

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta elektrotechnická

Katedra elektroenergetiky a ekologie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Příprava a studium transparentních oxidů s řízenými
vlastnostmi pro fotovoltaické aplikace

Autor práce: Bc. Ladislav Soukup

Vedoucí práce: Ing. Jan Očenášek, Ph.D.

Plzeň 2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ladislav SOUKUP**
Osobní číslo: **E12N0124P**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Elektroenergetika**
Název tématu: **Příprava a studium transparentních oxidů s řízenými vlastnostmi pro fotovoltaické aplikace**
Zadávací 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. Vysvětlete pojem dielektrická tenká vrstva a uveďte možnosti jejího využití.
2. Seznamte se s depoziční aparaturou určenou pro přípravu tenkých vrstev a s přístroji pro analýzu optických vlastností, deponujte tenké vrstvy.
3. Seznamte se s přístroji pro analýzu optických parametrů dielektrických tenkých vrstev.
4. Změřte a vyhodnoťte základní optické parametry (propustnost, optickou šířku zakázaného pásu polovodiče, index lomu z měření na UV/Vis spektrometru a spektroskopickém elipsometru.
5. Analyzujte mikrostrukturní parametry ze spektrometrického měření v infračervené oblasti (FTIR) a z Ramanovy spektroskopie.



Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Adachi, S.: Properties of Group IV, III-V and II-VI Semiconductors, John Wiley a Sons, Ltd 2006, ISBN 978-0-470-09032-9
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. Jan Očenášek, 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

Anotace

Předmětem práce je příprava a studium transparentních oxidů s řízenými vlastnostmi pro fotovoltaické aplikace. Transparentní oxidy se nanášejí pomocí různých metod na substráty a tvoří tenké vrstvy. Tyto tenké vrstvy byly připraveny metodou plasmou podpořené chemické depozice (PECVD). Jako výchozí prekurzor byl použit oxid dusný (N_2O) a silan (SiH_4), pomocí kterých lze získat vrstvy amorfního oxidu křemičitého ($a-SiO_2$) a amorfního hydrogenizovaného křemíkového oxonitridu ($a-SiO_xN_y$). Příslušným zředěním těchto dvou plynů lze velmi dobře regulovat mikrostrukturní a optické vlastnosti těchto tenkých vrstev.

V další části práce jsou naznačeny technologie depozice tenkých vrstev a je zde blíže vysvětlena technologie PECVD. Dále jsou vysvětleny spektroskopické metody pro analýzu mikrostrukturních parametrů (Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací a Ramanova spektroskopie) a optických parametrů (UV/Vis spektrofotometrie a elipsometrická spektroskopie) tenkých vrstev používaných v tomto experimentu.

V praktické části je popsána výroba tenkých vrstev od dodání materiálu po hotové experimentální vzorky. Jsou zde vyhodnoceny mikrostrukturní a optické parametry (propustnost, index lomu a optická šířka zakázaného pásu) z příslušných spektroskopických metod.

V závěru práce jsou shrnuty všechny analyzované výsledky z praktické části a je zde uveden celkový přínos experimentu.

Klíčová slova

Transparentní oxidy, solární články, tenké vrstvy, optické vlastnosti, mikrostrukturní parametry

Annotation

Soukup, Ladislav. *Preparation and study of transparent oxide films with controlled properties for photovoltaic applications*

The subject of the thesis is to prepare a study of transparent oxides with controlled properties for photovoltaic applications. Transparent oxides are applied by various methods on substrates and create thin films. These thin films were prepared by plasma support chemical vapor deposition (PECVD). As a starting precursor was used nitrous oxide (N_2O) and silane (SiH_4), which can be obtained using a layer of amorphous silicon dioxide ($a-SiO_2$) and amorphous hydrogenated silicon oxynitride ($a-SiO_xN_y$). Respective dilutions of these two gases can very well control the microstructure and the optical properties of these thin films.

In the next part of the thesis the technologies of thin film deposition are indicated and PECVD technology is explained in details. Further are explained the spectroscopic methods for analysis of microstructural parameters (infrared Fourier transform spectroscopy, and Raman spectroscopy) and optical properties (UV/Vis spectrophotometry and ellipsometric spectroscopy) of thin films used in this experiment.

In the practical part is described the production of thin films from material delivery to finished experimental samples. The microstructural and the optical parameters (transmittance, refractive index and optical band gap) of the relevant spectroscopic methods are also evaluated.

In conclusion of the thesis are summarized all analyzed results from the practical part and the overall benefit of the experimental work.

Keywords

Transparent oxides, solar cells, thin films, optical properties, microstructural parameters

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma příprava a studium transparentních oxidů s řízenými vlastnostmi pro fotovoltaické aplikace vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury uvedené v seznamu a pomocí svých vlastních schopností.

Dále prohlašuji, že veškerý software, používaný k vypracování této diplomové práce, je legální.

.....
V Plzni dne

.....
Ladislav Soukup

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce Ing. Janu Očenáškoví, Ph.D. za odborné vedení diplomové práce. Také bych chtěl poděkovat konzultantovi práce Ing. Marii Netrvalové, Ph.D. za trpělivost při vyčerpávajících konzultacích. Další poděkování patří všem členům výzkumného NTC centra v Plzni, kteří mi podávali užitečné informace a rady ohledně různých měřících postupů.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svým blízkým, rodičům a kamarádům, za nezbytnou podporu po celou dobu 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

Seznam obrázků	9
Seznam tabulek	10
Seznam symbolů	11
Seznam zkratk	13
1 Úvod	14
2 Dielektrická tenká vrstva	15
2.1 Materiály substrátů pro tenké vrstvy	16
2.2 Materiály pro tenké vrstvy	17
3 Depoziční aparatura	18
3.1 PECVD	18
4 Elektromagnetická spektroskopie	20
5 Metody pro analýzu optických vlastností	21
5.1 Základní optické parametry	21
5.2 UV/Vis spektrofotometrie	22
5.3 Spektroskopická elipsometrie	24
6 Metody pro analýzu mikrostrukturních vlastností	26
6.1 Ramanova spektroskopie	26
6.2 Infračervená spektroskopie	28
6.2.1 Dělení infračervených spektrometrů	29
6.2.2 Měřicí techniky	30
7 Postup při deponování tenkých vrstev	33
8 Analýza mikrostrukturních parametrů ze spektroskopického měření	35
8.1 Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací (FTIR)	36
8.2 Ramanův spektrometr	41
9 Měření a vyhodnocení základních optických parametrů	44
9.1 UV/Vis spektrofotometr	44
9.2 Spektrometrický elipsometr	48
10 Závěr	52
10.1 Vyhodnocení mikrostrukturních parametrů	52
10.2 Vyhodnocení optických parametrů	53
Použitá literatura	54
Seznam Příloh	58
Příloha A – Dekompozice vzorku 102_34 (R = 2) na Corningu	59
Příloha B – Ukázka z programu TF SpecFit (vzorek R = 1)	60
Příloha C – Ukázka z programu TF-SpecGap (vzorek R = 2)	61

Seznam obrázků

Obr. 2.1 Struktura solárního článku II. generace	16
Obr. 3.1 Řez depoziční aparaturou [12]	19
Obr. 4.1 Elektromagnetické spektrum	20
Obr. 5.1 Uspořádání spektrofotometru [15]	23
Obr. 5.2 Princip elipsometrie [20]	24
Obr. 5.3 Polarizační elipsa [21]	25
Obr. 6.1 Přechody mezi energetickými hladinami [23]	27
Obr. 6.2 Ramanův princip [24]	27
Obr. 6.3 Michelsonův interferometr [29]	29
Obr. 6.4 Totální odraz na rozhraní ATR hranol – vzorek [29]	31
Obr. 6.5 Víceodrazový ATR krystal [29]	32
Obr. 7.1 Depoziční aparatura SAMCO 220N	33
Obr. 7.2 Závislost depoziční rychlosti na zředění	35
Obr. 8.1 FTIR spektrometr Nicolet 380 s ATR nástavcem	36
Obr. 8.2 Naměřená infračervená spektra vrstev na Si substrátu	37
Obr. 8.3 Naměřená infračervená spektra vrstev na Corningovém substrátu	37
Obr. 8.4 Zvětšená oblast infračervených spekter vrstev kolem 1000 cm^{-1} na Si substrátu	38
Obr. 8.5 Zvětšená oblast infračervených spekter vrstev kolem 2000 cm^{-1} na Corningu	39
Obr. 8.6 Zvětšená oblast infračervených spekter vrstev kolem 3400 cm^{-1} na Corningu	40
Obr. 8.7 DXR Ramanův mikroskop	41
Obr. 8.8 Závislost intenzity na Ramanově posunu	43
Obr. 9.1 UV/Vis spektrofotometr SPECORD 210	44
Obr. 9.2 Závislost vlnové délky na propustnosti	45
Obr. 9.3 Závislost indexu lomu na vlnové délce	46
Obr. 9.4 Závislost $(\alpha E)^{1/2}$ na energii fotonů ($R=0$)	46
Obr. 9.5 Závislost $(\alpha E)^{1/2}$ na energii fotonů ($R=0, 1, 2$)	47
Obr. 9.6 Elipsometr SE850	48
Obr. 9.7 Matematický model	49
Obr. 9.8 Závislost indexu lomu na vlnové délce	49
Obr. 9.9 Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce	49
Obr. 9.10 Závislost optické šířky zakázaného pásu na zředění	50
Obr. 9.11 Závislost absorpčního koeficientu na energii fotonů	50

Seznam tabulek

Tab. 7.1 Depoziční podmínky a tloušťky vrstev	34
Tab. 8.1 Vybrané vazby a poloha jejich absorpčních peaků v oblasti kolem 1000 cm ⁻¹	38
Tab. 8.2 Vazebná energie chemických vazeb [37]	39
Tab. 8.3 Vybrané vazby a poloha jejich absorpčních peaků v oblasti kolem 2000 cm ⁻¹	39
Tab. 8.4 Vybrané vazby a poloha jejich absorpčních peaků v oblasti kolem 3500 cm ⁻¹	40
Tab. 8.5 Tabulka vazeb Ramanova spektra	42
Tab. 9.1 Optické šířky zakázaných pásu u vrstev se zředěním R = 0, 1, 2	47

Seznam symbolů

E	energie fotonů	[eV]
E_g	šířka zakázaného pásu	[eV]
N	komplexní index lomu	[-]
n	index lomu	[-]
k	extinkční koeficient	[-]
A	absorbance	[-]
T	spektrální propustnost	[-]
T_{int}	integrální propustnost	[-]
λ	vlnová délka	[m]
ν	vlnočet	[m ⁻¹]
α	absorbční koeficient	[m ⁻¹]
$h\nu$	energie částice	[eV]
c	rychlost světla ve vakuu	[ms ⁻¹]
h	Planckova konstanta	[eVs]
σ, π	stav polarizace paprsku světla	[-]
Δ	fázový posun	[°]
Ψ	úhel natočení	[°]
p_T	pracovní tlak	[Pa]
P_{rf}	vysokofrekvenční výkon	[W]
R	zředění	[-]
t	tloušťka vrstvy	[m]
I	intenzita záření	[mW/cm ²]
T_s	teplota substrátu	[°C]
f	frekvence	[Hz]
R^*	mikrostrukturní faktor	[%]
k_{in}	vlnový vektor	[-]
E	intenzita elektrického pole	[V/m]
B	magnetická indukce	[T]
Θ	úhel dopadu záření	[°]
Θ_m	mezní úhel dopadu záření	[°]
d_p	hloubka průniku	[m]

EPL	efektivní hloubka průniku	[m]
N	počet odrazů	[-]
Φ	průtok plynů	[sccm]
a_D	depoziční rychlost	[nm/min]
t	doba depozice	[s]

Seznam zkratk

TCO	transparentní vodivé oxidy
PVD	fyzikální depozice
CVD	chemická depozice
PECVD	plazmou podpořená chemická depozice
MBE	molekulární epitaxe
S	naprašování
PLD	pulzní laserová depozice
RF	radiová frekvence
UV	ultrafialové záření
Vis	viditelné záření
IR	infračervené záření
NIR	blízké infračervené záření
MWIR	střední infračervené záření
FIR	vzdálené infračervené záření
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
HSM	high stretching mode
LSM	low stretching mode
DRIFTS	difúzní reflexe
ATR	zeslabená totální reflexe
TO	příčný optický mód
TA	příčný akustický mód
LO	podélný optický mód
LA	podélný akustický mód
sccm	standardní krychlový centimetr za minutu
N ₂ O	oxid dusný
SiH ₄	silan
SiO ₂	oxid křemičitý
SiO _x N _y	křemíkový oxonitrid
a-Si:H	amorfní hydrogenizovaný křemík
a-SiO ₂	amorfní oxid křemičitý
a-SiO _x N _y :H	amorfní hydrogenizovaný křemíkový oxonitrid

1 Úvod

Svět kolem obnovitelných zdrojů elektrické energie se neustále vyvíjí. Solární články pro fotovoltaické aplikace tomu nejsou výjimkou. Lidé se snaží snižovat výrobní náklady, což je spojeno se zvyšováním objemu produkce, zvyšováním účinnosti a snižováním spotřeby materiálů, jejichž energetická náročnost výroby je vysoká. Veškeré zvyšování účinnosti a snižování spotřeby výrobních materiálů má své teoretické i praktické limity, které nelze překročit. I. generace solárních článků je založena na technologii krystalického křemíku. Křemík je sice druhý nejrozšířenější prvek v zemské kůře, ale jeho energetická náročnost výroby je vysoká. Vývoj se tedy posunul k II. generaci solárních článků, které jsou založeny na bázi tenkých vrstev a podařilo se investiční náklady na výrobu snížit. Bohužel jsou zatím tyto solární články vyráběny s nižší účinností, než tomu bylo u předchozí generace, ale vývoj je stále v pohybu a účinnost roste. Naproti nižší účinnosti tenkovrstvých solárních článků převažují jiné výhody, jako nižší spotřeba polovodičových materiálů, nižší spotřeba energie při výrobě, nízké výrobní náklady, vyšší účinnost při vyšších teplotách a nízkých úrovních slunečního záření, které v součtu dávají vyšší celkovou roční produkci elektřiny na jednotku instalovaného výkonu. Tato práce je právě zaměřena na studium transparentních oxidů s řízenými vlastnostmi pro tenké vrstvy solárních článků. [1]

Vlastním cílem diplomové práce je vytvořit sérii studovaných tenkých vrstev pro fotovoltaické aplikace. Tato série bude obsahovat analyzované mikrostrukturní složení tenké vrstvy a vypočítané optické parametry (optická šířka zakázaného pásu, index lomu a propustnost). Tyto známé mikrostrukturní a optické parametry tenkých vrstev mohou dále sloužit pro další výzkum či výběr těchto tenkých vrstev do konečného využití.

2 Dielektrická tenká vrstva

Pro začátek bude vysvětlena dielektrická tenká vrstva. Tento pojem se skládá z dielektrika a tenké vrstvy. Následně budou rozebrány tyto dva pojmy zvlášť pro lepší pochopení.

