



VYSOKÉ UČENÍ FAKULTA
TECHNICKÉ STROJNÍHO
V BRNĚ INŽENÝRSTVÍ

Vertikálně uspořádaná pole CdS pro aplikace v solárních článcích

Vertically aligned CdS nanorod arrays for solar cell applications

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. DANIEL HROCH

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Doc. Ing. JANA DRBOHLAVOVÁ, Ph.D.

BRNO 2016

Výzkum popsáný v této diplomové práci byl realizovaný v laboratořích podpořených projektem Centrum senzorických, informačních a komunikačních systémů (SIX); registrační číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0072, operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace.

Abstrakt

Tato práce se zabývá depozicí nanočástic do nanoporézních aluminových šablon. Byly vybrány nanočástice sulfidu kadmnatého jako významného polovodiče s šířkou zakázaného pásu 2,45 eV, který tak přislubuje lepší využití slunečního záření za účelem konverze na použitelnou energii.

Teoretická část práce obsahuje pojednání o fotovoltaickém jevu a pásové struktuře materiálů. Práce obsahuje seznámení se známými technologiemi výroby solárních článků a jejich účinnosti. Dále je zde vědecká rešerše na téma příprav nanoporézních struktur hliníku (Anodized Aluminium Oxide, AAO), rešerše o možnostech depozice nanočástic do těchto struktur a krátký popis možnosti depozice pomocí vakuové filtrace, která není dosud velmi známá.

Experimenty byly provedeny v laboratoři mikrosenzorů a nanotechnologií na Fakultě elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně. Je zde popsán proces výroby AAO a následná metoda depozice nanočástic vakuovou filtrací. Vzorky byly analyzovány metodou rastrovací elektronové mikroskopie (SEM).

Klíčová slova: AAO membrána, nanočástice CdS, mechanická depozice, solární článek

Abstract

This thesis describes the deposition of nanoparticles into nanoporous alumina templates. Nanoparticles of cadmium sulphide were chosen thanks to wide band gap of 2,45 eV. CdS is desired semiconductor promising better efficiency when comes to solar radiation conversion to useful energy.

Theoretical part consists of explanation of photovoltaic principles, band-gap theory of materials, currently available technologies to manufacture solar cells and their efficiencies. Next part introduces the approaches of manufacturing nanoporous templates from aluminium (Anodized Aluminium Oxide, AAO) in details together with options to deposit cadmium sulphide into these structures. There is also brief description of deposition based on vacuum filtration.

Experiments were made in Laboratory of Microsensors and Nanotechnologies at Faculty of Electrical Engineering and Communication in Brno University of. The experimental chapter describes manufacturing process of AAO and deposition via vacuum filtration. Samples were evaluated by Scanning Electron Microscopy.

Keywords: AAO membrane, CdS nanoparticles, mechanical deposition, solar cell

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „**Vertikálně uspořádaná pole CdS pro aplikace v solárních článcích**“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil a autorská práva třetích osob.

V Brně dne

.....
(podpis autora)

Poděkování

Děkuji zejména vedoucí diplomové práce, docentce Drbohlavové, za otevřenost, trpělivost a rychlost s jakou reagovala na mé prosby. Děkuji svým rodičům za podporu, kterou mi celých 26 let poskytovali, ať už formou materiální, finanční nebo duševní. V neposlední řadě také děkuji panu Marianu Márikovi, Tomáši Lednickému a Radimu Hrdému za pomoc při získávání a hodnocení výsledků metodou SEM.

Obsah	
1	Úvod _____ 8
2	Současný stav řešené problematiky _____ 10
2.1	Solární článek _____ 10
2.1.1	Fotoelektrický jev _____ 10
2.1.2	Fotovoltaický článek _____ 11
2.1.3	Energetické pásy a dopování křemíku _____ 12
2.2	Materiály pro solární/fotovoltaické články _____ 14
2.2.1	Využití CdS ve fotovoltaiice _____ 15
2.2.2	Solární články na bázi CdS _____ 16
2.3	Metody depozice CdS do AAO _____ 19
2.3.1	Příprava AAO nanoporézní šablony _____ 19
2.3.2	Depozice CdS do AAO nanoporézní šablony _____ 23
2.4	Charakterizace solárních článků _____ 31
2.4.1	Analýza velikosti struktur _____ 31
2.4.2	Měření efektivity solárního článku _____ 32
3	Experimentální část _____ 34
3.1	Materiály _____ 34
3.2	Metody _____ 34
3.2.1	Postup přípravy AAO _____ 34
3.3	Metoda depozice nanočástic _____ 36
3.4	Metoda charakterizace vzorků _____ 36
4	Výsledky a diskuze _____ 37
4.1	Nanoporézní šablona _____ 37
4.2	Depozice CdS _____ 44
5	Závěr _____ 46
6	Seznam použitých zkratk a symbolů _____ 48
7	Reference _____ 50

1 Úvod

Ve své práci se zabývám konkrétně aplikací nanočástic CdS do membrány vytvořené z nanopórů oxidu hlinitého. Implementací nanočástic je možné vytvořit uspořádaná stejnosměrně orientovaná pole CdS na vnitřních stěnách pórů, což má přímou aplikaci v solárních článcích a mělo by vést k vyšší efektivitě konverze sluneční energie na elektrickou.

Fotovoltaické elektrárny budou dle prognóz nejrychleji rostoucí oblastí výroby čisté energie ve 21. století [1]. Když pomineme výrobní a recyklační procesy, jedná se o ekologicky velmi čistou energii, řadí se mezi obnovitelné zdroje. Pokrytí přibližně 1 % plochy pouští solárními články s účinností 15 % by vyrobilo více elektrické energie než všechny současné elektrárny světa (údaj platný pro rok 2000). Nevzniká zde nebezpečný odpad, životnost se odhaduje na 30 let a je zde možnost decentralizace produkce, kdy každý dům má svůj vlastní zdroj. Účinnost fotovoltaických článků se dnes v laboratořích již blíží k hranicím teoretických možností, například pro složené články GaInP/GaAs/Ge je účinnost 32 %, pro křemík 24 % a dá se dále zvyšovat s koncentrací slunečního záření. V průmyslově vyráběných panelech leží účinnost v rozmezí 7 až 16 %. Pokud by se cena snížila 5x, byly by ekonomicky konkurenceschopné. Pozitivní informací je také to, že ještě nejsou rozšířené velké automatizované továrny (což by vedlo ke konkurenčnímu boji a snížení ceny), které by vyráběly současné laboratorní objevy a že od doby prvního významného použití křemíkových slunečních článků cena klesla již dvěstěkrát [2].

Efektivita převodu sluneční energie na elektrickou může být navýšena použitím nanotechnologií. Představa je taková, že vytvořením nanopórů dojde uvnitř k mnohonásobnému odrazu světla, což lze ještě vylepšit příměsí s širším spektrem absorpce. U nanostruktur v solárních článcích také dochází k vícenásobné excitaci jedním fotonem. Přidávání příměsí do nanopórů je možno několika různými způsoby. Implementace nanočástic může být založena na fyzikálních principech nebo s pomocí aplikované chemie. Fyzikální přístupy s pomocí vysokých teplot, vakua a vzácných plynů jsou zpravidla náročné na provedení, drahé a obecně těžko dostupné pro komerční využití pro širokou veřejnost. Na druhou stranu chemické metody jsou levné, jednoduché na provedení se základními nástroji a chemikáliemi. Mezi rozmanitými možnostmi syntézy nanočástic máme dnes možnosti vytvářet tenké vrstvy z téměř jakékoli sloučeniny. Nejznámější metody chemické syntézy jsou například elektrochemická depozice, nanášení chemických par, sol-gel, chemická depozice a různé polymerizační techniky.

Cílem práce je zjistit a ověřit hypotézu jestli existuje mechanická jednoduchá metoda, jak vložit nanočástice CdS do nanoporézní membrány oxidu hliníku, která by byla snadno dostupná pro více vědeckých pracovišť, levná a dostupná také pro široké komerční využití.

Nanočástice a nanostrukтуры mají velmi vysoký poměr mezi povrchem a objemem částic ve prospěch povrchu. To vede k mnohonásobně vyšší reaktivitě s okolím, ať už se jedná o chemickou nebo fyzikální interakci. Krásným příkladem jsou detektory vznětlivých a zdraví nebezpečných plynů v laboratořích. Tyto detektory vybavené nanočásticemi pro danou aplikaci (detekci specifikovaného plynu) jsou schopné detekovat velmi malé množství plynu a spustit tak bezpečnostní varování – což vede k záchraně zdraví pracovníků. Díky jejím rozměrům je zde tedy důvodná domněnka, že budou vykazovat podobně ušlechtilé vlastnosti i v jiných aplikacích, například v solárních článcích.

Příkladem, kterému jsme se věnovali v naší práci, je navýšení efektivity konverze sluneční energie na elektřinu. Pomocí nanostruktur jsme schopni pohltit a využít mnohem více energie fotonů. To vede k úspoře financí, po optimalizaci výrobních a recyklačních procesů k nižšímu přírodnímu znečištění úspoře místa pro solární panely atd.

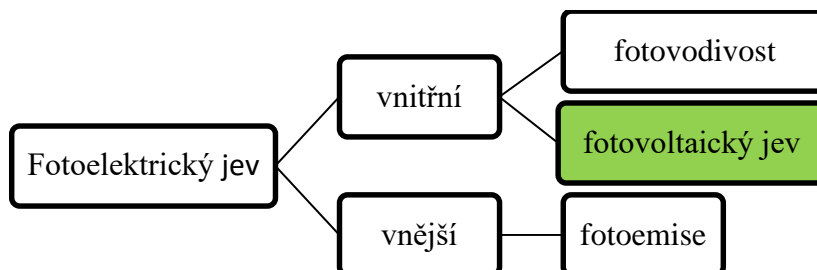
V práci se nejprve dotkneme principu fotovoltaiických panelů, energetických pásů a dotovaných příměsí. Dále přiblížím současný stav poznání depozice nanočástic do AAO (z angl. Anodized Aluminium Oxide), popis jejich vlastností a srovnáním (ne)výhod. Dále pak realizaci vlastní výroby AAO a realizaci vlastní metody depozice. V experimentu ověřuji, jestli navržená metoda je realizovatelná a jestli vede ke stejným nebo alespoň podobným výsledkům, jako jsou dosud známé konvenční přístupy.

2 Současný stav řešené problematiky

2.1 Solární článek

2.1.1 Fotoelektrický jev

Tato kapitola popisuje základní principy a funkce fotovoltaického jevu (viz Obrázek 1). Fotoelektrický jev rozdělujeme na *vnitřní* a *vnější*, přičemž vnitřní můžeme rozdělit dále na *fotovodivost* a *fotovoltaický jev*. Jev nazývaný *fotoemise* spadá do vnějšího jevu.



Obrázek 1: Schéma rozdělení fotoelektrického jevu

Energie fotonu lze vyjádřit vztahem

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (1)$$

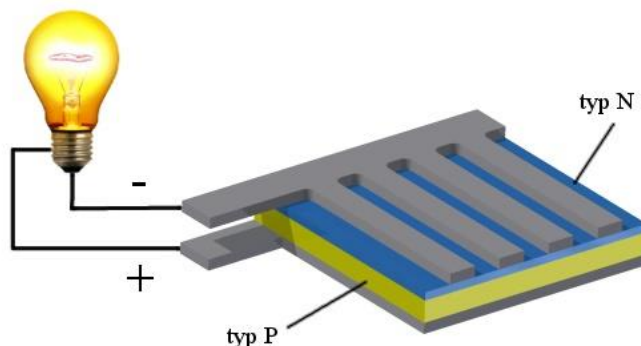
kde E – energie (J), h – Planckova konstanta ($6,625 \cdot 10^{-34}$ J·s), f – frekvence (Hz), c – rychlost světla ve vakuu ($3 \cdot 10^8$ m/s), λ – vlnová délka (m).

Fotoemise je pro generaci proudu nepoužitelná, neboť účinnost přeměny energie se pohybuje v řádech setin procenta. Fotovodivost je jev, kdy absorpcí kvanta záření excitujeme některé elektrony vázané v dané látce do vyšších energetických stavů, čímž se látka stává vodivější. Nejvíce rozšířeným prvkem je křemík, který je při nižších teplotách dobrým izolantem a při zahřátí jeho odpor klesá a stává se tak vodivým. Tam, kde vyženeme elektron do vyššího energetického stavu, vzniká díra, která představuje volný prostor pro jiný elektron. Je tedy nosičem náboje, který se může v látce pohybovat. Připojením baterie k polovodičovému materiálu obvodem začne protékat proud. Záření tedy podporuje vznik tohoto proudu, který je však vyvolán baterií. Přímá přeměna dopadajícího záření na elektrický proud zde však nenastává. Ačkoli elektrony jsou excitovány dopadajícími kvanty záření, jejich usměrněný pohyb je umožněn díky energii odebírané z baterie. Aby došlo ke vzniku volných nábojů, musela by energie dopadajících kvant být tak velká, aby elektron mohl překonat rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásem polovodiče. Musí tedy přijmout energii větší než je energie zakázaného pásu.

Aby se mohly elektrony z krystalické mřížky křemíku uvolnit, musí mít dopadající fotony energii alespoň 1,12 eV. Této mezní energii odpovídá mezní vlnová délka infračerveného záření cca 1107 nm. Fotony s kratší vlnovou délkou mají tedy dostatek energie k vyvolání elektrické energie. Po excitaci elektronu vznikne opět díra, tyto páry vytvářejí na PN přechodu elektrické pole.

2.1.2 Fotovoltaický článek

Solární články jsou zpravidla tvořeny křemíkem dopovaným na P a N prostředí, která jsou připojena na elektrody v uzavřeném obvodu. Při zapojení vnějšího zdroje pak elektrody odebírají vznikající fotovoltaický proud z článku, který můžeme dále zužítkovat.



Obrázek 2: Schématické znázornění stavby fotovoltaického článku

Jedním z faktorů, které významně ovlivňují účinnost konverze energie, je šířka zakázaného pásu. Čím je pás tenčí, tím méně energie elektrony potřebují k jeho překonání. Podle různých příměsí potřebují pak elektrony v materiálu různou energii nutnou k překonání tohoto pásu.

Účinnost tenkovrstvých (0,2–0,3 mm) článků je dnes až 20 %, tzv. monokrystalické křemíkové články mají účinnost až 25 % [3]. K přeměně na elektřinu lze využít pouze část dopadajícího slunečního záření. Využity jsou pouze ty fotony, které mají energii větší než je šířka zakázaného pásu, například pro křemík 1,1 eV. Fotony s nižší energií článkem buď projdou, nebo jsou pohlceny za vzniku tepla. Teoretická mez účinnosti konverze energie u křemíkového článku pro standardní spektrum a intenzitu slunečního záření dosahujícího na povrch země je kolem 33 %. Jedná se o tzv. Shockleyův-Queisserův limit.

Nevýhodou krystalických článků ve srovnání s novějšími technologiemi jsou vyšší nároky na spotřebu polovodičových materiálů. Křemík je nejrozšířenějším polovodičovým prvkem na zemi, ale pokud by došlo k masové produkci s použitím dalších vhodných prvků jako je galium nebo germanium, staly by se brzy nedostatkovými. Výhodou je jejich velmi pomalá degradace.

Články druhé generace obsahují technologie využívající tenkých vrstev, světlocitlivých barviv (z angl. Dye-sensitized solar cells, DSSCs) a organických polymerů. Jejich limity účinnosti jsou podobné jako u článků krystalického křemíku, nicméně komerční produkty mají účinnost výrazně menší. Odměnou je mnohem nižší cena za jednotku výkonu. Tenkovrstvé články mohou být aplikovány navíc i na kovové a plastové fólie či dokonce střešní krytiny. Podobně jako u krystalických křemíkových článků, zde jsou hojně využívány prvky indium a tellur. Nevýhodou tenkovrstvých článků oproti krystalickým je, že degradují podstatně rychleji.

Třetí generace překonává Shockleyův-Queisserův limit využitím různých kombinací technik. Nejčastěji sem patří vícevrstvé a koncentrátorové články. Vícevrstvé články jednoduše kombinují několik vrstev, z nichž každá je optimalizovaná pouze pro určitou vymezenou část spektra. Špičkové komerčně dostupné třívrstvé články vyrábí například firma Spectrolab a jejich účinnost se pohybuje okolo 30 %. Patří sem i tzv.

tandemové články, které kombinují tenké vrstvy například krystalického (zakázaný pás o energii 1,1 eV) a amorfního (zakázaný pás o energii 1,7 eV) křemíku.

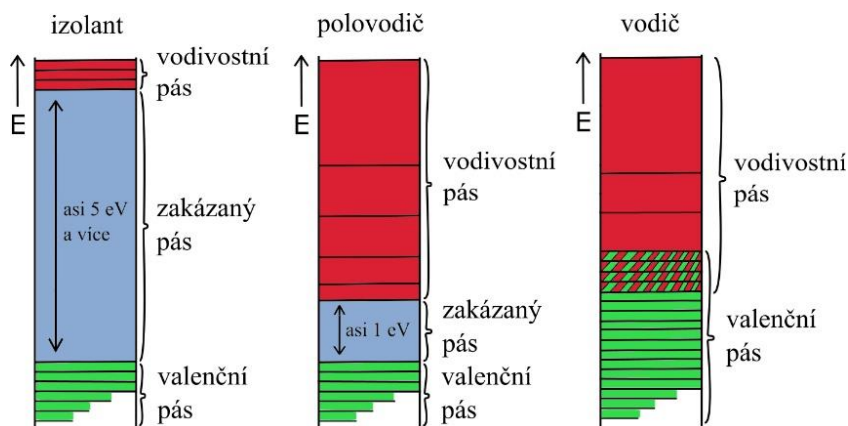
Koncentratorové články mají schopnost vyšších účinností při větší intenzitě slunečního záření. Mohou být jedno, dvou, tří a vícevrstvé. Ačkoli je cena polovodičových materiálů použitých pro tyto články poměrně vysoká, použitím zrcadel nebo Fresnelových čoček na koncentraci světla je možné 2–3 krát snížit spotřebu těchto materiálů. Nicméně jejich použití v praxi je zatím vzdálené, neboť zbývá vyřešit otázku sofistikovaného polohování a odvádění tepla. Geografickou nevýhodou těchto článků je, že dovedou zužitkovat pouze přímé záření a ne difuzní, kterého je například v ČR přes 50 % [3].

Moderní koncepty objevující se v novém tisíciletí jsou zatím ve fázi teoretických odhadů a ve vývoji. Jako příklad uvedeme články se strukturou supermřížek v rozměrech nanometrů, čímž je dána možnost regulovat šířku zakázaného pásu. Současný výzkum je zaměřen na levnější výrobu takových struktur, ideálně z křemíku. Dalším příkladem jsou speciální luminofory, které konvertují dopadající spektrum na užší, žádanou oblast, která odpovídá šířce zakázaného pásu použitého článku (z angl. up/down converters).

Velmi aktuální jsou solární články s použitím kvantových teček (z angl. Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, QDSSCs) z polovodičů (např. CdS) uložených na oxidu s širokým zakázaným pásem, který slouží jako fotoanoda, které také zužitkovávají světelné záření. Čím je vrstva tenčí, tím méně energie elektrony potřebují k jejímu překonání. Podle různých příměsí potřebují pak elektrony v materiálu různou energii nutnou k překonání tohoto pásu.

2.1.3 Energetické pásy a dopování křemíku

Charakteristika elektrické vodivosti pevných látek je známým pásovým modelem. Podle šířky zakázaného pásu dělíme látky na vodiče, polovodiče a izolanty. Valenční pás představuje hladiny energií, ve kterých se pohybují volné elektrony v jejich základním energetickém stavu, které se účastní chemických vazeb a jež mohou představovat elektrický proud. Vodivostní pás se vyskytuje mimo atom prvku. Zde se pohybující elektrony způsobují elektrický proud. Valenční a vodivostní pás jsou odděleny tzv. zakázaným pásem. Jedná se o energetické hladiny, kterých elektron nemůže dosáhnout. K překonání tohoto pásu musí tedy být excitován větším množstvím energie. Velikost zakázaného pásu je dána jednak materiálem, ale třeba také aktuální teplotou.

