



ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: P2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 3911V016 Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

DISERTAČNÍ PRÁCE

Studium mikrostruktury tenkých vrstev a povrchů

Autor: **Ing. Veronika Vavruňková**

Školitel: **Doc. RNDr. Pavol Šutta, PhD.**

Akademický rok 2011/2012

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě disertační práci, zpracovanou na závěr studia doktorského studijního programu na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.
Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracovala samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této disertační práce.

V Plzni dne:

.....
podpis autora

Autorská práva

Podle Zákona o právu autorském. č.35/1965 Sb. (175/1996 Sb. ČR) § 17 a Zákona o vysokých školách č. 111/1998 Sb. je využití a společenské uplatnění výsledků disertační práce, včetně uváděných vědeckých a výrobně-technických poznatků nebo jakékoliv nakládání s nimi možné pouze na základě autorské smlouvy za souhlasu autora a Fakulty strojní Západočeské univerzity v Plzni.

ANOTACE

Předmětem práce jsou tenké vrstvy hydrogenizovaného amorfního křemíku (a-Si:H) využívaného jako absorpční vrstva ve fotovoltaických článcích (FVČ) II. generace. Vrstvy byly připraveny metodou plasmou podpořené chemické depozice (PECVD) ze silanu zředěného vodíkem. Zředění R určuje množství začleněného vodíku ve struktuře a ukázalo se jako významný parametr při utváření, růstu a stabilitě vrstev a-Si:H. Mikrostruktura vrstev z amorfni podoby k mikrokrystalické ($\mu\text{c-Si:H}$) se vyvíjí v závislosti na zředění, ale závisí i na tloušťce vrstvy. Degradční experimenty prokázaly větší stabilitu vůči světelné expozici vrstev spojenou s konceptem mikrostruktury protokrystalického křemíku. Hodnocená mikrostruktura v závislosti na zředění a tloušťce vrstev byla provedena především pomocí těchto experimentálních metod: rtg difrakce, Ramanovy a infračervené spektrometrie, transmisní elektronové mikroskopie. Dále bylo sledováno, že na mikrostrukturní uspořádání má také vliv druh použitého substrátu. Zjištěné mikrostrukturní vlastnosti a-Si:H tenkých vrstev byly dány do souvislosti s optickými parametry, jako jsou především šířka zakázaného pásu, index lomu, absorpční koeficient, aj. Optické vlastnosti a-Si:H vrstev jsou závislé právě na mikrostruktuře. Dále byl připraven materiál polykrystalického křemíku rekrytalizací a-Si:H vrstev, jež je vhodný pro tandemové FVČ. Vývoj krystalizačního procesu byl monitorován „in situ“ ve vysokoteplotní komoře rtg difrakcí.

ANNOTATION

The subject of the work are thin films of amorphous hydrogenated silicon (a-Si:H) used as an absorber film in photovoltaic cells of II. generation. The films were prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) from silane diluted with hydrogen. Dilution R determines the amount of hydrogen incorporated in the structure and proved to be a significant parameter in the formation, growth and stability of the a-Si:H films. Microstructure of the films from amorphous form to microcrystalline ($\mu\text{c-Si:H}$) evolves according to the dilution, but also depends on the thickness of the film. Degradation experiments have shown higher stability against light exposure of the films associated with the concept of proto-crystalline silicon microstructure. Microstructure depending on the dilution and thickness of the films was carried out mainly by following experimental methods: X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy, transmission electron microscopy. It has been observed that the microstructure of the films was also affected by the type of substrate. Microstructural properties of a-Si:H thin films were correlated with optical parameters such as band gap, refractive index, absorption coefficient, etc. Optical properties of a-Si:H films depend on microstructure. An additional material which was prepared by recrystallization of a-Si:H at moderate temperatures ~ 600 °C. The recrystallized polycrystalline silicon (pc-Si) is suitable for tandem solar cells. The development of the crystallization process was monitored "in situ" in the high-temperature chamber by X-ray diffraction.

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala všem, kteří mně byli nápomocni a podporovali mě při zpracování a dokončení této práce. Děkuji svému vedoucímu disertační práce Doc. RNDr. Pavolu Šuttovi, PhD., za odborné vedení, poskytnutí množství informací a za možnost pracovat na této velice zajímavé problematice. Velice děkuji Doc. RNDr. Jarmile Müllerové, PhD. z Žilinské univerzity za poskytnutí odborné konzultace, cenných rad a připomínek. Profesoru Miro Zemanovi z Technické univerzity v Delftu, s kterým jsem měla možnost spolupracovat na vytvoření několika publikací, a jež byl vždy svým přístupem k práci pro mě motivující. Dále Ing. Vladimíru Machovičovi, CSc. z Laboratoře molekulové spektroskopie VŠCHT v Praze a RNDr. Martinu Ledinskému, Ph.D. z Fyzikálního ústavu AVČR za provedená Ramanova měření a konzultace v přátelském prostředí. Všeobecně děkuji svým kolegům z oboru MAT, NTC.

Nakonec bych ráda poděkovala své rodině. Děkuji svým rodičům, kteří mě vždy vedli a podporovali ve studiu. Děkuji svému manželovi a naší dceři za trpělivost v posledních týdnech dokončování této práce.

Tato práce vznikala za podpory projektu MŠMT 1M06031 „Materiály a komponenty na ochranu životního prostředí“.

OBSAH

1 Úvod	9
1.1 Energetická situace ve světě a postavení fotovoltaiky	9
1.2 Tenkovrstvé technologie	10
1.3 Fotovoltaické technologie	11
1.4 Tenká vrstva	12
1.5 Motivace, cíl a přehled práce	12
2 Tenké vrstvy amorfního hydrogenizovaného křemíku pro fotovoltaické články	13
2.1 Krystalický křemík	13
2.2 Amorfni křemík	14
2.3 Hydrogenizovaný amorfni křemík	14
2.4 Hydrogenizovaný mikrokrytalický křemík	15
2.4.1 Mikrostruktura $\mu\text{-Si:H}$	16
2.4.2 Optické vlastnosti $\mu\text{-Si:H}$	19
2.4.3 Depoziční fázový diagram amorfniho a mikrokrytalického křemíku	20
2.4.4 Stabilita $\mu\text{-Si:H}$	21
2.4.5 Růst vrstev amorfniho hydrogenizovaného křemíku – depoziční techniky	22
2.5 Rekrystalizovaný polykrytalický křemík	24
2.6 Struktura fotovoltaického článku na bázi tenkých vrstev	24
3 Cíle práce	27
4 Depoziční techniky	28
4.1 Depozice a-Si:H tenkých vrstev RF PECVD technologií v aparatuře AMOR	28
4.1.1 Depoziční technologie	28
4.1.2 Substrát	28
4.2 Depozice a-Si:H tenkých vrstev RF PECVD technologií v aparatuře SAMCO	29
4.2.1 Depoziční technologie	29
4.2.2 Substrát	29
4.2.3 Tepelné zpracování	29
4.3 Depozice fotovoltaických článků pro degrační experimenty	30
5 Experimentální metody pro charakterizaci vrstev a-Si:H	31
5.1 Röntgenová difrakční analýza	31
5.2 Ramanova spektrometrie	33
5.3 Infračervená spektrometrie	36
5.4 Transmisní elektronová mikroskopie	38
5.5 Spektrofotometrie	39
5.6 Charakteristika fotovoltaických článků a degrační experimenty	43
6 Charakterizace vrstev a-Si:H deponovaných aparaturou AMOR	44
6.1 Vliv zředění na mikrostrukturu vrstev a-Si:H	44
6.1.1 Strukturní vlastnosti vrstev v závislosti na zředění	44
6.1.2 Optické vlastnosti vrstev v závislosti na zředění	55
6.2 Vliv substrátu	59
6.2.1 Strukturní vlastnosti	59
6.2.2 Optické vlastnosti v závislosti na substrátu	64

6.3 Vliv tloušťky vrstvy	66
6.3.1 Strukturní vlastnosti	67
6.3.2 Optické vlastnosti	68
7 Studium vrstev a-Si:H deponovaných aparaturou SAMCO	70
7.1 Amorfni vrstvy a-Si:H	70
7.1.1 Studium struktury	70
7.1.2 Optická absorpce a mikrostrukturní vlastnosti vrstev	72
7.2 Analýza vrstev a-Si:H deponovaných se zředěním $R = 30$	75
7.2.1 Studium struktury	75
7.2.2 Optické vlastnosti	76
7.3 Rekrytalizace tenkých vrstev a-Si:H	77
7.3.1 Strukturní analýza	77
7.3.2 Optická spektrofotometrie	79
8. Degradacní experimenty fotovoltaických článků s absorpční vrstvou a-Si:H	81
9 Diskuze a výsledky	83
10 Závěr	88
Literatura	90

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AM1,5	světelná konstanta, slunečnímu záření na zemském povrchu při zahrnutí vlivu atmosféry
AP CVD	chemická depozice při atmosférickém tlaku
DB	nenасыcená vazba v a-Si:H
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
FV	fotovoltaika
FVČ	fotovoltaický článek
HW CVD	chemická depozice s excitací reakčního plynu na horkém drátě
HRTEM	transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
LP CVD	chemická depozice při nízkém tlaku
MRO	uspořádání na střední vzdálenost
PECVD	plazmou podpořená chemická depozice
PVD	fyzikální depozice
SADP	elektronová difrakce z vybraného místa
SAXS	malouhlový rozptyl rtg záření
SC	koncentrace silanu v plazmové plynné fázi
SWE	Staebler-Wronského efekt
TCO	transparentní vodivý oxid
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TO	transverzální optický fononový mód
RF PECVD	plazmou podpořená chemická depozice při RF frekvenci
VHF PECVD	plazmou podpořená chemická depozice při velmi vysokých frekvencích
WB	slabá vazba mezi atomy křemíku
c-Si	krystalický křemík
a-Si	amorfní křemík
a-Si:H	hydrogenizovaný amorfní křemík
μ -Si:H	mikrokrystalický hydrogenizovaný amorfní křemík
pc-Si	polykrystalický křemík

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

E	energie fotonů	(eV)
E_v	valenční pás	(eV)
E_c	vodivostní pás	(eV)
E_g	šířka zakázaného pásu	(eV)
a	mřížkový parametr	(nm)
$N(E)$	hustoty stavů	(cm^{-3})
δ	nanokrystality	(nm)
Δ	konglomeráty nanokrystalů δ	(nm)
R	zředění $R = \text{H}_2 / \text{SiH}_4$	(-)
t	tloušťka vrstvy	(nm)
n	index lomu	(-)
k	koeficient extince	(-)
α	absorpční koeficient	(cm^{-1})
I	intenzita záření	(mW/cm^2)
h	Planckova konstanta	(J.s)
λ	vlnová délka	(nm)

c	rychlost světla ve vakuu	(m/s)
B	materiálová konstanta	(-)
C_H	koncentrace vodíku	(at. %)
t	tloušťka vrstvy	(nm)
m	počet interferenčních extrémů	(-)
T_m	obálková funkce transmittančního minima	(-)
T_M	obálková funkce transmittančního maxima	(-)
s	index lomu substrátu	(-)
n_{∞}	index lomu extrapolovaný pro nekonečnou vlnovou délku	(-)
T_s	teplota substrátu	(°C)
d_{hkl}	mezirovinná vzdálenost	(nm)
ϑ	difrakční (Braggův) úhel	(°)
hkl	difrakční indexy	(-)
(hkl)	Millerovy indexy	(-)
I_{int}	intenzita v maximu difrakční čáry	(cps)
FWHM, $2w$	šířka difrakční čáry v polovině výšky	(°)
ϕ	tvarový faktor čáry	(-)
ε	mikrodeformace	(-)
D	velikost krystalitů, koherentně difraktující domény	(nm)
$\sigma_1 + \sigma_2$	mřížkové napětí	(Pa)
E	Youngův modul	(Pa)
d_{exp}	mezirovinná vzdálenost z experimentálních dat	(nm)
d_0	mezirovinná vzdálenost (referenční hodnota)	(nm)
T_f	teplota vlákna při HWCVD	(°C)
ν	frekvence	(cm ⁻¹)
X_c	objem krystalické frakce vzorku	(-)
ϕ_c	parametr krystalinity	(-)
μ	mikrostrukturní faktor	(-)
I_{SC}	proud nakrátko	(A)
V_{OC}	napětí naprázdno	(V)
I_M	maximální výstupní proud	(A)
V_M	maximální výstupní napětí	(V)
P_{max}	maximální výkon	(W)
FF	faktor plnění	(-)
η	účinnost fotovoltaiického článku	(%)

1 Úvod

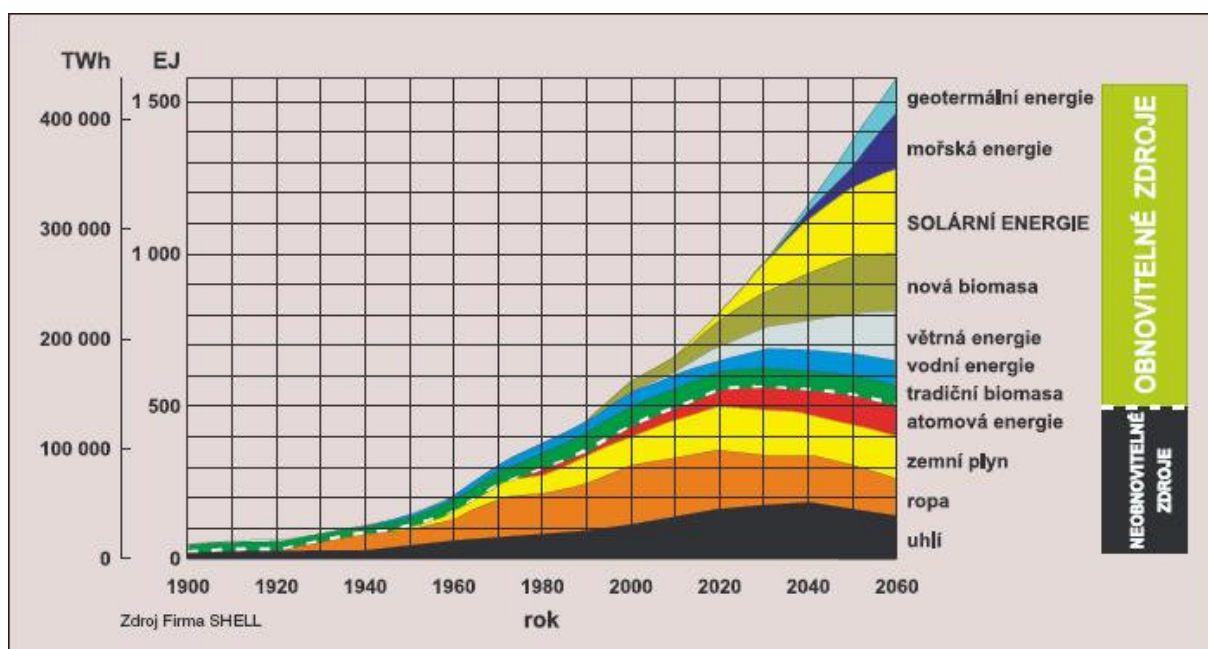
1.1 Energetická situace ve světě a postavení fotovoltaiky

Celková spotřeba energie ve světě neustále roste, což zvyšuje nároky na produkci a dodávku elektrické energie, která v roce 2009 dosáhla $1,42 \cdot 10^{14}$ kWh [1]. Prognózy vývoje předpokládají další 30 % nárůst spotřeby v časovém horizontu roku 2035 [1]. V současné době je většina energetické potřeby získaná z fosilních paliv, která v roce 2009 dosáhla 81 % [1]. Jejich zásoby jsou však limitované a neobnovitelné a nebude možné jimi dlouhodobě pokrývat světovou energetickou potřebu. Dalším významným negativním faktorem jsou emise skleníkových plynů, které přispívají ke globálnímu oteplování. S rostoucí energetickou poptávkou a vyčerpáváním zásob fosilních paliv se stále více pozornosti klade na rozvoj a využití alternativních (obnovitelných) zdrojů energie. Jedním z obnovitelných zdrojů¹ je fotovoltaika (FV), což je metoda přímé přeměny slunečního záření na elektřinu (stejnoseměrný proud) s využitím fotoelektrického jevu na velkoplošných polovodičových fotodiodách tj. fotovoltaických článcích (FVČ). [3] Největší a prakticky nevyčerpatelný zdroj energie přichází na Zemi ve formě elektromagnetického záření ze Slunce. Podíl slunečního záření dopadajícího na zemský povrch může uspokojit celosvětovou spotřebu energie 10000 krát. V průměru je každý čtvereční metr země vystaven záření, které dostačuje pro příjem 1700 kWh energie ročně. [4] Je tedy zřejmé, že fotovoltaika může významně přispět k zásobování energií, přestože v současnosti fotovoltaické články nedosahují teoretických účinností. Hlavními výhodami fotovoltaických technologií je to, že FV systémy při svém provozu neprodukují skleníkové plyny, nejsou zdrojem jaderného odpadu a nevytváří hluk. Jejich další předností je, že ve většině případů není potřeba přenášet elektrickou energii ze zdroje ke spotřebiči na velké vzdálenosti, čímž nedochází ke ztrátám v přenosové soustavě. FV systémy jsou modulární a mohou být rychle kdekoliv instalovány. Podle článku [5] se energetická návratnost FV systémů v závislosti na konkrétní technologii a umístění pohybuje v rozmezí jednoho až 3,5 roku.

Vyspělé země světa dnes poměrně intenzivně podporují rozvoj fotovoltaiky a dalších obnovitelných zdrojů energie. Jedná se totiž o strategický prostředek pro zajištění kontinuity energetických zdrojů. Uvažuje se v časovém horizontu do roku 2060, jak ukazuje obrázek 1.1 „prognóza vývoje podílu energetických zdrojů“. [6] Průmysl FV zaznamenal výrazný růst v roce 2010 a to především v EU, kde byly instalovány FV zařízení vytvářející o něco víc než 13 GW, zbytek světa se podílel na 3 GW. Například Německo s instalovaným výkonem 7,4 GW za jeden rok dominuje trhu FV po celém světě, Itálie s 2,3 GW začíná také využívat potenciálu obnovitelných zdrojů a i jiné země jako například Česká Republika se 1,5 GW v roce zaznamenaly výrazný růst. Celkový instalovaný výkon ve světě nyní činí asi 40 GW, což znamená produkci přibližně 50 TWh elektrické energie ročně. [7]

Trendem FV technologií je komercializace a snížení nákladů výroby, což vede k dosažení ekonomické rovnováhy mezi produkcí elektrické energie získané z fosilních paliv a fotovoltaiky. Očekává se, že v roce 2015 bude cena elektřiny z fotovoltaiky v oblastech s dobrými světelnými podmínkami (což je např. jižní Evropa) konkurenceschopná. A díky pokračujícímu snižování ceny výroby elektřiny z FV panelů se předpokládá vyrovnání s komerční cenou energie pro zbytek Evropy do roku 2030. [8]

¹ Poznámka: Definice obnovitelného zdroje podle českého zákona o životním prostředí je: „*Obnovitelné přírodní zdroje mají schopnost se při postupném spotřebovávání částečně nebo úplně obnovovat, a to samy nebo za přispění člověka.*“ [2]



Obr. 1.1: Graf Shell: Prognóza vývoje podílu zdrojů energie na krytí energetické potřeby lidstva. [6]

1.2 Tenkovrstvé technologie

Významnou roli ve FV hrají tenkovrstvé technologie, které z 6 % podílu v roce 2005 stouply na 20 % podíl v roce 2009 [9]. Mezi nejvýznamnější tenkovrstvé fotovoltaické články patří články na bázi amorfního křemíku, CdTe a CIGS. S rostoucím objemem tenkovrstvých FV článků bude narůstat i otázka dostupnosti a zásob materiálů klíčového prvku pro daný článek. Limitované jsou především zásoby india a teluru, které podle odhadů [10] umožňují vyrobit přibližně 0,02 TW/rok, což při zohlednění výrazného nárůstu spotřeby energie ukazuje články CdTe a CIGS pro výrobu elektřiny jako kapacitně nedostačující, i přestože právě u těchto článků CdTe a CIGS se podle [11] ukazuje dosažení nejlepšího poměru mezi cenou přípravy a efektivitou. Díky tomuto faktu mají hlavní potenciál tenkovrstvé fotovoltaické články na bázi křemíku a to především amorfním a mikrokrytalickým Si. Křemík je druhý nejrozšířenější prvek na Zemi a i dobře zvládnutá technologie přípravy ho předurčuje pro tenkovrstvé FV pro hromadnou výrobu.

FV technologie založené na tenkých vrstvách amorfního hydrogenizovaného křemíku (a-Si:H) jsou předmětem disertační práce.

Hydrogenizovaný amorfní křemík (a-Si:H) byl poprvé zmíněn v roce 1965. [12] Objev *n-* a *p-* dopování a-Si:H v roce 1975 otevřel cestu pro další fotovoltaické aplikace. [13] V současnosti probíhá vývoj v oblasti tenkovrstvých modulů především směrem ke zlevnění technologie, zvýšení stability článků a zvýšení účinnosti. První a-Si:H fotovoltaický článek byl vyroben v roce 1976 a měl účinnost 2,4 % [14]. Nynější nejvyšší stabilizovaná účinnost a-Si:H článků je 10,09 % [15].

1.3 Fotovoltaické technologie

Fotovoltaické články lze na základě dosavadního vývoje rozdělit do tří generací:

I. generace – FVČ vyrobené z monokrystalického křemíku tloušťky až 300 μm . Výroba monokrystalického křemíku ve tvaru ingotů (např. Czochralského metodou) je energeticky náročná a při řezání Si desek z ingotů a dalším opracováním vzniká velké množství odpadu (do 50 %). Přestože jejich výrobní cena je vysoká, mají FVČ této generace nejvyšší účinnost, která se běžně pohybuje kolem 14 až 18 %, a životnost. Stále tvoří 85 % podíl celosvětové výroby článků a je zde i nadále potenciál (tento proces by mohl pokračovat ~ 10 let) na zlepšení technologie, dosažení vyšší účinnosti a snížení výrobní ceny.

II. generace – FVČ na bázi tenkých vrstev tloušťky ~ 1 μm . Vyrábí se depozicí vrstev na sklo, levné keramické podložky nebo plasty a jsou opatřeny vrstvou transparentního vodivého oxidu (TCO) na sběr elektrického náboje. Tato technologie šetří materiál a energii při výrobním procesu. FVČ mají sice nižší účinnost (8 až 13 % podle použitého materiálu), na druhou stranu mají ale podstatně nižší cenu. Účinnost FV modulů na bázi tenkých vrstev je možno dále zvyšovat, což však vyžaduje zlepšení technologického procesu. Tenkovrstvé technologie navíc umožňují speciální fotovoltaické aplikace např. flexibilní a semi-transparentní moduly, aj.

III. generace – FVČ na bázi tenkých vrstev, které překonají tzv. Shockleyho-Queisserův limit účinnosti ~ 31 % a efektivněji využívají sluneční spektrum např. tandemové články, FVČ využívající nanostruktury, FVČ s koncentrátory a články jiné koncepce.

Trendem současnosti jsou tandemové články, kde každá sub-vrstva struktury absorbuje určitou část spektra a maximalizuje se tak energetická využitelnost fotonů. Příkladem takového článku je struktura skládající se z vrstev amorfního hydrogenizovaného křemíku (a-Si:H) s vysokou absorpcí v modré, zelené a žluté oblasti spektra a mikrokystalického hydrogenizovaného křemíku ($\mu\text{c-Si:H}$), který dobře absorbuje i v oblasti červené a infračervené. Základní podmínkou pro dobrou funkci tandemových článků je, aby každý z článků generoval stejný proud. V opačném případě, horší (příp. nejhorší) z článků limituje dosažitelnou účinnost. [16]

Fotovoltaický článek

Princip fotovoltaické přeměny je založen na vnitřním fotoelektrickém jevu, ke kterému dochází v polovodičích. Ve fotovoltaickém článku při interakci fotonu z viditelné části spektra s pevnou látkou (polovodičem) dochází v polovodiči k uvolnění elektronu z valenčního do vodivostního pásu, přičemž vzniká pár elektron – díra. Pro vytvoření fotovoltaického článku musíme vzniklé nerovnovážné elektricky nabitě částice od sebe oddělit a zabránit jejich rekombinaci. Toho se dá v polovodiči dosáhnout vytvořením nehomogenní koncentrace donorů a akceptorů v p - n přechodu, kde vznikne elektrické pole, které vytvoří ionizované donory a akceptory. Toto pole působí na nabitě částice silou tak, že minoritní nosiče elektrického náboje, například elektrony v oblasti typu p převede do oblasti typu n a naopak. Aby byl účinek FV přeměny co nejvyšší, musí docházet ke generaci elektron – děrových párů v blízkost p - n přechodu, aby se nerovnovážné minoritní nosiče náboje dostaly difúzí skrz p - n přechod do oblasti, kde jsou nosiči majoritními. Difúzní délka minoritních nosičů náboje je proto velmi významným parametrem polovodiče. Dále je důležité,

aby se v polovodiči absorbovalo alespoň 90 % dopadajících fotonů. Důsledkem různých koeficientů absorpce jednotlivých materiálů je třeba použít různé tloušťky materiálů.

Struktura FVČ na bázi tenkých vrstev s *p-i-n* strukturou je popsána v kapitole 2.6.

1.4 Tenká vrstva

Neboť je práce věnována fotovoltaickým technologiím na bázi tenkých vrstev, je zde definován pojem tenká vrstva. Pokud vezmeme v úvahu velmi tenkou vrstvu dané látky, získáme dva povrchy tak blízko sebe, že jejich vliv může mít rozhodující význam na průběh fyzikálních procesů odehrávajících se v této vrstvě. Přesnou hranici, kdy lze vrstvu považovat za tenkou nelze jednoznačně určit. Je to však taková tloušťka, při které se začínají projevovat anomálie fyzikálních charakteristik (elektrických, optických nebo mechanických vlastností) materiálu oproti charakteristikám v objemu. Fyzika tenkých vrstev pracuje s vrstvami o tloušťkách desetin nanometru do několika desítek mikrometrů. [17]

1.5 Motivace, cíl a přehled práce

Klíčová role pro snížení výrobní ceny FV článků souvisí s procesem jejich výroby a je úzce spjata se strukturou vrstev, která odráží celkovou účinnost, životnost a stabilitu vrstev. Předmětem studia této práce jsou právě mikrostrukturní vlastnosti vrstev amorfního hydrogenizovaného křemíku využívaného jako absorpční vrstva v tenkovrstvých fotovoltaických článcích II. generace. Hlavním cílem je provedení podrobného studia mikrostrukturních vlastností materiálu a-Si:H a porovnání výsledků s optickými vlastnostmi vrstev. Další cíle jsou: sledování vlivu mikrostruktury na stabilitu FVČ a příprava polykrystalického křemíku (pc-Si) rekrystalizací a-Si:H vrstev. Polykrystalický křemík se jeví jako vhodný materiál pro fotovoltaické články III. generace. Podrobné stanovení cílů je uvedeno v kapitole 3.

Kapitola 2 pojednává o tenkých vrstvách amorfního hydrogenizovaného křemíku, důležitou podkapitolu tvoří hydrogenizovaný mikrokrystalický křemík s popisem jeho mikrostruktury, optických vlastností, způsobů depozice a stability. V kapitole 3 jsou vytýčeny cíle práce. Kapitola 4 popisuje použité depoziční technologie a substráty. Kapitola 5 je zabývá navrženými experimentálními metodami pro studium mikrostruktury vrstev a-Si:H, jako jsou: rtg difrakční analýza, Ramanova a infračervená spektrometrie, transmisní elektronová mikroskopie, spektrofotometrií a degradačními experimenty. Vliv depozičních parametrů tj. především vliv zředění, tloušťky vrstev a vliv použitého substrátu na mikrostrukturu a-Si:H je uveden v kapitolách 6 a 7. V kapitole 7.3 jsou dále výsledky z rekrystalizačních experimentů. Kapitola 8 je zaměřená na experimenty světlem indukované degradace FVČ s absorpční vrstvou a-Si:H. Výsledky jsou diskutovány v kapitole 9. Závěrečné zhodnocení je popsáno v kapitole 10.

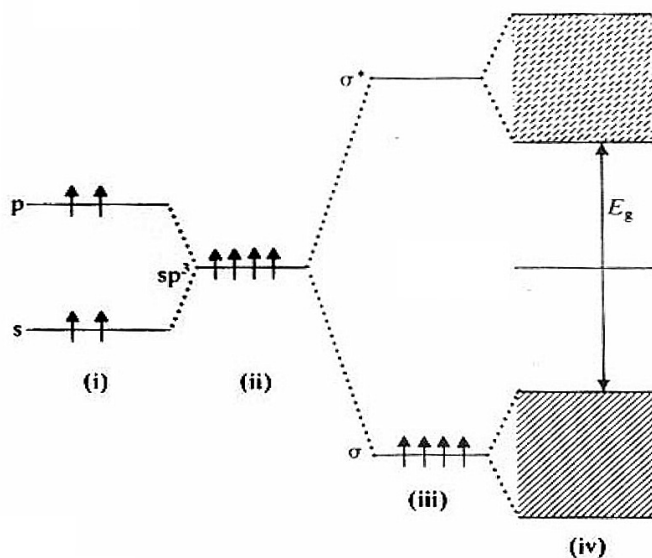
2 Tenké vrstvy amorfního hydrogenizovaného křemíku pro fotovoltaické články

Fotovoltaické články na bázi tenkých vrstev dosahují celkové tloušťky jen kolem $1\mu\text{m}$, což je důsledek 40-krát většího absorpčního koeficientu amorfního než monokrystalického křemíku. Navíc amorfní křemík je, na rozdíl od krystalického křemíku, přímý polovodič a má i větší optickou šířku zakázaného pásu (čistý amorfni křemík má $1,6\text{ eV}$). Polovodič s větší šířkou zakázaného pásu absorbuje efektivněji fotony s vyšší energií. Na dosažení 90 % absorpce fotonů tedy stačí mnohem menší tloušťka amorfního křemíku oproti monokrystalickému. Fotovoltaické články na bázi tenkých vrstev amorfního křemíku mají sice nižší účinnost, na druhou stranu, ale i podstatně nižší cenu v porovnání s monokrystalickými články.

2.1 Krystalický křemík

Krystalický křemík (c-Si) je polovodičový prvek IV.A skupiny periodické soustavy prvků s krystalovou strukturou diamantu. V krystalické formě je každý atom Si vázán ke čtyřem sousedním atomům kovalentní vazbou a tvoří tetraedry, které jsou uspořádány s třídimenzionální periodicitou. Krystalický křemík má mřížkový parametr $a = 0,5431\text{ nm}$.

Pro porozumění původu šířky zakázaného pásu krystalického křemíku je důležité pochopit následující: čtyři elektrony v křemíku jsou poskytnuty kovalentní vazbě s jiným atomem křemíku, dva z těchto elektronů jsou v $3s$ a dva v $3p$ orbitalu (obr. 2.1 (i)). Pokud se dva atomy křemíku pohybují blízko sebe, s a p orbitály hybridizují na sp^3 orbital (obr. 2.1 (ii)). Hybridní orbital je tvořen vazebným (bonding) σ a nevazebným (antibonding) σ^* orbitalem (obr. 2.1 (iii)) se čtyřmi elektrony v každém orbitalu. Tyto orbitály tvoří valenční E_v a vodivostní pásy E_c , jak je znázorněno na obr. 2.1 (iv). Zakázaný pás E_g je mezi vazebným a nevazebným orbitalem (pro krystalický křemík $E_g = 1,1\text{ eV}$). [18]



Obrázek 2.1: Schématické znázornění vzniku valenčního a vodivostního pásu pro tetragonálně vázané polovodiče, i) s a p orbitály, ii) sp^3 hybridní orbital, iii) vazebný σ a nevazebný σ^* orbital, iv) rozdělení σ a σ^* na valenční a vodivostní pásy [18]

2.2 Amorfnní křemík

Amorfnní křemík (a-Si) v porovnání s c-Si postrádá pravidelné uspořádání atomů (periodicitu) a symetrii. Struktura amorfnního křemíku je v podstatě nepravidelná síť, kde jsou atomy křemíku kovalentně vázány na jiné atomy křemíku, a kde vznikají i slabé vazby mezi atomy křemíku. [18,19]

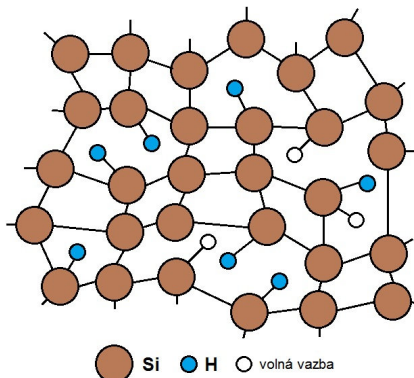
Amorfnní křemík je homogenní v nanometrovém měřítku, tzn. je uspořádaný na krátkou vzdálenost, a neobsahuje dutiny, což potvrzuje SAXS (malouhlový rozptyl rtg záření) analýza provedená s citlivostí 0,1 objemových % publikovaná v práci [19]. Přesto amorfnní síť v atomovém měřítku není kontinuální strukturou, ale obsahuje vakance, které byly v a-Si přímo pozorovány Mössbauerovou spektroskopií. Lokální délky vazeb a vazebné úhly jsou mírně vychýleny z ideální tetraedrické struktury. Průměrně jsou vazebné úhly v a-Si odchýleny o 11,4° a průměrná délka vazeb je o 1,9 % delší než v c-Si. To vede ke zvětšování objemu a nižší objemové hmotnosti, která je v a-Si o 1,8 % nižší než v c-Si. [19]

Velké napětí v amorfnní síti vede k bodovým defektům. Volné vazby tvoří pravděpodobně dominantní bodové vady v a-Si. Charakterizuje je hodnota g-faktoru ($g = 2,0055$) pozorovaná elektronovou paramagnetickou rezonancí (EPR). Volné vazby v a-Si tvoří hluboce lokalizované pásové stavy, jak se uvádí v [19]. Konfigurace atomů v amorfnním křemíku a existence velké koncentrace volných vazeb 10^{19} cm^{-3} vede k zachytávání nosičů náboje volnými vazbami, což výrazně snižuje dobu života nosičů náboje, a tím se výrazně snižuje vodivost amorfnního křemíku. Zabudováním přibližně 10 % vodíku do struktury dochází k pasivaci volných vazeb a jejich koncentrace klesá na hodnotu 10^{16} cm^{-3} . [20]

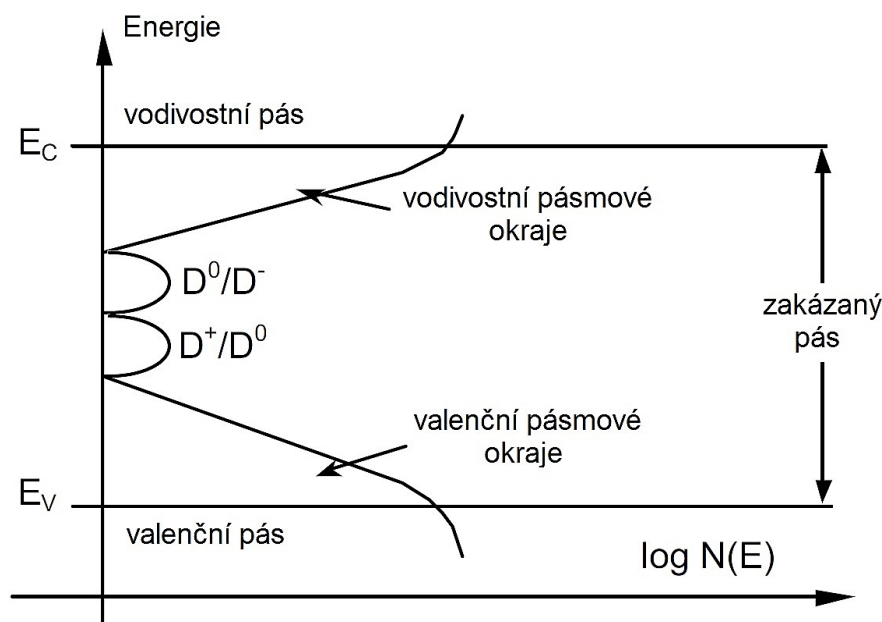
2.3 Hydrogenizovaný amorfnní křemík

Hydrogenizovaný amorfnní křemík (a-Si:H) patří díky svým opto-elektrickým vlastnostem mezi nejvíce studované FV materiály. Dříve studovaný a-Si obsahuje volné vazby, které působí jako defektní stavy vedoucí k přítomnosti rekombinačních center a pastí, jež limitují elektrické vlastnosti, a tím i možnost použití ve fotovoltaických aplikacích. [21]

Amorfnní hydrogenizovaný křemík je materiál v pevném stavu s atomy uspořádanými na krátkou vzdálenost. Strukturní uspořádání a-Si:H materiálu je schematicky vidět na obrázku 2.2. Stejně jako v a-Si jsou v a-Si:H průměrné vazebné úhly mezi sousedními atomy zdeformovány, některé vazby jsou dokonce roztrhány a výsledkem je vznik tzv. volných vazeb. Přítomnost vodíku v průběhu depozice amorfnního křemíku umožňuje pasivovat velkou část těchto volných vazeb. Tyto dva hlavní defekty ve struktuře a-Si:H (zdeformované a volné vazby) vedou k elektronové pásové struktuře obsahující lokalizované stavy uvnitř zakázaného pásu, jež jsou znázorněné na obrázku 2.3. [22]



Obrázek 2.2: Strukturní uspořádání a-Si:H materiálu



Obrázek 2.3: Hustoty stavů $N(E)$ pro intrinsický $a\text{-Si:H}$. V zakázaném pásu vymezeném E_C a E_V jsou lokalizované stavy (volné vazby a „pásmové okraje“ - bandtails). [22]

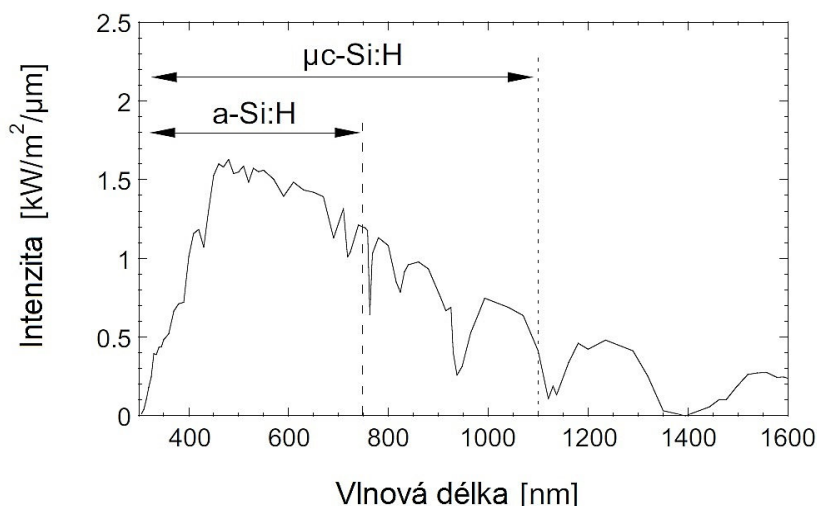
Deformace vazeb má za následek „pásmové okraje“ (bandtails) v blízkosti valenčního a vodivostního pásu. V těchto „pásmových okrajích“ jsou elektrony (nebo díry) lokalizovány v prostoru a neúčastní se (přímo) elektronického transportu. Nepasivované volné vazby vytváří hluboké stavy přibližně v polovině šířky zakázaného pásu. Mohou být buď kladně nabitě (tj. absence elektronu, D^+), neutrální (obsazené jedním elektronem, D^0) nebo negativně nabitě (tj. dva elektrony, D^-). Volné vazby působí jako rekombinační centra pro volné elektrony nebo díry a mohou mít také vliv na elektronický transport, který ovlivňuje celkový elektrický náboj. V $a\text{-Si:H}$ má vodík důležitou roli při snižování počtu těchto volných vazeb nebo defektů, a proto je tento materiál vhodný pro použití v opto-elektronických zařízeních, jako jsou např. fotovoltaické články a detektory. [22]

2.4 Hydrogenizovaný mikrokrytalický křemík

Přestože hydrogenizovaný mikrokrytalický křemík ($\mu\text{-Si:H}$) byl poprvé deponován v roce 1968, trvalo několik let, než byl úspěšně aplikován ve fotovoltaických článcích. Intrinsické $\mu\text{-Si:H}$ vrstvy jsou nyní úspěšně používané v tenkovrstvých fotovoltaických článcích s $p\text{-i-n}$ strukturou jako vrstvy, ve kterých dochází k fotogeneraci. [22]

Mikrokrytalický křemík je úzce spjat s hydrogenizovaným amorfním křemíkem, neboť depoziční technika je pro oba materiály stejná. Pouze depoziční parametry viz. kap. 2.4.5 (např. teplota, koncentrace silanu, výkon, frekvence, tlak, aj.) musí být upraveny podle požadavku výsledné struktury materiálu ($a\text{-Si:H}$ nebo $\mu\text{-Si:H}$). Na druhé straně $\mu\text{-Si:H}$ nelze považovat za nic jiného, než za komplexní směs krystalického ($c\text{-Si}$) a amorfního hydrogenizovaného křemíku ($a\text{-Si:H}$). [22]

