

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

SCHOTTKYHO SOLÁRNÍ ČLÁNKY NA ROZHRANÍ GRAFEN/KŘEMÍK

GRAPHENE-ON-SILICON SCHOTTKY JUNCTION SOLAR CELLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. RADIM ZAHRADNÍČEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Radim Zahradníček

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901T043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Schottkyho solární články na rozhraní grafen/křemík

v anglickém jazyce:

Graphene-on-silicon Schottky junction solar cells

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem diplomové práce bude provedení rešeršní studie přípravy solárních článků na rozhraní grafenu a křemíku. Student připraví funkční solární články s užitím různých typů elektrod (Ag, Au, C,...). Dále bude student studovat vliv dopování grafenové vrstvy na účinnost solárních článků. V rámci práce bude studentem sestavena aparatura na měření účinnosti solárních článků. Budou také připraveny solární články s izolující ultratenkou vrstvou (Al_2O_3 , SiN, SiO_2 ,...) na rozhraní grafen/Si. Takto vyhotovené Schottkyho solární články budou analyzovány užitím metod AFM, SEM, Ramanovy spektroskopie a metodami pro charakterizaci solárních článků.

Cíle diplomové práce:

- 1) Provedení rešeršní studie na téma Schottkyho solární články.
- 2) Příprava solárních článků s různým typem elektrod.
- 3) Vyhotovení aparatury pro charakterizaci solárních článků.
- 4) Příprava solárních článků s modifikovaným rozhraním grafen / křemík.
- 5) Studium vlivu dopování grafenu na účinnost solárních článků.

Seznam odborné literatury:

- [1] Munday, J. N., The effect of photonic bandgap materials on the Shockley-Queisser limit. *Journal of Applied Physics*, 112(6), 064501, (2012).
- [2] Li X., Zhu H., Wang K., Cao A., Wei J., Li C., Jia Y., et al., Graphene-on-silicon Schottky junction solar cells. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 22(25), 2743–8. , (2010).

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 23.10.2013

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá výrobou a charakterizací Schottkyho solárního článku na rozhraní grafen/křemík. Schottkyho solární články byly vyrobeny s přední sběrnou elektrodou ze zlata, stříbra a uhlíku. Na rozhraní grafen/křemík Schottkyho solárního článku byla dále nadeponována mezivrstva Al_2O_3 resp. SiO_2 . Za účelem I–V charakterizace vyrobených Schottkyho solárních článků byla sestavena měřicí aparatura.

KLÍČOVÁ SLOVA

CVD grafen, solární článek, Schottkyho přechod, I–V charakterizace, EBL, AFM

ABSTRACT

This diploma thesis concerns itself with fabrication and characterization of Schottky solar cell on the graphene/silicon interface. Schottky solar cells were manufactured using a front collector electrode from gold, silver and carbon. On the graphene/silicon interface of the Schottky solar cell an interlayer of Al_2O_3 or SiO_2 . For the purpose of I–V characterization of the manufactured Schottky solar cell a measuring apparatus was assembled.

KEYWORDS

CVD graphene, solar cell, Schottky junction, I–V characterization, EBL, AFM

ZAHRADNÍČEK, R.: *Schottkyho solární články na rozhraní grafen/křemík*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 56 s. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, pouze za odborného vedení Ing. Jindřicha Macha, Ph.D., a že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Bc. Radim Zahradníček

Děkuji především Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D. za vedení mé diplomové práce, cenné rady, které jsem od něj obdržel a trpělivost. Poděkování také náleží Ing. Daliborovi Šulcovi za pomoc při návrhu experimentální aparatury. Dále pak chci poděkovat doc. RNDr. Petru Mikulíkovi, Ph.D. za příkladnou spolupráci při návrhu UV litografické masky a členům kolektivu Ústavu fyzikálního inženýrství za rady a podporu v průběhu vzniku této diplomové práce.

Zvláštní poděkování patří mé rodině a přátelům, kteří mi poskytli pomoc a podporu, vždy když bylo třeba.

OBSAH

1 Úvod	3
2 Teoretická část	5
2.1 Grafen	5
2.1.1 Elektrické vlastnosti grafenu	5
2.1.2 Optické vlastnosti grafenové vrstvy	6
2.1.3 Výroba grafenu	8
2.1.4 Dopování grafenu	9
2.1.5 Aplikace grafenu	12
2.2 Metody zkoumání Schottkyho solárního článku	13
2.2.1 Mikroskopie atomárních sil	13
2.2.2 Ramanova spektroskopie	14
2.2.3 Voltampérová charakterizace solárního článku	16
2.3 Schottkyho bariéra	20
2.3.1 Schottkyho kontakt na rozhraní grafen/Si	22
2.3.2 Vývoj Schottkyho solárního článku	22
3 Experimentální část	29
3.1 Výroba Schottkyho solárního článku	29
3.1.1 EBL	29
3.1.2 Ultrafialová litografie	32
3.1.3 Sestavení Schottkyho solárního článku	33
3.1.4 Úprava rozhraní grafen/Si	34
3.2 Měřicí aparatura	35
3.2.1 Mechanická část měřicí aparatury	35
3.2.2 Měření I–V charakteristiky	37
3.3 Výsledky měření Schottkyho solárního článku	43
3.3.1 Schottkyho solární článek s modifikovaným rozhraním grafen/Si	44
3.3.2 Schottkyho solární článek s různým typem přední sběrné elektrody	49
4 Závěr	51
Literatura	53

1 ÚVOD

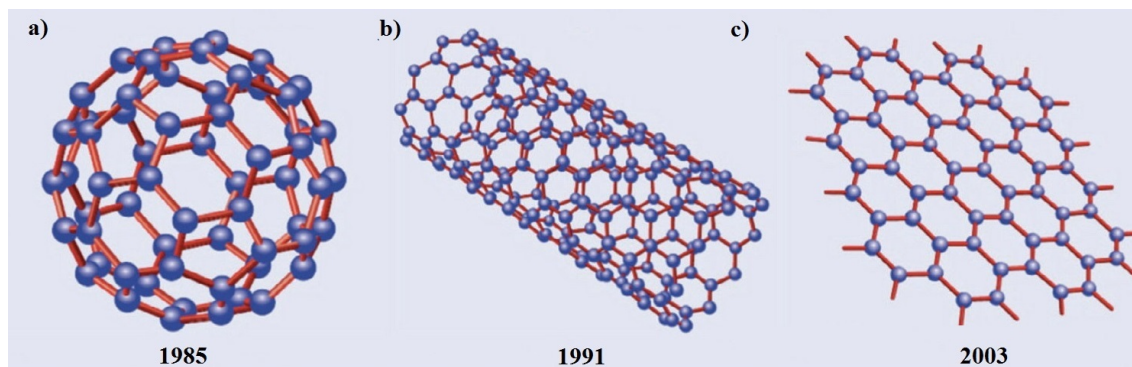
V současnosti, kdy dochází k bouřlivému rozvoji nejen vědy a techniky, roste i poptávka po energii. Kromě návrhů nových metod se hledají i nové způsoby, jak zdokonalit a zlevnit již dnes využívané technologie. Jedním z oborů ve kterém je tento trend zřetelně patrný, je oblast fotovoltaiky, neboť Slunce je levným a stálým zdrojem energie nejen pro člověka, ale i pro celý ekosystém Země. Jednou z nevýhod současné fotovoltaiky je vysoká pořizovací cena fotovoltaických panelů z polykrystalického křemíku. To je způsobené nejen vysokou výrobní cenou polykrystalického křemíku, ale i náročností vytvoření p-n přechodu pomocí dodatečného dopování.

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací Schottkyho solárního článku na rozhraní grafen/křemík. Hlavní výhodou Schottkyho solárního článku oproti komerčně dostupným polykrystalickým článkům je mechanismus separace fotonáboje, která nevyžaduje p-n přechod, ale pouze Schottkyho kontakt na rozhraní grafen/křemík. Díky nepřítomnosti p-n přechodu není zapotřebí dopování svrchní vrstvy křemíku, což by mělo v konečném důsledku vést k nižší výrobní ceně. Dalšími aspekty výroby Schottkyho solárního článku, kterými se tato práce zabývá, je vliv materiálu sběrných předních elektrod, modifikace rozhraní grafen/křemík a dopování grafenu na celkovou účinnost extrakce fotonáboje.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Grafen

Grafen je jednoatomární vrstva uhlíku uspořádaná do hexagonální struktury s sp^2 hybridizací. Tento materiál byl poprvé izolován až roce 2003 [1], navzdory tomu se jednotlivé alotropy uhlíku (formy s různou krystalovou strukturou) složené z grafenu, jako je fullerén či uhlíková nanotrubička vyobrazené na obrázku 2.1, studovaly již v 90. letech. Teoretická studie [2] poukazující na mimořádné vlastnosti monovrstvy grafitu byla známá již od roku 1947 a sloužila v pozdější době jako základ pro pochopení fyzikálních vlastností dříve objevených uhlíkových alotropů. Hlavními důvody pozdního objevu grafenu a ostatních 2D materiálů (nitrid boritý (BN), disulfid molybdenu (MoS_2) [3]) jsou teoretické výpočty z 60. let [4]. Podle nich nemůže vzniknout krystalová vazba v 2D materiálu vlivem vysoké termické nestability. Existence grafenu je zapříčiněna několika faktory: vysoká pevnost uhlíkových vazeb v sp^2 hybridizaci a subatomární zvlnění povrchu. Tyto faktory dohromady kompenzují vliv termické nestability na vznik krystalové mřížky. Grafen má díky ní několik výjimečných vlastností jako je struktura elektronového pásu a optická transmisivita ve viditelném spektru, které budou detailněji rozebrány v následujícím textu.

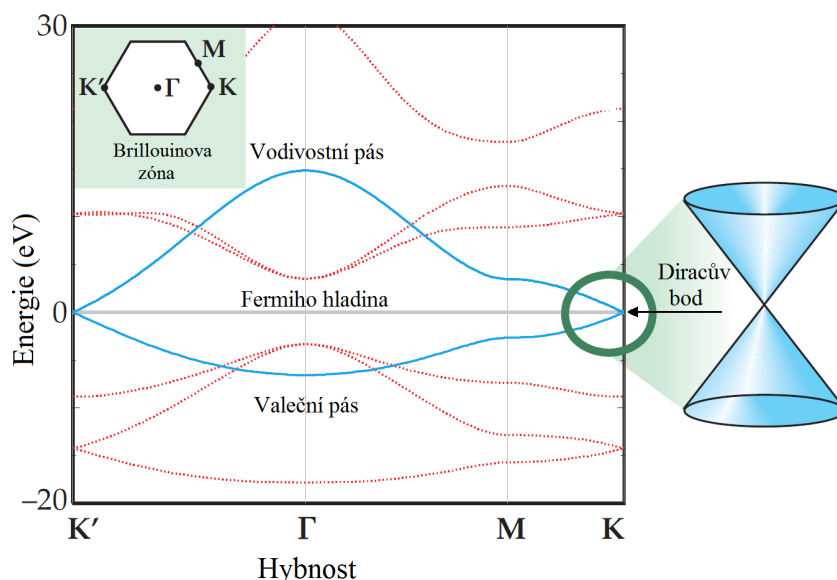


Obr. 2.1: Zobrazení jednotlivých alotropů uhlíku podle doby objevu: a) fullerén, b) uhlíková nanotrubička, c) grafen. Převzato a upraveno z [5].

2.1.1 Elektrické vlastnosti grafenu

Vynikající elektrické vlastnosti grafenu vycházejí z elektronové pásové struktury, která je způsobena chemickými vazbami v 2D struktuře. Ke vzniku chemické vazby s uhlíkem se mohou využít až 4 elektrony. V případě grafenu se využijí jen 3 pro

chemickou vazbu (na každý atom uhlíku jsou navázány další 3), což ponechává 1 elektron v π orbitalu pro účel elektrické vodivosti. Zjednodušeně řečeno, výjimečné elektrické vlastnosti grafenu jsou způsobeny překryvem vazebního a antivazebního π orbitalu (valenčního a vodivostního pásu) v oblasti Diracova bodu o Fermiho energii 0 eV. V pásové struktuře grafenu je těchto překryvů (degenerovaných míst) celkem 6 a jsou označeny jako K a K' v Brillounově zóně¹. Rozložení energie v blízkosti těchto bodů má kuželovitý tvar s lineární disperzí (lineární závislost energie elektronu na hybnosti), kterou lze vidět na obrázku 2.2, což má za následek polovodičové vlastnosti s nulovým zakázaným pásem. Ve standardně využívaných polovodičích totiž rozložení energie závisí kvadraticky, a ne lineárně jako je to u grafenu. Díky tomu se grafen jeví jaké velmi perspektivní materiál, který by mohl úspěšně konkurovat dnes užívaným polovodičovým materiálům. Podrobněji se těmito rozdíly zabývá literatura od autora Castra Neta [5].



Obr. 2.2: Pásová energiová struktura první Brillounovy zóny s vyznačeným Diracovým bodem, valenčním a vodivostním pásem. Převzato a upraveno [6].

2.1.2 Optické vlastnosti grafenové vrstvy

Výjimečnou optickou vlastností grafenu je jeho schopnost absorbovat z elektromagnetického spektra ve viditelné oblasti 2,3 % [7] i přesto, že se jedná pouze o monovrstvu tlustou 3,4 Å. Tato vlastnost grafenu je způsobena elektromagnetickou interakcí fotonů s relativistickými Diracovy elektrony pohybujícími se v pásové struktuře. Sílu

¹Reciprokový prostor definovaný vektory krystalové mřížky.

této interakce lze charakterizovat tzv. konstantou jemné struktury α , kterou lze matematicky zapsat jako

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \simeq 1/137, \quad (2.1)$$

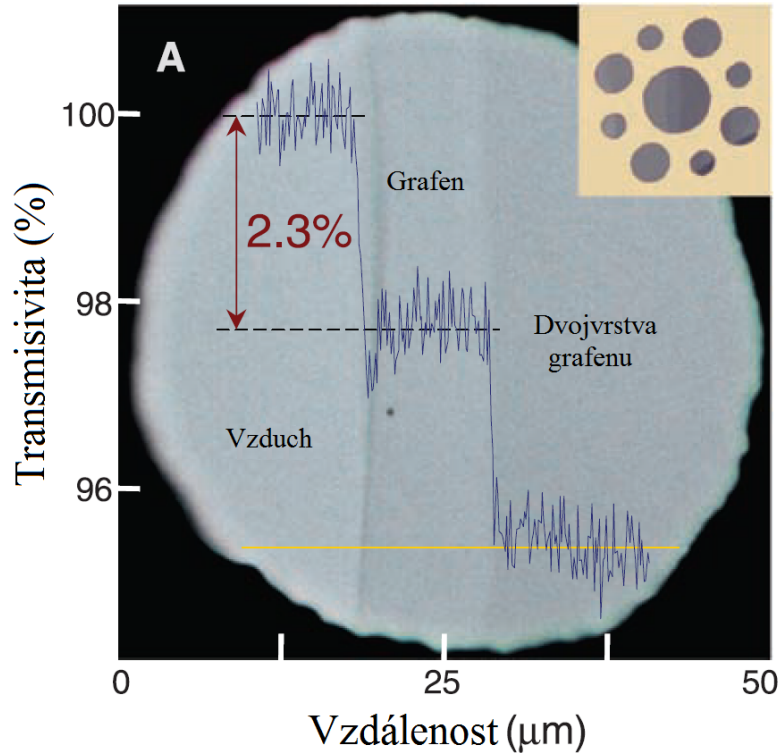
kde c je rychlost světla ve vakuu, \hbar vyjadřuje redukovanou Planckovu konstantu a ϵ_0 je permitivita vakua [7]. S využitím této konstanty můžeme snadno popsat závislost absorpce jedné grafenové vrstvy pomocí vzorce

$$(1 - T) = \pi\alpha = 2,3 \%, \quad (2.2)$$

kde T vyjadřuje množství neabsorbovaného světla (transmisivitu) v grafenu. Na obrázku 2.3 lze pozorovat, že s rostoucím počtem vrstev procentuální podíl neabsorbovaného světla lineárně klesá, což lze matematicky vyjádřit jako

$$(1 - T) = n\pi\alpha = n \cdot 2,3 \%, \quad (2.3)$$

kde n je počet vrstev grafenu ve studovaném vzorku. Za grafen lze stále považovat vzorek složený až z 10 grafenových vrstev.



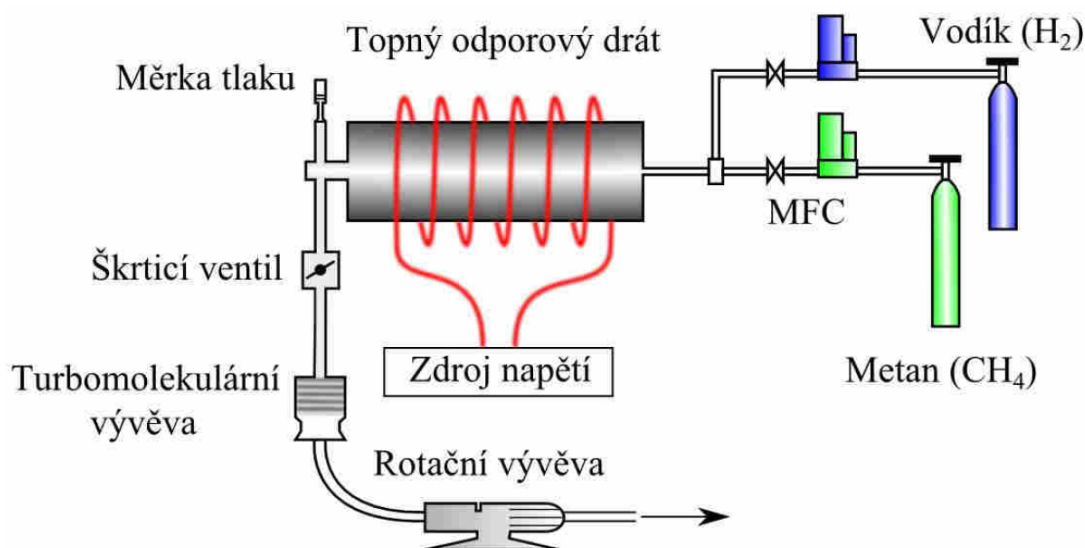
Obr. 2.3: Fotografie 50 mm apertury částečně překryté multivrstvou grafenu. Podélný profil okolo žluté linie zobrazuje změnu intenzity propuštěného světla v závislosti na počtu vrstev grafenu. Převzato a upraveno z [7].

2.1.3 Výroba grafenu

Od první syntézy grafenu pomocí mechanické exfoliace se objevilo několik možných způsobů výroby grafenu jako je chemická exfoliace, epitaxní růst či chemická depozice z plynné fáze [8]. V rámci této diplomové práce byla využita poslední zmíněná metoda přípravy grafenu, z tohoto důvodu bude následující část věnována pouze jí.

Chemická depozice z plynné fáze

Chemická depozice z plynné fáze (*Chemical Vapour Deposition* – CVD) slouží k depozici tenkých vrstev určitého materiálu z reakcí prekurzorových plynů na povrchu substrátu. Při výrobě grafenu touto metodou je prekurzorem plynem nejčastěji metan (CH_4) a jako substrát se využívá většinou tenká folie z mědi (Cu). Celý výrobní proces se odehrává v reakční komoře za nízkého či atmosferického tlaku [9]. Schéma reakční komory užívané na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně je zobrazeno na obrázku 2.4. Celý proces výroby lze zjednodušeně popsat následovně:



Obr. 2.4: Schématické uspořádání CVD komory. Převzato z [10].