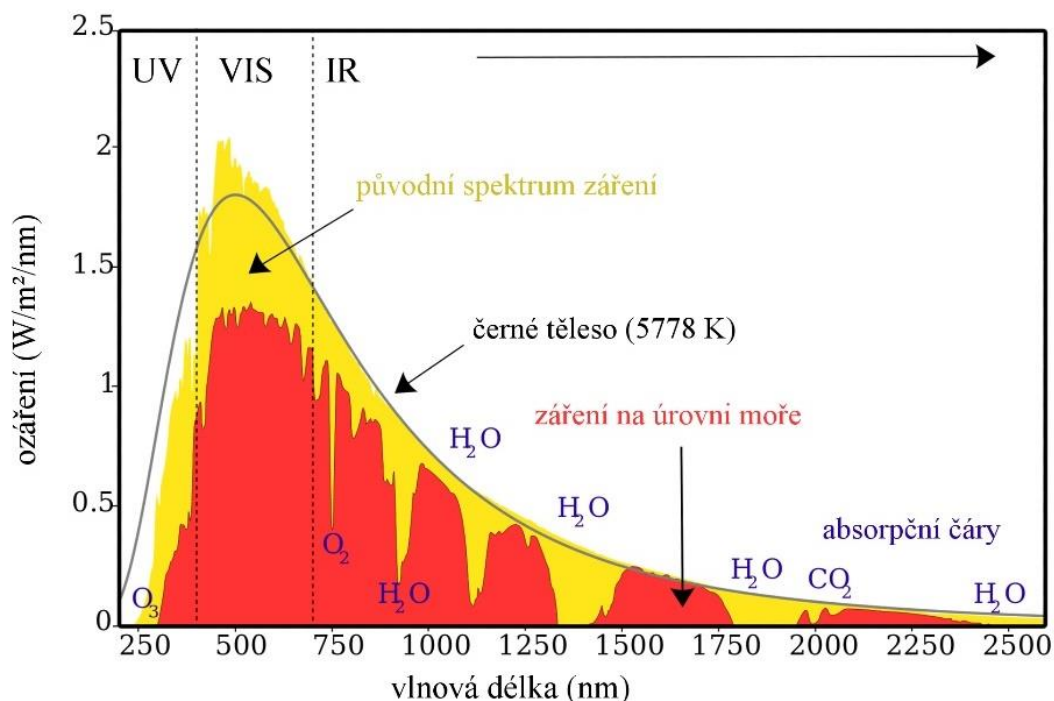


Obrázek 3: Pásová struktura pevných látek

Vodivost se u křemíku mění příměsí jiných prvků. Fotovoltaický jev je založen na záměrném znečištění polovodičového materiálu danými cizími atomy se specifickými parametry, čímž se změní celková vodivost látky. Tomuto procesu se říká dotování a používáme většinou trojmocné (In, B, Al, Ga) nebo pětímocné (Sb, As, P) prvky. V krystalické mřížce křemíku je tedy atom nahrazen např. pětímocným prvkem, pro vazbu s okolními jsou nutné pouze 4 elektrony a pátý elektron je lehce excitován dodáním energie zvenčí. Vzniká tak záporný nosič náboje (elektron překonal zakázaný pás a skočil do vodivostního). Křemík s příměsí pětímocného prvku tedy dodává do vodivostního pásu volné nosiče náboje, nazývá se donor a jedná se o polovodič typu N (negativní). Podobně křemík s příměsí trojmocného prvku má chybějící elektron, je zde tedy tzv. díra, nazývá se polovodičem typu P (pozitivní) a zásobuje vodivostní pás pozitivními nosiči náboje (děrami).

Mezi polovodiči PN páry elektron-díra volně difundují z jednoho prostředí do druhého ve snaze dosáhnout rovnováhy. Zvyšováním rovnováhy na styčném místě polovodiče P a N vzniká větší měrný odpor a tzv. hradlová vrstva. Tyto hradlové vrstvy vznikají také na rozhraní mezi polovodičem a kontakty (elektrody) uzavřeného elektrického obvodu, čímž dojde ke znemožnění průchodu proudu, neboť se vzájemně vyrovnají. V případě, že na tento PN přechod začne dopadat záření, vytvoří se tzv. hradlový efekt. Dopadající záření uvolňuje další elektrony, které díky uzavřenému obvodu začnou proudit obvodem, je generován tzv. fotoelektrický proud.

Křemík odpovídá svojí krystalovou strukturou diamantu, s tím rozdílem, že není průhledný a absorbuje záření pod 1100 nm. Absorbuje tedy fotony s energií větší než 1,1 eV, což odpovídá UV záření, viditelnému a části infračerveného. Obrázek 4 ukazuje spektrum slunečního záření s absorpční mezí křemíku.



Obrázek 4: Energetické spektrum slunečního záření po průchodu atmosférou pod úhlem 48° od normály (tzv. spektrum AM1,5) [4]

Energie zakázaného pásu je také energie nutná k uvolnění elektronu z valenčního pásu aby se mohl volně pohybovat materiálem a stát se tak aktivním nosičem náboje. Tato energie je hlavním faktorem určujícím vodivost pevných látek.

2.2 Materiály pro solární/fotovoltaické články

V současnosti rozlišujeme několik typů solárních článků, jejichž fyzikální princip převodu energií je vždy stejný, ale výroba, struktura a použité materiály se liší. Namátkově to jsou články tvořené pomocí na světlo citlivých barviv, které jsou jednoduché na přípravu, levné a měly (dnes jsou již překonány) poměrně velkou účinnost.

V dnešní době jsou populární články na bázi fotocitlivých kvantových teček, pracující na podobném mechanismu s rozdílem, že jsou deponovány ne do organických nebo metalorganických barviv, ale do anorganických pevných substrátů, jako je TiO_2 nebo AAO. Kvantové tečky mají vysoký absorpční koeficient, nastavitelnou šířku zakázaného pásu, několikanásobnou generaci excitonů (z angl. multiple exciton generation) atp. V únoru 2016 byla zaznamenána účinnost solárních článků tohoto typu přes 9 % [5].

Významnou částí QDSSCs článků je fotoelektroda, která je zpravidla vyrobena z nanokrystalů TiO_2 o velikosti 10–20 nm. Výhodou těchto nanokrystalů je jejich velký obsah povrchu pro dostatečnou absorpci kvantových teček. Články byly podstatně vylepšeny použitím TiO_2 s velmi jednotnou pravidelnou strukturou, jako například póry, nanodrátky, nanotyčinky a nanotrubičky, čímž se podstatně zpřístupnil pohyb nosičů náboje. Mimo jiné byly připraveny titanové fólie (připravené anodickou oxidací, jež přináší také větší povrch pro absorpci kvantových teček, velikost pórů 50–100 nm pro možnost zvýšení absorpce tekutého elektrolytu za účelem tvorby dobrých plošných spojů, dlouhou difusní vzdálenost elektronů přesahující 100 μm a efektivitu sběru elektronů téměř 100 %.

Zhang Lan et. al. testovali článek připravený z vysoce strukturovaných TiO_2 fólií, na jejichž přední stranu byly naneseny osvětlovací fotoelektrody formou kvantových teček CdS. Tento článek byl připraven metodou SILAR (z angl. Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) [5]. Jedná se o relativně novou metodu tvorby tenkých filmů, která je jednoduchá a se širokou škálou modifikací poskytuje snadnou metodu dopování vrstev. Nevyžaduje velmi vysokou čistotu materiálů a provádí se za pokojové teploty bez nutnosti použití vakua. Pokojová teplota procesu této metodě dává výhodou, neboť při jiných metodách jsou žádané vlastnosti použitých materiálů často nevratně narušovány vysokou teplotou. SILAR je relativně levná a dá se aplikovat na jakýkoli nerozpustný materiál jakéhokoli tvaru. Růst vrstev se dá určovat a pomocí stechiometrie můžeme realizovat různé struktury zrn vrstvy. U článků s aplikovanými kvantovými tečkami je využívána výhoda velmi velkého povrchu a relativně velkého průměru pórů šablony, do které jsou tečky díky metodě SILAR snadno deponovány s velkou hustotou pokrytí. Výše uvedení autoři připravili touto metodou solární články s účinností 3,22 % pod přímým slunečním ozářením (100 mW cm^{-2} , AM 1,5G).

QDSSCs jsou tvořeny mezoporézními polovodiči s širokým zakázaným pásem (obvykle TiO_2) jež jsou zcitlivěny nanokrystaly polovodičů s úzkým zakázaným pásem. Během dopadu záření jsou excitované elektrony přeneseny z polovodiče do substrátu (TiO_2 , AAO apod.), následovány difuzí na předním kontaktu. Mezitím kladné díry jsou přeneseny do elektrolytu. Koloidní kvantové tečky (z angl. Colloid Quantum Dots, CQD) dnes dosahují až 7% konverzní účinnosti. Ačkoli tato hodnota není dnes nijak závratná,

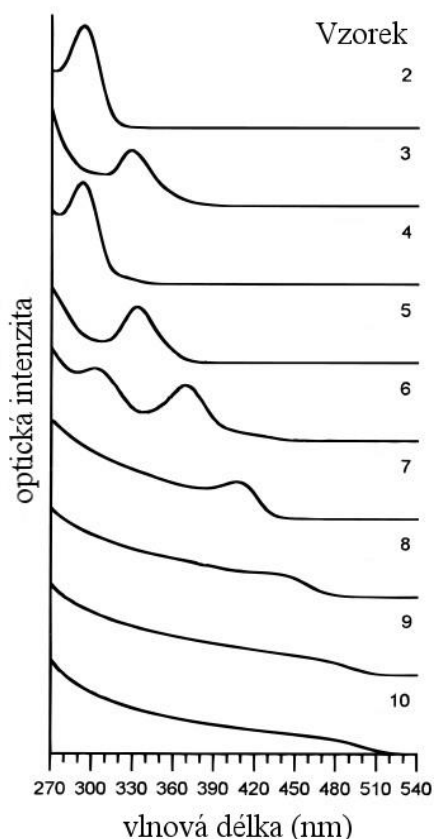
jejich teoretická hodnota účinnosti konverze leží až na 45 %. Jejich hlavní výhodou je, že po dopadu a absorpci jednoho fotonu kvantovou tečkou dojde k excitaci více než jednoho páru elektron-díra nebo jejich excitace, čímž se účinnost násobí.

2.2.1 Využití CdS ve fotovoltaice

Sulfid kademnatý je hojně využíván v aplikacích pro nelineární optické materiály, svítivé diody, solární články, elektroniku a díky širokému zakázanému pásu v optoelektronických přístrojích. Může být nazýván kadmiová žlutá nebo kadmiová oranž, je anorganická sloučenina, jež se běžně používá pro analytické a průmyslové účely. Je vysoce toxický pro lidské zdraví (karcinogenní) a nebezpečný pro životní prostředí. Při pokojové teplotě je v pevném (sypkém) skupenství, je žlutý až oranžovohnědý bez zápachu a proto se používá zejména jako pigment a při výrobě fotorezistorů citlivých ve viditelné a krátkovlnné infračervené oblasti. Umělé pigmenty založené na CdS jsou tepelně stabilní, odolné vůči chemikáliím, povětrnostním vlivům a světlu a také vysoce ceněny pro jejich průsvitnost. V historii byly používány v malířství a dnes díky analýze těchto pigmentů můžeme rozoznat padělky od originálů.

Sulfid kademnatý patří do skupiny II-VI, jedná se o polovodič s šířkou zakázaného pásu 2,62–2,77 eV s unikátními vlastnostmi jako je například odolnost vůči optické a chemické korozi. Dále schopnost rozkládat toxické organické sloučeniny, schopnost absorpce širokého spektra elektromagnetického záření a fotokatalytické vlastnosti během oxidačního ozáření nejrůznějších organických sloučenin. Ačkoli není úplně populární, jedná se o jeden z nejdůležitějších polovodičů. Dopováním dalších kovových prvků snižujeme energetický pás a tím zvyšujeme fotovoltaické vlastnosti. Pro srovnání šířka zakázaného pásu Si = 1,12 eV a Ge = 0,67 eV [6].

Již před koncem 20. století bylo zřejmé, že velikostí částic můžeme znatelně měnit jejich fyzikální chování. V případě polovodičových nanočástic, se hrana jejich absorpčního maxima snižuje se zmenšující se velikostí částic. Se správnou chemickou přípravou je pomocí velikosti částic možné si určovat konkrétní hodnoty šířky zakázaného pásu, magnetizace, tepelné kapacity a dalších vlastností, což je důsledek relativně se zvětšující potenciálové jámy elektronů. Absorpční spektrum se stává více nejednotné se zmenšující se velikostí, protože pásová struktura se zmenšuje na molekulární úroveň, čímž se zvětšují poměrné rozdíly energetických hladin (nejsou tak nahusto, pás je diferencován). Další vliv na tyto vlastnosti části má samozřejmě struktura jejich stavby. Jedním z kvantově mechanických jevů je tzv. „efekt kvantového uvěznění“ (z angl. Quantum Confinement Effect). Jedná se o jev, kdy je částice uvězněná v potenciálovém poli a její vlnová funkce může mít jen určitou polohu, protože na hranách jámy je pravděpodobnost výskytu nulová [7]. Obrázek 5 ukazuje spektra absorpce v UV-VIS oblastech pro 9 roztoků CdS v dimethylformamidu, ve kterých byly použity postupně menší a menší částice CdS. Měřením spektrální absorpce vyšlo najevo, že maximum absorpce, se s klesající velikostí nanočástic posouvá ke kratším vlnovým délkám. Se zmenšující se velikostí částic je absorpční spektrum více strukturované. To je způsobeno zvyšujícím se účinkem kvantového uvěznění.



Obrázek 5: Posun absorpční hrany ke kratším vlnovým délkám s klesající velikostí nanočástic CdS. Vzorek 2 představuje nejmenší částice (1,3 nm), vzorek 9 největší (12 nm). Převzato a přeloženo z [7]

2.2.2 Solární články na bázi CdS

Od roku 1976 do současnosti evidujeme celkem přes 25 základních typů solárních článků, jež mohou být modifikovány použitím nejrůznějších kombinací anorganických i organických materiálů a vytvářet tak nepřehledné množství kombinací [3]. V současnosti je můžeme rozdělit do pěti hlavních skupin. Nejdelší historii mají skupiny článků na bázi **tenkých filmů a krystalického křemíku (již od roku 1976)**. O pár let později se objevily články **jednovrstvých technologií** (z angl. single-junction) a v devadesátých letech nastal vývoj **článků vícevrstvých** (z angl. **multijunction cells**). Po roce 2000 zažívají největší rozmach články poslední skupiny, tzv. **novodobé**, kam patří technologie jako dye barviva, organické články, anorganické články, perovskite minerály, kvantové tečky, tandemy (kombinace tenkovrstvých technologií), atd.

Ačkoli poslední skupina novodobých článků slibuje nejvyšší konverze energie v krátké budoucnosti, momentálně jsou na pomyslném vrcholu články vícevrstvých technologií, kam patří například třívrstvé tzv. koncentrátorové články. Společnost Fraunhofer ISE ohlásila tiskovou zprávou v prosinci 2014, že u waferu vázaného na solární koncentrátorový článek se čtyřmi vrstvami: GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs, bylo dosaženo účinnosti 44,7 %, což je v současnosti nepokořený rekord [8].

Tenké vrstvy na bázi CdS jsou často využívány na přelomu tisíciletí jako vstupní vrstva v tenkovrstvých polykrystalických člancích [9]. V těchto byly často zahrnuty technologie využívající CdTe, CIS a CIGS (názvy vycházející ze zkrácené verze jmen

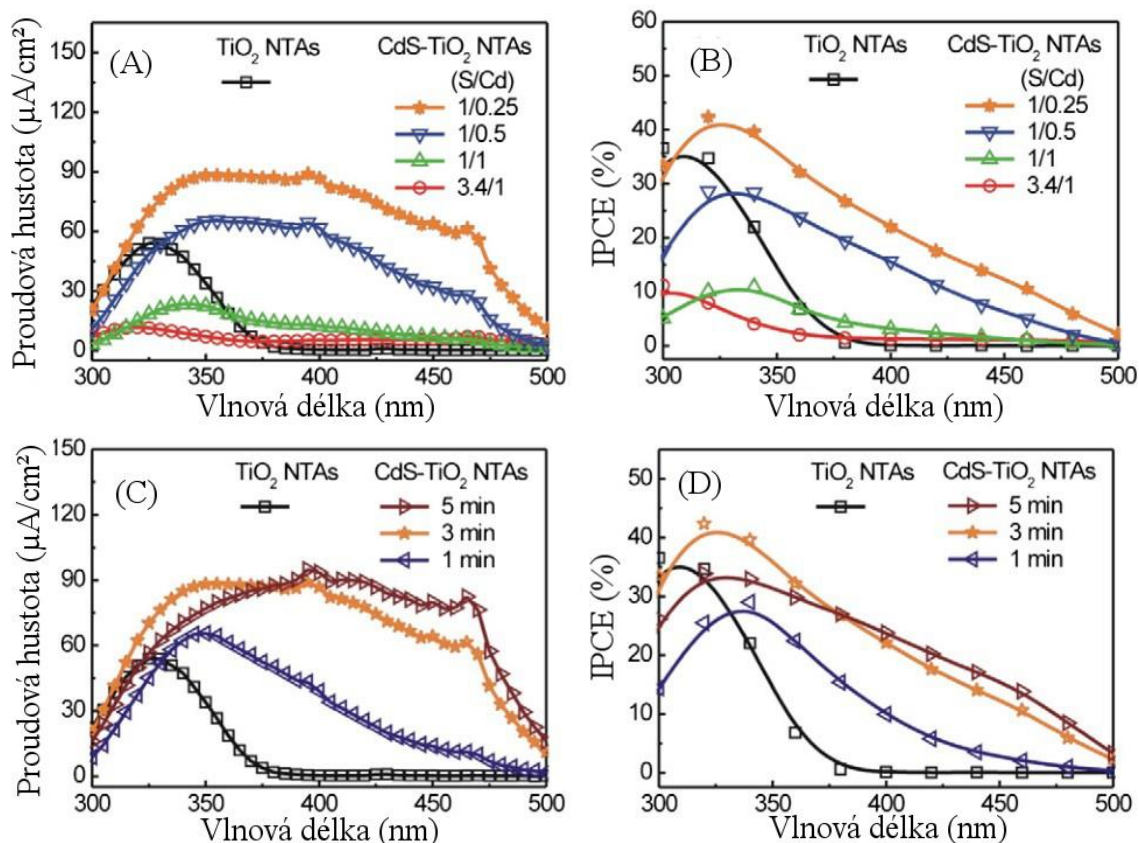
prvků Cu, In, Ga a Sn) jako PN přechody. Skupina čínských vědců připravila CdS nanočástice deponované na TiO₂ nanotrubičkách za pokojové teploty pomocí elektrodepozice [9]. Šířka zakázaného pásu v TiO₂ ve fázi Anatas v tomto experimentu byla 3,2 eV. Použitím polovodičů s užším zakázaným pásem, v tomto případě CdS (2,42 eV) můžeme efektivně rozšířit spektrum absorpce dopadajícího záření.

Dnes je elektrodepozice nanočástic CdS při pokojové teplotě stále výzvou. Nanočástice syntetizované ve vodném roztoku jsou téměř vždy velké (v řádech ~100 nm) a shlukují se u vstupu do pórů, reaktanty iontů vodného roztoku se dovnitř pórů dostávají nesnadno. To lze vyřešit použitím organického roztoku (například dimethylsulfoxidu, DMSO) s nízkým povrchovým napětím, čímž se zvýší smáčivost. Důsledkem jsou částice CdS o velikostech kolem 50 nm. Pro takovou syntézu jsou zpravidla potřebné vyšší teploty (110 °C), ošetření ultrazvukem proti shlukování nebo přidání benzenových aditiv pro rozpuštění síry v DMSO. I tak však zůstává problém shlukování částic u vstupu do pórů nedostatečně vyřešen.

