného materiálu. Jeho tloušťkou, indexem lomu, drsností aj.

Většina světelných zdrojů, až na laser, produkují nepolarizované světlo, tzn. že světelné vlny kmitají ve všech směrech. Jsou-li vybrány jen kmity určitého směru, vlnění bude mít v různých směrech různé vlastnosti a světlo se stane polarizovaným. Lineárně polarizovaný paprsek vzniklý interferencí paprsků se stejnou či opačnou fází, dopadá v šikmém směru na povrch tenké vrstvy. Po dopadu paprsku na tenkou vrstvu dochází ke změně fázového posuvu, což se projeví změnou polarizace. Paprsek již není polarizovaný v jedné rovině, tedy lineárně, ale přechází v prostorovou křivku, kde koncový bod výsledného vektoru elektrické intenzity E opisuje v průmětu elipsu [17, 18, 26].



Obrázek 4.12 Fyzikální princip elipsometrie [31].

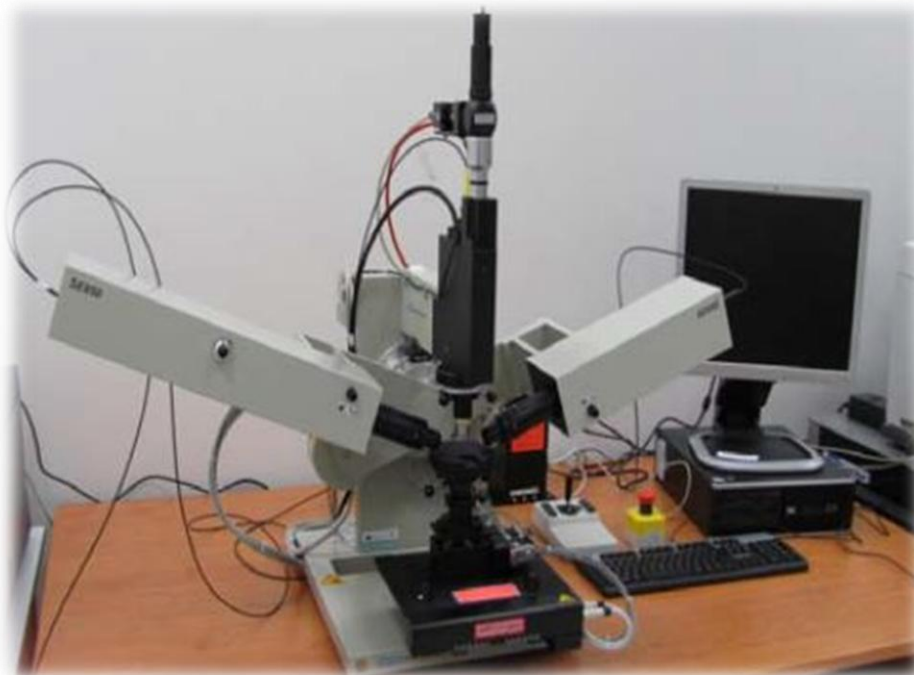
Pro popis elipsy se v elipsometrii používají dva základní parametry. Elipsometrické úhly Δ a ψ , které jsou dány změnou fázového posuvu kolmo na sebe polarizovaných vln a poměrem Fresnelových koeficientů, jenž určují poměry intenzit odraženého a dopadajícího paprsku. Stav polarizace paprsku světla může být rozložen do dvou komponent s a p . S komponenta vyjadřuje oscilace paralelní 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 a vede k základní rovnici elipsometrie:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan\psi e^{i\Delta}, \quad (4.7)$$

kde $\tan\psi$ je změna rozkmitu odrazu a Δ je fázový posuv [18, 26, 45].

Experimentální vybavení

Elipsometr může být buď fixní, tedy s neměnným úhlem dopadu paprsku, který je využíván spíše v průmyslovém odvětví. V oblasti výzkumu nových materiálů jsou využívány elipsometry s pohyblivými rameny, která slouží pro nastavení úhlu záření. Pro měření byl použit spektroskopický elipsometr značky Sentech SE850 (viz. obr. 4.13) [26].



Obrázek 4.13 Spektroskopický elipsometr Sentech SE850 [26].

Maximální měřicí rozsah přístroje je 240 - 2500 nm, tj. od UV po oblast blízkou IR. Přístroj umožňuje provádět nejen elipsometrická měření, ale i transmittanční měření v plném měřicím rozsahu a reflektanční měření pod úhlem dopadu $2,5^\circ$ ve viditelné oblasti elektromagnetického záření. Jako zdroj záření ve viditelné oblasti je využita xenonová

výbojka o výkonu 75 W, emitující nepolarizované záření od 240 do 850 nm. Jako zdroj záření v oblasti IR je využita wolframová žárovka, která emituje nepolarizované záření o vlnových délkách od 850 do 2500 nm [18, 26].

Nepolarizované monochromatické záření vstupuje nejprve do polarizéru, kde dochází k přeměně záření na záření lineárně polarizované. Výsledný kmitavý pohyb je v tomto případě rovinný. Záření poté vstupuje do kompenzátoru, jenž způsobí mezi složkami vektoru intenzity fázový posuv. Poté záření dopadá na samotný tenkovrstvý vzorek, od kterého se odrazí jako elipticky polarizované. Složky vektoru elektrické intenzity už mají různou fázi. Výsledným pohybem je prostorová křivka ve tvaru šroubovice. Odražené záření následně vstupuje do analyzátoru, který měří intenzitu prošlého světla, a dále postupuje k detektorům, kde dochází k vyhodnocení. Úhly dopadajících, respektive odražených paprsků, jsou kontrolovány manuálními goniometry [17].

Po zapnutí elipsometru, zdroje IR záření a počítače byl vzorek umístěn na motorizovaný stolek elipsometru, kde byl za pomoci joysticku, šroubů na podstavě elipsometru a softwaru umístěn do správné pozice tak, aby odrazil co nejvíce světla a aby byl odražený paprsek nasměrován přímo do detektoru. Funkce autofocus umožnila nastavení co možná nejpřesnějšího dopadu elektromagnetického záření na vzorek. Za pomoci softwaru byly nastaveny samotné parametry měření, kde byla nejdříve využita viditelná část spektra, poté IR část spektra. Principem měření bylo měření intenzity světla odraženého od tenké vrstvy při různých úhlech natočení analyzátoru.

5 Výsledky a diskuze

5.1 Depoziční parametry připravených vrstev

Pro přípravu tenkých vrstev na bázi oxidů křemíku byla zvolena metoda PECVD. Hlavní předností této metody je nízká teplota během depozice (umožnění použití substrátů s nižší teplotní tolerancí), vysoká homogenita vrstev, nízká hustota defektů a nízké zbytkové pnutí (v závislosti na depozičních parametrech). Pnutí ve vrstvě vzniká v důsledku rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti systému vrstva-substrát a v důsledku nerovnovážnosti procesu depozice [44].

Tabulka 5.1 shrnuje depoziční parametry a základní vlastnosti deponovaných tenkých vrstev. Zředění R je definováno jako poměr průtoků plynů $[N_2O]/[SiH_4]$. Rozdílným zředěním je možné dosáhnout různého prvkového složení. Depozice probíhaly při výkonu RF zdroje 50 W (hustota výkonu 80 mW/cm^2), při pracovním tlaku plynu 67 Pa a depoziční teplotě $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Tyto hodnoty byly konstantní během celé depozice. Celkový průtok plynů dávkovaný do komory byl udržován na 180 sccm, měněn byl pouze poměr průtoků jednotlivých plynů. Výsledné tloušťky vrstev bylo dosaženo řízeným depozičním časem. Tloušťka všech připravených vrstev byla měřena na profilometru a také vypočítána z UV-Vis spektra. Hodnota pro všechny vrstvy se pohybovala okolo 600 nm.

Tabulka 5.1 Depoziční parametry a vlastnosti připravených vzorků.

$R [N_2O]/[SiH_4]$	Φ_{N_2O} [sccm]	Φ_{SiH_4+Ar} [sccm]	d [nm]	t [min]	a_D [eV]
1	16,4	163,6	570	10' 13"	56
2	30,0	150,0	628	10' 0"	63
20	120,0	60,0	602	9' 0"	67
40	144,0	36,0	615	14' 25"	43
$\Phi_{total} = 180 \text{ sccm}$		$T_s = 250 \text{ }^\circ\text{C}$	$p_t = 67 \text{ Pa}$	$P_{rf} = 50 \text{ W}$	

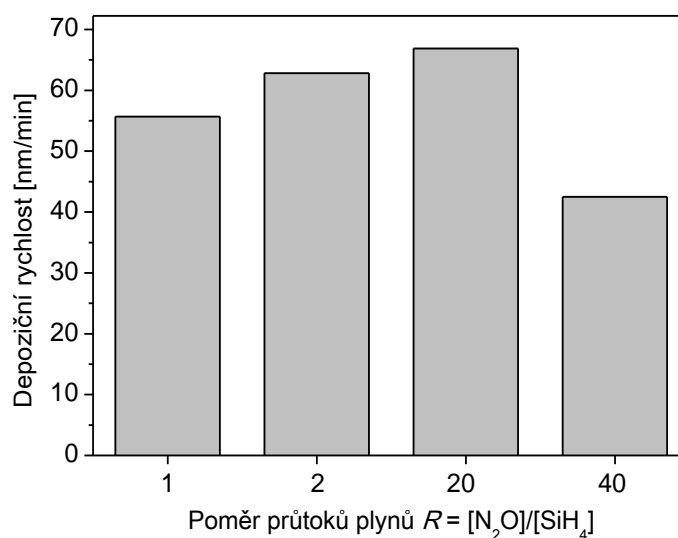
Poměr průtoků výchozích plynných prekurzorů je nejdůležitější faktor ovlivňující složení vrstev na bázi oxidu křemíku. Zředění bylo voleno nízké (pro vytvoření „silicon-rich“ vrstev) a vysoké (pro vytvoření „oxide-rich“ vrstev). Hodnota poměru R byla tedy zvolena

1, 2, 20 a 40. Ostatní depoziční parametry byly udržovány na stejné hodnotě v průběhu celé depozice.

Pro každé zředění R bylo připraveno 5 vrstev na křemíkovém substrátu <100> a jedna vrstva na měděném substrátu, z důvodu jednoduššího vyhodnocení prvkového složení. Skleněný substrát Corning Eagle 2000 byl také povrstven.

Po nadeponování byly vrstvy připravené na křemíkovém substrátu žíhány ve vzduchu v peci pro různé teploty - 600, 800, 1000 a 1100°C. Žíhání je tepelný proces, při kterém bylo vyšetřováno chování vrstev při zvýšené teplotě a změny v jejich struktuře. Vzorke nežíhané jsou označeny jako as-deposited. Rychlost žíhání byla 20 °C/min a doba na cílové teplotě byla 30 min. Na skle Corning Eagle žíhání neprobíhalo, protože teplotní odolnost skla je přibližně do 600 °C a žíháním by se poškodilo. Hlavním cílem této práce bylo zkoumání a zhodnocení vlivu zředění R a tepelného žíhání vrstev na jejich strukturní a optické vlastnosti.