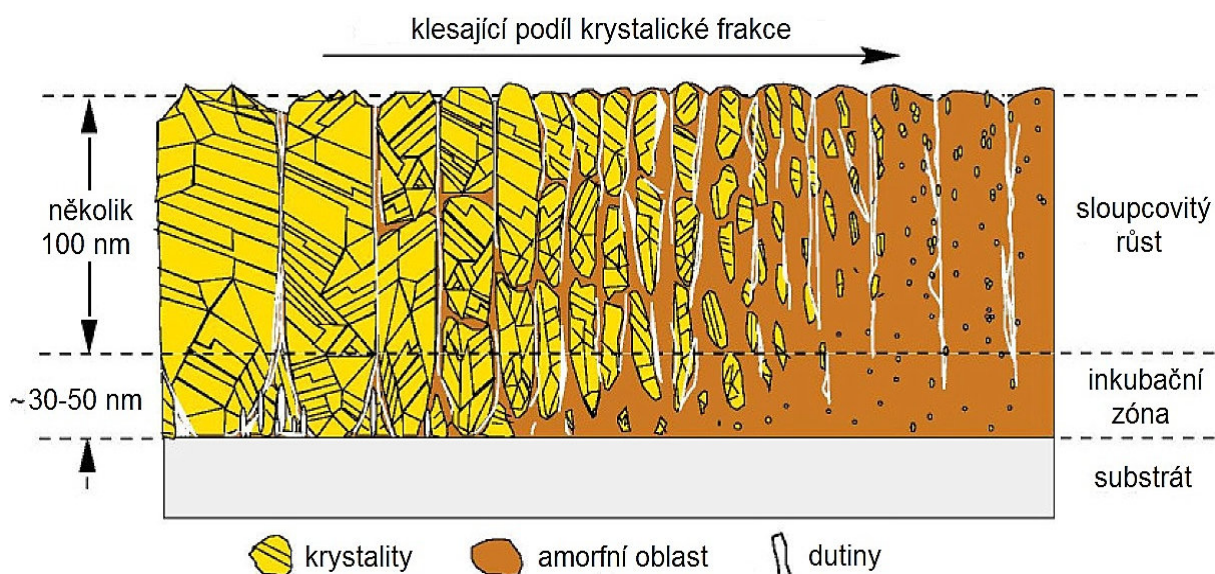
Rozdíl v rozsahu absorpce $a\text{-Si:H}$ a $\mu\text{-Si:H}$ ve sluneční spektrální oblasti je znázorněn na obrázku 2.4 a je odlišný vzhledem k různým hodnotám šířky zakázaného pásu E_g . S rostoucím zředěním roste i šířka zakázaného pásu. Například pro $a\text{-Si:H}$ je $E_g \approx 1,75$ eV, zatímco pro vysoce mikrokrytalický křemík $E_g \approx 1,1$ eV, podobně jako v $c\text{-Si}$. Vzhledem k nepřímým přechodům pásů je absorpce $\mu\text{-Si:H}$ nižší než u $a\text{-Si:H}$. [22]



Obrázek 2.4: Spektrální rozložení AM1.5 slunečního spektra dopadající na zemský povrch. Spektrální rozsahy, které jsou absorbovány a-Si:H a $\mu\text{c-Si:H}$. [22]

2.4.1 Mikrostruktura $\mu\text{c-Si:H}$

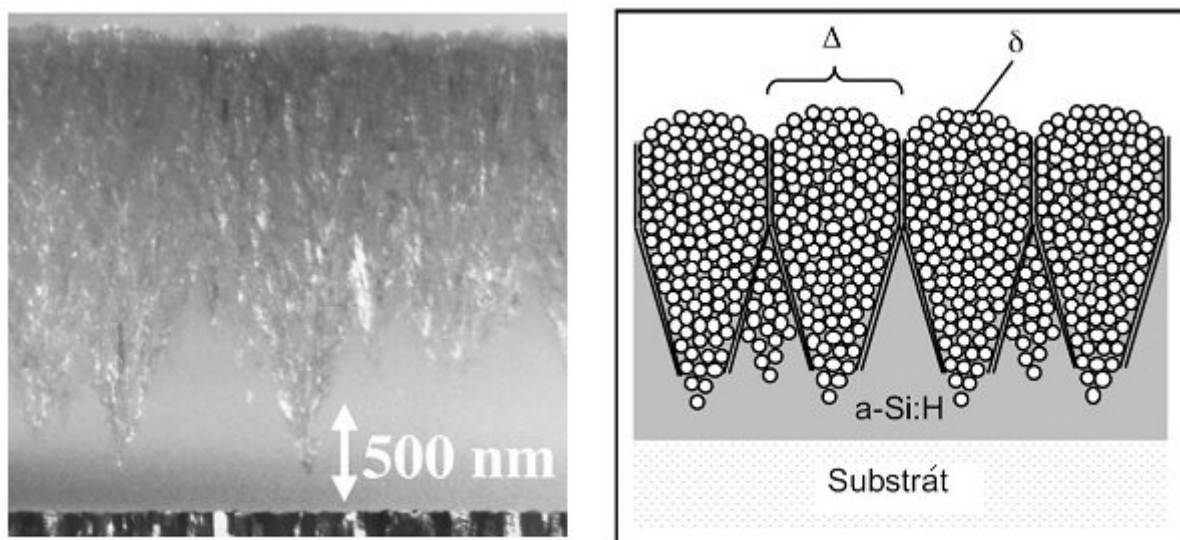
Hydrogenizovaný mikrokrytalický křemík je tedy znám jako materiál obsahující fáze amorfního a krystalického křemíku s hranicemi zrn. Mikrokrytalický křemík je materiál, který vykazuje široké spektrum mikrostruktur závislých jak na depozičních podmínkách, tak na materiálu použitého substrátu. V současné době bylo dosaženo nejlepší účinnosti elektrické přeměny pro fotovoltaické články na bázi a-Si:H obsahující jednu intrinsickou vrstvu deponovanou se strukturou blízko přechodu $\mu\text{c-Si:H}$ a a-Si:H tj. protokrytalického křemíku, což je materiál vykazující strukturu právě těsně před krystalizací. Výsledná mikrostruktura $\mu\text{c-Si:H}$ se v průběhu růstu vrstev výrazně vyvíjí (obr. 2.5). Zcela amorfni inkubační vrstva je pozorována v počáteční fázi růstu, poté dochází ve struktuře k přechodu z amorfni do mikrokrytalické fáze, která se sestává z nehomogenit obsahující nanokrystaly o velikosti několika nanometrů až desítek nanometrů. [22]



Obrázek 2.5: Schéma vznikající struktury. Zprava do leva přibývá krystalické fáze. Obrázek od Houbena. [22]

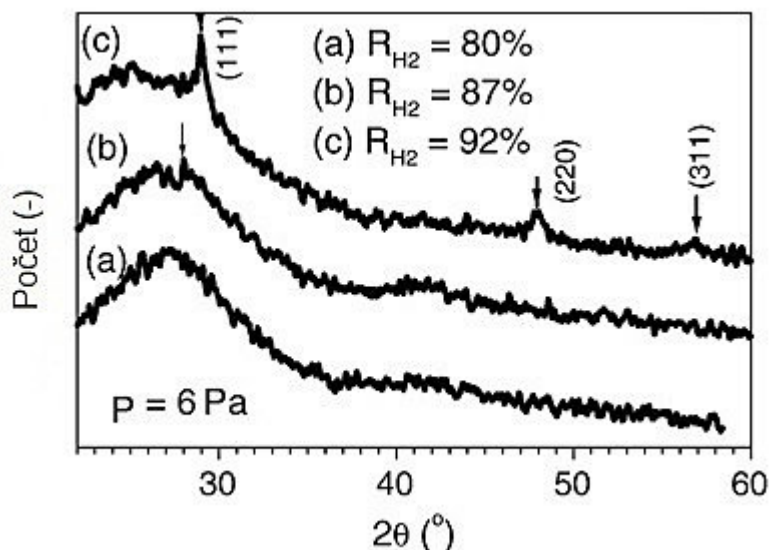
Mikrostruktura $\mu\text{-Si:H}$ = směs amorfního křemíku (tj. bez pravidelného uspořádání) a krystalického křemíku (tj. plně pravidelná síť atomů). Ve skutečnosti zde můžeme identifikovat tři hlavní struktury křemíku: [22]

- 1) Lokální neuspořádanosti: $\mu\text{-Si:H}$ obsahuje více či méně velkou část amorfni fáze tj. materiál, který se skládá z atomů bez jakéhokoli uspořádání na dlouhou vzdálenost, a který také obsahuje značnou hustotu defektů (volné vazby).
- 2) Nanometrové uspořádání: nanokrystaly se skládají z malých krystalických zrn (c-Si) s nahodilou orientací o velikosti několika desítek nanometrů. Mohou být pozorovány pomocí transmisní elektronové mikroskopie (obr. 2.6, bílé domény) a jejich průměrné velikosti δ mohou být hodnoceny např. z rtg difraktogramů. Mezi nanokrystaly jsou hranice zrn, skládající se z určité formy amorfni fáze.
- 3) Mikrometrové uspořádání: konglomeráty Δ jsou tvořeny mnoha nanokrystaly a obecně mají kuželovitý tvar (obr. 2.6). Velikost konglomerátů vznikajících na volném povrchu vrstvy lze hodnotit skenováním pomocí mikroskopie atomových sil a je zhruba půl mikrometru. Mezi konglomeráty se nachází také část jakési amorfni fáze, která tvoří hranice konglomerátu.



Obrázek 2.6: Hydrogenizovaný mikrokrystalický křemík ($\mu\text{-Si:H}$). Vlevo: TEM pozorování v tmavém poli příčného řezu vrstvy $\mu\text{-Si:H}$ deponované blízko přechodu $\mu\text{-Si:H/a-Si:H}$ na naprášeném ZnO. Ve spodní části je rovnoměrně šedá část přiřazena amorfni křemíku, s rostoucí tloušťkou se objevují konglomeráty nanokrystalů tvořící mikrokrystalickou fázi křemíku. Vpravo: schematické znázornění $\mu\text{-Si:H}$ vrstev, formování konglomerátů Δ , které jsou tvořeny mnoha nanokrystaly δ a jejich odpovídajících hranic. [22]

Krystalizaci tj. fázový přechod z amorfni do mikrokrystalické fáze je možné vyvolat zněnou depozičních podmínek například zvýšením vodíkového zředění přítokového plynu silanu. Na obrázku 2.7 jsou rtg difraktogramy vrstev, kde lze vidět vliv rostoucího poměru vodíkového zředění z 80 % na 92 % při zachování depozičního tlaku 6 Pa na postupný přechod z amorfni na mikrokrystalickou fázi. [23]



Obr 2.7: Rtg difraktogramy a-Si:H vrstev jako funkce poměru vodíkového zředění. [23]

V literatuře je obvykle široká difrakční čára přisuzována amorfní fázi Si ve vrstvě a-Si:H a tři hlavní ostré difrakční čáry korespondují s rovinami (111), (220) a (311) křemíku a jejich pozice při difrakci s CuK α zářením jsou: 28,443°, 47,304° a 56,122° 2 θ [24]. Autoři v článku [25] studují intrinsické vrstvy a-Si:H tloušťky 1 μ m deponované PECVD při difrakčním úhlu 0,5°. Širokou difrakční čáru na pozici 2 θ ~ 28° přisuzují podle difrakční databáze komplexu Si₈₀H₄₀. Jejich pozdější práce [26] je doplněná infračervenou vibrační spektrometrií a výsledkem je přiřazení pozice 2 θ ~ 28° Si_mH_n klastrům (Si₁₀H₁₆, Si₁₄H₂₀, Si₁₈H₂₄).

Poměr integrálních intenzit $I_{111} : I_{220} : I_{311} : I_{400}$ směřů [111], [220], [311] a [400] je pro ideální křemíkový prášek 100:55:30:6. Jakékoli odchylky od těchto poměrů jsou interpretovány jako přednostní krystalografická orientace (textura). [27] Přednostní růst vrstev je uveden například v článku [28] na vrstvách vytvořených PECVD, kdy s rostoucím excitačním výkonem (10 až 45 W) se zvyšuje přednostní orientace rovin (220) Si.

Mikrokrystalický křemík je materiál s komplexní mikrostrukturou. V Ramanových spektrech získaných z vrstev μ c-Si:H se vyskytují dva základní fononové módy křemíku, které odpovídají amorfní a krystalické fázi (v polohách 480 cm⁻¹ a 520 cm⁻¹). Toto platí jak pro Ramanova spektra vysoce mikrokrystalických vrstev, tak i pro vzorky v blízkosti μ c-Si:H / a-Si:H přechodu. [22]

Uspořádání na střední vzdálenost

Termín uspořádání na střední vzdálenost (MRO = Medium Range Order) vyjadřuje strukturální uspořádání v amorfním systému v měřítku, kdy vzdálenost nejbližších sousedů je do 2 až 5 nm [29].

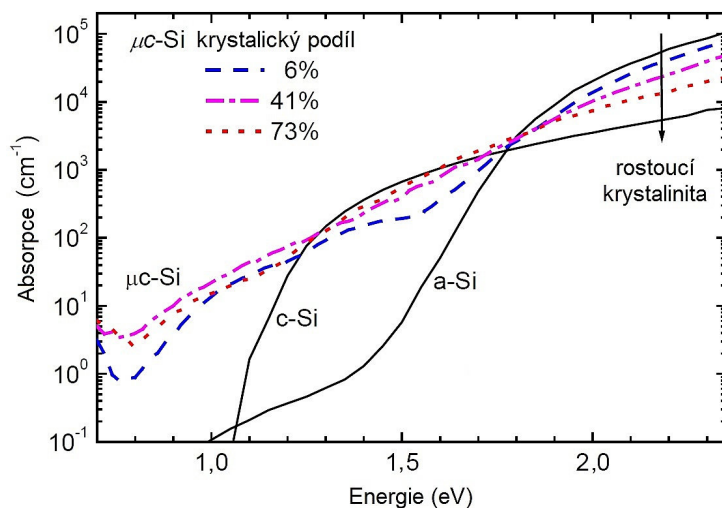
V rtg difraktogramech koresponduje hodnota šířky difrakční čáry v polovině výšky (FWHM) s uspořádáním struktury materiálu. Pokud bude velikost krystalitů ve vrstvě a-Si:H dosahovat velikosti 1,5 až 2 nm, bude hodnota FWHM (111) orientovaných c-Si krystalitů porovnatelná se signálem z amorfni vrstvy a v difraktogramu se bude vyskytovat široká difrakční čára, oproti velikosti krystalitů > 5 nm, které mají ostrou difrakční čáru [30]. Článek [31] sleduje uspořádání na střední vzdálenost v a-Si:H. Toto uspořádání je určeno opět z měření FWHM první difrakční čáry v pozici 2 θ ~ 28,5°. Hodnoty šířky se pohybují

v rozmezí 6° až 5° , přičemž hodnoty menší než 5° vždy doprovází přítomnost mikrokrytalické fáze. Průměrná velikost malých koherentně difraktujících domén (nebo nanokrytalů) $\langle D \rangle$ jako funkce koncentrace silanu SC je studována např. v člancích [22,32] a roste s klesající hodnotou SC .

V Ramanových spektrech vrstev $\mu\text{c-Si:H}$ vykazuje pás krystalického křemíku nesymetrii směrem k nižším vlnovým číslům, která je vyrovnávána pásem centrovaným kolem 510 cm^{-1} s FWHM $26 \pm 2\text{ cm}^{-1}$. Tento dekomponovaný pás je v literatuře přisuzován krystalitům s průměrem menším než 10 nm. V práci [22] je pás na pozici 510 cm^{-1} přiřazen defektní části krystalické fáze a je zahrnován do krystalického podílu.

2.4.2 Optické vlastnosti $\mu\text{c-Si:H}$

Absorpční koeficient pro $\mu\text{c-Si:H}$ vrstvy obsahující různé podíly krystalických frakcí v porovnání s amorfním a krystalickým křemíkem je na obrázku 2.8 [33]

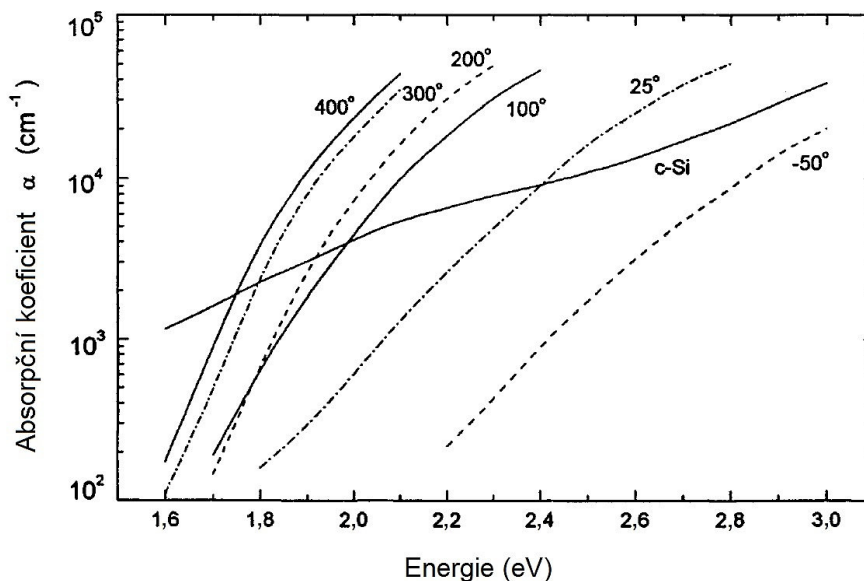


Obrázek 2.8: Absorpční koeficient v závislosti na energii fotonů. [33]

Definice polohy absorpční hrany, a s tím související šířka zakázaného pásu není u amorfních polovodičů jednotná, což vyplývá z nejednoznačné podstaty šířky pásu. Existuje několik definic šířky zakázaného pásu, která souvisí s minimální energií fotonů, které jsou ve vzorku absorbovány a v případě fotovoltaických zařízení přispívají k fotovoltaické konverzi. [34] Při dopadu světla na polovodič fotony s menší energií než šířka zakázaného pásu $h\nu \leq E_g$ projdou. Poměr prošliých fotonů a dopadajícího světla je funkcí vlnové délky fotonů a dráhy fotonů (tloušťky vrstvy). [35] Šířka zakázaného pásu E_g je optickou funkcí představující energetický rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásem a-Si:H a lze ji vypočítat podle Taucce (kap. 5.5).

Optické vlastnosti tenkých vrstev a-Si:H s přibližně stejnou tloušťkou jsou citlivé na změnu depozičních podmínek. Optické funkce a-Si:H jsou například silně ovlivněny teplotou substrátu T_s . Obecný trend je, že se zvyšující se T_s dochází k posunu indexu lomu v závislosti na vlnové délce $n(\lambda)$ směrem k vyšším hodnotám a šířka zakázaného pásu E_g klesá s rostoucí T_s [36]. Dále je důležitá teplota depozice, kdy vrstvy deponované nad 620°C jsou polykrystalické a vykazují optické funkce podobné krystalickému Si, zatímco amorfne-krytalická teplota je asi 400°C [37]. Hodnoty absorpčního koeficientu v závislosti na energii $\alpha(E)$ jsou na obrázku 2.9 a lze zde vidět posun α směrem k menším energiím s rostoucí teplotou substrátu T_s [37]. Obsah vodíku ve vrstvách také hraje klíčovou roli při určování

optických funkcí a-Si:H. Obecný trend je, že se zvyšující se koncentrací vodíku C_H hodnoty n a k klesají, E_g se zvyšuje a polohy píků n a k spekter se posouvají směrem k vyšším energiím. Tedy efekt zvýšení koncentrace vodíku ve vrstvách je ekvivalentní efektu klesání teploty substrátu [37]. Podle práce [37] šířka zakázaného pásu E_g a-Si:H vrstev klesá v rozmezí 2,13 do 1,69 eV s rostoucí teplotou substrátu od 25 °C do 400 °C. V práci [35] na vrstvách deponovaných HWCVD se ukázal rostoucí trend šířky zakázaného pásu při vodíkovém zředění 90 %. Článek [38] uvádí klesající hodnoty šířky E_g (1,85 až 1,69 eV) s rostoucím výkonem (100 až 300 W) na vrstvách připravených RF PECVD.



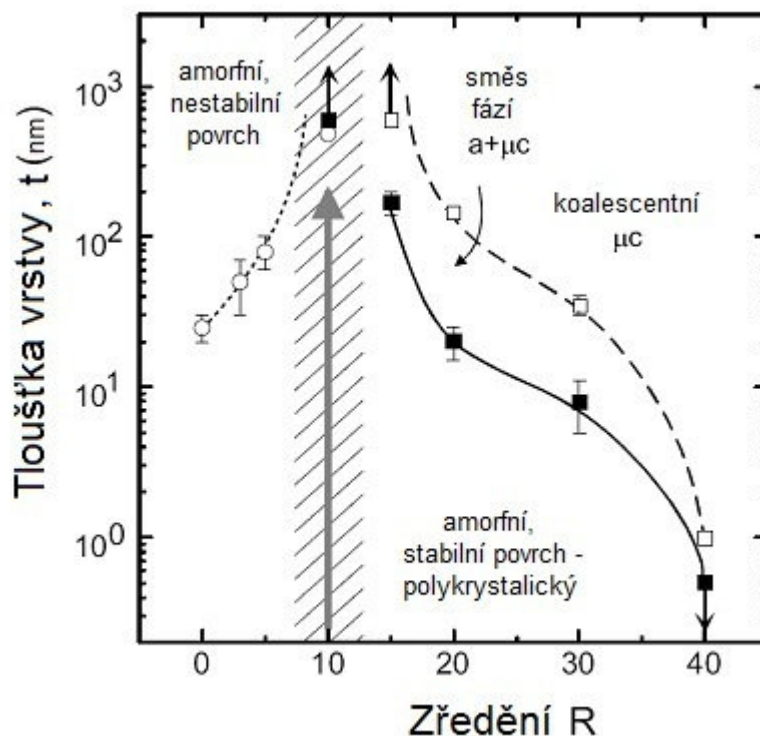
Obrázek 2.9: Absorpční koeficient a-Si:H vrstev jako funkce T_s . [37]

2.4.3 Depoziční fázový diagram amorfního a mikrokrytalického křemíku

V práci [39] byly vyvinuty fázové diagramy, které popisují, jak různé poměry vodíkového zředění vedou k různým regionům tloušťek vrstev, v níž se vyskytují převážně a-Si:H a μ c-Si:H struktury. Ve fázových diagramech lze identifikovat čtyři samostatné růstové režimy: 1) a-Si:H s hladkým povrchem a stabilní drsnosti tloušťky vrstvy, 2) a-Si:H s hrubším povrchem a nestabilní drsnosti tloušťky vrstvy, 3) směs fází a-Si:H + μ c-Si:H a 4) plně koalescentní (jediná fáze) μ c-Si:H. Na obr. 2.10 je znázorněn tento diagram pro depozici a-Si na c-Si substrátech při 200 °C a standardním RF výkonu, kdy závislost je zobrazena na tloušťce, ve které se vyskytují hranice fází jako funkce vodíkového zředění. [39]

Výsledky na $p-i-n$ fotovoltaických článcích prokázaly, že optimální materiál je deponován za podmínek, které vytváří stabilní povrch i celý růst vrstvy (šrafované oblasti), což je vlastnost spojená s konceptem protokrytalického materiálu. Práce [39] uvádí i zlepšení stability článků, jejichž intrinsické vrstvy tloušťky 400 nm byly deponovány PECVD se zředěním $R = 10$ (kde $R = H_2/SiH_4$) oproti vrstvám amorfním se zředěním $R = 0$.

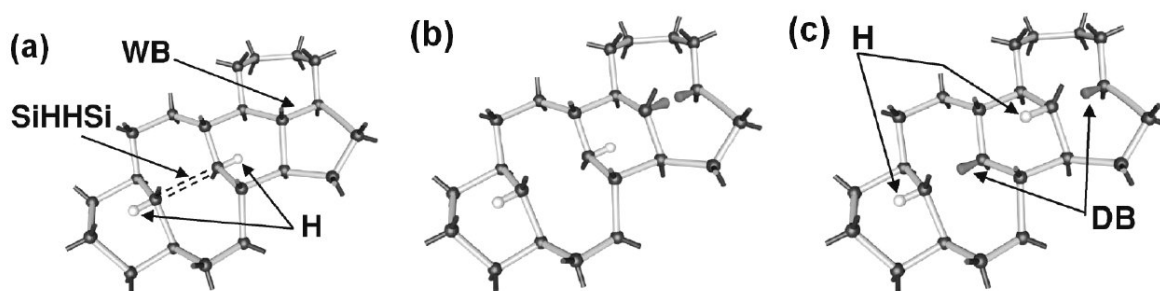
Práce [40] uvádí diagram pro vrstvy deponované PECVD při frekvencích 13,56 (RF) a 60 MHz (VHF), kdy dochází k posunu amorfni hranice k větší tloušťce vrstvy s rostoucím R a v rozmezí $10 < R < 20$ se tloušťka posouvá k nižším hodnotám při vyšší frekvenci.



Obrázek 2.10: Tloušťka vrstvy t pro různé fázové transformace během růstu jako funkce vodíkového zředění.[39]

2.4.4 Stabilita $\mu\text{-Si:H}$

Je dobře známo, že elektrické vlastnosti a-Si:H se mění po expozici materiálu světlem, což vede ke snižování účinnosti fotovoltaického článku. Tato světlem indukovaná degradace je známá jako Staebler-Wronského efekt (SWE) [41], a přestože byl poprvé popsán v roce 1977, doposud nebyl mechanismus vzniku SWE zcela objasněn. Pokles účinnosti během osvětlení je přisuzován nárůstu počtu volných vazeb v křemíku. Předpokládá se, že fotony, které jsou pohlcené, dodají dostatek energie na odtrhnutí a přemístění vodíku v mřížce, a tím vznikají nové volné vazby (obr. 2.11). Vodík vázaný ve struktuře amorfního křemíku pasivuje volné vazby a vytváří SiHHSi (obr. 2.11a). Pokud slabá vazba WB mezi dvěma atomy křemíku absorbuje energii, dojde k jejímu roztržení (obr. 2.11b). Následně dojde k přesunu vodíku z pasti SiHHSi k jedné z nově vzniklých volných vazeb DB a pasivuje ji (obr. 2.11c). Výsledkem jsou dvě volné vazby DB vzniklé při osvětlení, které tvoří rekombinační centra. [42]



Obrázek 2.11: Jeden z modelů popisující princip Staebler-Wronského efektu jako vznik nových volných vazeb DB při osvětlení, WB představuje slabou vazbu. [42]

Dále byla zjištěna jedna z hlavních výhod $\mu\text{-Si:H}$ a to jeho stabilita při světelné expozici. V minulosti byl zkoumán především vysoce mikrokrytalický materiál, tj. materiál deponován daleko od $\mu\text{-Si:H}$ / a-Si:H přechodu. [22]

V současnosti vykazují fotovoltaické články nejvyšší účinnosti, pokud jsou vyrobeny v blízkosti $\mu\text{-Si:H}$ / a-Si:H přechodu. Pro tento materiál $\mu\text{-Si:H}$ obsahující zrna o velikosti menší než 12 nm byl efekt účinku světlem indukované degradace poprvé popsán v roce 1986. Klein a kol. zlepšili degradaci až o 10 % v účinnosti vrstev $\mu\text{-Si:H}$ (obsahující malý objem amorfní frakce) deponovaných HWCVD po 1000 hodinách expozice světlem při intenzitě 100 mW/cm^2 a při teplotě $50 \text{ }^\circ\text{C}$ [22]. Halindintwali v práci [23] potvrzuje úpadek fotoelektrického proudu po expozici ~ 300 hod osvětlením v závislosti na fázích obsažených v materiálu. Vrstvy a-Si:H deponované HWCVD vykazovaly již po 20 hod výrazný pokles fotoelektrického proudu oproti nanokrytalickým vzorkům obsahujícím 6 % objemové frakce krystalitů. Mikrokrytalické vzorky s 45 % objemem krystalické frakce nepotvrdily výraznou degradaci ani po 300 hod expozice. V práci [43] je potvrzeno zlepšení stability vůči světelné degradaci u vrstev deponovaných RF PECVD blízko přechodu a-Si:H / $\mu\text{-Si:H}$ ($SC = 9 \%$).

2.4.5 Růst vrstev amorfního hydrogenizovaného křemíku – depoziční techniky

Výzkum a-Si:H vrstev s optimálními vlastnostmi (nízká hustota vad, vyšší pohyblivost nosičů, zvýšená stabilita, apod.) vedl k prozkoumání velkého počtu depozičních metod a u každého z nich účinků jednotlivých parametrů procesu. Vrstvy amorfního křemíku vyrobené odpařováním elektronovým svazkem nebo naprašováním za nepřítomnosti vodíku mají vysokou hustotou defektů, což omezuje jejich použití v elektronických aplikacích. Zatímco vrstvy vyrobené disociací plynů hydridu mají nízkou hustotu vad, navíc umožňující dopování. Trvalo několik let, než byla objevena zásadní úloha vodíku v pasivaci křemíkových volných vazeb, a tím i snížení hustoty defektů v šírce zakázaného pásu u polovodičů. Dnes má vodík klíčovou roli během růstu vrstev, neboť určuje výslednou strukturu. [44]

Nejvhodnější technikou pro výrobu tenkých křemíkových vrstev je chemická depoziční (CVD) a to především plazmou podpořená chemická depoziční (PECVD), chemická depoziční s excitací reakčního plynu na horkém drátě (HWCVD), chemická depoziční při nízkém (LPCVD) a atmosférickém tlaku (APCVD).

Mezi PECVD metodami byly prozkoumány různé excitační módy a geometrie reaktoru. Nejrozšířenější depoziční technikou je RF PECVD (13,56 MHz), protože kombinuje nízkou teplotou při depozici díky plazmatické disociaci s možností navýšení velikosti substrátů. [44]

PECVD technika spočívá v rozkladu plynů plazmou. Plyny používané pro depozici intrinsických křemíkových tenkých vrstev jsou silan SiH_4 a vodík H_2 . Výsledná struktura amorfni nebo mikrokrytalické povahy deponovaných materiálů závisí na hodnotě různých depozičních parametrů, které mohou být nastaveny. [22]

Použití plazmové excitační frekvence ve velmi vysokých frekvencích (VHF = Very High Frequencies) PECVD v rozmezí 70 až 130 MHz byl zkoumán skupinou [22]. V porovnání se standardní RF frekvencí 13,56 MHz vede k významnému zvýšení depoziční rychlosti (jak a-Si:H tak $\mu\text{-Si:H}$ vzorků) při dosažení dobré kvality materiálu. [22]

Velkých depozičních rychlostí lze dosáhnout použitím HWCVD techniky. Nevýhodou je však nízká homogenita materiálu. [45]

Zvýšení depoziční rychlosti vede ke zkrácení výrobního času, což se projeví nižší produkční cenou a využitím pro průmyslové aplikace při zachování dobré kvality vrstev pro opto-elektroniku. Výsledky plazmou podpořené chemické depoziční při vysoké frekvenci HF PECVD 27,1 MHz jsou shrnuty např. v práci [46]. Sleduje se vliv výkonu a tlaku na

vlastnosti vrstev a-Si:H, kterými jsou šířka zakázaného pásu E_g , obsah vodíku C_H a objemový podíl krystalitů. [46]

Porovnání základních parametrů depozice s jejich hlavními přednostmi i nedostatky jsou shrnuty v tabulce 1.

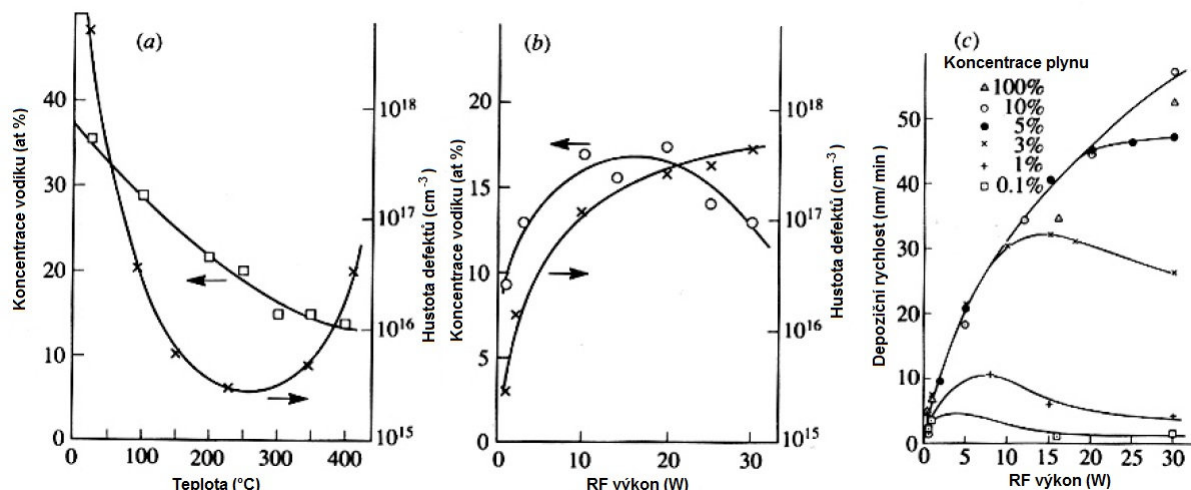
Technologie	Dep. rychlost (nm/s)	Dep. teplota (°C)	Výhody	Nevýhody
PECVD	~ 0,1 až 0,3	~ 250	dobrá kvalita a homogenita	pomalý proces růstu
VHF CVD	~ 1,5	~200	rychlá depozice	nedostatečná homogenita
HW CVD	~ 5	~ 350	rychlá depozice	nedostatečná homogenita
Naprašování	~ 0,3	-	teplota okolí	špatná kvalita

Tabulka 1: Depoziční techniky, jejich základní depoziční parametry a charakteristika. [20,45]

Hlavními depozičními parametry jsou: [22]

- plazmová excitační frekvence: ve srovnání se standardní RF frekvencí 13,56 MHz vede použití depozice při vysoké frekvenci VHF (70 až 130 MHz) k významnému zvýšení depoziční rychlosti. [22] Použití VHF výkonu - vyšší depoziční rychlosti má obvykle za následek silnější iontové bombardování a defektní materiál, tj. pokles účinnosti fotovoltaických článků. [22]
- teplota: výhodou PECVD je, že umožňuje použít poměrně nízké teploty depozice, což je výhodné i pro depozici na polymerní substráty. Optimální teplota substrátu je do 250 °C. Při nižší teplotě substrátu by byla povrchová pohyblivost příliš nízká pro optimální růst a při vyšší teplotě by byl povrch vrstvy ochuzen o vodík, což by vedlo ke vzniku povrchových vad a snížení povrchové pohyblivosti. [44]
- tlak v komoře během depozice závisí na čerpací rychlosti a přítoku plynu. Depoziční tlak se pohybuje v rozmezí 10 až 90 Pa. [22]
- koncentrace silanu v plazmové plynné fázi: $SC = SiH_4 / (SiH_4 + H_2)$. Tento parametrem je neúčinnější při změně složení deponované vrstvy z amorfního do mikrokrytalického materiálu. [20]

Závislosti materiálových vlastností při PECVD depozici na depozičních podmínkách (obr. 2.12) ukazují změnu v koncentraci vodíku a hustotě defektů v závislosti na a) teplotě substrátu, b) na RF výkonu, c) závislost rychlosti růstu na RF výkonu a argonovém zředění. [47]



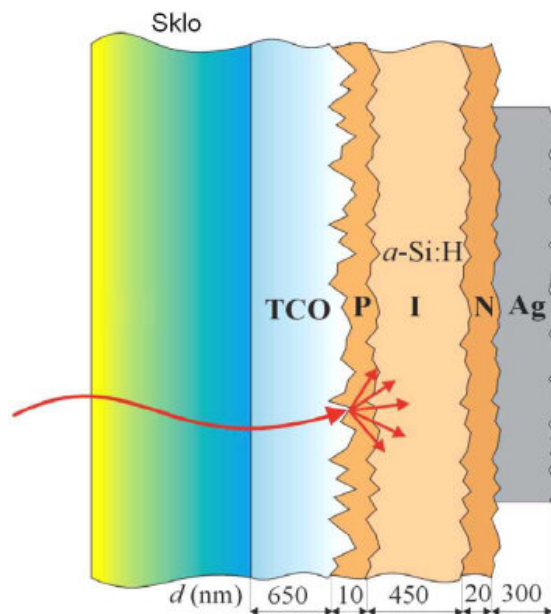
Obrázek 2.12: Závislosti materiálových vlastností na depozičních podmínkách. Převzato Street 1992. [47]

2.5 Rekrystalizovaný polykrystalický křemík

Tenké vrstvy polykrystalického křemíku (pc-Si) jsou vhodným materiálem pro výrobu fotovoltaických článků III. generace. Tenkovrstvé FVČ pc-Si využívají výhod technologie tenkých vrstev (úspora materiálu) a dobře zavedené technologie křemíku (vysoce kvalitního materiálu). Polykrystalické tenké vrstvy Si s dobrou kvalitou mohou být připraveny přímo CVD procesem při vysokých teplotách (nad 1000 °C), ale je nutné použít substráty, které jsou odolné vůči vysokým teplotám (např. keramika) [48]. Další možností získání kvalitních polykrystalických Si vrstev je rekrystalizace vyvolaná tepelným zpracováním, která se skládá ze dvou procesů: a) depozice tenkých vrstev a-Si nebo a-Si:H technologií PVD nebo CVD při nízkých teplotách, b) následné rekrystalizaci vrstev z pevné fáze tepelným zpracováním při teplotách do 600 °C [49,50]. Tato metoda je relativně jednoduchá a energeticky úsporná a umožňuje použít i substráty, které nejsou odolné vůči vysokým teplotám (sklo Corning). Takto rekrystalizované pc-Si vrstvy mají širokou škálu hodnot strukturních (např. rozměry krystalitů) a optických parametrů v závislosti na individuálních podmínkách během depozice vrstev a především na použité depoziční technologii (PVD, CVD).

2.6 Struktura fotovoltaického článku na bázi tenkých vrstev

Jednoduchý fotovoltaický článek (FVČ) založený na *p-i-n* struktuře s jednotlivými vrstvami je zobrazen na obrázku 2.13. Základní procesy probíhající ve FVČ lze rozdělit na zachyt a udržení dopadajícího světla v aktivní absorpční vrstvě, absorpce světla v aktivní vrstvě, separace generovaných nosičů náboje a jejich vedení sběrnými elektrodami. Každý proces ve FVČ zabezpečuje určitá vrstva v článku.



Obrázek 2.13: Struktura fotovoltaického článku na bázi tenkých vrstev.

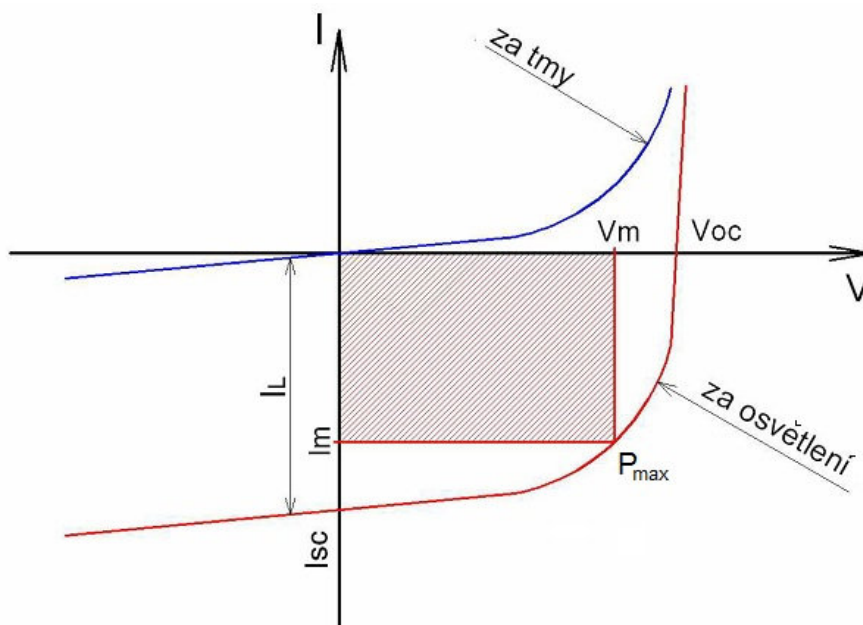
Absorpce světla se odehrává v aktivní absorpční vrstvě. Ve FVČ s $p-i-n$ strukturou je to vrstva nedopovaného (intrinického) materiálu tj. absorbantem (polovodičem, ve kterém dochází k absorpci slunečního záření a tvorbě elektron – děrových párů). Tloušťka absorpční vrstvy se volí v závislosti na velikosti absorpčního koeficientu polovodiče. Aby byl účinek FV přeměny co nejvyšší, musí docházet ke generaci elektron – děrových párů v blízkost $p-n$ přechodu, aby se nerovnovážné minoritní nosiče náboje dostali difúzí skrz $p-n$ přechod do oblastí, kde jsou nosiči majoritními. Doba života minoritních nosičů náboje je tedy významným parametrem polovodiče. Polovodičový materiál pro FVČ je vhodné připravovat CVD technologií, při které je možné zároveň vytvářet nehomogenity koncentrace v polovodiči (např. $p-n$ přechod, měnit typ vodivosti) přidáním vhodné výchozí látky do nosného plynu. Významná je nízkoteplotní CVD technologie (teploty depozice do 250 °C), která dovoluje nanášet materiál na podložky, které nesnesou vysoké teploty.