Kunpeng Xie et. al. tento problém vyřešili a připravili nanotrubičky TiO₂ s velikostí pórů 80–150 nm a délkou 700–900 nm [10]. Je prokázáno, že při elektrodepozici při vysokých koncentracích Cd²⁺ a vysokých teplotách (50–100 °C) vznikají vždy velké nanočástice. Pomocí správného nastavení depozičního času a stanovených (velmi malých) molárních koncentrací byly za pokojové rovnoměrně deponovány nanočástice CdS 7–25 nm i na vnitřních stěnách trubiček. Srovnáním tří pokusů bylo prokázáno, že množství a velikost částic CdS se zvyšuje s rostoucím časem. Účinnost konverze záření byla spočítána pomocí vzorce (3) pro IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) viz dále.

Na následujících obrázcích jsou vyobrazeny účinnosti konverze těchto připravených nanostruktur. Zkratka NTAs znamená pole nanotrubiček (z angl. Nanotube Arrays). Legenda vpravo vždy ukazuje, jaký byl poměr iontů síry a kadmia v roztoku použitém pro syntézu nanočástic CdS. Obrázek 6 ukazuje grafy (A) (B), které vyjadřují proudovou hustotu a účinnost konverze jako odezvu na dopadající záření pro roztoky s různými poměry iontů S/Cd při depozičním čase tři minuty. Na obrázcích (C), (D) byl poměr iontů S/Cd = 1/0,25 a jsou zobrazeny proudové hustoty a účinnosti pro různé časy depozice.

Vědci z Číny prokázali vyšší fotovoltaický výkon u nanotrubiček TiO₂ s otevřeným koncem pomocí CdS nanočástic [11]. Je zřejmé, že při depozici do uzavřených pórů se kvantové tečky nemohou dostat až na dno a také že se shlukují u vstupu do póru. Nanotrubičky připravené anodizací mohou při otevření druhého konce absorbovat mnohem více nanočástic. Tabulka 1 ukazuje fotovoltaické parametry takto připravených článků: PCE účinnost konverze energie (z angl. Power Conversion Efficiency) = 1,64 %, J_{sc} (hustota proudu na krátko) = 4,91 mA/cm², V_{oc} (napětí nezátíženého zdroje) = 0,62 V a FF = 54,3 %. Pro srovnání, parametr PCE je třikrát vyšší ve srovnání s QDSSC v nanotrubičkách se slepým koncem. Obrázek 7 ukazuje přehledné srovnání absorbance v závislosti na vlnové délce pro různé nanotrubičky titania.



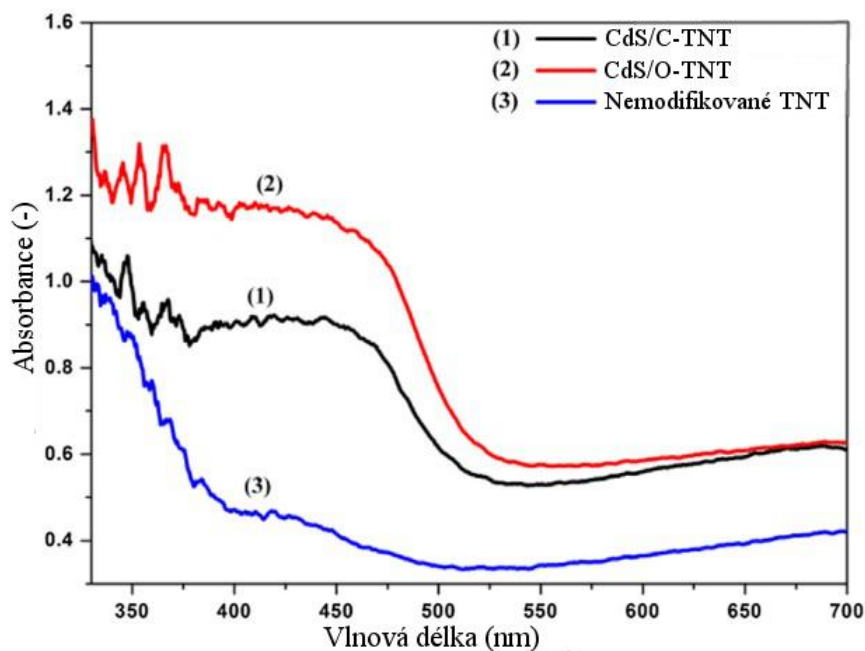
Obrázek 6: Velikost fotonového proudu a účinnost konverze v závislosti na vlnové délce. Legenda vpravo vyjadřuje poměry S/Cd iontů v použitých elektrolytech elektrodepozice. Převzato z [10].

Tabulka 1: Změny parametrů fotovoltaického článku v návaznosti na různé struktury [11].

Fotoanoda	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Nemodifikované TNT	0,36	0,11	44,7	0,018
CdS/C-TNT	0,57	1,55	52,2	0,46
CdS/O-TNT	0,62	4,91	54,3	1,64

Srovnání je uvedeno pro nemodifikované nanotrubičky, dále pro trubičky s uzavřeným (CdS/C-TNT) koncem a pro trubičky s otevřeným koncem (CdS/O-TNT)

Liou et al. nechali ošetřit póry na jejich konci namočením membrány do 0,5% roztoku kyseliny šťavelové při teplotě 90 °C na dobu 12 hodin, čímž získali nanotrubičky otevřené na obou stranách. Odleptání dna pórů lze také provést pomocí roztoku kyseliny fluorovodíkové, jak uvádí práce Albu et al. [12]. Další metodou odstranění dna je zvýšení napětí na konci anodizačního procesu při výrobě pórů. Zvýšené napětí proděraví póry a odlopuje membránu od pevného substrátu, na kterém je vytvářena. Ve srovnání s chemickým odleptáváním je tato metoda jednodušší, snadno kontrolovatelná a ekologická [13,14]. Ačkoli je výhoda nanotrubiček nesporná, až do roku 2013 nebyly předmětem velkého zájmu zkoumání.



Obrázek 7: Grafické znázornění změny absorbance po aplikaci CdS nanočástic [11].

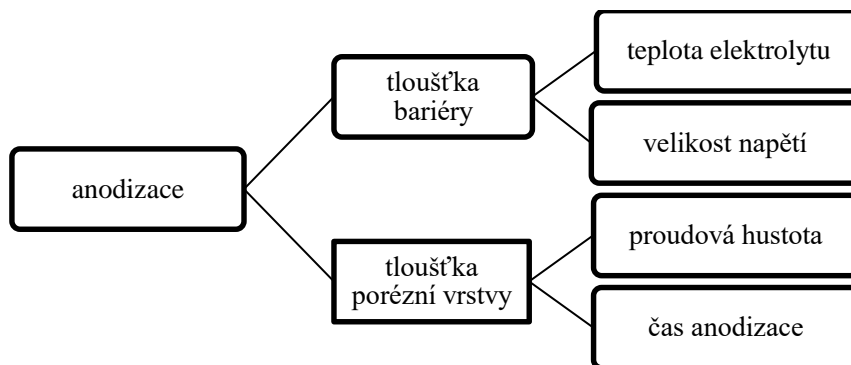
2.3 Metody deposice CdS do AAO

2.3.1 Příprava AAO nanoporézní šablony

Anodicky oxidovaný hliník je chemicky odolný materiál a v našem použití tvoří strukturu membrány s pravidelně uspořádanými nanopóry. Jedná se o nosič, na kterém můžeme vytvářet další vrstvy nebo do kterého můžeme nanášet nanočástice například pomocí elektrodepozice. Dnes je možné vyrobit tenké filmy z AAO s velikostmi pórů v řádech Bohrova poloměru ($5,29 \times 10^{-11}$ m) pro polovodičové excitony (vygenerované páry elektron-díra) makro objektů, což má za následek, že bereme v úvahu efekty kvantového uvěznění, a to nejen v radiálním, ale i axiálním směru [15].

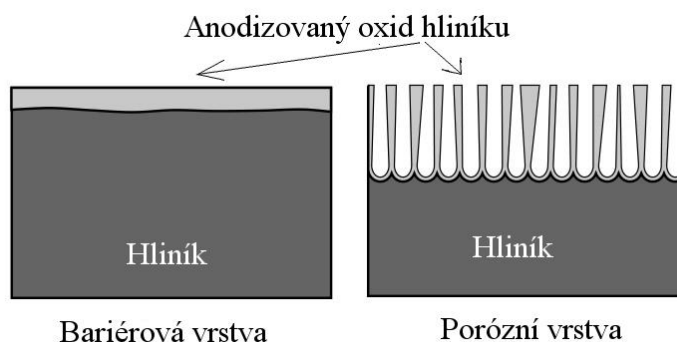
Výroba aluminové šablony je důkladně prozkoumána v mnoha publikacích a v následujícím textu popíšeme pouze známý dvou krokový proces. Proces výroby je velmi komplexní a odvíjí se od mnoha parametrů, které se vzájemně ovlivňují a jejichž výsledná superpozice přináší vždy mírně odlišné parametry výsledné struktury. Parametry ovlivňujícími proces jsou zejména: použitá kyselina pro roztok elektrolytu, jeho koncentrace, anodizační napětí, čas anodizace, teplota, případné rozdělení anodizace na více kroků a čistota hliníku a jeho příprava. Díky přesně specifikovaným krokům můžeme vytvořit porézní vrstvy s pravidelnou hexagonální strukturou, rovnoměrným povrchem, konstantní tloušťkou stěn, velikostí pórů a jejich vzájemnou vzdáleností.

Jednou z nejvíce používaných metod je metoda elektrochemické oxidace, kterou nazýváme anodizace. Můžeme připravit dva základní typy oxidu: neprostupnou bariéru nebo výše zmíněnou porézní vrstvu. Při výrobě je velmi důležitý čas anodizace, kdy v podstatě na začátku vytváříme bariéru, ze které následně vzniká porézní vrstva. Tloušťku bariéry ovlivňujeme teplotou elektrolytu, ale zejména anodizačním napětím. U porézní struktury se pak tloušťka odvíjí od proudové hustoty procházejícího náboje a času celého procesu.



Obrázek 8: Zjednodušené schéma faktorů ovlivňujících elektrochemickou oxidaci.

Je nutno vzít v úvahu, že vliv na výslednou strukturu mají úplně všechny uvedené činitele, nicméně v procesu tvorby ať už bariéry nebo porézní vrstvy, se některé projevují více a některé méně. Nejprve vzniká bariérová vrstva, ze které potom rostou póry, viz Obrázek 9. Je všeobecně přijímaným faktem, že silně přilnavá, neporézní a izolační vrstva anodizovaného hliníku (tzv. bariéra) je vytvářena převážně v neutrálních elektrolytech s $\text{pH} = 5-7$, ve kterých je anodizovaná vrstva velmi tenká a prakticky nerozpustná. Bariéra odděluje porézní vrstvu od hliníku a její mohutnost je přímo úměrná použitému anodizačnímu napětí ($10-4 \text{ \AA/V}$) [15].



Obrázek 9: Schematické znázornění struktury v průběhu anodizace. Převzato z [16,17]

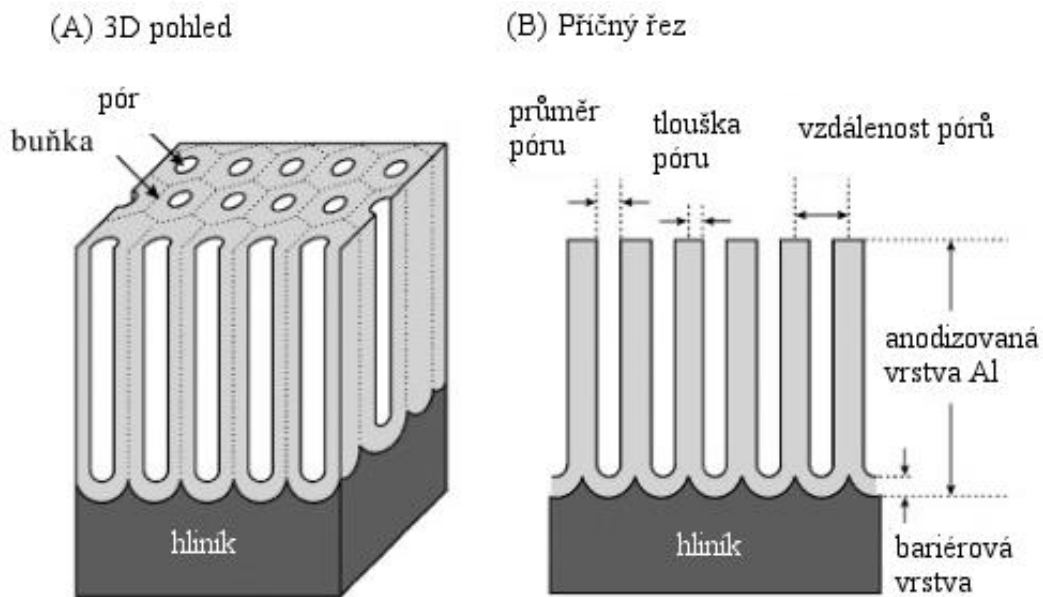
Pro tvorbu porézních vrstev potřebujeme elektrolyty, ve kterých je oxid hliníku lehce rozpustitelný. Nejvíce dostupné a vhodné elektrolyty jsou roztoky kyseliny sírové (H_2SO_4), fosforečné (H_3PO_4), chromsírové ($\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) a šťavelové ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) používané při různé koncentraci.

V roce 1996, padesát let po objevu kolmého, avšak neuspořádaného růstu pórů na povrchu hliníku při elektrochemické oxidaci, byla představena téměř ideální nanoporézní šablona z oxidu hliníku pomocí dvou krokové anodizace [18].

AAO je hojně používána, jelikož se dnes již komerčně vyrábí, je levná, můžeme snadno ovlivňovat velikost a hustotu pórů a poměr velikosti pórů k celkové ploše membrány. Pro úplnou analýzu šablony měříme následující parametry:

- Průměr póru = tj. velikost na jeho vstupu. Ideální póry mají konstantní průměr po celé jejich délce.
- Porozita = materiál je porézní (může být mezoporézní, nanoporézní atd.), jedná se o poměr povrchu pórů k celkovému obsahu plochy. Velikost tohoto parametru je důležitá pro elektrochemickou depozici. Standardní porozita je okolo 20 %.
- Mezipórová vzdálenost = vzdálenost mezi jednotlivými póry, viz Obrázek 10.

- Hustota pórů = udává, kolik se jich vytvořilo na dané ploše.
- Tloušťka stěn = každý pór je vymezen stěnami o specifikované tloušťce.
- Tloušťku vrstvy = parametr udávající celkovou mohutnost anodizované vrstvy.



Obrázek 10: Idealizovaná struktura AAO šablony. Převzato z [16,17]

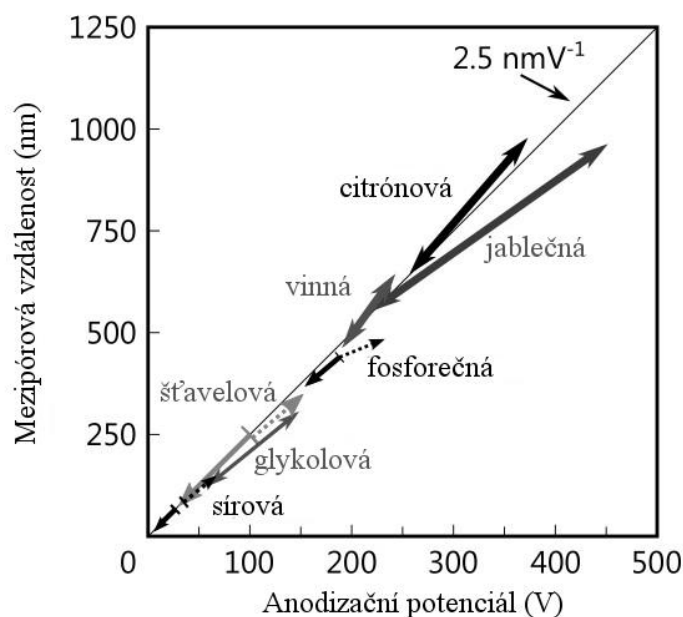
Velikost průměru pórů můžeme ovlivnit pomocí chemického leptání (rozšiřování) nebo pomocí metody ALD (Atomic Layer Deposition) již lze póry naopak zúžit. ALD je depoziční metoda tvorby tenkých vrstev s kontrolou tloušťky v řádech jednotlivých atomů [19]. Pomocí těchto nástrojů lze vytvářet totožné póry s průměrem 5–300 nm. Průměr póru D_p lineárně závisí na anodizačním potenciálu:

$$D_p = \lambda_p \cdot U, \quad (2)$$

kde λ_p je poměrná konstanta přibližně $1,1 \text{ nmV}^{-1}$ a U je anodizační napětí (V). Pro určení vzdálenosti mezi póry D_c můžeme použít stejný vzorec s konstantou $\lambda_c = 2,5 \text{ nmV}^{-1}$.

$$D_c = \lambda_c \cdot U. \quad (3)$$

Obrázek 11 ukazuje srozumitelnější představu. Každý elektrolyt má určitý vymezený rozsah pracovního napětí, který je shora omezen „break-down“ napětím (napětí tak vysoké, že dojde k nekontrolované oxidaci a vzorek se spálí. Dolní hranice je dána napětím, pod jehož hodnotami oxidace neprobíhá. Například pro elektrolyt kyseliny sírové je rozmezí 10–25 V, kyseliny šťavelové 40–80 V a fosforečné 150–200 V.



Obrázek 11. Anodizační potenciál ovlivňující velikost mezipórové vzdálenosti pro jednotlivé kyseliny. Převzato z [17].

Samotný proces dvou krokové výroby je následující. Nejprve je povrch hliníku vyčištěn a vyleštěn, poté začneme s anodizací. V závislosti na žádoucích parametrech výsledné struktury zvolíme elektrolyt, anodizační napětí, teplotu, čas a další proměnné anodizačního procesu. V prvním kroku se vytváří bariérová vrstva, ze které rostou póry. Mohou volně přecházet jeden v druhý, stěny nemají konstantní tloušťku a dochází k různým defektům, nicméně jejich umístění se pomalu formuje do hexagonální struktury. V tomto prvním kroku vytváříme tzv. předobraz výsledné šablony a na jeho konci provedeme selektivní leptání, tj. odstraníme svrchní vrstvu oxidu tak, že zůstanou pouze naznačená pokračování vznikajících pórů.

V následujícím druhém kroku pokračujeme s anodizací za stejných podmínek, přičemž struktura šablony a pórů je již blízká ideální představě. V závislosti na čase a dalších faktorech, které jsme zvolili, vytváříme šablonu. Tyto zvolené proměnné by měly zůstat stejné od samotného začátku procesu. Po dokončení anodizace zbývají různé úpravy v závislosti na dané aplikaci.

Pro naše potřeby bude nutné odleptat hliník na spodní straně vzorku a otevřít dna pórů, abychom získali nanoporézní membránu. Leptání je možné provést pomocí hydroxidu sodného (NaOH).

Pro názornou představu je přiložena Tabulka 2, která uvádí základní procesní veličiny při výrobě nanoporézní struktury hliníku v roztoku kyseliny fosforečné a následné parametry takto vytvořené šablony.

Tabulka 2: Strukturální parametry nanoporézní šablony připravené za různých podmínek v kyselině fosforečné. D_p = průměr pórů, D_c = mezipórová vzdálenost, α = porozita, n = hustota pórů. Převzato a přepsáno z [17].

c (M)	t (°C)	U (V)	D_p (nm)	D_c (nm)	α (%)	n (cm ⁻²)
0,04-0,4	-1 do 16	160	170-200	n.a.	14,0-26,0	$5,0 \times 10^{12}$

0,1-0,25	0	195-235	130-n.a.	420-480	8,7-n.a.	6,5-n.a. $\times 10^8$
0,1	3	195	158,4	501	9,0	4,6 $\times 10^8$
0,3-1,1	0	195	n.a.	500	n.a.	4,6 $\times 10^8$
0,4	25	80	80	208	13,4	3,1 $\times 10^9$
0,4	25	5-40	20,8-74,7	23,5-105,4	80,0-50,5	n.a.
0,42	23,9	20-120	33	73-274		18,9-0,9 $\times 10^9$
0,42	25	87-117,5	64-79	236-333	n.a.	n.a.
0,53	n.a.	40-120	60-200	n.a.	n.a.	n.a.
1,1	3	160	n.a.	420	n.a.	6,5 $\times 10^8$

2.3.2 Depozice CdS do AAO nanoporézní šablony

Implementace nanočástic do předem připravených nanoporézních AAO struktur dnes nabízí několik možností. Některé jsou komplikované, jiné drahé, další jsou kombinací několika různých metod. Podle použité metody, zvolených parametrů a struktury, jsou vytvářeny nanotečky, nanotyčinky nebo nanodrátky. Rozdíl je v jejich poměru průměr vs. délka struktury. Nanotyčinky mají poměry přibližně 1:2, 1:3 či více, kdežto nanodrátky mají zpravidla průměr v nm a délku v μm , poměr je tedy o mnoho desítek větší. V následujícím textu jsou uvedeny jednotlivé principy a konkrétní příklady metod.