Dielektrikum je látka, která má vlastní elektrické pole a je schopná polarizace. Platí zde, že každý izolant je dielektrikum, nikoliv však naopak. Velice důležitý jev je polarizace dielektrika. Ten nastává vlivem vnějšího elektrického pole, kde jsou jádra atomů, ionty a elektrony přitahovány k opačně nabitým elektrodám, ale tomuto pohybu brání vazebné síly nebo tepelný pohyb molekul. Při působení vnějšího elektrického pole dochází tedy k posunu elektrických nábojů v látce a vzniká dipólový moment. [2]

Tenká vrstva je velice složitý pojem na vysvětlení. Používá se v různých výrobních odvětvích a každé toto odvětví si ji definuje pro své účely malinko jinak. V oboru výroby solárních článků se tloušťka tenké vrstvy pohybuje v rozmezí od desítek nanometrů až po jednotky mikrometru.

Solární články prošly během uplynulých let velkým vývojem. První generace solárních článků je charakterizována tím, že je na bázi křemíkových substrátů (waferů). Z důvodu velké spotřeby křemíku na substráty a P-N přechody se vyvinuly solární články druhé generace na bázi tenkých vrstev. Tenké vrstvy se nanášejí pomocí různých technologií především na sklo. Spotřeba materiálu, tloušťka vrstev a cena je znatelně menší než u předchozí generace. Nevýhoda je zatím menší účinnost. S dalším vývojem se ale počítá, že tato účinnost stále poroste a časem bude srovnatelná s účinností článků první generace. Solární články třetí generace na bázi organických látek jsou prozatím ve stádiu vývoje. [3]



Obr. 2.1 Struktura solárního článku II. generace

Struktura solárního článku na bázi tenkých vrstev je patrná z obr. 2.1. Patří mezi ně přední ochranná vrstva ze skla, vrstva transparentních vodivých oxidů (TCO), antireflexní vrstva, absorpční p-i-n vrstva a zadní kontakt např. ze stříbra (Ag). TCO vrstva slouží jako horní kontaktní elektroda a zároveň musí být propustná (transparentní) pro sluneční záření. Absorpční p-i-n vrstva je tvořena polovodiči, které jsou dopovány buď na typ p nebo na typ n a jsou odděleny intrinsickou vrstvou. Předmětem této práce je studium především antidrazivých vrstev, která brání náhlému opuštění slunečního paprsku ze struktury panelu a zvyšují tím cestu přeměny slunečního záření na elektrickou energii.

2.1 Materiály substrátů pro tenké vrstvy

Pro konečné užití tenkých vrstev jsou především důležité různé vlastnosti těchto vrstev. Tyto vlastnosti se zjišťují podrobováním vzorků měřením. Aby se mohly tyto měření provádět, musí se tenká vrstva vytvořit na substrát. Substráty jsou tvořeny z materiálů se známými optickými vlastnostmi, které vyhovují měřicím metodám. Některé metody (např. UV/Vis spektrofotometrie) pracují na prostupu světla měřicím vzorkem a některé (např. spektroskopická elipsometrie) zase na odrazu světla od měřicího vzorku. U dalších metod (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací a Ramanova spektroskopie) je vhodné kombinovat měření vrstev deponovaných jak na křemíkovém substrátu, tak i na skle Corning. Jako substráty se tedy používají monokrystalický křemíkový wafer a speciální druh skla zvaný Corning.

Monokrystalický křemík je vyráběn Czochralského metodou. Metoda spočívá v pomalém vytahování pevného krystalu z kapalně taveniny na zárodku vysoce kvalitního materiálu. Používají se zde různé typy speciálních kelímků, do kterých se vkládá roztavený materiál. Při růstu materiálu je velmi důležité udržovat v peci stálé podmínky. Monokrystalický křemík může být vyroben s různými parametry, mezi které spadá např. tloušťka, orientace a rezistivita. Křemík používaný jako substrát pro tyto experimenty je P-typ dopován bórem s orientací (100), rezistivitou 3-25 Ωcm a tloušťkou 610 – 640 μm . [4]

Druhým materiálem používaným jako substrát je Corning. Corning je speciální druh skla, který díky svým optickým a mechanickým vlastnostem nachází širokou oblast využití od letectví až po displeje mobilních telefonů. Přesné označení použitého substrátu nese název Corning Eagle 2000. Tento druh se vyznačuje především nízkou hustotou skla, vyšší chemickou odolností, pokročilými tepelnými vlastnostmi a vysokou propustností.

2.2 Materiály pro tenké vrstvy

Při depozičních technologiích se jako výchozí prekurzor pro tenké vrstvy používají plyny. Při tomto experimentování se využíval oxid dusný (N_2O) a silan (90% SiH_4 ředěný v argonu 10%), respektive jejich zředění. Při příslušném zředění SiH_4 a N_2O lze získat oxid křemičitý (SiO_2) nebo křemíkový oxonitrid (SiO_xN_y). Tyto sloučeniny vykazují dobře kontrolované indexy lomu rozmezí od 1,46 až do hodnoty větší než 2,7. To umožňuje kombinaci požadovaných dielektrických vlastností vrstev SiO_2 s nízkou permeabilitou a SiN vrstev s chemickou odolností k optimalizaci SiO_xN_y vrstev s indexem lomu 2 pro přední vrstvy solárních článků. Fatka ukazuje, že zvyšující se průtok N_2O je doprovázen snížením indexu lomu materiálu. Máme tedy jeden ze způsobů, jak efektivně ovládat index lomu materiálu. Dalším způsobem jak ovládat index lomu je změna depozičního výkonu. Při zvýšení depozičního výkonu roste index lomu. [5], [6]

SiO_xN_y byl studován pro mnoho aplikací v mikroelektronice a optoelektronickém průmyslu jako pasivační vrstvy, tenké vrstvy dielektrik a optické vlnovody pro mikroelektronické systémy. [7], [8], [5]

SiO₂ vrstvy se pomocí nižšího indexu lomu mohou využít pro zadní odraznou vrstvu solárních článků. Další své využití nachází v oboru telekomunikací na výrobu optických vláken a při mnoha dalších aplikacích. [5]

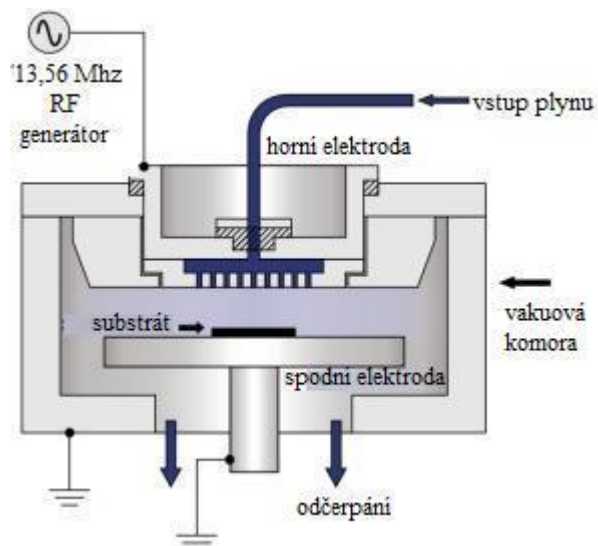
3 Depoziční aparatura

Pro přípravu tenkých vrstev pro fotovoltaické aplikace slouží tzv. depoziční aparatury. Depoziční aparatury používají dvě základní technologie přípravy tenkých vrstev. Jsou jimi fyzikální (PVD) a chemická depozice (CVD). Některé technologie se mohou prolínat a využívat fyzikálně - chemických procesů jako např. molekulární epitaxe (MBE – Molecular Beam Epitaxy). Fyzikální depozice používá mechanické, elektromechanické, nebo termodynamické prostředky k výrobě tenkých vrstev. Proces není doprovázen žádnou chemickou reakcí. Mezi tyto depozice patří napařování (S – Sputtering), napařování, pulzní laserová depozice (PLD – Pulsed Laser Deposition) a katodová depozice. Chemická depozice využívá k vytváření tenkých vrstev chemické reakce v plynné či kapalinné fázi. Mezi tyto depozice patří např. chemická depozice z plynné fáze (CVD – Chemical Vapor Deposition) a plazmou podpořená chemická depozice (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). [9]

3.1 PECVD

V této kapitole bude více přiblížena technologie PECVD, která byla využita pro přípravu tenkých vrstev studovaných v této diplomové práci. Jedná se tedy o pokročilejší CVD technologii, která je iniciována plazmou. Metoda je založena na působení elektrické energie (nízkofrekvenční obloukový výboj) na plyn. Elektrony s vysokou energií se sráží s těžkými molekulami plynu a produkují se vysoce reaktivní částice. Plazma se budí vysokofrekvenčním (RF) polem. Jako plyny se nejčastěji používají oxid dusný (N₂O), silan (SiH₄), dusík (N₂), amoniak (NH₃), kyslík (O₂) a argon (Ar). Při příslušném zředění těchto plynů lze získat amorfnní nebo polykrystalické vrstvy, které mají výhodné optické vlastnosti např. oxid křemičitý (SiO₂), nitrid křemíku (SiN), křemíkový oxonitrid (SiO_xN_y) či amorfnní hydrogenizovaný křemík (a-Si:H). Hlavní výhodou této technologie je, že se dosahuje depozice při nižších teplotách než u metody CVD. Mohou se tedy použít i substráty s nízkou

teplotou tání. Kromě toho tato metoda navíc umožňuje strukturální kontrolu, řízení mechanických a optických vlastností tenkých vrstev a to vše úpravou depozičních parametrů. [10], [11]

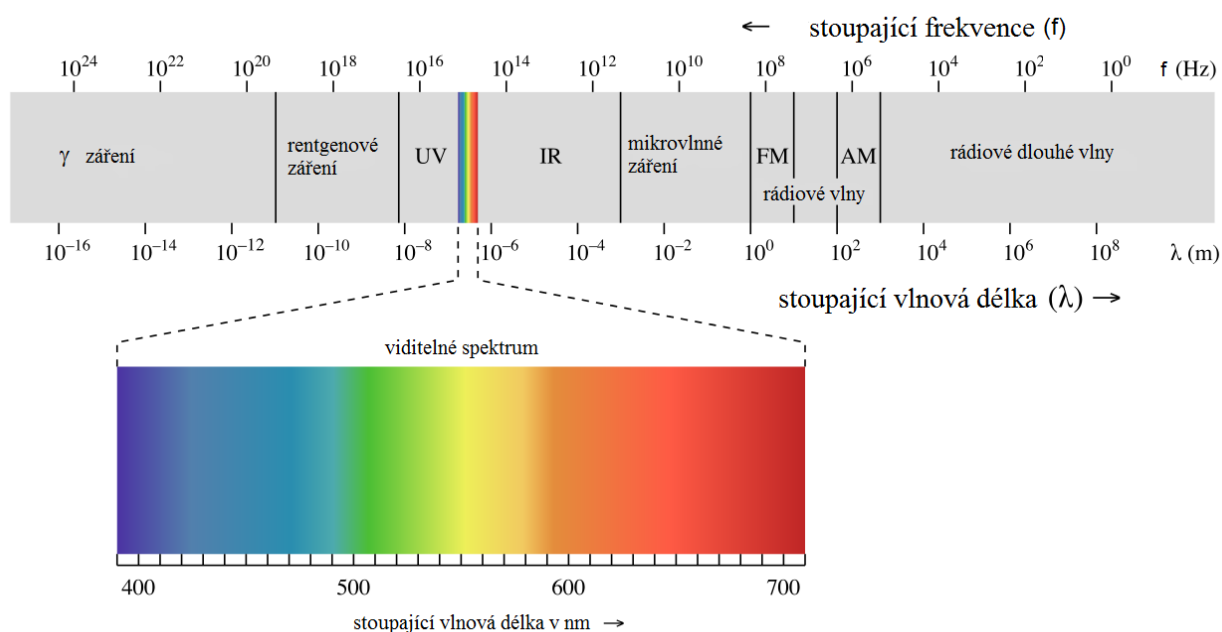


Obr. 3.1 Řez depoziční aparaturou [12]

Na obr. 3.1 je vidět řez z depoziční aparatury, který obsahuje vakuovou komoru, přívod plynů a vysokofrekvenční generátor o frekvenci 13,56 MHz. Napájecí zdroj je připojen k excitační kruhové elektrodě reaktoru (sprchová hlavice). Spodní kruhová elektroda je uzemněna a působí též jako držák vzorku.

4 Elektromagnetická spektroskopie

Elektromagnetická spektroskopie nebo-li zkráceně spektroskopie je vědní obor, který se zabývá měřením emise a absorpce různých vlnových délek všech záření. Metoda využívá interakci elektromagnetického záření s atomy či molekulami pozorovaného vzorku. Látky lze zkoumat v plynném, kapalném i pevném skupenství. [13], [14]



Obr. 4.1 Elektromagnetické spektrum

Obr. 4.1 obsahuje elektromagnetické spektrum vlnových délek a všech záření. V této práci se analyzují vzorky ve zkráceném spektru, které obsahuje ultrafialové záření (UV) v rozsahu vlnových délek 10 až 380 nm, viditelné spektrum (Vis) v rozsahu 380 až 780 nm a infračervené spektrum (IR) v rozsahu vlnových délek od 780 nm do 1 mm. Infračervené spektrum se může dělit ještě na blízkou (NIR - 780 nm až 5 μm), střední (MWIR - 5 až 30 μm) a vzdálenou (FIR - 30 μm až 1 mm) infračervenou oblast.

Dále jsou popsány podrobněji metody elektromagnetické spektroskopie, které byly využívány při analýze optických (UV/Vis spektrofotometrie a spektroskopická elipsometrie) a mikrostrukturních (FTIR spektroskopie a Ramanova spektroskopie) vlastností pomocí různých elektromagnetických spekter.

5 Metody pro analýzu optických vlastností

Mezi metody pro analýzu optických vlastností patří UV/Vis spektrofotometrie a spektroskopická elipsometrie.

5.1 Základní optické parametry

Mezi základní optické parametry, které jsou předmětem spektrofotometrického měření, patří pohltivost (absorbance), propustnost (transmittance), optická šířka zakázaného pásu a index lomu. Tyto parametry jsou důležité především z hlediska průchodu světelného záření tenkou vrstvou.

Propustnost (transmittance) je vyjadřována poměrem intenzity prošlého záření I ku intenzitě dopadajícího záření I_0 na příslušné vlnové délce, který má tvar [15]

$$T_{\lambda} = \frac{I}{I_0} [-]. \quad (5.1-1)$$

Je to bezrozměrná veličina, která bývá často násobena 100 a vyjadřována v procentech (%). Tato hodnota je závislá na tloušťce a struktuře vrstvy. V oblasti fotovoltaických aplikací se používá hodnota integrální propustnosti, která je definována jako plocha pod křivkou v daném rozsahu vlnových délek

$$T_{\text{int}} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T(\lambda) d\lambda, \quad (5.1-2)$$

kde významnou roli hraje oblast viditelného až blízkého infračerveného záření. Pokud tato hodnota dosahuje 90% a více, tak je pro antiodrazivé tenké vrstvy fotovoltaických aplikací vyhovující. [15]

Pohltivost (absorbance) udává kolik záření bylo pohlceno vzorkem. Definuje se jako dekadický logaritmus z transmittance

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I}, \quad (5.1-3)$$

kde A je absorbance, T transmittance a I/I_0 je poměr intenzit prošlého záření ku dopadajícímu záření na vzorek. [15]

Komplexní index lomu $N = n + ik$ se skládá z indexu lomu (n) a extenčního koeficientu (k), které jsou funkcí vlnové délky. Popisuje šíření elektromagnetického záření prostředím. Pro fotovoltaické aplikace je nutné znát indexy lomu různých tenkých vrstev. Stanovit se mohou pomocí spektroskopických metod jako je UV/Vis spektrofotometrie a spektroskopická elipsometrie.