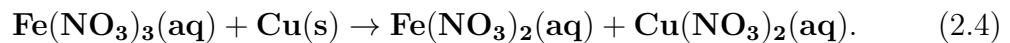
- přivedení prekurzoru do komory,
- pyrolýza prekurzoru vlivem tepla (cca $T=1000\text{ °C}$),
- depozice materiálu na substrát,
- odvod odpadního plynu z komory.

Během výroby grafenu touto metodou dochází k pyrolytické disociaci metanu (CH_4) na povrchu substrátu na uhlík a vodík. Vodík a zbytky nezreagovaného metanu jsou následně odčerpány. Během procesu růstu se uhlíkové atomy na substrátu snaží nalézt stav s nejnižší energií, ke kterému dochází právě při vytvoření grafenové vrstvy. Kvalitu grafenu velmi ovlivňuje skutečnost, zda dochází k rozkladu metanu

pouze na povrchu samotného substrátu. V opačném případě nastává kontaminace celé komory uhlíkem za vzniku sazí a degradaci grafenové vrstvy. Dalšími faktory ovlivňující výsledné vlastnosti grafenu jsou morfologie zvoleného substrátu, teplota, tlak a tok plynu v komoře v průběhu procesu pyrolýzy.

Přenos CVD grafenu

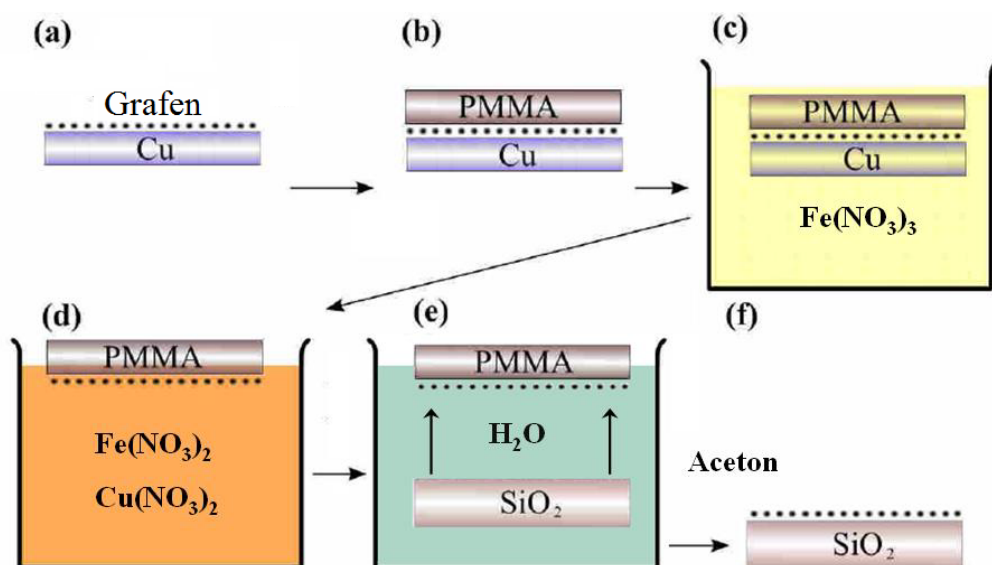
Grafen připravený CVD metodou se po depozici nalézá na vodivém Cu substrátu, což není vhodné pro aplikace například v polovodičovém průmyslu. Z tohoto důvodu bylo vyvinuto několik způsobů jak oddělit grafenovou vrstvu od kovové folie a přenést je na libovolný substrát [11–13]. Nejpoužívanější způsob přenesení grafenové vrstvy například na povrch oxidu křemičitého (SiO_2) je tzv. mokrá metoda [14], která zahrnuje jen dva kroky. Nejdřív se pomocí chemické reakce mědi s roztokem nonahydrátu dusičnanu železitého $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ rozloží měděná folie. Celý proces lze vyjádřit rovnicí [10]:



Poté je grafen plovoucí na hladině opatrně nabrán na vybraný substrát. Nevýhodou tohoto způsobu je možnost mechanického poškození grafenové vrstvy během přenosu. Kvůli tomu vznikla metoda transportu využívající podpůrnou strukturu, nejčastěji z polymetakrylátu (PMMA). Při využití PMMA se celý proces transportu odlišuje jen dvěma kroky navíc. Proces přenosu pak probíhá stejně jako na obrázku 2.5. Nejprve je pomocí rotačního nanášení nanášena podpůrná vrstva PMMA na grafen na měděné folii. Poté proběhne odleptání a přenos stejně jako v předchozí metodě, jen s tím rozdílem, že posledním krokem při tomto postupu je odstranění PMMA. K tomu se obvykle využívá aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Další možností odstranění PMMA z povrchu je například termický rozklad PMMA při $400\text{ }^\circ\text{C}$ [16] ve vakuu. Bohužel i tato metoda přenosu má svá negativa, a tím je několikananometrová residuální vrstva PMMA, která na sebe váže kyslík a vodu z atmosféry a způsobuje velmi vysoké p-dopování (posunutí Diracova bodu z 0 eV až na hodnotu 60 eV [17]), což je nevhodné pro elektronické aplikace. Do dnešního dne nebyla objevena metoda, která by úplně odstranila podpůrnou vrstvu PMMA z povrchu grafenu, a zachovala původní vlastnosti, které má CVD grafen ještě na Cu folii.

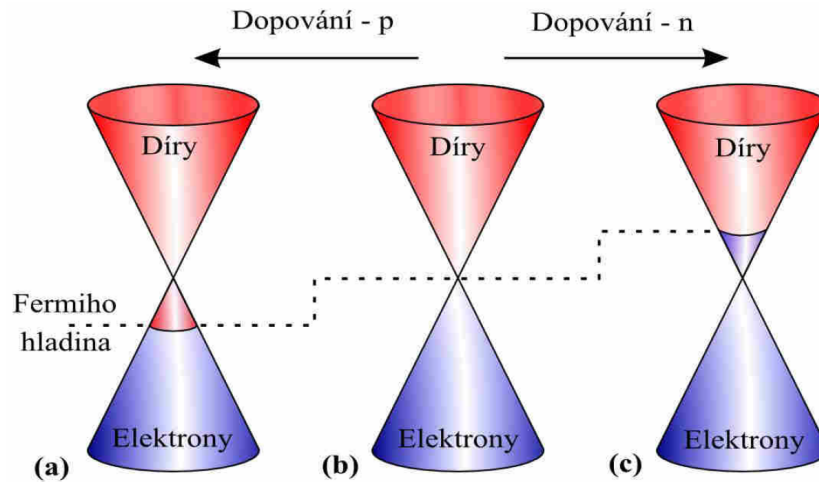
2.1.4 Dopování grafenu

Grafen jako polovodič s nulovým zakázaným pásem upoutal velkou pozornost jako materiál, který by měl v budoucnu nahradit křemík jako dominantní polovodičový materiál. Bohužel pro určité aplikace v elektronice je nulový zakázaný pás velkou překážkou, například v optoelektronice, kde je zapotřebí, aby polovodič měl nenulový

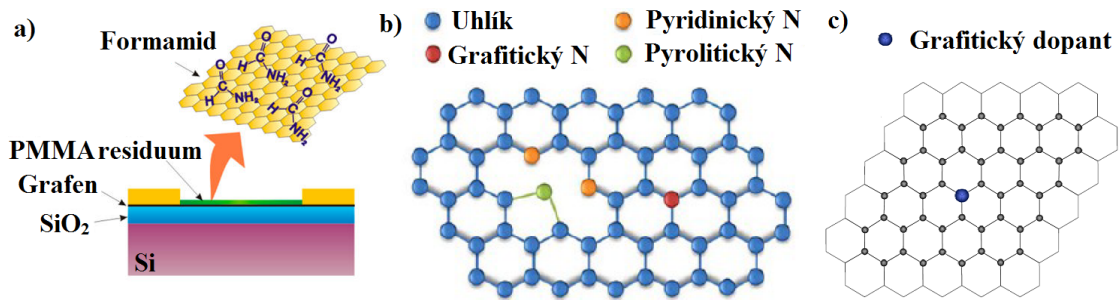


Obr. 2.5: Schéma přenosu CVD grafenu na substrát SiO₂: (a) grafen na Cu folii, (b) nanosení vrstvy PMMA, (c-d) odleptání Cu folie pomocí Fe(NO₃)₃·9H₂O, (f) očištění zbytku Fe(NO₃)₃·9H₂O z grafenu a následné přemístění na substrát SiO₂, grafen bez vrstvy PMMA odstraněnou pomocí acetonu. Převzato a upraveno z [15].

zakázaný pás. Tento nedostatek lze odstranit pomocí dvou základních postupů. První možností je přivedení elektrického potenciálu pomocí elektrod na povrch grafenu. Typ dopování grafenu se pak liší podle aplikovaného potenciálu [1], což lze vidět na obrázku 2.6. Přivedení kladného potenciálu způsobí dopování typu n. V opačném případě je typu p. Tato metoda se však nehodí v případě masové výroby, jelikož má vysoké finanční nároky na výrobu. Druhou možností je chemické dopování pomocí organických sloučenin obsahujících dusík (N), či různými kovy nebo polokovy, například bórem (B). Chemického dopování lze docílit pomocí několika způsobů. Jednotlivé metody se od sebe odlišují mechanismem implementace dopantů do krystalové mřížky, zobrazených na obrázku 2.7. Jedním z nejjednodušších postupů je vystavení grafenové vrstvy výparům organických kyselin, například kyselině dusičné (HNO₃), nebo jejich derivátům jako je formamid (CH₃NO) [18]. Urychlení celého procesu lze docílit ponořením grafenu do těchto kapalin. V tomto případě je grafen dopován nepřímo, k čemuž dochází tak, že se dopant absorbuje do zbytkové vrstvy PMMA na povrchu grafenu. To vede k snížení p-dopování způsobené PMMA. Další možnost chemického dopování lze využít pouze v případě, že grafen je vyroben pomocí metody CVD. Dopování pak probíhá například tak, že místo metanu je do komory jako prekurzor přiveden 1,3,5-triazin, který slouží zároveň jako zdroj uhlíku a dusíku, takže výsledný grafen má v krystalové mřížce místo některých atomů uhlíku atomy dusíku [19]. Poslední metodou, kterou lze změnit typ dopování grafenu,

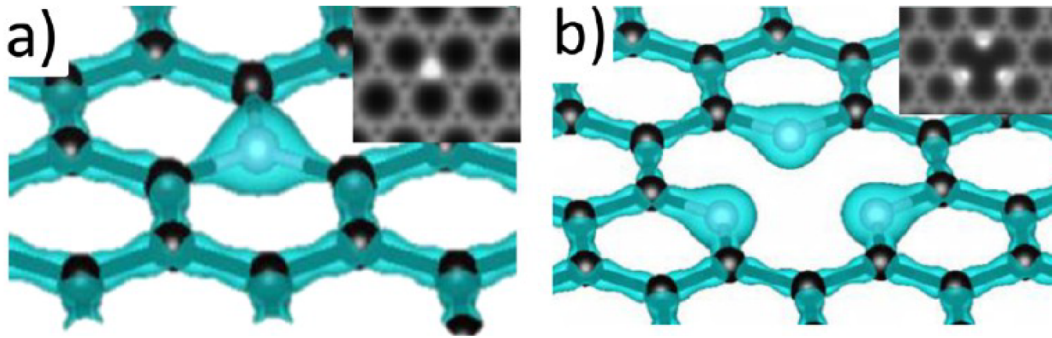


Obr. 2.6: Dopování grafenu pomocí změny polohy Fermiho meze způsobené přiloženým napětím a) záporným, b) nulovým a c) kladným. Převzato z [10].



Obr. 2.7: Rozdílné metody dopování podle navázání dopantu do: a) polymerního residua [18], b) krystalové mřížky v průběhu CVD procesu [19] a c) uvolněného místa vytvořeného pomocí iontového bombardu [20]. Všechny obrázky byly převzaty a upraveny z uvedených zdrojů.

je bombardování jeho povrchu nízkoenergiovým iontovým svazkem dusíku nebo bóru s energií okolo 50 eV. Při dopadu iontů na povrch dochází k destrukci jednotlivých uhlíkových vazeb a následné implementaci dopadající iontu na místo poškození. Pokud je bór použit jako dopant, má grafen charakter polovodiče typu p [20]. Pokud je jako dopant využit dusík, je situace složitější, jelikož se dopovaný grafen může chovat jako polovodič typu p i n. Typ dopování závisí na pozici a počtu navázaných atomů N v krystalové mřížce grafenu. Blíže to lze vidět na obrázku 2.8, kde v případě náhrady jednoho atomu uhlíku jedním atomem dusíku dojde k p-dopování. K n-dopování dochází, pokud jsou 4 atomy uhlíku nahrazeny 3 atomy dusíku [21].



Obr. 2.8: Elektronová hustota grafenu změněná nadopováním a) typu n jedním N atomem a b) typu p třemi N atomy. Převzato z [21].

2.1.5 Aplikace grafenu

Grafen v posledních letech upoutal pozornost vědců z mnoha disciplín jako možný nástupce tradičně užívaných materiálů. Jednotlivá využití se od sebe budou hlavně lišit výrobní metodou, která určí výsledné vlastnosti grafenové vrstvy [22]. Například grafen vyrobený pomocí mechanické exfoliace se nejpravděpodobněji bude stejně jako dnes využívat především ve výzkumu, jelikož má dosud nejlepší elektrické vlastnosti. Oproti tomu grafen získaný pomocí chemické exfoliace či redukce oxidu grafenu může nalézt pravděpodobně využití jako vodivý inkoust či součást kompozitních materiálů budoucí generace. Bohužel pomocí výše zmíněných metod není možné připravit dostatečně velké a kvalitní množství grafenu pro určité aplikace. Například v optoelektronice, kde je hledán vhodný materiál pro transparentní elektrodu místo dnes využívaného oxidu cínu dopovaného indiem (*Indium tin oxid* - ITO). Ten se často využívá v dnešních LCD displejích. Zde se jeví grafen jako perspektivní kandidát, jelikož disponuje srovnatelnými optickými a elektrickými vlastnostmi. Těchto vlastností je dosaženo pomocí dodatečného dopování. Zavedení grafenu jako náhrada ITO by mohlo vést k zlevnění digitálních displejů, jelikož využívané indium v ITO patří mezi vzácné prvky s vysokou pořizovací cenou. Dalším přínosem by bylo snížení energetické náročnosti zařízení díky nižší absorpci světla v grafenu, jelikož grafen absorbuje pouze 2,3 % světla oproti 15 % v případě ITO. Dalším možným využitím grafenu v optoelektronice by mohla být oblast Schottkyho solárních článků, které již v dnešní době dosahují v laboratorních podmínkách účinnosti okolo 15 % [23], což je srovnatelné s komerčně dostupnými polykrystalickými křemíkovými solárními články. V tabulce 2.1 lze nalézt rozdělení aplikací grafenu podle jednotlivých výrobních postupů.

Výrobní metoda	Velikost grafenu (mm)	Kvalita	Aplikace
Mechanická exfoliace	> 1	1	Výzkum
CVD	1000	2	Optoelektronika
Epitaxní růst na SiC	100	2	Tranzistory
Chemická exfoliace	teoreticky ∞	3	Vodivý inkoust
Redukce oxidu grafenu	teoreticky ∞	4	Kompozity

Tab. 2.1: Rozdělení aplikací grafenu podle jednotlivých výrobních postupů s uvedeným stupněm kvality zahrnujícím v sobě hodnocení dle neporušenosti krystalové mřížky a elektrických vlastností. Převzato a upraveno z [22].

2.2 Metody zkoumání Schottkyho solárního článku

2.2.1 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (*Atomic Force Microscopy* - AFM) pracuje na principu měření síly interakce mezi ostrým hrotem na raménku a studovaným povrchem. Působící síla mezi nimi způsobuje prohnutí raménka, které je snímáno pomocí laserového svazku odrážejícího od povrchu raménka do sekventové fotodiody. Získaný signál o průhybu raménka obsahuje informaci o topografii povrchu či jeho složení. Interakce hrotu a studovaného povrchu lze popsat pomocí Lennard-Jonesova potenciálu, který má tvar [24]:

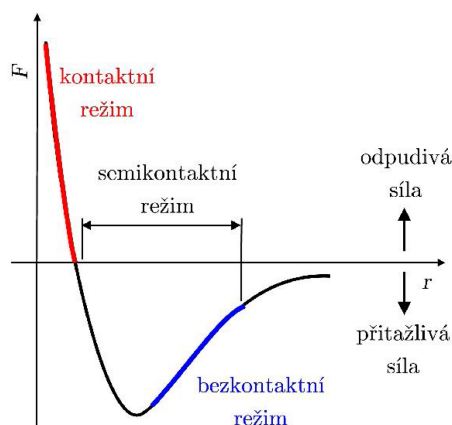
$$\omega(r) = 4\omega_0 \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}, \quad (2.5)$$

kde parametr r je roven vzdálenosti mezi jednotlivými atomy, ve které je celková energie ω_0 minimální. Velikost síly F působící mezi hrotem a vzorkem lze získat pomocí záporné derivace Lennard-Jonesova potenciálu jako:

$$F(r) = -\frac{d\omega(r)}{dr} = -24\omega_0 \left(2\frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right). \quad (2.6)$$

Tato rovnice popisuje působení přitažlivé (r^{-7}) a odpudivé síly (r^{-13}) mezi atomy na špičce hrotu a studovaným povrchem. AFM měření se nejčastěji provádí ve dvou základních režimech, a to v kontaktním a bezkontaktním módu. V kontaktním módu se raménko ohne vlivem odpudivé síly, která působí ve velmi těsné vzdálenosti od vzorku (téměř dochází k vzájemnému kontaktu). V tomto měřicím režimu lze získat informaci o topografii, ale s určitou pravděpodobností, že dojde k mechanickému poškození studovaných struktur během měření. Pro vyhnutí se tomuto problému se využívá bezkontaktní měření. V tomto případě raménko v blízkosti

vzorku osciluje vlastní frekvencí, která je alternována přitažlivou silou mezi hrotem a vzorkem. Nevýhodou tohoto módu je možné zkreslení dat vlivem kondenzované vody na studovaném povrchu. K získání informace o topografii vzorku s minimálním ovlivněním měření výše uvedenými nevýhodami se využívá kombinace základních měřicích režimů, která se nazývá příklepový režim (*semicontact mode*). V průběhu měření v tomto módu raménko osciluje frekvencí blízké vlastní rezonanci s velkou amplitudou. K měřitelné změně této frekvence a amplitudy dochází během krátké fyzické interakce hrotu v průběhu oscilace se zkoumaným povrchem. Z těchto změn amplitudy a frekvence lze získat informaci o topografii, mechanických vlastnostech a materiálovém složení studovaného povrchu. Rozdíl v průběhu síly F mezi základními měřicími režimy AFM a příklepovým módem je zobrazen na obrázku 2.9.



Obr. 2.9: Průběh síly mezi atomy v závislosti na jejich vzdálenosti r s vyznačením AFM režimů. Převzato z [24].