Dalším prvkem článku je vrstva transparentního vodivého oxidu (TCO – transparent conducting oxide), která odvádí přebytečné nerovnovážné nosiče elektrického náboje tvořící se v článku v procesu fotovoltaické přeměny do vnějšího obvodu. Vrstva TCO je velice významná v článcích, kde absorbant je z amorfního nebo polykrystalického materiálu, ve kterém je kratší doba života a difúzní délka minoritních nosičů elektrického náboje než v monokrystalickém materiálu. Vrstva TCO musí mít tedy optimální fyzikální vlastnosti tj. vysokou propustnost slunečního záření ve viditelné a v blízké infračervené oblasti, nízkou rezistivitu a optimální drsnost. Jako TCO vrstvy jsou vhodné polovodivé oxidy donorového typu s velkou šířkou zakázaného pásu ($E_g > 3,2$ eV) dotované takovým prvkem, aby byla dosažena vysoká konduktivita. Používané materiály jsou např. $\text{SnO}_2\text{:F}$, ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$). Jednou z možností je použití oxidu zinečnatého dotovaného např. hliníkem (stává se polovodičem typu n), který dosahuje srovnatelných vlastností jako ITO. Pro depozici TCO vrstev se nejčastěji využívá naprašování (fyzikální depozice – PVD). [52]

Velmi důležité je zdrsnění povrchu TCO i polovodiče pod ním, na zdrsnění dojde k odklonu světla od původního směru, a tím se prodlouží geometrická dráha v absorpční vrstvě. Dále je požadován menší index lomu TCO než index lomu polovodiče, aby sluneční záření, které dopadá šikmo na povrch FVČ přešlo do polovodiče a neodrazilo se zpět. [52]

Na FVČ se dále nanesou kovové elektrody (nejčastěji z Ag nebo Al), aby se mohl článek zapojit do vnějšího elektrického obvodu na spotřebič. Zadní kovová elektroda ve tvaru tenké vrstvy často slouží i jako reflexní vrstva pro fotony nepohlčené při průchodu strukturou FVČ. Kovové elektrody se připravují především PVD technologií naprašováním. [52]

Fotovoltaický článek v nejjednodušším přiblížení představuje diodu a jeho voltampérovou charakteristiku (V-A charakteristiku) můžeme vidět na obrázku 2.14.



Obrázek 2.14: Voltampérová charakteristika fotovoltaického článku

Z voltampérové charakteristiky můžeme určit typické parametry FVČ: proud nakrátko I_{SC} , napětí naprázdno V_{OC} , maximální výstupní proud I_M a napětí V_M , maximální výkon P_{max} . Hodnota I_{SC} závisí na šířce zakázaného pásu polovodiče E_g , přičemž platí, že polovodič s menší E_g dosahuje větších hodnot proudu nakrátko, protože je absorbována větší část spektra. V případě FVČ se strukturou $p-i-n$ se velikost I_{SC} zvětšuje se šířkou absorpční hrany, což je způsobené účinnější absorpcí světla. Hodnota V_{OC} na rozdíl od I_{SC} roste s rostoucí šířkou zakázaného pásu polovodiče použitého jako aktivní absorpční vrstva.

Dalším parametrem, který lze získat z V-A charakteristiky článku je faktor plnění (Fill Factor) FF , který je definovaný jako poměr maximálního výkonu generovaného článkem k napětí naprázdno a proudu nakrátko. Parametr FF vypovídá o tvaru V-A charakteristiky. Ideální pravouhlý tvar představuje hodnotu $FF = 1$.

Další charakteristikou fotovoltaického článku je účinnost η , která je definována jako poměr maximálního výkonu P_{max} k výkonu dopadajícího záření P_{rad} , který je součinem intenzity ozařování E a plochy fotovoltaického článku A_C .

3 Cíle práce

Téma řešené práce je zaměřeno na studium mikrostruktury tenkých vrstev amorfního hydrogenizovaného křemíku (a-Si:H), který se využívá ve fotovoltaických článcích II. generace jako absorpční vrstva. Předmětem hodnocení jsou vzorky připravené metodou plazmou podpořené chemické depozice (PECVD) při různých depozičních podmínkách. Na základě získaných poznatků ze studia literatury byly stanoveny konkrétní cíle takto:

- navrhnout a aplikovat vhodné experimentální metody pro studium mikrostruktury tenkých vrstev a-Si:H pro fotovoltaické aplikace
- zhodnotit mikrostrukturu vrstev v závislosti na depozičních podmínkách tj. sledovat především vliv zředění a tloušťky vrstev
- sledovat vliv substrátu na vývoj mikrostruktury vrstev
- porovnat výsledky mikrostruktury získané z různých experimentálních technik
- pokusit se sledovat vliv mikrostruktury na stabilitu a-Si:H fotovoltaických článků proti světlem indukované degradaci
- zjištěné mikrostrukturní vlastnosti a-Si:H tenkých vrstev porovnat s výsledky optických vlastností
- příprava polykrystalického křemíku pc-Si (materiálu vhodného pro tandemové články) rekrytalizací a-Si:H vrstev, zhodnotit jeho mikrostrukturní a optické vlastnosti

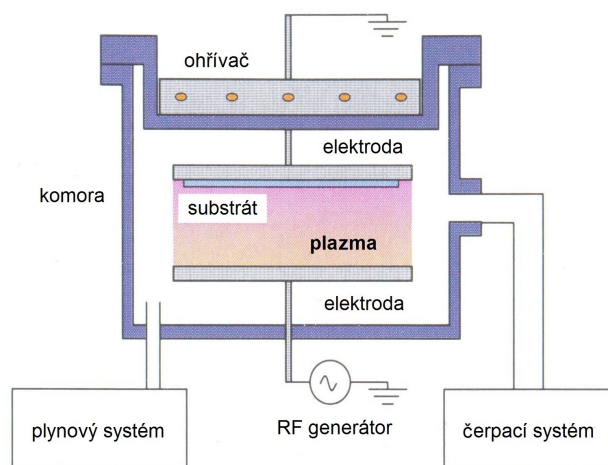
K nejvýznamnějším parametrům fotovoltaických článků, které ovlivňují zejména ekonomickou stránku fotovoltaických technologií, patří účinnost fotovoltaické přeměny a životnost článku. Z tohoto důvodu byl stanoven cíl týkající se sledování stability článků, přestože se tato práce přímo nezabývá degradačními experimenty.

4 Depoziční techniky

4.1 Depozice a-Si:H tenkých vrstev RF PECVD technologií v aparatuře AMOR

4.1.1 Depoziční technologie

Vrstvy a-Si:H byly deponovány použitím rádio frekvenční plazmou podpořené chemické depozice (RF PECVD) ve 3 komorovém procesu při 13,56 MHz v depoziční aparatuře AMOR. Maximální velikost substrátu byla 10 x 10 cm². Schéma systému je na obrázku 4.1. [54]



Obrázek 4.1: Schéma depozičního PECVD systému [54]

Plynový systém se skládá z regulátorů hmotnostních průtoků s řízeným tokem plynů do komory. Čerpací systém se skládá z turbo-molekulární a rotační vývěvy a škrticího ventilu k nastavení provozního tlaku. Substrát je umístěn na uzemněné elektrodě a má nižší potenciál než plazma, což znamená, že může dosáhnout pouze neutrálních nebo kladně nabitých částic. [54]

V technologii PECVD, která byla použita v této práci, mohou být měněny tyto důležité parametry: složení a průtok plynů, teplota substrátu, vysokofrekvenční výkon a tlak. Další parametr, který výrazně ovlivňuje výslednou strukturu vrstvy je zředění $R = (H_2) / (SiH_4)$, které je definováno jako poměr průtoku plynů vodíku (H_2) a silanu (SiH_4). [54]

4.1.2 Substrát

Tenké vrstvy a-Si:H byly deponovány na dva typy substrátů: Corning sklo 1737 a na c-Si podložky s přednostní orientací [100]. Oba substráty byly zdrsňeny před nanesením samotné vrstvy ponořením na 30 sekund do roztoku HF (40%) : HMO₃ (65%) : CH₃COOH : H₂O v poměru složek 1:5:20:26. Tím došlo ke zlepšení adheze mezi deponovanou vrstvou a substrátem a bylo odstraněno praskání a odlupování v důsledku vysokého tlakového napětí. Pro série vrstev a-Si:H na c-Si substrátech byla deponována 20 nm vrstva a-Si:H z čistého silanu a poté následovala depozice vrstvy. Tímto získáme podobný depoziční proces jako je depozice na skleněný substrát. [54]

4.2 Depozice a-Si:H tenkých vrstev RF PECVD technologií v aparatuře SAMCO

4.2.1 Depoziční technologie

Depoziční aparatura SAMCO 200 N je systém využívající plazmou podpořenou chemickou depozici při RF frekvenci 13,56 MHz. Tenké vrstvy byly nanášeny na očištěné skleněné substráty Corning Eagle 2000. Změna množství H₂ začleněného ve vrstvách byla získána především změnou poměru toku plynu vodíku a směsi plynů (10 % SiH₄ + 90 % Ar). Zředění R je definováno jako poměr (H₂) / (SiH₄). Depozice byly provedeny při RF výkonu 40 W, tlaku 67 Pa a depoziční teplotě 250 °C. Výsledné tloušťky vrstev bylo dosaženo různým depozičním časem.



Obrázek 4.2: Depoziční aparatura SAMCO

4.2.2 Substrát

Povrch skla Corning byl před depozicí a-Si:H vrstev očištěn v ultrazvukové lázni s acetonem a následně v isopropylalkoholu. Následoval oplach demi vodou a sušení substrátu. Před samotným nanášením vrstvy byl povrch skla čištěn (leptán) v depoziční komoře pomocí N₂O plazmy anebo H₂ plazmy.

4.2.3 Tepelné zpracování

Tepelnému zpracování vyvolalo ve vrstvách a-Si:H fázovou transformaci, kdy vrstvy začaly krystalizovat. Takto rekrystalizované polykrystalické vrstvy (pc-Si) jsou vhodným kandidátem pro fotovoltaické články III. generace. Experimenty proběhly ve vysokoteplotní komoře Anton Paar HTK 1200 a byly „in situ“ monitorovány rtg difrakcí. Tlak byl během měření konstantní 10⁻¹ Pa. Ozářená plocha vzorku byla 10 x 10 mm. Difraktogramy byly snímány každých 30 minut v rozsahu 26° až 31° 2 θ , kde je poloha nejintenzivnější linie Si (111). Izotermické tepelné zpracování vzorků a-Si:H bylo provedeno při teplotách 580 °C, 590 °C, 600 °C, 610 °C a 620 °C.

4.3 Depozice fotovoltaických článků pro degrační experimenty

Články byly deponovány na komerční substrát (jako TCO) sklo Asahi U-typu se zdrsňením pomocí $\text{SnO}_2\text{:F}$. Na TCO byly nanoseny tyto a-Si:H vrstvy: p-typ 10 nm a-SiC:H / 5 nm a-SiC:H „buffrová“ vrstva / 300 nm absorpční intrinsické a-Si:H vrstvy / n-typ 20 nm a-Si:H vrstvy. Pro dosažení *p* a *n* dopování byl přidán diboran (B_2H_6) a fosfin (PH_3) k silanu. Vrstva *p* je legována uhlíkem (přidáním CH_4 do směsi plynů), který zvyšuje šířku zakázaného pásu, a tím minimalizuje absorpční ztráty. „Buffrová“ vrstva mezi *p* vrstvou a absorpční vrstvou je také legována uhlíkem a slouží k vyrovnání rozdílů mezi šířkami zakázaných pásů. Každá vrstva byla deponována v samostatné komoře, aby se zabránilo kontaminaci dopantů (příměsí). Jako zadní kontakt byla naprášena 200 nm vrstva hliníku. Při naprašování Al byla použita maska, která definuje plochu fotovoltaického článku 4 x 4 mm. [55]

5 Experimentální metody pro charakterizaci vrstev a-Si:H

5.1 Röntgenová difrakční analýza

Základní strukturní charakteristiku a-Si:H materiálu lze získat pomocí rtg difrakce. Pro analýzu mikrostruktury tenkých vrstev byl použit automatický práškový difraktometr X'pert Pro s přípravkem pro měření tenkých vrstev (s paralelním svazkem, asymetrickou geometrií, pevným úhlem dopadu ω a difrakčním 2θ), proporcionálním detektorem a CuK α zářením ($\lambda = 0,154178$ nm). Úhel dopadu byl konstantně nastaven na $0,05^\circ$ a detektor se pohyboval s konstantním krokem $0,05^\circ$ v rozmezí 10° až 65° 2θ . Snímací čas byl 20 sekund na krok a ozářená plocha vzorku byla 15×15 cm². Vzhledem k asymetrické geometrii s fixovaným dopadajícím paprskem nesplňují Braggovu podmínku roviny rovnoběžné s povrchem vzorku, ale odkloněné od povrchu o $\theta - \omega$ stupně.

Prvotní zpracování difraktogramů zahrnuje určení a odečtení pozadí, které bylo provedeno v softwaru X'pert High Score plus. Pro určení průměrné velikosti krystalitů a mikrodeformací byl použit postup využívající integrální šířky difrakční čáry. Procedura podle Langforda [56] je založena na Voigtově funkci s využitím šířek difrakčních čar.

Dvozměrné difraktogramy byly pořízeny na difraktometru AXS Bruker D8 se zářením CoK α ($\lambda = 0,179021$ nm). K registraci difrakčního obrazu je zde používán plošný (2D) pozičně citlivý detektor. Integrací podél radiálního profilu difrakční čáry je možno pomocí 2D detektoru rentgenového záření získat jednorozměrný difraktogram. 2D záznamy nám poskytnou „obrazové“ informace o textuře (zvýšení intenzity ve středových místech čáry) a o tzv. mezostruktuře materiálu (velikost zrna nad 10 μ m), kdy jsou čáry spojitě a nepozorujeme výrazné skvrny od větších krystalů (nejedná se o hrubozrný materiál).

Základní parametry difrakční čáry, pro vyšetřování difrakčního profilu, ze kterých lze získat informace o struktuře tenké vrstvy jsou: úhlová poloha, intenzita v maximu difrakční čáry, integrální intenzita, šířka v polovině výšky, integrální šířka a tvarový faktor čáry.

Úhlovou polohu lze nejčastěji určit z polohy vrcholu difrakční čáry. U symetrického profilu je možné určit polohu např. proložení experimentálních hodnot některou analytickou funkcí pomocí metody nejmenších čtverců.

Intenzita I v maximu difrakční čáry dává předběžnou informaci o textuře (přednostní orientaci krystalitů), tloušťce vrstvy. Integrální intenzita I_{int} a je definovaná jako plocha pod difrakční čarou vztahem [17]

$$I_{\text{int}} = \int I(2\theta) d(2\theta). \quad (1)$$

Rozšíření profilu difrakční čáry je způsobené dvěma faktory: experimentálně zjištěné rozšíření difrakčního profilu je konvolucí fyzikálního rozšíření a přístrojového rozšíření čáry. Přístrojový profil čáry se určuje experimentálně na vzorku s dostatečně velkými krystalitami a dostatečně malými deformacemi, aby z těchto důvodů nedocházelo k rozšíření. Ve fyzikální složce můžeme provést separaci příspěvků rozšíření v důsledku velikosti zrna a mikrodeformace. Toto rozšíření charakterizujeme dvěma šířkovými veličinami $2w$ a β . První představuje šířku difrakční čáry v polovině výšky (FWHM = full width at half maximum). Druhá šířková veličina difrakční čáry je definována vztahem [17]

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

Integrální šířka představuje šířku obdélníka, který má stejnou výšku jako je intenzita difrakční čáry v jejím maximu a stejnou plochu jakou je určena integrální intenzita difrakční čáry. Poslední dvě šířkové veličiny definují tzv. tvarový faktor čáry [17]

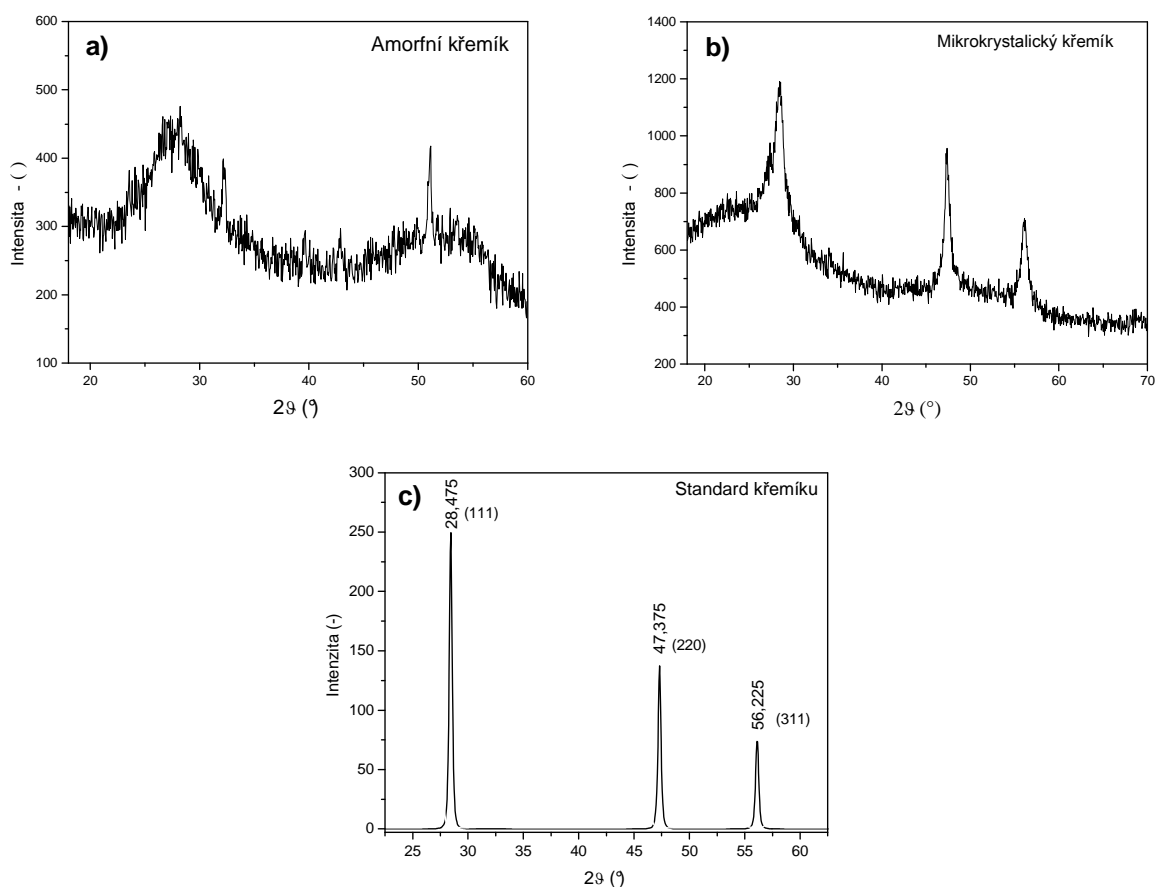
$$\phi = \frac{2w}{\beta} = I_o \frac{2w}{\int I(2\theta) d(2\theta)}. \quad (3)$$

Tímto způsobem je možné analýzou profilu difrakční čáry separovat rozšíření způsobené mikrodeformacemi a velikostí krystalitů a určit obě veličiny dle vztahů [17]

$$\varepsilon = \frac{\beta_g^f}{4 \tan \theta} \text{ a } D = \frac{\lambda}{\beta_c^f \cos \theta}, \quad (4)$$

kde β_g^f a β_c^f jsou Gausovo a Cauchyho složky integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry a jsou získány dekonvolucí experimentálních dat Gausovo a Cauchyho funkcí po dekonvoluci přístrojového profilu.

Na příkladech rtg difraktogramů vrstev a-Si:H, μ c-Si:H a krystalického křemíku (obr. 5.1 a, b, c) jsou patrné rozdíly ve výše uvedených parametrech difrakční čáry. Vrstvy čistě krystalické (obr. 5.1c) vykazují úzké čáry jednotlivých difrakčních rovin křemíku (111), (220) a (311), zatímco u amorfních vrstev (obr. 5.1a) se objevují široké difrakční čáry. Vrstvy μ c-Si:H vykazují difrakci jak krystalického tak amorfního křemíku (obr. 5.1b).



Obr. 5.1: Rtg difraktogramy: a) vrstvy a-Si:H, b) vrstvy μ c-Si:H, c) vrstvy c-Si

5.2 Ramanova spektrometrie

Tenké vrstvy a-SiH jsou tvořeny různými fázemi. Ramanovu spektrometrii lze použít pro rozlišení amorfnní a krystalické fáze, proto může být tato analytická technika využita pro monitorování a kvantifikování stupně krystalinity vrstev. [22]

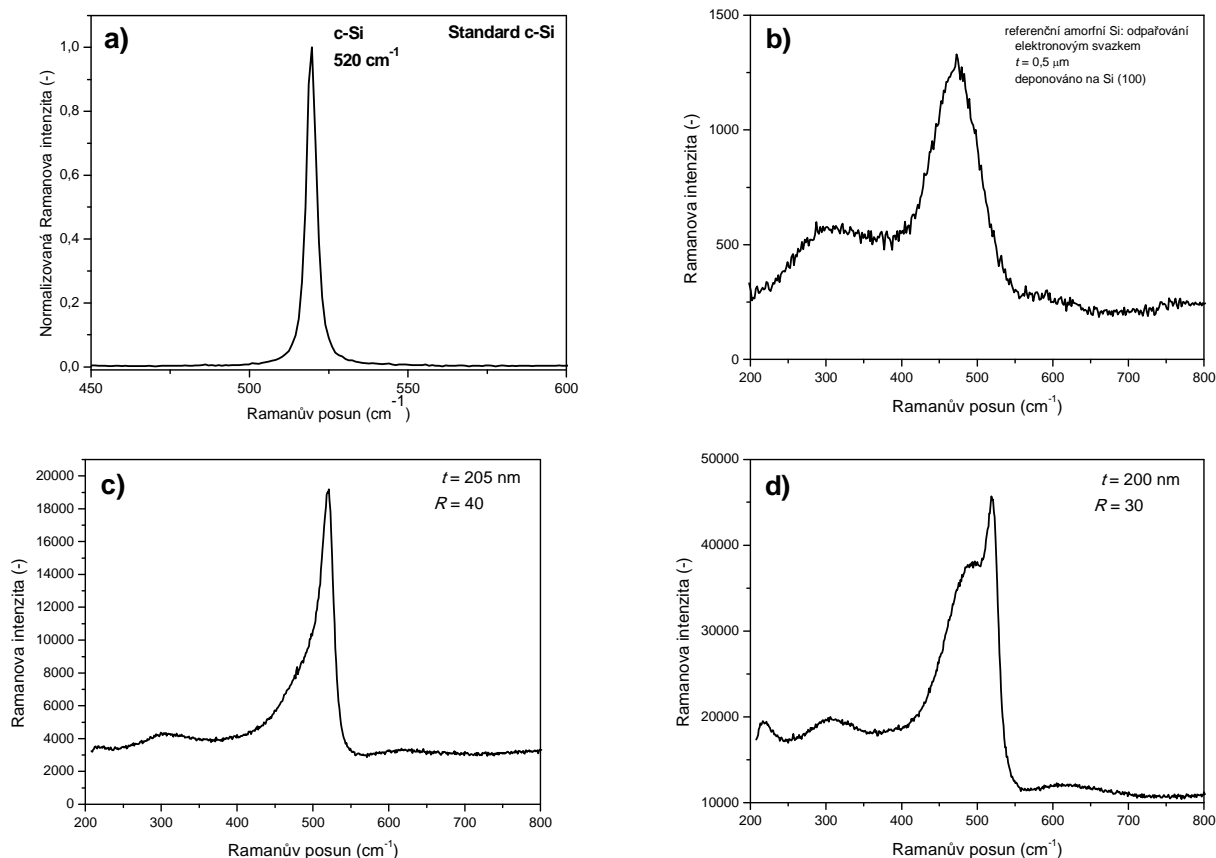
Ramanova spektra (kap. 6.1.1b) byla naměřena na přístroji Jobin Yvon HR800 s He-Ne laserem o vlnové délce 632,8 nm. Dopadající laserový paprsek byl fokusován mikroskopem na stopu o průměru 1,5 μm . Aby se předešlo ohřevu vzorku, byla hustota výkonu excitujícího paprsku omezena na 80 kW/cm^2 . Ramanova spektra v kap. 7.1.1, 7.2.1, 7.3.1 byla naměřena na přístroji Renishaw RM 1000 s He-Ne laserem ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Spektra naměřená v rozsahu 100 až 2500 cm^{-1} v kap. 6.2.1 byla získána disperzním Ramanovým spektrometrem R 200-L Senterra s vlnovou délkou 532 nm. Paprsek byl fokusován na 1,5 μm .

Pozice jednotlivých fononových módů v Ramanových spektrech ve vrstvách a-Si:H deponovaných PECVD technologií uvádí např. článek [57] a jednotlivé módy jsou shrnuty v tabulce 2.

Typ módu	Poloha módu (cm^{-1})	Typ vazby
TA = transversální akustický mód	180 cm^{-1}	Si-Si
LA = longitudiální akustický mód	300 cm^{-1}	Si-Si
LO = longitudiální optický mód	410 cm^{-1}	Si-Si
TO = transversální optický mód	480 cm^{-1}	Si-Si
$\omega_{2\text{LA}}$ overton a-Si ω_{LA}	610 cm^{-1}	Si-Si
Kývavá („wagging“) vibrace Si-H vazeb	660 cm^{-1}	Si-H
Vibrace Si-H vazeb	$\sim 780 \text{ cm}^{-1}$	Si-H
$\omega_{2\text{TO}}$ overton a-Si ω_{TO}	960 cm^{-1}	Si-Si

Tabulka 2: Typ a poloha fononových módů v tenkých vrstvách a-Si:H [57]

Amorfnní a krystalická fáze Si mají v Ramanových spektrech svou přesnou a odlišnou pozici. Typická Ramanova spektra vrstvy krystalického křemíku (c-Si), amorfnního křemíku (a-Si) a další příklady tenkých vrstev a-Si:H jsou na obrázku 5.2. Ramanovo spektrum c-Si (obr. 5.2a) má úzký pás (hodnota FWHM se pohybuje $\sim 3,6 \text{ cm}^{-1}$) centrovaný na 520 cm^{-1} , který koresponduje s pozicí transversálního optického módu (TO) v krystalickém křemíku. Ramanova spektra amorfnních a-Si:H vrstev (obr. 5.2b) vykazují široký pás (hodnota FWHM se pohybuje $\sim 53 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$) v poloze 480 cm^{-1} , který odpovídá TO režimu amorfnní fáze křemíku. Spektra vysoce mikrokrystalických vrstev $\mu\text{c-Si:H}$ (obr. 5.2c) mají hlavní pík centrovaný při nižší frekvenci než c-Si (většinou kolem 518 cm^{-1}), šířka pásu je větší než u c-Si a charakteristická je nesymetrie, kterou vždy vykazuje směrem k menším vlnočtům. Tuto nesymetrii lze přisoudit malým krystalitům s průměrem do 10 nm (viz kap 2.4.1). Dále Ramanova spektra vrstev deponovaných blízko $\mu\text{c-Si:H}$ / a-Si:H přechodu (obr. 5.2d) se skládají ze směsi spekter vysoce $\mu\text{c-Si:H}$ materiálu a plně a-Si:H materiálu.



Obrázek 5.2: Ramanova spektra: a) standardu c-Si, b) amorfni vrstvy, c) vysoce mikrokrystalické vrstvy, d) materiál deponovaný blízko $\mu\text{c-Si:H}$ / a-Si:H

V Ramanově spektrometrii je objem krystalické frakce vzorku X_c definován jako [22]

$$X_c = V_c / V_{\text{exp}}, \quad (5)$$

kde V_c je krystalický objem a V_{exp} je celkovému objemu frakcí v Ramanově experimentu. Pro materiál ze směsí obou fází $V_{\text{exp}} = V_a + V_c$, kde V_a amorfni objem. Příslušné integrální intenzity Ramanova rozptylu amorfni a krystalické fáze mohou být vyjádřeny jako [22]

$$\begin{aligned} I_a &= \Sigma_a \cdot V_a = \Sigma_a (1 - X_c) V_{\text{exp}} \\ I_c &= \Sigma_c \cdot V_c = \Sigma_c X_c V_{\text{exp}} \end{aligned} \quad (6)$$

kde $\Sigma_{a,c}$ jsou integrované Ramanovo příčné řezy TO módu amorfni a krystalické fáze. Z rovnice 5 a 6 můžeme vyjádřit objem krystalické fáze jako [22]

$$X_c = I_c / (I_c + y I_a), \quad (7)$$

kde y je definováno jako poměr integrovaných Ramanových příčných řezů [22]

$$y = \Sigma_a / \Sigma_c \quad (8)$$

Vzhledem k tomu že, I_c a I_a lze měřit přímo z Ramanových spekter, hodnota y je diskutována. Hodnoty y v rozmezí 0,88 až 0,1 byly publikovány v [22,58]. Kromě toho, y

závisí na velikosti krystalitů a na budící vlnové délce použité při Ramanově experimentu [22,58].

Hodnoty y lze podle [22,58] určit relací podílů získaným z transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a Ramanova měření.

Pro zrna velikosti 20 nm lze použít vztah podle Bustarreta $y = 0,1 + \exp[-(\delta/250)]$, kde δ je velikost krystalitů a výsledkem je $y \approx 0,55$ pro excitační vlnovou délku 514 nm a $y \approx 0,23$ pro excitační vlnovou délku 633 nm. [22]

Dále je zde definovaný parametr ϕ_c jako Ramanův parametr krystalinity, pro který bylo libovolně nastaveno $y = 1$. Tento parametr nezohledňuje skutečný objem krystalické frakce, ale je to prostý poměr Ramanových intenzit, který je vyjádřen jako [22]

$$\phi_c = I_c / (I_c + I_a) \quad (9)$$

V praxi to znamená, že ϕ_c je hodnocena z dekomponovaných Ramanových spekter jako poměr plochy pod vrcholem krystalické části k celkové ploše amorfni a krystalické části křemíku. Ramanova spektra $\mu\text{-Si:H}$ vrstev jsou vyrovnána třemi píky. Jak je zmíněno výše, vrchol $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ je připsaný malým krystalitům, které jsou zahrnuty do krystalické části, proto Ramanův parametr krystalinity bude vypočten takto [22]

$$\phi_c = I_{(\mu)c} / (I_{(\mu)c} + I_a) = (I_{520} + I_{510}) / (I_{520} + I_{510} + I_{480}), \quad (10)$$

kde I_i je plocha pod Gaussovo křivkami v pozici i a $I_{520} + I_{510} + I_{480}$ je celková integrální intenzita. Obdobně poměr integrovaných Ramanových příčných řezů pro mikrokrystalický křemík je

$$y = \Sigma_{(\mu)c} / \Sigma_a, \quad (11)$$

kde $\Sigma_{(\mu)c}$ je integrovaný Ramanův příčný řez mikrokrystalické fáze (520 cm^{-1} a 510 cm^{-1}). [22]

Ramanův parametr krystalinity ϕ_c dává poměr integrálních intenzit odpovídajících pásů, nedává však skutečný poměr krystalinity na celkovém objemu frakce (jako je tomu u poměru Ramanových příčných řezů) a má libovolně nastavenou hodnotu $y = 1$ pro jeho hodnocení. Nicméně pro zjištění souvislosti ϕ_c se skutečnou krystalinitou vzorku je nutné určit hodnotu y , která odpovídá přesně daným typům vzorků. Detailní studium určení reálného objemu krystalické frakce je popsáno v publikaci [22].

Analyzování pozice TO módu ω_{TO} v Ramanových spektrech lze použít pro odhad velikosti krystalitů podle následující empirické rovnice [59,60]

$$d_R = 2\pi \sqrt{\frac{B}{\Delta\omega}}, \quad (12)$$

kde $\Delta\omega$ je posun Ramanova píku od referenční pozice c-Si 520 cm^{-1} a $B = 2,0 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$.

5.3 Infračervená spektrometrie

Infračervenou absorpční spektrometrii využíváme ve vrstvách a-Si:H pro stanovení koncentrace a složení (konfigurace) vazeb vodíku. Infračervená spektrometrie umožňuje identifikovat, kvantifikovat a vyhodnocovat povahy Si-H vazeb.

Infračervená spektra tenkých vrstev byla pořízena na spektrometru Nicolet 380 s Fourierovou transformací v rozsahu 400 až 4000 cm^{-1} . Většina spekter byla naměřena na ATR (Attenuated Total Reflection) přípravku s křemíkovým krystalem. ATR technika nabízí vysokou citlivost měření absorbance díky speciálnímu sběru dat, kdy vyšetřovanou tenkou vrstvou několikrát prochází infračervené záření.

Hydridy SiH_x ve vrstvách a-Si:H mají tři charakteristické absorpční oblasti (obr. 5.3):

- Oblast 630 cm^{-1} odpovídající vazbám deformačních vibrací Si-H.
- Skupina kolem 800 až 900 cm^{-1} obsahující ostré pásy. Tyto pásy vznikají při konfiguraci vibrací, ve kterých je více než jeden H vázaný na atom Si. [35]
- Dva široké pásy v oblastech 1980 až 2030 cm^{-1} (low stretching mode = LSM) a 2060-2160 cm^{-1} (high stretching mode = HSM) odpovídající valenčním vibračním módům monohydridů, dihydridů a trihydridů. [35]

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

Obrázek 5.3: Vibrační módy Si-H vazeb [18]

Obecným zjištěním je skutečnost, že intrinsický a-Si:H s horšími opto-elektronickými vlastnostmi obvykle koreluje s dominantní HSM absorpcí. Toto je často vyjádřeno pomocí mikrostrukturního faktoru μ , který je definován jako

$$\mu = \frac{\int I_{SiH_2}(\nu) d\nu}{\int I_{SiH_2}(\nu) d\nu + \int I_{SiH}(\nu) d\nu}, \quad (13)$$

kde integrály odpovídají integrálními intenzitám absorpčních pásů LSM a HSM dekomponovaných spekter. Mikrostrukturní faktor vyhovuje, pokud $\mu < \sim 10\%$ tj. materiál s malým podílem dutin.

Optimalizace depozičních podmínek (zředění vodíku, tlak, teplota substrátu a výkon) pro elektronické aplikace amorfního hydrogenizovaného křemíku je obvykle zaměřena na minimalizaci konfigurací SiH_x , kde $x > 1$.

Určení obsahu vodíku z infračervených spekter

Absorpce ve vrstvě je úměrná hustotě daného Si-H_x módu, což znamená, že celková hustota ve specifickém infračerveném vazebném módu N_x může být vyjádřena na základě absorpčního koeficientu α

$$N_x = A_x \int \frac{\alpha}{\nu} d\nu = \frac{P_x}{\nu} \int \alpha d\nu, \quad (14)$$

kde A_x je konstanta úměrnosti pro daný vibrační mód x hydridu křemíku, jež závisí na efektivním dynamickém náboji e_s^* Si-H dipólu a je dána

$$A_x = \frac{c n \mu \nu_0}{2 \pi e_s^{*2}}, \quad (15)$$

kde c je rychlost světla, n je index lomu, μ je redukovaná hmotnost vibrujících atomů Si-H_x, ν_0 je pozice frekvence módu a je vyjádřena v jednotkách cm^{-2} . [61,62,63]

Pro určení obsahu vodíku z infračervených absorpčních spekter je nezbytná kalibrace konstanty úměrnosti A měřením kvantitativní koncentrace vodíku (např. SIMS analýza). Určená hodnota konstanty úměrnosti A_x pro všechny vazebné režimy byla zvolena dle [61,62,63] $9,0 \cdot 10^{19} cm^{-2}$.

Celková koncentrace vodíku $C_{H,x}$ v atomových procentech byla vypočítána pro vazebný mód x podle

$$C_{H,x} = \frac{N_x}{N_{tot}} \cdot [100\%] = \frac{A_x}{\nu N_{tot}} \int \alpha d\nu \cdot [100\%], \quad (16)$$

kde N_{tot} je celková atomová koncentrace (pro c-Si $5,0 \cdot 10^{22} cm^{-3}$). [62]

Index lomu v dlouhovlnné oblasti spektra a objemová hustota vrstvy

Infračervené absorpční spektrum neobsahuje pouze informace o vazbách v a-Si:H. Z infračervených spekter lze také určit index lomu v dlouhovlnné oblasti spektra n_∞ . [61]

$$n_\infty = \frac{1}{2d(v_n - v_m)}, \quad (17)$$

kde d je tloušťka vzorku, v_n a v_m jsou polohy sousedních interferenčních extrémů ve spektrech infračervené reflektance. Infračervený index lomu n_∞ ($\nu \rightarrow 0$, vlnová délka $\rightarrow \infty$) je možné použít pro stanovení objemové hustoty vrstvy. Podle rovnice Clausius-Mossoti n_∞ lze zapsat z hlediska jednotlivých harmonických dipólových oscilátorů pro dlouhovlnnou oblast. V případě a-Si:H jsou oscilátory Si-Si vazby a Si-H vazby. Pro a-Si:H vrstvy se 100% amorfním podílem lze popsat objemovou hustotu vrstev ρ jako [61]. Pro oblast bez absorpčních pásů lze psát vztah ve tvaru [64]

$$\rho = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{3 m_{Si}}{4\pi \left(2\xi + \frac{C_H}{1 - C_H} (\alpha_{Si-H} - \xi) \right)}, \quad (18)$$

kde m_{Si} je hmotnost Si atomu $4,664 \cdot 10^{-23}$ g, ρ je hustota, C_H je koncentrace vodíku, ξ je parametr

$$\xi = \frac{\left[(1 - p_a) \alpha_1 + p_a \alpha_2 \right]}{2}, \quad (19)$$

kde p_a je objemová amorfni frakce. Polarizovatelnosti α_i ($i = 1$ až 3) v a-Si:H odpovídají harmonickým dipólům vazeb Si-Si v krystalickém Si ($\alpha_1 = 1,96 \cdot 10^{-24}$ cm³), Si-Si v amorfním Si ($\alpha_2 = 1,87 \cdot 10^{-24}$ cm³) a Si-H ($\alpha_3 = 1,36 \cdot 10^{-24}$ cm³). [64]

5.4 Transmisní elektronová mikroskopie

Komplikovanou strukturu vrstev a-Si:H lze pozorovat na příčných řezech vzorků zobrazených transmisním elektronovým mikroskopem (TEM). Snímky byly pořízeny TEM analýzou s vysokým rozlišením (HRTEM) Národním Centrem Elektronové Mikroskopie s Vysokým Rozlišením v Delftu. Příčné řezy vzorků pro TEM pozorování byly připraveny nalepením ochranného skla na horní část deponované vrstvy, řezáním plátků a následném iontovém frézování pro elektronovou transparentnost. Snímky ve světlém poli a SADP (Selected Area Diffraction Patterns) analýza byly pořízeny TEM přístrojem CM30T a CM30UT-FEG Philips při 300 kV. [65]

5.5 Spektrofotometrie

Optické vlastnosti vrstev a-Si:H ve viditelné a blízké infračervené oblasti byly měřeny na spektrofotometru Specord 210. Pro analýzu vrstev byla použita transmittanční nebo reflektanční spektra a to v závislosti na typu použitého substrátu. Spektra všech měřených vrstev byla pořízena v rozsahu 190 až 1100 nm.

Absorpce světla a energetická šířka zakázaného pásu

Optické funkce a-Si:H jsou odezvou tenkých vrstev na dopadající elektromagnetické záření ve viditelné oblasti. Tato odezva přímo souvisí s elektronovou strukturou, ale je prakticky nezávislá na úrovni Fermiho hladiny. Optická odezva je vyjádřena jako komplexní index lomu [37]

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda) \quad (20)$$

Reálná a imaginární část n a k označují index lomu a koeficient extinkce. Nenulová imaginární složka komplexního indexu lomu vyjadřuje skutečnost, že materiál absorbuje záření [34]. Koeficient extinkce souvisí s koeficientem absorpce

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad \text{a} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (21)$$

kde α (obvykle v jednotkách cm^{-1}) je definovaný z hlediska intenzity I (mW/cm^2) na pozici x ve vrstvě, kde intenzita na pozici $x = 0$ je I_0 . Komplexní index lomu souvisí s komplexní permitivitou $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2$, kde $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ a $\epsilon_2 = 2nk$ [34,37]. Permitivita závisí na energetické pásové struktuře materiálu a je funkcí frekvence, proto odpovídá za reakci prostředí na elektromagnetické záření [34]

Optické funkce n a k jsou funkcí vlnové délky dopadajícího záření, jak je uvedeno v rovnici (20) (disperzní vztah). Alternativou je zápis na základě energie fotonů $\tilde{n}(E) = n(E) - ik(E)$, kde $E = hc / \lambda \approx 1240 / \lambda$, vlnová délka λ je vyjádřena v nm a energie E v eV. [37]

Tyto dvě funkce $n(\lambda)$ a $k(\lambda)$ souvisí prostřednictvím Kramers-Kronig vztahů, což znamená, že pokud $n(E)$ je znám pro všechny energie, pak $k(E)$ lze určit a naopak (princip kausalit). [37]

Šířka zakázaného pásu

Podle Taucze šířka zakázaného pásu může být určena z hodnot $\alpha(\lambda)$ v oblasti střední absorpce pomocí následujícího vztahu [37]

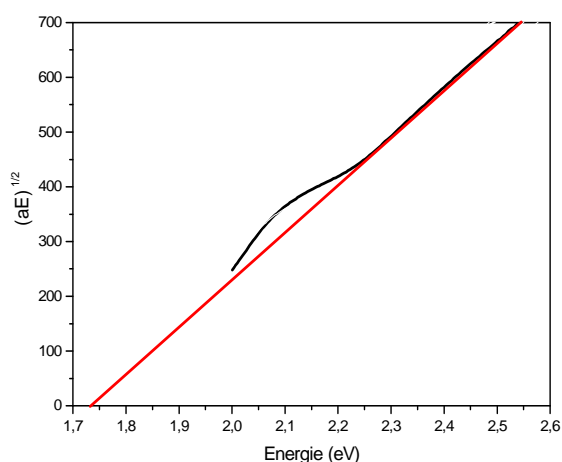
$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g), \quad (22)$$

kde B je hodnota, která závisí na technologických podmínkách přípravy vrstvy a je přisuzována různým aspektům křemíkové sítě. Z toho vyplývá možný způsob kontroly absorpčních vrstev, ale i možnost je ovlivňovat technologickým procesem, což je zvlášť

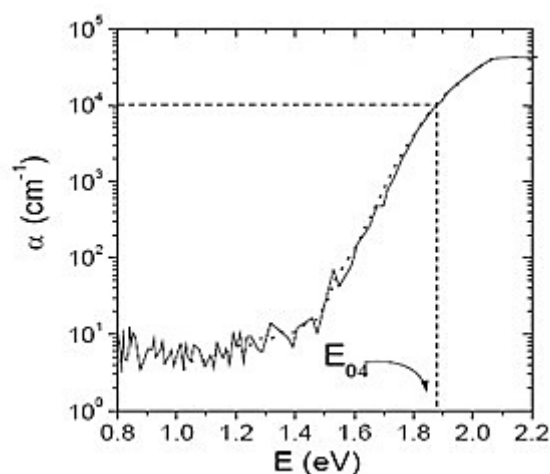
potřebné pro tenkovrstvé fotovoltaické články. [34] Hodnota B je často používána pro charakterizaci složení neuspořádaností v amorfních slitinách Si [66,67]. B obsahuje informace o indukování neuspořádaností v korelaci s optickým přechodem mezi valenčním a vodivostním pásem [66]. Hodnota B závisí na součinu oscilační síly optického přechodu, deformačním potenciálu a střední odchylce atomových souřadnic a zvláště na střední distribuci vazebného úhlu v amorfních polovodičích [66,67].