K tvorbě 1D nanostruktur (nanodrátků) sulfidu kademnatého bylo doposud využito několika rozlišných postupů, například nejznámější elektrochemická syntéza s použitím předpřipravené šablony [15] nebo laserová ablace [20], metoda vypařováním [21] (z angl. Vapor-Liquid-Solid, VLS), metoda koloidních micel [22], solvotermální syntéza [23], atd. Snad nejrozšířenější metodou je syntéza pomocí předpřipravených nanoporézních membrán díky snadné kontrole rozměrů, nízké nákladnosti a jednoduché výrobě.

2.3.2.1 Depozice pomocí vakua

Lutich et al. provedli experiment se syntézou (z angl. seeded-type) CdSe/CdS nanočástic typu jádro/obal s úzkým rozložením ve formě nanotyčinek [24]. V jejich experimentu byly vytvořeny nanotyčinky s poloměrem 5 nm a délkou 26 a 42 nm. Plnění nanopórů membrány bylo provedeno ve vakuové komoře ponořováním do roztoku toluenu s nanočásticemi CdSe/CdS. V komoře bylo udržováno po dobu 2 min vakuum 0,01 Pa. mbar, načež vzniklým podtlakem v pórech po otevření komory byl roztok s nanočásticemi vtáhnut dovnitř. Poté byla AAO šablona sušena ve vakuu po dobu 20 minut za účelem odstranění kapalin. Celý proces byl několikrát opakován. Bylo zjištěno, že lineární polarizace dopadajícího záření je mnohem silnější u krátkých nanotyčinek (53 %), kdežto u dlouhých světlo nebylo polarizováno téměř vůbec.

2.3.2.2 Přímá depozice pomocí chemické lázně

Pomocí tzv. chemické lázně (z angl. Chemical Bath Deposition, CBD) byly uloženy nanočástice CdS ve formě rovných nanodrátků s polykrystalickou hexagonální strukturou do aluminové membrány. Základní myšlenkou této metody je využít velikosti pórů, kterou můžeme ovlivňovat, k usměrňování velikosti nanodrátků a tedy přímo vytvářet struktury sulfidu kademnatého podél stěn těchto pórů [25].

Už v roce 2002 byly vytvořeny rovnoběžné nanodrátky CdS pomocí chemické lázně, vakua v komoře, vysoké teploty 750 °C a dodávání N₂ velmi vysoké čistoty. Nanodrátky byly stejného průměru (60 nm) díky depozici do předem vyrobené nanoporézní šablony AAO. Šablona byla vytvořena z čistého hliníku (99,99%), žíhaného při teplotě 500 °C po dobu dvou hodin ve vakuu.

Dále byl hliníkový plíšek anodizován při teplotě 16 °C v roztoku kyseliny šťavelové při konstantním napětí 42 V po dobu tří hodin. Po patričné úpravě byla vzniklá vrstva anodizována dalších 10 hodin za stejných podmínek. Vzniklé póry byly otevřeny položením vzorku spodní stranou do kyseliny fosforečné po dobu 90 minut při teplotě 30 °C. Do takto vzniklé nanoporézní membrány byl uložen sulfid kademnatý pomocí chemické lázně. Reakcí 0,02 M CdCl₂; 0,05 M (NH₂)₂CS a 0,05 M NH₄Cl ve vodném roztoku s NH₃·H₂O jako komplexním činidlem. Lázeň měla 80 °C, trvala 20 min a poté byl vzorek usušen a žíhán při 300 °C po dobu jedné hodiny v čistém N₂.

Srovnáním s elektrodepozičními metodami a metodou transportu chemického roztoku (z angl. Chemical Solution Transport, CST) je metoda CBD efektivnější, má nižší náklady, a navíc je vhodnější při přípravě tenkých vrstev. Je snadné vyrobit nanodrátky jiných průměrů pomocí úpravy výrobního procesu nanoporézní šablony. Navíc se vědci domnívají, že touto metodou nanodrátky vznikají ion po iontu, což má za následek, že je možné deponovat sloučeninu CdS i do opravdu malých pórů (v řádech jednotek nanometrů).

2.3.2.3 Syntéza mechanicky uzavřenou sublimací CdS do AAO

Jiný přístup představil tým vědců z Pekingu [26], který vychází z nápadu uzavřené sublimace (z angl. Closed Space Sublimation, CSS) z roku 1963 pro růst stejně orientovaných struktur GaAs na Ge šabloně. Princip metody spočívá v uložení žádaného materiálu velmi blízko k substrátu. Jeho sublimací se výpary dostanou přímo do připraveného substrátu. Konkrétní příklad syntézy metodou uzavřené sublimace je následující.

Nejprve byla připravena aluminová šablona s velikostí pórů přibližně 50 nm pomocí dvou krokového procesu [27]. Proces depozice CdS se v tomto případě skládá ze tří kroků. Čistý sulfid kademnatý nasypeme do hliníkové vaničky jako zdrojový materiál k vypařování. Šablonu umístíme přímo několik centimetrů nad vaničku otevřenými póry ke zdroji. Vanička je poté uložena do křemenné pece.

Ve druhém kroku je pec několikrát přečerpána čistým dusíkem k odstranění zbytků kyslíku. Zahřejeme pec na 750 °C. Palivem je konstantní přítok N₂ 50 ml/min po dobu 40 min. Kanálky šablony jsou v tomto kroku postupně plněny odpařovaným CdS. V posledním třetím kroku je šablona se zapuštěnými nanodrátky CdS ponořena do 6 M vodného roztoku NaOH k odstranění zbytků hliníku. Zbylý produkt (nanodrátky) je přefiltrován a usušen.

Takto připravené nanodrátky byly tedy připraveny bez přídavných katalyzátorů, za relativně snadno dostupného vakua a měly průměr 40 nm, díky předem takto připravenému nanoporéznímu substrátu. Měřením byl potvrzen výpočet, že energie zakázaného pásu nanodrátků byla 2,38 eV.

2.3.2.4 Depozice v kapalně fázi

Další metodou depozice v kapalně fázi (z angl. Liquid Phase Deposition, LPD), je kombinace využití jader CdS pomocí CBD a TiO₂ jako pláště pomocí LPD [28]. Použití metody LPD nám umožňuje kontrolovat tloušťku TiO₂ pláště díky přesně stanoveným

podmínkám chemické reakce. S touto metodou byly vytvořeny polykrystalické spojitě nanodrátky CdS v trubičkách oxidu titaničitého v podobě koaxiálního kabelu.

Oxid titaničitý resp. AAO šablony byly nejprve ponořeny do vodného roztoku $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$. Poté co Cd^{2+} částice roztoku kapilárními silami pronikly do pórů šablony, byla tato umyta destilovanou vodou a usušena dusíkem. Poté byla šablona ponořena do vodného roztoku TAA (thioacetamid) se stejnou koncentrací, ale delším časem pro zajištění, aby krystaly CdS mohly dobře růst. Procedura je opakována tři až pětkrát a nakonec je šablona AAO rozpuštěna k uvolnění nových $\text{CdS}@\text{TiO}_2$ koaxiálních nanotrubiček.

2.3.2.5 Elektrochemická depozice

Jednou z nejvíce rozšířených metod implementace polovodičů do AAO struktur je metoda elektrochemické depozice [29]. Například syntéza CdS nanodrátků v pórech použitím podprahového napětí (z angl. Underpotential Deposition, UPD). Vědci z turecké Univerzity Sakarya vytvořili nanodrátky formované ve vodném roztoku CdSO_4 , kyselině ethylen-di-amin-tetra octové (EDTA) a Na_2S při pH 4. Nanodrátky měly průměr přibližně 90 nm a jejich délka byla max. 7 μm , které byly tvořeny nanočásticemi o velikosti přibližně 6 nm. Díky jevu kvantového uvěznění měly takto připravené nanodrátky modrý posun absorpční hrany $k \lambda = 488 \text{ nm}$. Při jejich postupu použili šablonu tvořenou ze zlata jako pracovní elektrodu (která byla napařena na Al šablonu). Druhou elektrodu tvořil drát z platiny. Před každým pokusem byl elektrolyt profukován čistým dusíkem po dobu 15 minut. Jejich proces probíhal při napětí -500 mV a trval obvykle 5-7 hodin. Pro elektrodepozici Cd a S v rozmezí UPD potřebujeme držet konstantní napětí na elektrodě mezi redoxním pro anionty CdEDTA^{2-} a oxidativním pro anionty S^{2-} . Pak se atomy Cd a S začnou ukládat na povrchu elektrody a společně tvořit sloučeninu CdS. Jelikož napětí není dostatečně velké pro vytvoření makro objemu (z angl. bulk deposition), nedojde k depozici CdEDTA^{2-} na kadmium nebo S^{2-} na síře a tím je obhájěn fakt, že se formuje sloučenina CdS, a to atom po atomu.

Podobný modrý posun absorpční hrany byl pozorován také u solvotermální depozice. Solvotermální technika je metoda chemické syntézy používaná pro přípravu sloučenin s různými morfologiemi. V současnosti získala pozornost a rozvinula se v důležitou metodu přípravy tuhých látek pomocí molekulárních rozpouštědel používaných při středních teplotách (100–400) °C. Solvotermální technika používá pro přípravu práškových materiálů organická rozpouštědla jako ethanol, aceton, ethylen glykol. Morfologie připravených prášků závisí na použitém rozpouštědle, koncentraci reaktantů, teplotě a pH roztoku. Nicméně, v případě že je jako rozpouštědlo použita voda používá se název hydrotermální syntéza.

Vědcům z Turecké univerzity Sakarya se podařilo syntetizovat nanodrátky CdS v šabloně z AAO pomocí elektrodepozice použitím podprahového napětí při pokojové teplotě. Nanodrátky byly vytvořeny ve vodném roztoku CdSO_4 , kyseliny ethylen-diamin-tetra-octové a Na_2S při pH 4. Zajímavostí je, že při vyšetření spektroskopickou metodou disperze energie (z angl. Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) byl zjištěn poměr kadmia a síry jedna k jedné. Měřením absorpce v UV a viditelném spektru bylo zjištěno posunutí spektrální čáry na 488 nm, což je způsobeno efektem kvantového uvěznění.

Techniky elektrochemické depozice jsou levnější, proveditelné za pokojových teplot a tlaků, a poskytují kontrolu nad tloušťkou vrstev. Jednou z metod spadající do této kategorie je ECALE (z angl. Electrochemical Atomic Layer Epitaxy) ve volném překladu se jedná o orientovaný růst monokrystalických vrstev pomocí elektrochemické anodizace

na atomární úrovni. Metoda ECALE je v podstatě chemická reakce limitovaná podprahovým napětím a vytváří výslednou sloučeninu tvořenou prvky jednotlivých použitých roztoků. Nicméně je velmi časově náročná a vyplývá se při ní mnoho destilované vody z důvodu častého oplachování po každém kroku depozice. V minulosti byly vytvářeny nanodrátky CdS také v roztoku CdCl₂ a prosté síry, ale velká potřebná teplota a drahý organický reaktant (dimethyl-sulfoxid) tuhle metodu činí nákladnou.

Vzorový příklad elektrochemické depozice byl popsán například v [15], ve kterém vědci z Kanady použili AAO tenké vrstvy připravené pouze jedno krokovou metodou a provedli několik experimentů, jejichž výsledky shrnuje následující Tabulka 3. Po každém dokončení anodizace bylo napětí snižováno po 5 V každých 5 min z důvodu ztenčení bariéry na dně pórů, což bylo užitečné v následujícím procesu depozice CdS. Průměry pórů 9–25 nm mohly být zvětšeny částečným rozpuštěním v kyselém roztoku 0,1 M H₃PO₄ při teplotě 40 °C s různým časem. Průměry 35 nm byly realizovány v kyseliny fosforečné rovnou.

Depozice byla provedena v roztoku 0,055 M CdCl a 0,19 M síry rozpuštěné v dimethyl-sulfoxidu (DMSO) při teplotě 100–160 °C a střídavém napětí 30–50 V při frekvenci 60–500 Hz. Napětí bylo připojeno na hliníkovou destičku a druhou elektrodu z grafitu po dobu 5–60 min. Možnost použití střídavého napětí je uskutečněna díky korigované struktuře bariérové vrstvy. Ačkoliv je průběh napětí sinově symetrický, proud je vyšší během katodických polovin cyklu, což umožňuje depozici bez následujícího odbourávání deponované vrstvy v anodických polovinách cyklu.

Podobné podmínky depozice byly použity vědci z Chicaga pro totožný roztok byla teplota pro různé nastavení tentokrát v rozmezí mezi 120–150 °C [30]. Byla použita konstantní proudová hustota 15 mA/cm² s depoziční rychlostí 25–30 nm/s.

Běžně se bariéra odleptává a kovová elektroda bývá napojena na otevřené otvory a bývá použito stejnosměrné napětí. Nicméně pro vzorky s velmi úzkými průměry pórů tento postup funguje pouze tehdy, když jsou anodizované vrstvy bez defektů a prasklin – v tom případě se totiž depozice stane dominantní na těchto prasklinách. Výroba bezchybných vrstev je náročná, pokud jsou však průměry pórů dostatečně velké, aby „potlačily“ depozici na prasklinách, můžeme použít stejnosměrné napětí.

Použitím střídavého napětí a korekcí bariérové vrstvy tento problém eliminujeme i pro vrstvy s velmi malými póry, jelikož korekce defektů projevující se pouze během katodické poloviny cyklu jsou reverzní. Tabulka 3 ukazuje, že velikost pórů se zvětšuje s rostoucí teplotou. U_a vyjadřuje použité napětí, t_a je teplota elektrolytu, τ_a pak čas anodizace, h délka póru a D_p jeho průměr.

Tabulka 3: Anodizační podmínky a parametry výsledné vrstvy. Převzato a přeloženo z [15].

	Anodizační podmínky			Parametry vrstvy	
	U_a	t_a	τ_a	h	D_p
Elektrolyt	V	°C	min	μm	nm
1,2 M H ₂ SO ₄	15	1–2	90	2,8	9±0,9
1,2 M H ₂ SO ₄	15	6–8	80	2,9	10±1,0
1,2 M H ₂ SO ₄	15	12–14	40	3,0	11±1,1
0,23 M H ₂ C ₂ O ₄	15	20	60	1,5–2	16±1,5
0,87 M H ₃ PO ₄	20	20	60	1,3–1,5	35±3,5

Z výsledků a průběhu procesu také vzešlo najevo, že rychlost depozice a minimální napětí pro uskutečnění reakce závisí na velikosti průměru pórů, tloušťce bariérové vrstvy, frekvenci napětí a teplotě elektrolytu. Takto připravené nanodrátky CdS jednotně zaplnily všechny otvory v šabloně, měly délku ~2400 nm, přičemž jak již bylo uvedeno, délka je řízena umožněným časem procesu depozice. Kvantitativní elektronovou analýzou byl zjištěn obsah kadmia 53,6 % a síry na 44,7 %, což je blízko poměru 1:1. Rentgenovou difrakcí pak bylo ověřeno, že ve vzorku se nacházejí pouze složky CdS, Al a AAO bez jakýchkoli samostatných částic síry nebo kadmia [15].

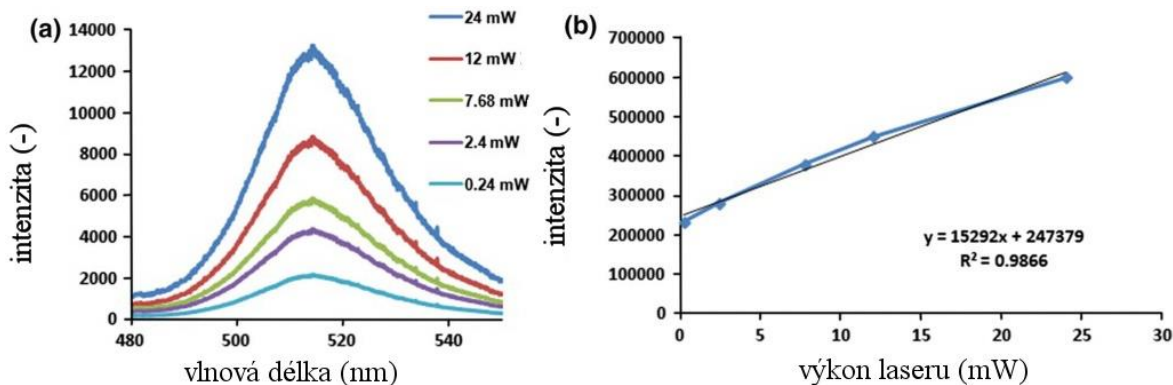
Podobný experiment provedli vědci v Chicagu, když deponovali nanočástice CdS do AAO šablony na vrstvu InSnO napařené na skle (indiem dopovaný oxid cínový, z angl. Indium Tin Oxide, ITO) pomocí stejnosměrného napětí [30]. Jejich připravený CdS vykazoval vylepšenou intenzitu vyzařování žíhaných nanodrátků ve fotoluminiscenčním spektru. Pozn. ITO-glass je tenká vrstva, která se používá například na vyhřívání čelních skel dopravních letadel. Vrstva je napájena napětím, čímž je zahřívána a tím brání tvorbě ledu na čelním skle letadla.

Tvorba porézní struktury probíhala anodizací při 30 V a proudu 0,2 A v kyselině šťavelové. Na konci prvního kroku byl vzorek zahřát na 60 °C v roztoku kyseliny fosforečné (5 wt.%) a chromové (10 wt.%) čímž byla odstraněna anodizovaná vrstva a přebytky hliníku. Póry se slabou pravidelností podstoupily druhý krok anodizace, tentokrát při napětí 40 V, proudu 0,2 A v 0,3 M roztoku kyseliny šťavelové při 2–8 °C. Takto vytvořené nanopóry měly průměr 10–60 nm, podle toho, jaká byla použita koncentrace elektrolytu a teplota.

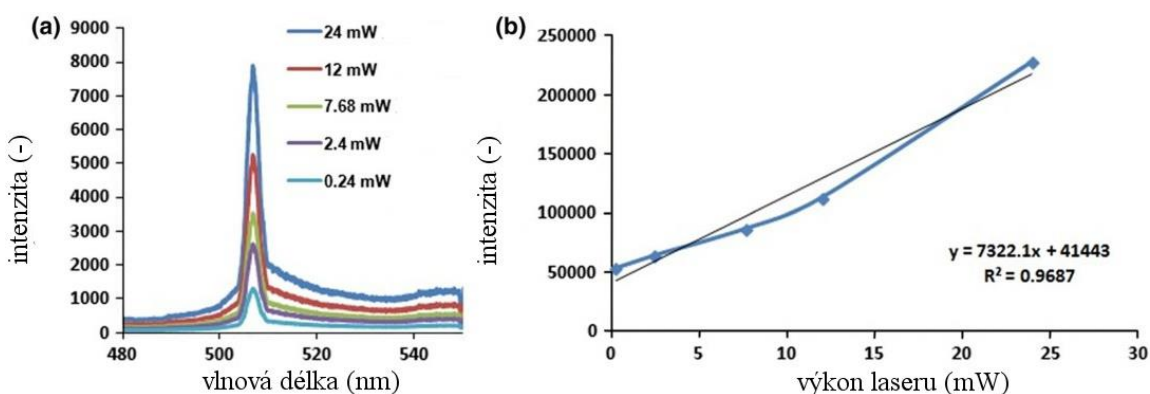
Ačkoli takto můžeme vytvořit velmi pravidelné a rovnoběžné póry, depozice CdS je stále výrazně ovlivněna vlastnostmi bariérové vrstvy na jejich dně. Nestejná tloušťka bariéry je příčinou nízké efektivity plnění pórů. Může být částečně odstraněna smáčením vrstvy v roztoku 5% kyseliny fosforečné po dobu 3-4 minut. Jinou možností je také suché leptání plyny na bázi chlóru, nicméně použitím kyseliny se vyhneme poškození žádané vrstvy.