5.2 Depoziční rychlost vrstev



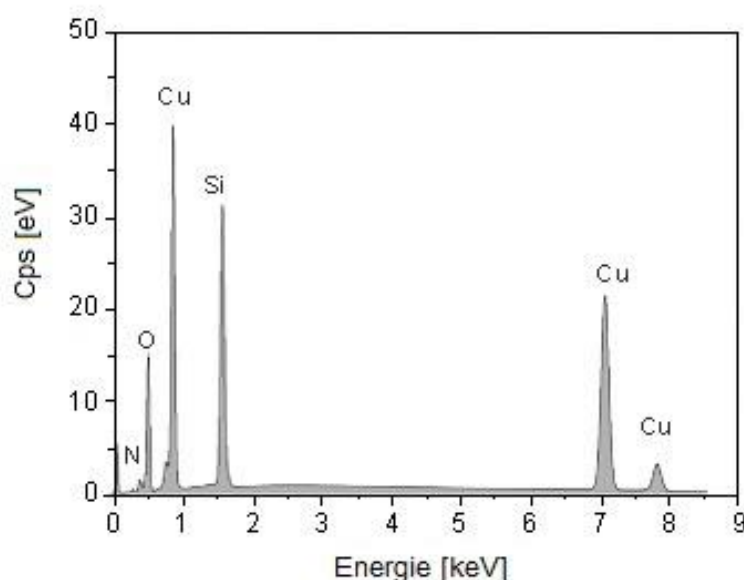
Obrázek 5.1 Změna depoziční rychlosti v závislosti na zředění R .

Obr. 5.1 ukazuje závislost depoziční rychlosti na zředění R , definovaného jako poměr průtoků plynů $[N_2O]/[SiH_4]$. Depoziční rychlost je dána jako poměr tloušťky připravené vrstvy (v nm) k depozičnímu času (min). S rostoucím poměrem R se depoziční rychlost zvyšuje až na hodnotu 67 nm/min ($R = 20$). S dalším nárůstem zředění R má depoziční rychlost klesající tendenci. Podobný trend (nárůst, dosažení maxima a opětovný pokles) byl zaznamenán i v další literatuře [38, 40].

Reakční kinetika během depozice SiO_x může být vysvětlena Langmur-Hinshelwoodovo mechanismem. Tento mechanismus předpokládá, že reakce na povrchu je dostatečně pomalá pro rovnovážnou absorpci molekul. Reakce je přímo úměrná vzniklé tenké vrstvě na povrchu, narostlé z SiH_4 a plynu N_2O . U poměrů s nízkým průtokem plynů, mechanismus naznačuje, že reakční rychlost je omezena rychlostí kondenzace molekul kyslíku na volném povrchu, což může být důvod zvýšení depoziční rychlosti s rostoucím průtokem N_2O . Při vyšších poměrech zředění R , je reakční rychlost nepřímo úměrná koncentraci molekul kyslíku, jenž mají za následek zpomalení tohoto procesu, což vede opět ke snížení rychlosti růstu vrstev [42]. Se zvyšujícím se poměrem R klesá možnost vytvořit vazbu Si-O nebo Si-N a tím klesá i celková rychlost depozice vrstvy.

5.3 Chemické složení vrstev

Chemické složení připravených vrstev na bázi oxidu křemíku bylo určeno metodou EDS („energy dispersive spectroscopy“). Využití mědi jako substrátu bylo zvoleno pro snadné odlišení signálu z podložky a materiálu vrstvy. Prvkové složení bylo vypočítáno automatickým softwarem z EDS spektra, které je vidět v *obr. 5.2*.

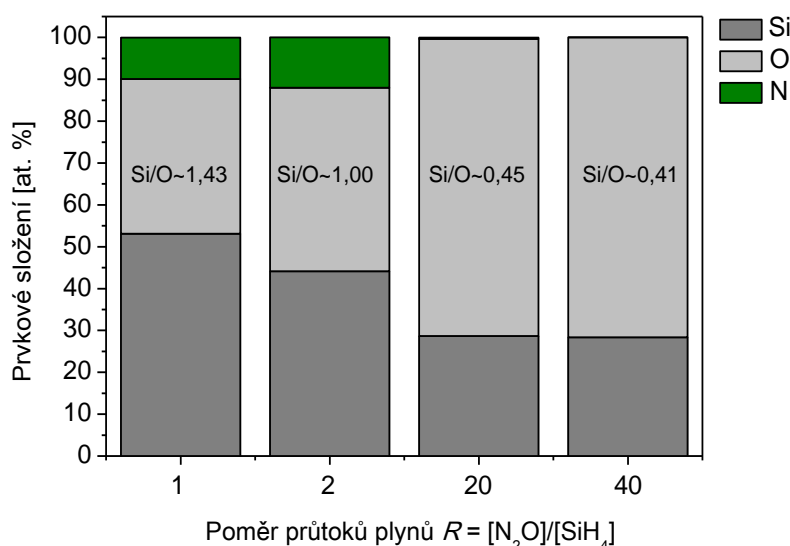


Obrázek 5.2 Příklad EDS spektra nadeponované vrstvy pro $R = 2$.

Při použití plynných prekurzorů silanu a oxidu dusného, vznikají vrstvy složené z křemíku, kyslíku a dusíku, jak je patrné z *obr. 5.2 a 5.3*.

Obr. 5.3 zobrazuje koncentraci křemíku, kyslíku a dusíku při různém poměru průtoku plynů. Pro poměry $R = 1$ a $R = 2$ platí, že vrstvy jsou podstechiometrické (SiO_x , $x < 2$)

s postupným poklesem koncentrace křemíku při rostoucím R . Pro případ, že by poměr průtoků plynů R byl roven 0, tedy vrstvy by byly nadeponovány pouze z čistého silanu, vzniklá tenká vrstva by byla tvořena pouze amorfním křemíkem. Podstechiometrické vrstvy oxidu křemíku jsou charakterizovány přítomností dusíku (okolo 12 at. %), který pochází ze zdrojového plynu N_2O .



Obrázek 5.3 Elementární složení nadeponované vrstvy a atomový poměr Si/O v závislosti na R .

U vyššího poměru průtoků plynů ($R = 20$ a $R = 40$) se atomový poměr Si/O blíží poměru 1:2, což znamená, že složení vrstev je velice blízké oxidu křemičitému. Je zřejmé, že velký přebytek „okysličujícího“ plynu N_2O vede k vytvoření téměř stechiometrické vrstvy z SiO_2 . Je též dobře známo, že molekuly SiH_4 lépe reagují s molekulami kyslíku než dusíku, protože elektronegativita kyslíku je větší než elektronegativita dusíku.

Odpovídající koncentrace křemíku je přibližně 33 at. %, koncentrace kyslíku 66 at. % a koncentrace dusíku je prakticky nulová pro oba dva případy poměrů průtoků plynů R . Vzniklé vrstvy SiO_2 s hodnotami $R = 20$ a $R = 40$ jsou jasně průhledné, což je opět dáno jejich chemickým složením.

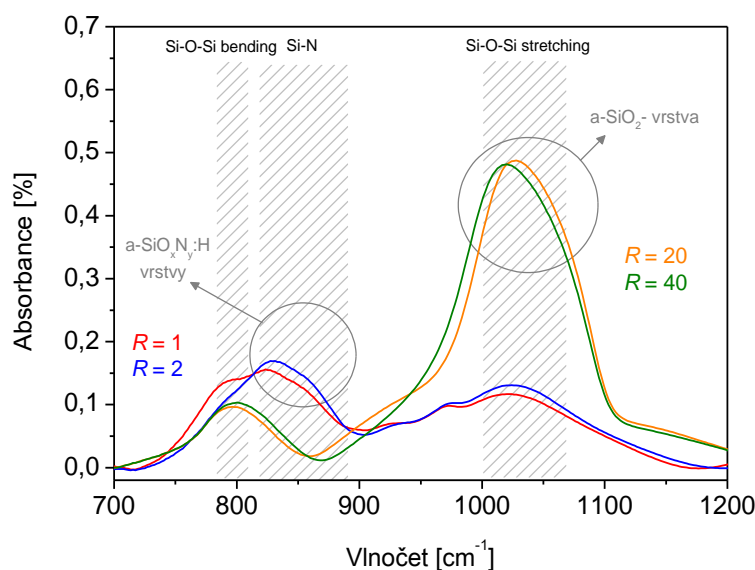
5.4 Struktura vrstev

Strukturální parametry tenkých vrstev byly vyhodnoceny prostřednictvím metody FT-IR, Ramanovy spektroskopie a rentgenové difrakce (XRD).

5.4.1 Infračervená spektroskopie (FT-IR)

Pro omezení vlivu substrátu ve výsledných spektrech byly pro vyhodnocení infračervenou spektroskopií FT-IR analyzovány vzorky na křemíkovém a skleněném substrátu. Měření probíhalo pro vlnočty 650 cm^{-1} až 4000 cm^{-1} na obou substrátech. Vzorky vrstev připravených na skleněném substrátu jsou vhodné pro kvantitativní analýzu vazeb Si-H, jenž se nacházejí mezi hodnotami vlnočtů $2000 - 2500\text{ cm}^{-1}$. Křemíkový substrát byl využit pro vyhodnocení spekter v rozsahu vlnočtů $700 - 1200\text{ cm}^{-1}$. K vyhodnocení byl využit software PeakFit 4.12. Prostřednictvím tohoto programu proběhla dekonvoluce každého spektra (rozklad spektra na jednotlivé komponenty).

Výstupem měření na vzorku je infračervené spektrum, což je grafické zobrazení funkční závislosti E (transmittance T nebo absorbance A) na vlnové délce dopadajícího záření λ , resp. její převrácené hodnotě vlnočtu ν , jehož jednotkou jsou reciproké centimetry, tj. cm^{-1} . IR spektrum je tvořeno absorpčními pásy, které odpovídají vibracím molekul a chemických skupin, jak je patrné z *obr. 5.4*.



Obrázek 5.4 FT-IR spektrum připravených vrstev s rozdílným R .