Optická šířka zakázaného pásu E_g může být určena z absorpčního koeficientu α v oblasti střední absorpce pomocí následujícího vztahu

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = B \cdot (h\nu - E_g), \quad (5.1-4)$$

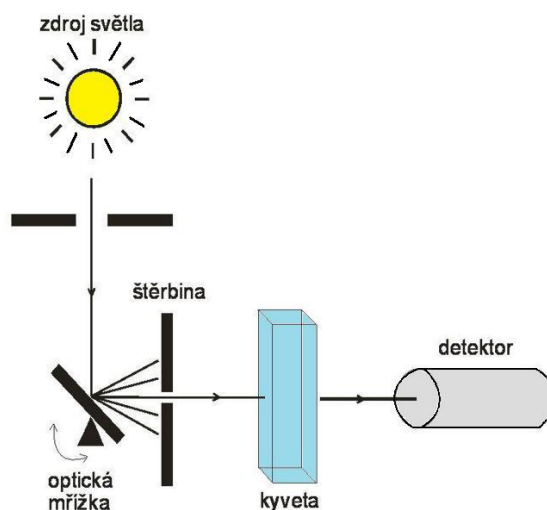
kde B je materiálová konstanta, $h\nu$ je energie fotonů [eV] a α je absorpční koeficient [m^{-1}]. [16], [17]

5.2 UV/Vis spektrofotometrie

UV/Vis spektrofotometrie je jedna z nejzákladnějších metod a používá se především u chemických aplikací. Je založena na absorpci elektromagnetického záření při průchodu pozorovaným vzorkem. Měřicí rozsah je od ultrafialového po viditelné záření. Ve viditelné oblasti má každá barva svůj rozsah vlnových délek. Některé látky obsahují valenční elektrony, které mohou být excitovány do vyšší energetické hladiny elektromagnetickým zářením. Tyto látky pak absorbují záření o určité vlnové délce, která odpovídá rozdílu energií

obou elektronových hladin. Leží-li absorbované záření ve viditelné oblasti spektra, látka se bude jevit jako barevná. [18], [15]

Měřicí přístroje používané u této metody se nazývají spektrofotometry. Tyto přístroje měří propustnost či pohltivost dopadajícího záření a umožňují měřit absorpční spektrum v určitém úseku vlnových délek.

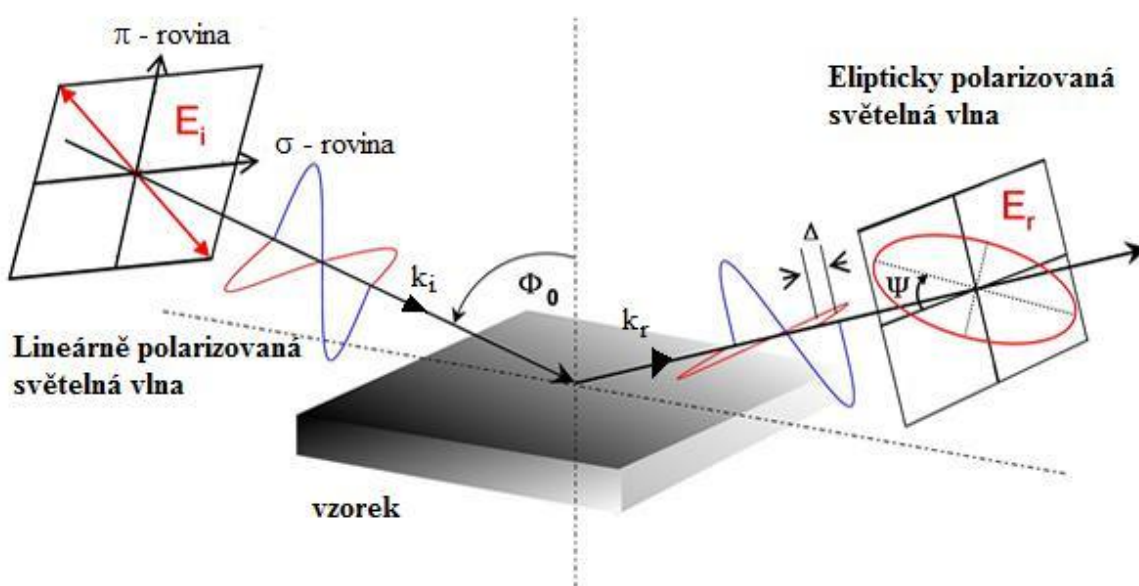


Obr. 5.1 Uspořádání spektrofotometru [15]

Na obr. 5.1 je vidět uspořádání spektrofotometru. Spektrofotometr obsahuje zdroj světla, kterým může být pro viditelné záření např. halogenová žárovka. Pro ultrafialové záření může být použita např. deuteriová lampa či pro celý rozsah záření např. xenonová výbojka. Dále světlo dopadá na optickou mřížku, která slouží jako monochromátor a jejím nakláněním lze plynule měnit vlnovou délku. Rozsah vlnových délek, které dopadají na kyvetu se studovaným vzorkem určuje štěrbina umístěná mezi optickou mřížkou a kyvetou. Nakonec dopadá záření na detektor, kterým je zpravidla fotodioda, kde se vyhodnotí intenzita dopadajícího záření, která se srovná s intenzitou procházející prázdnou kyvetou a určí se propustnost či pohltivost vzorku. [15]

5.3 Spektroskopická elipsometrie

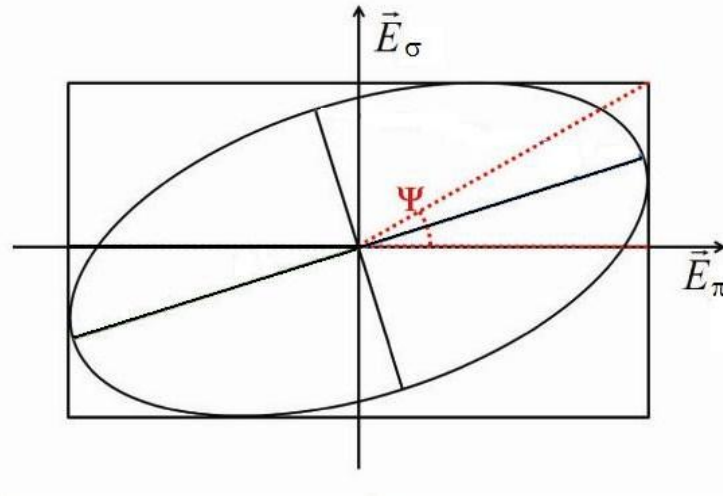
Elipsometrie patří mezi neinvazivní a nedestruktivní měřicí metody k získávání optických vlastností pozorovaného vzorku pomocí odražených světelných vln. Metoda měří relativní změnu polarizace, a tudíž není závislá na absolutní intenzitě. Měření je proto velmi přesné a reprodukovatelné. Lineárně polarizované světlo dopadá pod určitým úhlem na měřený vzorek a po odrazu mění toto světlo polarizační stav. Stává se elipticky polarizované. Tato myšlenka je pro lepší představu znázorněna na obr. 5.2. [19]



Obr. 5.2 Princip elipsometrie [20]

Dopadající lineárně polarizovaná světelná vlna je dána vektorem, který míří ve směru šíření světla vlny. Tento vektor je nazýván vlnovým vektorem a značí se k_i . Vektor intenzity elektrického pole E a vektor magnetické indukce B jsou kolmé na vlnový vektor k_i . Vektor intenzity elektrického pole E je vybrán jako vektor charakterizující polarizaci světelné vlny, a proto na obr. 4.2 je zobrazen pro přehlednost pouze vektor E . Vektor E je rozložen na složku E_π , která leží v rovině dopadu π a složku E_σ ležící kolmo na rovinu dopadu. Tyto složky jsou navzájem kolmé a kolmé k vlnovému vektoru k_i . Složky π a σ vektoru intenzity elektrického pole E mohou být vnímána jako kmitání s amplitudou a fází a definují polarizaci dopadajícího a odraženého záření. Po odrazu světelné vlny od povrchu se změní lineární polarizace

na eliptickou. To znamená, že amplituda a fáze složek π a σ vektoru intenzity elektrického pole \mathbf{E} se mění a přínutí koncový bod \mathbf{E} pohybovat se v elipse. [19]



Obr. 5.3 Polarizační elipsa [21]

Polarizační elipsa (obr. 5.3) může být popsána v různých soustavách v závislosti na aplikaci. Pro elipsometrické měření je stav polarizace popsán veličinami Ψ a Δ . Tyto veličiny představují poměr amplitud mezi fázemi složek σ a π vektoru intenzity elektrického pole \mathbf{E} ($\tan \Psi$) a fázový rozdíl (Δ) mezi nimi. Vztah mezi těmito dvěma parametry se popisuje pomocí hlavní elipsometrické rovnice [21]

$$\rho = \tan \psi \cdot e^{i\Delta} = \tan \psi (\cos \Delta + i \sin \Delta). \quad (5.3-1)$$

Pro kladné hodnoty Δ polarizační vektor rotuje ve směru pravé ruky a pro záporné hodnoty Δ rotuje ve směru levé ruky směru šíření vlny. [21]

6 Metody pro analýzu mikrostrukturních vlastností

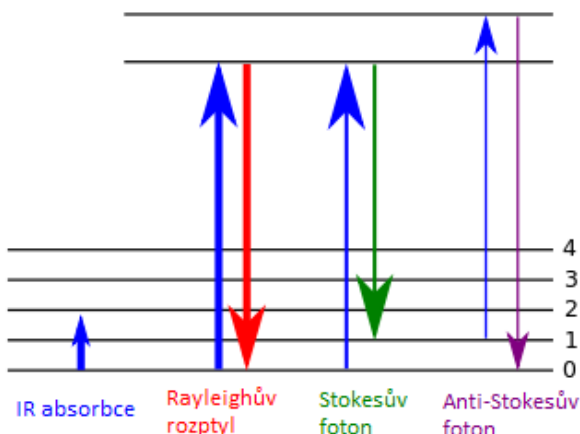
Mezi metody pro analýzu mikrostrukturních vlastností patří infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací a Ramanova spektroskopie.

6.1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je metodou vibrační molekulové spektroskopie. Metoda je vhodná pro identifikaci látek z hlediska jejich složení, struktury a vlastností. Je založena na nepružném rozptylu, nebo-li Ramanův rozptyl, monochromatického světla ve viditelné, blízké infračervené nebo blízké ultrafialové oblasti. Jako zdroj monochromatického záření je použit laser. Laserový paprsek (dopadající fotony) interagují s molekulárními vibracemi, což má za následek předávání energie vibračním a rotačním stavům atomů a molekul. Dopadající fotony vyvolají v prostředí se vzorkem tři druhy rozptylů: Rayleighův, Stokesův a anti-Stokesův. [22], [23], [24]

U Rayleighova elastického rozptylu je molekula excitována fotonem o energii $E_0 = h \cdot \nu_0$ na virtuální energetickou hladinu. Při návratu molekuly do základního stavu se emituje stejné množství energie $E = h \cdot \nu_0$. Tento rozptyl nenese žádnou analytickou informaci, protože při něm nedochází ke změně vlnočtu a je proto odfiltrován. U Stokesova rozptylu se elektron vrací do vyšší energetické hladiny, než ze které byl vybuzen a dojde k vyzáření fotonu s větším vlnočtem, než má budící laser. Naopak u Anti-Stokesova rozptylu se elektron vrací do nižší energetické hladiny a dojde tedy k vyzáření fotonu s kratším vlnočtem. [23], [24]

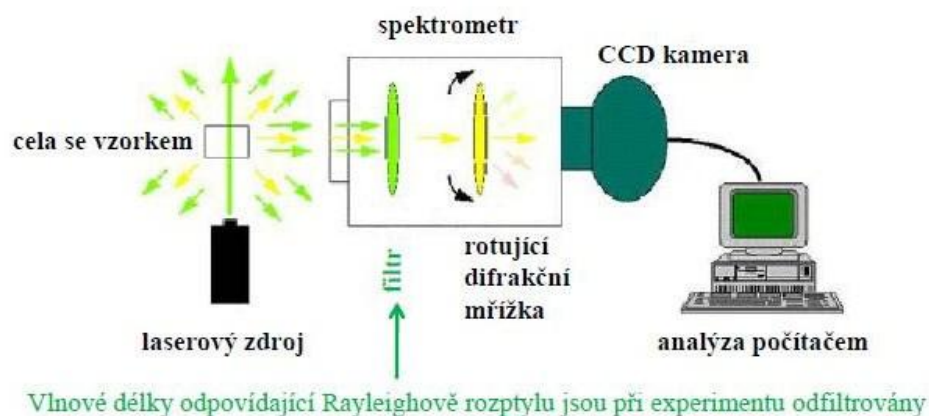
Pro lepší představu jsou rozptýly znázorněny na obr. 6.1.