Vztah (22) je vyjádřením parabolické závislosti hustoty stavů v materiálu na energii fotonů. Pro určení šířky zakázaného pásu E_g se používá tzv. Taucův graf na obrázku 5.4. Je to závislost $(\alpha E)^{1/2}$ na energii fotonů E , jehož lineární část se extrapoluje k ose energií. Šířka zakázaného pásu E_g je definovaná jako ta hodnota energie na ose energií, kterou protne extrapolační čára. [34]

Šířku zakázaného pásu lze vyjádřit i pomocí hodnoty E_{04} , což je hodnota energie fotonů, která odpovídá absorpčnímu koeficientu s hodnotou $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (obr. 5.5). [21,34,37]



Obrázek 5.4: Utčení šířky zakázaného pásu z Taucova grafu



Obrázek 5.5: Utčení šířky zakázaného pásu pomocí hodnoty E_{04}

Vztah mezi šířkou zakázaného pásu a koncentrací vodíku v a-Si:H

Optické vlastnosti a-Si:H jsou silně závislé na materiálových vlastnostech, zejména na koncentraci vodíku a neuspořádanostech, které jsou určovány použitými depozičními podmínkami. [37]

Pickett [80] vyvinul model vodíkového obsazení vakancí v Si a ukázal, že šířka zakázaného pásu roste s koncentrací vodíku. Zdetsis [81] použil model rovnoměrně rozloženého vodíku a spočítal hodnotu 1,5 eV pro 20 % koncentraci vodíku. Hama [82] zavedl vazby Si-H do kovalentně vázané Si sítě a spočítal šířku zakázaného pásu a-Si:H jako funkci koncentrace vodíku, kdy šířka lineárně roste až do 1,6 eV pro 50 % koncentraci vodíku. Použitím konceptu Pennova [83] šířky dostaneme výraz pro šířku zakázaného pásu jako funkci obsahu vodíku C_H , který pro a-Si:H vrstvy deponované PECVD technologií je [35]

$$E_g = 1,50 + 1,47 C_H \quad (23)$$

Tloušťka tenkých vrstev a index lomu

Určení tloušťky tenké vrstvy je založené na následujícím postupu: pokud známe n_1 jako funkci vlnové délky λ , vypočítáme tloušťku vrstvy t pomocí vztahu pro dva interferenční extrémů (minima nebo maxima)

$$t = \frac{m \lambda_i \lambda_j}{2 (\lambda_i n_j - \lambda_j n_i)}, \quad (24)$$

kde n_i, n_j jsou indexy lomu tenké vrstvy na vlnových délkách λ_i, λ_j a m je počet interferenčních extrémů mezi extrémů s vlnovými délkami λ_i, λ_j (pro sousední minima a maxima $m = 1$). Výpočet podle vztahu (24) zanedbává disperzi indexu lomu a je možný pomocí interferenčních extrémů ve viditelné oblasti spektra. [34,68]

Transmitance silně závisí na absorpčním koeficientu a mění se s vlnovou délkou (obr. 5.6) [70]. Optické funkce jako jsou index lomu n a extinční koeficient k mohou být určené z transmittančních spekter (obr. 5.6) použitím obáلكové metody [69] podle Swanepola, kdy obáلكu tvoří interferenční maxima a minima transmittančního spektra [70]. Index lomu n tenkých vrstev určený obáلكovou metodou v transparentním regionu, kde absorpční koeficient $\alpha = 0$ je dán [70]

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (25)$$

kde

$$N = \frac{2s}{T_m} - \frac{(s^2 + 1)}{2}, \quad (26)$$

kde T_m je obáلكová funkce transmittančního minima a s je index lomu substrátu. [70] V oblasti slabé absorpce, kde absorpční koeficient $\alpha \neq 0$, se transmitance snižuje díky vlivu α a hodnota N v rovnici (25) je dána

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{(s^2 + 1)}{2}, \quad (27)$$

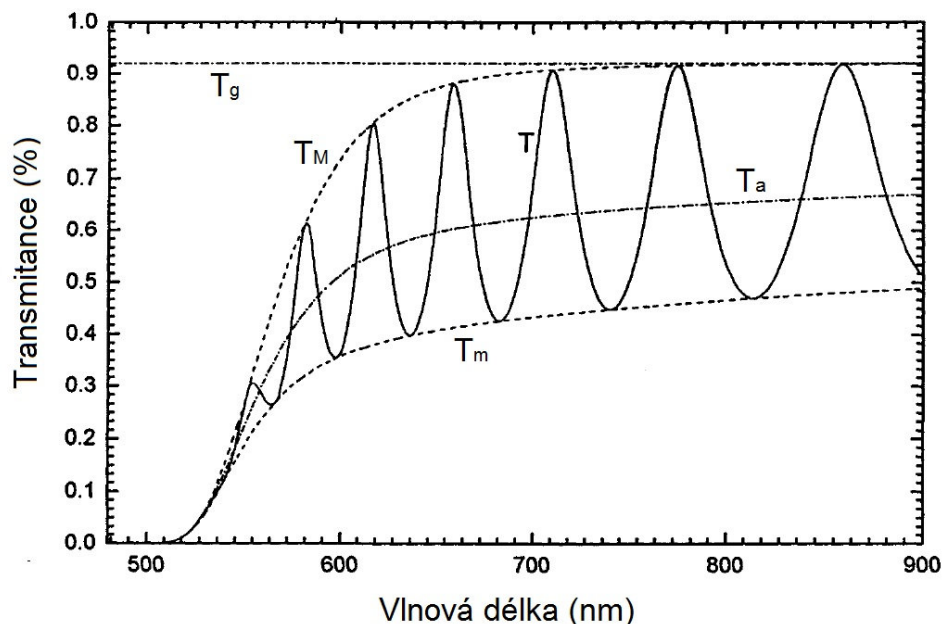
kde T_M je obáلكa funkce transmittančního maxima. [70]

Extinční koeficient může být počítán dle rovnic

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4 \pi}, \quad (28)$$

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{(n-1)(n-n_s) \left[\left(\frac{T_M}{T_m} \right)^{1/2} + 1 \right]}{(n+1)(n-n_s) \left[\left(\frac{T_M}{T_m} \right)^{1/2} - 1 \right]}, \quad (29)$$

kde α je absorpční koeficient a t je tloušťka vrstvy. [69]

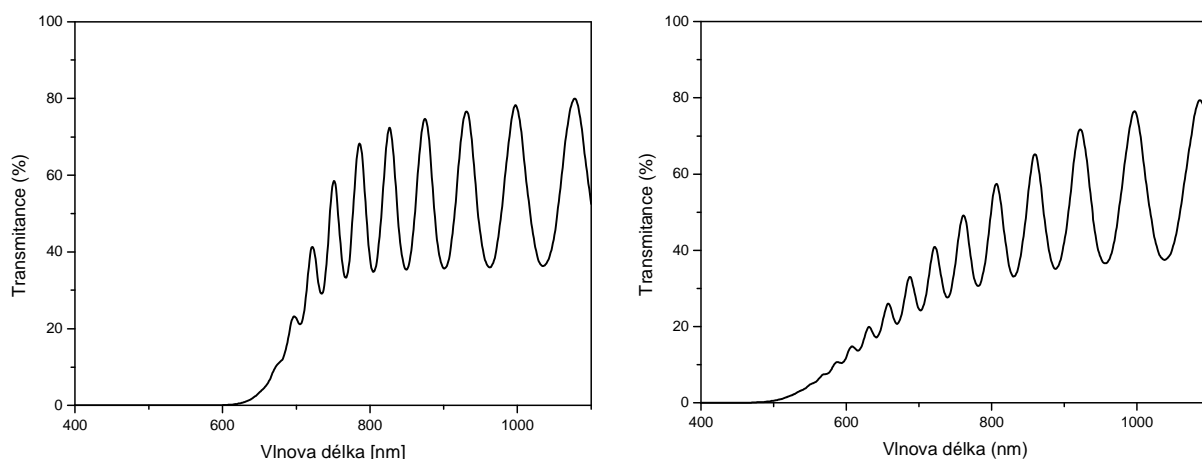


Obrázek 5.6: Typické transmittanční spektrum $a\text{-Si:H}$, kde T_M a T_m jsou obálkové funkce transmittančního maxima a minima, T_g je transmittance skleněného substrátu a T_a je transmittance nezávislá na interferenci a je dána vztahem $T_a = (T_M T_m)^{1/2}$. [37]

Index lomu n je funkcí vlnové délky. Dalším velice užitečným parametrem je index lomu extrapolovaný pro nekonečnou vlnovou délku n_∞ . [37]

Kompletní metodiku určování optických funkcí lze nalézt například v publikaci R. Swanepoela [37] nebo v práci [34].

Krystalová struktura hydrogenizovaných vrstev křemíku se odráží i na optických spektrech, jak je vidět na obrázku 5.7a) b). Amorfnní vrstvy mají hodnoty transmittančních maxim a minim při rostoucí vlnové délce jen nepatrně vzestupný charakter, kdežto u vrstev mikrokrytalických transmittance v maximech a minimech již výrazně roste s vlnovou délkou.



Obrázek 5.7: Transmittanční spektrum: a) amorfnní vrstvy, b) mikrokrytalické vrstvy

5.6 Charakteristika fotovoltaických článků a degrační experimenty

Cílem těchto experimentů je sledování změn vlastností fotovoltaických článků, ke kterým by mohlo dojít při běžném provozu vystaveném světelné expozici Sluncem.

Charakterizace FVČ

Pro určení účinnosti fotovoltaických článků byly V-A charakteristiky měřeny při standardních testovacích podmínkách (STP), které probíhají při spektrálním složení zdroje AM1.5 a intenzitě osvětlení 1000 Wm^{-2} a teplotě článků $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Fill faktor byl určen podle vztahu

$$FF = \frac{U_m I_m}{U_{OC} I_{SC}}, \quad (30)$$

kde U_m a I_m je napětí a proud při maximálním výkonu solárního článku, U_{OC} je napětí naprázdno a I_{SC} je proud nakrátko. Maximální výkon solárního článku $P_m = U_m I_m$. Účinnost přeměny zářivé energie na energii elektrickou vypočteme dle vztahu

$$\eta = \frac{P_m}{P_{rad}} = \frac{P_m}{E A_C}, \quad (31)$$

kde P_{rad} je výkon dopadajícího záření, A_C je plocha fotovoltaického článku, E je intenzita ozáření. [71]

Degradační experimenty

Experimenty světlem indukované degradace byly provedeny ozářením článku halogenidovou lampou simulující spektrum AM1.5, které odpovídá slunečnímu záření na zemském povrchu při zahrnutí vlivu atmosféry. Vzdálenost lampy od vzorku byla nastavena tak, aby intenzita osvětlení na vzorku byla 1000 Wm^{-2} . Pro regulaci teploty se používá hliníkový plech, který udržuje vzorky při konstantní teplotě $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Degradační experimenty byly provedeny na vrstvách s $R = 0$ a $R = 20$. Dále byla analyzovaná degradace u rozšířené série připravené se zředěním $R = 0, 10, 20, 30$ a 40 . Pro potlačení možnosti částečného zotavení ze SWE byly vzorky nejprve rychle ochlazeny ve studené vodě, po osušení následovalo měření. Fotovoltaické články byly světelně exponované a jejich externí parametry byly monitorovány v čase. Světelná degradace všech vzorků byla provedena ve přesně nastavených časových intervalech. [72]

6 Charakterizace vrstev a-Si:H deponovaných aparaturou AMOR

6.1 Vliv zředění na mikrostrukturu vrstev a-Si:H

Motivace pro studium tenkých vrstev a-Si:H připravených s různým vodíkovým zředěním byla založena na základě získání režimu protokrystalického křemíku, u kterého se podle dosavadních výsledků literatury předpokládá, že fotovoltaické články s absorpční vrstvou a-Si:H této struktury vykazují lepší účinnost po expozici světlem než vrstvy připravené bez zředění. S rostoucími hodnotami zředění dochází ve vrstvách a-Si:H k vývoji mikrostruktury (transformaci) z amorfní fáze ke struktuře mikrokrystalické. Největší stabilita a odolnost proti světlem indukované degradaci byla tedy zaznamenána u amorfního materiálu deponovaného těsně před vytvořením struktury přechodu a-Si:H / μ c-Si:H.

Série vrstev pro studium vlivu zředění v rozmezí $R = 0$ až 40 byly deponovány na skleněné substráty Corning Eagle 2000 při tlaku 2,6 mbar, teplotě 180 °C a RF výkonu 13,5 W (tab. 3). Průtok plynu SiH₄ byl konstantně 5 sccm a průtok H₂ byl nastaven pro získání požadovaného zředění. Tloušťka vrstev byla 300 nm.

Zředění	Tlak (mbar)	Výkon (W)	Průtok SiH (sccm)	Tloušťka (nm)
0	0,7	4,0	40	300
5	2,6	4,0	5	300
10	2,6	4,0	5	300
15	2,6	4,0	5	300
20	2,6	4,0	5	300
25	2,6	4,0	5	300
30	2,6	4,0	5	300
33 / 35	2,6	4,0	5	300
40	2,6	4,0	5	300

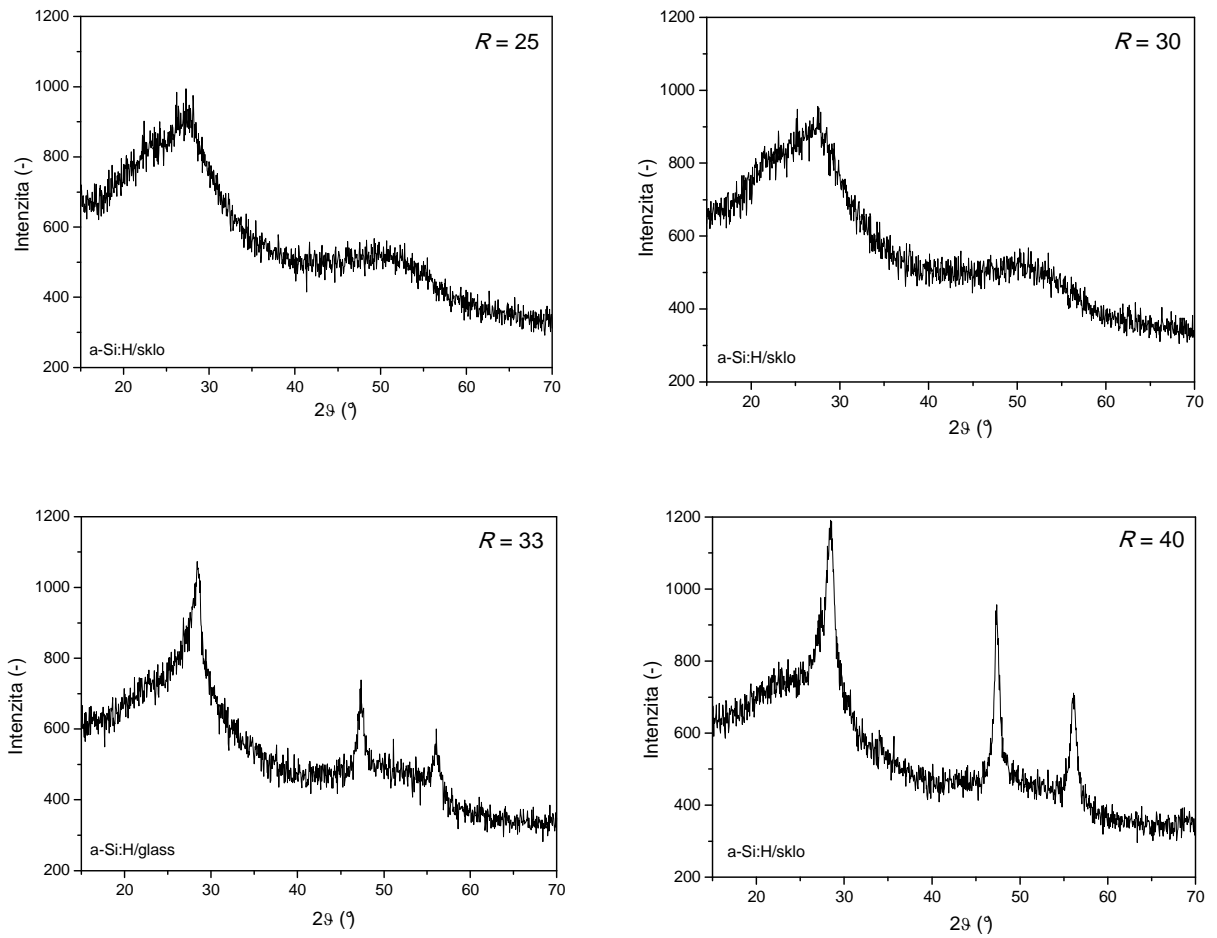
Tabulka 3: Depoziční parametry a-Si:H vrstev

6.1.1 Strukturní vlastnosti vrstev v závislosti na zředění

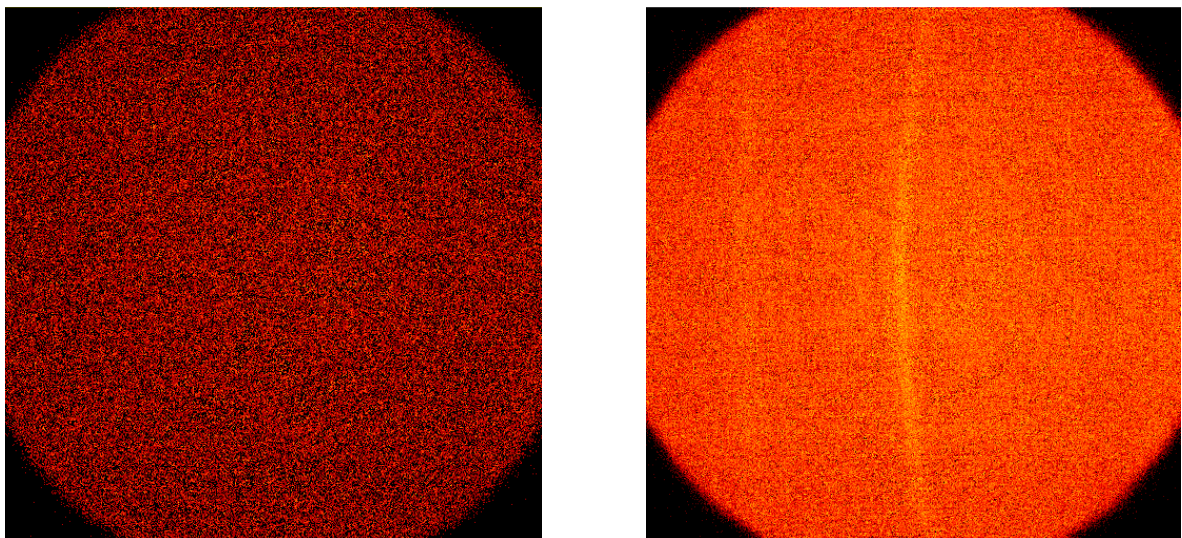
a) Mikrostruktura z pohledu rtg difrakce

Formování krystalické fáze v tenkých vrstvách a-Si:H a studium strukturního uspořádání je možné sledovat pomocí rentgenové difrakční analýzy. Difraktogramy vrstev a-Si:H připravených s $R \geq 25$ na skleněných substrátech jsou na obrázku 6.1 a ukazují vliv zředění na strukturu. Podle difraktogramů jsou vzorky se zředěním $R < 30$ amorfni a u vzorků s $R = 33$ a 40 se již objevují difrakční linie (111), (220) a (311) krystalického křemíku. Náznak struktury protokrystalického křemíku je tedy možné z pohledu rtg difrakce odhadovat u vrstev připravených se zředěním 30.

Strukturu vrstev potvrzují i 2D difraktogramy tj. zcela amorfni materiál (obr. 6.2a) a vrstva částečně krystalická (obr. 6.2b), kde linie (111) c-Si je spojitá (materiál není hrubozrný) a intenzita je mírně zvýšená ve střední oblasti difrakční linie tj. vrstva vykazuje přednostní orientaci krystalitů (texturu).

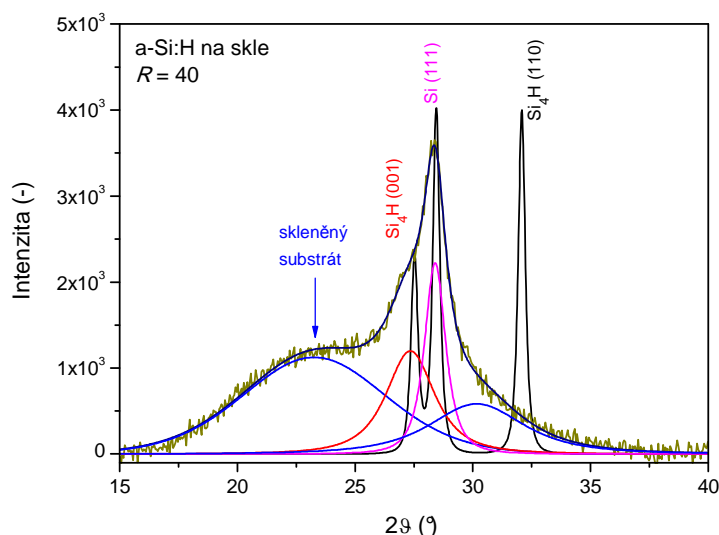


Obrázek 6.1: Difraktogramy vrstev $a\text{-Si:H}$ připravených se zředěním $R = 25, 30, 33$ a 40 na skleněných substrátech



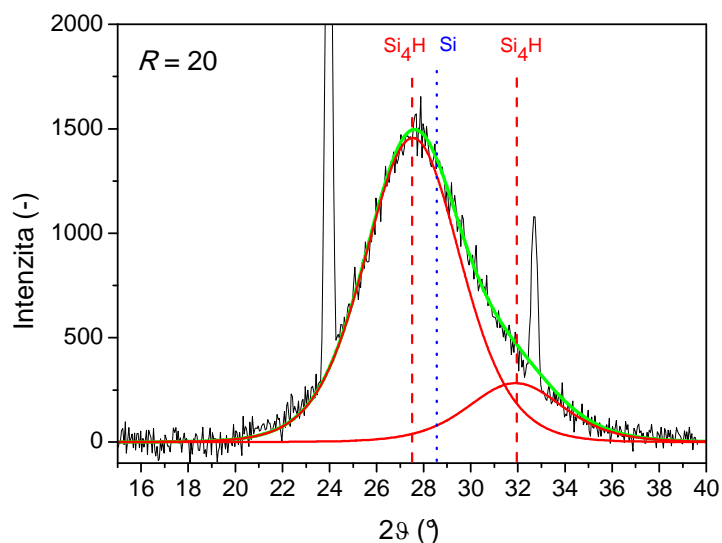
Obrázek 6.2: a) 2D rtg záznam amorfni vrstvy, b) 2D rtg záznam částečně krystalické vrstvy

Pro detailní analýzu strukturního uspořádání na střední vzdálenost (MRO, kap. 2.4.1), které znamená takové uspořádání struktury, kde měřítko délky je ve vzdálenosti do 5 nm, byl využit první difrakční pík (FSP). Pro tuto analýzu byly vytvořeny a-Si:H vrstvy se zředěním $R = 0$ až 40 o tloušťce 300 nm, avšak byly deponovány na c-Si substráty pokryté počáteční 20 nm vrstvou nezředěného a-Si:H, jejichž cílem bylo vyloučit vliv příspěvku difrakce amorfního substrátu skla na celý difraktogram, který ukazuje obrázek 6.3.

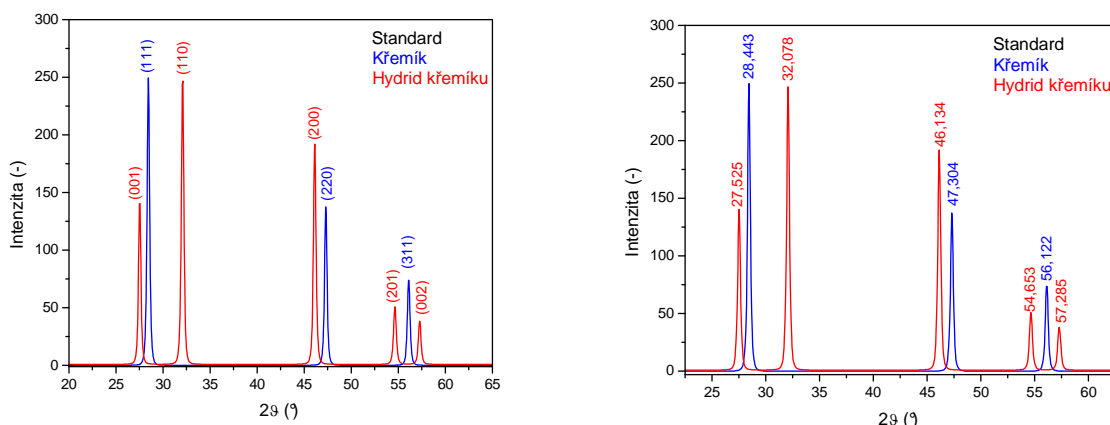


Obrázek 6.3: FSP po odečtení pozadí pro a-Si:H vrstvu deponovanou s $R = 40$ na skleněný substrát Corning s naznačenými referenčními pozicemi c-Si a Si_4H a naznačenou pozicí difrakce substrátu

U všech analyzovaných vrstev a-Si:H deponovaných na c-Si byla zjištěna nesymetrie FSP. Obrázek 6.4 ukazuje difraktogram pro vrstvu s $R = 20$ po odečtení pozadí, jehož tvar je typický pro FSP u celé série vzorků. Nesymetrický FSP byl vyrovnán dvěma symetrickými profily použitím funkce Pearson VII. Porovnáním experimentálně získaných dat s pozicí difrakčních linií na standardech křemíku (Si) a hydridu křemíku (Si_4H), získaných z Mezinárodního Centra pro Difrakční Data (obr. 6.5), bylo zjištěno, že první difrakční amorfní pík v tenkých vrstvách a-Si:H je tvořen hydridem křemíku. Referenční hodnoty difrakčních úhlů tetragonálního Si_4H pro linii (001) jsou $2\theta = 27,525^\circ$ a pro linii (110) Si_4H $2\theta = 32,078^\circ$, kdežto linie (111) krystalického Si s kubickou diamantovou strukturou se nachází v poloze $2\theta = 28,443^\circ$. Experimentálně naměřený nesymetrický FSP tedy odpovídá difrakci linií (001) a (110) Si_4H , které byly v poloze $2\theta \sim 27,5^\circ$ a $2\theta \sim 32,1^\circ$. Toto zjištění poskytuje jiný, zajímavý výklad strukturního uspořádání získaného z FSP v amorfních vrstvách a-Si:H vzhledem k výsledkům získaných např. v člácích Mahana, Williamsona [29,30,31].



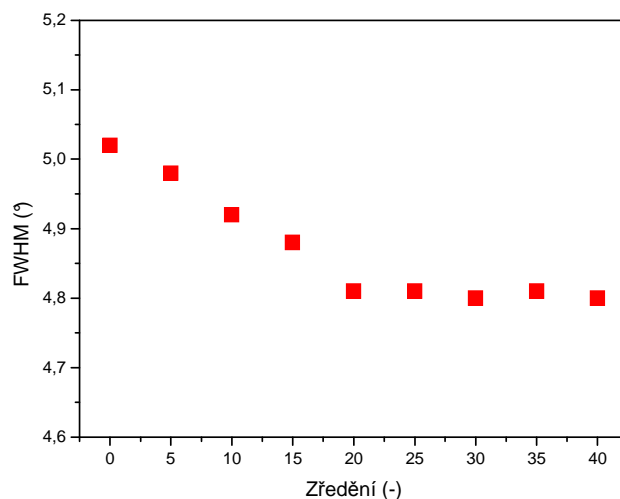
Obrázek 6.4: FSP a -Si:H vrstvy deponované při $R = 20$ po odečtení pozadí s naznačenými referenčními pozicemi Si (111), Si_4H (001) a Si_4H (110) vyrovnaný dvěma funkcemi Pearson VII v poloze Si_4H



Obrázek 6.5: Referenční polohy 2θ difrakčních linií s jejich rovinami a intenzitami standardu křemíku a hydridu křemíku získaných z Mezinárodního Centra pro Difrakční Data

Získání relevantních informací strukturním uspořádání a hodnot velikostí krystalitů a mikrodeformací vyžaduje dodržování určené procedury u všech vyhodnocovaných difraktogramů. Po určení a odečtení pozadí pomocí softwaru X'pert High Score byl difraktogram vyrovnaný profilem Pearsnovi VII funkce.

Pro další analýzu strukturních vlastností byla použita linie Si_4H na pozici $\sim 27,5^\circ 2\theta$. Šířka difrakční linie v polovině výšky (FWHM) je jednou z dat získaných při vyrovnávání spektra funkcí Pearson VII a její hodnoty v závislosti na zředění jsou znázorněny na obrázku 6.6. Hodnoty FWHM klesají s rostoucím zředěním od 0 do 20 a zůstávají téměř konstantní $\sim 4,8^\circ$ pro R rostoucí od 20 do 40. Podle [31] hodnoty FWHM v rozmezí $6,0^\circ$ až $5,0^\circ$ vyjadřují MRO v amorfním systému, přičemž hodnoty menší než 5° vždy doprovází přítomnost mikrokrytalické fáze.



Obrázek 6.6: Hodnoty FWHM difrakčního linie (001) Si_4H v závislosti na zředění R

Analýzu profilu difrakční čáry (kap. 5.1) lze použít pro určení velikosti krystalitů (koherentně difraktujících oblastí rtg záření) a mikrodeformací. Tato procedura dle Langforda [56] používá Voigtovu funkci a je aplikována na rozšíření difrakční čáry. Pro výpočet byl použit vztah (4) uvedený v kapitole 5.1. Jako přístrojový profil byl použit difraktogram prášku Al_2O_3 z NISTu (Národního Institutu pro Standardy a Technologii). Dekonvolucí fyzikálního rozšíření experimentálně naměřených difraktogramů na Cauchyho β_c^f a Gausovo β_g^f složku lze tedy dle vztahu (4) získat průměrné hodnoty mikrodeformací $\langle \varepsilon \rangle$ a průměrné velikostí krystalitů $\langle D \rangle$. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4 a jeví se téměř nezávisle na vodíkovém zředění R .

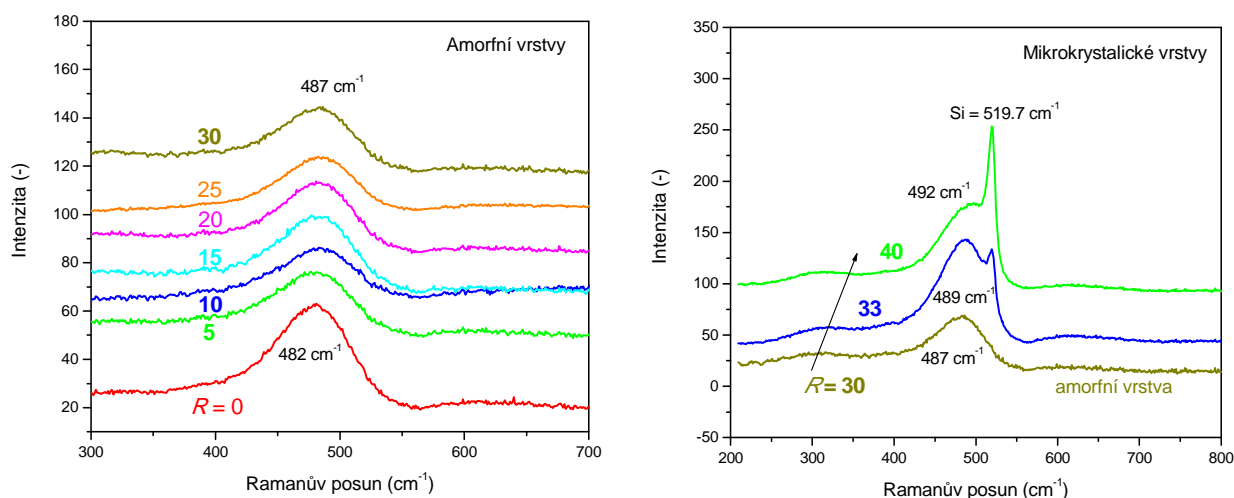
Zředění R	FWHM (°)	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon \rangle$ (-)
0	5,02	6	0,086
5	4,98	6	0,081
10	4,92	7	0,087
15	4,88	6	0,086
20	4,79	11	0,088
25	4,81	6	0,089
30	4,80	7	0,083
35	4,81	11	0,085
40	4,80	5	0,079

Tabulka 4: Výsledné hodnoty průměrných velikostí krystalitů a mikrodeformací

b) Mikrostruktura z pohledu Ramanovy spektrometrie

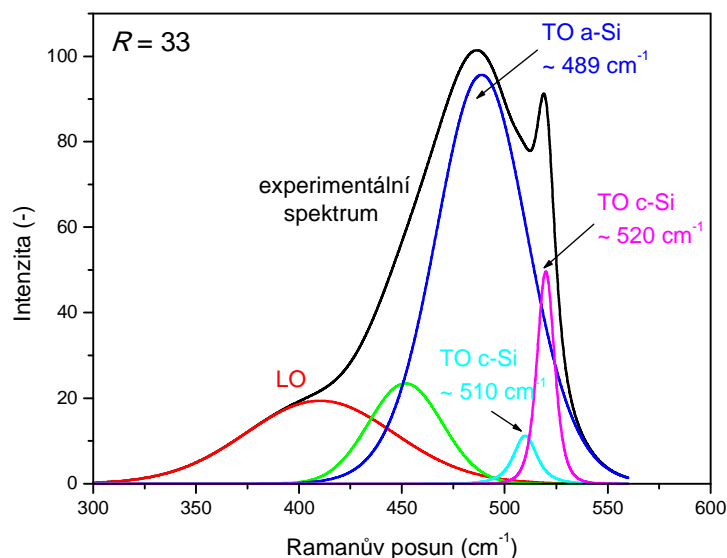
Pro získání Ramanových spekter byl použit laser s vlnovou délkou 632,8 nm. Obrázek 6.7 ukazuje spektra vrstev a-Si:H deponovaných při zředění $R = 0$ až $R = 40$ na skleněné substráty. Analýzou spekter lze získat informace o zastoupení amorfni a krystalické fáze ve vrstvách amorfniho hydrogenizovaného křemíku a přechodu z a-Si:H k μc -Si:H.

U vrstev připravených se zředěním menším než 30 byl detekován pouze TO mód $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ přiřazený amorfni fázi Si, zatímco vrstvy s $R \geq 33$ začaly krystalizovat, což dokazuje pík centrováný $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ (obr. 6.7).



Obrázek 6.7: Ramanova spektra vrstev a-Si:H se zředěním $R = 0$ až $R = 40$

Příklad aplikace dekompozice spektra vrstvy a-Si:H je na obrázku 6.8, kde lze v rozsahu 300 cm^{-1} až 600 cm^{-1} rozeznat LO mód $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$ a TO mód $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ amorfni složky Si a pík $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ přiřazený krystalickému Si. Pro přesné vyrovnání experimentální křivky byl použit pík dle [22] v rozmezí 505 až 510 cm^{-1} , který byl přiřazen malým krystalickým zrnům křemíku.



Obrázek 6.8: Dekomponované Ramanovo spektrum vzorku deponovaného na skle se zředěním $R = 33$ použitím modelu malých a velkých krystalických zrn

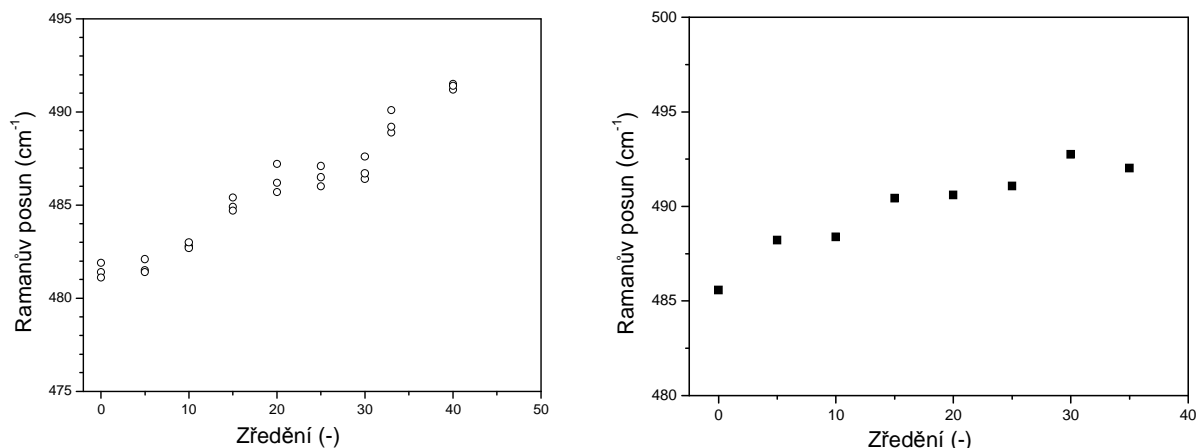
Parametr krystalinity ϕ_c v materiálu tvořeném směsí fází a-Si:H a μ c-Si:H (přibližně z 50 nm oblasti, což je absorpční hloubka v a-Si:H při vlnové délce 632 nm) byl vypočítán podle vztahu (10) v kapitole 5.2 a je shrnut v tabulce 5. V této práci byl použit model na základě reference [73]. Po odečtení pozadí bylo spektrum vyrovnáno metodou nejmenších čtverců pomocí funkce Pearson VII na jednotlivé fononové módy v a-Si:H. Parametr krystalinity ϕ_c je rostoucí funkcí v závislosti na zředění R . Je tedy zřejmé, že zředění ovlivňuje formování krystalické fáze Si v tenkých vrstvách a-Si:H. V tabulce 5 je dále uveden poměr krystalické a amorfnní fáze, který je dále použit v kapitole 6.1.2 pro výpočet jednotlivých objemových frakcí ve vrstvách a-Si:H.

Zředění R	ϕ_c (%)	p_c / p_a	L_{RS} (nm)	L_{RI} (nm)
0	0	0	-	-
5	0	0	-	-
10	0	0	-	-
15	0	0	-	-
20	3,4	0,036	2,40	-
25	1,7	0,017	2,60	-
30	6,3	0,068	2,74	-
33	12,3	0,140	2,86	10,50
40	57,4	1,347	2,25	8,60

Tabulka 5: Výsledky parametru krystalinity x_c , poměr krystalické a amorfnní fáze p_c / p_a , rozměr malých L_{RS} a velkých L_{RI} krystalických zrn určených z Ramanových spekter

Ramanův posun krystalického Si módu experimentálně naměřených dat vůči hodnotě standardu Ramanova posunu monokrystalického Si = 520,7 cm^{-1} je dle vztahu (12) v kapitole 5.2 měřítkem velikosti krystalických zrn křemíku. Výsledky vypočtené z posunu krystalického Si odpovídají jak malým, tak velkým krystalickým zrnům Si a jsou uvedeny v tabulce 5. Malá zrna L_{RS} dosahují velikosti do 3 nm, zatímco velká zrna L_{RI} se objevují až u vrstev připravených při vyšších zředěních $R \geq 33$ a dosahují rozměrů ~ 10 nm. Vodíkové zředění má tedy přímý vliv na uspořádání na střední vzdálenost.