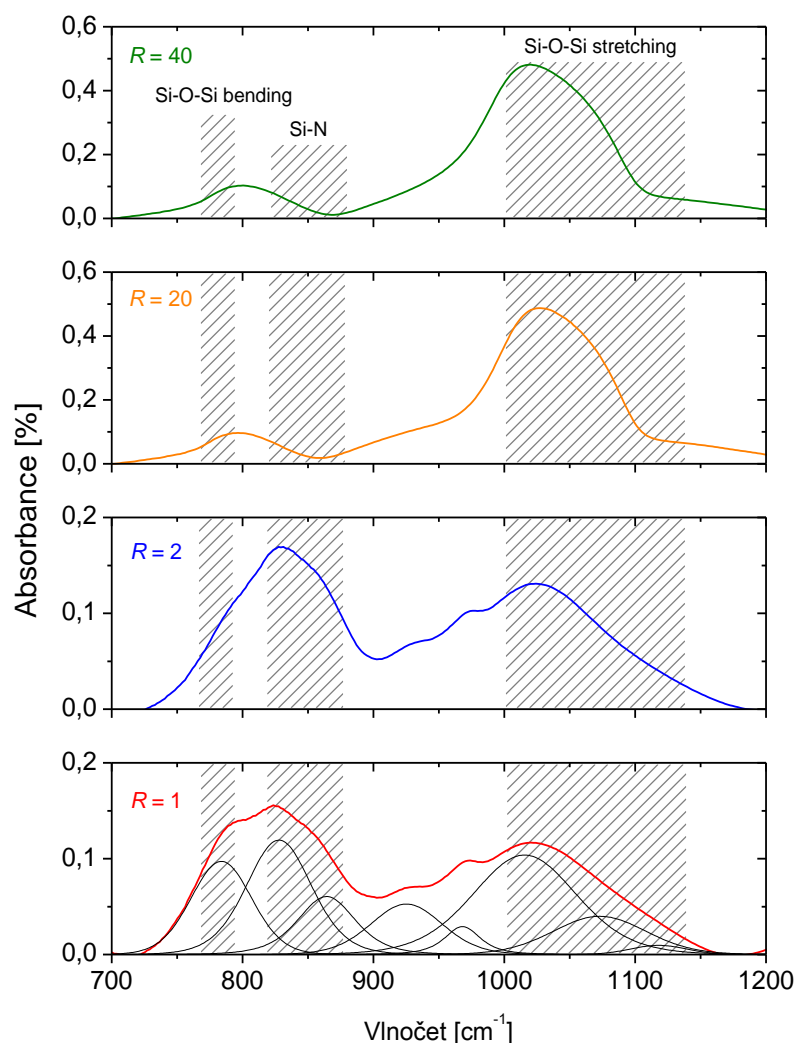
Na základě polohy absorpčních pásů a jejich dekonvoluce je kvalitativně a kvantitativně identifikováno složení vzorků. Absorpční pásy jsou znázorněné v *obrázku 5.4*. Všechny zjištěné chemické vazby připravených vzorků a jejich průměrnou pozici shrnuje *tabulka 5.2*.

Tabulka 5.2 Chemické skupiny a jejich vlnočty naměřené pomocí FT-IR [38, 42, 48].

Chemická skupina	Vlnočet [cm^{-1}]
Si-H	820, 870, 2190
Si-O-Si	790, 880, 1020 - 1180
Si-OH	930
Si-N	824, 827, 930
Si-H ₂	930, 970
H-Si-O	980
H-Si ₃ O	2093
H ₂ -Si ₂ O	2093, 2140
H ₂ SiO	2190
H-SiO ₃	2248
H-Si-Si _{3n} O _n (kde n = 1 - 3)	2145, 2195, 2265
N-H	3400

Nejvýznamnější a nejintenzivnější absorpční pásy se nachází na pozici kolem 800 a 1020 cm^{-1} , což odpovídá „bending“ a „stretching“ módu vibrací vazby Si-O-Si (viz. obr. 5.5). Si-O-Si stretching mód je nejintenzivnější ze všech pásů a nese s sebou velké množství strukturních vlastností vrstev oxidu křemičitého. Frekvence vibrací Si-O-Si závisí na úhlu vazby, vazbě se sousedními molekulami, je ovlivněna deformací vrstvy, pnutím, stechiometrií a pórovitostí vrstev [48].

V obr. 5.5 jsou vidět i další absorpční skupiny korespondující s vibracemi chemických skupin obsažených ve vzorcích. Absorpční skupiny v tenkých vrstvách byly identifikovány na pozicích 800, 830, 870 - 890, 920 - 930 a 970, od 1020 do 1100, 1150 cm^{-1} v závislosti na zředění R . Významný pás se nachází se na pozici okolo 820 až 870 cm^{-1} . Je příznačný pro vazbu křemíku a dusíku (Si-N „stretching“ mód) [46]. Právě tato vazba dominuje u vzorků $R = 1$ a $R = 2$. Vazba Si-N vzniká jako přednostní vazba před Si-O v důsledku přítomnosti plynu N_2O a z důvodu nedostatku kyslíku ve výboji při nízkém zředění R . Pás na pozici kolem 1100 cm^{-1} značí přítomnost asymetričnosti vazby Si-O-Si, což je důsledek neuspořádanosti vnitřní struktury SiO_2 . Pro nízké R tedy vzniká vrstva charakteristická převážně vazbami Si-N a Si-O, zatímco pro vyšší zředění R dochází k vytvoření téměř stechiometrického SiO_2 [39, 42, 43].

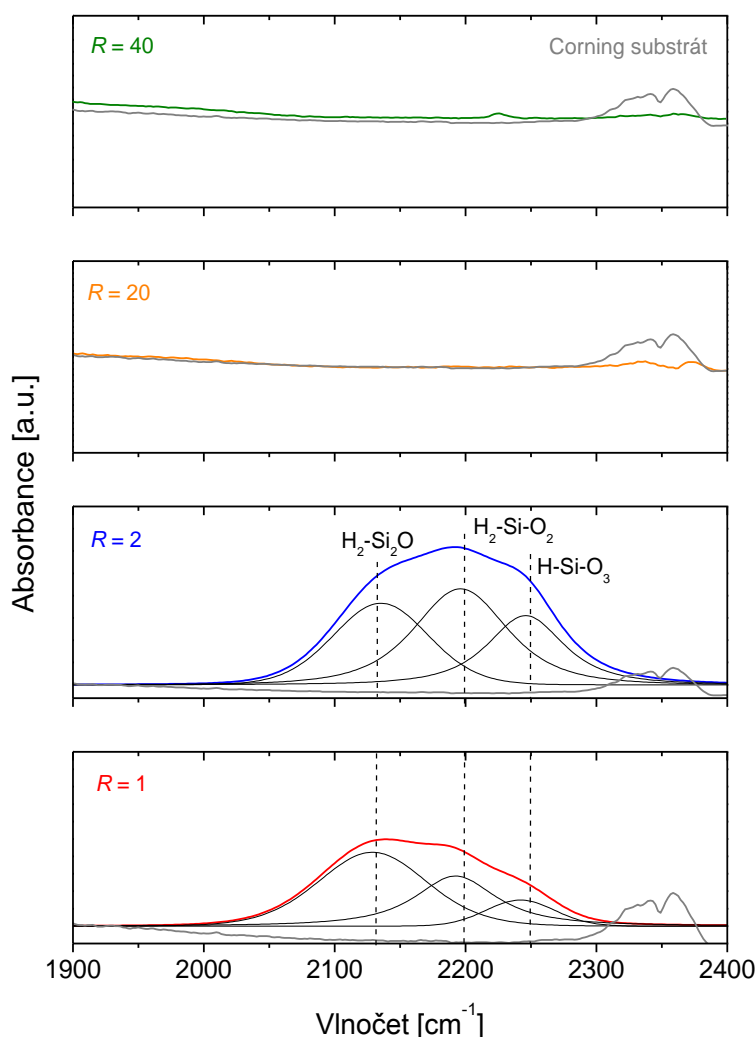


Obrázek 5.5 FT-IR spektrum připravených vrstev pro vlnočty 700 - 1200 cm⁻¹.

Na obr. 5.6 je znázorněná vazba vodíku na křemík v připravených vrstvách. Ve FT-IR spektrech tomu odpovídají pozice kolem 2000 cm⁻¹.

Pro $R = 1$ a $R = 2$ je typický pás nacházející se mezi vlnočty 2000 až 2250 cm⁻¹. Tento pás je charakteristický pro vodíkové vazby Si-H (vznik hydridů Si-H_x ve vrstvě). Vzhledem k tomu, že mezi atomy Si a H je vyšší vazebná energie, na rozkmitání této vazby je třeba fotonů o vyšší energii, tj. záření o kratší vlnové délce. Pro $R = 1$ a $R = 2$ se stávají dominantní stretching módy H₂-Si₂O na pozici 2140 cm⁻¹, H₂-SiO na pozici 2190 cm⁻¹ a H-SiO₃ na pozici 2248 cm⁻¹ [43].

Pro vzorky s vyšším R je vazba Si-H v těchto pozicích zanedbatelná. Pro $R = 20$ a $R = 40$ naměřené parametry skoro přesně kopírují téměř nulovou absorbanci samotného substrátu.

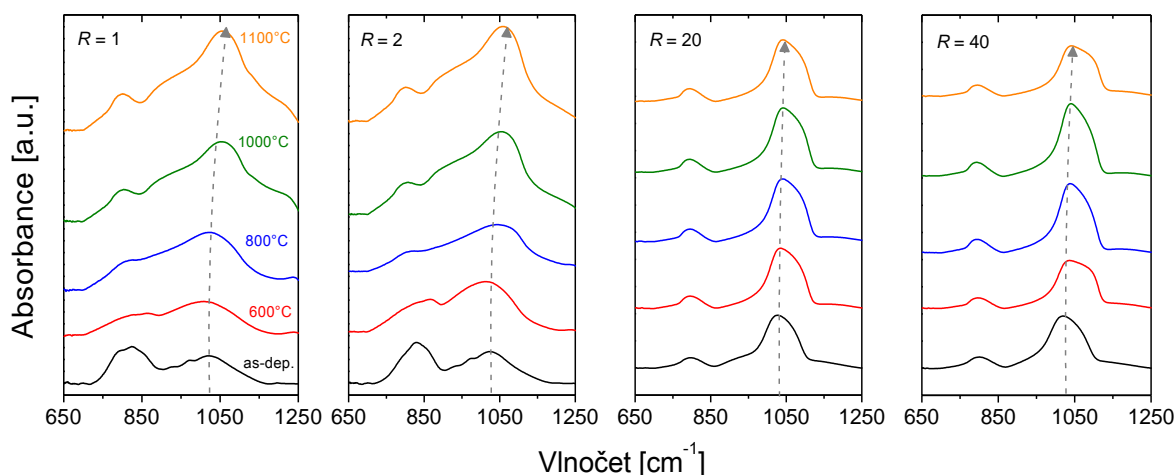


Obrázek 5.6 FT-IR spektrum jednotlivých vzorků pro vlnočty 1900 - 2400 cm⁻¹.