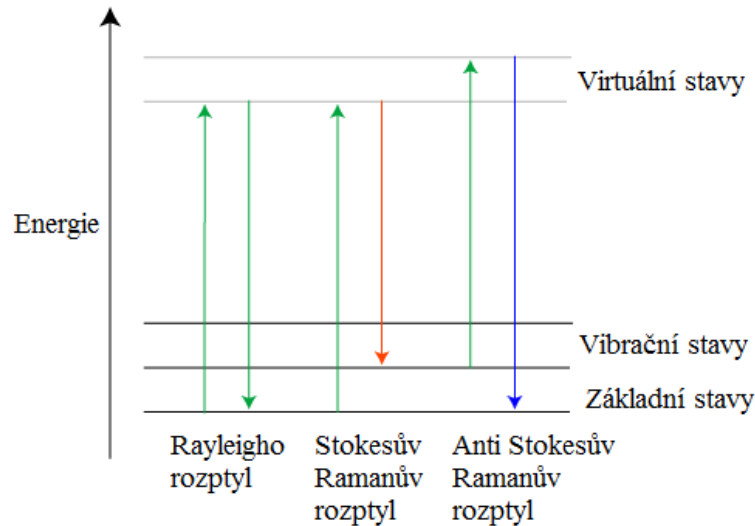
2.2.2 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie patří mezi velmi rychlé a nedestruktivní metody studia složení povrchu vzorku. Tato spektroskopická metoda je založena na nepružném rozptylu monochromatického světla na atomech studovaného vzorku. Když foton dopadne na krystalovou mřížku, vytvoří elektrický dipól, který emituje záření o stejné (Rayleighův rozptyl) či rozdílné vlnové délce (Ramanův rozptyl) jako budící foton. Rozdělení jednotlivých jevů podle energie na počátku a po interakci lze nalézt na obrázku 2.10. Hlavní rozdíl mezi Rayleighovým a Ramanovým rozptylem je typ rozptylu a podíl v detekovaném signálu. K Rayleighově rozptylu dochází pokud je světlo rozptýlené pružně a emitované záření má stejnou energii jako excitující. Tento jev je narozdíl od Ramanova rozptylu dominantní. Při Ramanově rozptylu je světlo rozptýleno nepružně, při němž má absorbovaný a vyzářený foton rozdílnou energii. Tuto

nerovnost lze fyzikálně vysvětlit interakcí elektromagnetické vlny s vibračními stavy studovaných atomů a popsat následujícím předpisem:

$$E = \hbar\omega \pm \Omega, \quad (2.7)$$

kde E vyjadřuje energii vyzářeného fotonu, \hbar je redukovaná Planckova konstanta a Ω odpovídá rozdílu energií, který je specifický pro každý materiál (tzv. Ramanův otisk).

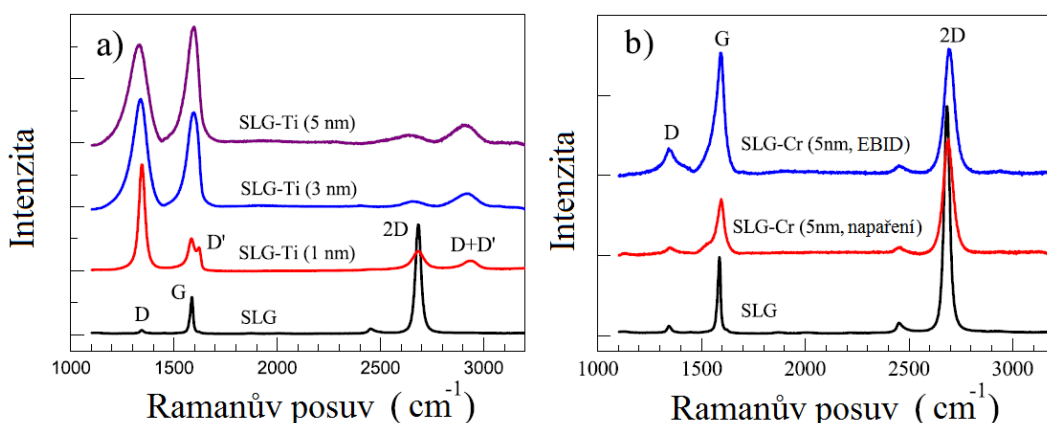


Obr. 2.10: Schématický obrázek probíhajících fyzikálních jevů z pohledu energie vyzářeného fotonu. Anti Ramanův-Stokesův rozptyl nastane, když je energie vyzářeného fotonu vyšší než budícího. Ramanův-Stokesův efekt nastává v opačném případě. Převzato a upraveno z [25].

Ramanova spektroskopie grafenu

Ramanova spektroskopie v případě studia grafenu má nezastupitelnou roli, jelikož jeho Ramanův otisk jedné uhlíkové vrstvy je velmi specifický. Lze v něm nalézt 3 specifické píky, označené jako D, G a 2D, (v dostupné literatuře občas označován jako G' pík). Jednotlivé píky vyjadřují určité vlastnosti grafenu. Například D pík se objeví pouze v případě narušení uhlíkového hexagonu tvořícího grafen. K takovému porušení může docházet vlivem dislokací nebo na okrajích grafenu. Tedy intenzita D píku přímo odpovídá počtu poruch v grafenu. Oproti tomu G pík je typický pro všechny uhlíkové materiály a vyjadřuje sp^2 hybridizaci orbitalu mezi atomy uhlíku. Jeho intenzita téměř lineárně koreluje s počtem jednotlivých vrstev. Oproti tomu 2D pík svojí intenzitou a tvarem nepřímo souvisí s rozptylem elektronů na fononech v grafenu. Například čím širší a nižší je 2D pík v naměřeném spektru, tím jsou elektrické vlastnosti grafenu horší. K získání dalších informací o grafenu lze využít

polohu maxim jednotlivých píků. Z posunutí těchto maxim lze určit míru dopování. Například z obrázku 2.11 a) je vidět, že po depozici několika nm titanu (Ti) na grafen dochází k modrému posuvu (doprava) G píku a červenému posuvu (doleva) 2D píku, které indikuje dopování typu n. Dopování typu p zobrazené na obrázku 2.11 b) způsobené depozicí chromu (Cr) na grafen se projevuje jako modrý posun G a 2D píku.



Obr. 2.11: a) Ramanova spektra CVD grafenu po depozici 1, 3 a 5 nm Ti vrstvy. b) Ramanovo spektrum CVD grafenu před a po depozici 5 nm Cr pomocí depozice elektronovým svazkem (EBID) nebo napařením. Převzato a upraveno z [26].

2.2.3 Voltampérová charakterizace solárního článku

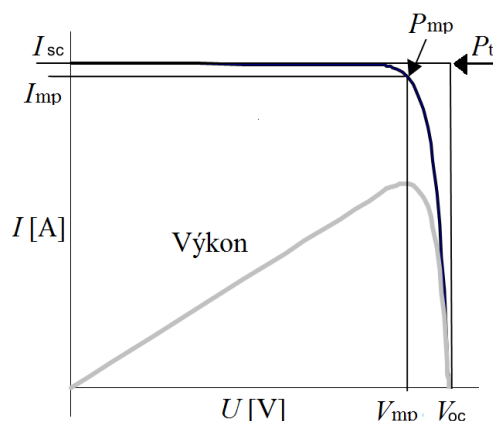
K charakterizaci solárních článků se využívá tzv. voltampérová charakteristika, která poskytuje důležité informace nutné k posouzení zhotovené součástky. Tímto měřením lze určit výkon solárního článku při různých zátěžích. Ukázkou typické voltampérové charakteristiky je na obrázku 2.12 s vyznačenými jednotlivými veličinami, které lze odečíst z grafu. Jednotlivé získané parametry budou podrobně vysvětleny v následujícím textu.

Proud nakrátko

Proudem nakrátko I_{SC} se rozumí takový proud, který poskytuje solární článek bez zátěže. Jedná se o maximální hodnotu proudu generovaného solárním článkem I_{SC} při nulovém sériovém odporu R_S . Proud nakrátko I_{SC} se vypočítá pomocí rovnice

$$I_{SC} = J_{SC} \cdot S, \quad (2.8)$$

kde S je osvětlená plocha solárního článku a J_{SC} proudová hustota v jednotkách Am^{-2} . Hodnota zkoumaného proudu dále závisí na:



Obr. 2.12: Voltampérová charakteristika s vyznačenými základními parametry charakterizující výkon solárního článku. Převzato a upraveno z [27].

- počtu dopadajících fotonů (intenzita osvětlení),
- optických vlastnostech vzorku jako je absorpce a reflexe,
- spektrálním rozložení světla,
- nosičích nezrekombinovaného náboje,
- pasivaci povrchu,
- teplotě.

Napětí naprázdno

Napětí naprázdno U_{OC} je maximální hodnota napětí, která je měřitelná na svorkách solárního článku, pokud je zátěž (hodnota odporu v obvodu) maximální. Pro výpočet U_{OC} lze využít následující rovnici:

$$U_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right), \quad (2.9)$$

kde q je elementární náboj, T je teplota a k je Boltzmannova konstanta. I_0 je saturační proud (proud v závěrném směru), závislý na rekombinaci nosičů náboje a $I_L = I_{SC}$ je maximální proud v článku způsobený osvětlením článku. Pro monokrystalické křemíkové články dosahuje napětí naprázdno hodnoty až $U_{OC} = 730$ mV a pro komerčně vyráběné polykrystalické křemíkové články je hodnota okolo $U_{OC} = 600$ mV [28].

Faktor zaplnění

Faktor zaplnění (*Fill Factor* - FF) je dán poměrem mezi maximem naměřeného výkonu P_{mp} (při proudu I_{mp} a napětí U_{mp}) a maximální teoretickou hodnotou výkonu

P_t (při napětí U_{OC} a proudu I_{SC}). Matematicky lze zapsat jako:

$$FF = \frac{P_{mp}}{P_t} = \frac{U_{mp}I_{mp}}{U_{OC}I_{SC}}. \quad (2.10)$$

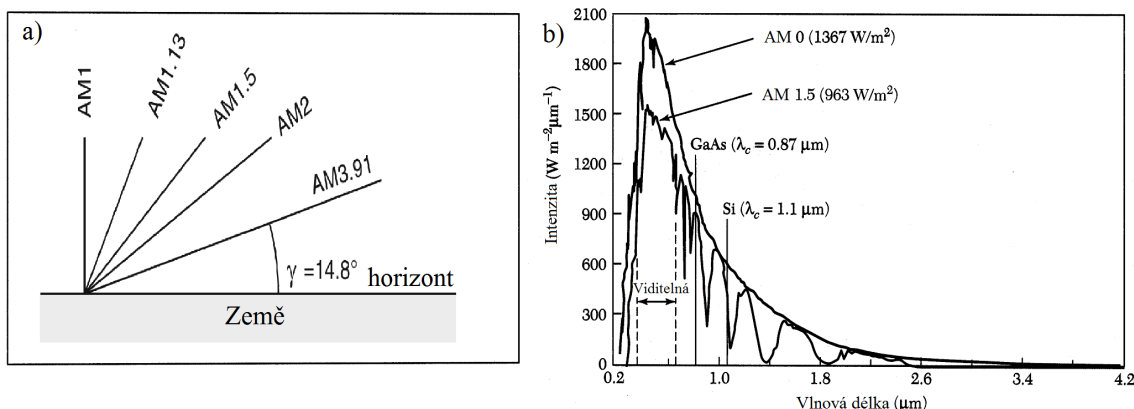
Kvalitní solární články, které jsou k dispozici dnes na trhu, mají hodnotu FF okolo 0,7 až 0,85 [28].

Účinnost solárního článku

Jeden z velmi často užívaných parametrů pro porovnání různých solárních článků mezi sebou je hodnota účinnosti η , která je definována jako poměr maximálního výkonu P_{mp} ku výkonu dopadajícího slunečního záření P_s definovaný jako:

$$\eta = \frac{P_{mp}}{P_s} = \frac{P_{mp}}{E \cdot S_c}, \quad (2.11)$$

kde E označuje intenzitu dopadajícího záření a S_c představuje osvětlenou plochu solárního článku. Při měření solárního článku se často využívá jako standard spektrum Slunce s $P_s=1000 \text{ Wm}^{-2}$. Toto spektrum se označuje jako AM 1.5 (*Air mass 1,5*) což vyjadřuje skutečnost, že světlo ze Slunce, než dopadlo na solární článek, urazilo dráhu odpovídající 1,5 násobku tloušťky zemské atmosféry. Tuto změnu dráhy lze vysvětlit tím, že vlivem otáčení Země kolem své osy dopadá sluneční záření na solární článek pod měnícím se úhlem. To lze názorně vidět na obrázku 2.13 a). Spektrální složení AM 1.5 spolu se spektrem Slunce AM 0 (neovlivněné atmosférou) je vyobrazeno na obrázku 2.13 b). Účinnost dnešních komerčně úspěšných solárních článků se pohybuje okolo 13 - 14 % [28].



Obr. 2.13: a) Změna dráhy světla skrz atmosféru v závislosti na úhlu mezi horizontem a Sluncem. b) Spektrální závislost slunečního světla AM 1.5 a AM 0 s vyznačenou polohou vlnové délky odpovídající šířce zakázaného pásu v GaAs a Si. Převzato a upraveno z [29, 30].

Parametry ovlivňující účinnost

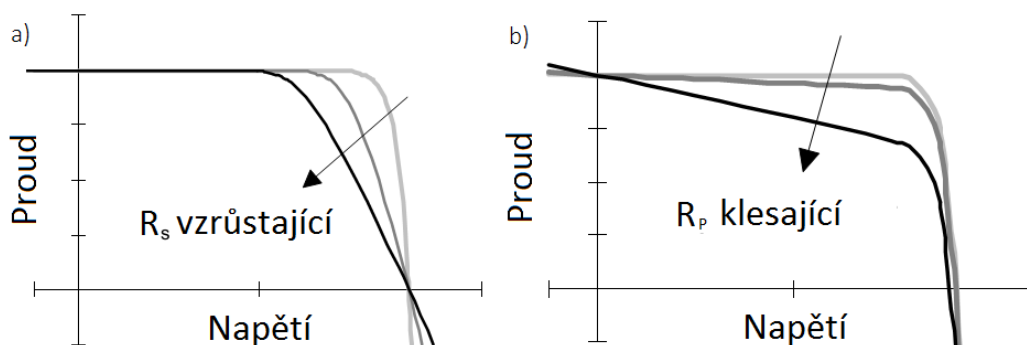
Žádný existující solární článek není ideální, ovlivňuje ho řada faktorů mající vliv na celkovou účinnost. Může se například jednat o přídavný odpor (paralelní, sériový a charakteristický) nebo reflexivitu.

a) Paralelní R_P a sériový odpor R_S

Sériový odpor R_S solárního vzniká odporem látky polovodiče, kontaktu a celé měřicí soustavy, který ovlivňuje pouze proud nakrátko I_{SC} a s rostoucí hodnotou snižuje účinnost solárního článku. Oproti tomu paralelní odpor R_P způsobený defekty v krystalické mřížce polovodiče má vliv na napětí naprázdno U_{OC} a zvyšuje celkový výkon. Vliv jednotlivých odporů na výslednou voltampérovou charakteristiku je zobrazen na obrázku 2.14. Hodnoty jednotlivých odporů lze určit jako směrnici tečny v bodech U_{OC} pro sériový odpor a I_{SC} pro paralelní odpor, matematicky se vyjádří jako:

$$R_S = -\left.\frac{dU}{dI}\right|_{U_{OC}}, R_P = -\left.\frac{dU}{dI}\right|_{I_{SC}}. \quad (2.12)$$

Ideální solární článek by měl mít $R_S = 0$ a $R_P = \infty$.



Obr. 2.14: Vliv a) sériového a b) paralelního odporu na průběh voltampérové charakteristiky. Převzato a upraveno z [27].

b) Charakteristický odpor R_{CH}

Charakteristický odpor (vnitřní odpor) R_{CH} popisuje hodnotu odporu R_{CH} při maximálním výkonu P_{mp} a zapíše se ve tvaru:

$$R_{CH} = \frac{U_{mp}}{I_{mp}}. \quad (2.13)$$

c) Reflektivita

Reflektivita solárního článku způsobuje úbytek celkového slunečního výkonu P_s absorbovaném v solárním článku. Lze ji odvodit z indexu lomu polovodiče podle vztahu:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2. \quad (2.14)$$

2.3 Schottkyho bariéra

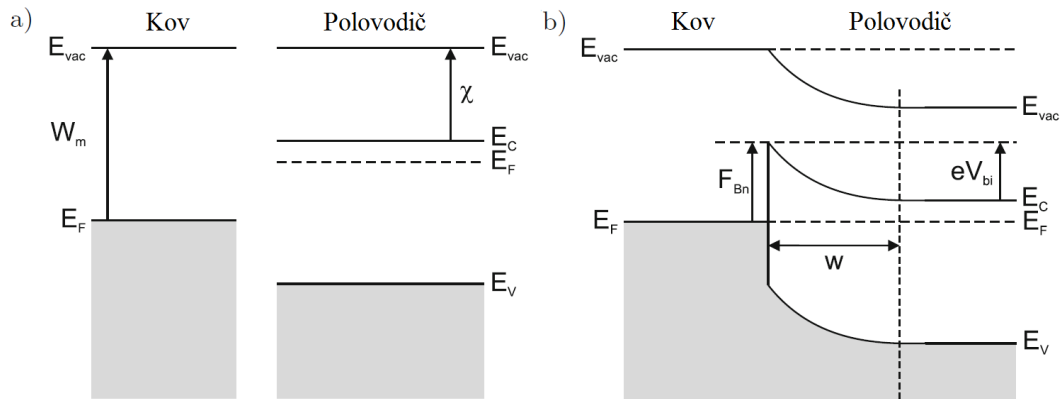
Schottkyho bariéra se vytvoří v případě, kdy se kov dostane do přímého kontaktu s polovodičem s rozdílnou polohou Fermiho hladiny. Na obrázku 2.15 je zobrazen vliv tohoto rozdílu. Vlivem vyrovnání Fermiho mezí vzniká deformace vodivostního E_C a valenčního E_V pásu, která vede k vytvoření ochuzené zóny o šířce W a vestavěného napětí V_{bi} . Díky tomu lze Schottkyho bariéry vnímat jako alternativu k p-n přechodu bez nutnosti dopování polovodiče dvěma různými dopanty. Tento přechod lze charakterizovat výškou Schottkyho bariéry F_B ². Pro polovodič typu n se hodnota F_B stanoví jako

$$F_{B,n} = W_m - \chi, \quad (2.15)$$

a pro polovodič typu p

$$F_{B,p} = E_g - (W_m - \chi), \quad (2.16)$$

kde W_m je výstupní práce kovu (rozdíl mezi energií vakua E_{VAC} a energií Fermiho meze E_F a χ představuje elektronovou afinitu (rozdíl E_{VAC} s energií vodivostního pásu E_C a E_g energie zakázaného pásu polovodiče) [29].

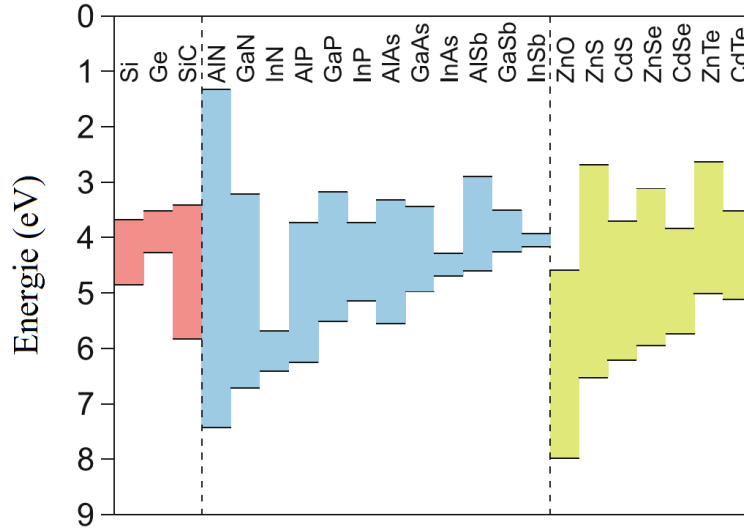


Obr. 2.15: Schématické znázornění pásové struktury kov-polovodič typu n a) samostatně a b) v kontaktu. Převzato a upraveno [29].