Detailní analýza TO módu amorfnního křemíku $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ nám poskytne informaci o strukturním uspořádání na střední vzdálenost vrstev a-Si:H. Ramanův posun TO módu v závislosti na zředění u vrstev deponovaných na skleněné substráty Corning ukazuje obrázek 6.9a. Hodnoty pozice TO módu pro amorfnní pás jako rostoucí funkce vodíkového zředění R se mění od $\sim 481 \text{ cm}^{-1}$ do $\sim 487 \text{ cm}^{-1}$ a pro vrstvy mikrokrystalické se hodnoty pozice TO módu pohybují $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$. Lze tedy říci, že zvýšení zředění má za následek zvýšení strukturního uspořádání na střední vzdálenost ve vrstvách a-Si:H. Podobný rostoucí trend pozice amorfnního módu Si v závislosti na zředění byl zaznamenán i u vrstev deponovaných na c-Si, přesto zde není tak výrazný skok v hodnotách u vrstev s vyšším zředěním (obr. 6.9b). Hodnoty se pohybují v rozmezí 485 cm^{-1} až 492 cm^{-1} .



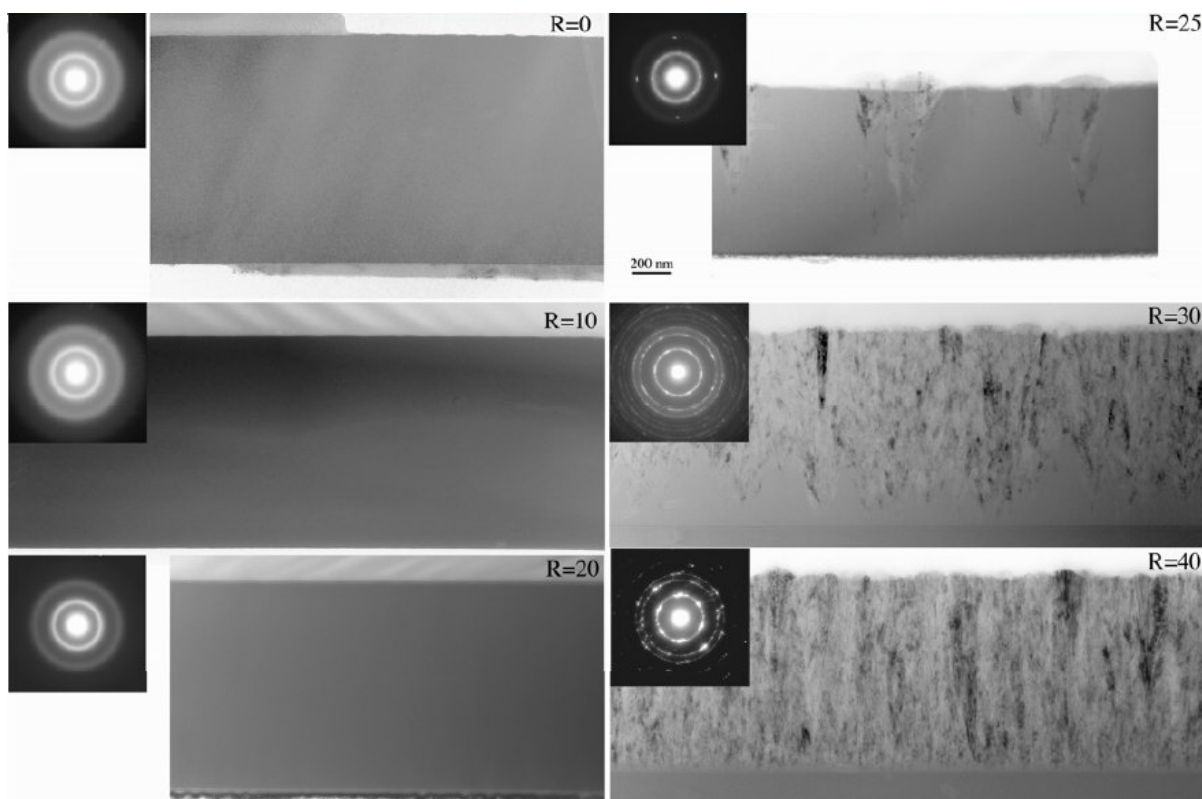
Obrázek 6.9: Ramanův posun TO módu jako funkce zředění R u vrstev deponovaných a) na skleněných substrátech Corning, b) na c -Si substrátech

c) Mikrostruktura z pohledu transmisní elektronové mikroskopie

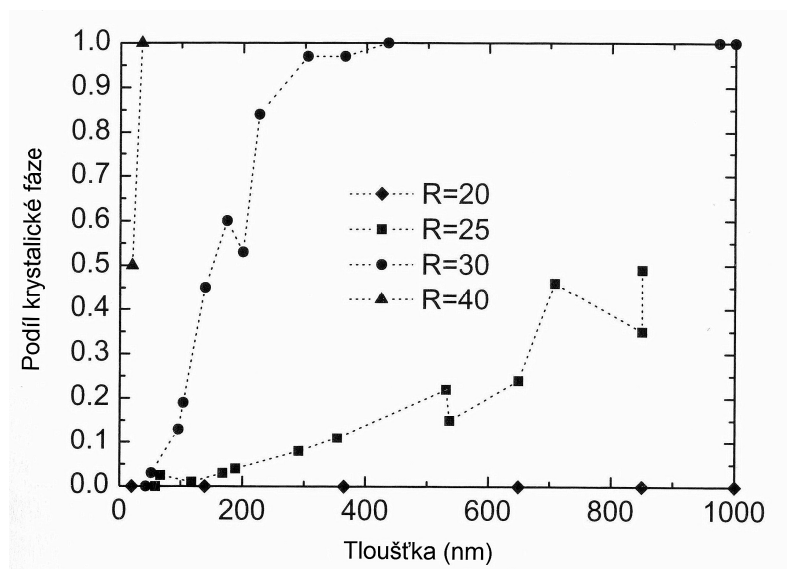
Fázovou transformaci lze názorně vidět pomocí TEM pozorování ve světlém poli na příčných řezech vrstev a -Si:H o tloušťce $\sim 1\mu\text{m}$ (obr. 6.10). TEM snímky a elektronová difrakce z vybraného místa (SADP - Selected Area Diffraction Patterns) vrstev se zředěním $R \leq 20$ dokazují obsah pouze amorfni fáze. U vrstev a -Si:H deponovaných se zředěním $R = 25$ se začaly vytvářet nehomogenní oblasti. TEM analýza potvrzuje, že nukleace začala v amorfni fázi v tloušťce kolem 100 nm a růst vrstvy pokračuje již směsí fází amorfniho křemíku a vyvíjejících se nehomogenit. Je tedy zřejmé, že zředění podporuje tvorbu útvarů kuželovitého tvaru, které jsou tvořené nehomogenitami a krystalickými zrny nanometrových rozměrů. Přítomnost krystalické fáze dokazují i světlé skvrny na difrakčních kroužcích. Nukleační zárodky u vrstev s $R = 25$ jsou poměrně daleko od sebe a během růstu vrstvy o tloušťce $\sim 1\mu\text{m}$ nedosáhnou koalescence tj. krystaly nesrostou. U vrstev připravených se zředěním 30 začala nukleace krystalů téměř ihned a přechod mezi fázemi a -Si:H / μc -Si:H a plně μc -Si:H se vyskytoval v tloušťce ~ 500 nm. Přesto i v této vrstvě lze pozorovat pouze amorfni fázi vyskytující se přibližně v tloušťce 100 nm. U vrstev deponovaných s $R = 40$ začala nukleace zárodků krystalické fáze hned s jejich poměrně velkou četností. Vrstva již v tloušťce < 50 nm byla tvořena směsí fází.

Objemový podíl krystalické fáze ve vrstvách byl určen z TEM snímků měřením podílu krystalické fáze podél vodorovné linie (celkem 6 měření ve dvou snímcích pro každou hodnotu R) v různých výškách od substrátu. Hodnoty získané tímto způsobem představují podíl krystalické fáze v dané tloušťce namísto průměrné hodnoty krystalické fáze v celé vrstvě a jsou znázorněny na obrázku 6.11 [54].

K zahájení růstu krystalické fáze u vrstev a -Si:H s tloušťkou $\sim 1\mu\text{m}$ dochází podle TEM analýzy mezi zředěním $R = 20$ a $R = 25$.



Obrázek 6.10: TEM snímky příčných řezů vrstev a-Si:H $t = 1 \mu\text{m}$ a elektronová difrakce z vybraného místa [87]

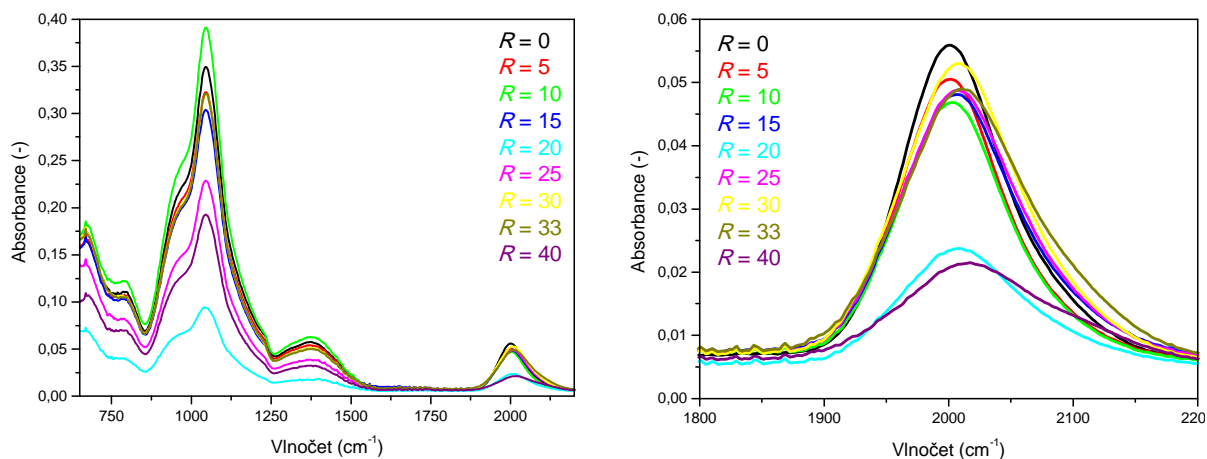


Obrázek 6.11: Podíl krystalické fáze v dané tloušťce vrstvy určený z TEM snímků [54]

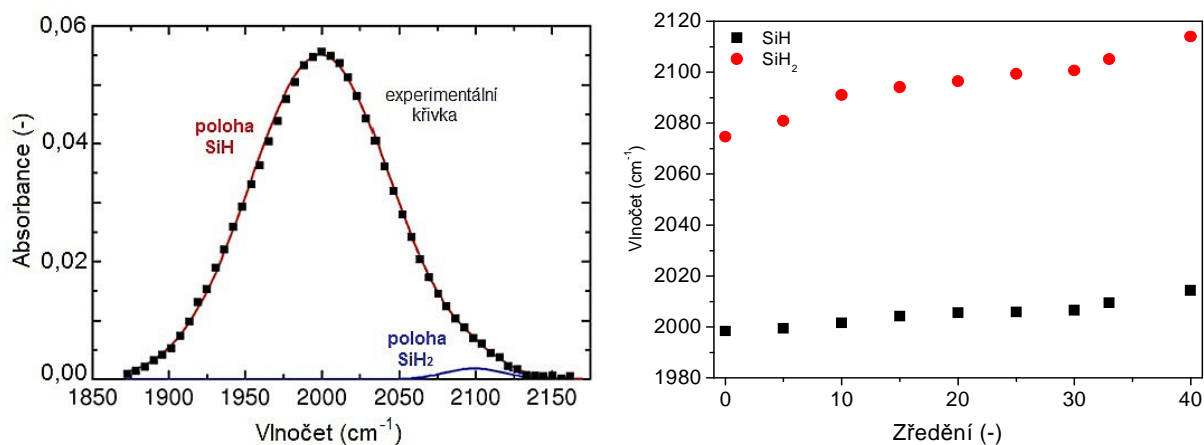
d) Mikrostruktura z pohledu infračervené spektrometrie

Pomocí absorpčních pásů v infračervené spektrometrii lze identifikovat konkrétní molekulové vazby a sledovat složení a mikrostrukturu vrstev a-Si:H. Infračervená absorpční spektra a-Si:H vrstev deponovaných se zředěním $R = 0$ až 40 naměřená pomocí ATR techniky jsou vykreslena na obrázku 6.12a. Široký absorpční pás v poloze 1850 až 2200 cm^{-1} přísluší valenčním vibračním módům a potvrzuje přítomnost vazeb mezi křemíkem a vodíkem. Jak je

vidět na detailním obrázku 6.12b, vibrační spektra kolem 2000 cm^{-1} jsou pro všechny případy zředění asymetrická. Po odečtení pozadí a dekompozici metodou nejmenších čtverců použitím vyrovnávací křivky Pearson VII získáme dva symetrické pásy. Absorpční pás v poloze 2000 cm^{-1} (LSM) odpovídá monohybridu SiH a absorpční pás v poloze 2090 cm^{-1} (HSM) přiřadíme dihybridu SiH_2 (obr. 6.13a). Pozice absorpčního pásu LSM a HSM je uvedena na obrázku 6.13b a hodnoty se posouvají s rostoucím zředěním k vyšším vlnovým číslům.



Obrázek 6.12: a) Infračervená absorpční spektra $a\text{-Si:H}$ vrstev, b) detailní část spektra $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$



Obrázek 6.13: a) Dekompozice nesymetrického pásu dvěma symetrickými profily, které odpovídají vibracím SiH a SiH_2 v poloze 2000 cm^{-1} a 2090 cm^{-1} , b) pozice absorpčního pásu LSM a HSM jako rostoucí funkce zředění

Očekávanou konfigurací hybridů jsou vakance a dutiny. Ačkoliv je stále diskutován původ LSM a HSM absorpce, je obecně známé, že monohybridy ve vakancích přispívají k LSM a hybridy povrchových dutin k HSM [74]. Vrchol $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ je často přičítán izolovanému vodíku v monohydridové vazebné konfiguraci. Vodík v LSM je vázaný na křemík v monohydridech v malých objemech monovakancí, divakancí a polyvakancí. HSM na pozici $\sim 2090\text{ cm}^{-1}$ je přiřazen klastrům vodíku v monohydridech, dihybridech a trihydridech na vnitřních površích dutin nebo na hranicích mezi krystalickými zrny. Přítomnost Si - H_x vazeb ($x > 1$) je společná pro materiály s mikrodutinami. [84]

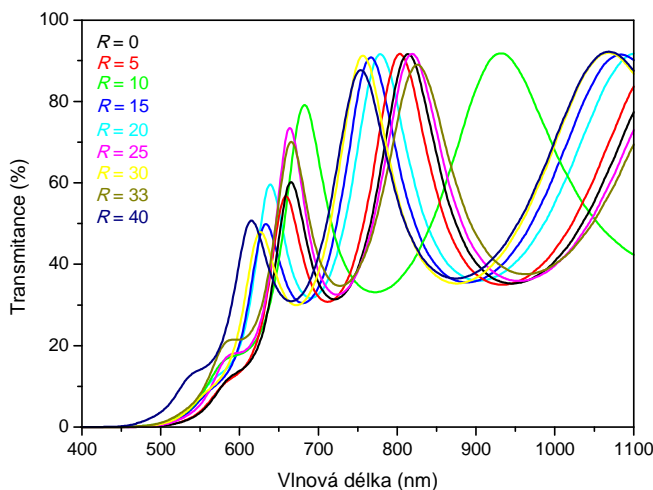
Integrální intenzity dekomponovaných absorpčních pásů jsou úměrné hustotě vázaných atomů. Mikrostrukturní faktor μ je poměr integrálních intenzit LSM a HSM absorpčních pásů dle rovnice (13). Mikrostrukturní faktor vyjadřuje poměr vodíku vázaného v HSM k celkovým vazbám vodíku a obvykle podává informaci o kvalitě vrstev tj. je tedy vyhovující, pokud jeho hodnota dosahuje $< 10\%$ [75]. Hodnoty mikrostrukturního faktoru jsou uvedeny v tabulce 6 a ukazují, že vodík je vázán především v LSM, ale neukazují žádnou zvláštní závislost na vodíkovém zředění. Vzorek s $R = 0$ obsahoval nejvíce vodíku v HSM vazbách. S rostoucím zředěním příspěvek HSM vazeb klesá, ale stále se pohyboval v rozmezí ~ 9 až 14% . Mikrostrukturní faktor $< 10\%$ dle [75] ukazuje na materiál s nízkou hustotou dutin. U vrstev analyzovaných v této práci byl $\mu \sim 10\%$ a více, což znamená, že a-Si:H vrstvy jsou porézní a mírně nehomogenní. [84]

Zředění R	Mikrostrukturní faktor μ [%]	Koncentrace vodíku C_H [%]
0	16,3	26,43
5	11,1	31,39
10	9,1	34,11
15	13,2	30,12
20	14,4	29,51
25	11,4	23,24
30	10,8	30,29
33	12,7	28,09
40	14,0	27,85

Tabulka 6: Mikrostrukturní faktor a koncentrace vodíku pro vrstvy deponované na skleněných substrátech se zředěním $R = 0$ až 40

6.1.2 Optické vlastnosti vrstev v závislosti na zředění

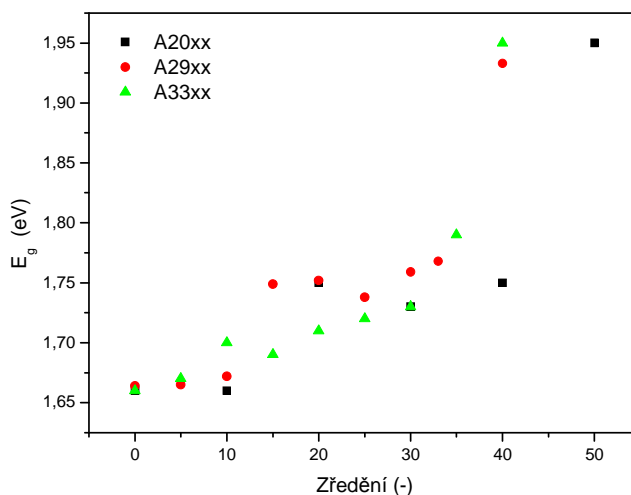
Obrázek 6.14 ukazuje měření optické transmitance vrstev a-Si:H deponovaných na skleněných substrátech v závislosti na vlnové délce v rozsahu 400 až 1100 nm. Tenké vrstvy a-Si:H silně absorbují v ultrafialové oblasti spektra a částečně ve viditelné oblasti (přibližně do ~ 600 až 650 nm). Z obrázku je dále vidět posun absorpční hrany naměřených spekter směrem k vyšší vlnové délce s klesajícím vodíkovým zředěním vrstev.



Obrázek 6.14: Spektrální závislost vrstev v rozsahu 400 až 1100 nm

Jednou z předností materiálu a-Si:H je lepší absorpce viditelného spektra než krystalického Si. Ze spektrální závislosti absorpčního koeficientu lze určit šířku zakázaného pásu pro optické přechody. Pro amorfni polovodiče se obvykle používá Taucova šířka zakázaného pásu (kap. 5.5). Pro a-Si:H vrstvy se její hodnota E_g pohybuje kolem 1,75 eV a je to minimální energie fotonů, která přispívá k FV konverzi ve fotovoltaickém článku.

Šířka zakázaného pásu určená podle Taucova grafu v závislosti na zředění vrstev je na obrázku 6.15. Pro zjištění reprodukovatelnosti procesu byly použity 3 série vzorků a-Si:H deponovaných za stejných podmínek na skleněné substráty. Výsledky ukazují růst šířky zakázaného pásu s rostoucím zředěním. U vrstev s vyšším zředěním došlo k nárůstu E_g skokem, jejich optické vlastnosti jsou přitom podobné, což zřejmě souvisí s podobnými strukturálními vlastnostmi zkoumaných vzorků.



Obrázek 6.15: Šířka zakázaného pásu pro 3 série vzorků a-Si:H deponovaných na skleněných substrátech

Z Taucova vztahu (22) byla určena hodnota B , která je přiřazena různým aspektům v křemíkové síti (více v kap. 5.5). Hodnoty B jsou uvedeny v tabulce 7 a závislost na rostoucím zředění je vidět na obrázku 6.18b) (viz. dále). Faktor B obsahuje informaci o korelaci optických přechodů mezi valenčním a vodivostním pásem, která je způsobená neuspořádaností ve struktuře. Podrobněji se o B faktoru pojednává např. publikace [66,67]. Pokles hodnot B lze připsat efektu neuspořádanosti v absorpční hraně a může korelovat s poklesem objemového podílu amorfni fáze.

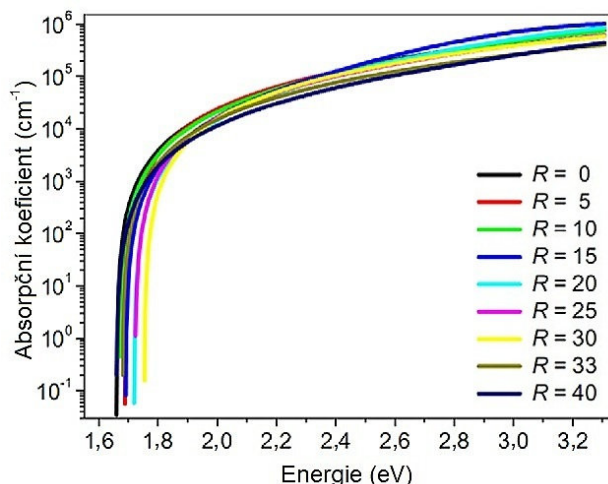
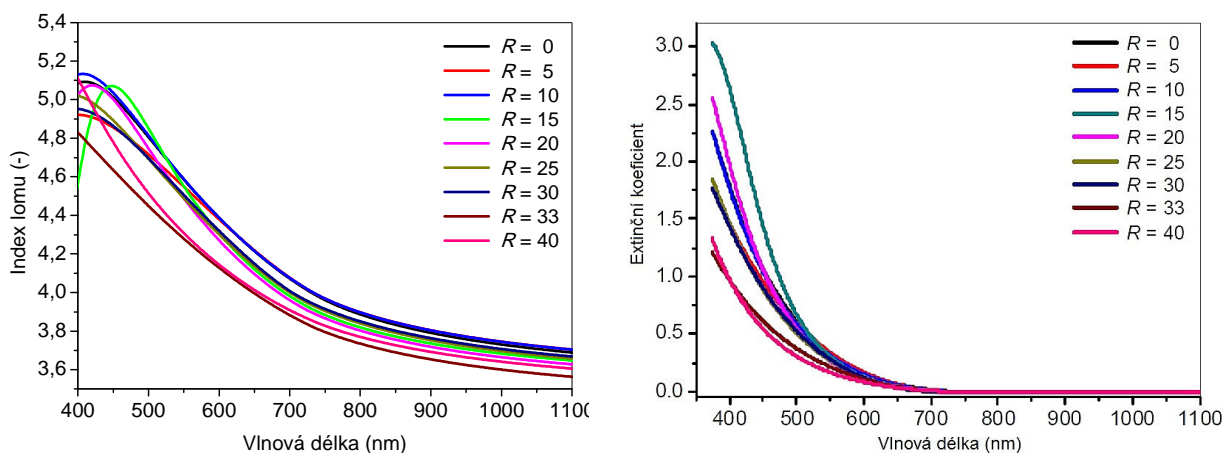
Šířku zakázaného pásu v amorfních polovodičích lze vyjádřit také jako hodnotu E_{04} (kap 5.5). Dále byl vypočítán rozdíl $E_{04} - E_g$, který lze přičíst šířce hrany pohyblivosti vodivostního pásma. Ve vzorcích, kde převládá amorfni fáze je rozdíl $E_{04} - E_g$ nezávislý na zředění (obr. 6.18b) a kopíruje trend závislosti krystalického objemového podílu frakce.

R	E_{04} (eV)	$E_{04} - E_g$ (eV)	B (eV ^{-1/2} cm ^{-1/2})	n_∞	ρ (g/cm ⁻³)
0	1,88	0,17	741	3,65	2,289
5	1,89	0,17	771	3,67	2,296
10	1,89	0,16	749	3,67	2,302
15	1,94	0,18	759	3,63	2,284
20	1,95	0,17	759	3,61	2,304
25	1,95	0,17	767	3,63	2,289
30	1,95	0,17	790	3,65	2,283
33	1,94	0,22	613	3,53	2,256
40	1,98	0,27	402	3,57	2,273

Tabulka 7: Výsledky optických parametrů vrstev: E_{04} energie odpovídající absorpčnímu koeficientu rovnající se 10^4 cm⁻¹, E_g šířka zakázaného pásu podle Tauc, B faktor v Taucovo grafu, n_∞ index lomu v dlouhovlnné oblasti [79]

Spektrální index lomu a extinční koeficient vrstev byl určený z měřených spekter použitím Delphi programu, založeném na optimalizační proceduře, která využívá genetický algoritmus. [34] Optimalizační procedura minimalizuje rozdíly mezi experimentálně naměřeným spektrem a teoreticky vypočítaným v celém spektrálním rozsahu i v blízkosti absorpční hrany. [34,79] Teoretická transmitance byla vypočítaná dle teorie uvedené v [77] a Taucovo-Lorentzovo rozptylového modelu pro index lomu n a extinční koeficient k , který je využíván pro parametrizaci optických funkcí amorfni materiálů. Absorpční koeficient α všech vrstev je na obrázku 6.16 a souvisí s extinčním koeficientem k podle rovnice $\alpha = 4\pi k / \lambda$, kde λ je vlnová délka. [79]

Určené indexy lomu n a extinční koeficienty k jsou na obrázku 6.17. Extrapolací spektrálního indexu lomu k neabsorbujícímu regionu (extinční koeficient $\rightarrow 0$) byly určeny hodnoty n_∞ v dlouhovlnné oblasti (tab. 7). Index lomu n_∞ je důležitý, na vlnové délce nezávislý optický parametr, který souvisí s atomovou strukturou a hustotou. V tabulce 7 je vidět klesající index lomu s rostoucím zředěním, který lze přičíst poklesu hustoty vrstev zapříčiněnému existencí pórů. Proto je dále věnována pozornost určení podílu jednotlivých fází ve vzorcích a určení jejich hustoty.

Obrázek 6.16: Absorpční koeficient a vrstev s $R = 0$ až 40 [79]Obrázek 6.17: Indexy lomu n a extinční koeficienty k vrstev v závislosti na vlnové délce [79]

Analýza infračervené absorpce a především valenční vibrace Si-H naznačují přítomnost dutin ve vrstvách a-Si:H. Toto potvrzují i rozdíly v indexech lomu v sérii vzorků. Je tedy pravděpodobné, že s rostoucím zředěním silanu vodíkem se nevytvoří pouze dvoufázový materiál (složený z amorfni části a dutin), ale depozice povede k třífázovému materiálu, který bude tvořený amorfni a krystalickou fází a dutinami.

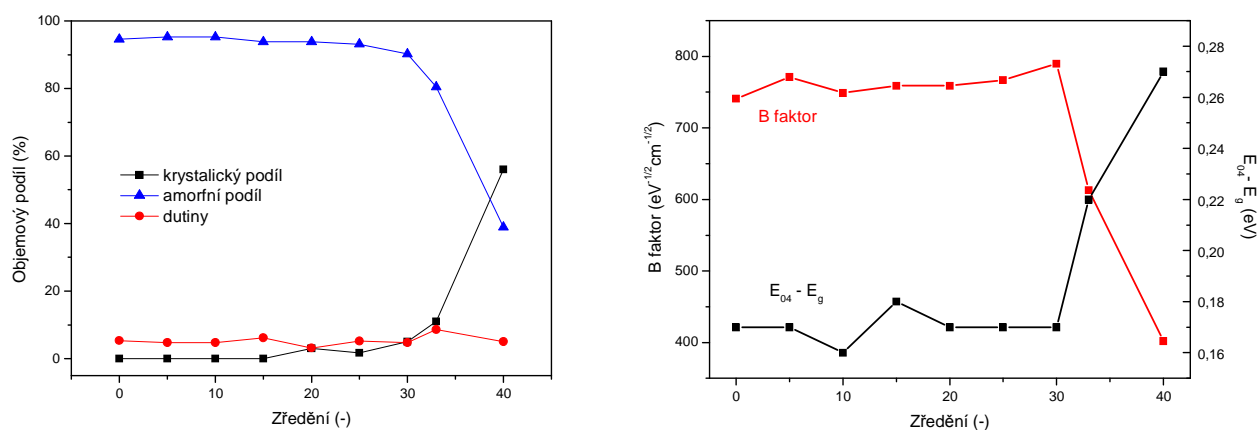
Na základě Bruggemanovo aproximace efektivního prostředí (BEMA) [85] lze směs různých materiálů (fází) považovat za homogenní mající efektivní index lomu n_{∞} v dlouhovlnné oblasti, který získáme z indexů lomů jednotlivých fází a objemu frakcí jednotlivých komponent dle vztahu [79]

$$p_a \frac{n_{a-Si:H}^2 - n_{\infty}^2}{n_{a-Si:H}^2 + 2n_{\infty}^2} + p_c \frac{n_c^2 - n_{\infty}^2}{n_c^2 + 2n_{\infty}^2} + p_v \frac{1 - n_{\infty}^2}{1 + 2n_{\infty}^2} = 0$$

kde p_c je krystalická a p_a amorfni objemová frakce, p_v je objemová frakce pórů s indexem lomu rovným 1, přičemž $p_c + p_a + p_v = 1$. Poměr krystalické a amorfni fáze byl určený z Ramanových měření (tab. 5). Pro indexy lomů byly použity následující hodnoty: $n_{a-Si:H} = 3,805$, $n_c = 3,42$ [86]. Jednotlivé vypočítané objemové frakce jsou uvedeny na

obrázku 6.18a. Je vidět, že do zředění $R \sim 30$ nedochází k výrazné změně krystalické a amorfni frakce v závislosti na zředění. Výraznější změna nastane při $\sim R > 30$ tj. transformaci a-Si:H na $\mu\text{c-Si:H}$. Toto pozorování bylo ověřeno i rtg difrakcí. Podle obrázků 6.18 má B faktor v porovnání s amorfni frakcí podobný trend v závislosti na zředění. Hodnoty B se až do zředění 30 téměř nemění, což znamená, že v materiálu převažuje amorfni fáze. Pro vrstvy deponované při vyšších zředěních se hodnoty B výrazně snížila, což je pravděpodobně spojené s přechodem a-Si:H k $\mu\text{c-Si:H}$. Výsledkem je tedy zjištění, že v hodnoty faktoru B ani v rozdíl $E_{04} - E_g$ se výrazně nemění do zředění 30, což souvisí s objemovými podíly jednotlivých frakcí a fázovou transformací tj. přechodu a-Si:H k $\mu\text{c-Si:H}$

Dle vztahu (18) uvedeném v kap. 5.3 byla vypočítaná hustota vzorků. Její hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7 a klesají v závislosti na rostoucím zředění R .



Obrázek 6.18: a) Jednotlivé objemové frakce amorfniho a krystalického křemíku a dutin, b) hodnoty faktoru B a rozdíl energií $E_{04} - E_g$ [85]

6.2 Vliv substrátu

Výsledná mikrostruktura a vlastnosti vrstev a-Si:H deponovaných PECVD technologií závisí na depozičních parametrech. Růst vrstev ze silanu zředěného vodíkem je však také silně závislý na typu použitého substrátu. Pro studium vlivu substrátu na mikrostrukturu a optické vlastnosti vrstev byly použity 3 typy substrátu: sklo Corning, c-Si s orientací [100] a SiO₂ substrát. Pro získání podobného depozičního procesu jako u vrstev na skle byly na c-Si substráty nanášeny 20 nm vrstvy nezředěného a-Si:H, přesto byly patrné rozdíly v růstu vrstvy i v její výsledné struktuře.

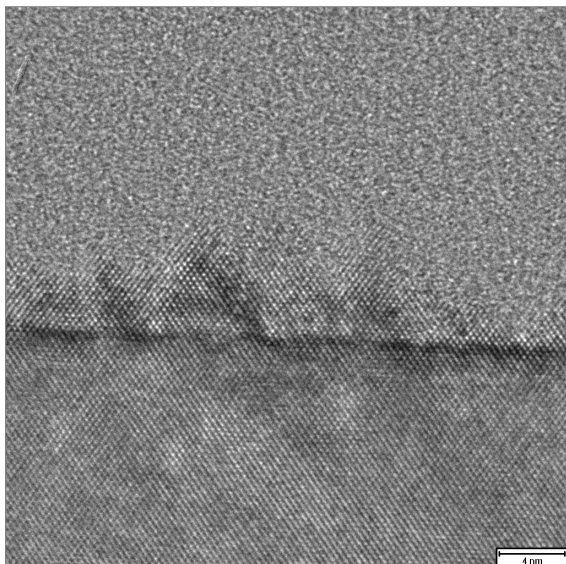
Série vzorků tenkých vrstev a-Si:H (tab. 8) byly deponovány plasmou podpořenou chemickou depozicí (PECVD) s různým zředěním silanu SiH₄ vodíkem H₂. Poměr zředění $R = H_2 / SiH_4$ se měnil od 5 do 40. Před depozicí zředěné a-Si:H vrstvy byla na očištěný křemíkový substrát s orientací [100] deponována nezředěná 20 nm buffrová vrstva a-Si:H. Tlak při depoziaci vrstev na c-Si byl 2,6 mbar a výkon 4,0 W. Referenční vzorky na všechny typy substrátů byly deponovány pouze z čistého silanu ($R = 0$) při tlaku 0,7 mbar a výkonu 4,0 W. Vrstvy připravené na substrátech SiO₂ byly deponovány se zředěním $R = 0, 20$ a 30 . Tloušťka všech analyzovaných vrstev byla 300 nm.

Substrát sklo	Substrát c-Si	Substrát SiO ₂	Tloušťka (nm)
$R = 0$	$R = 0$	$R = 0$	300
$R = 5$	$R = 5$	-	300
$R = 10$	$R = 10$	-	300
$R = 15$	$R = 15$	-	300
$R = 20$	$R = 20$	$R = 20$	300
$R = 25$	$R = 25$	-	300
$R = 30$	$R = 30$	$R = 30$	300
$R = 33$	-	-	300
-	$R = 35$	-	300
$R = 40$	$R = 40$	-	300

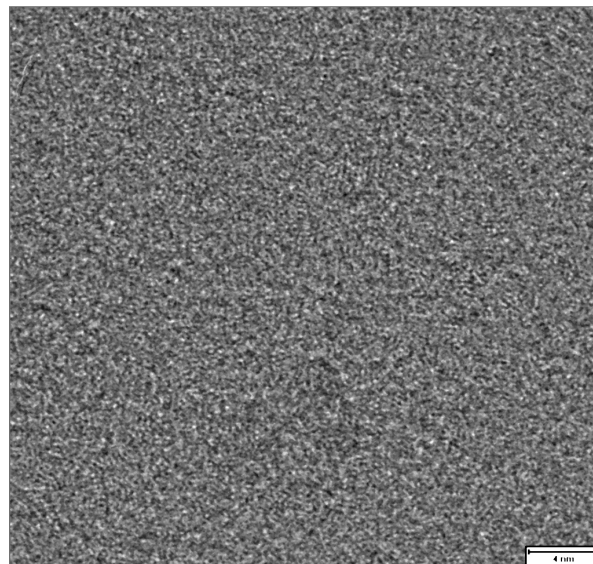
Tabulka 8: Série vzorků tenkých vrstev a-Si:H deponované na skleněných substrátech Corning, c-Si substrátech a substrátech SiO₂

6.2.1 Strukturní vlastnosti

Obrázek 6.19a ukazuje snímek vrstvy se zředěním 40 deponované na c-Si [100] substrát pořízený pomocí HRTEM analýzy. Na snímku lze rozeznat oblast substrátu a vrstvy. Tenká vrstva a-Si:H roste zpočátku epitaxiálně, po dosažení tloušťky ~ 5 nm jsou již vidět zárodky amorfni fáze, dále pokračuje růst amorfni struktury. Na obrázku 6.19b je snímek z centrální oblasti vrstvy a-Si:H. Přestože na snímku se neukazují typické krystalické formace, atomová struktura nicméně vykazuje určitý stupeň uspořádání reprezentovanými oblastmi, kde atomy vytvářejí formace paralelních rovin. Metoda obrazové analýzy určila velikost těchto oblastí na $3,4 \pm 0,1$ nm. To také podporuje tvrzení o přítomnosti [001] orientované Si₄H tetragonální krystalické mřížky. [72]

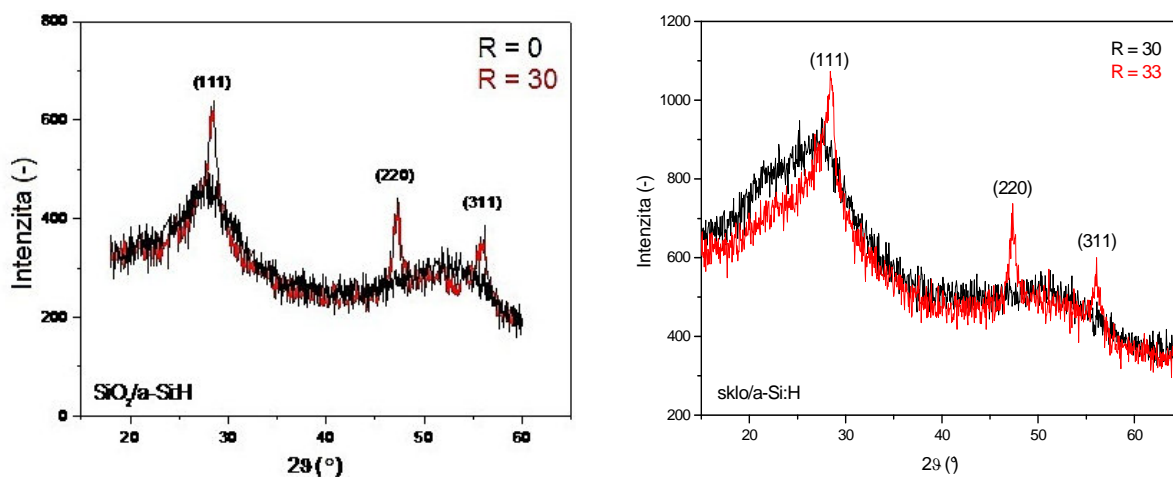


Obrázek 6.19a : HRTEM snímek počátku růstu a -SiH vrstvy s $R = 40$ deponované na $[100]$ Si

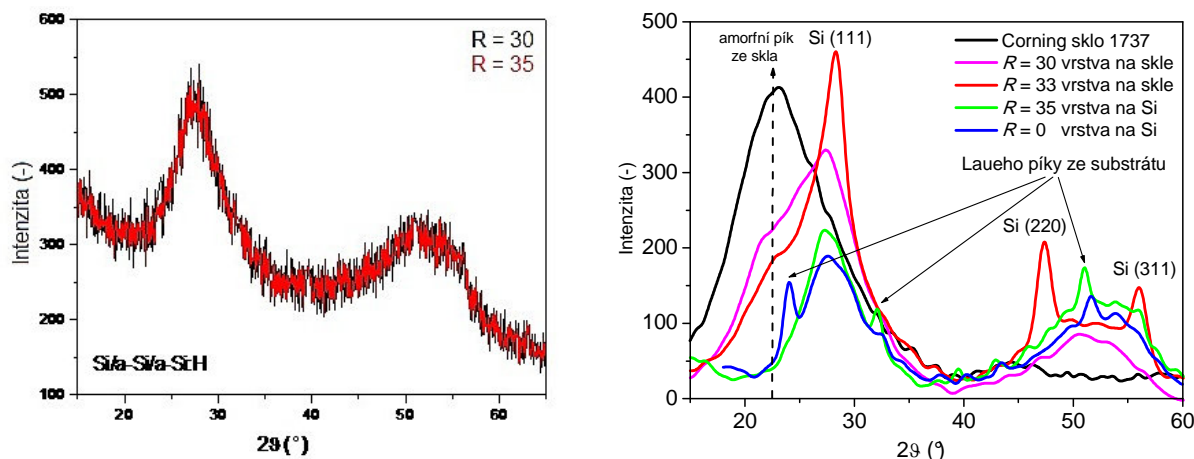


Obrázek 6.19b: HRTEM snímek z centrální oblasti vrstvy a -Si:H s $R = 40$ na $[100]$ Si [72]

Vliv substrátu na výslednou strukturu vrstvy a utváření krystalické fáze můžeme sledovat pomocí rtg analýzy. Difraktogramy 300 nm tenkých vrstev a -Si:H deponovaných s podobným zředěním pohybujícím se v rozmezí 30 až 35 nanosených na třech různých substrátech jsou na obrázku 6.20a, b, c. Vrstva s $R = 30$ nanosená na substrát SiO_2 vykazovala již krystalickou fázi Si, kdežto totožná vrstva nanosená na skleněný substrát byla amorfní, a pro získání krystalického Si bylo nutné zvýšení zředění na 33 (obr. 6.20a, b). U vrstev deponovaných na c -Si substrátu s buffrovou vrstvou a -Si se neobjevila krystalická fáze ani u zředění 35 (obr. 6.20c). Porovnání difraktogramů vrstev deponovaných na skle s vrstvami na c -Si a difrakce skleněného substrátu je na obrázku 6.20d.



Obrázek 6.20: Difraktogramy vrstev a) se zředěním $R = 0$ a 30 na SiO_2 , b) se zředěním $R = 30$ a 33 na skle



Obrázek 6.20: Difraktogramy vrstev a) deponované při $R = 30$ a 35 na c -Si, d) deponovaných na skle a na c -Si substrát a difrakce skleněného substrátu

Průměrná velikost krystalitů hodnocená z FSP byla u vzorku deponovaného na SiO_2 s $R = 30$ menší než 50 nm (tab. 9) a podíl obsahu amorfni a krystalické fáze se pohyboval v poměru $85:15$ %. Ostatní vzorky ze série na SiO_2 vykazovaly amorfni strukturu s obsahem malých koherentně difraktujících domén, které se pohybují ~ 2 nm (tab. 9). Obsah krystalické fáze u vzorku se zředěním $R = 30$ je relativně malý, což představuje určitou mezní hodnotu zředění (u vrstev nanesených na SiO_2), kdy lze získat zcela amorfni nebo částečně krystalický materiál.