Kvantové tečky CdS byly deponovány podle postupu v [30] (popsáno na předešlé stránce). Po dokončení procesu byly nanodrátky uvolněny z šablony pomocí rozpouštědla 1 M NaOH při pokojové teplotě během 8 minut. Na konci byly nanodrátky žíhány 1 hodinu při 500 °C pro zlepšení jejich krystalické struktury. Poslední krok je velmi důležitý pro zvýšení celkové intenzity fotoluminiscence, neboť se jím odstraní defekty v jednotlivých nanodrátcích.

Srovnáním spektra luminiscence před a po žíhání bylo objeveno, že vlnová délka maximálního vyzařování byla u žíhaného vzorku posunuta z 506 nm do 514 nm a že celková intenzita vzrostla. Z grafu vidíme, že průběh je téměř lineární, čímž je ukázáno, že elektrony přechází přímo z vodivostního do valenčního pásu (z angl. band-to-band rekombinace). Uvážením hmotnosti byl také spočítán průměr vytvořených struktur ve tvaru drátků na 7,01 nm pro spektra s vrcholem 506 nm a průměrem 16 nm pro spektra s vrcholem 514 nm, což je velmi blízko skutečnému rozsahu průměru pórů (10–25 nm).



Obrázek 12: Spektrální intenzita před žiháním (a). Jednotlivé barvy ve spektrech představují výkon budícího laseru. Závislost intenzity fotoluminiscence na výkonu budícího laseru před žiháním je lineární (b).[30]



Obrázek 13: Spektrální intenzita po žihání (a). Jednotlivé barvy ve spektrech představují výkon budícího laseru. Závislost intenzity fotoluminiscence na výkonu budícího laseru po žihání je opět lineární (b).[30]

2.3.2.6 Tvorba nanodrátků CdS pomocí dvoukomorové chemické metody

Metoda využívá AAO šablonu jako nosič CdS. Po depozici CdS se zde opět vyskytuje modrý posun absorpční hrany vytvořeného nanodrátku CdS vzhledem k jeho makro formě [31]. Spektrum fotoluminiscence ukazuje zelenou emisní čáru vzhledem k defektům v nanodrácích a Ramanova spektroskopie ukazuje stechiometrické složení CdS s dobrou krystalinitou.

Pro mnoho postupů je shodný aspekt formování CdS při vyšších teplotách reakcí Cd^{2+} iontů a S^{2-} iontů kyseliny močové nebo samostatného prvku síry. Pro tyto metody je podmíněčně nutné dodržet správnou teplotu a pH. Na druhou stranu následující chemická depozice s použitím dvou oddělených článků je relativně jednodušší a levná metoda, bez použití elektriny a katalyzátorů, pro tvorbu nanodrátků a nanotrubiček.

Experiment byl proveden vědci z indického Institutu pro technologii s použitím komerčně dostupných šablon AAO s průměrem pórů 100–110 nm nebo 50–60 nm a s tloušťkou 60 μm . Alumina byla vložena mezi dvě oddělené přihrádky naplněné zvlášť Na_2S a CdCl_2 se stejnou molární koncentrací 0,1 M. Nukleační (růstový) proces probíhal

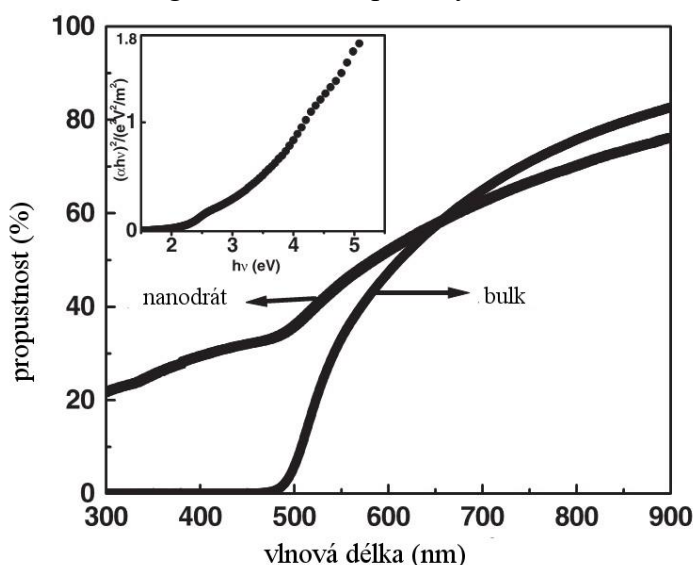
2 hodiny za pokojové teploty. Je způsoben rozpouštěním CdCl_2 a Na_2S ve vodném prostředí na kationty a anionty a následně jejich shlukováním v pevné skupenství CdS díky přitažlivým silám. Na konci byly nanodrátky uvolněny ze šablony opět pomocí 0,2 M NaOH. Uvnitř válcových pórů aluminy krystaly kondenzují nejdříve na stěnách aluminy a vytvářejí vrstvu s přerušovanými stěnami. S pokračujícím časem reakce se stěny stávají pevnějšími, přerušovaná místa se zacelují a vznikají nanotrubičky. V poslední fázi jsou i tyto postupně zaplněny CdS a vzniknou nanodrátky.

RTG disperzní spektrografií bylo opět ukázáno, že složení nanodrátků je stechiometrické s poměrem blízkým 1:1. Rozborem bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou procesu se zvětšuje velikost krystalů CdS a zároveň se zmenšuje jejich deformace. Konkrétně v tomto experimentu byla průměrná velikost krystalu CdS 13,6 nm, což je o mnoho méně než průměr celého drátku 100 nm.

Chyba! Nenalezen zdroj odkazů. ukazuje spektrum propustnosti v UV až viditelné oblasti. Z grafu srovnávající nanodrátky a makro formu je modrý posun absorpční hrany zřejmý. Šířka zakázaného pásu byla vypočítána Taucovou rovnicí

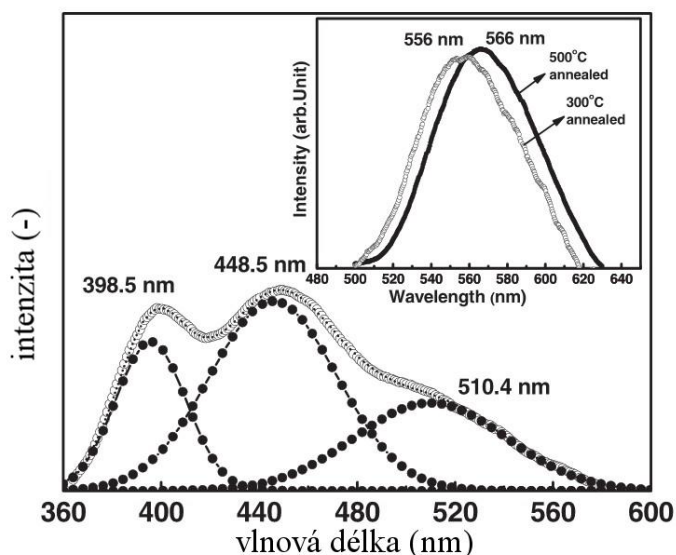
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

kde (α) je absorpční koeficient, $(h\nu)$ je energie dopadajícího fotonu, A konstanta nezávislá na teplotě a exponent n závisí na typu přechodu [32]. Vzhledem k tomu, že CdS je polovodič s přímým přechodem zakázaného pásu, bereme $n = 1/2$. Pro další typy přechodů n nabývá $1/2$, 2, $3/2$, 3. Zakázaný pás může být také spočítán extrapolací lineární části vloženého grafu, ale vzhledem k tomu, že přechod není ostrý, může tato metoda výpočtu být zavádějící. Průměrná energie zakázaného pásu byla stanovena na 2,53 eV.



Obrázek 14: UV-VIS spektrum CdS nanodrátků ve srovnání s makro materiálem. Vložený graf vyjadřuje závislost $(\alpha h\nu)^2$ na $h\nu$ (eV). Převzato z [31].

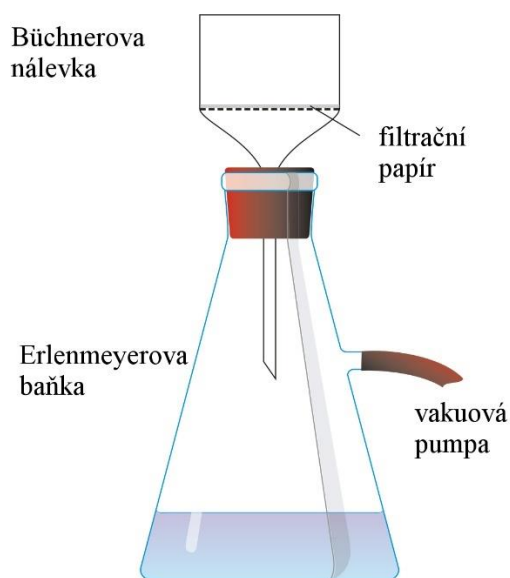
Obrázek 15 obsahuje graf fotoluminiscenční charakteristiky. Spektrum se vyznačuje třemi hlavními vrcholy pro 398,5, 448,5 a 510,4 nm. V uvedeném experimentu je velmi výrazná luminiscence kolem 398 a 448 nm. Vrchol v místě 510,4 nm je tedy přiřazen CdS tak, jak byl vytvořen v daném experimentu.



Obrázek 15: Fotoluminescenční spektrum nanodrátků CdS z experimentu v [31]

2.3.2.7 Depozice CdS pomocí filtrace

O depozici CdS nanočástic do AAO šablony pomocí vakuové filtrace toho není dosud mnoho publikováno. Depozice materiálů pomocí filtrace spočívá v mechanickém vtahování nanočástic do membrány pomocí vakua. Potřebujeme k ní obyčejnou Büchnerovu nálevku, zpevněnou Erlenmeyerovu baňku, vakuovou pumpu a filtr z nitrocelulózy s průměrem otvorů 0,22 μm . Obrázek 16 ukazuje schéma aparatury vakuové filtrace.



Obrázek 16: Aparatura pro depozici nanočástic do membrány. Převzato a přeloženo z [33]

Nanočástice v kapalném roztoku tak můžeme pomocí vakua vtahovat do nanopórů. Kapalina prochází póry v přepážce, zatímco pevná látka se zachycuje na přepážce, kde tvoří tzv. filtrační koláč.

Filtrace by měla být dokonalá a rychlá. Užitečnost filtrace závisí na velikosti pórů filtrační přepážky (tedy velikosti pórů AAO), ploše filtru, viskozitě kapaliny a filtračním

tlaku. Pokud se pod filtrační přepážkou vytvoří podtlak, díky němuž se filtrát nasává do jímací nádoby, filtrace se značně urychlí. To je důležité především u jemných částic, kde by prostá filtrace trvala příliš dlouho.

Tabulka 4 uvádí souhrn parametrů vytvořených 1D struktur CdS a parametry jejich výrobních procesů (depozice), které byly uvedeny v této kapitole. Účinnost v tabulce uvedená není, neboť některé články uvádějí různé druhy účinností, některé je neuvádějí vůbec a ty tedy nejsou porovnatelné.

Tabulka 4: Souhrn parametrů vytvořených 1D struktur CdS z rešerše. Chybějící údaje nebyly v článcích uvedeny.

Nanodrátky (průměr/délka)	Substrát průměr/hĺoubka	Cd a S	Metoda	Čas depozice	Elektrolyt	Reference
90 nm/ 7 μm	AAO 100 nm/ 60 μm	4-6 nm	UPD	5-7 h	CdSO ₄ , EDTA, Na ₂ S	[29]
40 nm/ -	AAO 50 nm / ~10 μm	makro	CSS	40 min	-	[26]
- / 16 μm	TiO ₂	elektrolyt +S	SILAR	-	-	[5]
5 nm/ 26-42 nm	30 nm / 90 μm	elektrolyt	vakuová	3x2 min + 3x20 min	Toluen/ TOPO H ₃ PO ₃	[24]
10-25 nm/ -	10-60 nm	elektrolyt	Elektro- depozice		CdCl ₂ , S, DMSO	[30]
50-60 nm/ 10-15 μm	100-110 nm, 50-60 nm / 60μm	elektrolyt	Dvou komorová	2 h	roztok Na ₂ S, CdCl ₂	[31]

2.4 Charakterizace solárních článků

2.4.1 Analýza velikosti struktur

Pro měření vlastností nanočástic je zcela zásadní přesné určení jejich samotné velikosti. K dispozici máme několik metod. Pro měření nanočástic 10 až několik 100 Å se nabízí například měření metodou RTG rozptylu pod malými úhly, prášková RTG difrakce s použitím interference vrcholů částic a analýzou vrcholů vyskytujících se v širokoúhlém difrakčním spektru. Dále jsou použitelné metody TEM (z angl. Transmission Electron Microscopy) a EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Vzhledem k jejich rozdílným principům jsou metody různě citlivé pro různé velikosti studovaných částic [7]. Například TEM měření je citlivé u CdS nanočástic pouze pro částice větší než 20 Å což může vést k závažným nesrovnalostem při určování distribuční křivky velikosti částic. TEM je jedna z nejpřesnějších metod pro určení velikosti koloidních nanočástic. Pro ještě přesnější analýzu je možno použít metodu HRTEM (z angl. High Resolution Transmission Electron Microscopy).

Například z důsledku kvantování velikosti předpokládáme, že vzorek s menším pásem zakázaných energií, obsahuje částice o větších velikostech. To je ale v rozporu

s RTG difrakcí pod širokými úhly, která z analýzy vrcholů spektra Debye-Scherrerovou rovnicí dává pro daný vzorek částice o podstatně menších velikostech. Dalšími měřeními (TEM) a rozborem bylo zjištěno, že rozložení difrakčních vrcholů ve spektru zjevně není vždy správné pro určení velikostí nanočástic. Pravděpodobné vysvětlení je dáno nezapočítáním deformací a defektů v nanočásticích při používání této metody.

Shrnutím může být to, že jednoduchá analýza rozložení vrcholů ve spektru RTG difrakčních obrazců, je citlivá na počet částic, které rozptylují RTG záření, a tedy velikost částic systematicky podceňuje. Pro měření velikostí nanočástic 20–40 Å je vhodnější metoda TEM. Pozorováním také bylo zjištěno, že k měření velikosti a struktury nanočástic jsou vhodné velmi nízké teploty, ideálně okolo 5 K.

Ve své práci však analyzujeme vzorky nanoporézní šablony a případné póry vyplněné nanočásticemi, k čemuž jsme využili metodu řádkovací elektronové mikroskopie (z angl. Scanning Electron Microscopy, SEM). Řádkovací elektronový mikroskop používá fokusovaný svazek elektronů s vysokou energií, které se na analyzovaném povrchu různě odrážejí (nebo procházejí skrz). Interakce elektronů s povrchem je různá. Některé elektrony generují charakteristické RTG záření, viditelné světlo, difraktované záření, Augerovy elektrony, různé druhy sekundárního záření nebo se jen přeměňují na teplo. Detekováním těchto druhů záření jsme schopni určit vlastnosti studovaného povrchu jako je vnější morfologie, chemické složení, krystalová struktura a orientace atp.

Námi použitý mikroskop je vybaven detektorem sekundárního záření, detektorem elektronů zpětně odražených (z angl. back-scattered electrons) a navíc detektorem sekundárního záření umístěným přímo v čočce objektivu.

Výsledný obraz je rekonstruován tedy převážně detekcí elektronů sekundárního záření (energie < 50 eV), je dvourozměrný a v odstínech šedi. Rozlišení dnešních SEM mikroskopů je standardně v řádech jednotek nanometrů.

2.4.2 Měření efektivity solárního článku

Efektivita ve fotovoltaických člancích je měřena jako míra schopnosti převádět sluneční záření na použitelnou energii. Konverze solárního článku počítáme z rovnice

$$\eta (\%) = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{IN}}, \quad (5)$$

kde V_{OC} je napětí nezátíženého zdroje (článku), I_{SC} je proud nakrátko, FF je faktor plnění a P_{IN} je energie dopadající na solární článek. Jednotkou dopadající energie je W/m^2 a je zpravidla stanovena hodnota $1000 W/m^2$ podle slunečního spektra označeného AM 1,5G. Je však nutno vzít v úvahu, že tento údaj je závislý na dalších parametrech a při jeho zjišťování musíme splňovat několik předpokladů (z angl. Standard Test Conditions, STC), zejména pak brát ohled na geografickou polohu umístění solárního panelu.

Faktor plnění (z angl. Fill Factor) je poměr mezi maximálním výkonem $P_{mp} = V_{mp} \cdot I_{mp}$ a výkonem, který tvoří zkratový proud (I_{sc}) a napětí naprázdno (V_{oc}). Hodnoty veličin V_{mp} a I_{mp} jsou proud respektive napětí v bodě maximálního výkonu panelu [34].

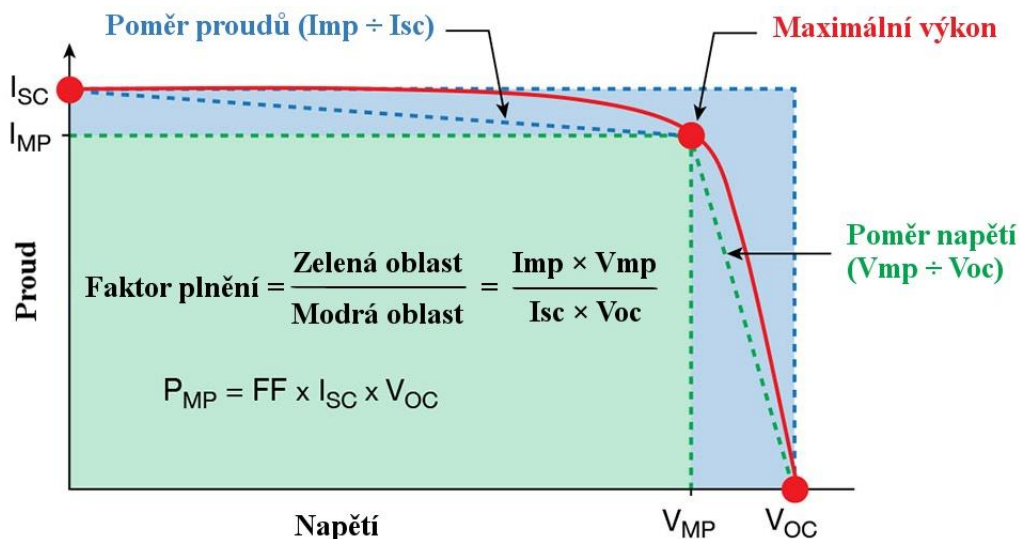
$$FF = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}, \quad (6)$$

Velmi často používanou metodou k pochopení určení efektivity konverze solárních článků je voltampérová a výkonová charakteristika, jejíž příklad je uveden na Obrázek 17. Faktor plnění je dán poměrem ploch vymezených hodnotami napětí a proudů při nezatíženém článku a při jeho maximálním výkonu. Představuje elektrickou účinnost fotovoltaického panelu a odvíjí se od mnoha parametrů, jako jsou například morfologie materiálu, kvalita kontaktů, kompatibilita použitých sloučenin atd. Stanovením FF (od nuly do jedné) tak získáme první přibližnou představu o kvalitě článku.

Dalším důležitým parametrem k hodnocení kvality solárního článku je veličina IPCE. Jedná se o měřitelnou veličinu fotocitlivých přístrojů, kterou určujeme efektivitu jejich konverze fotonů na elektrony, tedy světla na energii. Je synonymem pro kvantovou efektivitu (z angl. Quantum Efficiency, QE). Jinými slovy se jedná o měření elektrické citlivosti na světlo, lze ji chápat jako procento fotonů dopadajících na přístroj, které generují použitelné nosiče náboje.

$$QE = IPCE (\%) = \frac{1240 \times I_{SC} (mA/cm^2)}{\lambda (nm) \times I_{inc} (W/cm^2)} \times 100, \quad (7)$$

kde I_{SC} je proud nakrátko, I_{inc} je intenzita dopadajícího záření a λ vlnová délka excitujícího záření. Vzhledem k tomu, že energie fotonu je nepřímo úměrná jeho vlnové délce, kvantová efektivita je často měřena na širokém spektru rozdílných vlnových délek, abychom charakterizovali QE přístroje pro každou energii dopadajících fotonů.