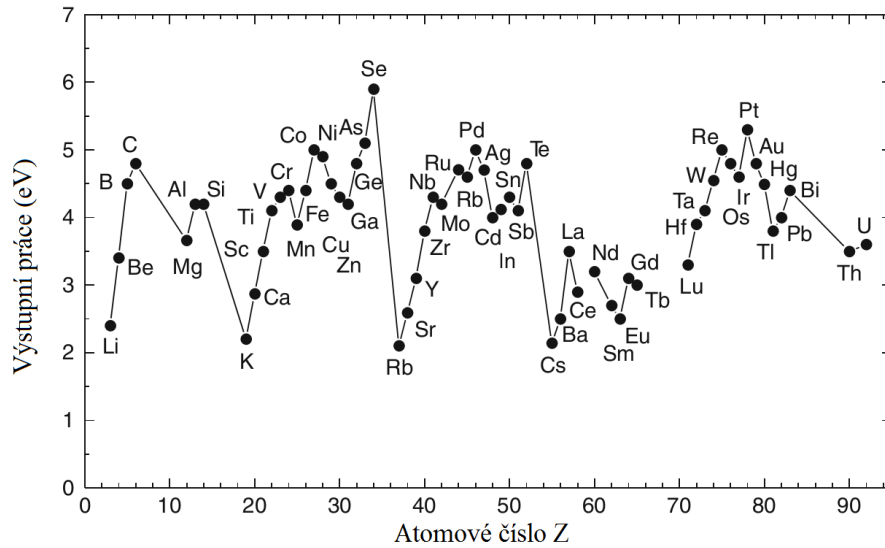
Podle velikosti F_B lze pak rozlišit dva druhy kontaktu, a to ohmický nebo Schottkyho. Schottkyho kontakt vzniká za podmínky, kdy $F_B > 0$. Ohmický kontakt oproti tomu nastane tehdy, když je $F_B \leq 0$ nebo je hodnota F_B dostatečně malá, aby jednotlivé elektrony mohly tunelovat skrz bariéru. Další rozdíl mezi kontakty je pohyb elektronů. V případě ohmického kontaktu se náboj může pohybovat oběma směry. Oproti tomu při Schottkyho kontaktu se náboj pohybuje jen jedním směrem. Z obrázku 2.16 je možné podle definice elektronové afinity χ určit její hodnotu pro

² F_B vyjadřuje energii Schottkyho bariéry která se spočítá jako $F_B = e\phi_B$, kde e je náboj elektronu a ϕ_B potenciální energie Schottkyho bariéry.

uvedené polovodiče. Velikost výstupní práce z různých kovů je zanesena na obrázku 2.17. Z porovnání obrázků 2.16 a 2.17 vyplývá, že správným zvolením kombinace



Obr. 2.16: Polovodiče s vyznačenou polohou vodivostního a valenčního pásu vzhledem k $E_{\text{VAC}} = 0$. Převzato a upraveno z [29].



Obr. 2.17: Přehled výstupních prací kovů. Převzato a upraveno z [29].

kovu a polovodiče lze získat přesně velikost F_B podle typu potřebného kontaktu. V praxi ale toto tvrzení neplatí. Pro běžně využívané polovodiče jako je Ge, Si a GaAs je experimentálně dokázáno, že velikost F_B je relativně nezávislá na změně způsobené použitím různých kovů s rozdílnou W_m . Díky tomu lze obecně určit hodnotu F_B pro polovodič typu n pomocí předpisu $F_{B,n} = 2E_g/3$, a pro typ p pak jako $F_{B,p} = E_g/3$ [31].

2.3.1 Schottkyho kontakt na rozhraní grafen/Si

Schottkyho kontakt na rozhraní grafen/Si lze stejně jako p-n přechod využít k sestavení optoelektronických zařízení jako je například solární článek, fotodetektor či fotodioda. Vznik tohoto kontaktu lze zdůvodnit velikostí Schottkyho bariéry F_B , která je kladná a lze její hodnotu stanovit dosazením do rovnice 2.15 pro polovodič typu n

$$F_{B,n} = 4,8\text{eV} - 4,05\text{eV} = 0,75\text{eV}, \quad (2.17)$$

a pro polovodič typu p se dosadí do rovnice 2.16

$$F_{B,p} = 1,1\text{eV} - (4,8\text{eV} - 4,05\text{eV}) = 0,35\text{eV}, \quad (2.18)$$

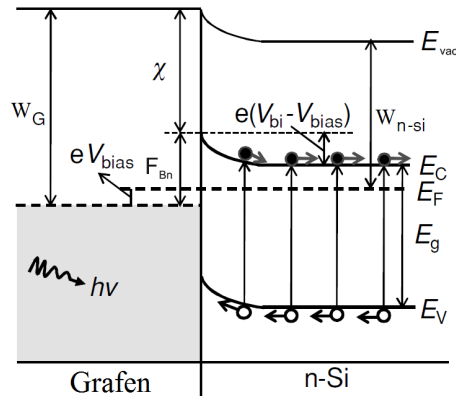
kde hodnota $W_g = 4,8\text{ eV}$ je výstupní práce z grafenu, $\chi = 4,05\text{ eV}$ elektronová afinita Si a $E_g = 1,1\text{ eV}$ energie zakázaného pásu Si [32]. Výška Schottkyho bariéry F_B ovlivňuje také proudovou hustotu J_{SC} , kterou lze vypočítat podle rovnice [29]

$$J_{SC} = A^*T^2 \exp\left(-\frac{F_B}{kT}\right) \left[\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right], \quad (2.19)$$

kde A^* je Richardsonova konstanta typická pro použitý polovodič, k Boltzmannova konstanta, T teplota a V je míra přiloženého napětí. Jednotlivé typy dopování Si se liší také hodnotou A^* , která je pro Si typu n $112\text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ a pro typ p $32\text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ [33]. Po dosazení hodnot Richardsonovy konstanty pro jednotlivé typy dopování Si do rovnice 2.19 se ukáže, že pro zařízení vyžadující vysokou hodnotu proudové hustoty J_{SC} k svému provozu je více vhodný Si typu n než typ p. Příkladem takové aplikace může být solární článek.

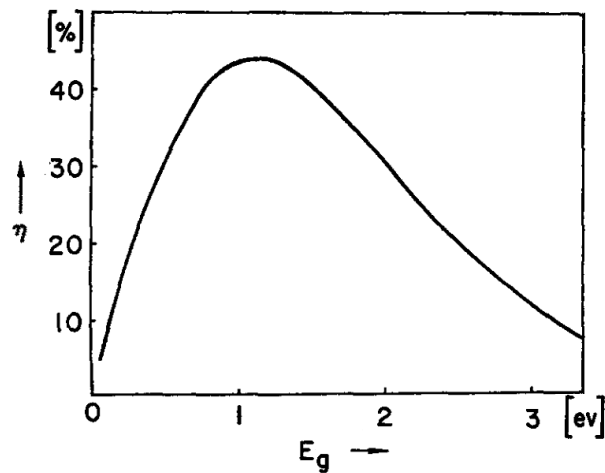
2.3.2 Vývoj Schottkyho solárního článku

Vývoj Schottkyho solárního článku na rozhraní grafen/křemík započal v roce 2010 [32]. Mechanismus vzniku fotonáboje je stejný, jako v případě klasického solárního článku založeného na p-n přechodu. Když foton o energii $h\nu$ (kde h je Planckova konstanta a ν je frekvence) dopadne na křemík, vybudí pár elektron/díra. Dále je tento pár od sebe rozdělen vestavěným potenciálem V_{bi} , který je důsledkem Schottkyho přechodu. Rozdělení náboje je schematicky znázorněno na obrázku 2.18. Jeden z hlavních důvodů intenzivního studia Schottkyho solárního článku na rozhraní grafen/Si je snaha najít alternativu k transparentní elektrodě z ITO. Nevýhodou solárních článků založených na ITO je vysoká cena india a nízká flexibilita. Využití grafenu oproti tomu do budoucna může přinést snížení výrobní ceny a možnost vyvinout flexibilní solární článek. Jednou z výhod takové flexibility by mohlo být využití např. při pokrývání nerovných střech solárními panely. Studium v oblasti Schottkyho solárních článků se potýká se stejnými problémy, které snižují účinnost



Obr. 2.18: Schematické znázornění fungování Schottkyho solárního článku při měření voltampérové charakteristiky pomocí přiloženého napětí V_{bias} . Černé tečky se šipkou jsou elektrony a světlé představují díry. Převzato a upraveno z [32].

generace fotonáboje, jako výzkum tenkých křemíkových solárních článků. Za největším snížením účinnosti stojí tzv. Shockleyův-Queisserův limit. Dle tohoto omezení pouze fotony o E_g polovodiče se úplně přemění na elektřinu. Z fotonů o vyšší energii než E_g se využije jen část odpovídající energii E_g . Zbytek energie se přemění na teplo, stejně jako v případě fotonů s nižší energií E_g . Závislost účinnosti na velikosti E_g , daná Shockleyho-Queisserovým limitem, je znázorněna na obrázku 2.19. Zde je patrná teoretická účinnost Si solárního článku: s jedním p-n přechodem je 44 % [34]. Za dalším snížením účinnosti stojí nízká absorpce



Obr. 2.19: Graf teoretické účinnosti solárního článku v závislosti na velikosti E_g . Převzato a upraveno z [34].

světla v tenkém Si, odpor transparentní elektrody, rekombinace náboje a ztráty způsobené odrazem světla od povrchu. Jednotlivé problémy jsou řešitelné, ale problém je cena, která přímo vzrůstá s množstvím odstraněných problémů. Například odpor

grafenu lze vyřešit dodatečným dopováním. Rekombinaci náboje je možné snížit povrchovou pasivací. Odrazivost záření od solárního článku může například snížit selektivně vyleptaný povrch křemíku. Pomocí této úpravy křemíku je možné zvýšit celkovou plochu solárního článku schopné absorbovat světlo. Problém s odrazivostí je možno vyřešit pomocí antireflexní vrstvy. Celý vývoj Schottkyho solárního článku založeném na přechodu grafen/Si jde shrnout do několika vývojových generací, které využívají jednu grafenovou vrstvu jako transparentní elektrodu. Existují i Schottkyho solární články využívající vícevrstvý grafen [35], ale ty nebudou zahrnuty do přehledu, jelikož tato diplomová práce využívá pouze jednu vrstvu grafenu. První generace potvrdila koncept využití grafenu jako transparentní elektrody v Schottkyho solárním článku. Další generace se následně snažily zvýšit účinnost pomocí postupného řešení výše zmíněných problémů. V následujícím textu bude uveden bližší popis jednotlivých generací s uvedeným řešením jednotlivých problémů. V tabulce 2.2 jsou shrnuty charakteristické parametry Schottkyho solárního článku podle generačního vývoje.

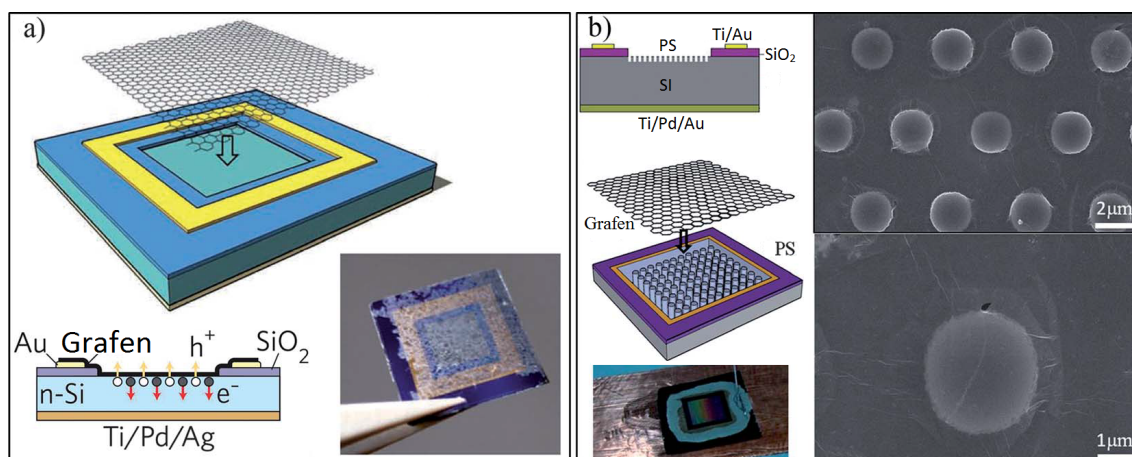
První generace

Vůbec první Schottkyho solární článek byl vyhotoven v roce 2010, kdy byl do Si s 300 nm SiO₂ vyleptán čtverec o ploše 0,1 cm² [32]. Následně byla odleptaná plocha překryta grafenovou vrstvou. V místě kontaktu grafenu s Si vznikla funkční část zařízení (sloužící k absorpci a separaci fotonáboje). Toto uspořádání vykazovalo účinnost jen 1,5 %. Jelikož tato generace využívá pouze metodu leptání k vytvoření aktivní plochy Si, lze mezi tzv. první generaci Schottkyho solárního článku zařadit i dalšího zástupce, který nepoužívá planární kontaktní plochu mezi grafenem a Si, ale pilířovitou strukturu (PS) vytvořenou pomocí selektivního leptání (SL). Díky této úpravě stoupla účinnost téměř dvojnásobně, a to na 2,9 % [36]. Způsob konstrukce solárních článků této generace je zobrazen na obrázku 2.20.

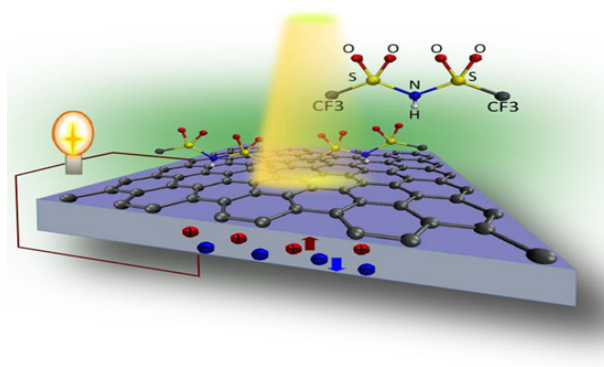
Druhá generace

Druhá generace Schottkyho solárního článku se zaměřila hlavně na to, jak vyřešit problém s vysokým odporem grafenu. Tento problém se podařilo vyřešit dodatečným dopováním pomocí určitých chemických látek. Za tímto účelem byla využita například kyselina dusičná (HNO₃) [37], výpary chloridu thionylu (SOCl₂) [38] a TFSA³ [39]. S poslední uvedenou látkou byla dosažena nejvyšší účinnost 8,6 % v rámci této generace. Na obrázku 2.21 je nakresleno schéma tohoto solárního článku.

³Bis-trifluorometansulfonyl.



Obr. 2.20: a) Složení a fotografie prvního Schottkyho solárního článku s rozhraním grafen/Si. b) Schéma solárního článku s úpravou aktivní plochy Si selektivním leptáním spolu s fotografií z rastrovacího elektronového mikroskopu. Převzato a upraveno z [36].

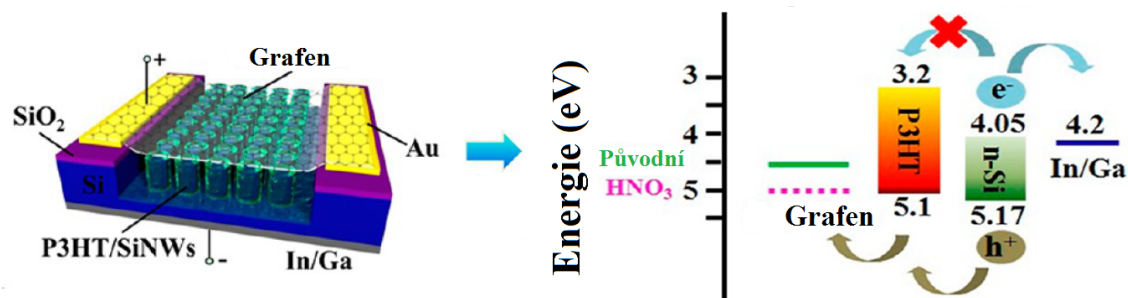


Obr. 2.21: Schematické znázornění Schottkyho solárního článku na bázi grafen/Si s dopováním TFSA. Převzato a upraveno z [39].

Třetí generace

Třetí generace Schottkyho solárního článků zkombinovala přístupy předešlých generací, a to dopování a povrchovou úpravu [40]. K dopování byla využita HNO_3 . Povrch Si byl opět upraven pomocí selektivního leptání, které vytvořilo na aktivní ploše křemíkové nanodráty SiND, a organického polymeru P3HT⁴. Účelem této látky byla pasivace povrchu a snížení ztrátové rekombinace náboje. Účinnost takto upraveného solárního článku dosáhla 10,3 %. Schéma solárního článku lze vidět na obrázku 2.22 spolu s hodnotami výstupní práce jednotlivých částí solárního článku a směrem pohybu nosičů náboje.

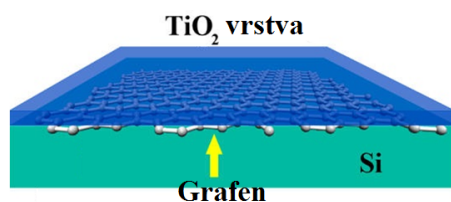
⁴Poly(3-hexyltiofen).



Obr. 2.22: Schéma solárního článku třetí generace s vyznačenými hodnotami výstupní práce, polohou Fermiho hladiny před a po dopování spolu s pohybem náboje. Převzato a upraveno z [40].

Čtvrtá generace

Schottkyho solární článek čtvrté generace se od předešlé generace odlišuje hlavně typem povrchové úpravy a zvoleným dopantem [23]. Jako dopant byla v tomto případě využita kyselina dusičná. Oproti předešlé generaci byla povrchová úprava provedena až na finálním solárním článku. Celá úprava spočívala v nanesení vrstvy oxidu titanu TiO_2 pomocí rotačního nanášení (spincoatingu), což je ukázáno na obrázku 2.23. Hlavním účelem této vrstvy bylo zabránit desorpci dopantu z grafenu a snížení energetických ztrát vlivem reflexe od povrchu Si. Pro lepší představu je na obrázku schématicky znázorněn finální solární článek. Tato poslední generace Schottkyho solárního článku dosahuje účinnosti 14,5 %, což je srovnatelné s hodnotou účinnosti komerčně dostupných Si solárních článků.



Obr. 2.23: Schottkyho solární článek s antireflexní vrstvou z TiO_2 . Převzato a upraveno z [23].