Zředění R	Tloušťka [nm]	$\langle D \rangle$ [nm]	$\langle \epsilon \rangle$ [-]
0	300	1,4	0,075
20	300	2,4	0,11
30	300	47	0,012
		1,9	0,041

Tabulka 9: Průměrné velikosti krystalitů a mikrodeformací vyhodnocené z FSP vzorků o tloušťce 300 nm deponovaných na SiO_2 s $R = 0, 20, 30$

Vyhodnocení experimentálních dat z nesymetrického FSP vzorků deponovaných na c -Si substrát ukázalo, že tenké vrstvy a -Si:H deponované při zředění $R = 0$ až 20 obsahují také malé koherentně difraktující domény o velikosti 2 až 3 nm (tab. 10). S rostoucím zředěním $R = 25$ až 35 se velikost těchto domén zvětšovala a v průměru se pohybovala kolem 4 nm. Hodnota FWHM byla u vrstev s $R = 25$ až 35 v rozmezí 5° až $5,8^\circ 2\theta$.

Zředění R	Tloušťka [nm]	$\langle D \rangle$ [nm]	$\langle \epsilon \rangle$ [-]
0	300	2,2	0,076
5		1,8	0,067
10		2,0	0,074
15		1,9	0,10
20		1,9	0,081

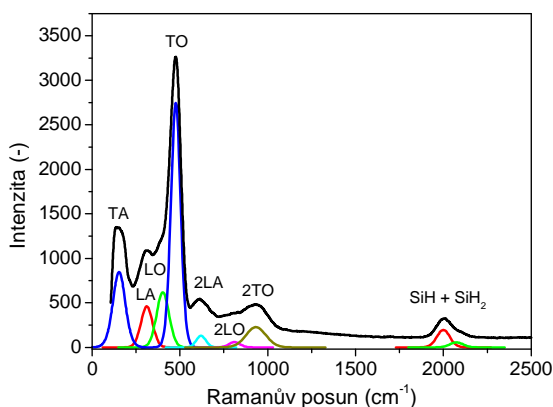
Tabulka 10: 1. část - Průměrné velikosti krystalitů a mikrodeformací vyhodnocené z FSP vzorků o tloušťce 300 nm deponovaných na c -Si s $R = 0$ až 20

Zředění R	Tloušťka [nm]	$\langle D \rangle$ [nm]	$\langle \varepsilon \rangle$ [-]
25	300	3,8	0,093
30		5,8	0,083
30		3,7	0,082
35		3,0	0,078

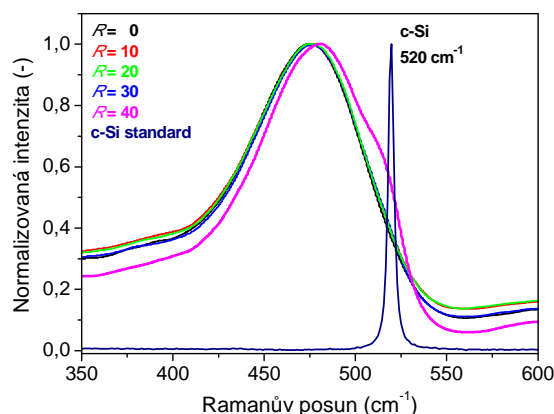
Tabulka 10: 2. část - Průměrné velikosti krystalitů a mikrodeformací vyhodnocené z FSP vzorků o tloušťce 300 nm deponovaných na c-Si s $R = 25$ až 35

Na vzorcích byla dále provedena měření Ramanova posunu. Celý záznam Ramanova spektra v rozsahu 100 až 2500 cm^{-1} s dekompozicí jednotlivých fononových módů (TA, LA, LA a LO) pro amorfni vrstvu se zředěním 20 deponovanou na c-Si substrátu je na obrázku 6.21. V oblasti ~ 2000 cm^{-1} se také nachází módy vazeb mezi křemíkem a vodíkem.

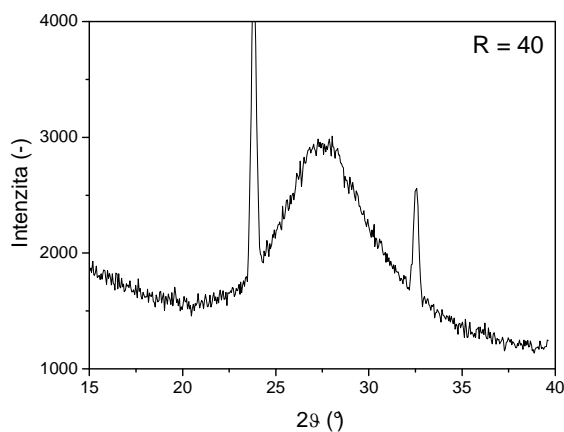
Ramanova spektra v rozsahu 350 až 600 cm^{-1} vrstev s $R = 0$ až 40 a referenční poloha krystalického křemíku 520 cm^{-1} jsou na obrázku 6.22. Z porovnání struktury vrstev se stejnou tloušťkou deponovaných na c-Si substrátech s vrstvami nanesenými na skle (obr. 6.7) lze konstatovat, že amorfni skleněný substrát podněcuje vrstvy k dřívější krystalizaci. U vrstev na c-Si substrátu byl krystalický pík identifikován při zředění $R = 40$ Ramanovou spektrometrií, kdežto rtg difrakci potvrzen nebyl (obr. 6.23).



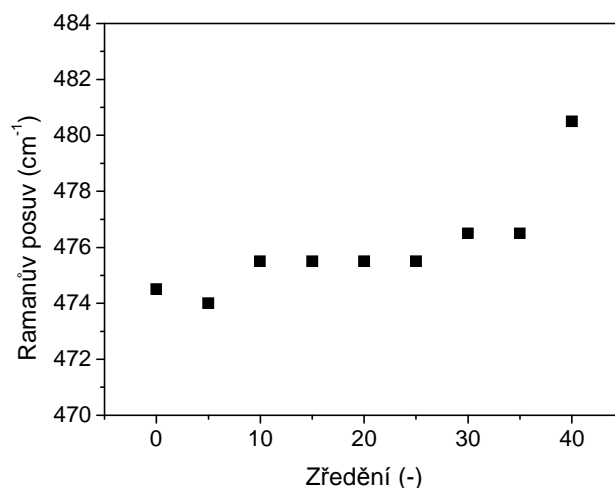
Obrázek 6.21: Záznam Ramanova spektra pro vrstvu s $R = 20$ na c-Si substrátu



Obrázek 6.22: Ramanova spektra vrstev na c-Si s $R = 0$ až 40, referenční poloha c-Si = 520 cm^{-1}



Obrázek 6.23: Rtg difraktogram vrstvy s $R = 40$ připravené na c-Si substrátu



Obrázek 6.24: Hodnoty Ramanova posunu ω_{TO} amorfního módu v závislosti na zředění R

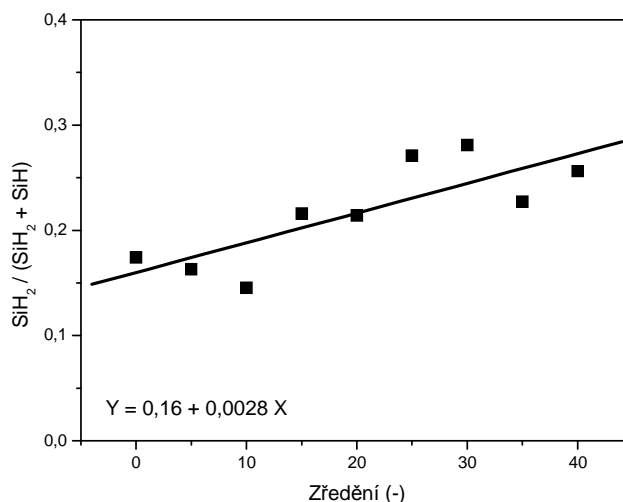
Hodnoty Ramanova posunu amorfního TO módu (obr. 6.24) rostou v závislosti na zředění R a pro amorfní vrstvy se pohybují $\sim 476 \text{ cm}^{-1}$. Zvýšení posunu skokem na hodnotu $480,5 \text{ cm}^{-1}$ došlo až u mikrokrystalické vrstvy s $R = 40$. Ke zvýšení strukturního uspořádání na střední vzdálenost dojde tedy jednak zvětšením zředění a jednak depozicí vrstev na sklo oproti c-Si substrátu.

Velikosti křemíkových krystalických zrn L_R deponovaných na c-Si substrátech v závislosti na zředění jsou shrnuty v tabulce 11. Výsledné hodnoty jsou řádově o polovinu menší než u vrstev nanesených na skle (např. L_{Rl} pro $R = 40$ na c-Si dosahuje rozměrů $\sim 5 \text{ nm}$, kdežto u vrstev na skle $\sim 9 \text{ nm}$). Na uspořádání na střední vzdálenost a krystalizaci vrstev nemá vliv pouze vodíkové zředění, ale i druh použitého substrátu. Parametr krystalinity ϕ_c vrstvy se zředěním 40 na substrátu c-Si je 14,5 %.

Zředění R	L_R (nm)	Výsledek
0	$L_{Rs} = 1,4$	amorfni fáze Si
10	$L_{Rs} = 1,4$	
20	$L_{Rs} = 1,4$	
30	$L_{Rs} = 1,4$	
40	$L_{Rs} = 1,5$	
	$L_{Rl} = 4,6$	mikrokrystalická fáze Si

Tabulka 11: Velikosti křemíkových krystalických zrn L_R deponovaných na c-Si substrátech

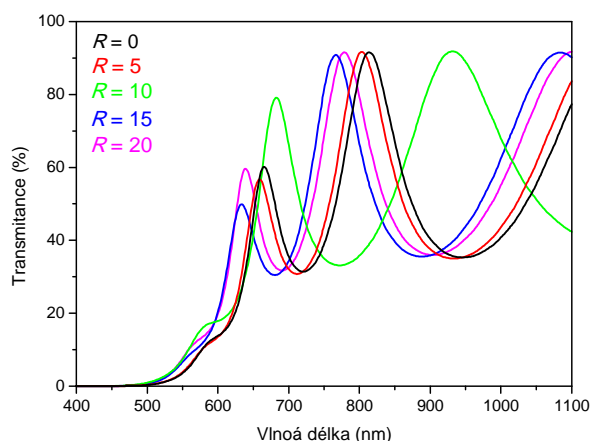
Další analyzovanou oblastí vzorků deponovaných na c-Si substrátech v Ramanově spektru byla oblast 1700 až 2400 cm^{-1} , která je kompozicí dvou pásů na pozici 2000 cm^{-1} a 2090 cm^{-1} patřící vazebným konfiguracím SiH a SiH₂. Integrální intenzity dekomponovaných pásů dávají informaci o obsahu vazeb SiH a SiH₂. Mikrostrukturní faktor μ byl určen jako poměr integrálních intenzit SiH a SiH₂ módů a je mírně závislý na rostoucím zředění R (obr. 6.25).



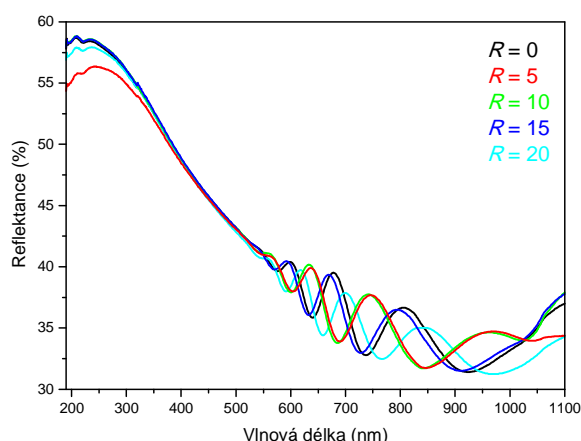
Obrázek 6.25: Závislost mikrostrukturního faktoru na vodíkovém zředění u vzorků deponovaných na c-Si

6.2.2 Optické vlastnosti v závislosti na substrátu

Optické vlastnosti byly u série deponované na skleněném substrátu určeny z transmittančních spekter (obr. 6.26) a u vzorků na c-Si byly použity reflektanční měření (obr. 6.27).



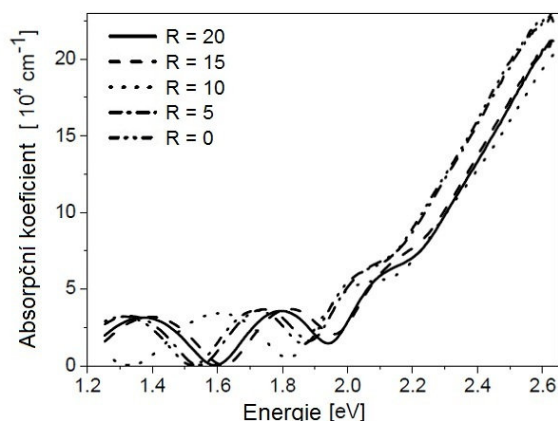
Obrázek 6.26: Transmittanční spektra vzorků deponovaných na skle



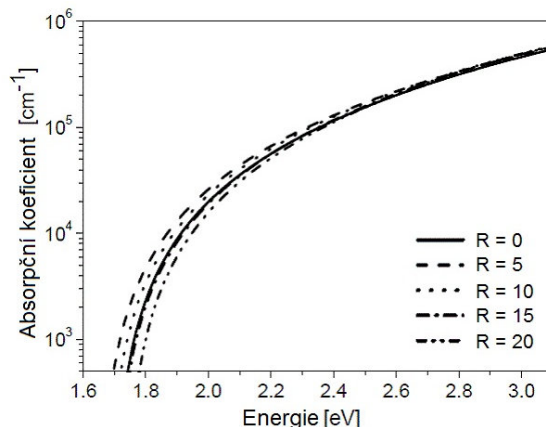
Obrázek 6.27: Reflektanční spektra vzorků deponovaných c-Si

Z transmittance byl podle rovnice $T = \exp(-\alpha t)$, kde t je tloušťka vrstvy, vypočítán absorpční koeficient α , jeho hodnoty v závislosti na energii fotonů jsou na obrázku 6.28 a jeho lineární část grafu byla použita pro určení šířky zakázaného pásu (tab. 10) podle Taucova vztahu.

U vzorků deponovaných na c-Si substrátu bylo určení šířky zakázaného pásu náročnější, protože mohla být použita pouze reflektanční spektra. Pro výpočet byl použit Delphi program založený na optimalizační proceduře využívající genetický algoritmus (viz. kapitola 6.1.2). [34,76] Absorpční koeficienty α pro vzorky nanesené na substráty c-Si jsou na obrázku 6.29. Šířky zakázaných pásů E_g vzorků na c-Si jsou uvedeny v tabulce 10. U obou sérií je hodnota E_g rostoucí funkcí vodíkového zředění R .



Obrázek 6.28: Hodnoty absorpčního koeficientu a vrstev na skle v závislosti na energii fotonů



Obrázek 6.29: Hodnoty absorpčního koeficientu a vrstev na c-Si v závislosti na energii fotonů

Dále byl ve vrstvách studován kvantový velikostní efekt (QSE), který je doprovázen zvýšením absorpce světla a „modrým“ posunem šířky zakázaného pásu v důsledku snížení velikosti krystalitů. S rostoucím zředěním je pozorován „modrý“ posun energií šířky zakázaných pásů (směrem k vyšším energiím, tj. směrem k menším vlnovým délkám). Pravděpodobné vysvětlení posunu zakázaného pásu je 3D uvěznění v souvislosti s nanokrystalickými kvantovými tečkami Si (QDs) vloženými v amorfním Si.

Hodnoty šířky zakázaného pásu způsobené rozměry QDs podle modifikované Kayanumovo rovnice

$$E_g^{opt} = 1,56 + 2,2 / a^2$$

Vypočítané rozměry QDs jsou uvedeny v tabulce 12 a reprezentují nanometrové uspořádání ve vzorcích.

Usuzuje se tedy, že „modrý“ posun šířek zakázaných pásů v a-Si:H v obou sériích je způsobený nanokrystalickými Si klastry o rozměrech 2 až 4 nm, které představují uspořádání na střední vzdálenost (MRO) nebo nanometrové uspořádání a jsou předmětem QSE.

Dalším faktem je, že MRO ve vzorcích deponovaných na skle a na c-Si se mírně liší. Rozměry QDs ve vzorcích na c-Si jsou menší v porovnání se sérií nanosenou na skle. Vliv substrátu na šířku zakázaného pásu je vidět z tabulky 12, kde c-Si substrát otevírá více šířku zakázaného pásu.

Vzhledem ke klesajícímu obsahu vodíku můžeme usuzovat, že i hranice zrn mohou mít také vliv. Hranice zrn menších QDs zřejmě získají méně vodíku pasivací povrchu. Proto je šířka zakázaného pásu ovlivněna mikrostrukturou a-Si:H a obsahem vodíku.

Vzorky deponované na skle			Vzorky deponované na c-Si		
Zředění R	E_g (eV)	a (nm)	Zředění R	E_g (eV)	a (nm)
0	1,68	4,28	0	1,97	2,32
5	1,70	3,96	5	1,96	2,35
10	1,73	3,60	10	1,99	2,26
15	1,75	3,40	15	2,00	2,23
20	1,77	3,24	20	2,02	2,19

Tabulka 12: Hodnoty šířky zakázaného pásu a rozměry QDs vzorků na skle a c-Si

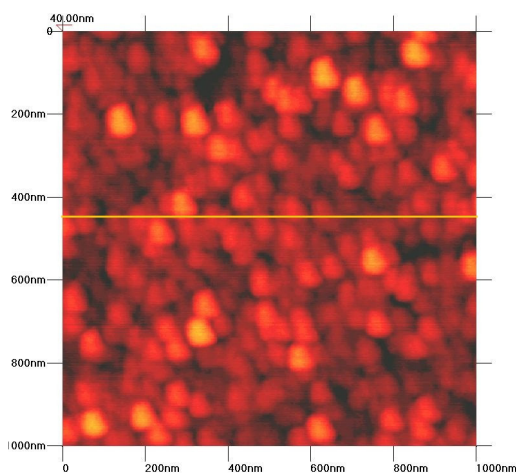
6.3 Vliv tloušťky vrstvy

Dalším způsobem jak dosáhnout změny mikrostruktury křemíku je zvětšení tloušťky vrstvy. Vzorky pro tuto sérii byly deponované PECVD technologií při zředění $R = 30$ na skleněné substráty Corning a jejich tloušťka se pohybovala v rozmezí 25 až 400 nm (tab. 13).

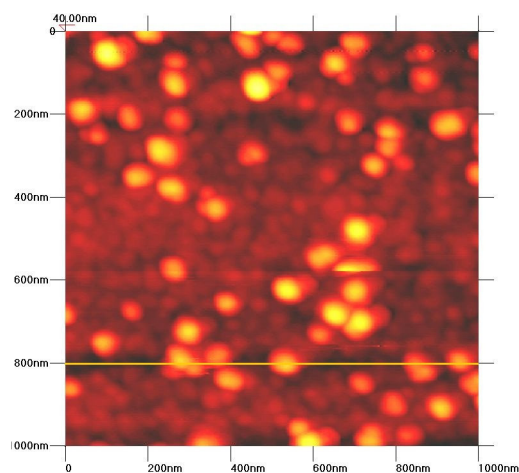
Tloušťka (nm)	Zředění
25	30
50	30
75	30
100	30
300	30
400	30

Tabulka 13: Vzorky a-Si:H vrstev deponované s $R = 30$ na skleněné substráty

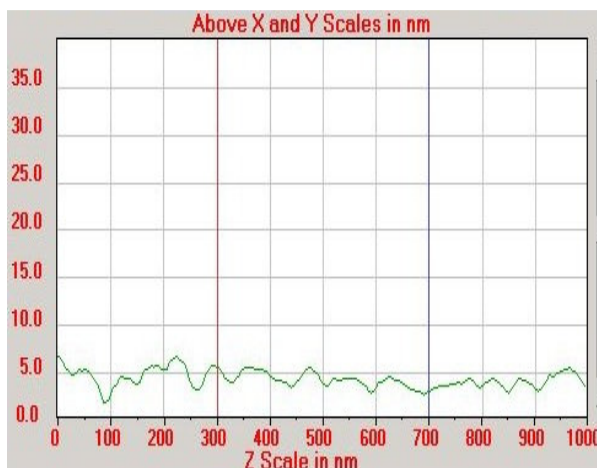
Pro zjištění koalescence nejtenčích vrstev bylo provedeno pozorování pomocí mikroskopu atomových sil (AFM) v kontaktním módu. Princip AFM spočívá ve sledování silové interakce mezi povrchem vzorku a velmi malým špičatým hrotem s poloměrem křivosti v řádu desítek nanometrů. Původcem interakce jsou zejména přitažlivé síly van der Waalovy a odpuzivé síly krátkého rozsahu. Velikost i směr působící síly se mění v závislosti na vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku. Zobrazení povrchu vzorků s tloušťkou 25 a 100 nm pomocí AFM v zorném poli $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ je na obrázku 6.30a, b. Rastrováním hrotu po povrchu vzorku získáme profil topografie (obr. 6.31a, b) podél naznačené čáry. AFM skeny dokazují, že i nejtenčí vrstva a-Si:H s tloušťkou 25 nm je na povrchu souvislá a nevyskytují se v ní díry. Povrch vzorku je relativně hladký s poměrně malými výčnělky. S rostoucí tloušťkou vrstev se povrchová drsnost zvětšuje, což dokazuje rastrovaný profil na obrázcích 6.31a, b.



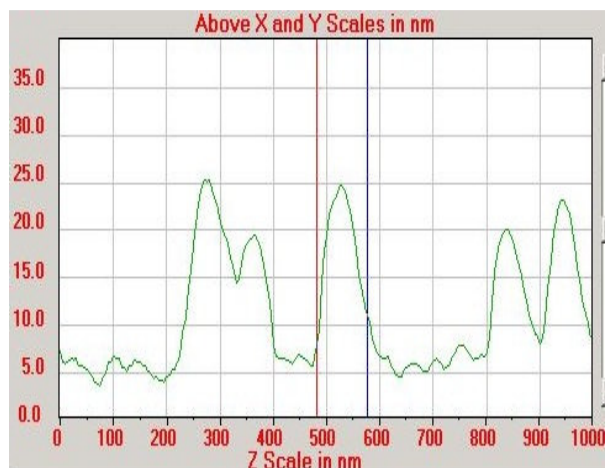
Obrázek 6.30a: AFM obrázek $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ povrchu vzorku s tloušťkou 25 nm



Obrázek 6.30b: AFM obrázek $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ povrchu vzorku s tloušťkou 100 nm



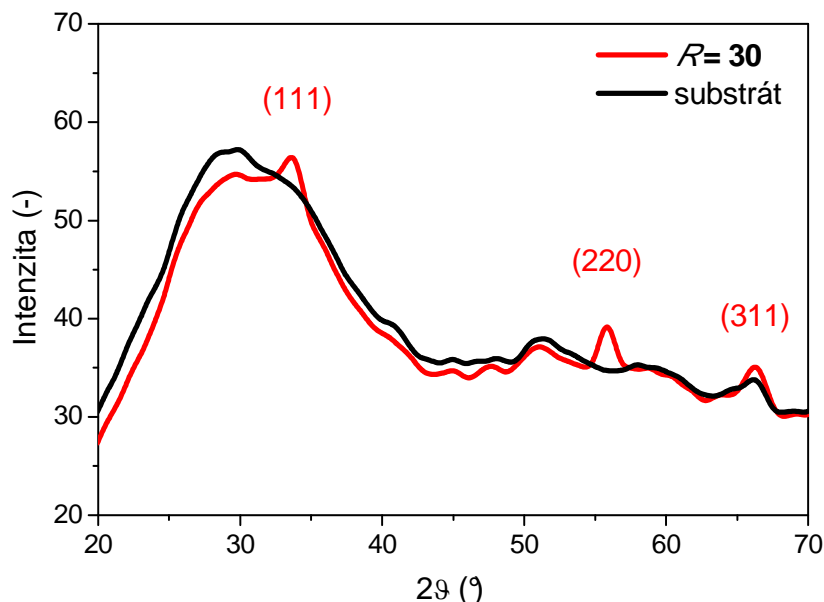
Obrázek 6.31a: Profil rastrování hrotu podél naznačené čáry pro vzorek s tloušťkou 25 nm



Obrázek 6.31b: Profil rastrování hrotu podél naznačené čáry pro vzorek s tloušťkou 100 nm

6.3.1 Strukturální vlastnosti

Podle rtg difrakce měly 300 nm vrstvy a-Si:H deponované na skle se zředěním R menším než 30 amorfní strukturu. Nicméně u vzorku připraveného s tloušťkou 400 nm byla zaregistrována krystalická fáze Si (obr. 6.32). Přestože se ještě při tloušťce 300 nm difrakční linie c-Si nevyskytovala, byl u 300 nm vzorku zaregistrován režim protokrystalického křemíku (kap. 6.1.1, obr. 6.1). Průměrná velikost krystalitů $\langle D \rangle$ se u vzorku s tloušťkou 400 nm pohybovala ~ 10 nm a hodnota mikrodeformací $\langle \epsilon \rangle \sim 0,02$.

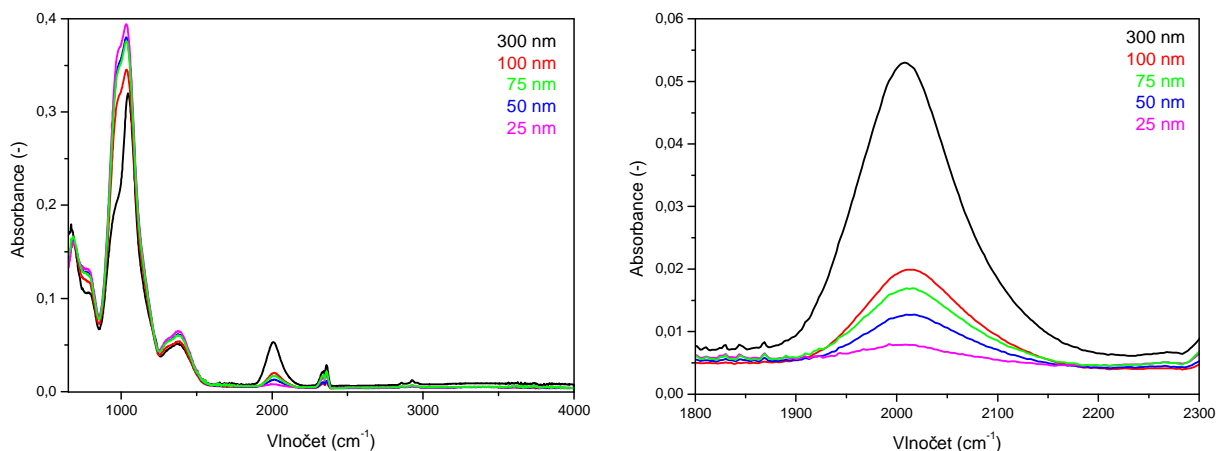


Obrázek 6.32: Difraktogram 400 nm vzorku s $R = 30$ v porovnání s difraktogramem substrátu

Ramanova spektrometrie potvrdila výsledky z rtg difrakce tj. vývoj mikrostruktury vrstev a tendenci růstu krystalitů v závislosti na tloušťce vrstev. Tedy pouze u 400 nm vrstvy a-Si:H se vyskytoval fononový mód c-Si. Velikost krystalitů L_R byla vypočítána 5,2 nm.

FTIR experimenty potvrdily navázání vodíku v amorfním Si formou hydridů SiH a dihydridů SiH₂, což potvrzuje nesymetrický absorpční pás v oblasti 1800 až 2300 cm⁻¹

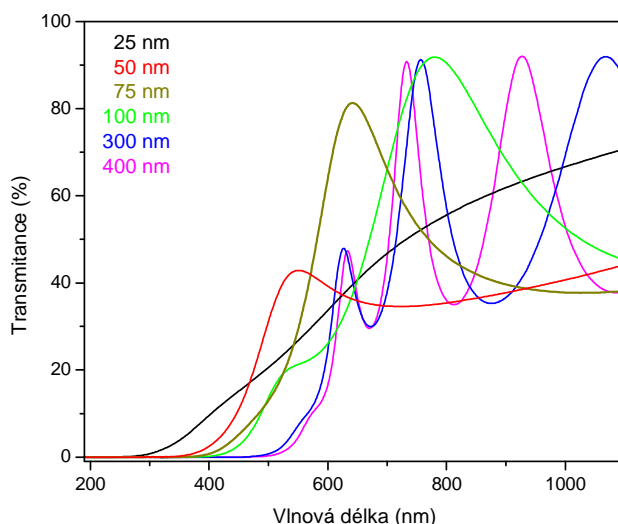
(obr. 6.33). Mikrostrukturní faktor μ mírně rostl s rostoucí tloušťkou vrstev a pohyboval se v rozmezí 13 až 15 %, což dokazuje přítomnost pórů v tenkých vrstvách a-Si:H. Obsah vodíku se ve vrstvách pohyboval pod 15-ti atomovými % vodíku.



Obrázek 6.33: Infračervená spektra vrstev a-Si:H deponovaných na skle

6.3.2 Optické vlastnosti

Transmitanční spektrální charakteristika tenkých vrstev je na obrázku 6.34. Interferenční maxima lze zaznamenat u vrstev s tloušťkou ≥ 50 nm a s rostoucí tloušťkou se posouvají k vyšším vlnovým délkám a jejich počet roste. Z obrázku je vidět silný vliv tloušťky vrstvy na počátek absorpce tj. posun absorpční hrany. Ze závislosti $(ah\nu)^{1/2}$ na energii fotonů byly u tloušťkové série určeny šířky zakázaných pásů.



Hodnota šířky zakázaného pásu pro 25 nm vrstvu byla 1,89 eV a u vrstvy s tloušťkou 400 nm $E_g = 1,73$ eV. Z výsledků šířky zakázaného pásu uvedených v tabulce 12 je zřejmý vliv tloušťky vrstvy na šířku zakázaného pásu E_g . Nicméně tloušťka ~ 25 nm a více pravděpodobně nezpůsobí 1D kvantové uvěznění. Více pravděpodobně vysvětlení posunu šířky zakázaného pásu je 3D uvěznění související s nanokrystalickými křemíkovými

kvantovými tečkami (QDs) začleněných v amorfním Si. Hodnoty rozměrů a QDs podle Kayanumovo vztahu jsou uvedeny v tabulce 14. Rostoucí E_g je doprovázena poklesem rozměrů QDs. Přímý QSE zřejmě nebyl pozorován kvůli složitějšímu mechanismu formování $\mu\text{-Si:H}$ než a-Si:H .

Tloušťka vzorku	E_g (eV)	a (nm)
25 nm	1,89	2,58
50 nm	1,87	2,66
100 nm	1,86	2,71
300 nm	1,76	3,33
400 nm	1,73	3,61

Tabulka 14: Výsledky energie šířek zakázaného pásu a hodnoty rozměru a QDs

7 Studium vrstev a-Si:H deponovaných aparaturou SAMCO

7.1 Amorfnní vrstvy a-Si:H

Amorfnní a-Si:H vrstvy byly připraveny PECVD technologií depozičním systémem SAMCO 220N se standardní RF frekvencí 13,56 MHz ze směsi plynů silanu a argonu (90% Ar a 10% SiH₄) na očištěné skleněné substráty Corning Eagle 2000. Povrch substrátů byl očištěn v ultrazvukové acetonové lázni. Následně byl povrch substrátu leptaný plasmou N₂O, poté proběhla depozice vrstev. Depozice byly provedeny při výkonu 40 W, depoziční teplotě 250 °C a tlaku plynu 67 Pa. Dalším parametrem je zředění $R = (H_2) / (SiH_4)$. Změny tloušťky vrstev bylo dosaženo použitím různých depozičních časů. Byly vytvořeny dvě tloušťkové série a-Si:H vrstev bez zředění $R = 0$ a se zředěním $R = 20$ (tab. 15).

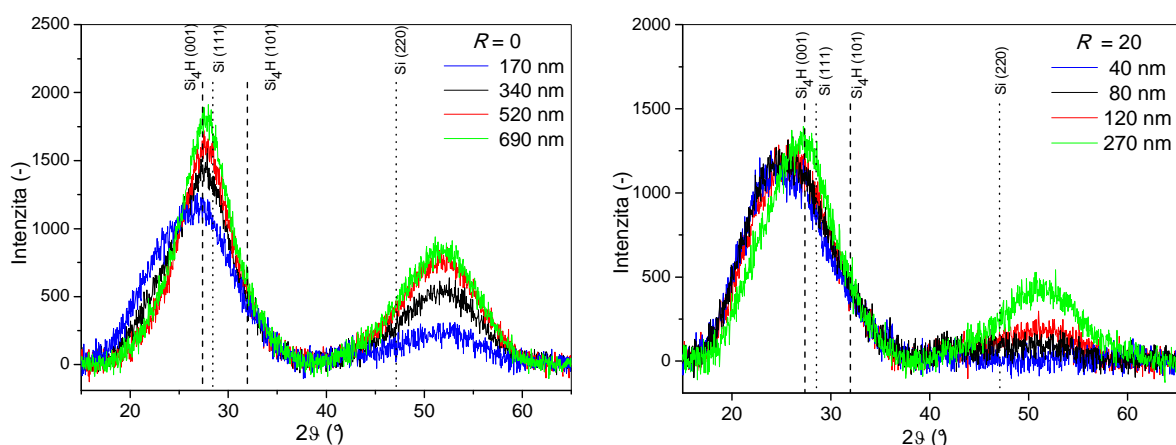
Zředění R	Tloušťka vrstev (nm)			
0	170	340	520	690 / 1000
20	40	80	120	270

Tabulka 15: Tloušťkové série a-Si:H vrstev bez zředění a se zředěním 20

7.1.1 Studium struktury

Difraktogramy obou tloušťkových sérií vrstev bez zředění $R = 0$ a se zředěním $R = 20$ jsou na obrázku 7.1. Tvar difrakční čáry u všech vzorků je typický pro amorfnní materiály. Přestože při snímání difraktogramu byl použit přípravek pro měření tenkých vrstev, je záznam u tenkých vrstev ovlivněn signálem ze substrátu, neboť průnik rtg záření do materiálu je kolem 500 nm. Nicméně tento široký difrakční pík substrátu $\sim 22,5^\circ 2\theta$ lze poměrně snadno odlišit od difrakce samotné vrstvy, jejíž difrakční píky jsou $\sim 27,5^\circ 2\theta$ a $\sim 52,3^\circ 2\theta$. Široký pík je přiřazen difrakci tetragonálního Si₄H a je kompozicí jeho linií (001) a (101). Nebyla tedy potvrzena difrakce amorfnního Si (111), jak se uvádí v člancích [29,30,31].

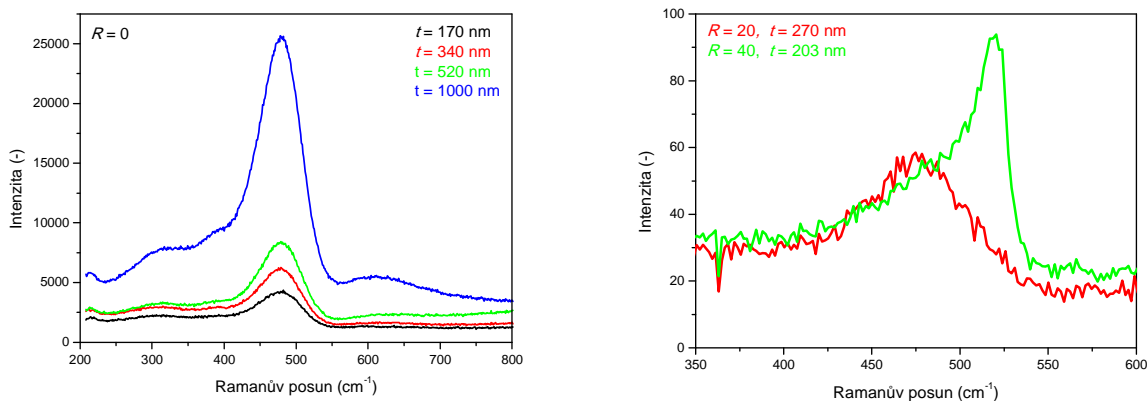
Pro studium strukturního uspořádání se obvykle používá hodnota FWHM prvního difrakčního píku Si₄H $\sim 27,5^\circ 2\theta$. Vývoj ve struktuře lze tedy sledovat pomocí klesající hodnoty FWHM s rostoucí tloušťkou, což lze považovat za počátek tvoření nehomogenit.



Obrázek 7.1: Difraktogramy vrstev bez zředění $R = 0$ a se zředěním $R = 20$

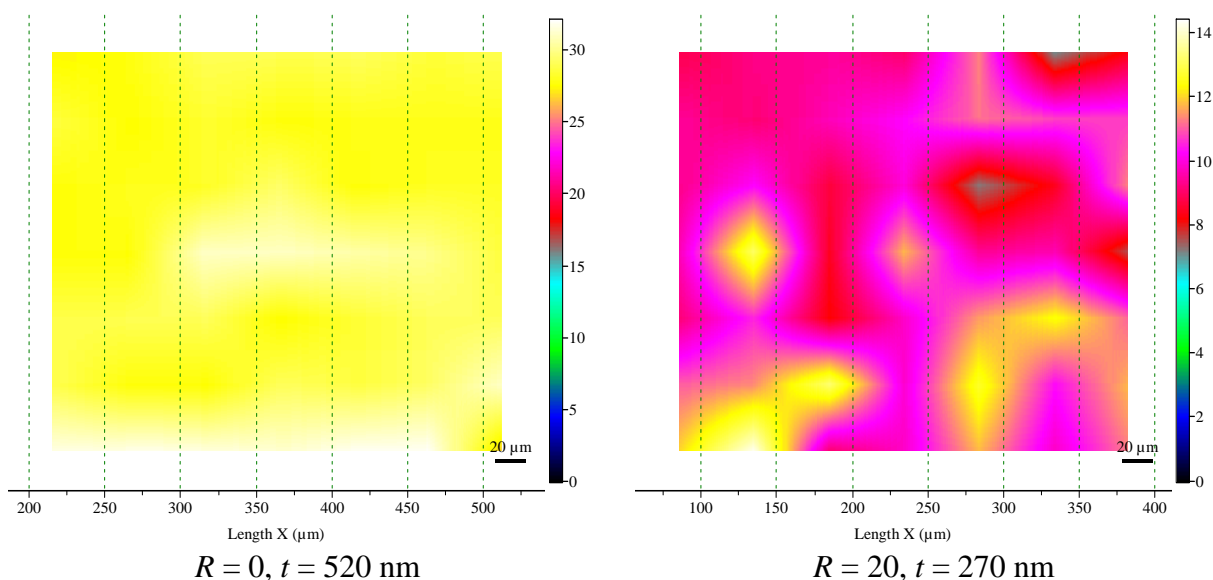
Další pohled na fázové složení nám poskytne Ramanův rozptyl. U všech spekter se vyskytoval TO fononový mód $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ přiřazený amorfnnímu křemíku (obr. 7.2a). Mód c-Si nebyl detekován ani u vrstvy s $R = 0$ a tloušťkou 2000 nm. Zvýšením zředění na hodnotu 40 lze dosáhnout již mikrokrytalické vrstvy (obr. 7.2b), což potvrzuje fononový pás $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ krystalického křemíku.

Určené objemové podíly amorfnní fáze vrstev obou sérií jsou uvedeny v tabulce 16 a 17. Jejich hodnoty klesají vždy s rostoucí tloušťkou vrstev.



Obrázek 7.2: Ramanova spektra vrstev a) bez zředění, b) se zředěním 20 a 40

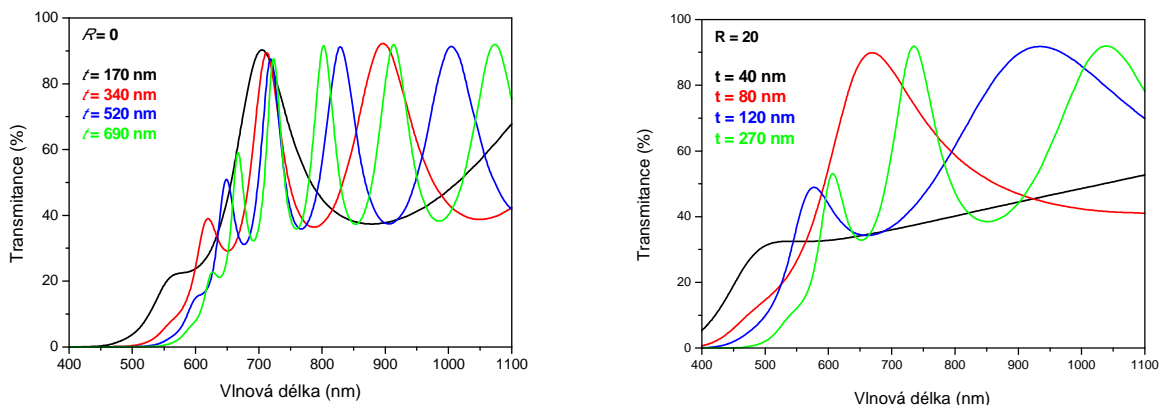
Na vybraných vrstvách bylo provedeno mapování, tj. měření Ramanových spekter v matici 7×7 s krokem $50 \mu\text{m}$, které potvrdilo přítomnost pouze amorfnní fáze a menších nehomogenit v závislosti na rostoucím zředění a tloušťce vrstvy (obr. 7.3). Usuzuje se tedy, že kromě amorfnní fáze a klastrů Si_4H se očekává vývoj frakce dutin během formování domén hydridů křemíku.