Obr. 6.1 Přechody mezi energetickými hladinami [23]

Ramanův jev tedy popisuje posun vlnové délky rozptýleného záření od excitačního záření. Každá látka má svůj charakteristický posun vlnočtu, a proto se může na základě této metody určit, o jaké chemické složení vzorku se jedná. [23]

Základní uspořádání Ramanova spektrometru je vidět na obr. 6.2. Soustava musí obsahovat základní části jako jsou excitační laser, filtrační prvky, spektrometr a detektor. Popis následujícího obrázku je zcela jednoduchý. Upevněný vzorek je osvětlen excitačním laserem a rozptýlené záření proniká do analyzátoru. Filtr odstraní Rayleighův rozptyl a ponechá jen záření odlišných vlnočtů. Difrakční monochromátor rozdělí záření dle vlnové délky a elektrooptické zařízení je převede na signál, který dále zpracuje počítač. Výsledkem tohoto procesu je graf závislosti intenzity záření na vlnočtu. [23], [24]



Obr. 6.2 Ramanův princip [24]

6.2 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická metoda používaná k určení strukturních a optických vlastností látek. Měřenými optickými vlastnostmi bývá především propustnost, absorpce, emise a dopadajícího záření. Zkoumat můžeme pevné, plynné i kapalně vzorky. Při měření se využívá zdroj světla s vlnovou délkou infračervené oblasti 0,78 – 1000 μm , což odpovídá vlnočtům 12800 – 10 cm^{-1} . Infračervená oblast je rozdělena na blízkou, střední a vzdálenou. Nejvíce používanou oblastí z hlediska organické chemie je střední infračervená oblast na vlnočtu 4000 – 200 cm^{-1} . [25], [26], [27]

Metoda je založen na principu absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází k rotačně vibračním změnám energetických stavů molekuly v závislosti na změně dipólového stavu molekuly. Zdrojem infračerveného záření je keramická tyčinka okolo které je obtočené vlákno. Vlákno tyčinku zahřeje nad teplotu 1000 $^{\circ}\text{C}$ a tyčinka následně emituje spojité infračervené záření. Dopadá-li infračervené záření na vzorek a jeho energie záření je rovna energii některé z molekulových vibrací, tak je záření pohlceno vzorkem (absorbance). V opačném případě dochází k propustnosti (transmitanci) elektromagnetického záření skrz vzorek. Výsledná spektra jsou závislosti pohltivosti či propustnosti na vlnočtu dopadajícího záření. [25]

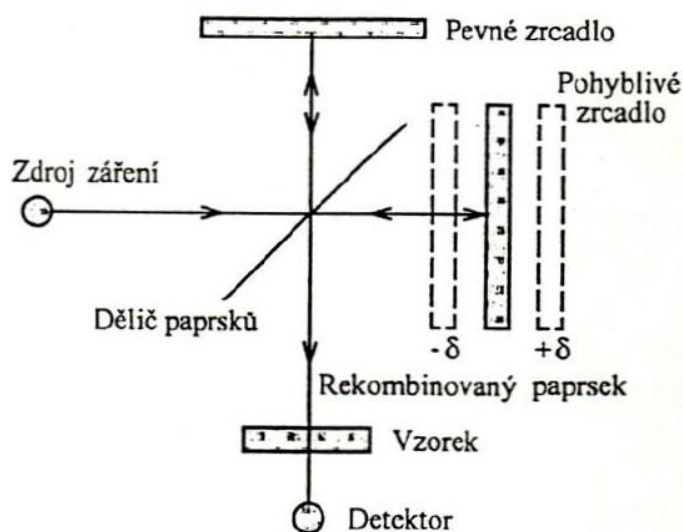
Pomocí FTIR spektrometrie se dá určit tzv. mikrostrukturní faktor R^* . Ten vyjadřuje poměr vodíku vázaného v dihydridech SiH_2 (high stretching mode = HSM) na pozici $\sim 2090 \text{ cm}^{-1}$ k celkovým vazbám vodíku v monohydridech SiH (low stretching mode = LSM) na pozici $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ a dihydridech SiH_2 . Tento faktor udává informaci o kvalitě vrstvy. Pokud jeho hodnota dosahuje $< 10\%$, je vyhovující a má nízkou hodnotu dutin. Faktor je dán vztahem

$$R^* = \frac{\int I_{\text{SiH}_2}(\nu) d\nu}{\int I_{\text{SiH}_2}(\nu) d\nu + \int I_{\text{SiH}}(\nu) d\nu} = \frac{\text{HSM}}{\text{HSM} + \text{LSM}}, \quad (6.2-1)$$

kde integrální intenzity odpovídají plochám pod dekomponovaným peakem, respektive počtu vazeb absorpčních pásů LSM a HSM dekomponovaných spekter. [28]

6.2.1 Dělení infračervených spektrometrů

Přístroje pracující v infračervené spektroskopii lze rozdělit na dvě základní skupiny z hlediska jejich konstrukčního uspořádání a principu funkce. Dříve se používaly tzv. disperzní spektrometry s mřížkovým monochromátorem, které pracují na principu rozkladu světla. Tyto spektrometry mají ale své nedostatky, mezi které patří především pomalost získávání spektra, malá citlivost, nízký poměr signálu k šumu, nemožnost získat dostatečně velké rozlišení v širokém rozsahu vlnočtů a obtížnost měření silně absorbujících vzorků. Časem se technologie vyvinula a vynalezly se infračervené spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR spektrometry), které svými vlastnostmi téměř zcela nahradily disperzní spektrometry. FTIR spektrometry převádí interferometricky získaný signál Fourierovou transformací na infračervené spektrum. Základem těchto spektrometrů je tzv. Michelsonův interferometr, jehož princip je znázorněn na obr. 6.3. Záření ze zdroje je přivedeno na polopropustný dělič paprsků, který jednu polovinu paprsků propustí k pohyblivému zrcadlu a druhou polovinu paprsků odrazí směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se následně odráží od obou navzájem kolmých zrcadel zpátky na dělič paprsků a podle polohy pohyblivého zrcadla se buď sčítají nebo odčítají. Dochází k interferenci. Změnou optického dráhového rozdílu δ obou paprsků generuje signál dopadající na detektor interferogram. Ten se následně převede Fourierovou transformací na infračervené spektrum. Mezi hlavní výhody FTIR spektrometrů patří především vysoká světelnost, velká rozlišovací schopnost, vlnočtová správnost získaného spektra, velká rychlost záznamu a možnost měřit v širokém vlnočtovém rozsahu. [25], [29]



Obr. 6.3 Michelsonův interferometr [29]

6.2.2 Měřicí techniky

Infračervená spektra látek můžeme dostávat pomocí dvou základních technik měření. Patří sem transmisní techniky a odrazné (reflexní) techniky.

Transmisní technika měří infračervené spektrum látek ve stavu plynném, kapalném či pevném. K měření těchto spekter používáme většinou kyvet, zhotovených z vhodného optického materiálu (NaCl, KBr), který je propustný pro infračervené záření. Tyto materiály bohužel disponují několika nevýhodami, mezi které patří rozpustnost ve vodě, v alkoholech, kyselinách a dalších polárních látkách. Proto byly vyvinuty jiné materiály jako je např. ZnSe a KRS-5 (směsný krystal jodidu a bromidu thallného), které jsou vůči těmto prostředím odolné. Pro měření kyselých a vodných roztoků se používá chloridu stříbrného, který je ovšem velice citlivý na světlo. K měření infračervených spekter lze využít ještě dalších materiálů, které ale propouštějí záření v poměrně úzké oblasti spektra. Patří sem např. infrasil (křemenné sklo), polyetylen, CaF₂ apod. Látky v pevném stavu mají ještě podrobnější rozdělení měřících technik na přímé transmisní techniky, techniku lisování tablet a techniku suspenzí. [29]

Odrážných technik je v infračervené spektroskopii celá řada jako např. metoda zrcadlového odrazu (Specular Reflection), metoda difúzní reflexe - DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) a metoda zeslabené totální reflexe - ATR (Attenuated Total Reflectance). Jejich použití vyplývá z toho, o jaký typ měřeného vzorku se jedná. Vzorky mohou být pevné, kapalné nebo silně viskózní. U pevných vzorků nás zajímá především reflexe na jednoduchém povrchu nebo absorpce tenké vrstvy na zrcadlově odrážejícím povrchu. Následně bude podrobněji přiblížena metoda zeslabené totální reflexe - ATR, pomocí které se získávají infračervená spektra ze spektrometrického měření s Fourierovou transformací (FTIR). [29]

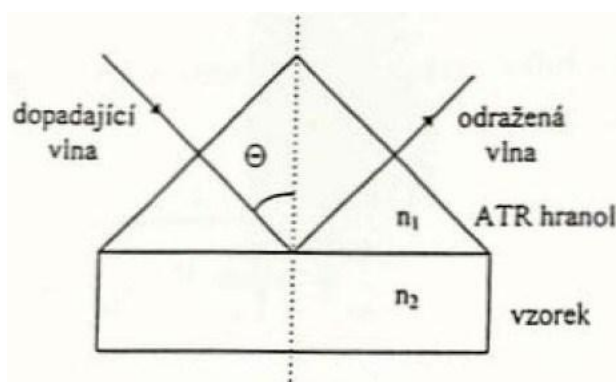
ATR je moderní technika, vhodná pro silně absorbující kapalné a viskózní vzorky, gely, pasty, polymerní vrstvy a práškové vzorky. Metoda se volí především tehdy, kdy se studuje povrch pozorovaného materiálu. Metoda pracuje na principu totální vnitřní reflexe infračerveného záření při průchodu krystalem o velkém indexu lomu. ATR krystal je v těsném kontaktu se vzorkem, ve kterém vzniká při totálním odrazu na rozhraní opticky hustšího prostředí (ATR hranol) s prostředím opticky řidším (pozorovaný vzorek) absorpční vlna. Vlna

exponenciálně klesá se vzdáleností od rozhraní. ATR metoda je ovlivňována řadou faktorů, jakými jsou [29]:

- **Vlnová délka IR záření** – relativní intenzity pásů v ATR spektru klesají s rostoucím vlnočtem ve srovnání s transmisním spektrem téhož vzorku -> to plyne ze závislosti hloubky průniku na vlnové délce [29]
- **Index lomu** – k totálnímu odrazu dochází v případě, že úhel dopadu záření Θ splňuje podmínku

$$\sin \Theta_m = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{pro } \Theta \leq \Theta_m, \quad (6.2.2-1)$$

kde Θ_m je tzv. mezní úhel. Z podmínky lze vyčíst, že s narůstajícím indexem lomu krystalu klesá kritický úhel a klesá hloubka průniku; [29]



Obr. 6.4 Totální odraz na rozhraní ATR hranol – vzorek [29]

- **Hloubka průniku** – je definována vztahem

$$d_p = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot n_1 \sqrt{\sin^2 \Theta - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}}, \quad (6.2.2-2)$$

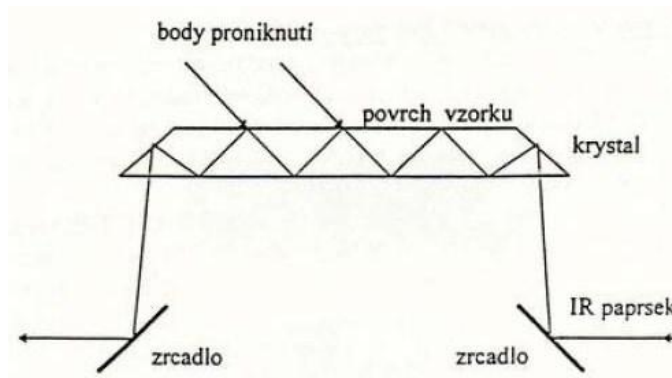
kde λ je vlnová délka dopadajícího záření, Θ je úhel dopadu a n_1 respektive n_2 jsou indexy lomu ATR hranolu a vzorku; [29]

- **Tvar ATR krystalu** – podle tvaru krystalu a geometrie procházejícího IR paprsku lze rozlišit jednodrazové (obr. 6.4) a víceodrazové (obr. 6.5) ATR krystaly. U

víceodrazových ATR krystalů je třeba uvažovat navíc efektivní hloubku vniku (EPL). Ta je definována vztahem

$$EPL = d_p \cdot N \quad N = \frac{1}{t} \cotg \Theta, \quad (6.2.2-3)$$

kde N je počet odrazů, l je délka krystalu, t je tloušťka krystalu a Θ je úhel dopadu; [29]



Obr. 6.5 Víceodrazový ATR krystal [29]

- **Úhel dopadu** – úhel dopadu paprsku IR záření má tři vlivy na ATR spektrum vzorku:
 - musí být větší než je kritický úhel pro dosažení totální reflexe
 - určuje počet odrazů v krystalu
 - ovlivňuje hloubku průniku; [29]
- **Kontakt vzorku s krystalem** – kontakt musí být těsný, jelikož intenzita evanescentní vlny velmi rychle klesá; [29]
- **Materiál ATR krystalu** – u materiálu má vliv především index lomu, oblast propustnosti IR záření a chemické vlastnosti krystalu (odolnost proti agresivním látkám). Mezi používané ATR krystaly patří KRS-5 ($n \approx 2,4$), ZnSe ($n \approx 2,4$), Si ($n \approx 3,5$) a Ge ($n \approx 4$); [29]

7 Postup při deponování tenkých vrstev

V této kapitole je popsán celý postup při deponování tenkých vrstev od dodání materiálu po hotový vzorek připravený k testování. Materiály pro substráty (monokrystalický křemík a Corning) se dodávají v podobě desek. Křemík byl dodán v podobě kulatých waferů o poloměru 15 cm a tloušťkou 610 – 640 μm . Pro experimentální účely jsou dostatečné substráty o velikosti 1,5 x 1,5 cm^2 . Na destičce se tedy vytvoří mřížka o velikosti těchto čtverců a rozřeže se diamantovým perem. Máme tedy připraven substrát o potřebné velikosti. Povrch substrátu je ale plný nečistot a následuje proto čištění, které má dva kroky. Nejdříve se substráty ponoří do kádinky s acetonem, která je umístěna do ultrazvukové myčky na 20 minut. Tímto krokem se odstraní mastnoty a drobné nečistoty a zlepší se přilnavost tenkých vrstev. Po vyjmutí z acetonu se substráty vysuší proudem horkého vzduchu. Substrát je připraven na nanesení tenké vrstvy. Jak už bylo zmíněno, zvolená metoda pro nanášení tenkých vrstev byla metoda PECVD. Depoziční aparatura pro tento experiment nese název SAMCO 220N (obr. 7.1).



Obr. 7.1 Depoziční aparatura SAMCO 220N

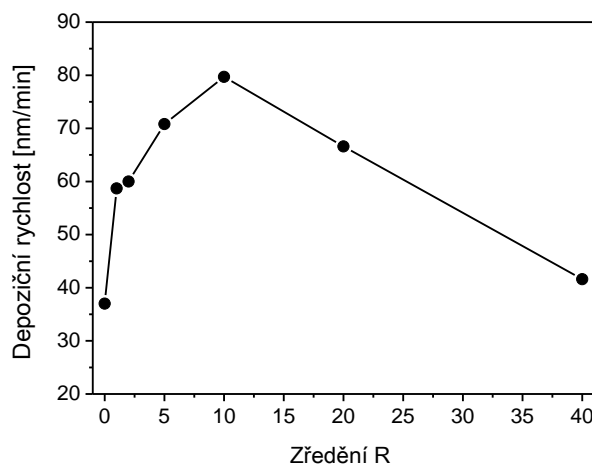
Vzdálenost mezi elektrodami byla při experimentu 25 mm. Po vložení do komory depoziční aparatury PECVD následuje iontové čištění po dobu 3 minut. Parametry tohoto

čištění jsou: 120 sccm oxidu dusného (N_2O) při tlaku 67 Pa. Před samotným čištěním a depozicí je v komoře tzv. základní tlak o hodnotě $9 \cdot 10^{-4}$ Pa. Depozice je prováděna při RF výkonu 50 W. Teplota substrátu při čištění i samotné depozici dosahuje hodnoty 250 °C. Metoda PECVD je založená na působení elektrické energie na plyn. Jako plynné výchozí látky byly použity oxid dusný (N_2O) a silan (SiH_4). Cílem bylo vytvořit sérii (7 ks) vzorků při různém zředění těchto dvou plynů při zachování depozičních parametrů: celkový průtok plynů $\Phi_{total} = 180$ sccm, teplota substrátu $T_S = 250^\circ C$, celkový pracovní tlak $p_T = 67$ Pa a RF výkon $P_{rf} = 50$ W. Každá vrstva byla vždy nanášena současně na monokrystalický křemíkový substrát a Corningový substrát. Bylo tedy vytvořeno 7 vzorků na křemíkovém a 7 vzorků na Corningovém substrátu. Tab. 7.1 obsahuje experimentální číslo vzorku, poměr zředění (R), průtoky plynů (Φ), depoziční rychlost (a_D), dobu depozice (t) a tloušťku vrstev, která byla určena na základě vyhodnocení výsledků z elipsometrie.