1. generace				
Dopování	Úprava	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA cm ⁻²)	Účinnost (%)
X	X	0,42 - 0,48	4,0 - 6,5	1,5 [32]
X	SL- Si PS	0,465	15,19	2,9 [36]
2. generace				
HNO ₃	SL-Si PS	487,47	16,03	3,55 [37]
SOCl ₂	X	0,517	13,2	3,93 [38]
TFSA	X	0,54	25,3	8,6 [39]
3. generace				
HNO ₃	P3HT+SL-SiND	0,48	37,81	10,3 [40]
4. generace				
HNO ₃	AR-TiO ₂	0,6	32,5	14,5 [23]

Tab. 2.2: Rozdělení Schottkyho solárních článků podle jednotlivých generací s naměřenými hodnotami z I-V charakterizace, dopováním a povrchovou úpravou.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Výroba Schottkyho solárního článku

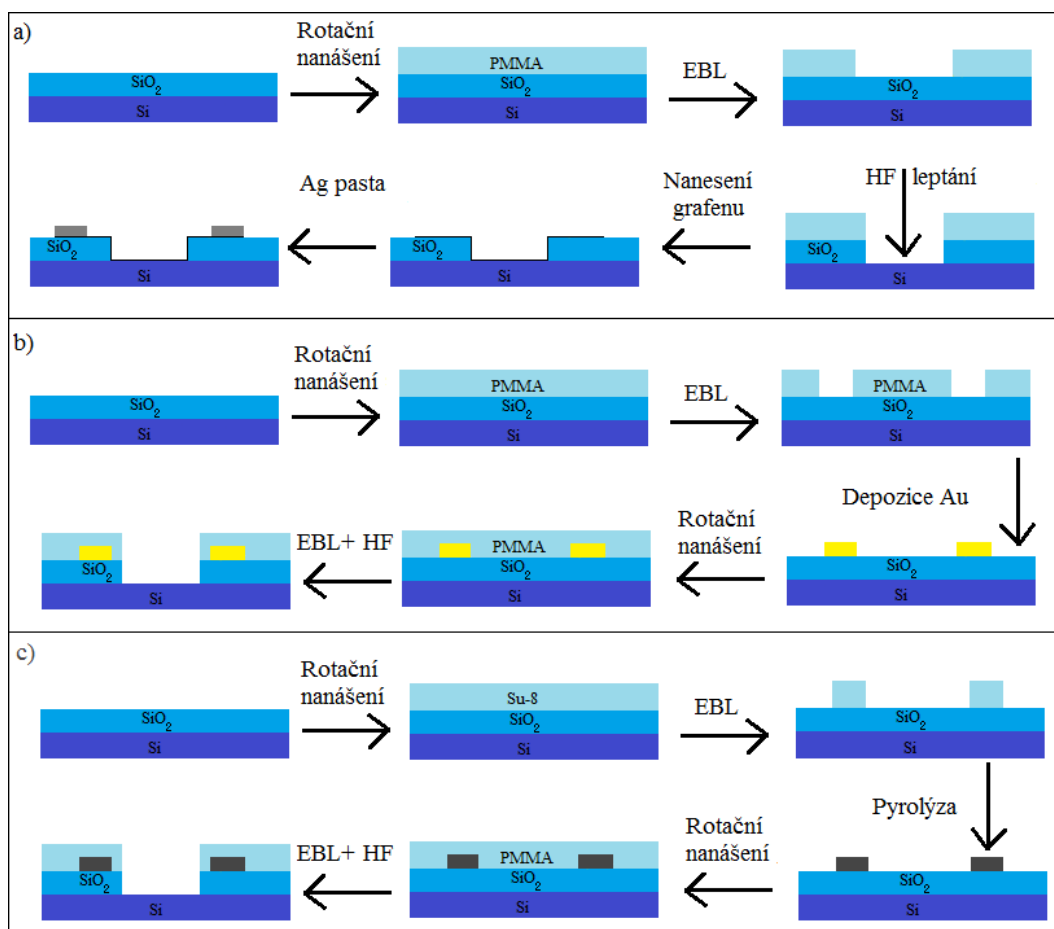
Výroba Schottkyho solárního článku s grafenovou vrstvou byla provedena pomocí elektronová litografie (EBL-*Electron beam lithography*). Nevýhodou této metody jsou nároky výrobního postupu na rastrovací elektronový mikroskop a další zařízení potřebná k výrobě Schottkyho solárního článku (iontově naprašovací systém s Kaufmanovým zdrojem). K výrobě Schottkyho solárního článku byl použit elektronový mikroskop typu Vega od společnosti Teskan používaný na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně. Jinou možností přípravy struktur pro výrobu Schottkyho solárního článku je užití UV litografické masky. Za tímto účelem byla v rámci této práce ve spolupráci s Masarykovou univerzitou v Brně navrhována a vyrobena speciální litografická maska pro UV litografii (UVL). Na obrázku 3.1 je schématický sled jednotlivých kroků užívaných autorem v této práci, které jsou nutné k vytvoření přední sběrné elektrody Schottkyho solárního článku. V následujícím textu budou jednotlivé výrobní kroky nutné k vytvoření Schottkyho solárního článku popsány detailněji.

3.1.1 EBL

K výrobě Schottkyho solárního článku pomocí metody EBL je zapotřebí maximálně dvou litografických kroků, které slouží k přípravě aktivní křemíkové plochy a předních elektrod. Před samotným začátkem litografie byl vzorek nařezán z Si waferu typu n s měrným odporem okolo $1,5 \Omega \text{ cm}$ s vrstvou termického SiO_2 tlustou 280 nm na požadovanou velikost $7 \times 16 \text{ mm}^2$. Následně se vzorek očistí postupně v acetonové lázni, isopropylalkoholu (IPA) a deionizované vodě. Poté je vzorek zbaven mikroskopických zbytků kapaliny pomocí proudu stlačeného dusíku. Důvodem této přípravy je snaha zajistit co možná nejčistší povrch před nanášením rezistu. Případné nečistoty by během rotačního nanášení byly zdrojem defektů. Potřebné litografické kroky k výrobě Schottkyho solárního článku jsou téměř identické. Odlišují se od sebe vytvořenou strukturou či použitým rezistem. Celý litografický proces pak probíhá v následujících krocích:

- Nanášení vrstvy PMMA pomocí rotačního nanášení.
- Vytvrzení vrstvy PMMA zahřátím na 180°C .
- Vytvoření definované struktury elektronovým svazkem.
- Vyvolání PMMA v roztoku MIBK/IPA¹ v poměru 1:3.

¹Methyl isobutyl keton.



Obr. 3.1: Schématické znázornění části výroby Schottkyho solárního článku pomocí EBL rozdělené podle jednotlivých elektrod: a) stříbrná, b) zlatá a c) uhlíková elektroda.

Aktivní křemíková plocha

Příprava aktivní Si plochy proběhla podle postupu EBL zmíněném v předchozím textu. Struktura která byla tímto postupem vytvořena měla tvar obdélníku o rozměrech 4×3 mm². Po vyvolání PMMA byl vzorek ponořen do roztoku 40% kyseliny fluorovodíkové (HF) s fluoridem amoniaku (NH₄F) v poměru 1:5 na 3 minuty. Během této doby došlo k odleptání 280 nm vrstvy SiO₂. Poté byl vzorek připraven k nanesení grafenu a nakontaktování.

Sběrné elektrody

Sběrné elektrody slouží u Schottkyho solárního článku k odvedení vzniklého fotonáboje. Za tímto účelem byly na vzorku vyrobeny přední a zadní elektrody. Jako zadní elektroda byla použita hliníková vrstva (400 nm). Některé připravené Schottkyho solární články v rámci této práce tuto zadní elektrodu neměly. Jako náhrada byl použit nativní SiO₂ o tloušťce 2 nm. Hliníková elektroda byla na zadní stranu

nadeponována na vzorek buď na začátku, či téměř na konci výroby Schottkyho solárního článku (před nanesením grafenu). Volba kroku, ve kterém byla deponována zadní hliníková elektroda, záležela na dostupnosti zařízení pro depozici kovů z pevné fáze (*Physical vapour deposition* - PVD), které se nachází na Fakultě elektrotechniky a komunikačních technologií v Brně. Příprava přední sběrné elektrody ve většině případů vyžadovala elektronovou litografii, jedinou výjimkou byla stříbrná elektroda, která byla nejméně náročná na přípravu. Po vyleptání aktivní plochy a odstranění zbytku PMMA rezistu z povrchu vzorku v acetonové lázni se na obdélník, vyleptaný v SiO₂, přenesla grafenová vrstva. Na něj je pak nanášena stříbrná pasta, která po zaschnutí vytvoří stříbrnou elektrodu. Dalšími dvěma materiály, které byly využity pro výrobu přední elektrody pomocí metody EBL, byly uhlík a zlato.

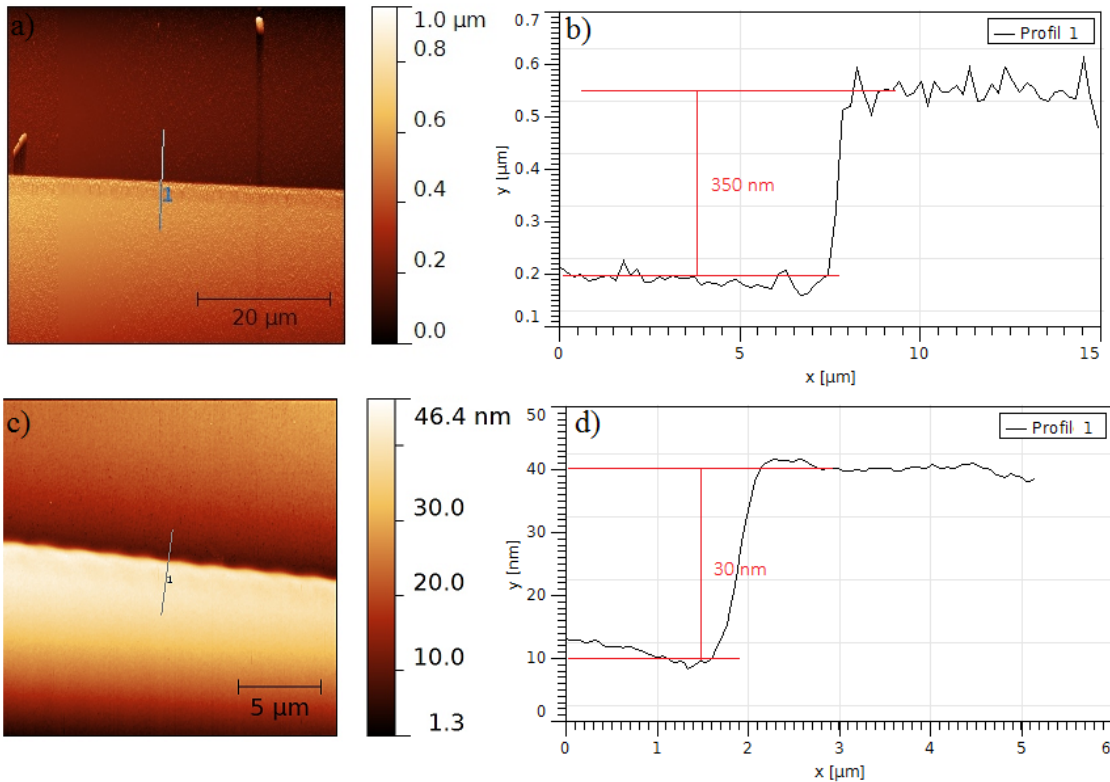
1) Zlatá elektroda

Výroba zlaté elektrody o tvaru rámu o vnitřním rozměru 4,5×3,5 mm² a vnějším 5,5×4,5 mm² pomocí EBL proběhla téměř stejně jako v případě aktivní Si plochy. Rozdílem bylo, že po vyvolání struktury budoucí elektrody nenásledovalo leptání, ale depozice kovu pomocí PVD. Nejprve byla nadeponována vrstva 3 nm titanu (Ti) na povrch SiO₂. Následně na ní bylo nadeponováno 50 nm zlata (Au). Důvodem mezivrstvy Ti mezi SiO₂ a Au byla slabá adheze mezi Au a SiO₂. Titan zde slouží jako mezivrstva zvyšující adhezi elektrody. Vrstvy Ti a Au byly na vzorek naprášeny metodou IBAD užitím iontového zdroje typu Kaufmann nacházejícím se na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně.

2) Uhlíková elektroda

Při tvorbě uhlíkové elektrody byl využit podobný postup výroby a tvar jako v případě zlaté elektrody. Rozdílem mezi jednotlivými výrobními postupy je absence depozice a využití negativního polymeru Su-8 místo PMMA. Su-8 se od PMMA odlišuje chováním polymerních řetězců. Rozdíl lze vidět po expozici rezistu. V místě expozice pozitivního polymeru dojde k rozpojení síťované struktury polymerního řetězce. Oproti tomu u negativního polymeru je situace obrácená. Po expozici dochází naopak k zesíťování polymeru. Rozdíl je především patrný po vyvolání, kdy v případě PMMA dojde k odplavení exponované části. U polymeru Su-8 pozorujeme děj opačný. Při expozici a vyvolání polymeru Su-8 je nutné vzniklý útvar pyrolyzovat [41]. Pyrolýza byla provedena ve vakuové aparatuře, kde během 70 minut došlo k zahřátí vzorku z pokojové teploty na teplotu 800 °C. Po dosažení konečné teploty byl vzorek žíhán 1 hodinu. Během procesu došlo k postupné karbonizaci polymeru Su-8. Tuto změnu lze zdůvodnit uvolněním navázaného kyslíku a vodíku z rezistu Su-8 vlivem termické destabilizace jednotlivých vazeb s uhlíkem. Nepřímým důkazem karbonizace byla změna výšky uhlíkové elektrody z 350 nm před pyrolýzou na 30 nm po pyrolýze. Tato změna je viditelná na obrázku 3.2 pocházejícím z měření

metodou AFM.



Obr. 3.2: a) Uhlíková elektroda před provedením pyrolýzy b) s vyznačeným výškovým profilem. c) Uhlíková elektroda po pyrolýze za teploty 800 °C, d) s označeným profilem výšky.

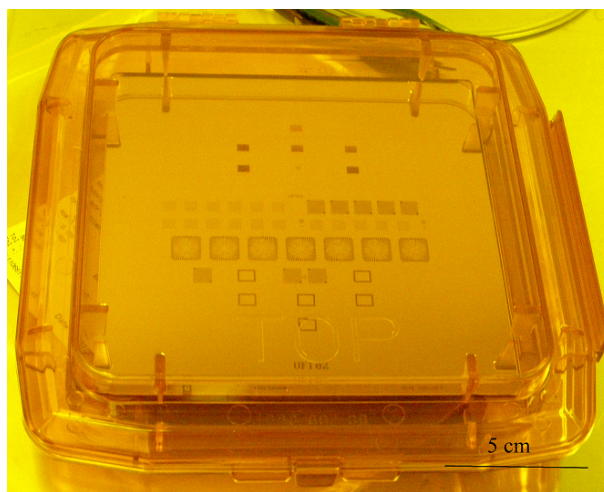
3.1.2 Ultrafialová litografie

Hlavní výhodou výroby pomocí UVL oproti EBL je možnost vyrobit během dvou litografických kroků více než 12 vzorků připravených k vyleptání SiO_2 a nanesení grafenu. Nejnáročnější část této litografické metody je návrh samotné litografické masky. K návrhu byly využity dva programy pracující s formátem .gds, který se standardně používá při návrhu struktur pro litografické účely. V programu Klay-out [42] byly nejprve navrženy jednotlivé tvary budoucích elektrod, aktivních Si ploch a testovacích struktur. Struktury pro aktivní Si plochu byly umístěny do horní části masky, která byla vyleptána po prvním litografickém kroku. Do spodní části byly umístěny struktury budoucích elektrod. Toto rozložení umožňuje po otočení masky o 180° před zahájením druhého litografického kroku umístění tvaru budoucí elektrody na vyleptanou aktivní plochu. Testovací struktury byly umístěny do prostoru mezi nimi. Ty byly k návrhu přidány z důvodu snížení vytíženosti ras-trovacího elektronového mikroskopu na Ústavu fyzikálního inženýrství, který patří

k nejvytíženějším zařízením. Číselná a písemná označení testovacích struktur byla vytvořena v programu Layout [43]. Následně byl návrh masky odeslán do firmy ON Semiconductor, která zařídila výrobu litografické masky. Výroba masky proběhla pomocí depozice chromu na tenkou křemennou desku přes polymerní strukturu s tvarem navržených struktur. Tato maska je určena pro UV litografii využívající 4 palcové wafery. Celý návrh masky je přiložen v elektronické příloze této práce. Hotová maska je vidět na obrázku 3.3, kde je stále umístěna v původním obalu. Po obdržení masky byl v plánu test navrženého UV litografického procesu, který měl proběhnout následovně:

- 1) Nanesení rezistu citlivého na UV záření na wafer.
- 2) Vystavení waferu UV záření přes navrženou masku.
- 3) Vyvolání rezistu a vyleptání aktivní plochy Si v HF.
- 4) Otočení litografické masky o 180° a zopakování kroků 1) a 2).
- 5) Vyvolání rezistu a rozřezání waferu na jednotlivé části.

Z důvodů nefunkčnosti UV litografu na Masarykově univerzitě v Brně nebylo možné provést výrobu polotovarů Schottkyho solárních článků pomocí uvedeného litografického postupu.

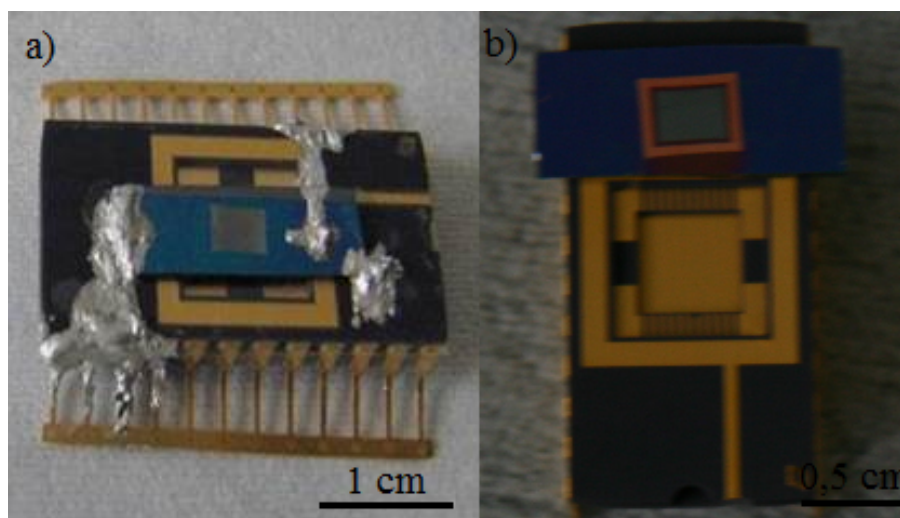


Obr. 3.3: Fotografie navržené UV litografické masky vyrobené společností ON Semiconductor.

3.1.3 Sestavení Schottkyho solárního článku

Finalizace Schottkyho solárního článku s rozhraním grafen/Si zahrnovala dva kroky. Prvním bylo přenesení grafenu na vyrobenou elektrodu nebo aktivní plochu Si způsobem, který je popsán v kapitole 2.1.3. Po nanesení grafenu byl hotový Schottkyho solární článek přilepen na speciální nosič čipu pomocí stříbrné pasty. Ta

byla nanášena na zadní elektrodu Schottkyho solárního článku. V tomto kroku došlo k vytvoření vodivého spojení s jednou elektrodou nosiče. K propojení horní elektrody s druhou elektrodou nosiče byla zapotřebí opět stříbrná pasta nebo zlatý drát. Výběr materiálu záležel na složení horní elektrody Schottkyho solárního článku. Pokud byla elektroda z uhlíku či stříbra, byla použita stříbrná pasta. V případě zlaté elektrody byl zvolen zlatý drát, který byl na povrch obou elektrod přichycen pomocí ultrazvukového svařování (*Wedge bonding*). Na obrázku 3.4 lze vidět dva zkompletované Schottkyho solární články s stříbrnou a zlatou horní elektrodou na speciálním nosiči.



Obr. 3.4: Fotografie autorem vyrobeného Schottkyho solární článku s a) stříbrnou a b) zlatou sběrnou elektrodou.

3.1.4 Úprava rozhraní grafen/Si

Během této práce byl studován vliv mezivrstvy na rozhraní grafen/Si na Schottkyho solární článek. K úpravě rozhraní grafen/Si byla použita pasivační vrstva z Al_2O_3 a SiO_2 o tloušťce 2 nm. Ta byla na povrchu vytvořena před nanášením grafenu. Proces depozice proběhl v zařízení určeném k depozici atomárních vrstev. Ten je založen na reakci dvou prekurzorů v plynné formě na povrchu vzorku. Celý proces pasivace probíhá v několika krocích, které se neustále opakují, dokud není dosaženo požadované tloušťky výsledného materiálu. Kroky opakovaného procesu depozice probíhaly v tomto pořadí:

- 1) Napuštění reakční komory prvním prekurzorem.
- 2) Formování vrstvy prekurzoru na povrchu vzorku s následným odčerpáním zbytkového plynu.
- 3) Vystavení zformované vrstvy druhému prekurzoru pro zahájení chemické reakce.