Obrázek 17: Schematické znázornění průběhu proudů a napětí ke stanovení účinnosti solárního článku. Převezato a přeloženo z [35]

Pakliže dopadající foton má energii menší než je šířka zakázaného pásu, je QE nulová. Pro přiblížení představy, staré fotografické filmy mají QE zpravidla menší než 10 % zatímco CCD čipy (čipy na záznam obrazu v moderních fotoaparátech) mají kvantovou efektivitu přes 90 %.

3 Experimentální část

3.1 Materiály

V prováděných experimentech byly použity následující materiály:

- Hliníkové plíšky (Al, 99.99%, Goodfellow, UK),
- Kyselina fosforečná (H_3PO_4 , 85%, p.a., Penta, CZ, CAS 7664-38-2),
- Kyselina sírová (H_2SO_4 , 85%, p.a., Penta, CZ, CAS 7664-93-9),
- Kyselina chlorovodíková (HCl, 35%, p.a. Penta, CZ, CAS 7647-01-0),
- Pentyhydrát síranu měďnatého ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Penta, CAS 7758-99-8),
- Oxid chromový (CrO_3 , Penta, CAS 1333-82-0),
- Filtrační aparatura Sartorius
- Filtry Merck Milipore z nitrocelulózy, dia 0,22 μm , GSWP04700
- Aluminové šablony značky Whatman s průměry pórů 0,1 a 0,02 μm . Katalogové číslo 6809-7003 a 6809-7013
- Připravené nanočástice MPA-CdTe/ZnS (jádro/obal)

Všechny chemikálie a materiály byly použity tak, jak byly zakoupeny bez další úpravy, pokud není v textu uvedeno jinak. Deionizovaná voda byla připravována z přístroje Milipore RG system MiliQ od firmy Milipore corp., USA. Pro depozici CdS nanočástic byly využity koloidní kvantové tečky připravené Ing. Helenou Ferdusovou. Jednalo se o MPA – CdTe/ZnS jádro-obal kvantové tečky. Zkratka MPA vyjadřuje kyselinu merkaptopropionovou.

3.2 Metody

3.2.1 Postup přípravy AAO

Připraveno bylo celkem 5 vzorků s použitím různých vstupních parametrů. Anodizační aparatura sestávala z:

- Nástroje pro uchycení vzorku a chladicí lázeň (SCHOTT DURAN 1000 ml)
- Zdroj napětí Agilent model 6645A #J05, nyní od firmy KEYSIGHT TECHNOLOGIES, SN: MY40000487
- Univerzální měřák Agilent model 34970A, nyní od firmy KEYSIGHT TECHNOLOGIES
- Membránové čerpadlo STEPDOS 08 S od firmy KNF LAB, SNr.: 3/1210 5857586
- Termostat od firmy Huber, model Petite Fleur, SNr.:108719/10
- Kabely na připojení elektrod a propojení zdroje s PC
- Elektroda zlatá a nerezová

Všechny realizované šablony byly připraveny dvou krokovou anodizací hliníku. Postup probíhal tak, že po přípravě elektrolytů byl upevněn hliníkový plíšek do anodizační aparatury a anodizován v daném elektrolytu po dobu nezbytnou k vytvoření žádané nanoporézní struktury. Tabulka 5 ukazuje hodnoty procesních parametrů použitých při výrobě nanoporézní aluminu v kyselině fosforečné. Při volbě parametrů jsem se inspiroval v práci polského vědce Grzegorze D. Sulky [17].

Tabulka 5: Soupis výrobních parametrů pro vzorky AAO vytvořené v laboratoři.

Vzorek	Elektrolyt	1. krok	Teplota	Napětí	2. krok
1.	H ₃ PO ₄	60 min	16 °C	120 V	10 h
2.	H ₃ PO ₄	60 min	25 °C	80 V	12 h + 40 min
3.	H ₃ PO ₄	60 min	25 °C	80 V	10 h + 40 min
4.	H ₂ SO ₄	15 min	2 °C	15 V	90 min
5.	H ₃ PO ₄	60 min	16 °C	120 V	5 h

U všech vzorků byla na konci prvního kroku odstraněna počáteční zoxidovaná vrstva pomocí leptadla na Al₂O₃, tedy roztoku obsahujícího 3 g oxidu chromového a 5 ml kyseliny chlorovodíkové (CrO₃ + HCl) doplněného na 100 ml deionizovanou vodou. Odleptání vrchní vrstvy na konci prvního kroku bylo vždy prováděno po dobu 15 minut při 60 °C a poté následoval druhý krok anodizace.

Po skončení druhého kroku bylo nutné odleptat hliník na spodní straně plíšku pomocí leptadla ohřátého na 60 °C, které je složeno z 0,07 M roztoku CuSO₄ a 2,5M HCl. Pro přípravu leptadla bylo použito 2,063 g pentahydrátu síranu měďnatého a 7,13 ml 35% kyseliny chlorovodíkové a doplněno vodou na objem 100 ml. Před leptáním je nutné vzorek ošetřit PMMA tak, aby docházelo k leptání hliníku pouze na žádoucích místech.

Anodizovaný povrch je ve tvaru kruhu o poloměru 9 mm na hliníkovém plíšku o rozměrech přibližně 15x15 mm. Pro snadnou manipulaci s křehkou membránou je dobré ji nechat upevněnou v původním hliníkovém plíšku. Na konci druhého kroku tedy byl každý vzorek ošetřen vrstvou PMMA nebo lakem na nehty. Zamalovány byly ty části hliníku, které jsme chtěli zachovat a volná zůstala jen kruhová ploška na spodní straně vzorku, naproti anodizované vrstvy. Leptadlo tak odleptá jen kruhovou plošku zespodu a výsledkem je anodizovaná vrstva, která drží pevně v původní hliníkové destičce.

K vytvoření membrány bylo zapotřebí otevřít póry na spodní straně. Toho mělo být docíleno pomocí roztoku 8% kyseliny H₃PO₄ V/V a 4% kyseliny CrO₃ P/P, který měl být aplikován mikropipetou na spodní stranu vzorku (vzorek otočen dnem vzhůru). Doba otevírání byla stanovena na základě experimentů na dobu 90 min. Obrázek 18 navrhuje lepší možnost jak otevřít dna pórů, tedy položit vzorek do misky ve tvaru kulového vrchlíku naplněné leptacím roztokem. Další možnosti odleptání bariéry na dně pórů přicházející v úvahu jsou popsány v kapitole 2.3.2.5. nebo například pomocí kyseliny fluorovodíkové, jak to uvedli autoři Albu et al. [12].



Obrázek 18: Návrh postupu odleptávání dna pórů.

3.3 Metoda depozice nanočástic

Depozice nanočástic byla nakonec provedena do průmyslově vyrobené a zakoupené aluminy (Whatman Anodisc 13, Cat. No.: 6809-7003) s průměrem pórů 20 nm a do druhé s průměrem 100 nm (Whatman Anodisc 13, Cat. No.: 6809-7013). K depozici byla použita filtrační aparatura Sartorius, napojená na Erlenmeyerovu baňku, na kterou byla připojena vakuová pumpa. Na kovovou mřížku filtrační aparatury byl položen filtr značky Merck Milipore z nitrocelulózy, o průměru 0,22 μm , s katalogovým číslem GSWP04700.

Po složení aparatury a umístění filtru byl anodisk uložen na filtr a postupně nanášen roztok koloidních nanočástic MPA – CdTe/ZnS. Aplikace byla provedena pomocí mikropipety.



Obrázek 19: Filtrační aparatura Sartorius, převzato z [36].

3.4 Metoda charakterizace vzorků

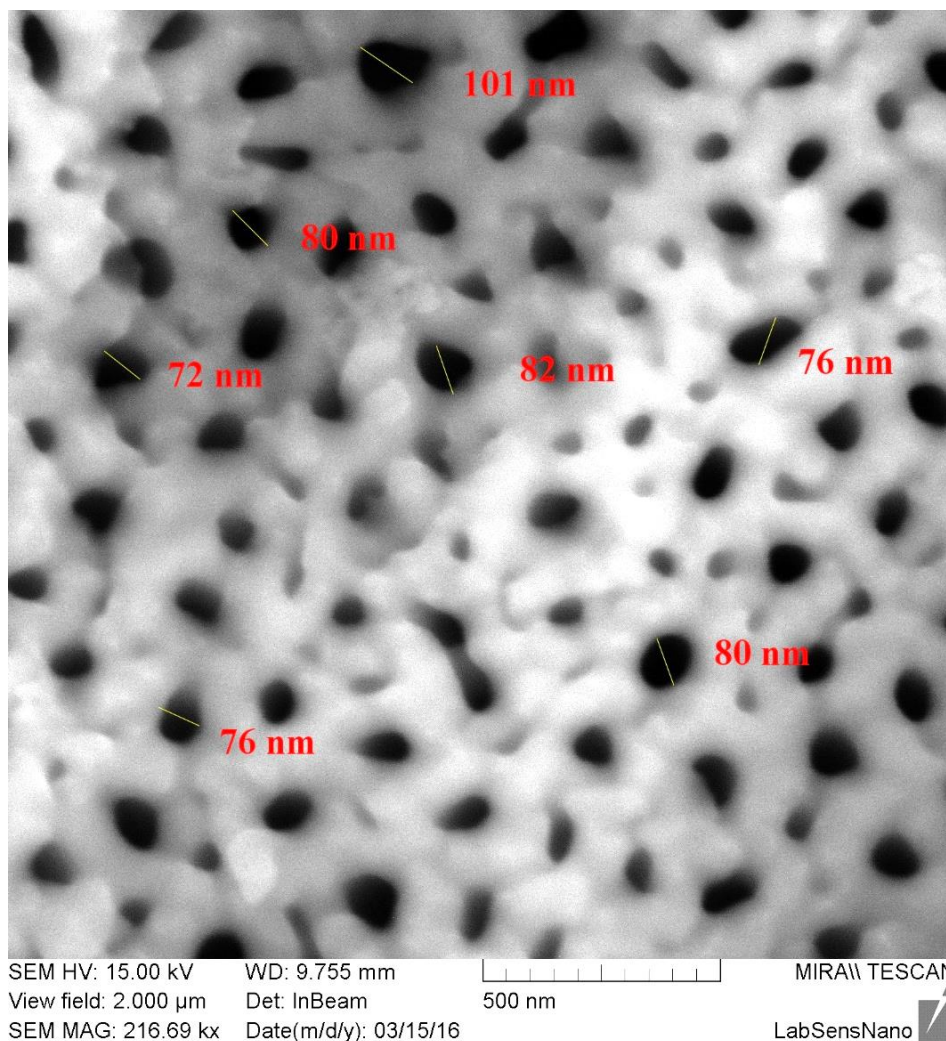
SEM analýza AAO a poté AAO s CdS nanočásticemi byla provedena pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Mira II společnosti Tescan, a.s. při různých pracovních vzdálenostech, pracovním vakuu 10^{-3} Pa a napětí 15 kV. Pro měření záření byl použit detektor rozptýlených elektronů (z angl. Scattered Electrons, SE) a detektor zpětně rozptýleného záření (z angl. Backscattered Electrons, BSE).

Pro poslední hodnocení snímků jako je například určení velikostí pórů, defektů, určení celkové homogenity a poréznosti atp. byl použit program ImageJ. Tento software je velmi rychlý, bezplatný a univerzální nástroj pro analýzu obrazů především ve vědecké oblasti. Jeho nesmírnou výhodou je například možnost ručního zadání měřítka v závislosti na rozlišení obrázku, díky kterému snadno určíme skutečné rozměry jednotlivých částí objektu v obraze.

4 Výsledky a diskuze

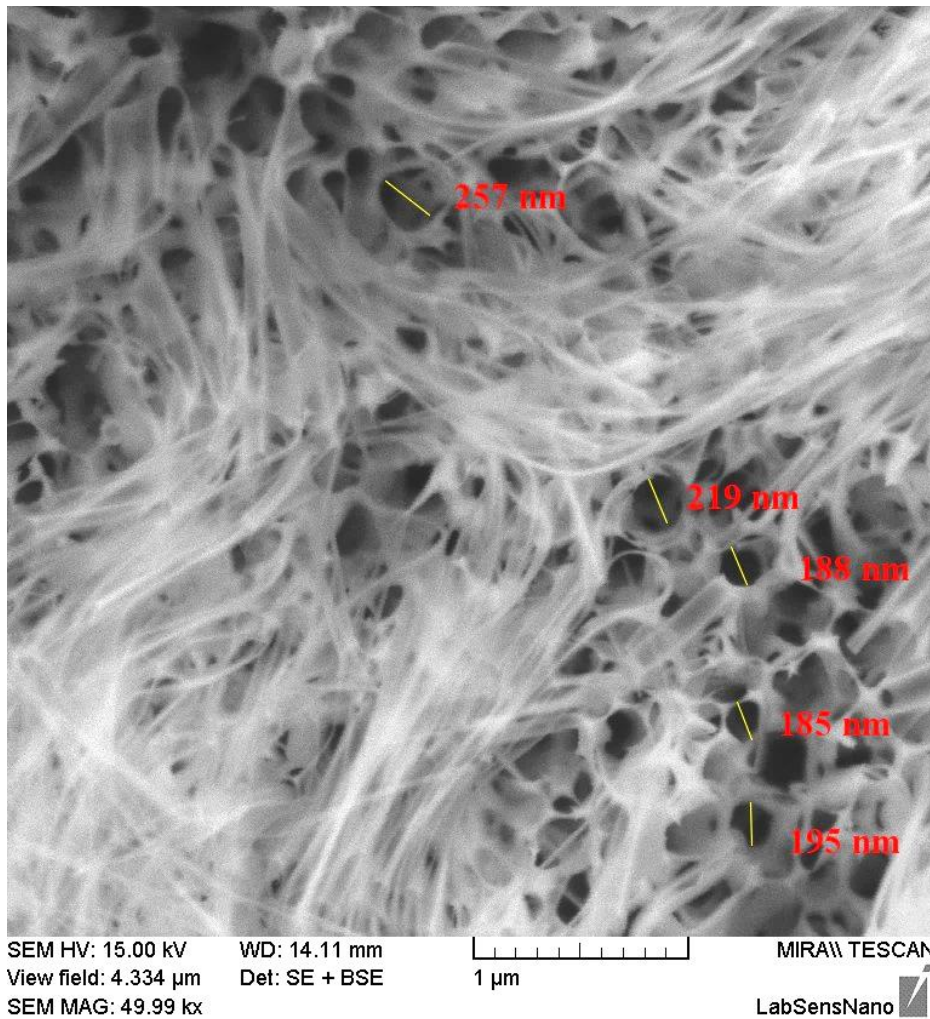
4.1 Nanoporézní šablona

Obrázek 20 zachycuje první vzorek a jeho pohled shora po první etapě anodizace, tedy před odleptáním svrchní vrstvy Al_2O_3 . Porézní struktura je zřetelná, póry rovnoměrně rozložené a vzhledem k velmi odlišnému kontrastu některých pórů vůči ostatním a zbytku povrchu je zřejmé, že celý povrch v tomto kroku není úplně hladký. Průměrná velikost pórů šablony je stanovena na cca 80 nm. Hliník byl anodizován v H_3PO_4 při 120 V a 16 °C po dobu 60 min.



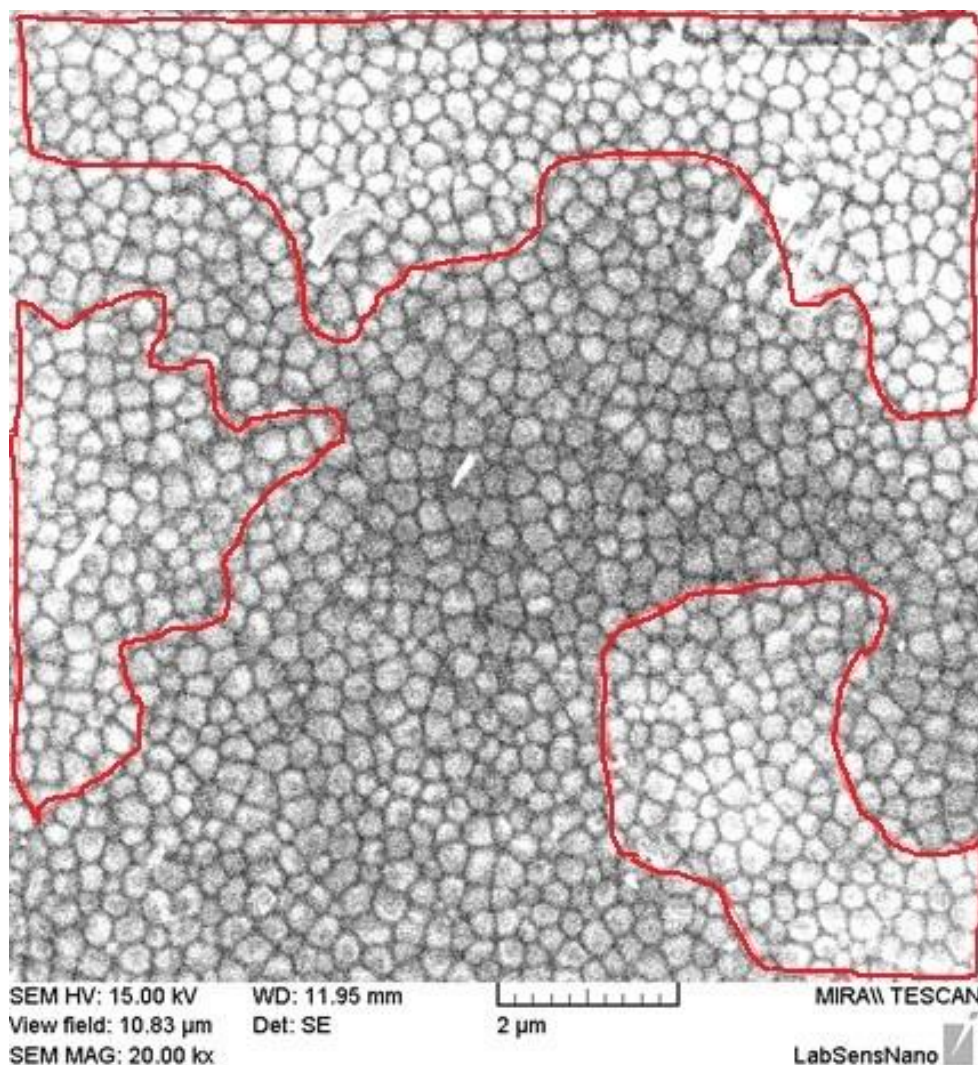
Obrázek 20 : SEM snímek vzorku 1. Fotka byla pořízena po prvním kroku anodizace a před odleptáním svrchní vrstvy Al_2O_3 . Tj. anodizace 60 min při napětí 120 V a teplotě 16 °C.

Následující Obrázek 21 už ukazuje výslednou šablonu prvního vzorku, tedy po 10 hodinách anodizace ve druhém kroku. Vzorek byl bohužel znehodnocen krycí vrstvou PMMA, která chrání ty části hliníku, které nemají být v předposledním kroku odleptány. Nevhodnou manipulací vzlínalo PMMA na anodizovanou část vzorku na otevřené póry šablony. Alumina byla odmočena a očištěna jemným proudem acetonu ihned po kontaminaci. Na snímku je zřetelně vidět rozleptaná alumina ve tvaru chomáčů vláken. Průměrná velikost pórů byla stanovena na 200 nm, což je v souladu s teorií [17].