Je patrné, že s rostoucím poměrem R zanikají absorpční pásy Si-N. Dochází k vymizení dusíku z vrstev i přesto, že průtok N₂O roste. Naopak pásy Si-O-Si zvyšují svoji intenzitu s rostoucí koncentrací kyslíku ve výboji. Tento jev může být vysvětlen mimořádně vysokou afinitou křemíku ke kyslíku. Při nízkém R je vodík vázán zejména s křemíkem a kyslíkem.

Přítomnost chemických skupin je silně závislá na teplotě. Připravené vrstvy byly podrobeny žíhání v atmosféře na teplotu 600, 800, 1000 a 1100 °C. V obr. 5.7 jsou vidět jejich spektra změřená v oblasti vlnočtů 650 až 1250 cm⁻¹.

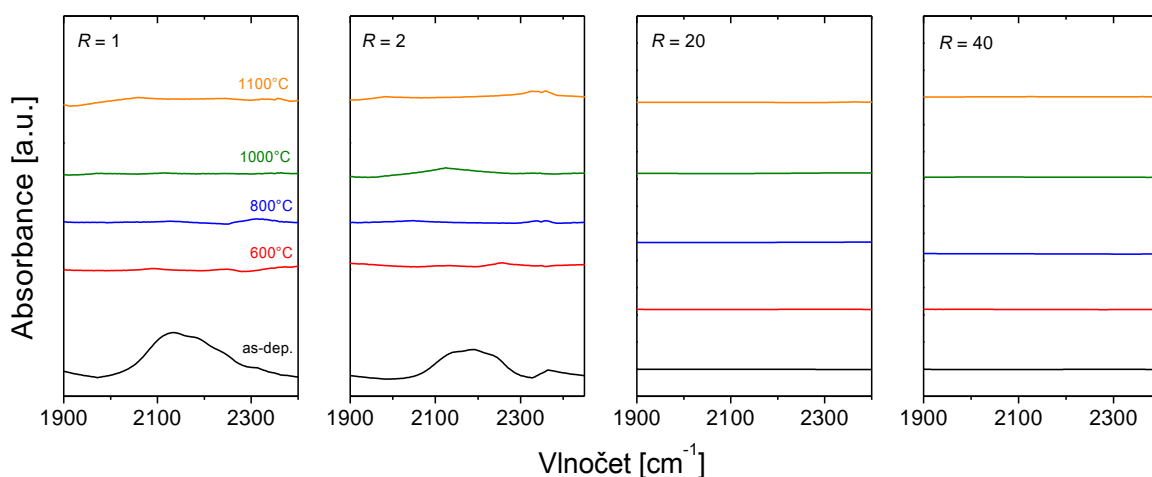
Pro nízké R je patrný dominantní absorpční pás kolem pozice 830 cm⁻¹, odpovídající vazbě Si-N. S rostoucí teplotou (nad 800 °C) klesá jeho intenzita a začíná dominovat stretching mód vibrací Si-O-Si (pás mezi 1000 a 1200 cm⁻¹). U vrstev připravených s vyšším poměrem R (20 a 40) tvoří hlavní pás vazba Si-O, jenž se v nadeponovaných vrstvách nachází na pozici kolem 1020 cm⁻¹.



Obrázek 5.7 FT-IR spektrum jednotlivých vrstev upravených žiháním pro vlnočty 650 - 1250 cm^{-1} .

Z obr. 5.7 jsou jasně patrné dvě nejvýznamnější změny žiháných vzorků oproti vzorkům nežiháným. Šedá přerušovaná čára jasně naznačuje, že s rostoucí teplotou se posouvá poloha pásu Si-O-Si („stretching“ mód) směrem doprava, tj. do vyšších vlnočtů (až k 1075 cm^{-1}). Tepelné žihání jednotlivých vzorků umožňuje vývoj amorfnní fáze SiO_x přítomné v deponovaných vzorcích směrem k uspořádanější struktuře (tepelně rostlý SiO_2 má polohu nejvýznamnějšího pásu Si-O-Si na pozici 1080 cm^{-1}) [40].

Dalším zajímavým efektem žihání je vymizení Si-N vazeb a Si-H vazeb. Již po žihání na 600 °C vymizí absorpční pás Si-H, což je následek efúze vodíku z vrstev (viz. obr. 5.8).



Obrázek 5.8 FT-IR spektrum jednotlivých vrstev upravených žiháním pro vlnočty 1900 - 2400 cm^{-1} .

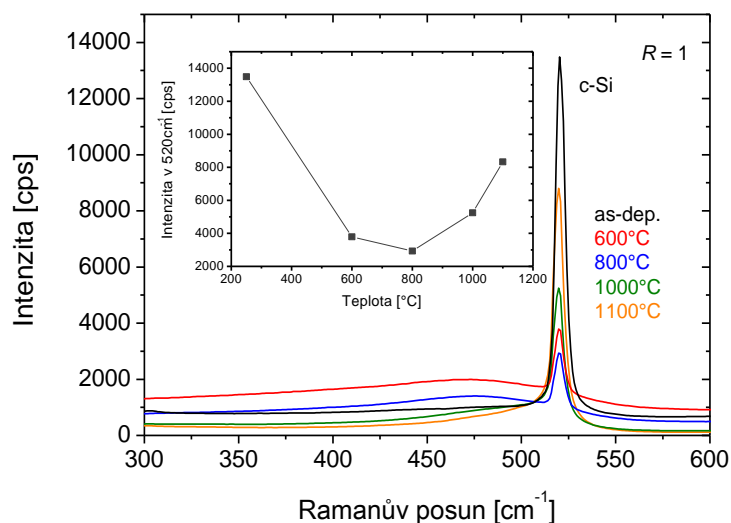
Z měření vyplývá, že chemické složení jednotlivých vrstev a pozici vibrací molekul je možné ovlivnit poměrem průtoků plynů i následnou tepelnou úpravou. S vyšším poměrem průtoků plynů se zvyšuje hodnota absorbance pro křemíkové vazby, pozice Si-O-Si stretching

módu se posouvá k vyšším energiím, což se vysvětluje vzrůstem vnitřního uspořádání a vytvoření fáze SiO₂ (zvětšuje se integrální plocha pod křivkou odpovídající Si-O-Si stretching módu).

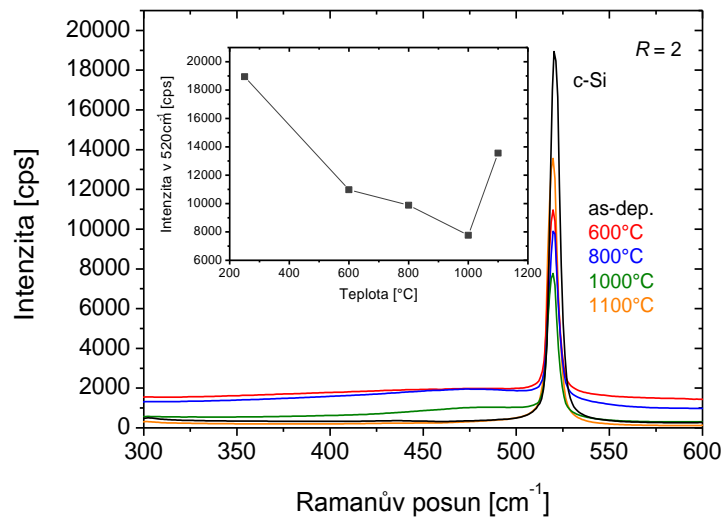
5.4.2 Ramanova spektroskopie

Měření probíhalo na křemíkovém substrátu a pro vyhodnocení byl využit software PeakFit 4.12. Výstupem měření jsou Ramanova spektra, která stejně jako IR spektra poskytují informace o vibračních, respektive rotačních pohybech molekul. Jedná se o závislost intenzity rozptýlených "Ramanovských" fotonů vyjadřovaných v cps (z anglického counts per second), tj. počet pulsů odpovídajících počtu detekovaných fotonů za jednu sekundu, na rozdíl mezi energiemi rozptýlených fotonů a fotonů excitačního záření (vyjádřeno v cm⁻¹). Pozice absorpčních pásů se neuvádí v absolutních hodnotách vlnočtů, ale častěji se vyjadřuje jako zmíněný rozdíl absolutního vlnočtu použité excitační vlnové délky a absolutního vlnočtu Ramanovsky rozptýleného fotonu. Rozdíl se označuje jako Ramanův posun. Za pomoci Ramanova spektrometru byla zjištěna Ramanova spektra znázorněná v obr 5.10 - 5.12 pro jednotlivé vzorky $R = 1 - 40$.

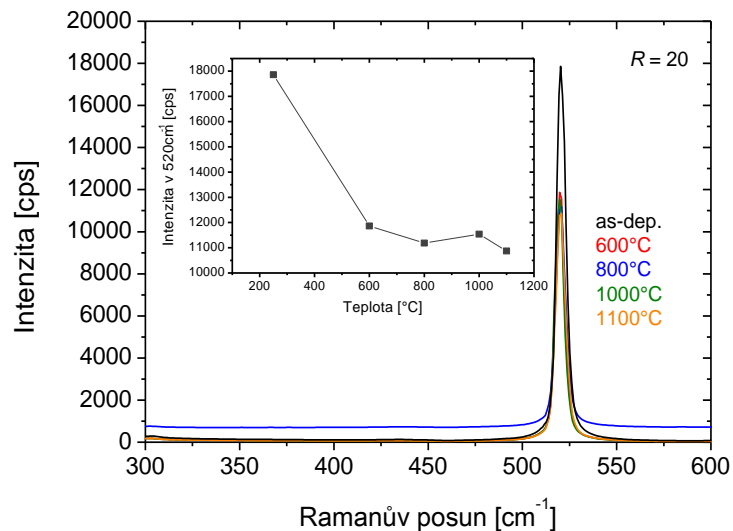
Ramanova spektroskopie byla využita k detekci přítomnosti Si-Si vibrací v deponovaných tenkých vrstvách. Ramanova spektra obsahují změny v průběhu žíhání prakticky jen u vzorku $R = 1$ a $R = 2$. Ostatní vzorky ($R = 20$ a $R = 40$) jsou transparentní a spektra obsahují pouze signál z c-Si substrátu.



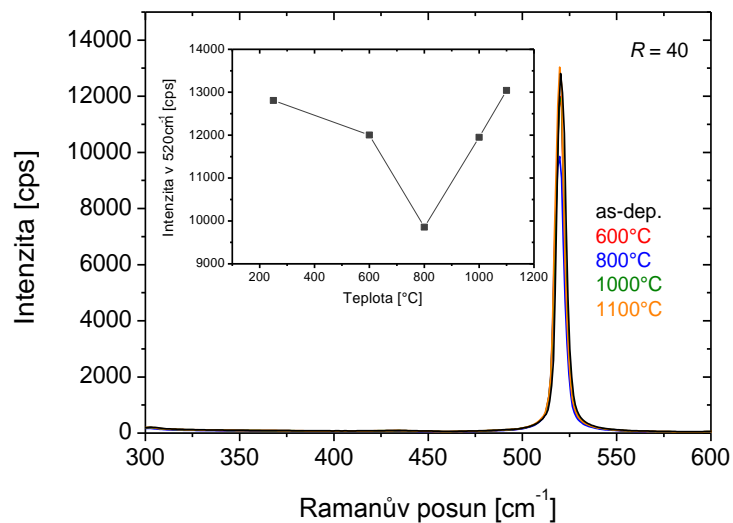
Obrázek 5.9 Ramanovo spektrum připravených vrstev při $R = 1$ v závislosti na teplotě žíhání.