4) Vyčerpání zbytků druhého prekursoru z komory.

Jednotlivé pasivační vrstvy vznikly z reakce dvou prekursorů. Pro Al_2O_3 to byla reakce TMA² ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) s vodní párou (H_2O). Vznik pasivační vrstvy SiO_2 způsobila reakce TDMASi³ ($[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiH}$) a kyslíku (O_2) [44]. Celý proces pasivace proběhl na Ústavu fyzikálního inženýrství na Brně v zařízení Fiji 2000, které je na obrázku 3.5.



Obr. 3.5: Zařízení Fiji 2000 specializované na depozici atomárních vrstev [44].

3.2 Měřící aparatura

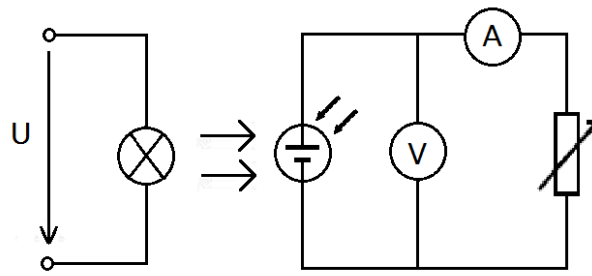
Základní schéma zapojení měřící aparatury určené k měření I–V křivek solárních článků je schématicky znázorněno na obrázku 3.6. Celou měřící sestavu lze rozdělit na dvě části, a to část čistě mechanickou a měřící.

3.2.1 Mechanická část měřící aparatury

Mechanická stránka aparatury pro I–V charakterizaci sloužila k nastavení měřící soustavy do výchozí polohy pro měření I–V charakteristiky solárního článku pro různou intenzitu dopadajícího záření. Jako zdroj záření byla místo Slunce použita

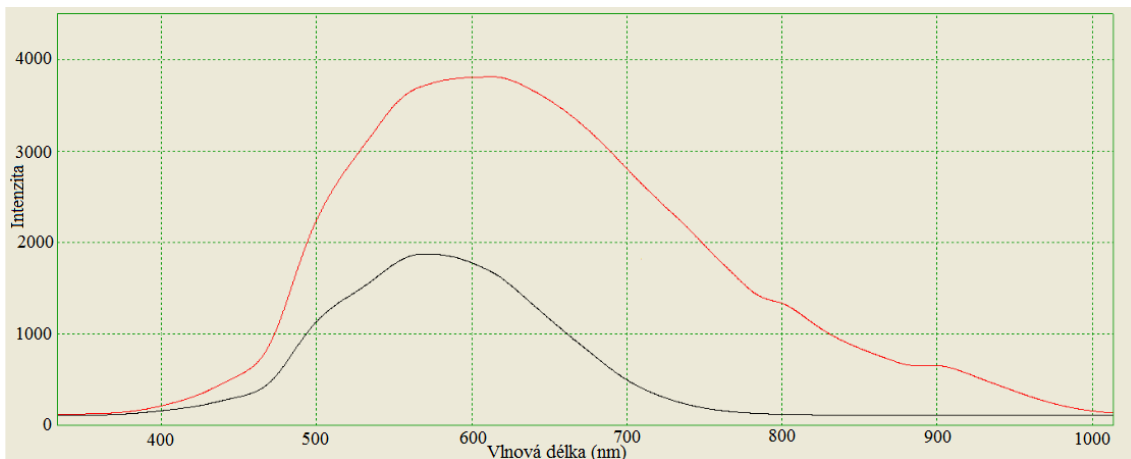
²Trimetyl hliníku.

³Tri(dimetylamino)silan.



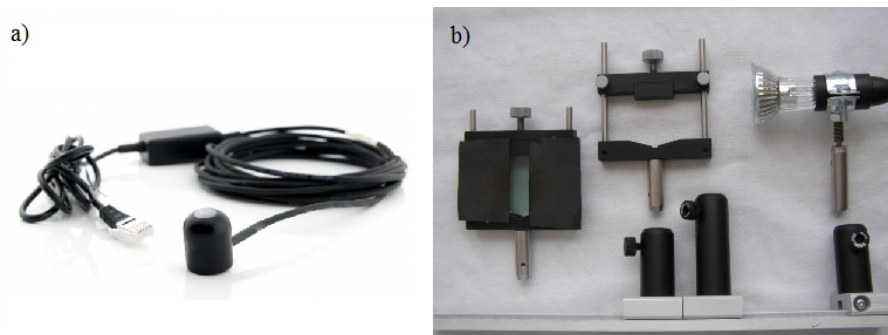
Obr. 3.6: Základní schéma zařízení pro měření I-V charakterizace Schottkyho solárního článku.

halogenová žárovka. Její hlavní nevýhodou je vysoký podíl infračerveného záření v jejím spektru. To by v průběhu měření mohlo negativně ovlivnit výsledky I-V charakteristiky, a to nežádoucím zahříváním vzorku. Tento problém byl vyřešen použitím filtru infračerveného záření tzv. *studeného skla*. Tímto způsobem byla odfiltrována většina infračerveného záření, což lze pozorovat na obrázku 3.7, kde je znázorněno spektrum halogenové žárovky bez (červená křivka) a při použití studeného skla (černá křivka). Měření spekter bylo provedeno na spektrometru



Obr. 3.7: Spektrum halogenové žárovky před (červená křivka) a po průchodu studeným sklem (černá křivka).

Nanocalc 2000. K změně intenzity záření byla využita posuvná kolejnice a aretovací systém od firmy Thorlabs. Ke stanovení přesné hodnoty osvětlovacího výkonu byl využit pyranometr od firmy Vernier, viz. obrázek 3.8 a). Celé zařízení spolu s ostatními mechanickými částmi je viditelné na obrázku 3.8 b).



Obr. 3.8: a) Pyranometr [45] a b) ostatní mechanické součásti potřebné ke změně intenzity záření.

3.2.2 Měření I–V charakteristiky

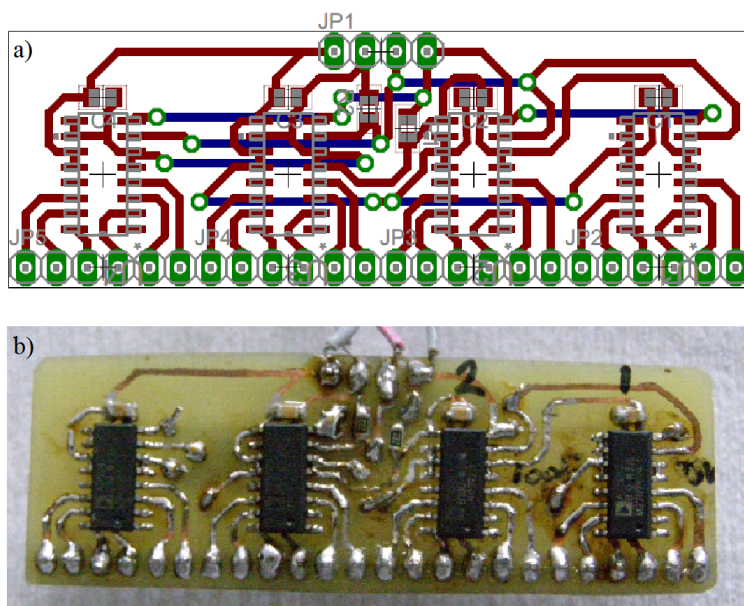
Pro změření I–V charakteristiky solárního článku bylo nutné zvolit způsob měření proudu a napětí. Za tímto účelem byl vybrán 16 bitový DAQ převodník USB NI 6210 od firmy National Instruments, který sloužil primárně ke srovnání s experimentálním zařízením vyvíjeném na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně založeném na mikrokontroleru Arduino⁴. Dalším krokem bylo nalezení vhodného proměnného rezistoru pro I–V charakteristiku Schottkyho solárního článku s dostatečným minimálním krokem. Právě odpor, který je regulován proměnným rezistorem a jenž postupně narůstá právě o hodnotu minimálního kroku, je veličina, která je při měření I–V charakteristiky měněna. To je možné vyřešit pomocí digitálního potenciometru. Jednotlivá řešení týkající se I–V charakteristiky budou dále podrobněji rozebrána v následujícím textu.

Proměnný rezistor

Proměnný rezistor nutný pro I–V charakterizaci Schottkyho solárního článku byl složen ze 4 digitálních potenciometrů AD5242 s možností nastavení až 256 hodnot odporu. Použité digitální potenciometry měly hodnoty odporu 10 k Ω , 100 k Ω a 1 M Ω . Jelikož digitální potenciometr AD5242 není na trhu dostupný s vyšším pracovním odporem 1 M Ω , byl pro účely větší zátěže při I–V charakteristice použit dvakrát. Minimální krok dosažitelný těmito potenciometry byl okolo 39 Ω (pro 10 k Ω), 390 Ω (100 k Ω) a 3,9 k Ω (1 M Ω). Zvolený typ digitálního potenciometru byl duální, maximální hodnota celkového odporu dosáhla 4,22 M Ω . Návrh zapojení proměnlivého rezistoru složeného z digitálních potenciometrů byl vypracován v programu Eagle [47] Ing. Pavlem Werthaimerem. Kompletace součástky byla provedena Ing. Daliborem Šulcem. Schéma proměnlivého rezistoru spolu s finální

⁴Vývojová platforma určená k vytváření prototypů v elektrotechnice [46].

podobou součástky je na obrázku 3.9. Po zkompletování proměnlivého rezistoru bylo



Obr. 3.9: a) Schéma zapojení desky provedené v programu Eagle. b) Fotografie finální podoby digitálního proměnlivého rezistoru.

zapotřebí vyřešit způsob jeho ovládání. Za tímto účelem byl opět vybrán mikrokontroler Arduino. Jako základní softwarový prvek nutný k ovládání proměnlivého rezistoru založeném na digitálním potenciometru byl využit základní kód dostupný na internetu [48]. Následuje ukázka ovládacího kódu jednoho digitálního potenciometru s přidaným komentářem:

```
#include "AD524X.h"           %Knihovna s řídicími podprogramy.
#include "Wire.h"
AD524X AD01(0x2C);           %Zahájení komunikace s dig. potenciometrem.
void setup()                 %Nastavení komunikace.
{
  Serial.begin(115200);      %Začátek sériové komunikace.
  Serial.println("\Začátek měření: "); %Tisk textu.
  Wire.begin();
  TWBR = 72; // 100KHz      %Zadefinování frekvence CPU.
}
void loop()                  %Zadefinování smyčky.
{
  int val;                  %Nastavení počátečních hodnot.
  int delayTime = 500;     %Časová mezera mezi jednotlivými kroky.
  int resistance = 0;      %Počáteční hodnota odporu.
```



```

delay(delayTime);
AD01.write(0, 0);           %Nastavení hodnoty odporu na nulu.
delay(2000);
for (val = 0; val <= 255; val++, resistance++) %Cyklus měnící odpor.
{
    AD01.write(0, val);
    delay(delayTime);
    Serial.println(resistance); %Tisk hodnoty odporu.
}

```

Celý ovládací kód je k nalezení v elektronické příloze. Ovládání pomocí platformy Arduino bylo vybráno pro jednoduchost programování a příznivou pořizovací cenu.

DAQ převodník

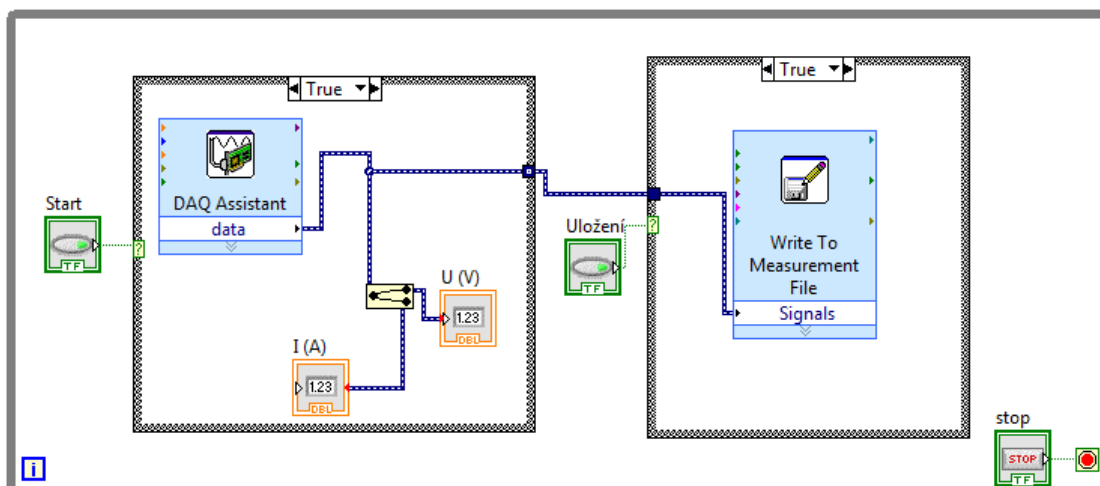
Měření proudu a napětí pomocí zařízení USB NI 6210 je velmi přesné díky 16 bitovému převodníku (až 65536 hodnot). Minimální hodnota napětí změřitelného na USB NI 6210 je podle výrobce 32 μV při měření v rozsahu $\pm 1 \text{ V}$. Měření proudu na této měřící kartě nelze provést přímo, je potřebný externí rezistor. Při použití odporu o hodnotě 1 Ω je minimální rozlišení 6,4 μV (rozmezí měřeného napětí $\pm 200 \text{ mV}$). Hodnota minimálního rozlišení proudu lze jednoduše spočítat z Ohmova zákona jako:

$$I = \frac{U}{R}, \quad (3.1)$$

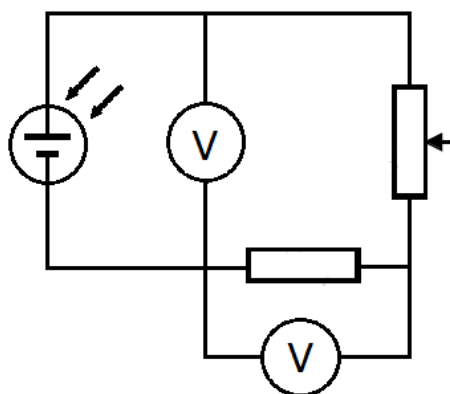
kde se za U dosadí minimální rozlišení napětí pro nastavený rozsah hodnot a za R hodnota externího rezistoru. Pro vyčítání naměřených hodnot napětí a proudu byl vytvořen jednoduchý program v programovacím prostředí LabVIEW 2012 [49]. Tento program lze nalézt v elektronické příloze, schéma je zobrazeno na obrázku 3.10. V průběhu měření byly získané hodnoty napětí a proudu uloženy do souboru s koncovkou .lmv. Soubor s touto koncovkou lze otevřít v jakémkoliv textovém editoru. Schéma měření I–V charakteristiky využívající DAQ převodník pro měření proudu a napětí je na obrázku 3.11.

Experimentální měřicí zařízení

Stejně jako proměnlivý rezistor je experimentální zařízení postaveno na mikrokontroleru Arduino. Ten disponuje pouze 10 bitovým převodníkem (možno naměřit 1024 hodnot). Nevýhodou tohoto řešení je, že zařízení Arduino není schopné měřit proud, ale pouze kladné napětí s minimálním rozlišením okolo 1,07 mV. První možností, jak tento problém vyřešit, bylo využít stejného řešení jako u DAQ převodníku. Nevýhodou byla nutnost použití velkých hodnot odporů v řádu jednotek



Obr. 3.10: Schéma ovládacího programu DAQ převodníku v programovém prostředí LabVIEW 2012.



Obr. 3.11: Schéma měření I-V charakteristiky založené na DAQ převodníku.

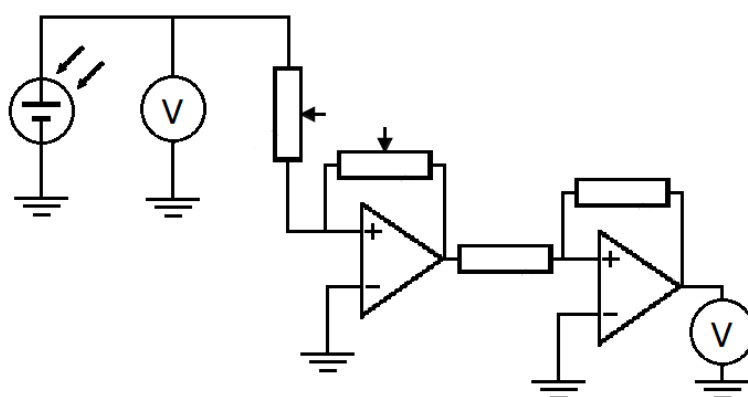
až desítek $k\Omega$. Po sérii testů s proměnlivými rezistory o maximální hodnotě odporu $65\ k\Omega$ byla potvrzena nevhodnost tohoto řešení. Ta spočívala ve vysokém podílu šumu v detekovaném signálu. Výsledné řešení problému s měřením proudu spočívalo v použití duálního operačního zesilovače TL082, který plnil dvě funkce. První z nich bylo převedení proudu na zesílené záporné napětí pomocí přídavného rezistoru bez ovlivnění měřeného okruhu. Zesílení tímto uspořádáním lze opět spočítat stejně jako v případě DAQ převodníku. Druhou funkci, kterou plnil, bylo převedení záporného napětí na kladné, které lze naměřit na mikrokontroleru Arduino. Ukázka části řídicího kódu pro měření proudu a napětí na experimentálním zařízení (přiložený v elektronické příloze) je téměř totožná s řídicím kódem proměnlivého rezistoru. Rozdílem bylo pouze pár řádků kódu navíc, které jsou zde vysvětleny z hlediska jejich funkce.

```

#include "AD524X.h"
#include "Wire.h"
AD524X AD01(0x2C);
void setup()
{
  Serial.begin(115200);
  Serial.print("\Začátek měření: ");
  Serial.println(AD524X_VERSION);
  analogReference(INTERNAL);
  Wire.begin();
  TWBR = 72; // 100KHz
}
void loop()
{
  int val;
  float voltage, current;      %Měření s plovoucí desetinou tečkou.
  int delayTime = 500;
  int resistance = 0;
  delay(delayTime);
  AD01.write(0, 0);
  delay(delayTime);
  for (val = 0; val <= 255; val++, resistance++)
  {
    AD01.write(0, val);
    delay(delayTime);
    voltage = ((float) analogRead(A0)); %Změření napětí na pinu A0.
    current = ((float) analogRead(A2)); %Změření proudu na pinu A2.
    Serial.print(resistance);
    Serial.print(";");
    Serial.print(voltage);      %Zobrazení hodnoty napětí.
    Serial.print(";");
    Serial.println(current);    %Zobrazení hodnoty proudu.
  }
}

```

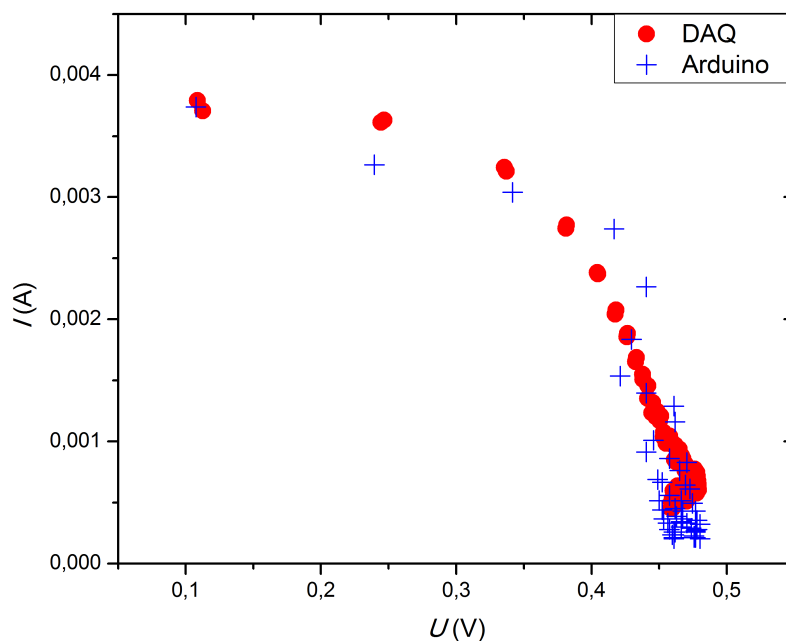
Na konci měření byla naměřená data přenesena ze sériového monitoru mikrokontroleru Arduino do textového souboru s koncovkou .txt určeném k dalšímu zpracování. Schéma elektrického zapojení pro měření proudu a napětí na experimentálním zařízení je na obrázku [3.12](#).