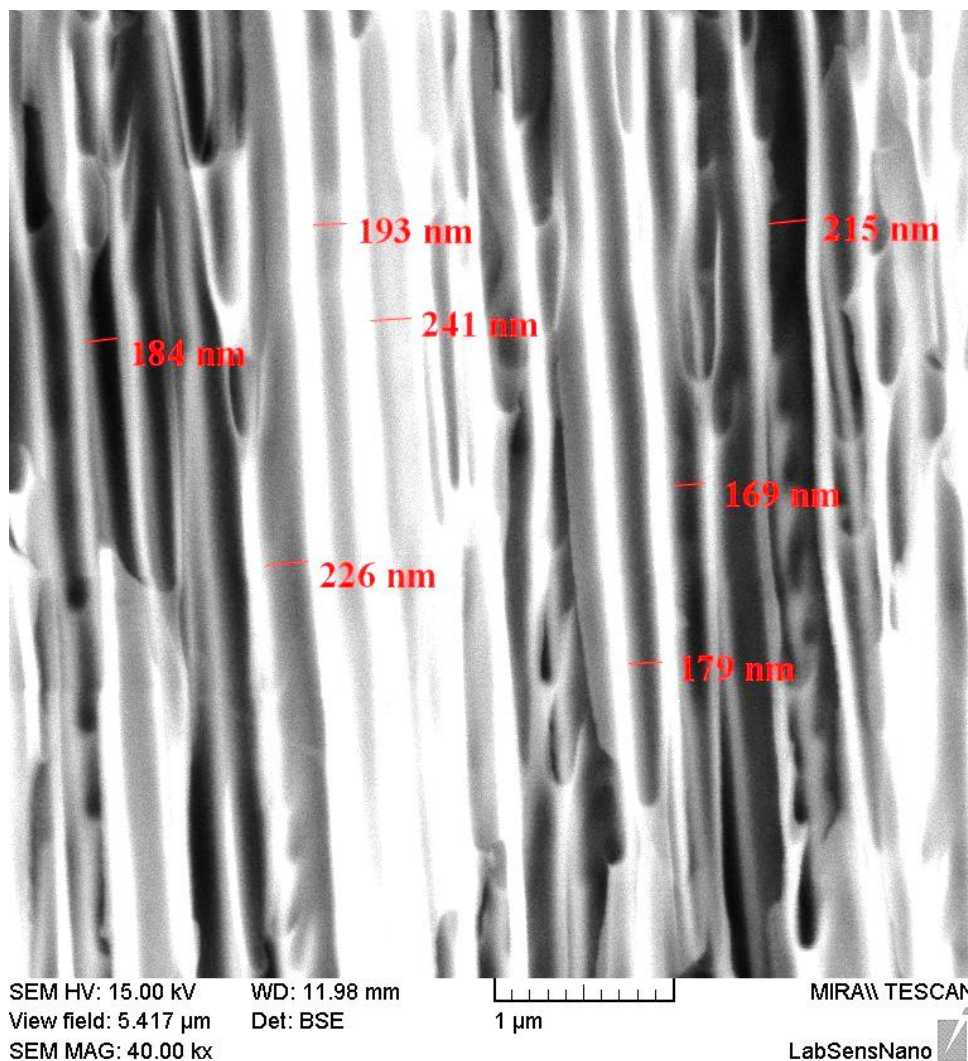
Obrázek 21: První vzorek AAO po znehodnocení PMMA a zásahu acetonem. Pohled shora na vstup do pórů. Rozměry byly změřeny programem ImageJ.

Obrázek 22 ukazuje spodní stranu, na které jsou zřetelně rozlišitelné póry a jejich dna, jedno vedle druhého. Kontrast struktur v obrázku je v několika oblastech vyšší. Povrch tedy není úplně hladký, nicméně struktura bariéry jako taková, je více rovnoměrná, než rovina vstupů do pórů. Za zmínku stojí, že na konci druhého kroku přípravy bylo napětí okamžitě stáhnuto na nulu a následné odleptávání hliníku proběhlo bez problému.



Obrázek 22: Snímek prvního vzorku ze spodní strany. Na snímku jsou zřetelné dna pórů. Červené oblasti vymezují výrazně se odlišující profil povrchu.

Obrázek 23 ukazuje příčný řez (z angl. cross section) prvního vzorečku, kde můžeme ověřit velikost vytvořených pórů. Ačkoli jsou rozlámané (způsobeno při lámání aluminy), můžeme vidět jasně definovanou strukturu, stabilní velikosti a rovnoměrné uspořádání. Průměrná velikost póru byla stanovena na 190-200 nm, což je v souladu s předchozími závěry.



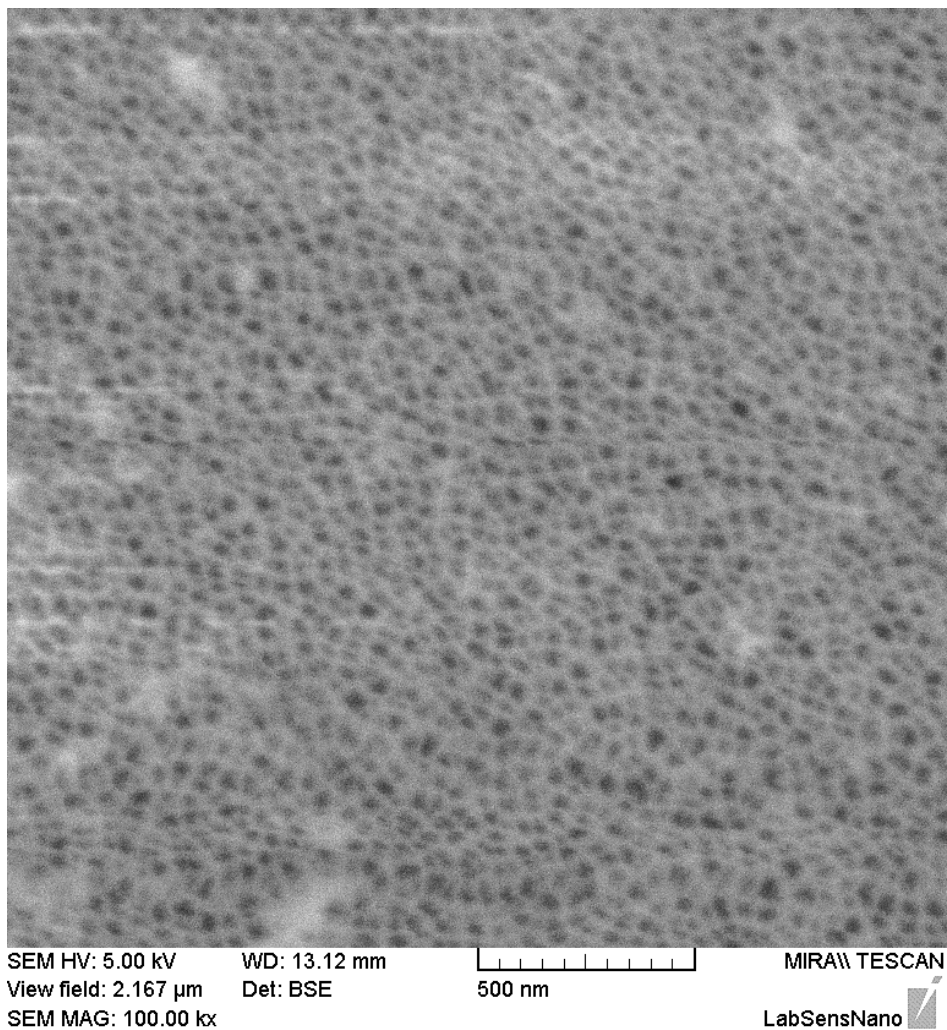
Obrázek 23: Příčný řez u prvního vzorku (zničeného při odleptávání hliníku). Rozměry byly měřeny pomocí programu ImageJ.

U druhého vzorku bylo použito nižší napětí 80 V, zato delší čas 12 h a na konci druhého kroku bylo napětí postupně snižováno po 10 V v pětiminutových intervalech. Celková doba anodizace ve druhém kroku tak byla 12 h a 40 min, při teplotě 25 °C. Důvod postupného snižování napětí je v [15]. Je tím dosaženo ztenčení bariérové vrstvy na dně pórů a tedy snadnější použití případné elektrodepozice do budoucna nebo pro jednodušší otevírání pórů. V dalším kroku byl vzorek bohužel zničen v roztoku na leptání hliníku.

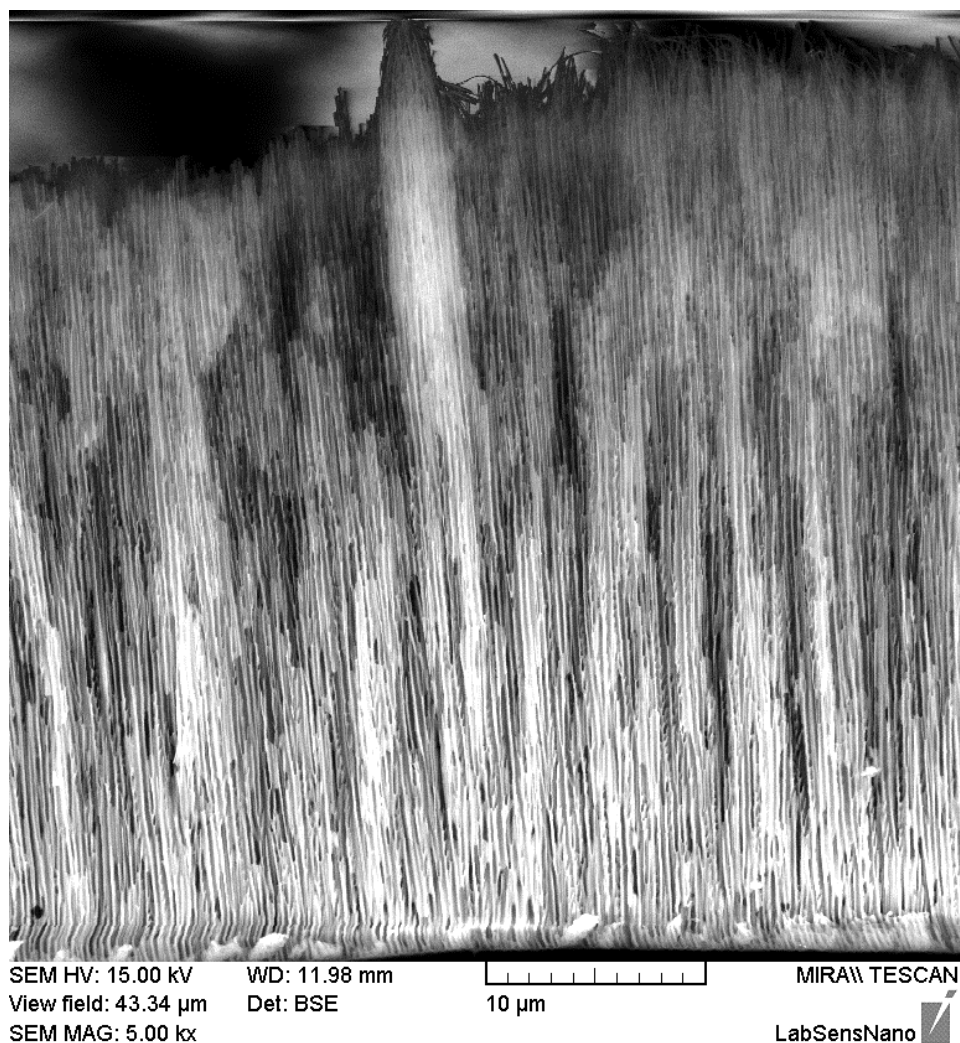
Obrázek 24 a Obrázek 25 ukazují výslednou analýzu získanou ze zbylého fragmentu. Pomocí programu ImageJ byla stanovena průměrná velikost pórů na 30-60 nm.

Stejný postup ztenčování bariéry byl proveden i u třetího vzorku, který byl taktéž zničen v následujícím kroku. Vzorečky se v průběhu odleptávání hliníku zdály být v pořádku s tím rozdílem, že odleptaná vrstva hliníku (vínově až cihlově červený škrálop) se objevovala od samotného začátku na obou stranách vzorku a membrána se ve škrálopě úplně rozpustila. Po dokončení leptání tak místo membrány ve vzorečkách zbyla prázdná díra. Doba leptání byla 11,5 min. Vzhledem k nezkušené manipulaci se

vzorkem nebylo možné analyzovat vlastnosti ani ze zbylých otřepů na okrajích. U dalších experimentů bylo tedy od postupného snižování napětí upuštěno.



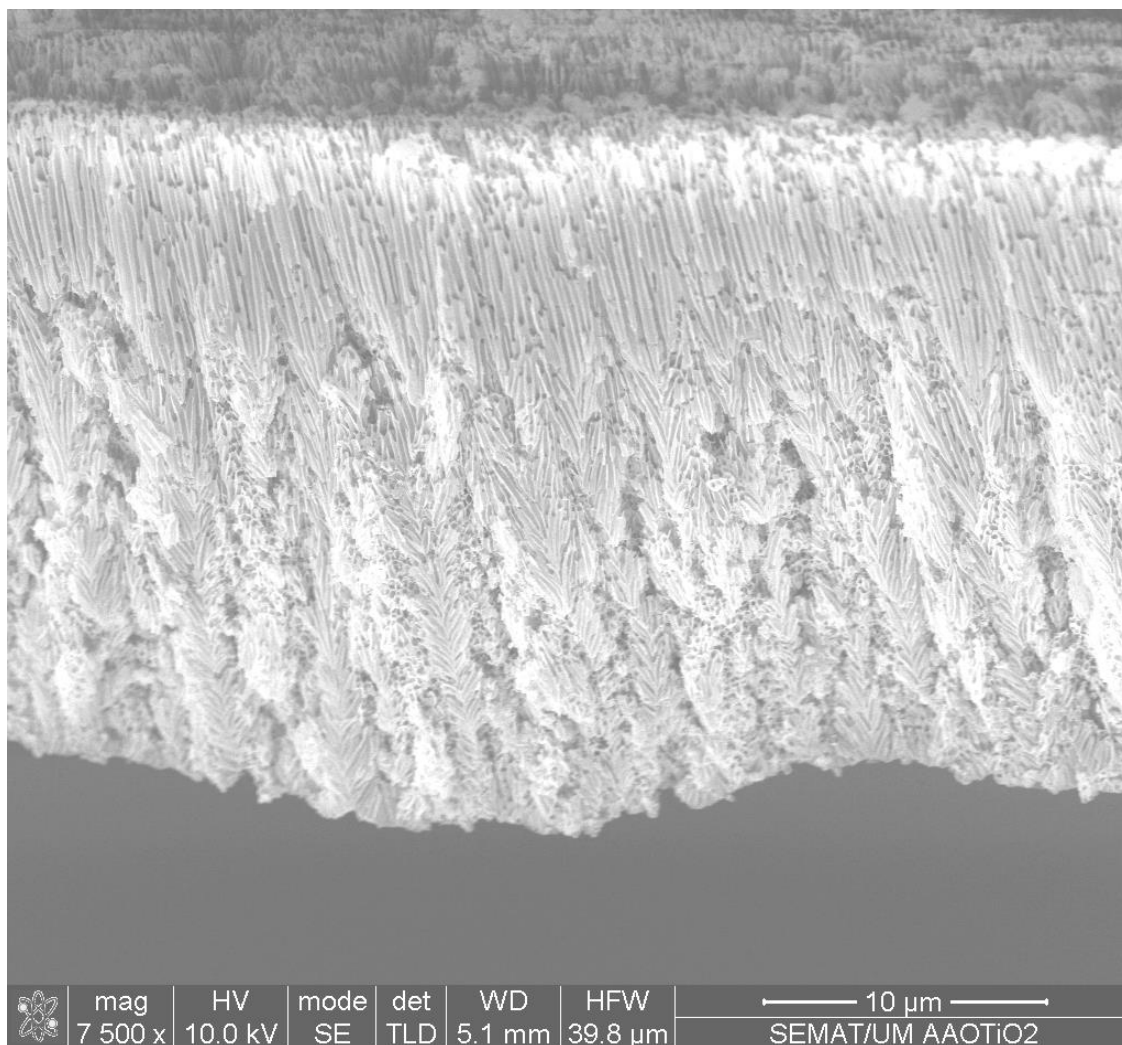
Obrázek 24: Snímek z pohledu TOP u druhého vzorku – vstup do pórů. (Vzorek zničený při odleptávání hliníku).



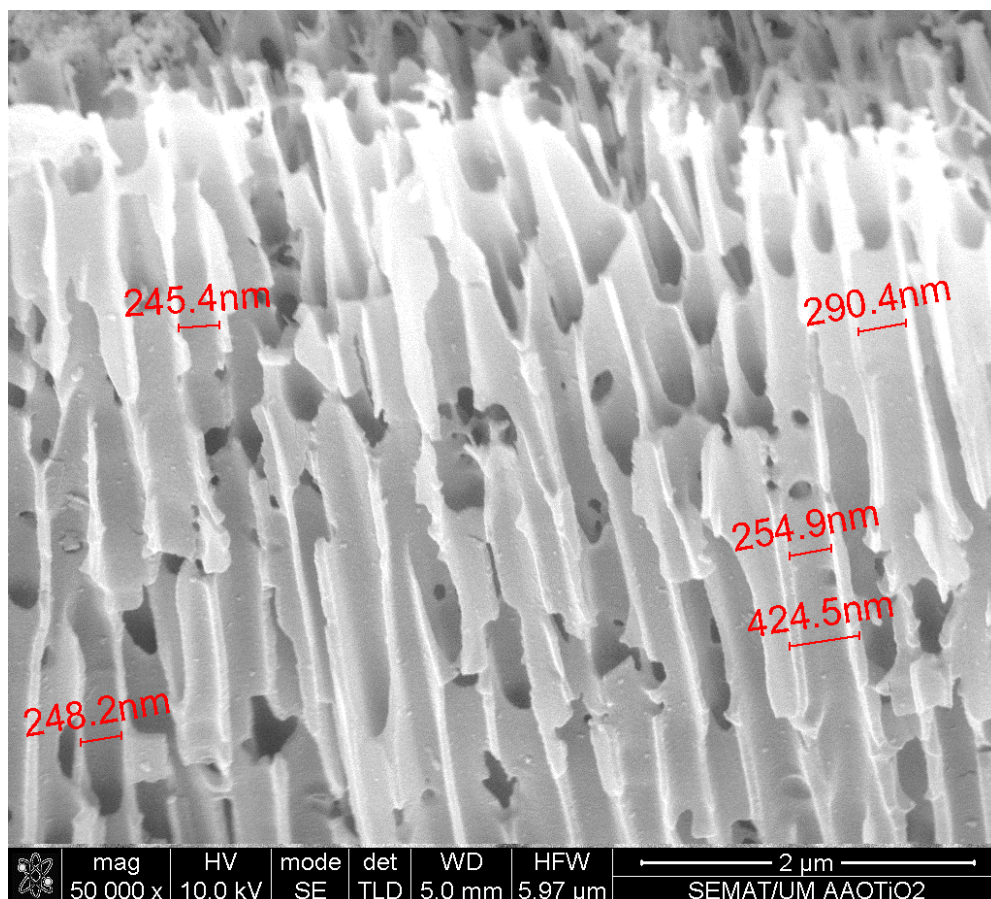
Obrázek 25: Snímek příčného řezu u druhého vzorku s menším rozlišením.

Odleptávání dna pórů pomocí leptadla na Al_2O_3 je poněkud drastické. Metoda aplikace leptadla shora na bariéru byla vyzkoušena pro časy 15, 30, 60 a 90 min. Odleptávání probíhalo za pokojové teploty a pro první tři časy leptadlo aluminou neprošlo. Pro čas 90 min aluminou sice prošlo, ale vzniklá membrána je opět nepoužitelná. Obrázek 26 ukazuje vzniklé „stromečky“ místo rovnoměrných pórů, jako důsledek agresivního leptadla. Obrázek 27 pak ukazuje detail na poškozenou strukturu pórů po tomto zásahu.

Pro úspěšné otevření pórů na jejich druhé straně je tato metoda velmi nevhodná. Je tedy nutno se řídit jiným postupem, například na konci kapitoly 2.2.2.



Obrázek 26: Vzniklé „stroměčky“ v alumině po zásahu leptadlem na Al_2O_3 při pokusu o otevření pórů.