Tab. 7.1 Depoziční podmínky a tloušťky vrstev

Vzorek	R N_2O/SiH_4	Φ_{N_2O} [sccm]	Φ_{SiH_4} [sccm]	a_D^* [nm/min]	t [min]	Tloušťka [nm]
102_30	0	0	180	37,0	16'13''	688
102_33	1	16,4	163,6	58,7	10'13''	570
102_34	2	30	150	60,0	10'0''	628
102_35	5	60	120	70,8	8'28''	587
102_36	10	90	90	79,7	7'32''	637
102_37	20	120	60	66,6	9'0''	602
102_38	40	144	36	41,6	14'25''	615

Pozn.: Depoziční rychlost a_D^* byla určena na základě předchozího experimentu a slouží k vypočtení tloušťky tenké vrstvy.



Obr. 7.2 Závislost depoziční rychlosti na zředění

Na obr. 7.2 je vidět závislost zředění $R = (\Phi_{N_2O}/\Phi_{SiH_4})$ na depoziční rychlosti a_D . Z grafu lze vyčíst, že při zvyšování průtoku oxidu dusného (N_2O) vzrůstala depoziční rychlost z hodnoty 37 nm/min až skoro k hodnotě 80 nm/min. Této největší depoziční rychlosti bylo dosaženo při stejném zředění R, v poměru $\Phi_{N_2O}/\Phi_{SiH_4} = 90/90$. Následně při větším průtoku oxidu dusného (N_2O) než byl průtok silanu (SiH_4) depoziční rychlost opět klesla. Tento trend je potvrzen v několika odborných člancích mnoha vědci [30], [31]. Ti tvrdí, že reakční rychlost je omezena rychlostí kondenzace molekul kyslíku, na volném povrchu, což může být důvod nárůstu depoziční rychlosti se zvyšujícím se průtokem oxidu dusného (N_2O). Ovšem při vyšším průtoku N_2O než SiH_4 je reakční rychlost nepřímo úměrná koncentraci molekul kyslíku, a to má za následek zpomalení depoziční rychlosti. [32], [33]

8 Analýza mikrostrukturních parametrů ze spektroskopického měření

Tato kapitola obsahuje analýzu mikrostrukturních parametrů ze dvou měření. Jedná se o měření vzorků infračerveným spektrometrem s Fourierovou transformací (FTIR) a Ramanovo spektrometrem. Pomocí těchto metod lze zjistit, jaké vazby vznikaly při různých depozičních podmínkách.

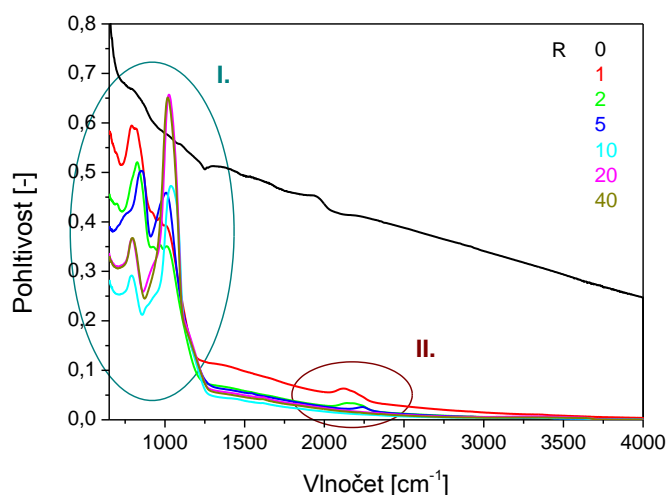
8.1 Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací (FTIR)

Měření v infračervené oblasti (FTIR) probíhá na spektrometru Nicolet 380 s ATR nástavcem (obr. 8.1). Parametry měření byly: rozlišení 4, počet skenů 128 a rozsah měření $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

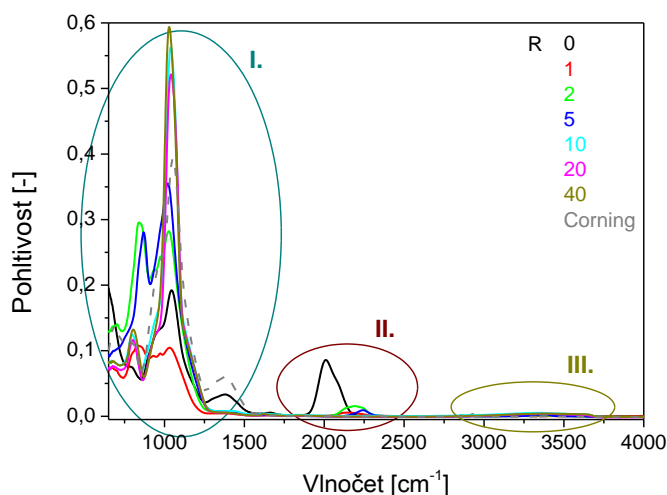


Obr. 8.1 FTIR spektrometr Nicolet 380 s ATR nástavcem

ATR nástavec pracuje na principu zeslabené úplné reflexe. Tato metoda vyžaduje dokonalý kontakt vzorku s krystalem, aniž by došlo k nějakému poškození vzorku. Jako krystal je zde použito Germanium. Vzorek se pak jednoduše pomocí přítlačného mechanismu přitlačí ke krystalu. Před každým měřením vzorku se musí nejdříve změřit spektrum pozadí se samotným ATR nástavcem, aby se následně mohlo odečíst od spektra měřeného vzorku. Proměří se postupně všechny vzorky vrstev deponovaných jak na křemíkovém substrátu, tak na Corningovém substrátu. Výsledkem jsou dva grafy, jeden na křemíkovém substrátu a jeden na Corningovém substrátu, závislosti pohltivosti na vlnočtu. Absorpční pásy se vytvořily vždy na těch vlnočtech, kde došlo k pohlcení infračerveného záření vzorkem, a tudíž k určitému typu molekulových vibrací. Absorpční pásy odpovídají jednotlivým vibračním módům. Absorpční pásy kolem vlnočtu 1000 cm^{-1} se lépe vyhodnocují na křemíkovém substrátu (obr. 8.2), protože u vrstev deponovaných na Corningovém substrátu dochází v oblasti $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ k ovlivnění infračerveného spektra vrstvy signálem z Corningového substrátu. Absorpční pásy kolem vlnočtu 2000 a 3200 cm^{-1} se zase lépe vyhodnocují na Corningovém substrátu (obr. 8.3).



Obr. 8.2 Naměřená infračervená spektra vrstev na Si substrátu

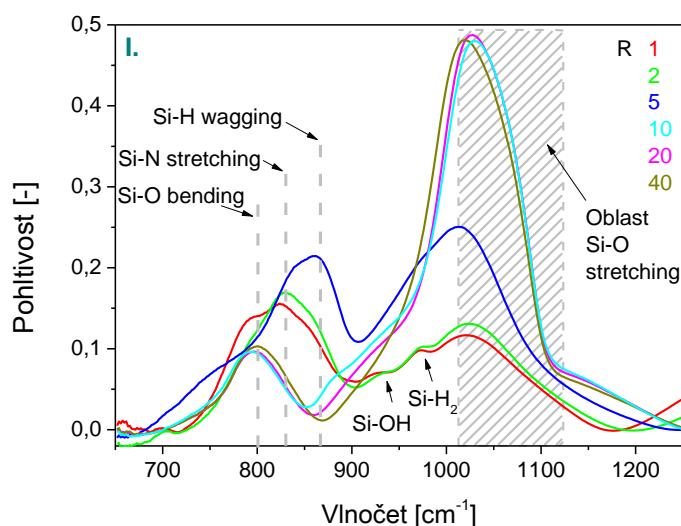


Obr. 8.3 Naměřená infračervená spektra vrstev na Corningovém substrátu

V programu PeakFit [34] si lze otevřít každé spektrum zvlášť, aby bylo možné naměřené spektrum dekomponovat na jednotlivé absorpční pásy odpovídající daným vibračním módům a tím najít přesné hodnoty vlnčetů příslušných vrcholů. Ukázku z programu PeakFit je možné prohlédnout si v příloze A. V odborné literatuře si lze dohledat, které vlnčetky odpovídají jakým typům vazeb. Následující tabulky (tab. 8.1, tab. 8.3 a tab. 8.4) obsahují souhrn vlnčetů, vazeb, typů vazeb a referencí, ve kterých se mohou tyto údaje dohledat. Pro lepší přehlednost byly tabulky rozděleny do 3 hlavních oblastí, kde se tyto vazby vyskytovaly. Vlnčetky neodpovídají vždy přesným tabulkovým hodnotám, ale mohou se lišit řádově v jednotkách procent. Následně byly vazby vyznačeny v infračervených spektrech k příslušným vrcholům (obr. 8.4, obr. 8.5 a obr. 8.6).

Tab. 8.1 Vybrané vazby a poloha jejich absorpčních peaků v oblasti kolem 1000 cm^{-1}

Vlnočet [cm^{-1}]	Vazba	Typ	Reference
800	Si-O	Bending	[35]
830	Si-N	Stretching	[35]
880	Si-H	Wagging	[35]
930	Si-OH	Wagging	[36]
970	Si-H ₂	Bending	[36]
1020	Si-O	Stretching	[5]
1080	Si-O	Stretching	[35]
1150	Si-O	Stretching	[5]



Obr. 8.4 Zvětšená oblast infračervených spekter vrstev kolem 1000 cm^{-1} na Si substrátu

Obr. 8.4 názorně ukazuje, jak se materiál vyvíjí. Při tvorbě vrstvy obsahuje plasma SiH_x , O a N radikály, které mohou mezi sebou reagovat za vzniku energeticky příznivé vazby. Tab. 8.2 popisuje sílu chemických vazeb vyskytujících se v průběhu plasmatické depozice těchto vrstev. Nejvýhodnější chemická reakce je zde mezi Si a O radikály, které vedou k tvorbě Si-O vazeb. Oblast kolem 1000 cm^{-1} znázorňuje nárůst vazby Si-O na vlnočtu 1020 cm^{-1} spolu s nárůstem zředění, respektive větším podílem N_2O . Vrstva má zde charakter a-SiO₂ (amorfni oxid křemičitý). Naopak při zředění 1 a 2, kdy nebyl N_2O ještě tolik

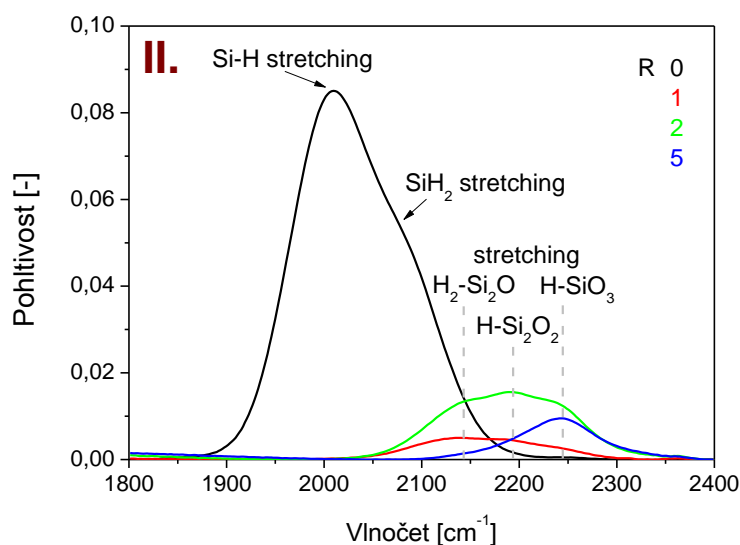
zastoupen vznikaly spíše vazby Si-H a Si-N v oblasti okolo 850 cm^{-1} a vrstva měla charakter spíše $\text{a-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ (amorfni hydrogenizovaný křemíkový oxonitrid). Vzorek se zředěním $R = 5$ je takový přechodový vzorek mezi oběma vrstvami. [37]

Tab. 8.2 Vazebná energie chemických vazeb [37]

Chemická vazba	Vazebná energie [kJ/mol]
Si-O	799,6
Si-N	470
Si-Si	325
Si-H	299,2
N-H	339
O-H	427,6

Tab. 8.3 Vybrané vazby a poloha jejich absorpčních peaků v oblasti kolem 2000 cm^{-1}

Vlnočet [cm^{-1}]	Vazba	Typ	Reference
2000	Si-H	Stretching	[28]
2090	Si-H ₂	Stretching	[28]
2150	H ₂ -Si ₂ O	Stretching	[38]
2200	H-Si ₂ O ₂	Stretching	[38]
2250	H-SiO ₃	Stretching	[38]



Obr. 8.5 Zvětšená oblast infračervených spekter vrstev kolem 2000 cm^{-1} na Corningu

Z obr. 8.5 je jasné vidět, že při zředění 0, tedy při průtoku čistého silanu (SiH_4), vznikaly jen vazby mezi křemíkem (Si) a vodíkem (H). Dále je patrné, že křemík a vodík se na sebe vázaly spolu s kyslíkem (O), který byl přidáván díky průtoku rajského plynu (N_2O), při zředění 1, 2 a 5. Při srovnatelném a větším průtoku rajského plynu než silanu se už žádné vazby mezi křemíkem a vodíkem v oblasti kolem vlnočtu 2000 cm^{-1} nevyskytovaly.

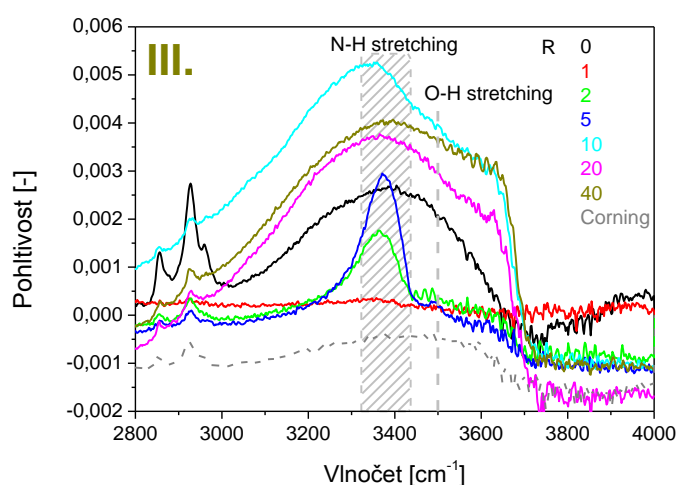
Jak už bylo zmíněno dříve, u infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací můžeme dopočítat mikrostrukturní faktor, který určuje kvalitu vrstvy. Tento faktor se vypočítá pomocí rovnice (8.1-1). Vazby Si-H a Si-H₂ vznikly jen u vrstvy s nulovým zředěním, a tak mohu určit kvalitu právě této vrstvy. Aby se dostala procentní hodnota, musí se mikrostrukturní faktor vynásobit 100.

$$R^* = \frac{\int I_{\text{SiH}_2}(\nu) d\nu}{\int I_{\text{SiH}_2}(\nu) d\nu + \int I_{\text{SiH}}(\nu) d\nu} \cdot 100 = \frac{4,028}{4,028 + 7,969} \cdot 100 \approx 33,6\% \quad (8.1-1)$$

Mikrostrukturní faktor vyšel přibližně 33,6 %. Z tohoto výsledku je možno vyvodit, že vrstva s nulovým zředěním je porézní a mírně nehomogenní.