Obr. 3.12: Schéma měření I-V charakteristiky založené na mikrokontroleru Arduino.

Testování navrženého zařízení s převodníkem DAQ a mikrokontrolerem Arduino

Experimentální zařízení postavené na mikrokontroleru Arduino nebo DAQ převodníku bylo testováno proměřením I-V charakteristiky solárního článku z polykrystalického křemíku. Výkon záření dopadajícího na plochu solárního článku v průběhu měření byl $E = 300 \text{ Wm}^{-2}$. Výsledky z měření I-V charakteristiky byly zpracovány do grafu na obrázku 3.13 a jsou uvedeny v tabulce 3.1.



Obr. 3.13: Grafické srovnání I-V charakteristiky Si solárního článku naměřené pomocí DAQ převodníku a experimentální aparatury založené na mikrokontroleru Arduino.

	Arduino	DAQ
U_{OC} (V)	0,486	0,484
I_{SC} (A)	3,74E-03	3,34E-03
P_t (W)	1,82E-03	1,62E-03
U_{mp} (V)	0,417	0,336
I_{mp} (A)	2,74E-03	3,25E-03
P_{mp} (W)	1,14E-03	1,10E-03
FF (-)	0,629	0,684
η (%)	9,061	8,767
R_S (Ω)	35	36
R_P (Ω)	311	909

Tab. 3.1: Parametry solárního článku z polykrystalického křemíku změřené pomocí autorem zhotovené experimentální aparatury s mikrokontrolerem Arduino nebo DAQ převodníkem.

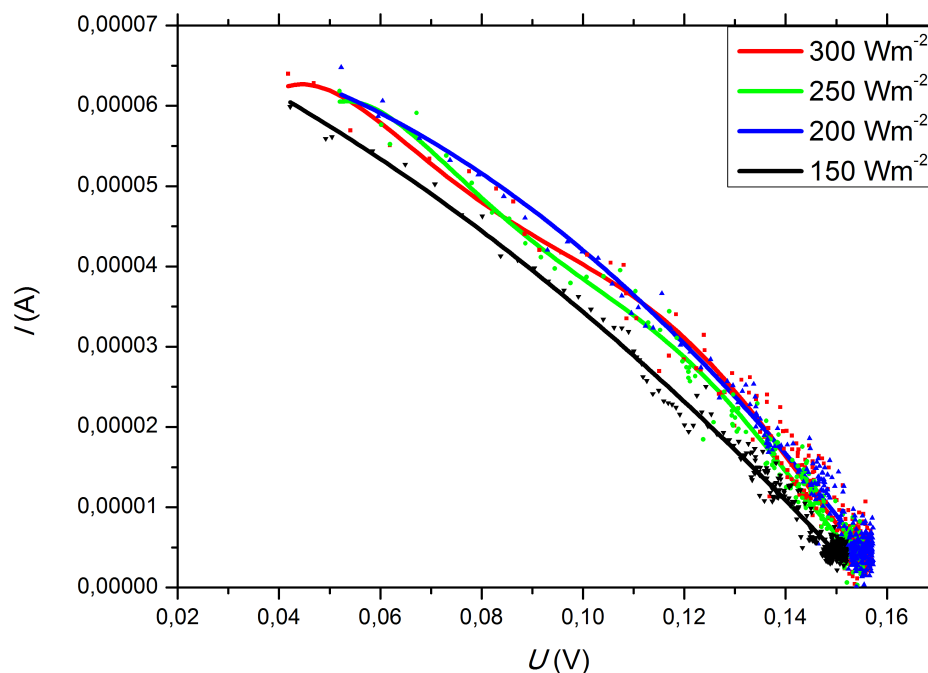
Z obrázku 3.13 je patrné, že tvar I–V charakteristiky, která byla naměřena pomocí DAQ převodníku, se běžnému tvaru I–V křivky podobá více (viz. kapitola 2.2.3). To lze vysvětlit větší přesností měření DAQ převodníku, protože disponuje 16bitovým převodníkem. Naproti tomu mikrokontroler Arduino disponuje pouze 10bitovým převodníkem. Z tabulky 3.1 plyne, že základní parametry Si solárního článku mají řádově stejnou hodnotu pro obě dvě měření. Výjimkou je hodnota paralelního odporu R_P , která byla z dat naměřených DAQ převodníkem vypočítána, protože je téměř 3krát vyšší než v případě měření pomocí mikrokontroleru Arduino.

3.3 Výsledky měření Schottkyho solárního článku

V rámci této práce bylo připraveno celkem 9 Schottkyho solárních článků, které se lišily materiálem použitým při výrobě přední sběrné elektrody a modifikací rozhraní grafen/Si. Hlavním parametrem při porovnání solárních článků byla účinnost η (%) naměřena pomocí DAQ převodníku. V úvahu jsme brali pouze tato data, protože jak již bylo řečeno, DAQ převodník dosahuje větší přesnosti měření než experimentální aparatura založená na mikrokontroleru Arduino. I–V charakteristika Schottkyho solárního článku byla naměřena pro intenzity záření 300 Wm^{-2} , 250 Wm^{-2} , 200 Wm^{-2} a 150 Wm^{-2} . Získané I–V křivky byly pro snazší orientaci v grafu proloženy polynomem 5. stupně.

Schottkyho solární článek s rozhraním grafen/Si

První vyrobený Schottkyho solární článek (označený jako Au 1) měl přední sběrnou elektrodu ze zlata. Zadní elektroda byla tvořena křemíkem s měrným odporem přibližně $0,4 \Omega \text{ cm}$ s nativní vrstvou SiO_2 . Rozhraní grafen/Si nebylo v tomto případě nijak modifikováno. Výsledky z měření I–V charakteristiky solárního článku (Au 1) byly zpracovány do grafu na obrázku 3.14. Výsledné parametry solárního článku jsou shrnuty v tabulce 3.2. Po porovnání hodnot účinnosti η z tabulky 3.2 vyplynula



Obr. 3.14: I–V křivky pro solární článek (Au 1) s rozhraním grafen/Si změřené pro různé intenzity osvětlení.

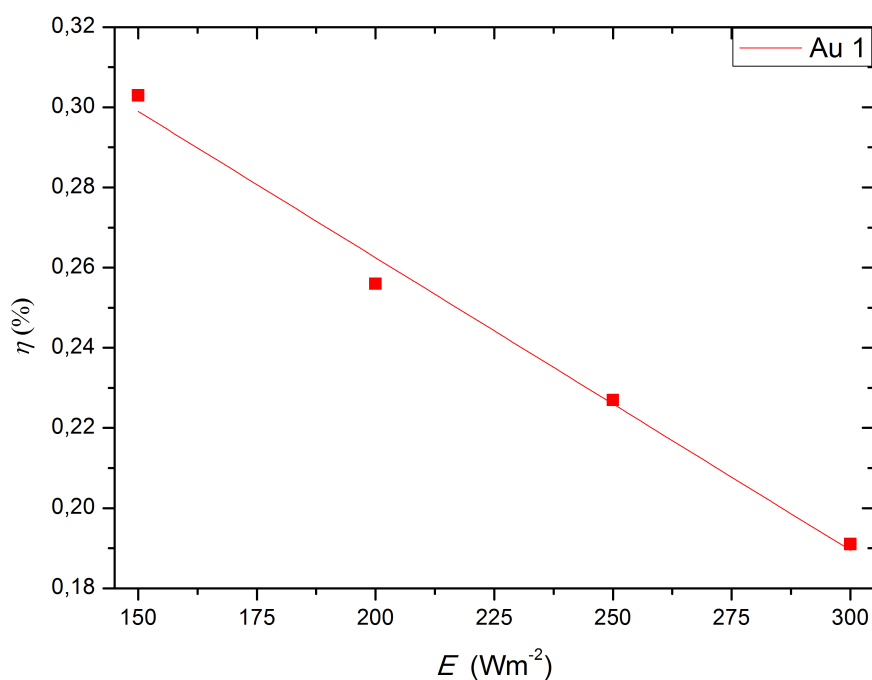
skutečnost, že s klesající intenzitou záření stoupala účinnost Schottkyho solárního článku, a to z hodnoty $\eta = 0,19 \%$ při intenzitě záření 300 Wm^{-2} až na hodnotu $\eta = 0,30 \%$ při intenzitě záření 150 Wm^{-2} . Tato závislost je vynesena do obrázku 3.15.

3.3.1 Schottkyho solární článek s modifikovaným rozhraním grafen/Si

Stav rozhraní grafen/Si ovlivňuje u Schottkyho solárního článku jeho celkovou účinnost a I–V charakteristiku. Z tohoto důvodu byl v rámci této práce studován vliv modifikace rozhraní grafen/Si. Všechny Schottkyho solární články v této sekci měly přední sběrnou elektrodu ze zlata.

	150 Wm ⁻²	200 Wm ⁻²	250 Wm ⁻²	300 Wm ⁻²
U_{OC} (V)	0,153	0,158	0,156	0,157
I_{SC} (A)	6,29E-05	6,89E-05	7,03E-05	7,37E-05
P_t (W)	9,60E-06	1,09E-05	1,10E-05	1,16E-05
U_{mp} (V)	0,124	0,100	0,107	0,108
I_{mp} (A)	3,65E-05	5,11E-05	5,33E-05	5,30E-05
P_{mp} (W)	4,54E-06	5,11E-06	5,68E-06	5,72E-06
FF (-)	0,473	0,471	0,519	0,493
η (%)	0,303	0,256	0,227	0,191
R_S (Ω)	1667	1250	1250	1250
R_P (Ω)	2500	2000	2000	2500

Tab. 3.2: Základní charakteristické parametry Schottkyho solárního článku (Au 1) vypočítané z I–V charakteristiky pro různé intenzity osvětlení.

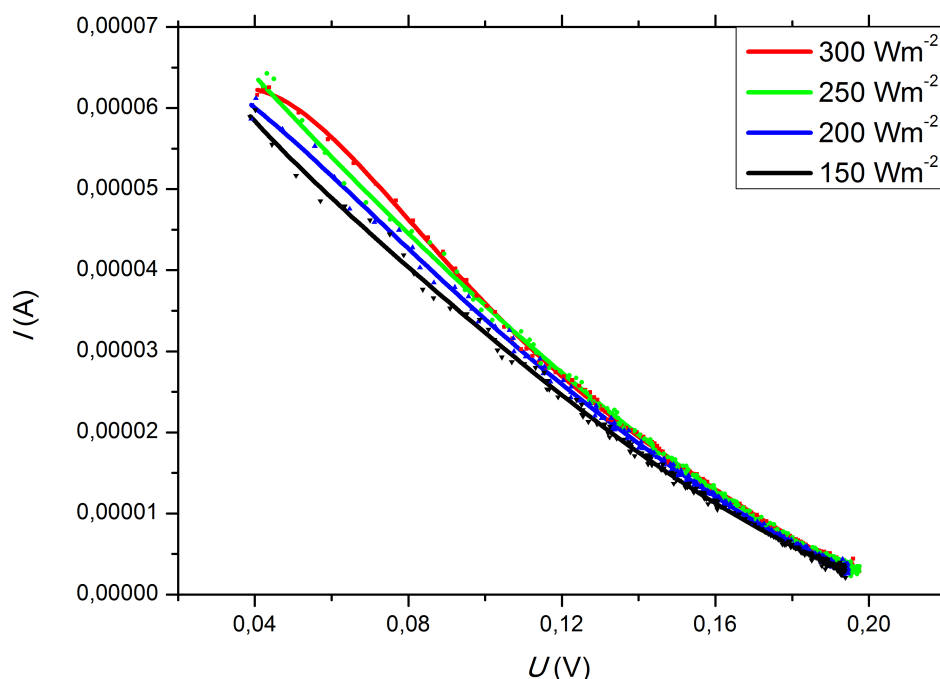


Obr. 3.15: Účinnosti solárního článku (Au 1) v závislosti na změně intenzity záření. Pro vedení oka čtenáře byla data proložena polynomem prvního stupně.

1) Schottkyho solární článek bez úpravy rozhraní grafen/Si

Před začátkem výroby Schottkyho solárního článku s modifikovaným rozhraním nebyl k dispozici původní Si wafer, z kterého byl vyroben Schottkyho solární článek (Au 1). Z důvodu srovnání Schottkyho solárních článků dle vlivu

rozhraní byl znovu vyroben Schotkyho solární článek stejné konstrukce jako Au 1 z Si waferu, pouze s tím rozdílem, že zadní sběrná elektroda byla tvořena 400 nm hliníku. Tento wafer měl měrný odpor okolo $1,4 \Omega \text{ cm}$ a byl pokryt 280 nm tlustou vrstvou z termického SiO_2 , ze kterého byly vyrobeny ostatní Schotkyho solární články uvedené v této práci. Tento Schotkyho solární článek je dále značen jako (Au 2). Data z I–V charakteristiky solárního článku (Au 2) byla zpracována do grafu na obrázku 3.16. Jednotlivé parametry Schotkyho solárního článku vypočítané z I–V křivek jsou uvedeny v tabulce 3.3.



Obr. 3.16: I–V křivky pro solární článek (Au 2) naměřené při různé intenzitě osvětlení.

2) Schotkyho solární článek s rozhraním grafen/ Al_2O_3 /Si

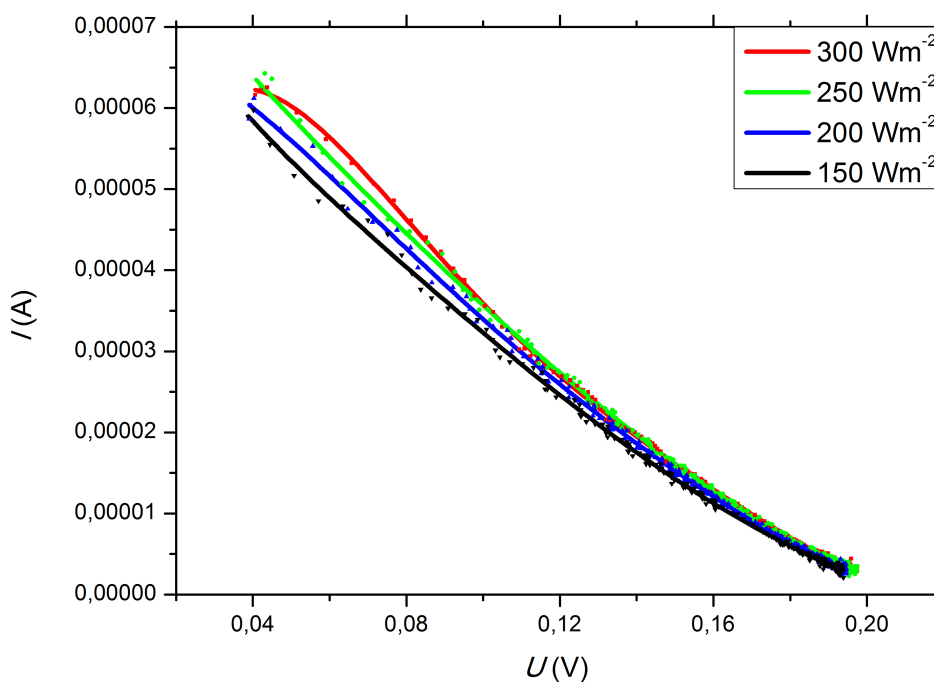
Výsledky z měření I–V charakteristiky Schotkyho solárního článku s rozhraním grafen/ Al_2O_3 /Si (dále značen Al_2O_3 1) s přední sběrnou elektrodou ze zlata a zadní z hliníku jsou zpracovány do grafu na obrázku 3.17. Vypočítané parametry z I–V křivek pro solární článek (Al_2O_3 1) jsou uvedeny v tabulce 3.4.

3) Schotkyho solární článek s rozhraním grafen/ SiO_2 /Si

V rámci této práce byl také vyroben Schotkyho solární článek s rozhraním grafen/ SiO_2 /Si. Ten se nakonec ukázal jako nefunkční, jelikož nevykazoval v průběhu I–V charakterizace chování solárního článku. Při měření I–V charakteristiky docházelo k náhodné změně proudu a napětí. Maximální dosažené hodnoty proudu a napětí na tomto nefunkčním solárním článku byly $I_{\text{SC}} = 5 \mu\text{A}$ a $U_{\text{OC}} = 1,25 \text{ mV}$.

	150 Wm ⁻²	200 Wm ⁻²	250 Wm ⁻²	300 Wm ⁻²
U_{OC} (V)	0,194	0,195	0,198	0,198
I_{SC} (A)	6,18E-05	6,49E-05	6,73E-05	6,60E-05
P_t (W)	1,2E-05	1,27E-05	1,33E-05	1,31E-05
U_{mp} (V)	0,100	0,106	0,088	0,076
I_{mp} (A)	3,41E-05	3,44E-05	4,34E-05	5,34E-05
P_{mp} (W)	3,40E-06	3,64E-06	3,81E-06	4,03E-06
FF (-)	0,283	0,287	0,286	0,309
η (%)	0,189	0,152	0,127	0,112
R_S (Ω)	5000	3333	5000	3333
R_P (Ω)	2500	2500	2000	2500

Tab. 3.3: Změřené charakteristické parametry Schottkyho solárního článku (Au 2).

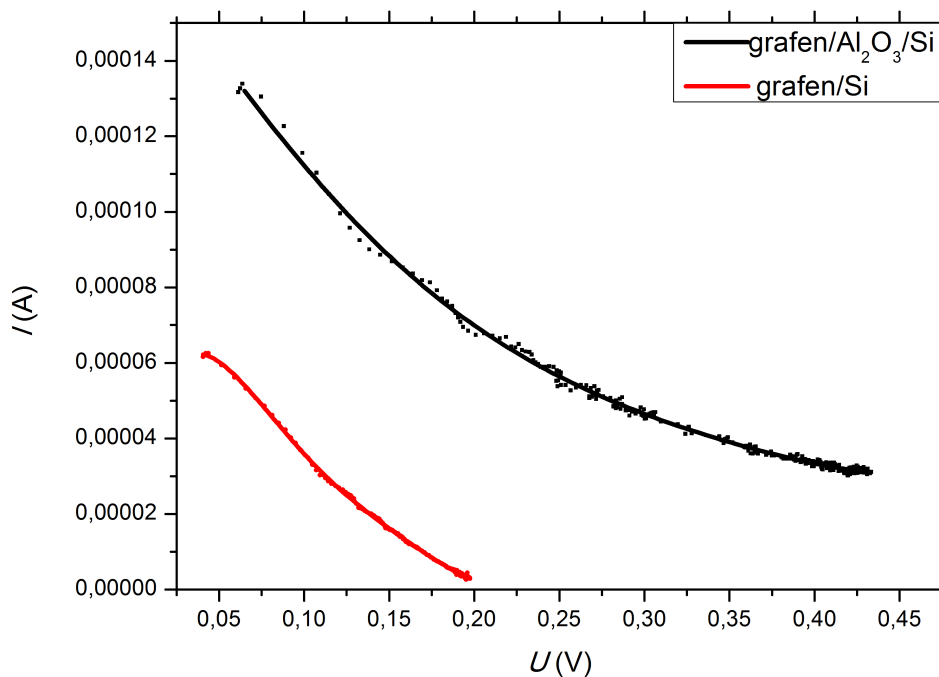


Obr. 3.17: I–V křivky pro solární článek (Al₂O₃ 1) získané při různé intenzitě osvětlení.