Obrázek 5.10 Ramanovo spektrum připravených vrstev při $R = 2$ v závislosti na teplotě žíhání.



Obrázek 5.11 Ramanovo spektrum připravených vrstev při $R = 20$ v závislosti na teplotě žíhání.



Obrázek 5.12 Ramanovo spektrum připravených vrstev při $R = 40$ v závislosti na teplotě žíhání.

Spektra vzorků vykazují silný Ramanův rozptyl pouze na c-Si. Atomy c-Si mají stejné vazebné úhly a délky vazeb. c-Si existuje v omezeném počtu stavů, proto má Ramanovo spektrum úzký symetrický pás centrovaný ve vlnočtu cca 520 cm^{-1} . V tomto vlnočtu je zaznamenána nejvyšší intenzita. Obrázky 5.9 - 5.12 zobrazují typická Ramanova spektra pro as-deposited (nežíhané) vrstvy, i pro vrstvy žíhané až do teploty 1100 °C a pro jednotlivé vzorky se zředěním $R = 1, 2, 20, 40$.

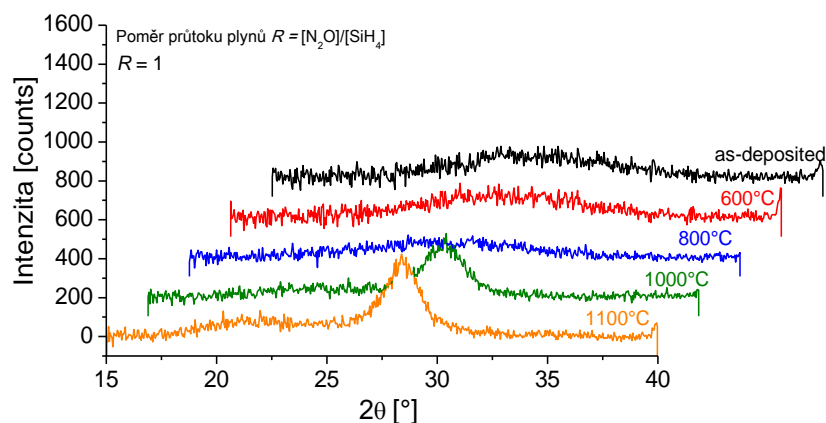
Ramanova spektra připravených tenkých vrstev pro $R = 1$ a $R = 2$ vykazují široký pás přibližně na pozici 480 cm^{-1} odpovídající příčné optické vibraci typické pro amorfni křemík. To indikuje čistě amorfni strukturu nadeponovaných vrstev. Tato vibrace je citlivá na krátkou vzdálenost a neuspořádanost vazeb v tenkých vrstvách, rozsah vazebných úhlů a vazebných energií.

Se zvyšováním teploty žíhání se ukazuje vznik nanokrystalických struktur křemíku rozšířením hlavního pásu v jeho levé straně na nižších vlnočtech a posunem vrcholu c-Si na 520 cm^{-1} . Intenzita těchto dvou vrcholů od krystalického křemíkového materiálu se zvyšuje (od 1000 °C pro $R = 1$ a $R = 2$) s růstem teploty, což značí zvyšování krystality vrstvy, tj. poměr objemu krystalické fáze k amorfni fázi [40, 42].

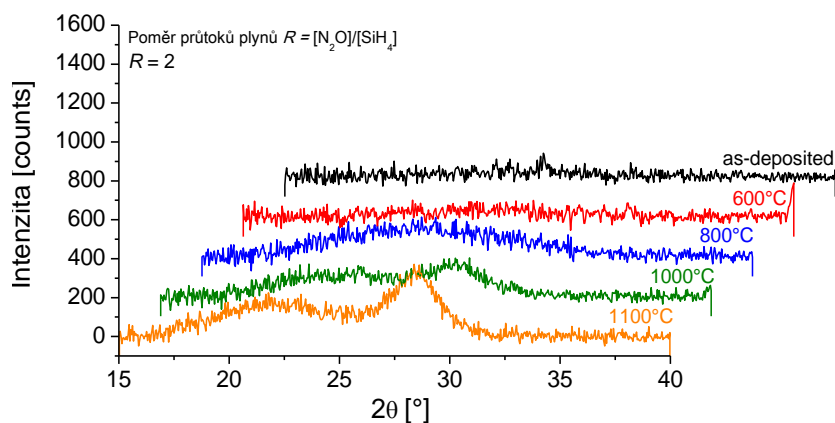
5.4.3 Rentgenová difrakční analýza

Zpracování dat bylo provedeno prostřednictvím SW X'Pert high score plus, který využívá celosvětové databáze difraktogramů. Difraktogram je výstup RTG difrakce.

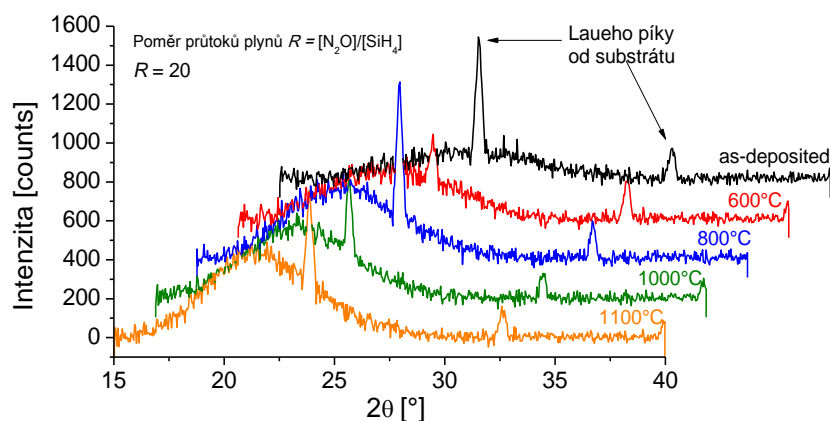
Difraktogramy pro jednotlivé žíhané a nežíhané vzorky připravené při různém zředění jsou znázorněny na obr. 5.13 - 5.16. K fyzikálnímu rozšíření difrakčních čar dochází v důsledku dvou faktorů: velikosti krystalitů a mikrodeformace.



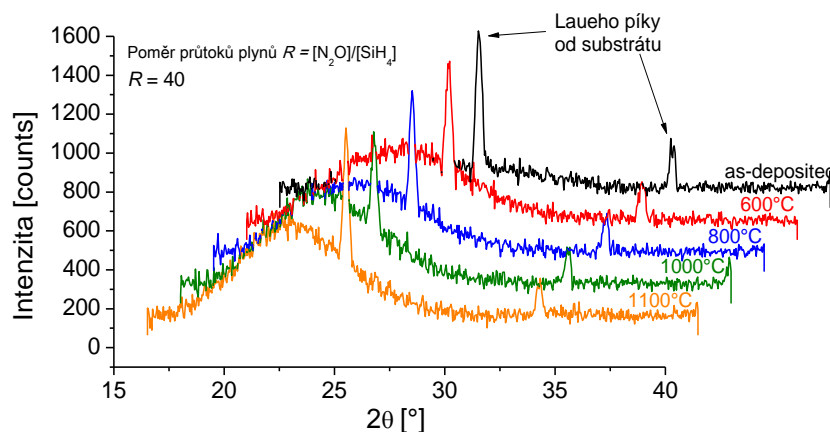
Obrázek 5.13 XRD spektra žíhaných a nežíhaných vzorků pro $R = 1$.



Obrázek 5.14 XRD spektra žíhaných a nežíhaných vzorků pro $R = 2$.



Obrázek 5.15 XRD spektra žíhaných a nežíhaných vzorků pro $R = 20$.



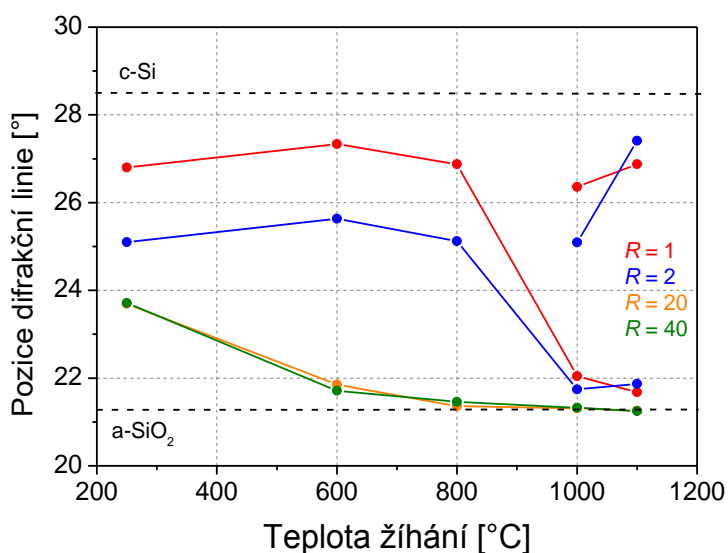
Obrázek 5.16 XRD spektra žíhaných a nežíhaných vzorků pro $R = 40$.

S ohledem na strukturální vlastnosti tenkých vrstev patří k nejdůležitějším parametrům první difrakční linie, kde byla zjištěna nesymetrie u všech zkoumaných vzorků. Bylo použito asymetrické uspořádání měření (přípravek pro tenké vrstvy), kde záření dopadalo na vzorek pod úhlem $0,5^\circ$. Difraktovaný úhel byl v rozsahu 2θ od 15 do 40° .

Obrázky znázorňují spektra vzorků po korekci pozadí. U vzorků $R = 1$ a $R = 2$ (obr. 5.13 a 5.14) není do teploty $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ zaznamenána difrakční linie, což ukazuje na amorfní stav materiálu. Pro teploty vyšší než $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ se objevuje difrakční linie charakteristická pro c-Si ($\sim 28^{\circ}$).

U vzorků $R = 20$ a $R = 40$ difraktogramy znázorňují difrakční pás na pozici $\sim 24^{\circ}$. Široký pás značí, že vytvořené vrstvy oxidu křemíku jsou amorfního charakteru. S rostoucí teplotou se linie stává užší a potvrzuje vazbu SiO_2 .

