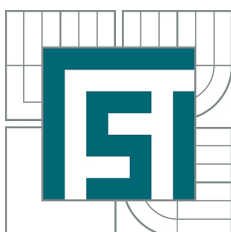


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

GA MODIFIKOVANÉ SCHOTTKYHO SOLÁRNÍ ČLÁNKY  
S ROZHRANÍM GRAFEN/SI  
SCHOTTKY SOLAR CELLS WITH INTERFACE GRAPHENE/SI MODIFIED BY GALLIUM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

IVO HLAVIČKA

VEDOUcí PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, PhD.



Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2014/2015

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Ivo Hlavička

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

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 bakalářské práce:

**Ga modifikované Schottkyho solární články s rozhraním Grafen/Si**

v anglickém jazyce:

**Schottky solar cells with interface graphene/Si modified by gallium**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem bakalářské práce bude provedení rešeršní studie přípravy solárních článků na rozhraní grafen/křemík. Student připraví funkční solární články s užitím grafenové vrstvy zhotovené metodou CVD. Dále bude studovat vliv dopování grafenové vrstvy na účinnost solárních článků. Takto vyhotovené Schottkyho solární články budou analyzovány užitím metod SEM, AFM, EBIC. V rámci práce bude studentem optimalizována aparatura na měření účinnosti solárních článků.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Provedení rešeršní studie na téma Schottkyho solární články.
- 2) Příprava solárních článků s rozhraním grafen/Si.
- 3) Měření EBIC na rozhraní grafen/křemík dopovaném Ga .
- 4) Měření charakteristických vlastností dopovaných Schottkyho 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 bakalářské práce: Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2014/2015.

V Brně, dne 25.11.2014

L.S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.  
Ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **Abstrakt**

Obsahem této bakalářské práce je výroba, charakterizace a úprava Schottkyho solárních článků s rozhraním grafen-Si. Nanesením grafenu vyrobeného metodou CVD na křemíkový substrát s elektrodami bylo vytvořeno základní Schottkyho rozhraní solárního článku. Toto rozhraní grafen-Si bylo poté modifikováno žíháním v UHV a byla stanovena závislost účinnosti na teplotě. Dále byly studovány vlivy atomu galia na Schottkyho přechod. Proměřením voltampérových charakteristik byla srovnána účinnost takto vyrobených a upravených článků, načež byla provedena analýza ochuzené zóny Schottkyho přechodu pomocí metody X-EBIC.

## **Summary**

Main focus of this bachelor thesis is on fabrication, characterization and modification of graphene-on-silicon Schottky solar cells. By transferring CVD graphene onto silicon wafer with electrodes, a basic Schottky junction was created. The junction was then modified by annealing in UHV chamber as well as by gallium deposition. Information about power conversion efficiency of such Schottky solar cells was then obtained by IV measurement. Schottky junction itself was analyzed using X-EBIC method.

## **Klíčová slova**

grafen, CVD, Schottkyho přechod, solární článek, depozice galia, EBIC

## **Keywords**

graphene, CVD, Schottky junction, solar cell, gallium deposition, EBIC

HLAVIČKA, I. *Ga modifikované Schottkyho solární články s rozhraním Grafen/Si*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 40 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jinřich Mach, PhD..



Prohlašuji, že bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením Ing. Jindřicha Macha, Ph.D., přičemž veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Ivo Hlavička





Mé poděkování patří především Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D. jak za vedení této bakalářské práce, tak také za rady a náměty ohledně experimentů. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Radimu Zahradníčkovi za pomoc při výrobě vzorků a při sestavení měřící aparatury.

Analýzy vzorků byly provedeny ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT a hrazeny z projektu CEITEC - open access LM2011020.

Ivo Hlavička



# Obsah

<b>1 Úvod</b>	<b>3</b>
<b>2 Solární články</b>	<b>5</b>
2.1 Polovodiče . . . . .	5
2.2 P-N přechod . . . . .	6
2.3 Schottkyho přechod . . . . .	7
2.4 Schottkyho solární článek . . . . .	8
2.4.1 Voltampérová charakteristika solárního článku . . . . .	9
2.4.2 Charakterizace solárních článků metodou EBIC . . . . .	11
<b>3 Grafen</b>	<b>13</b>
3.1 Elektrické a optické vlastnosti grafenu . . . . .	13
3.2 Výroba grafenových vrstev . . . . .	14
3.3 Depozice galia na grafen v rozhraní grafen-Si . . . . .	16
<b>4 Grafenové Schottkyho solární články</b>	<b>17</b>
4.1 Úpravy grafenové vrstvy . . . . .	18
4.2 Úprava rozhraní grafen-Si . . . . .	19
<b>5 Příprava a charakterizace grafenových solárních článků</b>	<b>21</b>
5.1 Výroba solárních článků . . . . .	21
5.2 Proměření voltampérové charakteristiky . . . . .	22
5.3 Závislost účinnosti solárního článku na teplotě žíhání . . . . .	25
5.4 Závislost účinnosti solárního článku na depozici galia . . . . .	26
5.5 Výsledky měření EBIC . . . . .	30
<b>6 Závěr</b>	<b>35</b>
<b>Literatura</b>	<b>39</b>

# OBSAH

# 1. Úvod

Fotovoltaika je jedna z oblastí vědy a průmyslu, která pomáhá řešit problém poslední doby—vysokou poptávku po levných a přitom šetrných zdrojích energie. V současné době je možnost získat energii ze solárních panelů vykoupena nutností obstarat vzácné prvky, jejichž zásoby se stále ztenčují. Materiál, jenž má potenciál tyto prvky nahradit, je grafen. Tento nový uhlíkový materiál se od doby, kdy byl poprvé před 10 lety syntetizován, dostal do hledáčku mnoha vědců z velké škály oborů díky svým jedinečným vlastnostem. Fotovoltaika si jej mimo jiné vybrala díky jeho transparentnosti, odolnosti, vysoké vodivosti a pohyblivosti nosičů náboje. Navíc je zemská kůra na uhlík velmi bohatá a tudíž není třeba řešit jeho nedostatek.