Tab. 8.4 Vybrané vazby a poloha jejich absorpčních peaků v oblasti kolem 3500 cm^{-1}

Vlnočť [cm^{-1}]	Vazba	Typ	Reference
3400	N-H	Stretching	[35]
3500	O-H	Stretching	[5]



Obr. 8.6 Zvětšená oblast infračervených spekter vrstev kolem 3400 cm^{-1} na Corningu

V oblasti kolem vlnočtu 3400 cm^{-1} už byla intenzita signálu vůči předchozím dvěma oblastem velice zanedbatelná, proto musel být obr. 8.6 mnohonásobně zvětšen. Tato část spektra je tedy nevhodná pro vyhodnocení, přesto zde byly vyznačeny nepatrné vazby N-H a O-H.

8.2 Ramanův spektrometr

Dá se říci, že Ramanova spektroskopie slouží k potvrzení a doplnění výsledků z FTIR měření. Tyto dvě spektrometrické měřicí metody jsou tedy komplementární. Měření vzorků probíhalo na přístroji DXR Ramanově mikroskopu (obr. 8.7).



Obr. 8.7 DXR Ramanův mikroskop

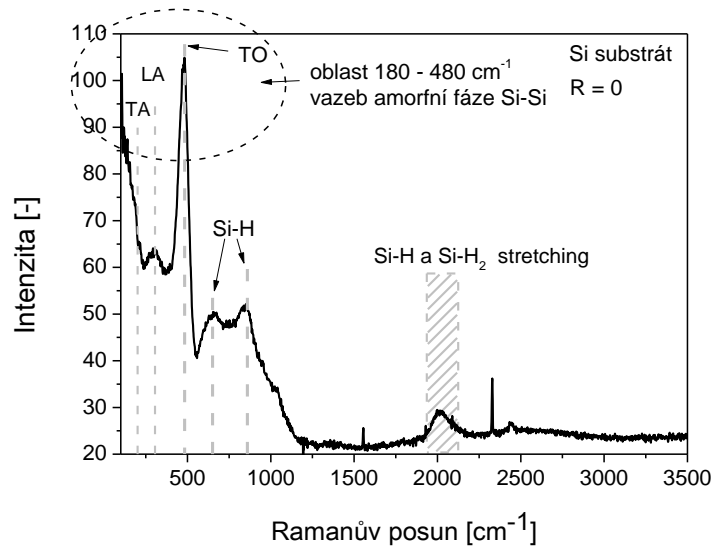
Princip měření spočívá v osvětlení vzorku laserem a vlnové délce 532 nm . Ve vzorku pak dochází k pružnému a nepružnému rozptylu. Pružný (Rayleighův) rozptyl se bere jako nulová pozice a přístroj měří právě posun mezi těmito dvěma rozptyly, který se nazývá Ramanův posun. Před samotným měřením je nutné přístroj kalibrovat, aby nedocházelo při dalších měření k nežádoucím posunům. Vloží se studovaný vzorek pod optický mikroskop a zaostří se jeho povrch. Vybere se místo, na které bude laser svítit a ze kterého se vytvoří spektrum. Laser má výkon od $0,1\text{ mW}$ do 10 mW . Tento výkon ovlivňuje, jaký velký bude měřicí signál. Při příliš velkém signálu se může vzorek poškodit, a tudíž musí být zvolen přiměřený výkon. Dalším volitelným parametrem je počet skenů. S vyšším počtem skenů

bude výstupní spektrum více vyhlazené. Bohužel tím i roste doba expozice a pravděpodobné poškození vzorku, proto je mnohdy lepší nastavit méně skenů a mít jistotu nepoškozeného vzorku. Měnit se mohou též objektivy mikroskopu pro regulaci zvětšení. Moje nastavené parametry byly: expoziční čas 1 s, počet skenů 100, výkon laseru 1 mW a zvětšení 100.

Tab. 8.5 Tabulka vazeb Ramanova spektra

Ramanův posun [cm^{-1}]	Vazba / Mód	Fáze	Reference
180	Si-Si / TA	amorfní	[39]
300	Si-Si / LA	amorfní	[39]
410	Si-Si / LO	amorfní	[39]
480	Si-Si / TO	amorfní	[39]
520	Si-Si / TO	krystalická	[39]
620-630, 790-800	Si-H		[40]

Z Ramanova spektra lze určit, zda jsou vazby Si-Si uspořádány v krystalické formě či amorfní formě. Tyto vazby obsahují tzv. fononové módy, které se vyskytují na příslušných vlnočtech a dají se přesně určit až po dekomponaci spektra (tab. 8.5). Existují čtyři druhy fononových módů: příčný optický mód (TO - transversal optical), příčný akustický mód (TA - transversal acoustical), podélný optický mód (LO - longitudinal optical) a podélný akustický mód (LA – longitudinal acoustical).



Obr. 8.8 Závislost intenzity na Ramanově posunu

Na obr. 8.8 je Ramanovo spektrum vrstvy amorfního hydrogenovaného křemíku s nulovým zředěním. Další vrstvy s rostoucím zředěním jsou spíše charakteru SiO_2 a ty už nejsou aktivní v Ramanově spektrum. Na poloze 2000 cm^{-1} je vidět vazba Si-H, která byla určena při FTIR měření. V infračerveném spektru nebyly vidět žádné vazby Si-Si, protože tahle vazba nemá změnu dipólového momentu, ale je závislá na změně polarizovatelnosti, která je vidět v Ramanově spektrum. Z výsledného spektra a vyznačených vazeb je patrné, že vrstva bude amorfního charakteru.

9 Měření a vyhodnocení základních optických parametrů

Měření a vyhodnocení základních optických parametrů se konalo na spektrometrickém elipsometru a UV/Vis spektrofotometru. Tyto dvě metody nám umožňují studovat na pozorovaném vzorku optické parametry jako je např. propustnost, optická šířka zakázaného pásu polovodiče a index lomu.

9.1 UV/Vis spektrofotometr

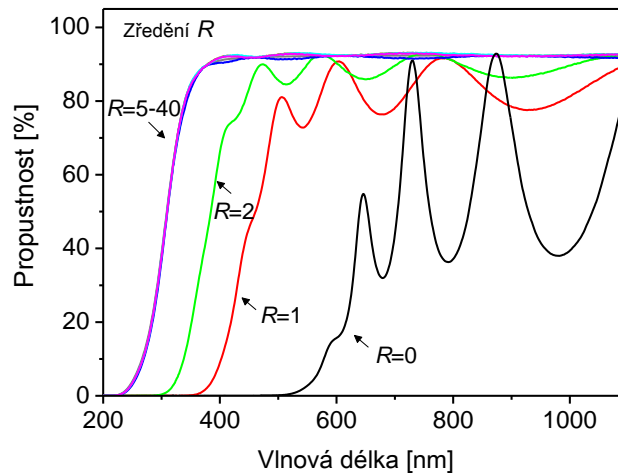
Měření v UV/Vis oblasti probíhalo na přístroji SPECORD 210 (obr. 9.1). Přístroj má měřicí rozsah od 190 nm do 1100 nm. Měřicí krok se nastavuje pomocí filtru a činil 1 nm. Doba osvitu byla 0,1 s na každý krok.



Obr. 9.1 UV/Vis spektrofotometr SPECORD 210

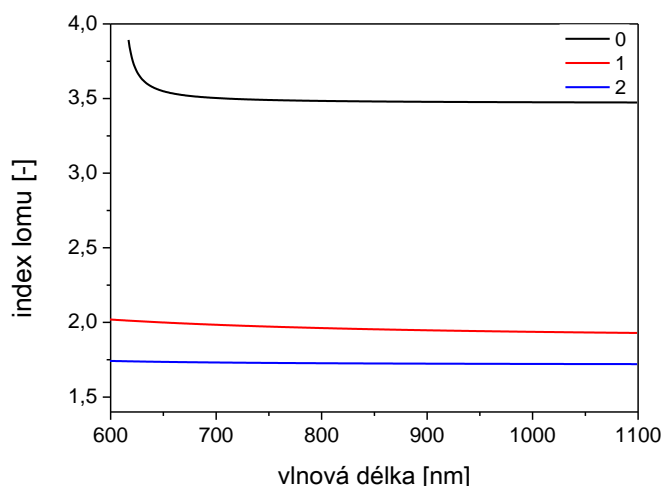
Nejdříve proběhne referenční měření, které měří prostředí bez vzorku, aby se mohlo následně odečíst od výsledného spektra. V každém kroku se změří intenzita propuštěného, popř. pohlceného světla a výsledná spektra jsou tedy závislosti propustnosti či pohltivosti na vlnové délce. Přístroj obsahuje dva zdroje záření. Pro viditelné záření zde slouží halogenová lampa a pro UV záření deuteriová lampa (190 - 320 nm). Zrcadlo zabudované

v přístroji rozděljuje paprsek na dvě části. Paprsek prochází měřeným vzorkem a dopadá na CCD detektor.



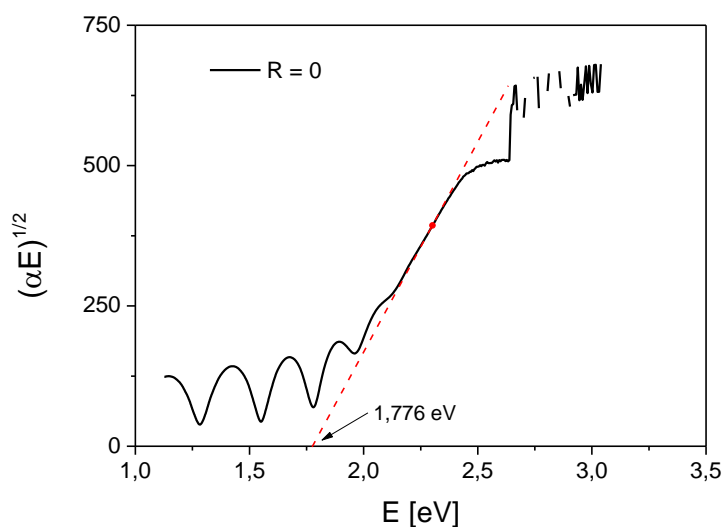
Obr. 9.2 Závislost vlnové délky na propustnosti

Z obr. 9.2 plyne, že s narůstajícím zředěním se stává vrstva více transparentní. Tento jev může být přiřazen ke klesajícímu obsahu křemíku spolu s nárůstem zředění. Vyhodnocení optických parametrů je zde možné u vrstev se zředěním $R = 0, 1$ a 2 . U vrstev se zředěním $R = 5$ až 40 splývají výsledná spektra propustnosti s propustností Corningového substrátu a vyhodnocení je zde obtížné až nerealizovatelné. Pro vyhodnocení optických parametrů sloužil program TF SpecFit, který byl vyvinut v NTC výzkumném centru. Program analyzuje dvousloupcová transmisní data na základě aplikace Swanepoelova modelu [41]. Vychází se zde ze čtyřvrstvého transmisního modelu, který je složen ze vzduchu ($n = 1$), vrstvy (n, k), substrátu ($n, k = 0$) a vzduchu ($n = 1$). V následujícím kroku bylo nutné vybrat příslušné rovnice pro určení reálné (n) a imaginární (k) části indexu lomu. Pro určení n byl vybrán Sellmeierův vztah a pro určení k Cauchyův vztah. [41]



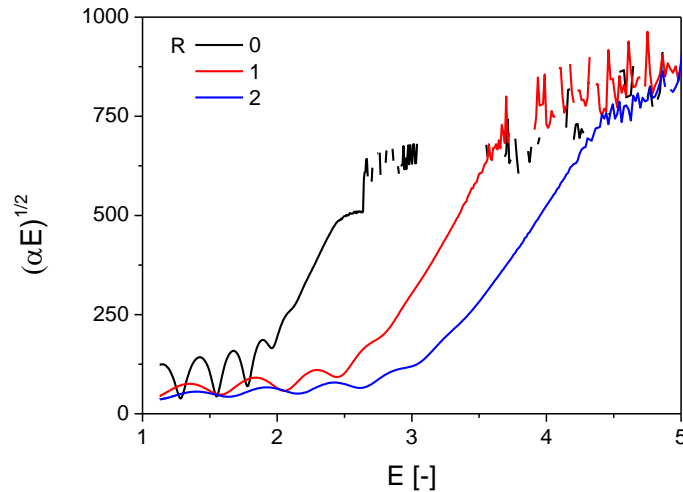
Obr. 9.3 Závislost indexu lomu na vlnové délce

Na obr. 9.3 je vidět závislost reálné části indexu lomu na vlnové délce. Je patrné, že s rostoucím zředěním index lomu klesá. Tyto hodnoty bude možné posléze porovnat z měření na spektrometrickém elipsometru, kde by měly vycházet indexy lomu přibližně stejné. Pro určení optické šířky zakázaného pásu byl použit program TF-SpecGap, který navazuje na předcházející program TF SpecFit. Program TF-SpecGap umožňuje poloautomaticky vyhodnotit optickou šířku zakázaného pásu u polovodičových transparentních materiálů z transmisního měření. Vyhodnocení optické šířky zakázaného pásu probíhá v oblasti absorpční náběžné hrany. Pro polovodiče s nepřímým přechodem lze optickou šířku zakázaného pásu určit následujícím způsobem. Inflexním bod křivky závislosti $(\alpha E)^{1/2}$ na energii fotonů E na absorpční náběžné hraně se proloží tečnou. Tam, kde protne tečna horizontální osu, se nachází hodnota optické šířky zakázaného pásu (obr. 9.4).



Obr. 9.4 Závislost $(\alpha E)^{1/2}$ na energii fotonů ($R=0$)

Obr. 9.4 je závislost $(\alpha E)^{\frac{1}{2}}$ na energii fotonů E u vrstvy se zředěním $R = 0$. Optická šířka zakázaného pásu byla po proložení inflexního bodu tečnou stanovena programem TF-SpecGap na hodnotu 1,776 eV.



Obr. 9.5 Závislost $(\alpha E)^{\frac{1}{2}}$ na energii fotonů ($R=0, 1, 2$)

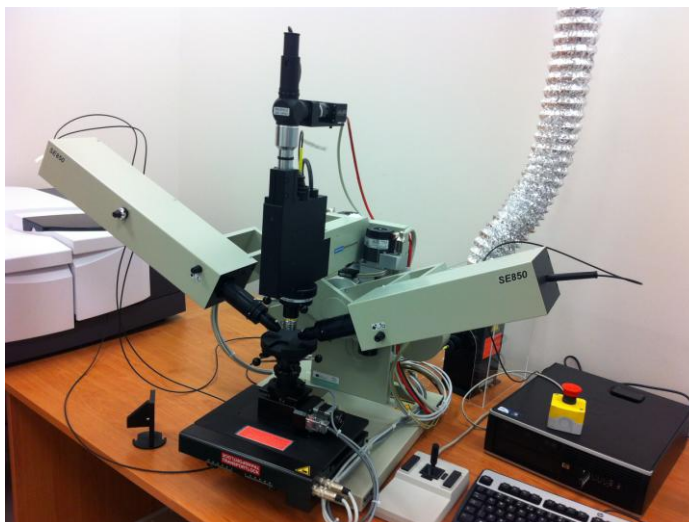
Na obr. 9.5 jsou zobrazeny výsledná spektra vrstev při zředění $R = 0, 1, 2$ závislosti $(\alpha E)^{\frac{1}{2}}$ na energii fotonů E . Ze závislostí je patrné, že s rostoucím zředěním poroste i optická šířka zakázaného pásu. Přesné hodnoty optické šířky zakázaného pásu u zobrazených třech závislostí vrstev popisuje tab. 9.1. Hodnoty byly stanoveny programem TF-SpecGap na základě proložení inflexního bodu tečnou.