Během měření Ramanovou spektroskopií byl u vzorků $R = 1$ a $R = 2$ zjištěn výskyt křemíkových nanostruktur. Výskyt těchto nanozrn potvrzují i difraktogramy a je patrný z obrázku 5.17, který udává závislost poloh difrakčních linií na teplotě žhání.



Obrázek 5.17 Závislost pozice difrakční linie na teplotě žhání.

U vzorků $R = 1$ a $R = 2$ se v obrázku 5.17 vyskytují dvě oddělené linie. Difrakční linie na pozici $\sim 28,5^{\circ}$ se stávají pro teploty 1000 a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ užšími (obr. 5.13 a 5.14) a značí, že velikost nanozrn c-Si se zvětšuje s rostoucí teplotou. Z toho vyplývá, že velikost zrn může být ovlivněna depozičními podmínkami (poměrem průtoků plynů $R = [\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4]$) a změnou teploty [46, 47].

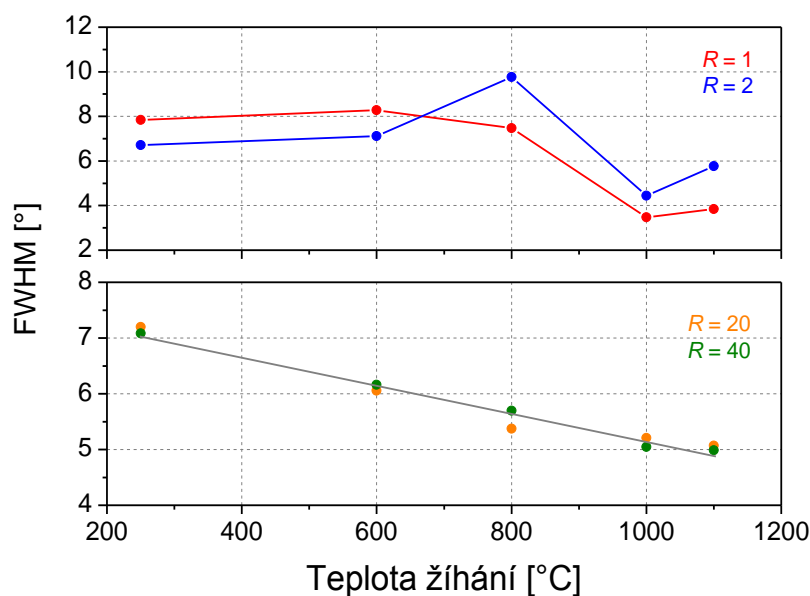
Pro výpočet velikosti krystalitů a mikropnutí byla analýza zaměřena na křemíkovou linii (100) na pozici $28,5^{\circ}$. Tabulka 5.3 (další strana) ukazuje vypočtené hodnoty.

Tabulka 5.3 Tabulka s vypočtenými hodnotami velikosti krystalitů a velikosti mikropnutí

		$\langle D \rangle$ [nm]	$\langle \varepsilon \rangle$ [-]
$R = 1$	1000 °C	8 ± 2	$3,2 \cdot 10^{-2}$
	1100 °C	7 ± 2	$2,1 \cdot 10^{-2}$
$R = 2$	1000 °C	5 ± 2	$4,2 \cdot 10^{-2}$
	1100 °C	10 ± 2	$3,4 \cdot 10^{-2}$

U vzorků $R = 20$ a $R = 40$ dochází k posunu difrakční linie směrem k pozici typické pro vysokoteplotní formu SiO_2 (krystalalit) [40, 46].

Se změnou žhací teploty se mění i hodnota FWHM (obr. 5.18). Pro nízká R jsou hodnoty FWHM vysoké. Do teploty 600 °C zůstávají téměř konstantní a souvisí se změnou difrakční linie. Pro vzorky $R = 1$ a $R = 2$ pro teploty 1000 a 1100 °C klesá FWHM na minimum, což opět značí zúžení difrakční linie a nárůst její intenzity. To potvrzuje vytvoření shluků c-Si. Pro vysoké R hodnota FWHM s rostoucí teplotou klesá a závislost se stává téměř lineární. To lze interpretovat jako zvýšení uspořádání uvnitř struktury amorfního SiO_2 .

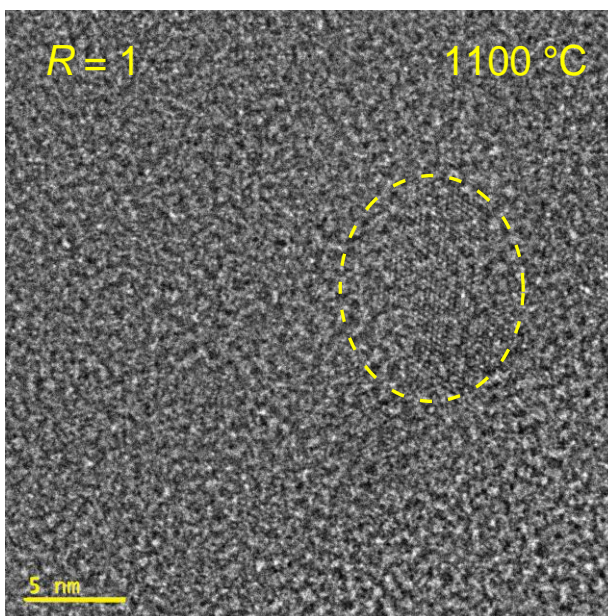


Obrázek 5.18 Závislost FWHM na teplotě žhání.

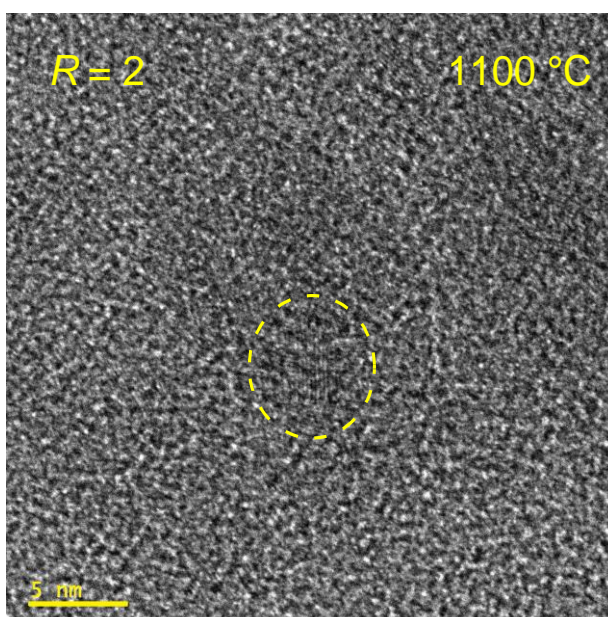
5.4.4 Elektronová mikroskopie TEM

Strukturální analýza získaná metodou XRD udává informaci o obsahu nanokrystalitů ve sledované struktuře. Z toho důvodu byla strukturální analýza vrstev doplněna transmisí elektronovou mikroskopií (TEM). Analýze byly podrobeny pouze vzorky $R = 1$ a $R = 2$

vykazující obsah nanokrystalů při žihání nad 1000 °C. Na obr. 5.19 a 5.20 jsou vidět snímky z TEM.



Obrázek 5.19 Snímek TEM pro vzorek R = 1 žíhaný na 1100 °C.



Obrázek 5.20 Snímek TEM pro vzorek R = 2 žíhaný na 1100 °C.

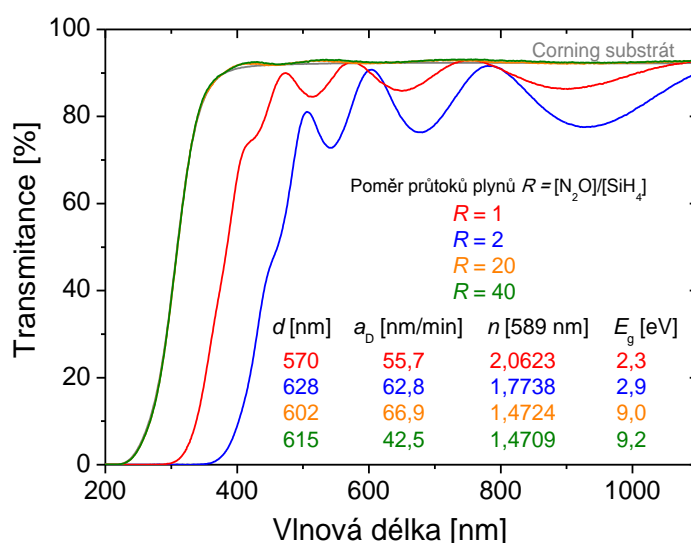
Z obrázků je patrné, že prostřednictvím TEM bylo potvrzeno vytvoření křemíkových nanostruktur ve formě nanokrystalů, které jsou v obrázcích vyznačeny přerušovanou linií. Velikost skutečných nanokrystalů odpovídá velikosti krystalitů (XRD). Nanokrystalý jsou obklopeny amorfním oxidem křemíku, který má v důsledku vytvoření vazeb mezi c-Si vazby slabší a více neuspořádané.

5.5 Optické vlastnosti vrstev

Optické vlastnosti tenkých vrstev byly zkoumány absorpční spektroskopií (UV-Vis spektroskopie) a spektroskopickou elipsometrií. K vyhodnocení naměřených dat byl použit SW TF-SpecFIT (umožňuje určit tloušťku připravené vrstvy, spektrální index lomu a extinkční koeficient) a TF-SpecGap (umožňuje určit hodnotu optické šířky zakázaného pásu u polovodičových materiálů).

Z měření bylo získáno transmittanční spektrum, což je závislost intenzity absorpce, kterou lze charakterizovat transmittancí či absorbancí, popřípadě závislost emise na energii záření (nebo na veličinách odvozených od energie záření jako jsou vlnová délka, vlnočet). Z transmittančního spektra lze využitím matematických funkcí získat informace o propustnosti tenkých vrstev a další parametry: E_g , d a n .

Transmittanční spektra připravených vrstev byla měřena v rozsahu vlnových délek 190 nm až 1100 nm.