Obrázek 7.3: Ramanovo mapy $350 \times 350 \mu\text{m}$

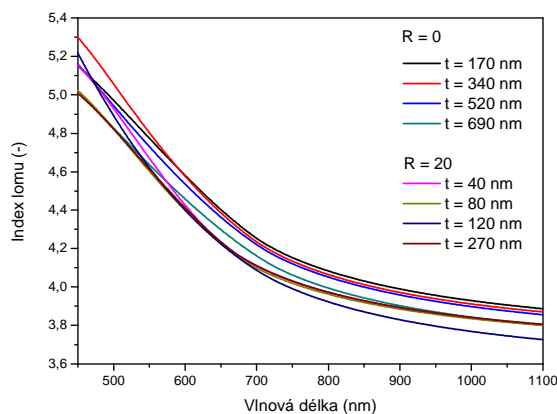
7.1.2 Optická absorpce a mikrostrukturní vlastnosti vrstev

Optické vlastnosti byly získané z měření transmittančních spekter (obr. 7.4). Počet interferenčních maxim ve spektrech roste s rostoucí tloušťkou vrstev. Propustnost tenkých vrstev paralelně deponovaných na substrátu je nelineární funkcí vlnové délky, tloušťky vrstvy, indexu lomu, extinkčního koeficientu vrstvy a substrátu.



Obrázek 7.4: Transmittanční spektra vrstev bez zředění a se zředěním $R = 20$

Určené indexy lomu vrstev z obou sérií spektrálně závislé jsou na obrázku 7.5. Extrapolací indexu lomu k regionu se spektrálně nemění se absorpcí (extinkční koeficient $\rightarrow 0$) získáme hodnoty n_∞ limitující v dlouhovlnné oblasti. Index lomu n_∞ je optický parametr nezávislý na vlnové délce a související s atomovou strukturou a hustotou. Hodnoty indexu lomu (tab. 16 a 17) klesají u obou sérií s rostoucí tloušťkou vrstev, což je přisuzováno klesající hustotě vrstev.



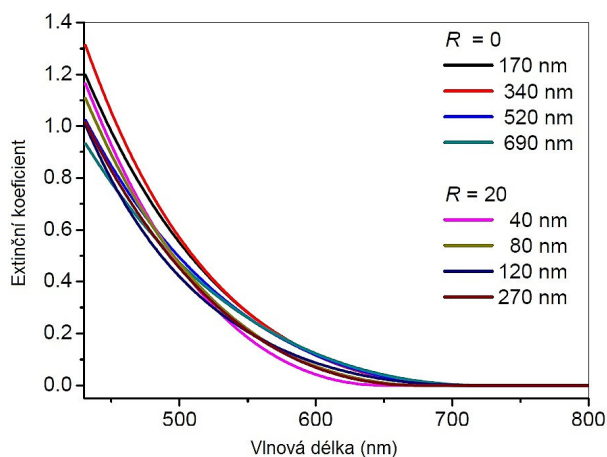
Obrázek 7.5: Spektrální závislost indexů lomů vrstev obou sérií

Pokles hustoty vrstev je pravděpodobně způsoben přítomností dutin v a-Si:H materiálu, což vede k závěru, že rostoucí tloušťka a R vede ke struktuře vrstev obsahující dvoufázový materiál skládající se z amorfni fáze a dutin. Podle BEMA [85] analýzy lze psát rovnici pro materiál z objemové frakce p_a a-Si:H a frakce p_v dutin ve tvaru [76]

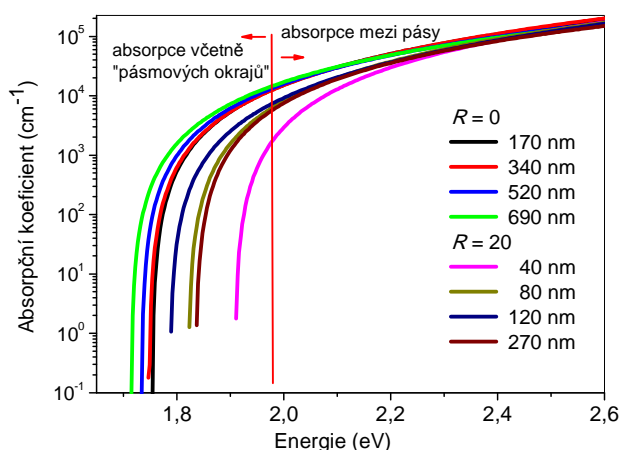
$$p_a \frac{n_{a-Si:H}^2 - n_\infty^2}{n_{a-Si:H}^2 + 2n_\infty^2} + p_v \frac{1 - n_\infty^2}{1 + 2n_\infty^2} = 0,$$

kde $p_a + p_v = 1$, $n_{a-Si:H} = 3,83$ (pro vzorek deponovaný s $R = 0$ a $t = 170$ nm), $n_{dutin} = 1$. Vypočítané objemové podíly amorfnní fáze obou sérií jsou v tabulce 16 a 17 a lze říci, že s rostoucí tloušťkou roste podíl dutin a objemový podíl amorfnní fáze klesá. Toto tedy potvrzuje, že s rostoucí tloušťkou vrstev se tvoří více nehomogenit. [76]

Určené extinční koeficienty k v závislosti na vlnové délce jsou na obrázku 7.6. Absorpční koeficient α lze vypočítat pomocí extinčního koeficientu dle vztahu $\alpha = 4\pi k / \lambda$, kde λ je vlnová délka. Výsledky absorpčních koeficientů jsou na obrázku 7.7.



Obrázek 7.6: Spektrální závislost extinčních koeficientů vrstev [76]



Obrázek 7.7: Absorpční koeficienty vrstev v závislosti na energii fotonů [76]

Začátek absorpce se v jednotlivých vzorcích mění a je z něj patrný vliv tloušťky vrstvy na energii šířky zakázaného pásu výsledného materiálu. Šířka zakázaného pásu E_g byla určena z Taucova grafu a vztahu pro amorfnní polovodiče $(\alpha E)^{1/2} = B(E - E_g)$, kde B je faktor grafu. Z výsledků uvedených v tabulce 16 a 17 je vidět vliv tloušťky vrstev na energii šířky zakázaného pásu E_g . U obou analyzovaných sérií dochází k „modrému“ posunu E_g (směrem k vyšším energiím tj. menším vlnovým délkám) s klesající tloušťkou vrstvy. Pravděpodobné vysvětlení posunu šířky pásu je 1D uvěznění související s klesající tloušťkou vrstev. Podobné výsledky byly zjištěny u vzorků v kapitole 6.2.2. Pravděpodobně jsou nanokrystalické kvantové tečky Si zakotveny v amorfnním Si, což může být vést k tomuto efektu v důsledku zředění. [76]

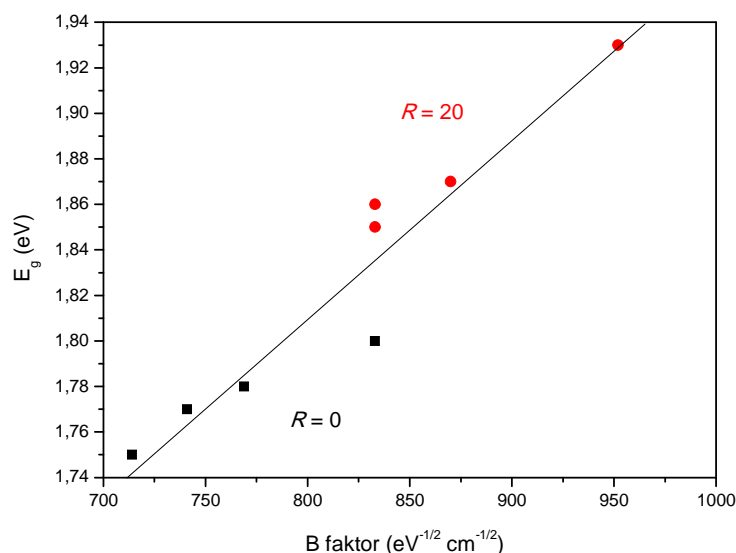
$R = 0$	n_∞	p_a (%)	E_g (eV)	B	E_{04} (eV)	$E_{04} - E_g$ (eV)
170 nm	3,83	100	1,80	833	1,95	0,15
340 nm	3,82	99,6	1,78	769	1,95	0,17
520 nm	3,82	99,6	1,77	741	1,94	0,17
690 nm	3,75	97,0	1,75	714	1,93	0,18

Tabulka 16: Výsledky optických parametrů pro vrstvy s $R = 0$, kde n_∞ je index lomu v dlouhovlnné oblasti, p_a objemový podíl amorfnní frakce, E_g optická šířka zakázaného pásu, E_{04} energie odpovídající absorpčnímu koeficientu rovnající se 10^4 cm^{-1} a B faktor [76]

$R = 20$	n_{∞}	p_a (%)	E_g (eV)	B	E_{04} (eV)	$E_{04} - E_g$ (eV)
40 nm	3,82	99,6	1,93	952	2,08	0,15
80 nm	3,82	99,6	1,87	870	2,03	0,16
120 nm	3,72	96,0	1,86	833	2,00	0,14
270 nm	3,75	97,0	1,85	833	2,03	0,18

Tabulka 17: Výsledky optických parametrů pro vrstvy s $R = 20$, kde n_{∞} je index lomu v dlouhovlnné oblasti, p_a objemový podíl amorfni frakce, E_g optická šířka zakázaného pásu, E_{04} energie odpovídající absorpčnímu koeficientu rovnající se 10^4 cm^{-1} a B faktor [76]

Hodnoty B faktoru jsou uvedeny v tabulce 16 a 17 a klesají s tloušťkou vrstev a odpovídají trendu klesajícího objemového podílu amorfni fáze. Pokles hodnot B faktoru lze přisoudit efektu neuspořádanosti na hraně pásu a může korelovat s poklesem objemového podílu amorfni fáze. Lineární závislost rostoucího E_g na faktoru B je na obrázku 7.8 a může souviset s neuspořádaností v amorfni síti.



Obrázek 7.8: Závislost šířky zakázaného pásu na B faktoru [76]

Hodnota absorpce E_{04} je energie fotonů, ve které absorpční koeficient dosahuje hodnoty 10^4 cm^{-1} a obvykle je větší než hodnota E_g . Rozdíl mezi E_{04} a E_g lze přisoudit šířce hraně vodivostního pásu, a proto přispívá stavům mezery k absorpci. Ve všech vzorcích převažuje amorfni fáze, rozdíl ($E_{04} - E_g$) není příliš závislý na tloušťce (tab. 16 a 17), přesto je E_g více závislá na tloušťce vrstev než E_{04} . Podle výsledků k kap. 6.1.2 faktor B a rozdíly ($E_{04} - E_g$) jsou v amorfni Si přibližně konstantní a souvisí s objemovými frakcemi. Pravděpodobně u těchto vzorků nedojde k žádné významné změně před dosažením fázového přechodu a-Si:H / $\mu\text{c-Si:H}$.

7.2 Analýza vrstev a-Si:H deponovaných se zředěním $R = 30$

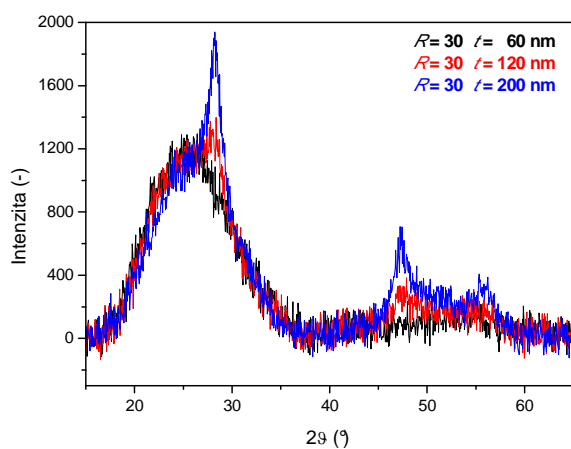
Experimenty provedené v kapitole 6.1 ukázaly zředění 30 jako mezní hodnotu pro vývoj mikrokrystalického křemíku, což vedlo k vytvoření série připravené při tomto zředění. Depozice tenkých vrstev proběhly za stejných podmínek, jako je uvedeno v kapitole 7.1. Odlišným parametrem bylo zředění $R = \text{H}_2 / \text{SiH}_4$, které bylo u této série nastaveno na hodnotu 30. Tloušťky vrstev se měnily podle nastavení depozičního času (tab. 18).

Zředění R	Tloušťka vrstev (nm)
30	60
30	120
30	200

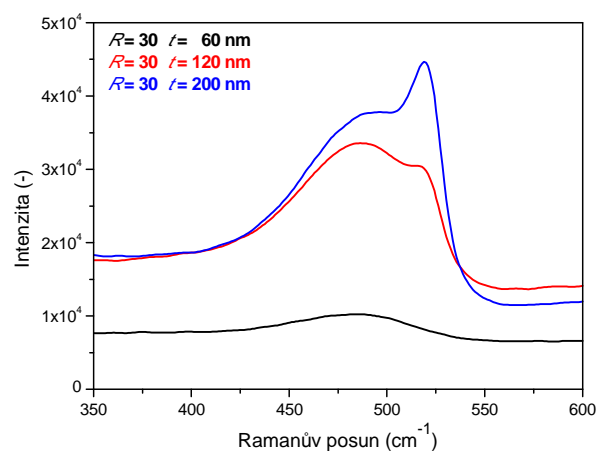
Tabulka 18: Série vrstev deponovaných na skleněné substráty Corning Eagle 2000 se zředěním $R = 30$

7.2.1 Studium struktury

Tenké vrstvy a-Si:H připravené se zředěním 30 dokazují vývoj krystalické fáze Si s rostoucí tloušťkou vrstev, kdy u 60 nm vzorku nebyla c-Si fáze potvrzena. U vrstvy s tloušťkou 120 nm již byla detekována rtg difrakcí krystalická čára Si (111) (obr. 7.9). Výsledek potvrzuje i Ramanova spektrometrie, kdy fononový mód c-Si na pozici $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ byl zaznamenán u 120 nm vrstvy.



Obrázek 7.9: Rtg difraktogramy vrstev se zředěním 30



Obrázek 7.10: Ramanova spektra vrstev s $R = 0$ a 30

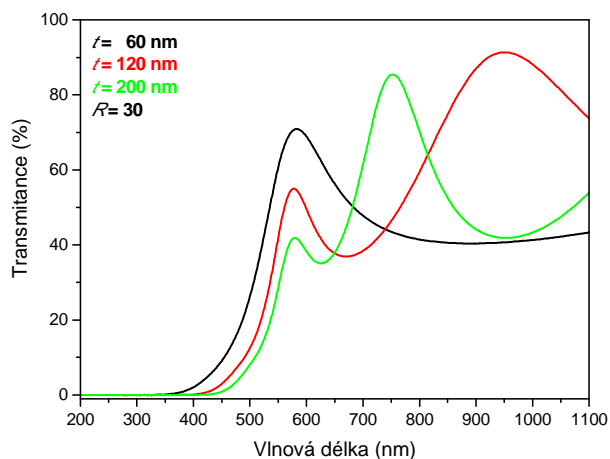
Velikost malých koherentně difraktujících domén určených analýzou profilu difrakční čáry se pohybuje $\sim 6,5 \text{ nm}$ (tab. 19). Mikrokrystalické vrstvy s tloušťkou 120 nm a 200 nm obsahovaly krystaly c-Si o velikosti do 10 nm (tab. 19).

Tloušťka (nm)	$\langle D \rangle$ (nm)		$\langle \epsilon \rangle$ (-)		Výsledek
	$\mu\text{c-Si}$	a-Si:H	$\mu\text{c-Si}$	a-Si:H	
60	-	5.7	-	0.107	Amorfní vrstva
120	10	6	0.035	0.119	Směs a-Si:H + $\mu\text{c-Si}$
200	6.3	8	0.014	0.103	Směs a-Si:H + $\mu\text{c-Si}$

Tabulka 19: Průměrné velikosti krystalitů a mikrodeformací ve vrstvách se zředěním 30

7.2.2 Optické vlastnosti

Transmitanci a-Si:H tenkých vrstev deponovaných na skleněných substrátech se zředěním $R = 30$ ukazuje obrázek 7.11, kde lze pozorovat posun absorpční hrany spekter k vyšší vlnové délce s rostoucí tloušťkou vrstev. Tento „modrý“ posun energií šířky zakázaného pásu směrem k vyšším hodnotám energie je pravděpodobně způsoben kvantovým velikostním efektem (QSE) v důsledku snížení velikosti krystalů. Hodnoty šířky zakázaného pásu E_g určené z Taucova grafu a velikosti nanokrystalických kvantových teček (QDs) podle modifikované Kayanumovo rovnice (kap. 6.2.2) jsou uvedeny v tabulce 20. Rozměry QDs s rostoucí tloušťkou vrstev se mírně zvětšují a šířka zakázaného pásu klesá.



Obrázek 7.11: Transmittanční spektra vrstev se zředěním $R = 30$

Tloušťka (nm)	E_g (eV)	a (nm)
60	2,04	2,14
120	2,01	2,21
200	1,97	2,32

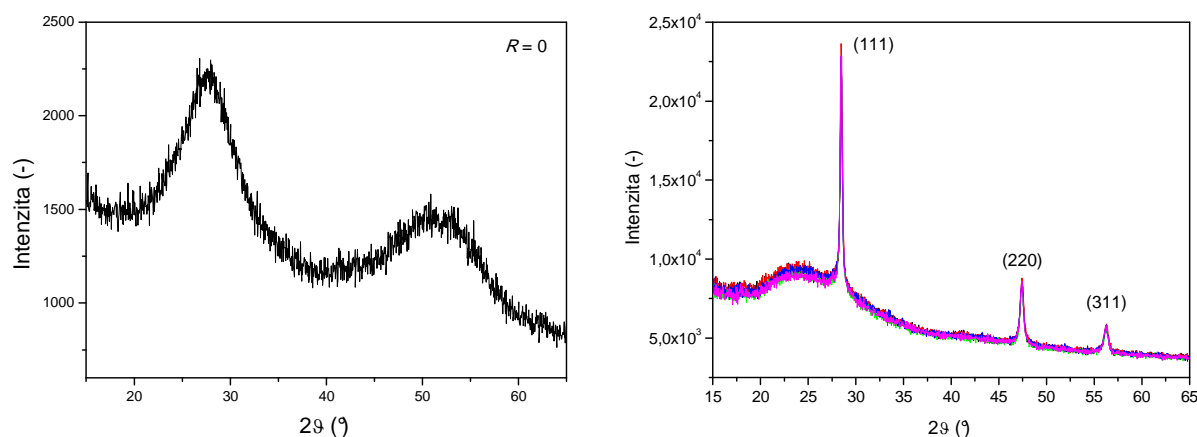
Tabulka 20: Hodnoty šířky zakázaného pásu a a rozměry QDs u vzorků deponovaných se zředěním $R = 30$

7.3 Rekrystalizace tenkých vrstev a-Si:H

Tato kapitola se zabývá rekrystalizačním procesem v tenkých vrstvách a-Si:H připravených PECVD technologií depozičním systémem SAMCO PD-220N se zředěním $R = 0$. Vývoj krystalizačního procesu byl monitorován „in situ“ ve vysokoteplotní komoře AP1200 rtg difrakcí. Experiment poskytne informaci o fázové transformaci z amorfnní na krystalickou fázi a byl proveden při teplotách v rozsahu 580 °C až 620 °C. Tloušťky analyzovaných vrstev byly 500, 1000, 1500 a 2000 nm. Strukturální vlastnosti původního materiálu a rekrystalizované vrstvy byly také analyzovány Ramanovou spektrometrií. Optické vlastnosti a-Si:H i rekrystalizovaných vrstev polykrystalického křemíku (pc-Si) byly zkoumány pomocí UV/VIS spektrofotometrie.

7.3.1 Strukturální analýza

Analýza rtg difrakce prokázala u všech tepelně nezpracovaných vrstev a-Si:H přítomnost pouze amorfnní fáze. Typický profil difraktogramu pro amorfnní vrstvy získaný pomocí přípravku na měření tenkých vrstev s asymetrickou geometrií $\omega - 2\theta$ je na obrázku 7.12a a obsahuje dvě široké difrakční čáry v pozicích $\sim 27,5^\circ$ a $\sim 51,7^\circ$ 2θ . Difraktogram reprezentuje tzv. radiální distribuční funkci (RDF) atomů v amorfnním materiálu. Šířka v polovině výšky difrakční čáry (FWHM) prvního difrakčního píku (FSP) byla použita pro určení uspořádání atomů v amorfnní struktuře. Hodnota FWHM se u tepelně nezpracovaných vrstev pohybovala kolem $5,4^\circ$ 2θ , což odpovídá uspořádání na střední vzdálenost.



Obrázek 7.12: a) Difraktogram amorfnní vrstvy před tepelným zpracováním, b) difraktogram vrstvy polykrystalického křemíku po tepelném zpracování

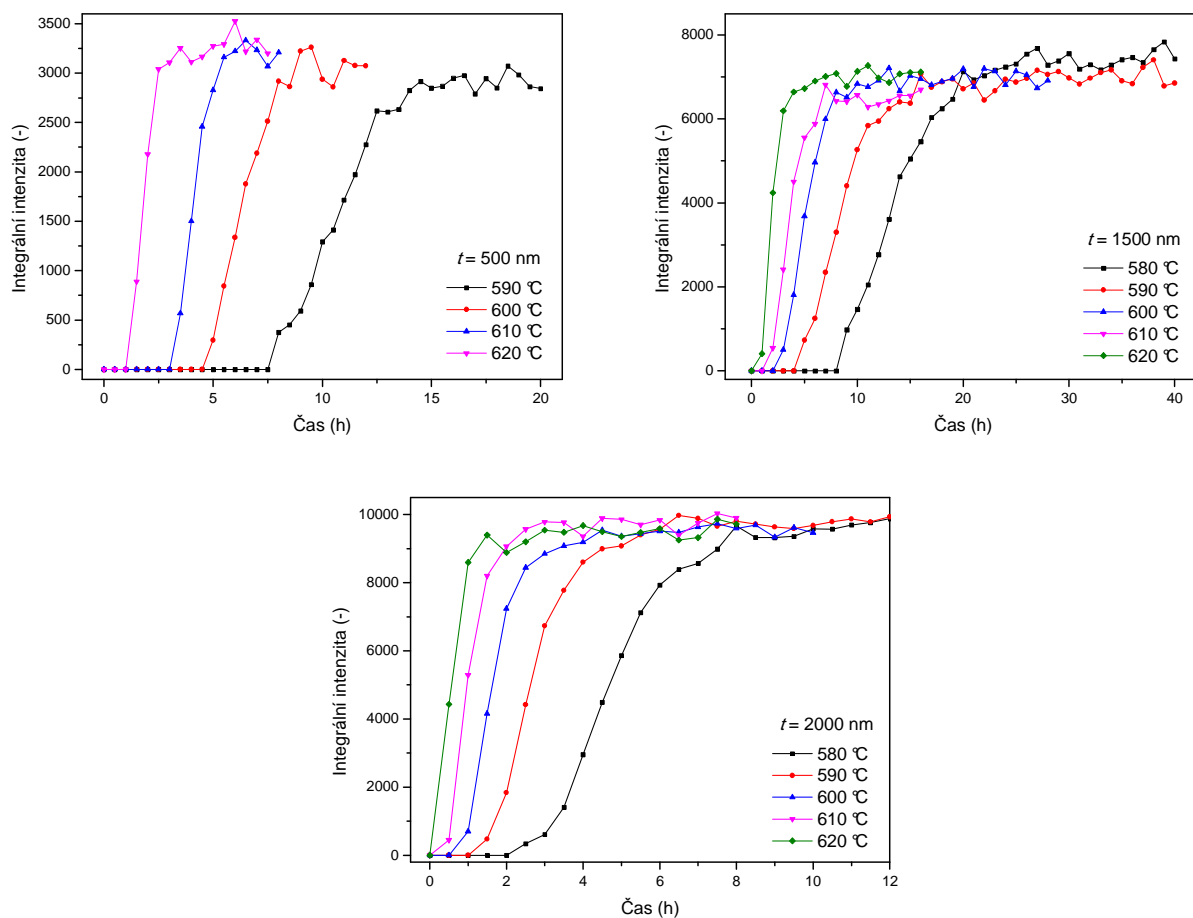
Tenké vrstvy a-Si:H byly vystaveny tepelnému zpracování při teplotách od 580 °C do 620 °C s krokem 10 °C (kap. 4.2.3). Celý proces byl „in situ“ monitorován rtg difrakcí a ukazuje postupný vývoj z původní amorfnní fáze v polykrystalickou fázi. Typický rtg záznam reprezentující polykrystalickou vrstvu Si po tepelném zpracování a naměřený pomocí symetrické geometrie $\theta - \theta$ je na obrázku 7.12b. Tři ostré píky v difraktogramu byly přiřazeny liniím (111), (220) a (311) c-Si a jejich FWHM hodnota byla $\sim 0,2^\circ$ až $0,3^\circ$ 2θ . Pomocí profilové analýzy difrakční linie byla vypočítána průměrná velikost krystalitů (koherentně difraktujících domén) pohybující se v rozmezí 40 až 50 nm. Tabulka 21 ukazuje výsledky velikosti krystalitů a mikrodeformací po tepelném zpracování pro nejtenčí a nejtlustější vrstvu. Výsledkem je, že konečná velikost krystalitů nezávisí na zvolené teplotě v průběhu

tepelného zpracování, přesto u vrstvy s $t = 500$ nm byla průměrná velikost krystalitů menší než u 2000 nm vzorku.

Teplota (°C)	Vzorek $t = 500$ nm		Vzorek $t = 2000$ nm	
	$\langle D \rangle$ nm	$\langle \varepsilon \rangle * 10^{-3}$ (-)	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon \rangle * 10^{-3}$ (-)
580	35	6,86	52	2,54
590	48	2,36	49	2,38
600	39	1,37	41	2,23
610	41	1,78	43	2,46
620	40	1,47	42	2,17

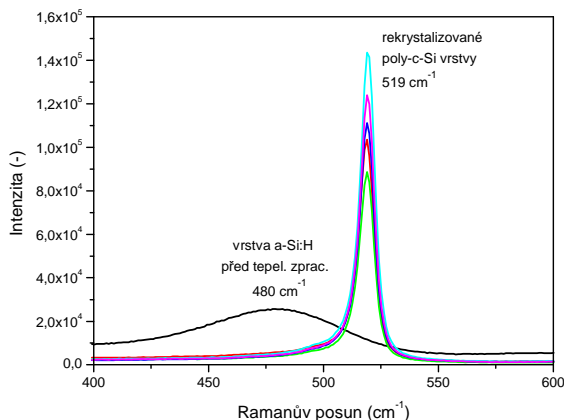
Tabulka 21: Výsledné průměrné velikosti krystalitů a mikrodeformací pro 500 nm a 2000 nm vrstvu po tepelném zpracování pro jednotlivé teploty

Teplotní a časovou závislost fázové transformace lze názorně pozorovat na obrázku 7.13. Do tzv. „S“ grafů byly vyneseny výsledky integrálních intenzit čáry (111) Si jednotlivých difraktogramů měřených v intervalech 30 min s plynule rostoucí teplotou. Obrázek 7.13 ukazuje „S“ křivky, kde lze vidět inicializaci a ukončení krystalizačního procesu pro jednotlivé tloušťky vrstev a každý teplotní profil. Vzestup teploty z 25 °C pro danou teplotu byl 50 °C/min.

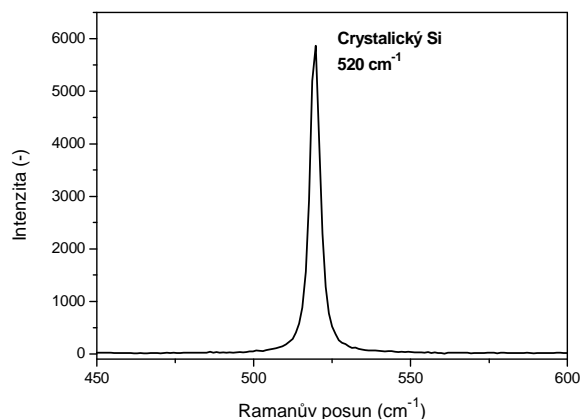


Obrázek 7.13: Teplotní a časová závislost integrálních intenzit čáry (111) Si během „in situ“ rtg analýzy pro jednotlivé tloušťky vrstev

Ramanův rozptyl amorfni vrstvy a-Si:H před tepelným zpracováním a po rekrystalizačním procesu pro 1000 nm vrstvu je na obrázek 7.14. Z rozdílu spekter po krystalizaci se standardem Si (obr. 7.15) plyne, že vrstvy mohou obsahovat menší krystality (příp. defektní část krystalické fáze, nebo zbytky amorfni fáze v množství ~ 20 %, které byly též potvrzeny elipsometrií), což dokazuje pás v poloze ~ 510 cm^{-1} , který způsobuje nesymetrii polykrystalického Si pásu směrem k nižším hodnotám Ramanova rozptylu v porovnání s téměř symetrickým profilem standardu c-Si. Poloha krystalického módu Si se posouvá v rozmezí 518,6 až 519,0 cm^{-1} s rostoucí teplotou procesu od 580 °C do 620 °C, kdežto hodnota FWHM pásu c-Si klesá v rozmezí 7,29 do 7,10 cm^{-1} .



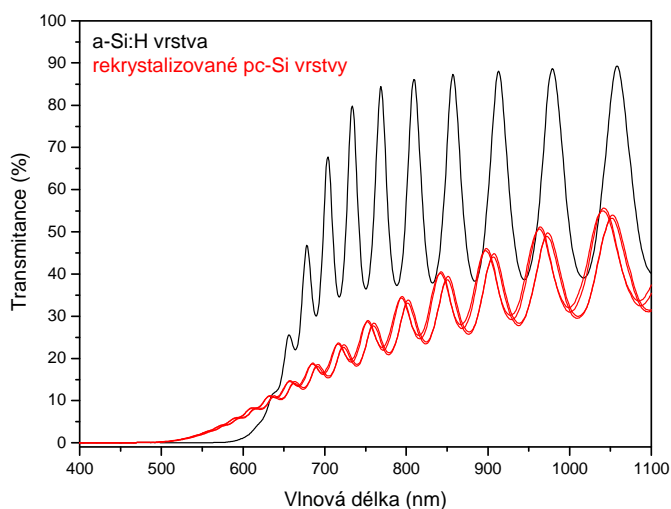
Obrázek 7.14: Ramanova spektra amorfni vrstvy před tepelným zpracováním a polykrystalických vrstev po rekrystalizaci



Obrázek 7.15: Ramanovo spektrum standardu Si

7.3.2 Optická spektrofotometrie

Transmitanční spektra ukazují, že po tepelném zpracování se vrstvy Si staly méně propustné pro dopadající světlo, než referenční amorfni vrstvy a-Si:H (obr. 7.16). Srovnávací měření transmitance spektra pomocí integrační sféry potvrzují, že snížení transmitance je způsobené především zvýšenou optickou absorpcí v tepelně zpracovaných vzorcích, než difuzně rozptýleného světla procházejícím skrz vzorky.

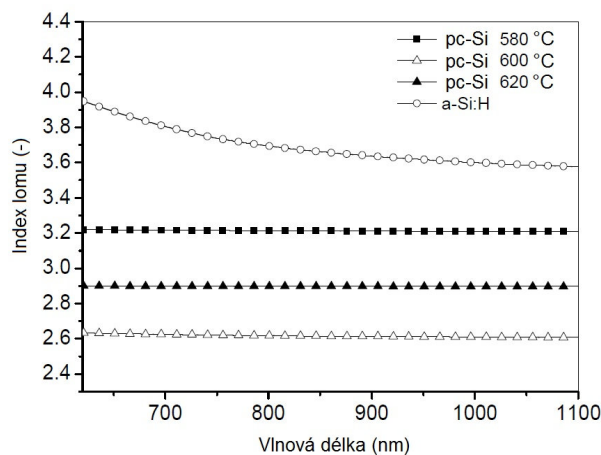


Obrázek 7.16: Transmitanční spektra vrstev před tepelným zpracováním a po rekrystalizaci

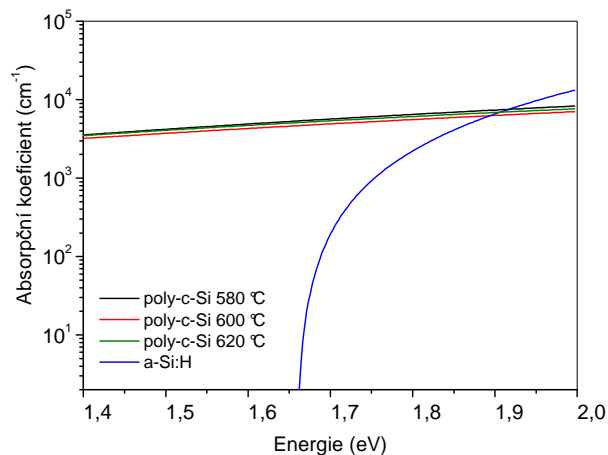
Indexy lomu a absorpční koeficienty vrstev byly určeny z naměřených spekter použitím Delphi programu založené na optimalizační proceduře využívající genetický algoritmus. [34,76] Určené indexy lomu jsou na obrázku 7.17. Pokles indexu lomu po tepelném zpracování lze přičíst poklesu hustoty vrstev. Rozdíly v indexech lomu naznačují přítomnost dutin. Z optického hlediska vede rekrytalizační proces k vytváření tří fázového materiálu obsahujícího krystalickou a amorfni fázi a dutiny.

Výsledky absorpčních koeficientů vrstev jsou na obrázku 7.18. Začátek absorpce u vrstev před a po rekrytalizaci se liší, což dokazuje vliv tepelného zpracování na optickou absorpci v rekrytalizovaném materiálu. Rozdíly v absorpčních spektrech rekrytalizovaných vrstev jsou nepatrné, výrazné změny lze pozorovat ve zvýšení absorpčních vlastností polykrystalických vrstev po tepelném zpracování v porovnání s amorfni vrstvami před rekrytalizací. Optická absorpce rekrytalizovaných vrstev se pohybuje v rozmezí energie fotonů 1,65 až 1,85 eV.

Výsledek změny v absorpčních vlastnostech rekrytalizovaných vrstev lze uplatnit jako vhodného kandidáta pro použití v tandemových fotovoltaických technologiích. V souvislosti s rtg analýzou lze konstatovat přímý vliv velikosti zrna a vady neuspořádaných hranic zrn na optickou absorpci.



Obrázek 7.17: Závislost indexu lomu vrstev na vlnové délce

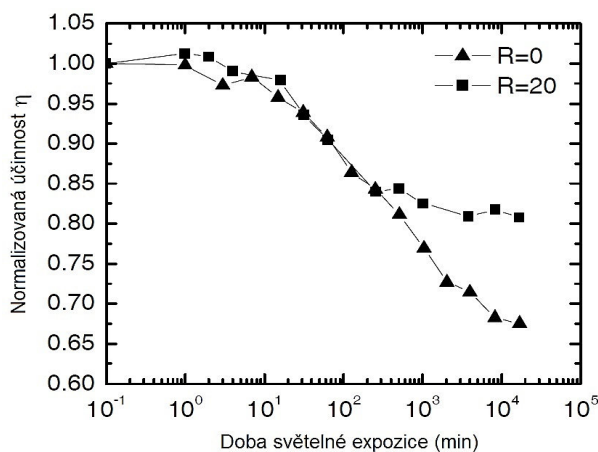


Obrázek 7.18: Absorpční koeficient vrstev v závislosti na energii fotonů

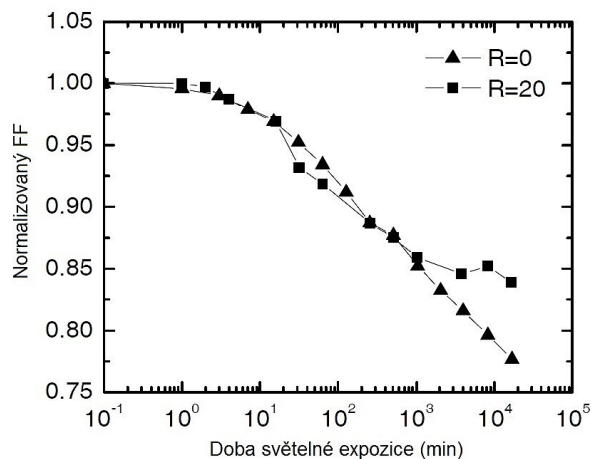
8. Degradáční experimenty fotovoltaických  lank  s absorpční vrstvou a-Si:H

Tenké vrstvy a-Si:H deponovan  ze silanu zředěním vodíkem byly realizovány jako absorpční vrstvy v *p-i-n* struktuře fotovoltaických  lank  (FVČ). Intrinrick  vrstvy byly připraveny za stejných podmínek a bylo pouz to zředění $R = 0$ a 20. Pro zjištění reprodukovatelnosti byly experimenty opakovány u rozšíren  série s $R = 0, 10, 20, 30$ a 40. V sledn  FVČ byly vystaveny degrada n m experimentům.

Obrázek 8.1 ukazuje vývoj účinnosti članku v závislosti na době sv teln  expozici a na obrázku 8.2 je změna fill faktoru. U obou obrázků jsou hodnoty normalizovány na jejich po ate n  hodnoty před degrada . Experimenty degradace potvrzují, že FVČ s absorpční vrstvou deponovanou s vod kov m zředěním jsou stabilnější proti sv teln  expozici.  činnost FVČ s $R = 20$ byla stabilizována po 10^4 minutách na 80 %, kdezto  lanky připravené s vrstvou bez zředění měly účinnost pod 65% p vodn  hodnoty a nebyly  pln  stabilizovány ani po 10^4 minutách. Tabulka 22 ukazuje absolutn  hodnoty vnějších parametrů FVČ: po ate n  stav a po 128 a 8000 minutách sv teln  expozice. U  lank  s vrstvou $R = 0$ klesalo V_{OC} v průběhu degradace, zatímco při $R = 20$ bylo V_{OC} p ibliz ne konstantn . [55,72]



Obrázek 8.1: Normalizov n   činnost FVČ s absorpční vrstvy deponovány s $R = 0$ a 20

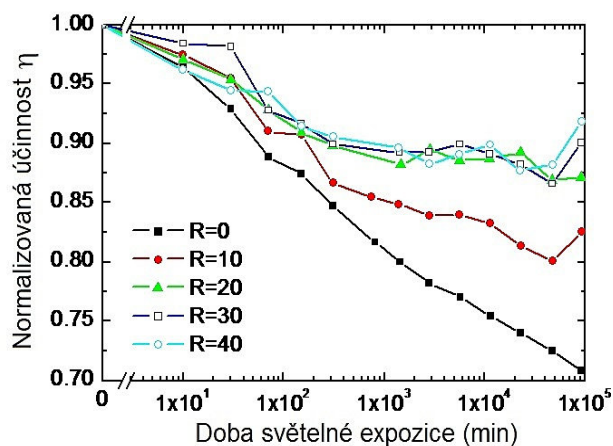


Obrázek 8.2: Normalizov n  fill faktor FVČ s absorpční vrstvy deponovány s $R = 0$ a 20

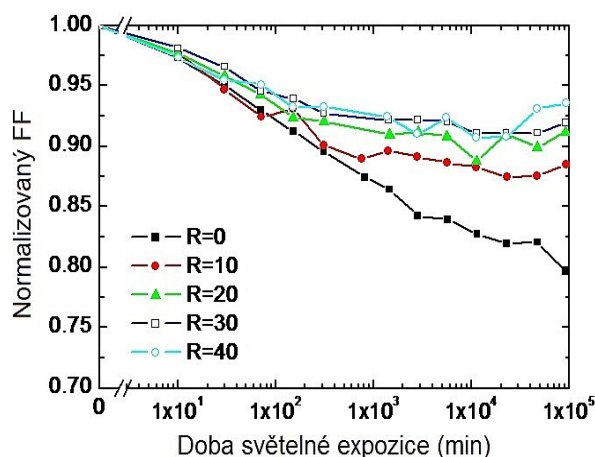
Zředění R	t (min)	η (%)	FF (1)	I_{SC} (mA)	V_{OC} (mV)
0	0	9,5	0,72	158	0,84
20	0	8,1	0,69	135	0,87
0	128	8,0	0,65	151	0,83
20	128	7,0	0,62	128	0,88
0	8000	6,5	0,57	139	0,82
20	8000	6,6	0,59	128	0,88

Tabulka 22: Extern  parametry FVČ jako funkce zředění R a času osvětlení t

Další degrační experimenty byly provedeny na vrstvách po zdokonalení depoziční technologie. Na obrázku 8.3 je závislost účinnosti fotovoltaického článku na době světelné expozice a obrázek 8.4 ukazuje změnu fill faktoru jako funkci doby expozice. Ke snížení degradace vrstev došlo již při zvýšení zředění z $R = 0$ na $R = 10$ a další potlačení světelné degradace nastalo při zvýšení R na hodnotu 20. Nicméně další zvyšování zředění $R > 20$ již nemělo vliv na zlepšování odolnosti vůči světlem indukované degradaci. FVČ připravené s $R > 20$ vykazují podobné chování při světelné degradaci jako vrstvy s $R = 20$. Účinnost FVČ připravených s absorpční vrstvou se zředěním $R \geq 20$ se stabilizuje kolem 88 % jejich původní účinnosti. [55,72] To má významné praktické ekonomické důsledky. Takový článek bude dodávat po dobu své životnosti o 15 % více energie než článek vyrobený z a-Si:H bez zředění.