Tab. 9.1 Optické šířky zakázaných pásu u vrstev se zředěním $R = 0, 1, 2$

Zředění R	Optická šířka zakázaného pásu E_g [eV]
0	1,776
1	2,593
2	3,014

9.2 Spektrometrický elipsometr

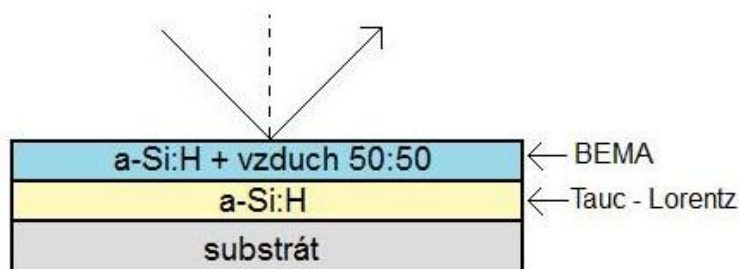
Měření vzorků probíhalo na spektrometrickém elipsometru SE850 (obr. 9.6). Tento přístroj měří vzorky v rozsahu vlnové délky 240 až 2500 nm. Měření v takovémto rozsahu trvá poměrně delší dobu a bylo by pro moje účely neefektivní. Pro určení indexu lomu, extenčního koeficientu, šířky zakázaného pásu stačí měřit vzorky pouze ve viditelné oblasti. Pokud by bylo nutné určit navíc elektrické vlastnosti vrstvy jako je rezistivita, koncentrace a pohyblivost nosičů náboje, které jsou buzeny fotony v blízké infračervené oblasti, tak by muselo být měření prováděno v celém měřitelném rozsahu. Rozsah měření se tedy zkrátil o blízkou infračervenou oblast (NIR) a zaměřil se pouze na viditelnou oblast a část UV oblasti v rozsahu vlnových délek 240 až 780 nm. Měření vzorků pak trvá řádově v jednotkách minut.



Obr. 9.6 Elipsometr SE850

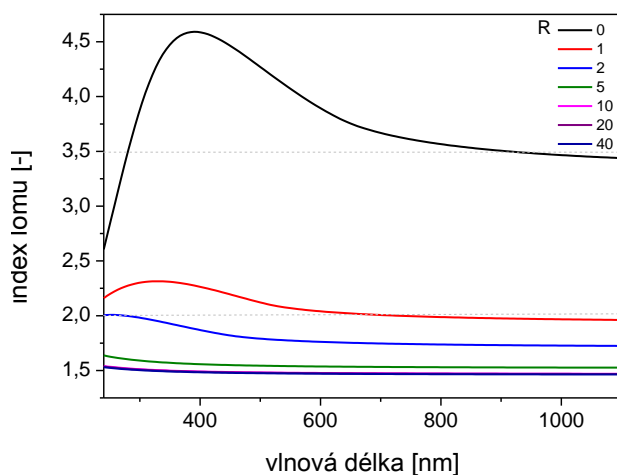
Při průběhu měření je potřeba nejdříve stabilizovat xenonové paprsky, které vychází ze zdroje ultrafialového a viditelného záření. Stabilizace xenonové lampy trvá přibližně 20 minut a spolu s ní probíhá inicializace přístroje, při které si přístroj hledá své maximální polohy, aby zjistil, kde má nulovou polohu. Jedním ze základních nastavitelných parametrů je úhel dopadu. Měření probíhalo pod třemi úhly dopadu (60, 65 a 70°). Z pravidla by se měly vzorky měřit pod úhlem, který odpovídá Brewsterově úhlu substrátu. Brewsterův úhel křemíkového substrátu odpovídá nejbližší hodnotě 70°. Měření pod úhly 60 a 65° sloužilo pro další nezávislá měření v daném bodě. Hlavní měřicí osa byla nastavena na 1 mm pomocí mikrospotu pro měření méně homogenních vzorků. Měřené úhly jsou Δ a Ψ , které nám charakterizují pootočení elipsy. Z těchto úhlů se dají dopočítat všechny potřebné údaje.

V programu SpectraRay je nutné si nadefinovat matematický model (obr. 9.7) na základě znalostí o použitém materiálu, které jsou určeny z informací a z ostatních analytických metod.

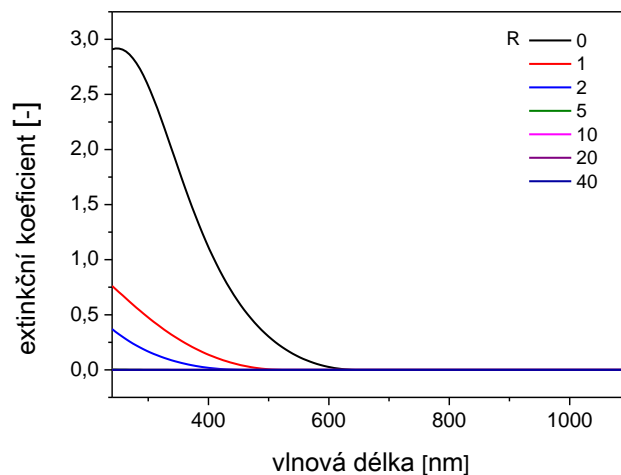


Obr. 9.7 Matematický model

Struktura celého modelu se skládá z horní oxidické vrstvy materiálu a-Si:H a vzduchu v poměru 50:50, která je definována pomocí BEMA (Bruggeman Effective Medium Approximation) modelu. Dále je zde obsažena tenká vrstva definována pomocí Tauc-Lorentzova disperzního modelu a nakonec je modelován substrát. Z tohoto modelu byla vyhodnocena tloušťka vrstvy, index lomu, extinkční koeficient a optická šířka zakázaného pásu.

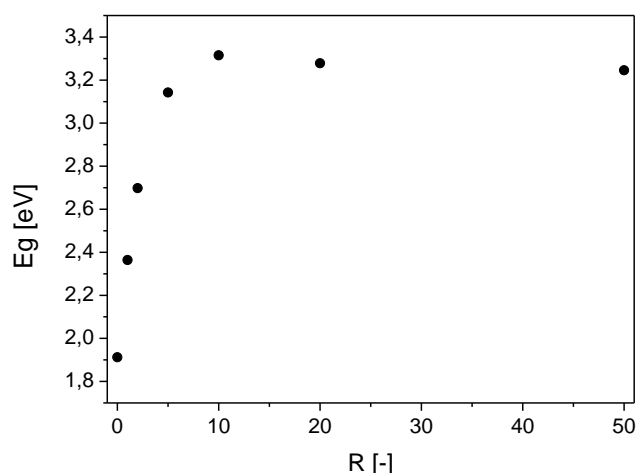


Obr. 9.8 Závislost indexu lomu
na vlnové délce



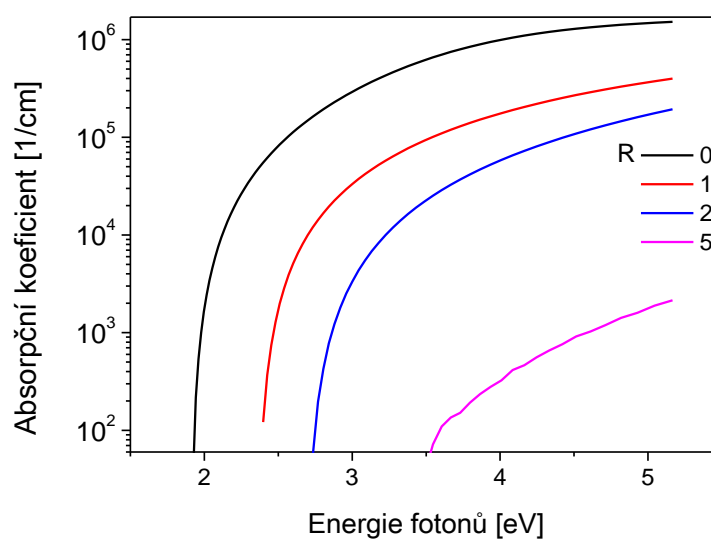
Obr. 9.9 Závislost extinkčního koeficientu
na vlnové délce

Při nárůstu zředění, tedy poklesu obsahu silanu v plynné směsi, klesá i obsah křemíku v tenké vrstvě. To má za následek pokles reálné (obr. 9.8) a imaginární části indexu lomu (obr. 9.9) z hodnot amorfního křemíku k téměř stechiometrickému oxidu křemičitému. [42], [43]



Obr. 9.10 Závislost optické šířky zakázaného pásu na zředění

Ze závislosti zředění na šířce zakázaného pásu (obr. 9.10) je viditelné, že s rostoucím zředěním roste i šířka zakázaného pásu na hodnotu kolem 3,2 eV. Tato hodnota se blíží k hodnotám optické šířky zakázaného pásu izolantů. Avšak některé polovodiče zachovávají své vlastnosti i kolem této hodnoty. Zvýšení optické šířky zakázaného pásu spolu s rostoucím průtokem N_2O je popsán v článku [6]. Rozšíření optické šířky zakázaného pásu je dále doprovázeno snížením absorpčního koeficientu α [6]. Obr. 9.11 obsahuje závislost absorpčního koeficientu na energii fotonů. Pro zředění 10 a výše byly hodnoty absorpčního koeficientu tak malé, že se v obr. 9.11 nevyskytují.



Obr. 9.11 Závislost absorpčního koeficientu na energii fotonů

Hodnota absorpčního koeficientu α byla dopočítána pro všechny měřené vlnové délky u každého zředění. Tuto hodnotu vyjadřuje vzorec

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} [1/cm], \quad (9.2-1)$$

kde k je imaginární složka indexu lomu, nebo-li extenční koeficient, který byl určen programem SpectraRay pro každou vlnovou délku a zředění a λ je vlnová délka měřeného spektra. Absorpční koeficient je udáván v jednotkách 1/cm a udává míru absorpce vrstvy v závislosti na vlnové délce. Pro různé zředění má koeficient velice široké číselné rozpětí, a proto je vertikální osa v logaritmickém měřítku.

Energie fotonů E je dána vztahem

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} [eV], \quad (9.2-2)$$

kde h je Planckova konstanta ($4,1356 \cdot 10^{-15} eV \cdot s$), f je frekvence v Hz, c je rychlost světla ve vakuu ($2,998 \cdot 10^8$ nm/s) a λ je vlnová délka v nm.

10 Závěr

V závěru práce je provedeno zhodnocení celého experimentu a porovnání výsledků z různých spektroskopických měření. Cílem experimentu bylo vytvořit sérii vzorků, u kterých budou analyzovány mikrostrukturní parametry a optické parametry jako je propustnost, optická šířka zakázaného pásu a index lomu. Tyto údaje o tenkých vrstvách budou následně uloženy v databázi a mohou být využity při konstrukcích solárních článků právě s těmito požadavky na mikrostrukturní a optické vlastnosti.

Vrstvy byly deponovány pomocí PECVD technologie. Depoziční podmínky jako je pracovní tlak p_T , teplota substrátu T_S a výkon P_{RF} byly zachovány stejné u všech deponovaných vzorků. Měněn byl pouze poměr průtoku plynů Φ_{N_2O}/Φ_{SiH_4} který byl vyjádřen poměrem zředění R . Jako výchozí prekurzor plynů byl zvolen oxid dusný (N_2O) a silan (SiH_4). Díky příslušnému zředění těchto dvou plynů lze získat SiO_2 (oxid křemičitý) či SiO_xN_y (křemíkový oxonitrid).

10.1 Vyhodnocení mikrostrukturních parametrů

Analýza mikrostrukturních parametrů byla provedena pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací a Ramanovy spektroskopie. Tyto dvě metody jsou komplementární a doplňují se. Vazby, které závisí na změně dipólového momentu se zobrazí v infračerveném spektru a vazby, které jsou závislé na změně polarizovatelnosti se zobrazí v Ramanovo spektru.

Pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací byl zjištěn vývin struktury tenké vrstvy spolu s nárůstem zředění. Při nulovém zředění, kdy byla vrstva tvořena pouze silanem, se vrstva vytvořila v podobě a-Si:H (amorfní hydrogenizovaný křemík). Při následujících dvou zředění se vrstva vytvořila jako a-SiO_xN_y:H (amorfní hydrogenizovaný křemíkový oxonitrid). Vrstva se zředěním 5 je přechodná vrstva mezi a-SiO_xN_y:H a a-SiO₂ (amorfní oxid křemičitý).

Pouze vrstva s nulovým zředěním ($R=0$) byla vhodná pro Ramanovu analýzu. Důvodem je nízká absorpce záření pro vyšší zředění, kdy transparentní vzorky vykazují žádnou nebo slabou intenzitu Ramanova spektra. V Ramanovo spektru jsou zobrazeny vazby Si-Si v různých fononových módech, které jsou závislé na změně polarizovatelnosti. Dále jsou zde potvrzené vazby mezi Si a H z infračerveného spektra.

10.2 Vyhodnocení optických parametrů

Optická šířka zakázaného pásu, index lomu a propustnost jsou základní optické parametry, které byly analyzovány v této práci. Tyto parametry byly určeny pomocí UV/Vis spektrofotometrie a spektroskopické elipsometrie. Tyto dvě metody jsou opět komplementární, avšak nemůžeme dosáhnout úplně stejných výsledků, protože při vyhodnocení používají odlišné matematické modely s odlišnými předpoklady. Metody tedy pracují na základě vyhodnocení výsledků pomocí různých matematických modelů, a tak je nutné znát mikrostrukturní složení vrstev, které bylo analyzováno na základě měření v infračerveném a Ramanovo spektru.

Pomocí UV/Vis spektrofotometrie byla naměřena propustnost v závislosti na vlnové délce. Z grafu bylo patrné, že s rostoucím zředěním R se stávaly vrstvy více transparentní. Od hodnoty zředění $R=5$ výše, kdy měla vrstva charakter $a\text{-SiO}_2$, splývaly výsledná spektra propustnosti s propustností Corningového substrátu. Vyhodnocení optické šířky zakázaného pásu a indexu lomu bylo možné jen u zředění $R = 0, 1$ a 2 . Ze závislosti indexu lomu různých vrstev na vlnové délce bylo patrné, že při rostoucím zředění R index lomu klesá. Naopak optická šířka zakázaného pásu spolu s rostoucím zředěním R roste.