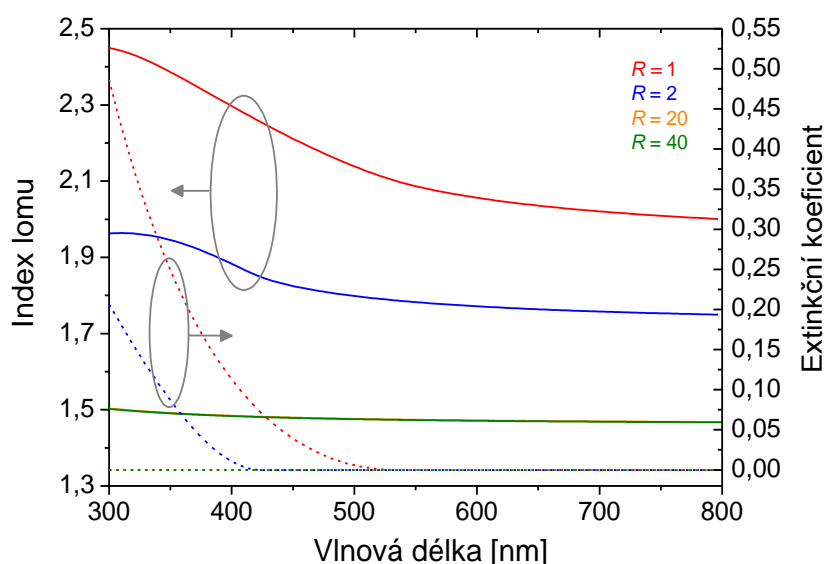
Obrázek 5.21 Transmittanční spektrum připravených vrstev o různém zředění R .

Z obrázku 5.21 je patrné, že pro nízká R se křivka transmittance projevuje jako periodicky kolísající v důsledku tloušťky vrstvy (závisí na optické interferenci světla na tenké vrstvě). Vysvětlení mírného posunu absorpční hrany ($R = 2$) lze připsat rozdílnému chemickému složení vrstvy. Absorpční hranu je možné vysvětlit jako přechod elektronů z valenčního pásu do vodivostního, který nastává pouze v případě, že je energie fotonů elektromagnetického záření větší než šířka zakázaného pásu E_g . Absorpce je přímo úměrná velikosti energie fotonů. Pokud se energie fotonů blíží energii E_g , absorpce začne prudce

stoupat. Průběh absorpce materiálu závislé na E dopadajících fotonů se nazývá absorpční hrana.

Pro $R = 20$ a $R = 40$ křivka kopíruje vlastnosti skleněného substrátu Corning Eagle. S rostoucím R se zvyšuje i šířka zakázaného pásu E_g . Z obrázku jsou patrné hodnoty E_g mezi 2,3 - 9,2 eV. Zvýšením poměru průtoků plynů R při depozici je možné optickou šířku zakázaného pásu ještě zvětšit.

Pro vlnové délky 250 - 995 nm byl využit spektroskopický elipsometr. Vyhodnocení dat umožnil SW SpectraRay3 (zahrnuje výpočetní nástroje a nástroje pro modelování a simulaci). Využitím elipsometrie byla určena tloušťka jednotlivých vrstev d (obr. 5.21) a použitím Tauc-Lorentzova [45] modelu byl stanoven index lomu n , jehož závislost na vlnové délce pro jednotlivá zředění R je vidět z obrázku 5.22. Z obrázku je patrný i vztah mezi indexem lomu n a extinkčním koeficientem k a jeho závislost na vlnové délce při různém zředění R .



Obrázek 5.22 Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce pro jednotlivá R .

Snížením množství silanu v plynné směsi je snížen obsah křemíku v tenkých vrstvách. To způsobuje pokles reálné a imaginární části indexu lomu (n, k) z hodnoty 2,45 pro $R = 1$ na hodnotu velmi blízkou stechiometrickému stavu oxidu křemíku (1,42) [44]. Pro $R \geq 20$, kde $k = 0$ a n lineárně koreluje s $[N_2O]/[SiH_4]$ je naměřený index lomu roven 1,48. S rostoucím R klesá index lomu a extinkční koeficient se blíží nule.

Závěr

Tato práce se zabývá přípravou, depozicí a charakterizací tenkých vrstev oxidu křemíku pro použití ve fotovoltaických aplikacích.

Pro přípravu tenkých vrstev byla zvolena metoda PECVD při nízké teplotě 250 °C. Metodou byly úspěšně připraveny tenké vrstvy a-SiO_x pro různé poměry průtoků plynů $R = [\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4]$. Jako substráty s dobrou přilnavostí byly využity křemíkové wafery <100> pro mikroelektroniku, mechanicky odolné sklo Corning Eagle 2000 a měděný substrát. Celkový průtok plynů přiváděných do depoziční komory byl udržován na 180 sccm, měněn byl pouze poměr průtoků jednotlivých prekurzorů. Ostatní parametry zůstaly konstantní v průběhu celé depozice. Výsledných vrstev bylo dosaženo změnou hodnoty R (1, 2, 20 a 40). Nadeponované vrstvy byly žíhány ve vzduchu do teploty 1100 °C. V práci byl zkoumán vliv změny R a vliv žíhání vzorků na vlastnosti připravených vrstev.

Vlastnosti a parametry tenkých vrstev jsou do značné míry ovlivněny způsobem přípravy a strukturními a optickými vlastnostmi. Proto bylo jedním z cílů práce tyto vlastnosti analyzovat prostřednictvím vhodných experimentálních metod (rentgenová difrakce, infračervená spektroskopie, Ramanova spektroskopie, transmisní elektronová mikroskopie, UV-Vis spektroskopie a elipsometrie). Pomocí těchto metod bylo potvrzeno, že vlastnosti vzniklých tenkých vrstev jsou výrazně závislé na depozičních podmínkách, zejména na poměru průtoků plynů R .

Vlivem zvýšení poměru průtoků plynů R dochází k nárůstu depoziční rychlosti až na hodnotu 67 nm/min (pro $R = 20$). Zvýšení depoziční rychlosti je pravděpodobně způsobeno zvýšením koncentrace kyslíku v depoziční komoře vzniklým změnou zředění plynů R . S tím souvisí i chemické složení tenkých vrstev, které bylo prošetřeno metodou EDX. Bylo zjištěno, že při nízkém poměru průtoků plynů R vzniklé vrstvy obsahují dusík, pocházející ze zdrojového plynu. Při vyšším poměru průtoků plynů R dusík z vrstvy mizí a atomový poměr Si/O se blíží poměru 1:2, což vypovídá o vytvoření tenké vrstvy složením blízké oxidu křemičitému. Při poměru $R = 20$ a $R = 40$ jsou vytvořené vrstvy SiO₂ téměř stechiometrické. Takto vytvořená vrstva je vhodná pro další využití ve FV a fotonice (pasiveční a antireflexní vrstva) a dokazuje, že metoda PECVD je pro přípravu těchto vrstev velmi vhodná.

Struktura vrstev byla analyzována infračervenou spektroskopií FT-IR. Vrstvy připravené metodou PECVD při nízkém poměru prekurzorových plynů ($R = 1$ a $R = 2$) obsahují určité množství atomů H, které se vážou na volné Si vazby. Přítomnost sloučenin

Si-H dokazuje přítomnost hydridů Si-H_x . Hydridy jsou pro FV aplikace žádoucí jen ve formě SiH , která vede ke zlepšení elektrických vlastností FV článků. Vazba zabraňuje (pasivací volných vazeb) rekombinaci nosičů elektrického náboje a částečně i degradaci materiálu, která nastává po expozici článku záření. Vazby přispívají k nárůstu výtěžku elektronů a tím i ke zvýšení účinnosti. Naproti tomu vzniklé vazby SiH_2 a SiH_3 vedou k nedokonalostem a poruchám ve struktuře tenké vrstvy [41]. Vazby Si-H, stejně jako vazby Si-N, je možné z vrstev odstranit s vyšším poměrem průtoků plynů R nebo tepelným žíháním. Pro vzorky se zředěním $R = 20$ a $R = 40$ se tak vzniklá koncentrace vazeb Si-H stává zanedbatelnou. Při zvýšené teplotě od $600\text{ }^\circ\text{C}$ vymizí vazba Si-H i ve vrstvách vytvořených při $R = 1$ a $R = 2$. Z určení polohy absorpčního pásu Si-O-Si (stretching mód), integrované plochy pod křivkou a FWHM bylo zjištěno, že tyto parametry jsou také závislé na poměru R . S rostoucím R a s rostoucí teplotou dochází k posunu absorpčních pásu Si-O-Si k vyšším vlnovým délkám. Dalším poznatkem je, že proces žíhání vede k uspořádanější struktuře vazeb i u vrstev s vyšším poměrem $R = 20$ a $R = 40$, které mají amorfni strukturu.

Pro FV aplikace je vyžadován co nejvyšší koeficient absorpance, protože ovlivňuje proudový zisk FV článků. Hodnota α závisí nejen na vlnové délce záření, ale i použitým materiálu. Měření Ramanovo spektrometrem byly detekovány Si-Si vibrace, které absorpční koeficient a index lomu silně ovlivňují. Ramanova spektra obsahují změny vazeb v průběhu žíhání pouze u vzorku $R = 1$ a $R = 2$. Vzorky vykazují silný Ramanův rozptyl odpovídající c-Si vibraci. Rentgenovou difrakcí bylo potvrzeno, že tyto vzorky tepelně upravené na teplotu 1000 a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ obsahují malé množství křemíku ve formě krystalických nanostruktur. Shluky nanokrystalů z c-Si obklopené amorfni křemíkem se s rostoucí teplotou žíhání zvětšují, ale jejich objem s rostoucím poměrem zředění R klesá. Takto připravené vrstvy je vhodné použít ve fotovoltaice pro tandemové články, kde mohou křemíkové nanokrystaly rozšířit zakázaný pás v jedné z vrstev a tím pohltit větší část slunečního spektra. Krystalický křemík lépe převádí světlo delších vlnových délek, naopak amorfni křemík je vhodné využít pro kratší vlnové délky. Výskyt nanostruktur c-Si je zobrazen i na snímcích z transmisního elektronového mikroskopu.

Měření optických vlastností na UV-Vis spektrofotometru a elipsometru dokazuje, že výhodnější pro FV aplikace je použití vrstev vytvořených vyšším poměrem průtoků plynů R . Z hlediska transmitance, vrstvy s $R = 20$ a $R = 40$ kopírují transmitanční křivku skla a jsou zcela transparentní. Pro využití jako antireflexních pasivačních vrstev ve FV mají vhodnou šířku zakázaného pásu $E_g > 9\text{ eV}$ (vrstvy, kde $R = 1$ a $R = 2$ mají $E_g \sim 2\text{ eV}$, což je hodnota v případě antireflexních vrstev nízká, a v případě P-I-N přechodů vysoká). Vzorky

s $R = 20$ a $R = 40$ vykazují i vhodný index lomu n , který je pro FV aplikace vyžadován co nejmenší stejně jako tloušťka vrstvy d . S rostoucím R klesá hodnota indexu lomu až na hodnotu $n = 1,48$ a jeho extinkční koeficient se blíží k nule. Výsledný index lomu se blíží indexu lomu SiO_2 , který se rovná 1,4.