Obrázek 8.3: Normalizovaná účinnost FVČ s absorpčními vrstvami deponovanými s $R = 0, 10, 20, 30$ a 40



Obrázek 8.4: Normalizovaný fill faktor FVČ s absorpčními vrstvami deponovanými s $R = 0, 10, 20, 30$ a 40

9 Diskuze a výsledky

Práce je zaměřena na mikrostrukturu tenkých vrstev amorfního hydrogenizovaného křemíku (a-Si:H) využívaného jako absorpční vrstva ve fotovoltaických článcích II. generace. Tenké vrstvy a-Si:H byly vytvořeny plasmou podpořenou chemickou depozicí (PECVD) z plynné fáze. Analyzovaná mikrostruktura v závislosti na depozičních podmínkách tj. sledování především vlivu zředění a tloušťky vrstev byla doplněna výsledky optických vlastností a dána do souvislosti s vlivem na stabilitu a-Si:H fotovoltaických článků při světlem indukované degradaci.

Rešeršní část začíná úvodem o energetické situaci ve světě a postavení fotovoltaiky, tenkovrstvých a fotovoltaických technologiích. Dále pak o typech křemíku a podrobněji se zabývá především hydrogenizovaným mikrokrytalickým křemíkem ($\mu\text{-Si:H}$), jeho mikrostrukturou z pohledu TEM analýzy, rtg difrakce, Ramanovo spektrometrie a řeší termín uspořádání na střední vzdálenost. Ukazuje i optické vlastnosti křemíkových vrstev a stabilitu $\mu\text{-Si:H}$ vrstev po expozici materiálu světlem. Je zde uveden přehled jednotlivých depozičních technik, hlavní depoziční parametry a depoziční fázový diagram a-Si:H a $\mu\text{-Si:H}$. Dále je zde ukázána struktura fotovoltaického článku na bázi tenkých vrstev a základní elektrické vlastnosti článku. Ze shrnutí literárních údajů vyplývá, že doposud není zcela objasněn vztah mezi mikrostrukturou materiálu, jeho vlastnostmi (především optickými a elektrickými) a vlivem na stabilitu fotovoltaických článků v důsledku degradace pod vlivem dlouhodobého působení světla (Staeblerův-Wronského efekt).

V experimentální části je uveden soubor teoretických informací přímo pro určování strukturálních vlastností zkoumaných vrstev amorfního hydrogenizovaného křemíku jako jsou: mikrostrukturální uspořádanosti, velikost krystalitů a mikrodeformací, přítomnost vodíkových vazeb v amorfní síti, šířka zakázaného pásu aj., dále pak popis depozičních technologií. U tenkých vrstev a-Si:H připraveného ze silanu zředěného vodíkem pomocí technologie plasmou podpořené chemické depozice (PECVD) byly analyzovány mikrostrukturální vlastnosti. Pro získání potřebných informací a kompletní charakterizaci mikrostruktury zkoumaných vrstev, bylo využito několika experimentálních technik (rtg difrakce, Ramanova spektrometrie, infračervená spektrometrie a TEM) a výsledky z nich byly navzájem doplňovány. Například transmisní elektronová mikroskopie poskytuje zobrazení tenkovrstvých vzorků pomocí prošlých elektronů v tmavém poli, které lze využít pro určení velikostí krystalitů. Kdežto velikost krystalitů z pohledu rtg difrakce je soustředěna na oblasti koherentního rozptylu. Zjištěné mikrostrukturální vlastnosti byly konfrontovány s výsledky optických vlastností vrstev a-Si:H. TEM obrázky byly provedeny Národním Centrem pro Elektronovou Mikroskopii s Vysokým Rozlišením v Delftu.

Přestože je v současné době v celosvětovém měřítku stále nejvíce rozšířená technologie objemových FVČ na bázi monokrytalického křemíku jsou jejich zásadní nevýhodou podstatně vyšší náklady, které je nutné vynaložit na jejich výrobu. Proto tenkovrstvé fotovoltaické články představují perspektivní technologii přinášející úsporu použitého materiálu, a tím zlepšení energetické návratnosti a snížení ceny („low-cost solar cells“). Tento fakt vedl k zaměření výzkumu právě na tenké vrstvy amorfního hydrogenizovaného křemíku pro FVČ aplikace.

Charakterizace vrstev a-Si:H

Studium vlivu zředění na mikrostrukturu vrstev a-Si:H ukázalo formování krystalické fáze. Vrstvy s tloušťkou 300 nm deponované na skleněné substráty Corning byly z pohledu rtg difrakce amorfni. Krystalická fáze křemíku tj. difrakční linie (111), (220) a (311) byla potvrzena rtg difrakcí při zředění $R \geq 33$.

Pro detailní rtg analýzu byl využit první difrakční pík (FSP). Jeho nesymetrie, typická pro celou sérii vrstev $R = 0$ až 40, byla vyrovnána dvěma symetrickými liniemi, které byly přiřazeny difrakci hydridu křemíku (Si_4H) čárám (001) a (110) v polohách $2\theta = 27,525^\circ$ a $2\theta = 32,078^\circ$. Jiný pohled ukazují publikace např. články Mahana a Williamsona, kteří přiřazují difrakci FSP amorfni křemíku. Velikost šířky v polovině výšky (FWHM) difrakčního profilu čáry Si_4H klesala do $R = 20$, dále pak zůstávala konstantní $\sim 4,8^\circ 2\theta$, přičemž všechny hodnoty FWHM vyjadřují právě uspořádání na střední vzdálenost (MRO) v amorfni systému. Průměrná velikost krystalitů se pohybovala mezi 7 až 8 nm.

Mikrostruktura s pohledu Ramanovy ukázala shodné výsledky s rtg difrakcí tj. potvrzení přítomnosti krystalické fáze Si u vrstev s $R \geq 33$. Z detailní analýzy a dekompozice spekter na jednotlivé fononové módy byl určen parametr krystalinity ϕ_c , který je konstantní ($\phi_c = 0$) pro $R \leq 20$ a od zředění 20 roste, což koresponduje s FWHM určené z rtg analýzy,

Fázová transformace byla dále sledována pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM), kdy bylo zjištěno, že u vrstev s $R = 25$ se začaly v tloušťce 100 nm vytvářet nehomogenní kuželovité oblasti, které však během růstu 1000 nm vrstvy nedosáhnou koalescence. Vrstvy s $R = 20$ vykazovaly amorfni strukturu. Strukturu protokrystalického křemíku je z pohledu TEM analýzy možné odhadovat u vrstev s $R = 20$.

Rtg difrakce, Ramanova spektrometrie i TEM analýza potvrdily formování krystalické fáze v tenkých vrstvách a-Si:H s rostoucím zředěním R , které tedy podporuje vznik kuželovitých útvarů tvořenými nehomogenitami s krystalickými zrnky nanometrových rozměrů. Rtg difrakcí a Ramanovo spektrometrií byla potvrzena přítomnost krystalického Si při zředění $R \geq 33$. Podrobnější studium profilů pásů (tj. FWHM a ϕ_c) u obou analýz však ukázaly změny ve vrstvách již při zředění 20. Podle TEM dochází k zahájení růstu krystalické fáze mezi zředěním 20 a 25.

Infračervená spektrometrie (FTIR) potvrdila přítomnost vazeb mezi křemíkem a vodíkem s převahou vazeb monohydridu SiH nad vazbami dihydridu SiH_2 . Očekávanou konfigurací hydridů tj. Si- H_x vazeb ($x > 1$) jsou vakance a mikrodutiny. U analyzovaných vzorků deponovaných na skleněné substráty s $R = 0$ až 40 byl určen mikrostrukturní faktor μ v rozmezí 9 až 16 %, což ukazuje na materiál mírně porézni a nehomogenní.

Zředění R výrazně ovlivňuje nejen mikrostrukturní vlastnosti a-Si:H vrstev, ale i jejich optické vlastnosti. S rostoucím zředěním od $R = 0$ do 40 dochází k posunu absorpční hrany spekter směrem k nižším vlnovým délkám a šířka zakázaného pásu roste v rozmezí 1,66 až 1,95 eV. Hodnota B faktoru, určená z optických měření, obsahuje informace o uspořádání struktury, její pokles lze připsat neuspořádanostem a koreluje s poklesem objemového podílu amorfni fáze. Index lomu v dlouhovlnné oblasti n_∞ klesá s rostoucím R , což bylo přisouzeno poklesu hustoty vrstev ρ způsobeným existencí pórů. K významnějšímu poklesu hodnot B faktoru, indexu lomu n_∞ a hustoty vrstev ρ došlo až u vrstev se zředěním $R > 30$.

FTIR spektrometrie naznačila přítomnost dutin ve vrstvách a-Si:H, což potvrdily i rozdílné indexy lomu vrstev a pokles hustoty. Rostoucí zředění vede tedy ke vzniku trifázového materiálu tj. tvořeného amorfni a krystalickou fází a dutinami. Využitím poměru amorfni a krystalické fáze z Ramanových spekter a indexů lomů jednotlivých komponent z optických měření byly vypočítány objemy jednotlivých frakcí materiálu. K výraznější změně došlo při $R > 30$, kdy dochází k transformaci a-Si:H na $\mu\text{-Si:H}$. Tento výsledek byl potvrzen rtg difrakcí i Ramanovo spektrometrií.

Vliv substrátu byl studován na vrstvách s tloušťkou 300 nm deponovaných na třech typech substrátu: sklo Corning, c-Si s orientací [100] a SiO₂ substrát. Z výsledků rtg difrakce lze konstatovat, že krystalizaci podněcuje SiO₂ substrát, kdy krystalická fáze byla objevena při $R = 30$, kdežto u vrstev na skle byla zaznamenána až u $R = 33$. Vrstvy deponované na c-Si substrátu zůstaly amorfnní i při $R = 35$. Tomu odpovídá i FWHM a průměrné velikosti krystalitů $\langle D \rangle$, kdy například u vrstev na SiO₂ ($R = 30$) se $\langle D \rangle$ pohybovala do 50 nm. Amorfnní vrstvy na c-Si ale také obsahují malé koherentně difraktující domény, jejich velikost se pohybuje v závislosti na zředění ~ 2 až 6 nm.

Ramanova spektrometrie potvrdila výsledky vlivu substrátu na krystalizaci vrstev. Přesto se ukázala jako citlivější metoda, kdy u vrstev deponovaných na c-Si při $R = 40$ potvrdila krystalický pík, který rtg difrakcí potvrzen nebyl. Vrstva na c-Si substrátu se zředěním 40 obsahovala podle Ramanovy spektrometrie zrna rozměrů ~ 5 nm, kdežto u vrstev na skle se velikost zrn pohybovala ~ 9 nm.

Šířka zakázaného pásu E_g je u vzorků deponovaných na c-Si vyšší (~ 1,99 eV) než u vrstev na skle (~ 1,73 eV). Z optických měření zde bylo dále studováno uspořádání nanokrystalických kvantových teček (QDs). Rozměry QDs ve vzorcích na c-Si jsou menší (~ 2,27 nm) v porovnání s vrstvami na skle (~ 3,70 nm). Posun E_g v a-Si:H je způsobený klastry Si, které představují nanometrové uspořádání a jsou předmětem kvantového velikostního efektu (QSE). Šířka zakázaného pásu je tedy přímo ovlivněna mikrostrukturou vrstev a-Si:H.

Na mikrostrukturu má vliv i tloušťka t deponované vrstvy a-Si:H. Toto studium bylo provedeno na vzorcích nanosených na skleněných substrátech s konstantním $R = 30$ a tloušťkou v rozmezí 25 až 400 nm. Rtg analýzou byla potvrzena krystalická fáze Si u vzorku s $t = 400$ nm, přestože se při $t = 300$ nm ještě difrakční linie c-Si nevyskytovala. Velikost krystalitů se u 400 nm vrstvy pohybovala ~ 10 nm. Ramanova spektrometrie potvrdila výsledky rtg difrakce a velikost krystalitů L_R u 400 nm vrstvy byl 5,2 nm. Hodnoty šířky zakázaného pásu klesají v rozmezí 1,89 eV až 1,73 eV s rostoucí tloušťkou vrstev.

Vrstvy připravené depozičním systémem SAMCO při zředění $R = 0, 20$ a tloušťkou od 40 nm do 1000 nm vykazovaly stále amorfnní strukturu a mód krystalického Si nebyl detekován ani Ramanovo spektrometrií. Podrobné zkoumání FSP rtg difraktogramu však ukázal vývoj ve struktuře sledovaný pomocí klesající FWHM s rostoucí tloušťkou, což je považováno za počátek tvoření nehomogenit ve vrstvě. Index lomu n_∞ byl klesající funkcí rostoucí tloušťky vrstev, což je způsobeno klesající hustotou vrstev, která je způsobená dutinami v materiálu a-Si:H. Rostoucí tloušťka vrstev tedy vede k dvoufázovému materiálu tj. materiál je více nehomogenní, objemový podíl amorfnní fáze klesá a roste podíl dutin. U šířky zakázaného pásu dochází opět k posunu E_g směrem k vyšším energiím s klesající tloušťkou vrstvy. Tento efekt je pravděpodobně způsoben zakotvením nanokrystalických kvantových teček Si v amorfnním systému křemíku.

Tenké vrstvy a-Si:H připravené na skleněné substráty depozičním systémem SAMCO vykazovaly při $R = 30$ a tloušťce 120 nm již krystalickou strukturu Si, kdežto vrstvy při stejném zředění nanosené opět na skle s tloušťkou 300 nm deponované aparaturou AMOR vykazovaly stále amorfnní strukturu. Mikrokystalické vrstvy obsahovaly krystaly c-Si o velikosti do 10 nm. Hodnota šířky zakázaného pásu klesá a rozměry nanokrystalických kvantových teček (QDs) se mírně zvětšují s rostoucí tloušťkou vrstev.

Charakterizace vrstev pc-Si

Dále studované vrstvy polykrystalického křemíku (pc-Si) se ukázaly díky svým optickým vlastnostem jako vhodný kandidát pro tandemové fotovoltaické články II. generace. Krystalizační proces a-Si:H vrstev byl zaznamenáván rtg difrakcí „in situ“ ve vysokoteplotní komoře, kdy došlo k fázové transformaci z amorfni ke krystalické fázi. Experiment byl proveden v rozsahu teplot 580 °C až 620 °C. Výchozí struktura tepelně nezpracovaných vrstev, potvrzená rtg difrakcí i Ramanovo spektrometrií, byla amorfni s FWHM $5,4^\circ 2\theta$, což představuje uspořádání na střední vzdálenost. Hodnoty FWHM rekrystalizovaných vrstev se pohybují $\sim 0,2$ až $0,3^\circ 2\theta$, což odpovídá průměrné velikosti krystalitů 40 až 50 nm. Bylo zjištěno, že konečná velikost krystalitů nezávisí na teplotě zpracování. Avšak větších krystalitů bylo v průměru dosaženo u vrstev s větší tloušťkou, např. u vzorku s $t = 500$ nm byla $\langle D \rangle \sim 40$ nm, vrstvy s $t = 2000$ nm obsahovaly v průměru krystality o velikosti 45 nm. Ramanova spektrometrie ukázala, že vrstvy obsahují i menší krystality o objemu ~ 20 % (případně defektní část krystalické fáze, nebo zbytky amorfni fáze), což dokazuje pás v poloze ~ 510 cm^{-1} . Optická spektrofotometrie ukázala, že tepelně zpracované vzorky byly méně propustné pro dopadající světlo. Provedené srovnání měření transmitance pomocí integrační sféry potvrdilo, že snížení transmitance je způsobené hlavně zvýšenou optickou absorpcí v tepelně zpracovaných vzorcích, než difuzně rozptýleného světla procházející skrz vzorky. U rekrystalizovaných vrstev klesl index lomu, což je způsobené poklesem hustoty vrstev. Jak ukázala optická spektrofotometrie, vede tepelné zpracování k vytvoření tří fázového materiálu (amorfni, krystalický a dutiny). Tepelné zpracování má výrazný vliv na začátek absorpce vrstev, která se u rekrystalizovaných vrstev pohybuje v rozmezí 1,65 až 1,85 eV. Tento výsledek tj. změna v absorpčních vlastnostech rekrystalizovaných vrstev předurčuje tyto vrstvy právě jako vhodného kandidáta na tandemové FVČ.

Degradační experimenty vrstev a-Si:H

Mezi parametry ovlivňující zejména ekonomickou stránku FV technologií patří především účinnost fotovoltaické přeměny a životnost článku. Pro zlepšení těchto dvou parametrů FVČ je potřebné zabývat se zdokonalením fyzikálních vlastností jednotlivých materiálů, jež přímo závisí na mikrostruktuře materiálu.

Zpomalení fotodegradace amorfniho křemíku (a-Si:H) lze dosáhnout např. stabilizací vazby Si-H, jež slibuje zpomalení nežádoucí amorfni strukturalizace křemíku. Neuspořádanost struktury totiž zvyšuje absorpci vysoce energetických fotonů, a tím i účinnost fotovoltaického článku. Dojde-li působením světla k procesům, v důsledku kterých se pořádek ve struktuře křemíkulepší, jeho pohltivost pro vysoce energetické fotony poklesne a spolu s ní i účinnost článku. Názory na mechanismus fotodegradace a-Si:H nejsou jednotné a modelů vysvětlujících výsledky různých měření neustále přibývá. Nicméně se většina výzkumných týmů kloní k názoru, že zpevnění vazby Si-H by mohlo strukturalizační procesy v amorfni křemíku zablokovat nebo aspoň zpomalit.

V této práci nebyla přímo studována stabilita a-Si:H fotovoltaických článků proti světlem indukované degradaci. Těžiště práce spočívá ve studiu mikrostruktury vrstev doplněné optickými vlastnostmi, které je dáno do širšího kontextu s výsledky na člancích, kde byla provedena analýza týkající se světlem indukované degradace. Degradační experimenty FVČ s absorpční vrstvou a-Si:H byly provedeny na Technické univerzitě v Delftu.

Tenké vrstvy a-Si:H připravené se zředěním $R = 0, 10, 20, 30$ a 40 byly použity jako absorpční vrstvy v $p-i-n$ struktuře FVČ, který byl vystaven degradační světelné expozici. Experimenty potvrdily, že FVČ s vrstvou deponovanou s vodíkovým zředěním jsou stabilnější vůči degradaci. Snížení degradace bylo zjištěno již u vrstev s $R = 10$, další potlačení nastalo u $R = 20$. Účinnost FVČ s absorpční vrstvou se zředěním $R \geq 20$ se stabilizovala na 88 % počáteční hodnoty před degradací. Hodnota účinnosti η se u vzorků s $R = 20$ po světelné degradaci pohybovala kolem 6,5 %.

10 Závěr

Cíl práce byl zaměřen na studium mikrostruktury tenkých vrstev amorfního hydrogenizovaného křemíku (a-Si:H) připraveného plasmou podpořenou chemickou depozicí z plynné fáze (PECVD), kdy byly navrženy a aplikovány vhodné experimentální techniky pro analýzu vrstev tj. rtg difrakce, Ramanova spektrometrie, transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a infračervená spektrometrie (FTIR). Hodnocená mikrostruktura byla sledována v závislosti na depozičních podmínkách tj. především vliv tloušťky vrstev t a zředění R , které je definováno jako poměr průtoku plynů vodíku H_2 a silanu SiH_4 . Dále byl sledován vliv substrátu na mikrostrukturu vrstev. Zjištěné mikrostrukturní vlastnosti byly dány do kontextu s optickými vlastnostmi vrstev. Tenké vrstvy a-Si:H byly aplikovány jako absorpční vrstvy ve fotovoltaických článcích (FVČ) II. generace, na kterých byl dále sledován vliv mikrostruktury na stabilitu článků proti světlem indukované degradaci. Práce se dále zabývá tepelně zpracovanými vrstvami „in situ“ ve vysokoteplotní rtg komoře při teplotách 580 °C až 620 °C, tj. kdy došlo k rekrystalizaci a-Si:H vrstev na polykrystalické vrstvy křemíku (pc-Si), čímž dojde ke změně absorpčních vlastností a vrstvy se stanou vhodné pro tandemové FVČ.

Studium vlivu zředění přineslo tyto výsledky:

- Zředění R výrazně ovlivňuje výslednou mikrostrukturu a-Si:H vrstev, kdy s rostoucím zředěním se ve struktuře vytvářejí nehomogenit kuželovitého tvaru, a jednoznačně bylo sledováno formování krystalické fáze křemíku c-Si.
- Fáze c-Si byla potvrzena u vrstev deponovaných na skleněných substrátech při zředění $R \geq 33$ jak rtg difrakčními čarami (111), (220) a (311) c-Si, tak Ramanovo spektrometrií tj. fononovým módem c-Si v poloze 520 cm^{-1} . Podrobnější studium u obou technik tj. sledování šířky difrakční linie v polovině výšky (FWHM) a stupeň krystalinity ϕ_c ukázalo změny ve struktuře již při $R = 20$. Podle TEM se nehomogenní oblasti začaly vytvářet již při $R = 25$.
- Detailní rtg analýza amorfních vrstev ukázala přiřazení první difrakční pásu (FSP) liniím (001) a (110) hydridu křemíku Si_4H v polohách $27,525^\circ 2\theta$ a $32,078^\circ 2\theta$.
- Infračervená spektrometrie (FTIR) potvrdila přítomnost vazeb mezi křemíkem a vodíkem s převahou vazeb SiH nad vazbami SiH_2 a určený mikrostrukturní faktor μ ukázal na přítomnost dutin.
- Rostoucí zředění vede ke vzniku třífázového materiálu tvořeného amorfni a krystalickou fází a dutinami. Výrazná změna v poměru fází nastala při $R > 30$.
- Rostoucí zředění posouvá absorpční hranu optických spekter směrem k nižším vlnovým délkám a šířka zakázaného pásu roste. Index lomu v dlouhovlnné oblasti n_∞ klesá s rostoucím R , což je způsobeno poklesem hustoty vrstev ρ způsobeným existencí porů.

Studium vlivu substrátu přineslo tyto výsledky:

- Podle rtg difrakce podněcuje krystalizaci SiO_2 substrát, kdy krystalická fáze Si byla objevena při $R = 30$, kdežto u vrstev na skle byla zaznamenána až u $R = 33$. Vrstvy deponované na c-Si substrátu zůstaly amorfni i při $R = 35$.
- Ramanova spektrometrie se zde ukázala jako citlivější metoda, kdy u vrstev deponovaných na c-Si při $R = 40$ potvrdila c-Si pás.
- Šířka zakázaného pásu E_g byla u vrstev na c-Si vyšší než u vzorků na skle.

Studium vlivu tloušťky vrstev přinesl tyto výsledky:

- S rostoucí tloušťkou vrstev dochází ve struktuře ke vzniku nehomogenit a formování c-Si, což potvrzuje rtg difrakce u vzorku s $t = 400 \text{ nm}$, kdy byla potvrzena krystalická

fáze Si, přestože se při $t = 300$ nm ještě difrakční linie c-Si nevyskytovala. Hodnoty šířky zakázaného pásu klesají s rostoucí tloušťkou vrstev.

Studium rekrystalizovaných vrstev poly-c-Si přineslo tyto výsledky:

- Konečná velikost krystalitů nezávisí na teplotě zpracování. Avšak větších krystalů bylo v průměru dosaženo u vrstev s větší tloušťkou.
- Optická spektrofotometrie ukázala, že tepelně zpracované vzorky byly méně propustné pro dopadající světlo. U rekrystalizovaných vrstev klesl index lomu, což je způsobené poklesem hustoty vrstev. Podle optické spektrofotometrie vede tepelné zpracování k vytvoření tří fázového materiálu (amorfní, krystalický a dutiny). Tepelné zpracování má výrazný vliv na začátek absorpce vrstev a posouvá šířku zakázaného pásu směrem k menším energiím, což předurčuje tyto vrstvy právě jako vhodného kandidáta na tandemové FVČ.

Degradační experimenty přinesly tyto výsledky:

- Fotovoltaické články s vrstvou deponovanou s vodíkovým zředěním byly stabilnější vůči světlem indukované degradaci.
- Snížení degradace bylo zjištěno již u vrstev s $R = 10$, další potlačení nastalo u $R = 20$. Účinnost FVČ s absorpční vrstvou se zředěním $R \geq 20$ se stabilizovala na 88 % počáteční hodnoty před degradací.

Výsledky a závěry jak studia mikrostruktury, tak optických vlastností tenkých vrstev amorfního hydrogenizovaného křemíku byly využity pro konstrukci tenkovrstvých fotovoltaických článků a absorpční vrstvou a-Si:H. Byla zjištěna souvislost s mikrostrukturou vrstev a jejich světelnou degradací. Z hlediska mikrostruktury a stability vůči světlem indukované degradaci se ukazují jako nejvhodnější vrstvy připravené se zředěním $R = 20$. Účinnost η FVČ s touto a-Si:H vrstvou byla 6,5 %. Dále připravené a analyzované polykrystalické vrstvy rekrystalizací a-Si:H vrstev se jeví jako vhodný materiál pro tandemové články. Právě zde je potenciál pro další výzkum a vývoj FVČ, neboť dosud provedené experimenty jsou v pilotních stádiích.

LITERATURA

- [1] *Key World Energy Statistics* [online]. International Energy Agency. 2011. [cit. 6.1.2012]. Dostupný z: http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2011/key_world_energy_stats.pdf
- [2] *Sbírka zákonů České Republiky* [online]. 1992. [cit. 6.3.2010]. Dostupný z: <http://aplikace.mvcr.cz/archiv2008/sbirka/1992/sb004-92.pdf>
- [3] Wikipedie. [cit. 6.3.2010]. Dostupný z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Fotovoltaika>
- [4] *Solar Generation V* [online]. *European Photovoltaic Industry Association. Září 2008* [cit. 11.1.2012]. Dostupný z: <http://www.epia.org/publications/archives/archives-publications.html>
- [5] Alsema, E.A., Wild-Scholten, M.J., Fthenakis, V.M. Environmental impacts of pv electricity generation - a critical comparison of energy supply options, *Presented at the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Dresden, Germany, 4-8 September 2006
- [6] Götz, M. *Fotovoltaika v podmínkách ČR*. [online]. [cit. 2.11.2011]. Dostupný z: http://www.ceskaenergetika.cz/nezarazene_clanky/fotovoltaika_v_podminkach_cr.html
- [7] *Global Market Outlook for Photovoltaics until 2015* [online]. European Photovoltaic Industry Association. [cit. 2. 1.2012]. Dostupný z: <http://www.epia.org/publications/photovoltaic-publications-global-market-outlook/global-market-outlook-for-photovoltaics-until-2015.html>
- [8] Sinke, W. et al. A Strategic Research Agenda for Photovoltaic Solar Energy Technology 2007. *The European Photovoltaic Technology Platform*. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. 2007. ISBN 978-92-79-05523-2.
- [9] *Solar Generation 6 Solar Photovoltaic Electricity Empowering the World* [online]. European Photovoltaic Industry Association [cit. 13.1.2012]. Dostupný z: <http://www.epia.org/publications/epia-publications/solar-generation-6.html>
- [10] Feltrin, A., Freundlich, A. Material challenges for terawatt level deployment of photovoltaics. In: *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference*, vol. 2, 2006, pp. 2469-2472.
- [11] Roedern, B., Ullal, H. The role of polycrystalline thin-film PV technologies in competitive PV module markets. In: *33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego, 2008.
- [12] Sterlin, H. F., Swann, R. *Chemical vapour deposition promoted by r.f. discharge*, *Solid-State Electronics*, vol. 8, p. 653, 1965
- [13] Spear, W. E., Le Comber, P. G. *Substitutional doping of amorphous silicon*, *Solid State Communications*, vol. 17, no. 9, pp. 1193-1196, 1975
- [14] Carlson, D. E., Wronski C. Amorphous silicon solar cell, *Applied Physics Letters*, vol. 28, p. 671, 1976
- [15] Benagli, S. et. al. High-efficiency amorphous silicon device on LPCVD-ZnO TCO prepared in industrial KAI-M R&D reactor. In: *Proceeding of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2009
- [16] *Fotovoltaika* [online]. [cit. 19.12.2011]. Dostupný z: <http://www.czrea.org/cs/druhy-oze/fotovoltaika#fv>

- [17] Sutta, P. *Príčiny vzniku makroskopických napätí a deformácie v tenkých vrstvách a ich analýza metódami röntgenovej difrakcie*. Habilitační práce, ZČU, FAV, 1999
- [18] Hydrogenated Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells [online]. [cit. 2009-02-03], Dostupný z: <http://ujdigispace.uj.ac.za:8080/dspace/bitstream/10210/1365/2/CHAP2P.pdf>
- [19] Remes, Z. *Study of defects and microstructure of amorphous and microcrystalline silicon thin films and polycrystalline diamond using optical methods : PhD. thesis*. Praha : Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, 1999. 116 s.
- [20] Chopra, K., Paulson, P., Dutta, V. Thin-Film Solar Cells: An Overview. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, 2004, pp. 69-92.
- [21] David Soler i Vilamitjana. *Amorphous silicon solar cells obtained by hot-wire chemical vapour deposition*. Barcelona : Universitat de Barcelona, 2004 . 220 s.
- [22] Droz Corinne. *Thin Film Microcrystalline Silicon Layers and Solar Cells: Microstructure and Electrical Performances*. Neuchâtel: Université de Neuchâtel, 2003. 153 s.
- [23] Halindintwali, S. et al. Improved stability of intrinsic nanocrystalline Si thin films deposited by hot-wire chemical vapour deposition technique. *Thin Solid Films*, 2007, s. 8040-8044
- [24] Krystalografická databáze PDF
- [25] M. Kopáni et. al. About an influence of Ar ion beam of very low energy on a-Si:H properties. *Vacuum*, 2002, 67, s. 149–153
- [26] M. Kopáni et al. On a presence of Si_mH_n clusters in a-Si:H/c-Si structures. *Applied Surface Science*, 2006, 252, s. 7722–7725
- [27] Bailat, J. *Growth, microstructure and electrical performances of thin film microcrystalline silicon solar cells*. Neuchâtel : Université de Neuchâtel, 2004. 93 s.
- [28] Badran, R. I., Al-Hazmi, F. S., Al-Heniti, S., Al-Ghamdi, A. A., Li, J., Xiong S. A study of optical properties of hydrogenated microcrystalline silicon films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition technique at different conditions of excited power and pressure. *Vacuum*, 2009, 83, s. 1023–1030
- [29] Williamson, D. L. Medium-range order in a-Si:H below and above the onset of microcrystallinity. *MRS*, 1999, vol. 557, 251
- [30] Mahan, A. H., Yang, J., Guha, S., Williamson, D. L. Structural changes in a-Si:H film crystallinity with high H dilution. *Physical Review B*, 2000, vol. 61, no. 3, s. 1677-1680
- [31] Mahan, A. H., Biswas, R., Gedvilas, L. M., Williamson, D. L., Pan, B. C. On the influence of short and medium range order on the material band gap in hydrogenated amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 96, no. 7, s. 3818-3826
- [32] Amartya Chowdhury, Sumita Mukhopadhyay, Swati Ray. Fabrication of thin film nanocrystalline silicon solar cell with low light-induced degradation. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93, s. 597–603
- [33] Smit Chiel. *Expanding Thermal Plasma Deposition of Microcrystalline Silicon for Solar Cells*. Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 2005. 107 s.
- [34] Mullerova, J. *Spektrofotometria tenkých vrstev*. 1. vyd. Liptovský Mikuláš: SES, 2004. 80 s. ISBN 80-968711-7-X

- [35] Halindintwali, S. *A study of hydrogenated nanocrystalline silicon thin films deposited by hot-wire chemical vapour deposition (HWCVD)*. Western Cape : University of the Western Cape, 2005. 138 s.
- [36] Barhdadi, A. et. al. Optical characterization of a-Si:H thin films grown by Hg-Photo-CVD, United Nations Educational Scientific and Cultural Organisation and International Atomic Energy Agency, 2006, 17 s.
- [37] Swanepoel, R. Properties of amorphous silicon and its alloys. United Kingdom: INSPEC, 1998. 404 s. ISBN 0 85296 922 8. Chapter 8.9, Optical functions of amorphous silicon, p. 386-404
- [38] Vassallo, E. et al. Structural and optical properties of amorphous hydrogenated silicon carbonitride films produced by PECVD. *Applied Surface Science*, 2006, 252, s. 7993–8000
- [39] Wronski, C. R., Pearce, J. M., Koval, R. J. A. S. Ferlauto, and R. W. Collins. Progress in amorphous silicon based solar cell technology, *World Climate & Energy Event, January 6-11, 2002*
- [40] Ferreira, G.M. Kinetics of silicon film growth and the deposition phase diagram. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 338–340, s. 13–18
- [41] Kołodziej, A. Staebler-Wronski effect in amorphous silicon and its alloys. Opto-electronics review. 2004, 12(1), s. 21-32
- [42] Powell, M., Deane, S.: Microscopic mechanisms for creation and removal of metastable dangling bonds in hydrogenated amorphous silicon. In: *Physical Review B*, vol. 66, 2002, pp. 1-13.
- [43] Lei Qing-Song et al. Research on the optimum hydrogenated silicon thin films for application in solar cells. *Chinese Physics*, 2006, vol. 15, no. 12, s. 3033-3038
- [44] Cabarrocas, R. P. Properties of amorphous silicon and its alloys. United Kingdom: INSPEC, 1998. 404 s. ISBN 0 85296 922 8. Chapter 1.1, Growth of undoped a-Si:H by PECVD, p. 3-12
- [45] Deng, X., Schiff, E.: *Amorphous Silicon-based Solar Cells*. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. 2003 John Wiley & Sons Ltd. 2003. ISBN. 0-471-49196-9.
- [46] Tobias Roschek et al. Microcrystalline Silicon Solar Cells Prepared by 13.56 MHz PECVD at High Growth Rates: Solar Cell and Material Properties. *MRS Proceedings*, Vol. 664, 2001
- [47] Randolph Nicholas Jacobs. *Investigation of amorphous hydrogenated Si as a resist for vacuum-compatible lithography of HgCdTe/CdTe films*. Maryland : University of Maryland, 2005. 145 s.
- [48] A.J.M.M., Zutphen van, P., Sutta, F. D., Tichelaar, A., Keitz von, M., Zeman, J.W., Metselaar, Structure of thin polycrystalline silicon films on ceramic substrates. *Journal of Crystal Growth* 223, 332 (2001).
- [49] J.M., Westra, V., Vavrunkova, P., Sutta, R.A.C.M.M., Swaaij van, M., Zeman, Formation of thin-film crystalline silicon on glass observed by in-situ XRD. In *Energy Procedia* (2009).
- [50] J.M., Westra, P., Sutta, T., Sontheimer, V., Vavrunkova, S., Gall, R.A.C.M.M. van, Swaaij, and M., Zeman, (2009). Crystallization process of amorphous silicon films on glass monitored by in-situ XRD. In s.n. (Ed.), *Proceedings 24th European photovoltaic solar energy conference and exhibition* (pp. 2490-2493). Hamburg, Germany.

- [51] *Jak funguje křemíkový fotovoltaický článek* [online]. 2008. [cit 21.9.2011]. Dostupný z: <http://solarnielektrarny.webnode.cz/news/jak-funguje-kremikovy-fotovoltaicky-clanek/>
- [52] Vavrunková, V., Sutta, P. *Materiálový výzkum v Centru nových technologií na Západočeské univerzitě v Plzni*, LSVT 2008
- [53] Miles, R.W., Hynes, K.M., Forbes, I.: Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. In: *Progress in Crystal Growth and characterization of Materials*, vol. 51, 2005
- [54] G. van Elzaker. *Hydrogenated amorphous silicon solar cells deposited from silane diluted with hydrogen*, TU Delft, 2010, ISBN 978-90-9025532-3
- [55] G. van Elzaker, P. Sutta, F. D. Tichelaar, M. Zeman. *Phase Control and Stability of Thin Silicon Films Deposited from Silane Diluted with Hydrogen*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 989, 2007 Materials Research Society, 0989-A08-01
- [56] J. I. Langford: *J. Appl. Cryst.* (1978) 11, 10-14
- [57] Liao, N. M. et al. Raman study of a-Si:H films deposited by PECVD at various silane temperatures before glow-discharge. *Appl. Phys. A*, 2008, 91, s. 349–352
- [58] E. Vallat-Sauvain et al. Determination of Raman emission cross-section ratio in hydrogenated microcrystalline silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352, s. 1200-1203
- [59] Gajovic, A. Nanostructure of thin silicon films by combining HRTEM, XRD and Raman spectroscopy measurements and the implication to the optical properties. *Applied Surface Science*, 2008
- [60] Purabi Gogoi, Pratima Agarwal. Structural and optical studies on hot wire chemical vapour deposited hydrogenated silicon films at low substrate temperature. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93, s. 199–205
- [61] Arno Hendrikus Marie Smets. *Growth Related Material Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon*. Eindhoven : Technische Universiteit van Eindhoven, 2002. 170 s.
- [62] P.J. van den Oever, I.J. Houston, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels. *Attenuated total reflection infrared spectroscopic study of hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon film evolution* [online], [cit. 2008-12-10]. <<http://ftpd-5.ba.cnr.it/Paper/Libro/263.pdf>>
- [63] Stutzmann, M. Properties of amorphous silicon and its alloys. United Kingdom: INSPEC, 1998. 404 s. ISBN 0 85296 922 8. Chapter 2.3, Data on hydrogen in a-Si:H from IR and Raman spectroscopy, p. 56-60
- [64] Mullerova, J.; Sutta, P. Tenkovrstvový kremík pre fotovoltaické aplikácie: vplyv depozičných podmienok na štruktúru a mikroštruktúru. 2. *Česká fotovoltaická konference*, 2006. s. 33-37
- [65] J. Mullerova, P. Sutta, G. van Elzaker, M. Zeman, M. Mikula. Microstructure of hydrogenated silicon thin films prepared from silane diluted with hydrogen. *Applied Surface Science*. doi:10.1016/j.apsusc.2007.10.069
- [66] Zanatta, A.R., Chambouleyron, I., “Absorption edge, band tails, and disorder of amorphous semiconductors,” *Phys.Rev. B* 53, 3833 – 3836 (1996).
- [67] Basa, D. K., “Correlation between the opto-electronic and structural parameters of amorphous semiconductors,” *Thin Solid Films* 406, 75 – 78 (2002).

- [68] Accessories UV VIS Spectrophotometer SPECORD 200 / 205 / 210 / 250, Technical documentation made by Analytik Jena AG, July 2005
- [69] C. Gümü, O. M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe. Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, Vol. 8, No. 1, February 2006, p. 299 – 303
- [70] Sharma, P., , Katyal, S.C. Effect of Ge addition on the optical band gap and refractive index of thermally evaporated As₂Se₃ thin films. *Research Letters in Materials Science*, February 2008, 4 pages
- [71] *Měření parametrů solárních článků* [online]. [cit 23.11.2011]. Dostupný z: http://departments.fsv.cvut.cz/k102/sites/default/files/k102/vyuka/predmety/soubory/Navod_FP_5.pdf
- [72] M. Zeman, G. van Elzaker, F.D. Tichelaar, P. Sutta. Structural properties of amorphous silicon prepared from hydrogen diluted silane. *Philosophical Magazine & Philosophical Magazine Letters*, 2008
- [73] D. Gracin et al., *J. Non-Cryst. Solids* 354, 2286 (2008)
- [74] Smets, A.H.M., Kessels, W.M.M., van den Sanden, M.C.M.: *Vacancies and voids in amorphous hydrogenated silicon*. *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) pp. 1547 – 1549.
- [75] Ziegler, Y., Daudrix, V., Droz, C., Platz, R., Wyrsh, N., Shah, A.: *More stable low-gap a-Si:H layers deposited by PE-CVD at moderately high temperature with hydrogen dilution*. *Sol. Energy Mat. Solar Cells*, 66 (2001) 413 – 419.
- [76] J. Mullerova, L. Prusakova, M. Netrvalova, V. Vavrunkova, P. Sutta. A study of optical absorption in amorphous hydrogenated silicon thin films of varied thickness, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 5667–5671
- [77] Chambouleyron, I. et al. *Appl. Optics* 36, 8238 (1997)
- [78] Sun, C. Q.: *Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency*. *Prog. in Solid State Chemistry* 35 (2007) pp. 1 – 159
- [79] J. Mullerova, V. Vavrunkova, P. Sutta, *Central Eur. J. Phys.* 7 (2009) 315.
- [80] Pickett, W.E., Papaconstantopoulos, D.A., Economou E.N. *Phys. Rev. B.* vol.28 (1983) p.2232
- [81] Zdetsis, A.D., Economou, E.N., Papaconstantopoulos, D.A., Flytzanis N. *Phys. Rev. B.* vol.31, (1985), p.2410
- [82] Hama, T., Okamoto, H., Hamakawa, Y., Matsubara, T. *J. Non-Cryst. Solids* vol.59/60,(1983),p.333
- [83] Matt, NF., Davis, E.A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon, Oxford, 1979) p.289
- [84] Vavrunkova, V., Mullerova, J., Sutta, P. Microstructure related characterization of a-Si:H thin films PECVD deposited under varied hydrogen dilution. *Advances in Electrical and Electronic Engineering*, 2007, roč. 6, č. 3, s. 108-111. ISSN: 1336-1376
- [85] Bruggeman, D.A.G. *Ann. Phys. – Leipzig* 24, 636 (1935)
- [86] Basa, D.K. *Thin Solid Films* 406, 75 (2002)
- [87] Elzaker, van G., Nadazdy, V., Tichelaar, F.D., Metselaar, J.W., Zeman, M. *Thin Solid Films*, 511-512 (2006) 252