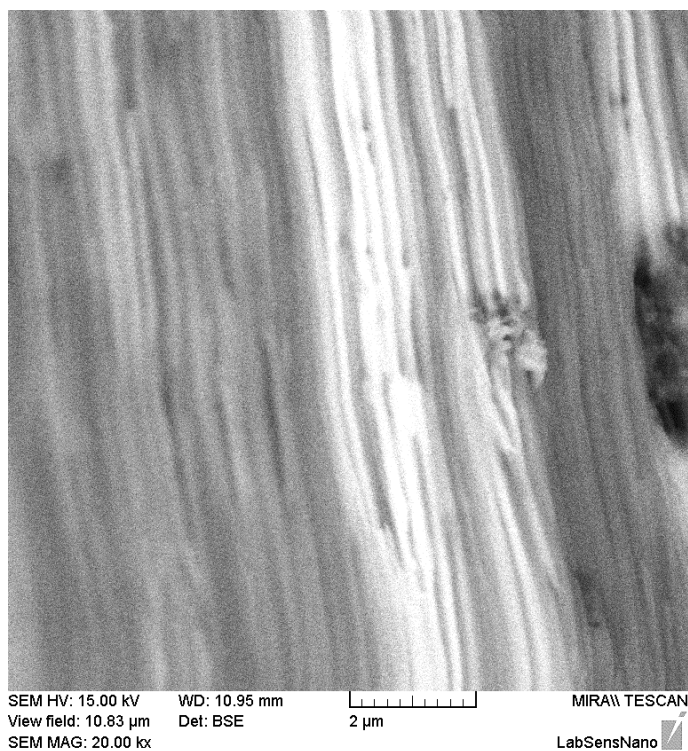
Obrázek 27: Vzniklé škody v pórech po zásahu leptadlem na Al_2O_3 při pokusu o otevření pórů.

Rozměry byly měřeny na SEM.

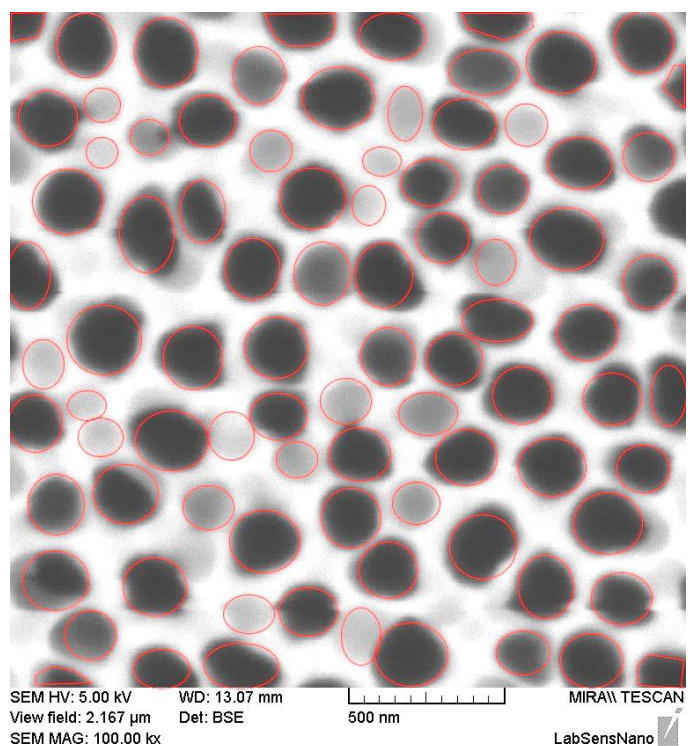
4.2 Depozice CdS

Póry anodisků Whatman mají kónický tvar a vsakování vždy bylo možné pouze z jedné strany. Pokud byla depozice náhodou přerušena a anodisk stihnul uschnout, pokračování již nebylo možné, protože roztok se již nevsakoval. Obrázek 28 je snímek anodisku s průměrem pórů deklarovaným na $0,02 \mu\text{m}$, po deponovaných nanočásticích ani stopy. Obrázek 29 zobrazuje povrch téhož vzorku shora. Póry komerčně vyrobené aluminy jsou dobře definované, kvalitní a snadno rozlišitelné. U prvního anodisku s průměrem pórů $0,02 \mu\text{m}$ bylo naneseno celkem $9 \times 15 \mu\text{l}$ roztoku. Každé vsakování trvalo přibližně 30-45 vteřin. U druhého anodisku s průměrem pórů $0,1 \mu\text{l}$ bylo naneseno $20 \times 50 \mu\text{l}$, celkem tedy 1 ml. Při nanášení roztoku během depozice bylo důsledně dbáno, aby roztok šel přímo na membránu a ne kolem.

Póry anodisků nanočásticemi naplněny nebyly. Není zřejmé, jaké množství nanočástic ulpělo na stěnách pórů, nicméně je zřejmé, že se jedná o tak malé množství, že nemělo smysl dělat EDX analýzu.



Obrázek 28: Příčný řez anodiskem zn. Whatman. Deklarovaný průměr pórů 0,02 μm.



Obrázek 29: Pohled shora na anodisk Whatman s deklarovaným průměrem pórů 0,02 μm shora.

Pro Obrázek 29 byl proveden výpočet porozity komerční nanoporézní šablony. Pomocí programu ImageJ byla zjištěna porozita (poměr obsahu pórů k celkovému obsahu) materiálu 43,5 %, což je dle mého mínění opravdu hodně.

5 Závěr

V teoretické části je rozebrán princip funkce fotovoltaického článku, teorie pásové struktury u polovodičů a jejich dopování. Část je věnována příkladům použitých výrobních technologií pro solární články a jejich současné účinnosti. Jedna kapitola pojednává o vlastnostech sulfidu kademnatého obecně a pak o jeho účincích na změnu výkonnosti solárních článků na jeho bázi. Další kapitola je věnována nanoporézní šabloně z oxidu hlinitého, jejímu popisu a výhodám použití. Je zde popsán proces výroby anodizací v kyselém prostředí a vliv jednotlivých parametrů na výsledné vlastnosti šablony.

Práce se zabývá zejména možnostmi depozice nanočástic do nanoporézní šablony oxidu hlinitého. Cílem práce bylo provést literární rešerši na téma vytváření samospořádaného pole nanostruktur sulfidu kademnatého v aluminové šabloně a dále využití tohoto materiálu v solárních člancích. Dalším cílem bylo také připravit metodou anodické oxidace z hliníkové fólie nanoporézní struktury s co nejmenšími póry. Experimenty byly provedeny v elektrolytech složených z kyseliny sírové a kyseliny fosforečné. Velikost pórů byla u H_3PO_4 stanovena na 200 nm, u kyseliny sírové nebyla provedena analýza.

Celý vzorek byl dle analýzy SEM nerovný, což může mít za následek špatné výchozí podmínky pro další zpracování, jako například nanášení dalších vrstev nebo depozice nanodrátků elektrochemickou metodou. Tento jev je způsoben zejména stříháním a řezáním vzorků. Dále jej lze omezit důsledným zpracováním vzorku ještě před prvním krokem anodizace, jako to uvádějí například v [37]. Úprava hliníkové vrstvy před prvním krokem anodizace se musí zaměřit na eliminaci jakýchkoli povrchových vad tak, aby svrchní vrstva byla dokonale hladká. Často používané ošetření bývá žihání povrchu při několika stovkách °C po dobu několika hodin.

Byla vyloučena možnost otevírat póry leptadlem z roztoku oxidu chromového a kyseliny fosforečné přímým nanášením na spodní stranu vzorku. Takový vzorek byl vždy velmi poškozen, a proto je vhodné využít postup uvedený v Albu et al. [12] s pomocí kyseliny fosforečné.

Pro depozici byla nakonec vybrána komerčně vyrobená alumina značky Whatman a byly vybrány koloidní nanočástice CdTe/ZnS – MPA. Chtěl jsem vyzkoušet vakuovou filtraci jako metodu depozice, neboť o ní není mnoho napsáno a byl to původní záměr výzkumu v Portugalsku na Univerzitě Minho, School of Sciences, Department of Physics pod vedením prof. Vasca Teixeiry. Ani pro jeden z vyzkoušených anodisků nebyly zaregistrovány naplněné póry. Domnívám se, že by bylo nutno optimalizovat vzájemnou velikost mezi velikostí póru a nanočásticemi samotnými.

Při případném opakování uvedených pokusů by bylo vhodné se zaměřit zejména na povrchovou úpravu hliníku před prvním krokem anodizace [15], na zajištění jeho hladkosti a také bych použil mohutnější vzorek (byly používány vzorky 0,5 mm). V průběhu odleptávání hliníku bych zůstal u osvědčeného postupu, jaký byl prováděn při našem výzkumu v Portugalsku. Navrhuji leptání hliníku provádět při pokojové teplotě (proces trvá 2-3 krát déle, tedy přes 20 min) a vzorek oplachoval destilovanou vodou každých 5-6 min. vzhledem ke zkušenosti se zničenými vzorky bych se nebránil provádět všechny anodizace mnohem déle, za účelem získání mohutnější šablony, která by

následně byla i odolnější vůči mechanickému poškození. Co se týče postupného snižování, myslím si, že pro naše bádání jej nemusíme aplikovat.

Depozice materiálu vakuovou filtrací není nijak známá. Myslím si, že je to zejména pro to, že nanočástice potřebují pevnou chemickou vazbu, aby mohl stabilně ulpět na vnitřní stěně póru. Vakuová filtrace tuto reakci neumožňuje. Pro optimalizaci depozice nanočástic bych navrhnul použít elektredepozici v chemické lázni, díky které se očekává dosažení lepších výsledků, tj. zaplnění pórů deponovaným materiálem (CdS).

6 Seznam použitých zkratk a symbolů

Å	jednotka délky 1 Ångström = 0,1 nm
AAO	anodizovaná vrstva hliníku (z angl. Anodized Aluminium Oxide)
ALD	metoda depozice tenkých vrstev (z angl. Atomic Layer Deposition)
BSE	zpětně rozptýlené elektrony (z angl. Backscattered Electrons)
c (m/s)	rychlost světla ve vakuu
c (mmol m ⁻³)	molární koncentrace
CBD	chemická lázeň (z angl. Chemical Bath Deposition)
CQD	koloidní kvantové tečky (z angl. Colloid Quantum Dots)
CSS	metoda uzavřené sublimace (z angl. Closed Space Sublimation)
CST	metoda transportu chemického roztoku (z angl. Chemical Solution Transport)
D _c (m)	vzdálenost mezi jednotlivými póry v AAO
DMSO	označení roztoku dimethyl sulfoxidu
D _p (m)	průměr póru v AAO
DSSCs	solární články na bázi světlocitlivých barviv (z angl. Dye Sensitized Solar Cells)
DYE	světlocitlivá barviva
E (J)	energie
ECALE	zkratka z angl. Electrochemical Atomic Layer Epitaxy
EDS	analýza obsahu formou měření odraženého záření (z angl. Energy Dispersion Spectroscopy)
EDTA	kyselina-ethylen-di-amin-tetra-octová
EDX	Energy Dispersive X-Ray
eV	elektronvolt
EXAF	metoda k měření jemných struktur pomocí absorpce RTG záření (z angl. Extended X-Ray Absorption Fine Structure)
f (Hz)	frekvence
FF	faktor plnění (z angl. Fill Factor)
h (J·s)	Planckova konstanta
IPCE (%)	účinnost solárních článků (z angl.. Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency)
I _{SC} (A)	proud nakrátko (z angl. Short Circuit)
ITO	oxidu cínu dopovaný indiem (z angl. Indium Tin Oxide)
LPD	metoda depozice v kapalné fázi (z angl. Liquid Phase Deposition)
MPA	kyselina merkaptopropionová
n (cm ⁻²)	hustota pórů na AAO
PCE (%)	účinnost konverze výkonu (z angl. Power Conversion Efficiency)
P _{IN} (W/m ²)	dopadající výkon (z angl. Incident)

PMMA	zkratka pro polymethylmethakrylát, akrylátové sklo, průhledný syntetický polymer
PN	přechod mezi rozhraním dopovaným pozitivně a negativně
QDSSCs	solární články na bázi kvantových teček (z angl. Quantum Dot Sensitized Solar Cells)
QE	kvantová efektivita (z angl. Quantum Efficiency)
SE	rozptýlené elektrony (z angl. Scattered Electrons)
SILAR	metoda výroby tenkých vrstev (z angl. Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction)
STC	standardní podmínky k měření (z angl. Standard Test Conditions)
t (°C)	teplota
TEM	transmisní elektronový mikroskop
U (V)	napětí (zpravidla anodizační)
UPD	podprahové napětí (z angl. Underpotential Deposition)
V _{OC} (V)	napětí nezátíženého zdroje (z angl. Open Circuit)
α (%)	porozita AAO
α (l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	absorpční koeficient
η (%)	účinnost konverze energie
λ (m)	vlnová délka
λ _C (m)	poměrná konstanta pro výpočet vzdálenosti mezi jednotlivými póry v AAO
λ _P	poměrná konstanta pro výpočet poloměru pórů při anodizaci 1,1 nmV ⁻¹
ν (Hz)	frekvence

7 Reference

- [1] BROWN, K. S. Bright Future--or Brief Flare--for Renewable Energy? *Science*, 1999, sv. 285, č. 5428, s. 678-680.
- [2] VANĚČEK, M. Přeměna sluneční energie v energii elektrickou. [online]. Československý časopis pro fyziku: [cit. Dostupné z: <<http://www.fzu.cz/popularizace/premena-slunecni-energie-v-energii-elektrickou>>.
- [3] BECHNÍK, B. Historie a perspektivy OZE - fotovoltaika, méně rozšířené technologie. [online]. 24.05. [cit. Dostupné z: <<http://oze.tzb-info.cz/fotovoltaika/5517-historie-a-perspektivy-oze-fotovoltaika-mene-rozsirene-technologie>>.
- [4] Solar radiation spectrum. [online]. 14. 5 2016 [cit. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png?uselang=cs>.
- [5] LAN, Z. et al. Preparation of high-efficiency CdS quantum-dot-sensitized solar cells based on ordered TiO₂ nanotube arrays. *Ceramics International*, 2016, sv. 42, č. 7, s. 8058-8065. ISSN 0272-8842.
- [6] FARD, N. E. et al. Band Gap Energies and Photocatalytic Properties of CdS and Ag/CdS Nanoparticles for Azo Dye Degradation. *Chemical Engineering & Technology*, 2016, sv. 39, č. 1, s. 149-157. ISSN 0930-7516.
- [7] ROCKENBERGER, J. et al. EXAFS studies on the size dependence of structural and dynamic properties of CdS nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, sv. 101, č. 14, s. 2691-2701. ISSN 1520-6106.
- [8] DIMROTH, F. et al. Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2014, sv. 22, č. 3, s. 277-282. ISSN 1099-159X.
- [9] AHRENKIEL, R. K. et al. Photoconductive lifetime of CdS used in thin-film solar cells. In *Conference Record of the Twenty Sixth Ieee Photovoltaic Specialists Conference - 1997*. 1997, s. 535-538.
- [10] XIE, K. et al. Room temperature synthesis of CdS nanoparticle-decorated TiO₂ nanotube arrays by electrodeposition with improved visible-light photoelectrochemical properties. *Electrochemistry Communications*, 2016, sv. 63, s. 56-59. ISSN 1388-2481.
- [11] GAO, S. et al. Enhanced photovoltaic performance of CdS quantum dots sensitized highly oriented two-end-opened TiO₂ nanotubes array membrane. *Journal of Power Sources*, 2014, sv. 250, s. 174-180. ISSN 0378-7753.
- [12] ALBU, S. P. et al. Self-organized, free-standing TiO₂ nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications. *Nano Letters*, 2007, sv. 7, č. 5, s. 1286-1289. ISSN 1530-6984.
- [13] LIAO, J. et al. Free-standing open-ended TiO₂ nanotube membranes and their promising through-hole applications. *Chemical Engineering Journal*, 2012, sv. 211, s. 343-352. ISSN 1385-8947.
- [14] LIU, G. et al. A voltage-dependent investigation on detachment process for free-standing crystalline TiO₂ nanotube membranes. *Journal of Materials Science*, 2011, sv. 46, č. 24, s. 7931-7935. ISSN 0022-2461.

- [15] ROUTKEVITCH, D. et al. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, sv. 100, č. 33, s. 14037-14047. ISSN 0022-3654.
- [16] LEDNICKÝ, T. Příprava vícevrstevných struktur pomocí elektroděpozice v šablonách. [online]. Brno: VUT, Ústav fyzikálního inženýrství, [cit. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?zp_id=72602>.
- [17] SULKA, G. D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing. *Nanostructured materials in electrochemistry*, 2008, sv. 1, s. 1-116.
- [18] MASUDA, H. a SATOH, M. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1996, sv. 35, č. 1B, s. L126. ISSN 1347-4065.
- [19] ŠKODA, D. Atomic Layer Deposition (ALD). [online]. Brno, Czech Republic: Central European Institute of Technology, 14. 5. 2016 [cit. Dostupné z: <<http://www.ceitec.cz/f32523>>.
- [20] ANIKIN, K. et al. Formation of ZnSe and CdS quantum dots via laser ablation in liquids. *Chemical physics letters*, 2002, sv. 366, č. 3, s. 357-360. ISSN 0009-2614.
- [21] BARRELET, C. J. et al. Synthesis of CdS and ZnS nanowires using single-source molecular precursors. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, sv. 125, č. 38, s. 11498-11499. ISSN 0002-7863.
- [22] HIRAI, T. et al. Immobilization of CdS nanoparticles formed in reverse micelles onto alumina particles and their photocatalytic properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, sv. 106, č. 35, s. 8967-8970. ISSN 1520-6106.
- [23] XU, D. et al. Solvothermal synthesis of CdS nanowires in a mixed solvent of ethylenediamine and dodecanethiol. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, sv. 109, č. 30, s. 14344-14349. ISSN 1520-6106.
- [24] LUTICH, A. et al. Macroscale alignment of CdSe/CdS nanorods by porous anodic alumina templates. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2009, sv. 3, č. 5, s. 151-153. ISSN 1862-6254.
- [25] ZHANG, H. et al. Directional CdS nanowires fabricated by chemical bath deposition. *Journal of Crystal Growth*, 2002, sv. 246, č. 1-2, s. 108-112. ISSN 0022-0248.
- [26] HU, Z. et al. A combined template and closed space sublimation approach to the synthesis of single-crystalline CdS nanowires and their optical properties. *Materials Letters*, 2010, sv. 64, č. 7, s. 863-865. ISSN 0167-577X.
- [27] MASUDA, H. a FUKUDA, K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 1995, sv. 268, č. 5216, s. 1466-1468. ISSN 0036-8075.
- [28] HSU, M.-C. et al. Fabrication of CdS@TiO₂ coaxial composite nanocables arrays by liquid-phase deposition. *Journal of Crystal Growth*, 2005, sv. 285, č. 4, s. 642-648. ISSN 0022-0248.
- [29] BICER, M. et al. Electrochemical synthesis of CdS nanowires by underpotential deposition in anodic alumina membrane templates. *Electrochimica Acta*, 2010, sv. 55, č. 11, s. 3749-3755. ISSN 0013-4686.
- [30] PODURI, S. et al. Characterization of CdS Nanowires Self-Assembled in a Nanoporous Alumina Template. *Journal of Electronic Materials*, 2014, sv. 43, č. 11, s. 3979-3983. ISSN 0361-5235.

- [31] MONDAL, S. P. et al. Characteristics of CdS nanowires grown in a porous alumina template using a two-cell method. *Nanotechnology*, 2007, sv. 18, č. 9. ISSN 0957-4484.
- [32] ČUBOŇ, T. *Využití biomateriálů pro optoelektronické aplikace v polovodičové technice*. Brno: Vysoké Učení Technické, 2015. 38 s.
- [33] GENERALIC, E. H. F. Croatian-English Chemistry Dictionary & Glossary. [online]. KTF-Split: 11 May [cit. Dostupné z: <<http://glossary.periodni.com/dictionary.php?en=Hirsch+funnel>>.
- [34] STRÁNSKÝ, M. *Analýza vadných fotovoltických panelů*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, 2014. 42 s.
- [35] HERNDAY, P. Interpreting I-V Curve Deviations. [online]. Online: Solarprofessionals.com, 27.05. [cit. Dostupné z: <<http://solarprofessional.com/articles/operations-maintenance/interpreting-i-v-curve-deviations/page/0/5>>.
- [36] Filtrační aparatura Sartorius. [online]. 27.05. [cit. Dostupné z: <<http://webshop.ats-net.com/Glass-vacuum-filtration-holder-for-membrane-filters-with-glass-frit-filter-support-Typ-16307>>.
- [37] CHAHROUR, K. M. et al. Effects of the voltage and time of anodization on modulation of the pore dimensions of AAO films for nanomaterials synthesis. *Superlattices and Microstructures*, 2015, sv. 88, s. 489-500. ISSN 0749-6036.