Jelikož je spektroskopická elipsometrie metodou odrazivou, používaly se zde vzorky na křemíkovém substrátu a výsledky optické šířky zakázaného pásu a indexů lomu byly měřitelné v celém rozsahu zředění R . Ze závislosti indexů lomu na vlnové délce se potvrdily výsledky z UV/Vis spektrofotometrie, kdy s rostoucím zředěním R klesal index lomu vrstev. Indexy lomu se pohybovaly v rozmezí od 1,4 do 3,5. Naopak optická šířka zakázaného pásu s rostoucím zředěním také rostla zhruba od hodnot 1,9 eV do hodnoty kolem 3,2 eV u zředění $R = 5$ a tam se ustálila a už dále nerostla se vzrůstajícím zředěním. Z těchto dvou měření byly patrné stejné tendence výsledků, které byly potvrzeny oběma metody.

Použitá literatura

- [1] BECHNÍK, Bronislav. Historie a perspektivy OZE: Fotovoltaika, méně rozšířené technologie. *TZB-info* [online]. 2009 [cit. 2014-01-10]. Dostupné z: <<http://oze.tzb-info.cz/fotovoltaika/5517-historie-a-perspektivy-oze-fotovoltaika-mene-rozsirene-technologie>>
- [2] KUČEROVÁ, Eva. *Elektrotechnické materiály*. 1. vyd. V Plzni: Západočeská univerzita, 2002, 174 s. ISBN 80-708-2940-0.
- [3] Fotovoltaika: Technologie a vývoj PV modulů. *CZECH SOLAR* [online]. 2011 [cit. 2014-01-10]. Dostupné z: <<http://www.czechsolar.cz/fotovoltaika/technologie-a-vyvoj-panelu/>>
- [4] VRBOVÁ, Miroslava. *Lasery a moderní optika*. 1. vyd. Praha: Prometheus, 1994, 474 s. Oborová encyklopedie. ISBN 80-858-4956-9
- [5] B. Hallam, B. Tjahjono, S. Wenham, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 96 (2012) 173–179
- [6] N. Brinkmann et. al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 108 (2013) 180-188
- [7] M.I. Alayo, I. Pereyra, M.N.O. Carreño, *Thin solid Films* 332 (1998) 40-45
- [8] D. Criado, I. Pereyra, M.I. Alayo, *Materials Characterization* 50 (2003) 167–171
- [9] Thin film. *Wikipedia* [online]. 2008 [cit. 2014-1-15]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_film>
- [10] Vytváření tenkých speciálních vrstev. *VŠCHT Praha* [online]. 2011 [cit. 2014-01-15]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/kat/download/lab2_vytvareni_tenkych_specialnich_vrstev.pdf>
- [11] PECVD - Plasma Enhanced CVD. *Z-Moravec* [online]. 2014 [cit. 2014-01-15]. Dostupné z: <<http://z-moravec.net/chemie/cvd/pecvd-%E2%80%93-plasma-enhanced-cvd/>>

- [12] Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD). *Oxford Instruments* [online]. 2012 [cit. 2014-01-18]. Dostupné z: <<http://www.oxford-instruments.com/products/etching-deposition-and-growth/plasma-etch-deposition/pecvd>>
- [13] VOTAVA, Ondřej. Úvod do spektroskopických metod. *NJH* [online]. 2005 [cit. 2014-01-18]. Dostupné z: <<http://www.njh.cz/seminare/457863/1270589>>
- [14] Spektroskopie. *Lékařské slovníky* [online]. 2008 [cit. 2014-01-18]. Dostupné z: <<http://lekarske.slovníky.cz/pojem/spektroskopie>>
- [15] Spektrofotometrie. *WikiSkripta* [online]. 2008 [cit. 2014-02-22]. Dostupné z: <<http://www.wikiskripta.eu/index.php/Spektrofotometrie>>
- [16] R. Swanepoel, Properties of amorphous silicon and its alloys (1998) 386-404
- [17] Mullerova, J. Spektrofotometria tenkých vrstev. 1. vyd. Liptovský mikuláš: SES, 2004. 80 s. ISBN 80-968711-7-X
- [18] IR a UV/Vis spektroskopie. *Katedra fyziky UJEP* [online]. 2012 [cit. 2014-02-22]. Dostupné z: <<http://physics.ujep.cz/~mkormund/P219/NanoMataChar-prednaska3.pdf>>
- [19] PEDERSEN, Kjeld. *Ellipsometry* (2004) 9-36
- [20] Ellipsometer. ZEGHBROECK, Bart Van. *National Nanotechnology Infrastructure Network* [online]. 2011 [cit. 2014-02-28]. Dostupné z: <http://www.nnin.org/sites/default/files/files/iWSG_2010/Day4_1015_VanZeghbroek_iWSG_characterization_part_I.pdf>
- [21] Spectroscopic Ellipsometry. *Kristof Lodewijks* [online]. 2012 [cit. 2014-02-28]. Dostupné z: <http://www.kristoflodewijks.be/?page_id=262>
- [22] Ramanova spektroskopie. *Katedra fyziky UJEP* [online]. 2012 [cit. 2014-03-5]. Dostupné z: <http://physics.ujep.cz/~mkormund/P323/ChMat_II_pr5.pdf>

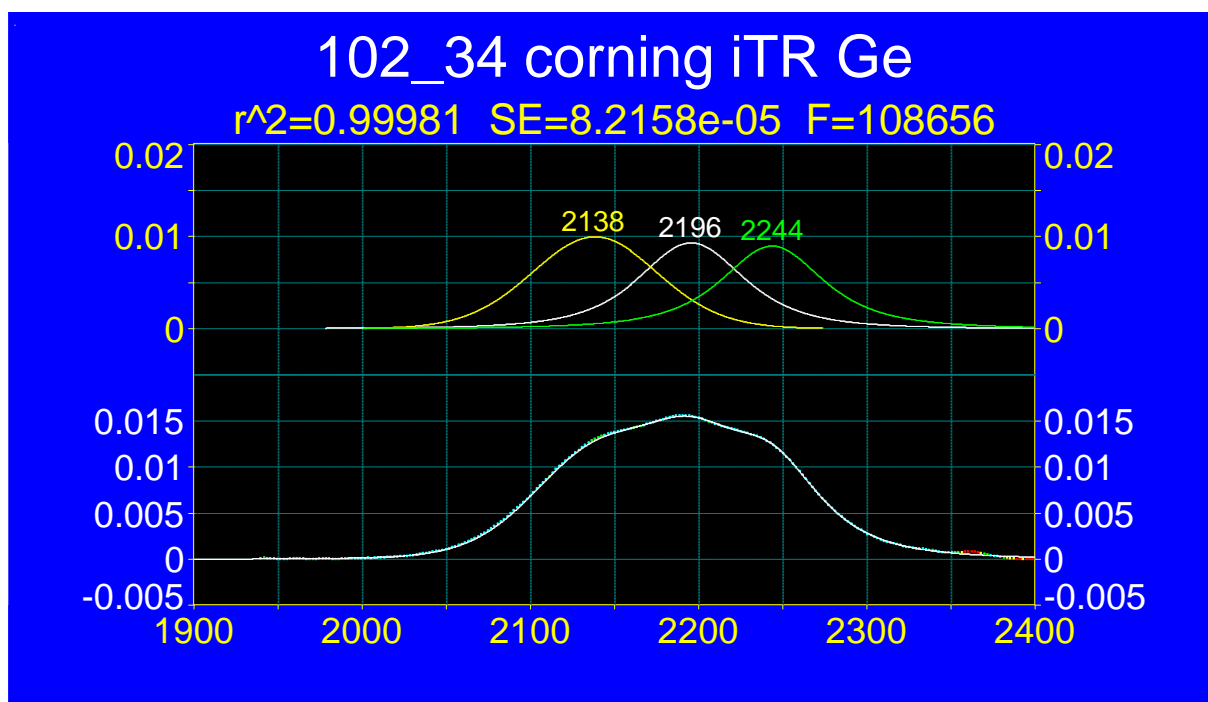
- [23] Ramanova spektroskopie. *Lasery a optika* [online]. 2012 [cit. 2014-03-5]. Dostupné z: <<http://www.lao.cz/aplikace-79/mereni-spektralnich-charakteristik-98/ramanova-spektroskopie-216>>
- [24] Ramanova spektroskopie. *VŠCHT Praha* [online]. 2012 [cit. 2014-03-5]. Dostupné z: <<http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-3.pdf>>
- [25] CHOD, Pavel. Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací a její využití v elektrotechnologické diagnostice [online]. 2011 [cit. 2014-03-5]. Diplomová práce. University of West Bohemia, Fakulty of Electrical Engineering. Vedoucí práce Radek Polanský. Dostupné z: <<http://theses.cz/id/0c50wp/>>
- [26] Infračervená spektrometrie. HONNER, Milan. *Nové technologie, výzkumné centrum ZČU v Plzni* [online]. 2008 [cit. 2014-03-10]. Dostupné z: <http://ttp.zcu.cz/files/pdf/skripta_kap3_irspektrometrie.pdf>
- [27] Infračervená spektroskopie. *Laboratoř molekulové spektroskopie VŠCHT Praha* [online]. 2010 [cit. 2014-03-10]. Dostupné z: <<http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>>
- [28] M. Kopáni et. al., *Applied Surface Science* 252 (2006) 7722–7725
- [29] NĚMEC, Ivan. *IČ praktika analytika* [online]. 2006, poslední revize 19.4.2006 [cit. 2014-03-10]. Dostupné z: <<http://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>>
- [30] L. G. Meiners, J. Vac. Sci. Technol. 21 (1982) 655-8.
- [31] G. Lucovsky, D. V. Tsu, J. Crystal. Growth 86 (1988) 804-7.
- [32] T. Kawahara, A. Yuuki, Y. Matsui, Jpn. Opt. Eng. 39 (2000) 3207-13.
- [33] B. J. Baliga, S. K. Ghandhi, J. Appl. Phys. 44 (1973) 990-4
- [34] PeakFit. *Science software* [online]. 2013 [cit. 2014-03-20]. Dostupné z: <<http://www.sciencesoftware.cz/systat/peakfit>>
- [35] Y. Liu, I.-Kuan Lin, Xin Zhang, *Materials Science and Engineering A* 489 (2008) 294–301

- [36] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson, *Phys. Rev. B*, 40 (1989), p. 1795
- [37] M.G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, A. Driessen, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3779–3786
- [38] G. Suchaneck, O. Steinke, B. Alhallani, K. Schade, *Journal of Non-Crystalline Solids* 187 (1995) 86-90
- [39] N.M. Liao et. al., *Applied Physics A* 91, 349-352 (2008)
- [40] S.V. Ovsyannikov et al., *Physica B: Condensed Matter* 403 (2008) 3424-3428
- [41] OČENÁŠEK, J., NETRVALOVÁ, M., ŠUTTA, P. Determination of optical parameters of thin films from transmittance spectra. In *Proceedings of the 17th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter*. Žilina: University of Žilina, 2011. s. 110-113. ISBN: 978-80-554-0386-1
- [42] Pavel V. Bulkin et. al., *Journal of Non-Crystalline Solids* 226 (1998) 58-66
- [43] Fabio Iacona et. al., *Materials Science in Semiconductor Processing* 4 (2001) 43-46

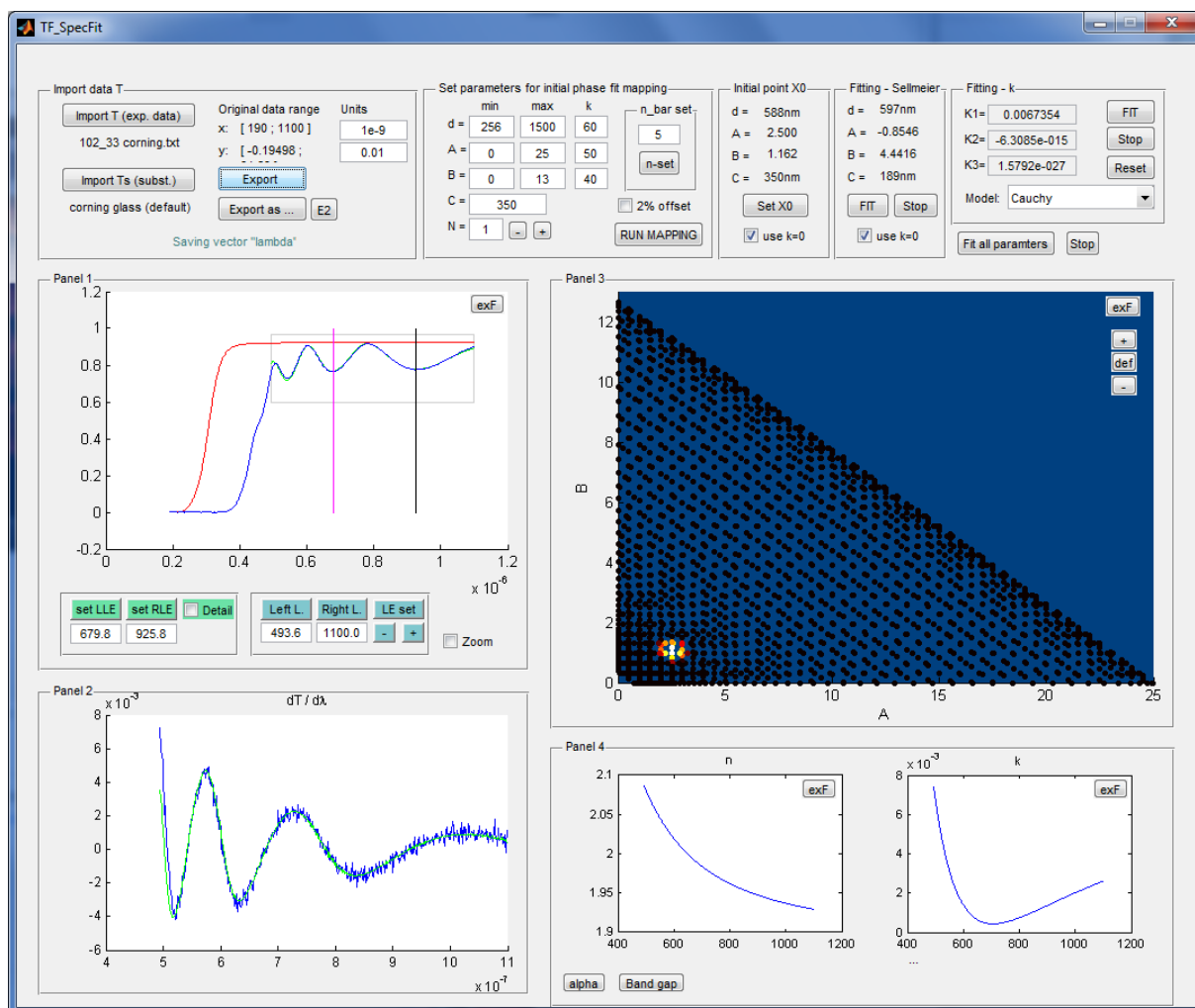
Seznam Příloh

Příloha A - Dekompozice vzorku 102_34 ($R = 2$) na Corningu	59
Příloha B - Ukázka z programu TF SpecFit (vzorek $R = 1$)	60
Příloha C - Ukázka z programu TF-SpecGap (vzorek $R = 2$)	61

Příloha A – Dekompozice vzorku 102_34 (R = 2) na Corningu



Příloha B – Ukázka z programu TF SpecFit (vzorek R = 1)



Příloha C – Ukázka z programu TF-SpecGap (vzorek R = 2)