Ze srovnání dat z tabulek 3.3, 3.4 a obrázku 3.18 je patrné, že úprava rozhraní grafen/Si měla výrazný vliv na účinnost η Schottkyho solárního článku a nejvíce se projevovала při změně intenzity osvětlení. Nejlépe pozorovatelná je tato změna v případě Schottkyho solárního článku s rozhraním grafen/Al₂O₃/Si, kde účinnost zvýšila z hodnoty $\eta = 0,44$ % (při intenzitě záření 300 Wm⁻²) na $\eta = 0,82$ % (při intenzitě záření 150 Wm⁻²).

	150 Wm ⁻²	200 Wm ⁻²	250 Wm ⁻²	300 Wm ⁻²
U_{OC} (V)	0,420	0,426	0,428	0,434
I_{SC} (A)	1,22E-04	1,27E-04	1,29E-04	1,37E-04
P_t (W)	5,13E-05	5,41E-05	5,53E-05	5,95E-05
U_{mp} (V)	0,358	0,423	0,064	0,409
I_{mp} (A)	4,13E-05	3,73E-05	8,39E-06	3,87E-05
P_{mp} (W)	1,48E-05	1,58E-05	1,58E-05	1,58E-05
FF (-)	0,288	0,292	0,285	0,266
η (%)	0,821	0,658	0,525	0,440
R_S (Ω)	10000	10000	10000	10000
R_P (Ω)	2500	2500	2000	2000

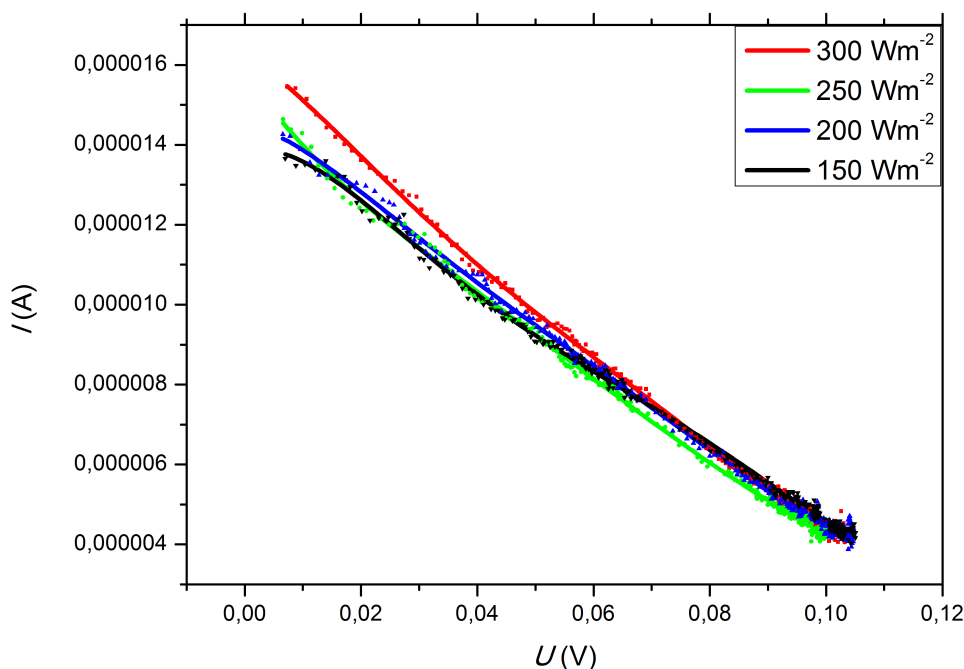
Tab. 3.4: Základní parametry solárního článku (Al_2O_3 1) určené z I-V křivek za různé intenzity osvětlení.



Obr. 3.18: Srovnání I-V křivek solárních článků (Au 2 a Al_2O_3 1) podle typu rozhraní grafen/Si při intenzitě záření $E = 300 \text{ Wm}^{-2}$.

3.3.2 Schottkyho solární článek s různým typem přední sběrné elektrody

Byly vyrobeny Schottkyho solární články s přední sběrnou elektrodou ze zlata, stříbra a uhlíku. Ze 7 vyrobených Schottkyho solárních článků bez modifikace rozhraní grafen/Si měly 4 solární články Ag elektrodu, jelikož byla nejjednodušší na přípravu, dva Au a jeden C. Nicméně pouze tři z nich byly funkční (viz. kapitola 3.1.1). Dva měly Au přední sběrnou elektrodu (označené v předešlém textu jako Au 1 a Au 2) a jeden Ag (označen dále jako Ag 1). V grafu zachyceném na obrázku 3.19



Obr. 3.19: I-V křivky pro solární článek (Ag 1) získané při různé intenzitě osvětlení.

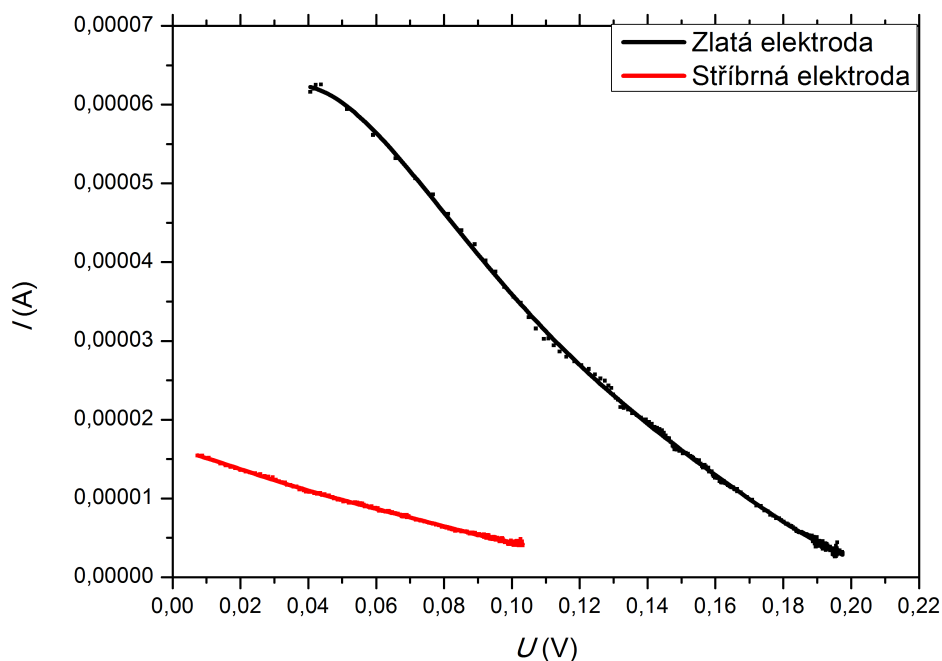
jsou vynesena data I-V charakteristiky pro Schottkyho solární článek s Ag přední sběrnou elektrodou pro různou intenzitu záření. Vypočítané parametry solárního článku (Ag 1) jsou pro přehlednost uvedeny v tabulce 3.5.

Vliv materiálu přední sběrné elektrody na Schottkyho solární článek

Z porovnání dat z tabulek 3.3, 3.5 a obrázku 3.20 je zřejmé, že jako nevhodnější přední sběrnou elektrodou pro Schottkyho solární článek se jeví zlatá elektroda. Vzhledem ke skutečnosti, že v rámci této práce byl vytvořen pouze jeden Schottkyho solární článek s přední sběrnou elektrodou z uhlíku, který ovšem nebyl funkční, nelze posoudit vhodnost či nevhodnost uhlíkové přední elektrody. Experimenty s uhlíkovou elektrodou je třeba zopakovat.

	150 Wm ⁻²	200 Wm ⁻²	250 Wm ⁻²	300 Wm ⁻²
U_{OC} (V)	0,106	0,106	0,102	0,104
I_{SC} (A)	1,5E-05	1,48E-05	1,53E-05	1,6E-05
P_t (W)	1,59E-06	1,56E-06	1,55E-06	1,67E-06
U_{mp} (V)	0,094	0,082	0,064	0,103
I_{mp} (A)	6,85E-06	8,39E-06	8,39E-06	7,14E-06
P_{mp} (W)	6,47E-07	6,89E-07	5,41E-07	7,32E-07
FF (-)	0,407	0,441	0,348	0,439
η (%)	0,036	0,029	0,018	0,020
R_S (Ω)	11111	11111	11111	10000
R_P (Ω)	14286	10000	5000	5000

Tab. 3.5: Změna základních parametrů Schottkyho solárního článku s přední sběrnou elektrodou z Ag v závislosti na intenzitě osvětlení.



Obr. 3.20: Srovnání I-V křivek solárních článků (Au 2 a Ag 1) podle typu materiálu předních sběrných elektrod při intenzitě záření $E = 300 \text{ Wm}^{-2}$.

4 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo připravit a charakterizovat Schottkyho solární články na rozhraní grafen/křemík a studovat vliv materiálu sběrných předních elektrod, modifikace rozhraní grafen/křemík a dopování grafenu na celkovou účinnost zařízení. V rámci výroby bylo sestaveno 9 Schottkyho solárních článků s různými typy předních sběrných elektrod (ze zlata, stříbra a uhlíku) a modifikace rozhraní grafen/křemík pomocí depozice atomárních vrstev (Al_2O_3 a SiO_2). Bohužel z 9 vyrobených článků byly funkční pouze 4, a to 3 články s zlatou přední elektrodou (Au 1, Au 2 a Al_2O_3 1), z toho jeden z nich měl modifikované rozhraní grafen/ Al_2O_3 /Si, kdy tloušťka vrstvy Al_2O_3 byla 2 nm, a stříbrnou elektrodou (Ag 1). Vzhledem k malému množství funkčních Schottkyho solárních článků a problémům během výroby nebyl splněn cíl zabývající se vlivem dopování grafenu na celkovou účinnost. K I–V charakterizaci Schottkyho solárního článku byla sestavena měřicí aparatura ve dvou provedeních. Ta se vzájemně odlišovala způsobem zapojení a přesností při měření proudu a napětí v průběhu I–V charakterizace. Jedna aparatura byla založena na převodníku DAQ, druhá na mikrokontroleru Arduino. Při porovnání během měření se ukázalo, že měřicí soustava využívající DAQ je přesnější. Každý funkční Schottkyho solární článek byl proměřen pro 4 intenzity osvětlení (300 Wm^{-2} , 250 Wm^{-2} , 200 Wm^{-2} a 150 Wm^{-2}). Ze získaných I–V křivek byly stanoveny charakteristické parametry Schottkyho solárního článku. Nejzajímavějším závěrem, který vyplynul z naměřených dat, byla zvyšující se účinnost zařízení s klesající se intenzitou záření. Nejvýrazněji se to projevilo u Schottkyho solárního článku s rozhraním grafen/ Al_2O_3 /Si, kde účinnost stoupla z hodnoty $\eta = 0,44 \%$ při intenzitě záření $E = 300 \text{ Wm}^{-2}$ na $\eta = 0,82 \%$ při intenzitě záření $E = 150 \text{ Wm}^{-2}$. Z charakteristických parametrů všech funkčních Schottkyho solárních článků bylo zjištěno, že nejvhodnější materiál pro přední sběrnou elektrodu je zlato. Modifikace rozhraní grafen/Si, pomocí které lze získat nejlepší účinnost Schottkyho solárního článku, je mezivrstva Al_2O_3 .

LITERATURA

- [1] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. p. The rise of graphene. *Nature Materials*, Vol. 6, 2007, s. 183-191.
- [2] WALLACE, P. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*. 1947, vol. 71, issue 9, s. 622-634.
- [3] GEIM, A. K. a I. V. GRIGORIEVA. Van der Waals heterostructures. *Nature*. Překlad John Bester. 2013-7-24, vol. 499, issue 7459, s. 419-425.
- [4] MERMIN, N. Crystalline Order in Two Dimensions. *Physical Review*. 1968, vol. 176, issue 1, s. 250-254.
- [5] CASTRO NETO, Antonio H. The carbon new age. *Materials Today*. 2010, vol. 13, issue 3, s. 12-17.
- [6] GEIM, Andrey K. a Allan H. MACDONALD. Graphene: Exploring Carbon Flatland. *Physics Today*. 2007, vol. 60, issue 8, s. 35-.
- [7] NAIR, R., et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*. 2008-06-06, vol. 320, issue 5881, s. 1308-1308.
- [8] AVOURIS, Phaedon a Christos DIMITRAKOPOULOS. Graphene: synthesis and applications. *Materials Today*. 2012, vol. 15, issue 3, s. 86-97.
- [9] ZHANG, Yi, Luyao ZHANG a Chongwu ZHOU. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of Chemical Research*. 2013-10-15, vol. 46, issue 10.
- [10] PROCHÁZKA, P.: Příprava grafenu CVD metodou. [Diplomová práce] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství., 2012. 72 s.
- [11] HER, Yi, Ryan BEAMS a Lukas NOVOTNY. Graphene transfer with reduced residue. *Physics Letters A*. 2013, vol. 377, 21-22, s. 1455-1458.
- [12] HAN, Yuanyuan., et al. Clean surface transfer of graphene films via an effective sandwich method for organic light-emitting diode applications. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013, vol. 2, issue 1, s. 201-207.
- [13] REN, Yujie., et al. An Improved Method for Transferring Graphene grown by chemical vapor deposition. *Nano*. 2012, vol. 07, issue 01, s. 1150001-.

- [14] SUK, Ji Won. et al. GOLDBERG a Rodney S. RUOFF. Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates. ACS Nano . 2011-09-27, vol. 5, issue 9, s. 6916-6924.
- [15] KONEČNÝ, M.: Aplikace KPM na povrchu grafen/Si modifikovaném metodou FIB. [Diplomová práce] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství., 2013. 53 s.
- [16] AHN, Youngkun., et al. Procedure of removing polymer residues and its influences on electronic and structural characteristics of graphene. Applied Physics Letters. 2013, vol. 102, issue 9, s. 091602-.
- [17] PIRKLE, A., et al. The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂. Applied Physics Letters. 2011, vol. 99, issue 12, s. 122108-.
- [18] SUK, Ji Won., et al. Enhancement of the Electrical Properties of Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition via Controlling the Effects of Polymer Residue. Nano Letters. 2013-03-19, s. 130319160156007-.
- [19] LU, Yu-Fen., et al. Nitrogen-Doped Graphene Sheets Grown by Chemical Vapor Deposition: Synthesis and Influence of Nitrogen Impurities on Carrier Transport. ACS Nano. 2013-08-27, vol. 7, issue 8, s. 6522-6532.
- [20] ÅHLGREN, E. H., J. KOTAKOSKI a A. V. KRASHENINNIKOV. Atomistic simulations of the implantation of low-energy boron and nitrogen ions into graphene. Physical Review B. 2011, vol. 83, issue 11.
- [21] MUHICH, Christopher L., et al. The Effect of N and B Doping on Graphene and the Adsorption and Migration Behavior of Pt Atoms. The Journal of Physical Chemistry C. 2013-05-23, vol. 117, issue 20.
- [22] NOVOSELOV, K. S., et al. A roadmap for graphene. Nature. 2012-10-10, vol. 490, issue 7419, s. 192-200.
- [23] SHI, E., et al. Colloidal Antireflection Coating Improves Graphene–Silicon Solar Cells. Nano Letters. 2013-03-25, s. 130325121510004-.
- [24] ŠKODA, D.: Charakterizace 1-D nanostruktur pomocí STM. [Diplomová práce] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství., 2010. 115 s.
- [25] Raman Spectroscopy. In: [online]. [cit. 2013-10-31]. Dostupné z: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/printall.php>

- [26] IQBAL, M W, Arun Kumar SINGH, M Z IQBAL a Jonghwa EOM. Raman fingerprint of doping due to metal adsorbates on graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012-08-22, vol. 24, issue 33, s. 335301-.
- [27] NELSON, Jenny. *The physics of solar cells*. London: Imperial College Press, 2003, s. 1-39. ISBN 1-86094-340-3.
- [28] HONSBURG, Christiana a Stuart BOWDEN. *Photovoltaic Education Network: Solar Cell operation*. [online]. [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: www.pveducation.org
- [29] GRUNDMANN, By Marius. *The Physics of Semiconductors an Introduction Including Nanophysics and Applications*. Online-Ausg. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, s. 359, 528-558, 638. ISBN 9783642138843.
- [30] SZE, S. *Semiconductor devices, physics and technology*. 2nd ed. New York: Wiley, 2002, s. 318-320. ISBN 0471333727.
- [31] SCHRODER, Dieter K. *Semiconductor material and device characterization*. 3. vyd. Piscataway, NJ: IEEE Press, 2006, s. 129. ISBN 978-0-471-73906-7.
- [32] LI, Xinming., et al. Graphene-On-Silicon Schottky Junction Solar Cells. *Advanced Materials*. 2010-07-06, vol. 22, issue 25.
- [33] MOHAMMED, Muatez., et al. Junction investigation of graphene/silicon Schottky diodes. *Nanoscale Research Letters*. 2012, vol. 7, issue 1, s. 302-.
- [34] SHOCKLEY, William a QUEISSER. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*. 1961, vol. 32, issue 3, s. 510-519.
- [35] LI, Xinming., et al. Ion doping of graphene for high-efficiency heterojunction solar cells. *Nanoscale*. 2013, vol. 5, issue 5, s. 1945-.
- [36] YE, Yu a Lun DAI. Graphene-based Schottky junction solar cells. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, vol. 22, issue 46, s. 24224-24229.
- [37] FENG, Tingting., et al. Graphene based Schottky junction solar cells on patterned silicon-pillar-array substrate. *Applied Physics Letters*. 2011, vol. 99, issue 23, s. 233505-.
- [38] LI, Xinming., et al. Chemical Doping and Enhanced Solar Energy Conversion of Graphene / Silicon Junctions. arXiv:1012.5730, 2010.

- [39] MIAO, Xiaochang., et al. High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping. Nano Letters. 2012-06-13, vol. 12, issue 6.
- [40] WU, Yiming., et al. Graphene Transparent Conductive Electrodes for Highly Efficient Silicon Nanostructures-Based Hybrid Heterojunction Solar Cells. The Journal of Physical Chemistry C. 2013-06-13, vol. 117, issue 23, s. 11968-11976.
- [41] NOVÁK, T.: Selektivní růst gallium-nitridových tenkých vrstev na substráty pokryté maskou z pyrolyzovaného rezistu. [Diplomová práce] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství., 2013. 63 s.
- [42] KLayout - High Performance Layout Viewer And Editor [online]. [cit. 2014-05-23]. Dostupné z: www.klayout.de
- [43] The Layout Editor. [online]. [cit. 2014-05-23]. Dostupné z: www.layouteditor.net
- [44] ALD: Atomic Layer Deposition system. In: [online]. [cit. 2014-05-23]. Dostupné z: www.immanuel.fme.vutbr.cz/Laboratory/wiki/index.php/ALD
- [45] Pyranometr. In: [online]. [cit. 2014-05-24]. Dostupné z: <http://www.vernier.cz/produkty/podrobne-informace/kod/pyr-bta>
- [46] Arduino. [online]. [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.arduino.cc/>
- [47] Eagle [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: www.cadsoftusa.com
- [48] TILLAART, Rob. [online]. [cit. 2014-05-24]. Dostupné z: <https://github.com/RobTillaart/Arduino/tree/master/libraries/AD524X>
- [49] NI LabVIEW. [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: <http://czech.ni.com/labview>