Připravené vrstvy, jsou vhodné pro využití ve fotovoltaice i fotonice, ale stejně jako mnoho dalších technologií ve fázi výzkumu, stále obsahují nedostatky pro přímou aplikaci ve fotovoltaice. Proto je třeba i nadále pokračovat v jejich přípravě a studii, aby se v budoucnu tenkovrstvá fotovoltaika mohla stát plnohodnotnou součástí energetiky.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] EL CHAAR, L. a N. EL ZEIN. Review of photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011, vol. 15, issue 5, s. 2165-2175. DOI: 10.1016/j.rser.2011.01.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032111000050>
- [2] *Wikipedie: Fotovoltaika* [online]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Fotovoltaika#Modern.C3.AD_technologie
- [3] *SOLARENVI: Historie fotovoltaiky* [online]. Dostupné z: <http://www.solarenavi.cz/slunecni-elektrarny/technicke-informace/historie-fotovoltaiky/>
- [4] *SOLAR IN DEPTH: Crystalline Silicon Solar Cells* [online]. Dostupné z: http://solarcellcentral.com/solar_page.html
- [5] BENDA, Vítězslav. *Solární články z krystalického křemíku - základní technologie současné fotovoltaiky*. ČVUT, Praha, 25.9.2006. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/3553-solarni-clanky-z-krystalickeho-kremiku-zakladni-technologie-soucasne-fotovoltaiky>
- [6] BENDA, Vítězslav, Kamil STANĚK a Petr WOLF. *Fotovoltaické systémy: Učební texty k semináři*. Brno, 15.4.2011. Dostupné z: http://www.crr.vutbr.cz/system/files/brozura_04_1104.pdf
- [7] BENDA, Vítězslav. *Fotovoltaické články - historie a současné trendy vývoje*. [online]. 2010. Dostupné z: <http://www.asb-portal.cz/tzb/fotovoltaika/fotovoltaicke-clanky-historie-asoucasne-trendy-vyvoje>
- [8] *SOLARENVI: O sluneční energii* [online]. Dostupné z: <http://www.solarenavi.cz/slunecni-elektrarny/slunecni-energie/>
- [9] *CZECHSOLAR: Technologie a vývoj PV modulů* [online]. Dostupné z: <http://www.czechsolar.cz/fotovoltaika/technologie-a-vyvoj-panelu/>
- [10] *Elektro: odborný časopis pro elektrotechniku*. Praha: FCC PUBLIC s. r. o., 2010, roč. 2010, č. 3. ISSN 1210-0889. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/res/pdf/40646.pdf>
- [11] ČADA, Roman. *VOTUM - smart energy. Srovnání a výhody tenkovrstvých technologií ve fotovoltaice* [online]. Dostupné z: <http://www.votum.cz/pdf/clanky/Tenkovrstve%20technologie.pdf>
- [12] *SOLARENVI: Alternativní technologie - amorfní křemík* [online]. Dostupné z: <http://www.solarenavi.cz/slunecni-elektrarny/technicke-informace/alternativni->

- technologie-amorfni-kremik/
- [13] *Solární novinky: Manz: Na trh přijde nová technologie tenkovrstvých článků s rekordní účinností* [online]. 13. 11. 2013. Dostupné z: <http://www.solarninovinky.cz/?zpravy/2013111305/manz-na-trh-prijde-nova-technologie-tenkovrstvych-clanku-s-rekordni-ucinnosti>
- [14] *Tenké vrstvy: Oddělení povrchového inženýrství* [online]. ZČU Plzeň, 2009. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf
- [15] *Hybridní integrované obvody, tenkovrstvé a tlustovrstvé technologie a jejich využití* [online]. Dostupné z: http://epso.wz.cz/stahovani/sps/Technol_III-1tlus_a_tenk.pdf
- [16] BENEŠOVÁ, Hana a Jan ŠKORPIL. *Electroscope: Tandemové fotovoltaické články – jeden ze směrů výzkumu a vývoje v oblasti fotovoltaiky III. generace*. [online]. 2012, Plzeň ZČU, roč. 2012, č. 1. Dostupné z: <https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/675/r6c1c3.pdf?sequence=1>
- [17] BENEŠOVÁ, Hana. *Příprava a analýza tenkých křemíkových vrstev pro tandemové fotovoltaické články*. Plzeň, 2014. Autoreferát k disertační práci. Fakulta elektrotechnická, ZČU.
- [18] NETRVALOVÁ, Marie. *Studium morfologie povrchu a optických vlastností transparentních vodivých oxidů*. Plzeň, 2010/2011. Písemná práce ke státní doktorské zkoušce. Fakulta strojní, ZČU.
- [19] FEJFAR, Antonín. *Fotovoltaika druhé a třetí generace* [online]. Fyzikální ústav AV ČR, 2006. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/3506-fotovoltaika-druhe-a-treti-generace>
- [20] VÁLEK, Jan. *Studium degradace tenkých vrstev*. Brno, 2009. Diplomová práce. Masarykova univerzita, fakulta pedagogická, katedra fyziky.
- [21] FICEK, Tomáš. *Vliv proměnné intenzity na účinnost fotovoltaického panelu*. Brno, 2012. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/252914/pedf_b/Bakalarska_prace.pdf. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, fakulta pedagogická, katedra fyziky.
- [22] SLÁDEK, Karel. *Diagnostika pasivačních vrstev pro křemíkové solární články*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [23] VAVRUŇKOVÁ, Veronika. *Studium mikrostruktury tenkých vrstev a povrchů*. Plzeň, 2011/2012. Dostupné z: https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/5836/Vavrunkova_PDF.pdf?sequence=1. Disertační práce. ZČU Plzeň, fakulta strojní.

- [24] *Wikipedie: Oxid křemičitý* [online]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_k%C5%99emi%C4%8Dit%C3%BD
- [25] *Oxford instruments: Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* [online]. Dostupné z: <http://www.oxford-instruments.com/products/etching-deposition-and-growth/plasma-etch-deposition/pecvd>
- [26] Technická dokumentace, návody k přístrojovému vybavení a studijní materiály a informace získané z NTC
- [27] *Wikipedia: Silan* [online]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Silan#Vyu.C5.BEit.C3.AD>
- [28] *Wikipedia: Argon* [online]. [cit. 2014-04-13]. Dostupné z: *Wikipedia: Silan* [online]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Silan#Vyu.C5.BEit.C3.AD>
- [29] *Wikipedia: Oxid dusný* [online]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_dusn%C3%BD
- [30] *VŠCHT: Difrakční metody* [online]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-12.pdf>
- [31] *Trinity college Dublin: Surface and interface Physics* [online]. Dostupné z: <http://www.tcd.ie/Physics/Surfaces/ellipsometry2.php>
- [32] HORÁK, Jan. *Diagnostika bariérových vlastností tenkých vrstev*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická, ústav fyzikální a spotřební chemie.
- [33] PN přechod. [online]. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/kevf/skripta/elektronika/kap2/2_1_4.html
- [34] *Wikipedie: Fotoelektrický jev*. [online]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Fotoelektrick%C3%BD_jev
- [35] ULLMANN, Vojtěch. *Jaderná a radiační fyzika: Atomy a atomová jádra*. [online]. Dostupné z: <http://astronuklfyzika.cz/JadRadFyzika.htm>
- [36] *PVEducation* [online]. Dostupné z: <http://pveducation.org/>
- [37] *Příprava vzorků* [online]. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/povrch/xps/aparatura1.html>
- [38] CRIADO, D., A. ZÚÑIGA a I. PEREYRA. Structural and morphological studies on SiOxNy thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008, vol. 354, 19-25, s. 2809-2815. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.09.063. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309307015487>
- [39] KIM, D.J., J.Y. HWANG, T.J. KIM, N.-E. LEE a Y.D. KIM. Effect of N2O/SiH4

- flow ratio on properties of SiO_x thin films deposited by low-temperature remote plasma-enhanced chemical deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2007, vol. 201, 9-11, s. 5354-5357 DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.035. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897206005871>
- [40] DUPUIS, J., E. FOURMOND, J.F. LELIÈVRE, D. BALLUTAUD a M. LEMITI. Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation. *Thin Solid Films*. 2008, vol. 516, issue 20, s. 6954-6958. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.12.026. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609007020251>
- [41] CARREÑO, M.N.P, M.I ALAYO, I PEREYRA, A.T LOPES a M. LEMITI. PECVD-SiO_xN_y films for large area self-sustained grids applications. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2002, vol. 100, 2-3, s. 295-300. DOI: 10.1016/S0924-4247(02)00054-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424702000547>
- [42] IACONA, Fabio, Giulio CERIOLA, Francesco LA VIA, A.T LOPES a M. LEMITI. Structural properties of SiO₂ films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2001, vol. 4, 1-3, s. 43-46. DOI: 10.1016/S1369-8001(00)00130-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S136980010000130X>
- [43] VIARD, J., E. BECHE, J. DURAND, R. BERJOAN a M. LEMITI. Si-H bonding environment in PECVD a-SiO_xN_y: H thin films. *Journal of the European Ceramic Society*. 1997, vol. 17, 15-16, s. 2029-2032. DOI: 10.1016/S0955-2219(97)00083-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221997000836>
- [44] BULKIN, Pavel V., Pieter L. SWART, Beatrys M. LACQUET, R. BERJOAN a M. LEMITI. Electron cyclotron resonance plasma deposition of SiN_x for optical applications: H thin films. *Thin Solid Films*. 1994, vol. 241, 1-2, s. 247-250. DOI: 10.1016/0040-6090(94)90434-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609094904340>
- [45] CAMPMANY, J., J.L. ANDÚJAR, A. CANILLAS, J. COSTA a E. BERTRAN. Optical, vibrational and compositional study of amorphous silicon oxynitride thin films grown by an RF plasma using N₂O SiH₄ gas mixtures: H thin films. *Applied Surface Science*. 1993, 70-71, 1-2, s. 695-700. DOI: 10.1016/0169-4332(93)90604-A. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016943329390604A>
- [46] SUCHANECK, G., O. STEINKE, B. ALHALLANI, K. SCHADE a E. BERTRAN. Oxygen-rich phase segregation in PECVD a-SiO_x: H semi-insulators. *Journal of Non-*

- Crystalline Solids*. 1995, vol. 187, 1-2, s. 86-90. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00117-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309395001174>
- [47] COMEDI, D., O. H. Y. ZALLOUM, E. A. IRVING, J. WOJCIK, T. ROSCHUK, M. J. FLYNN a P. MASCHER. X-ray-diffraction study of crystalline Si nanocluster formation in annealed silicon-rich silicon oxides: H semi-insulators. *Journal of Applied Physics*. 2006, vol. 99, issue 2, s. 023518-. DOI: 10.1063/1.2162989. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/99/2/10.1063/1.2162989>
- [48] GRÜNIGER, A., A. BIEDER, A. SONNENFELD, Ph. Rudolf VON ROHR, U. MÜLLER a R. HAUERT. Influence of film structure and composition on diffusion barrier performance of SiO_x thin films deposited by PECVD. *Surface and Coatings Technology*. 2006, vol. 200, 14-15, s. 4564-4571. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.03.044. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897205004858>