Jelikož je grafen využíván při výzkumu solárních článků teprve pár let, je třeba důkladně prozkoumat všechny možnosti, které jeho použití nabízí, jakožto i případné výrobní procesy. Smyslem této práce je vytvořit solární článek s využitím grafenu a zjistit jaké dopady na jeho funkčnost mají různé procedury výroby. Samotný grafen nebude předmětem zkoumání jako spíše rozhraní grafen-křemík, které řadíme mezi tzv. Schottkyho přechody. Toto rozhraní kov-polovodič patří mezi nejzákladnější přechody materiálů a na rozdíl od P-N přechodu nevyžaduje tak výrazné dopování, tudíž je jeho výroba méně náročná.

Mezi základní modifikace solárních článku, jejichž vlivy budeme zkoumat, patří dopady žíhání a depozice galia na účinnosti článků. Právě účinnost je jeden z faktorů, které definují kvalitu vyrobeného článku. Takto upravené články budou poté analyzovány jak kvantitativně (určení parametrů pomocí proměření voltampérové charakteristiky) tak kvalitativně (zkoumání ochuzené zóny pomocí proudu indukovaného elektronovým svazkem).

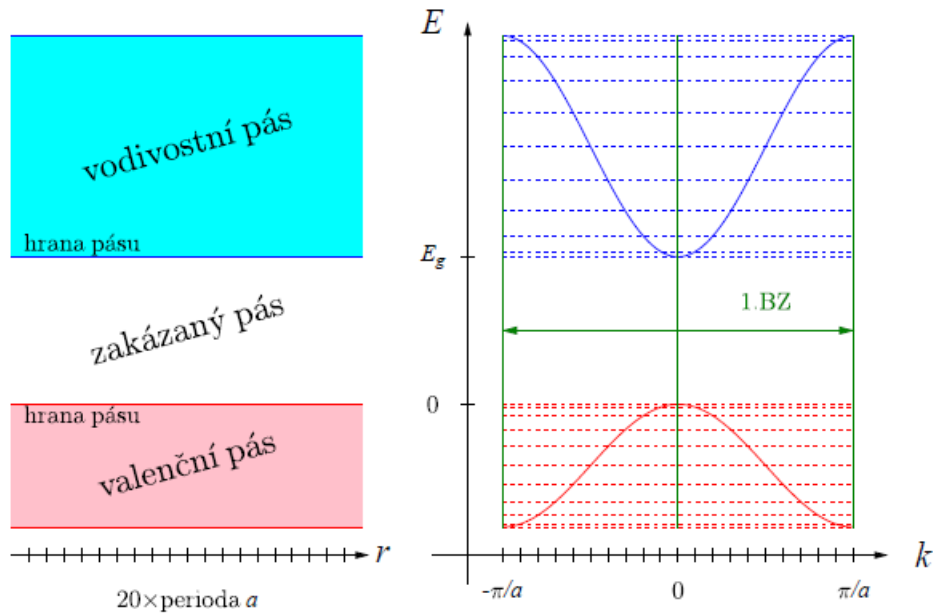


## 2. Solární články

### 2.1. Polovodiče

Polovodiče jsou materiály vyznačující se charakteristickou závislostí měrného elektrického odporu na teplotě a pokrývají tak rozsah  $10^{-4}$  až  $10^9 \Omega \text{ cm}$ , přičemž jejich odpor s rostoucí teplotou klesá. Dále jsou například známy svou citlivostí na světlo, usměrňujícími vlastnostmi či silnou závislostí i na sebemenší přítomnosti nečistot a poruch v jejich krystalové struktuře [1]. Polovodiče se hojně využívají v elektrotechnickém průmyslu od diod a tranzistorů až po fotovoltaické články.

Poněkud přesnější definice polovodičů vychází z jejich pásové struktury—při teplotě 0 K je zaplněný valenční a prázdný vodivostní pás oddělen zakázaným pásem (obrázek 2.1) o energii v rozmezí 2 eV až 4 eV. Jsou tedy při této teplotě nevodivé. Jejich polovodivé vlastnosti vznikají až v důsledku tepelné excitace, příměsí, defektů mřížky nebo odchylek od jmenovitého chemického složení. Typickými polovodiči jsou například prvky čtvrté skupiny periodické tabulky jako třeba křemík či germanium vytvářející tetraedrickou hybridizační vazbu  $sp^3$  [2].



Obrázek 2.1: Vyobrazení pásové struktury polovodiče spolu s pásovou strukturou v  $k$ -prostoru. Převzato z [3].

Podle toho, zda polovodiče obsahují příměs jiného prvku či ne, je dělíme na vlastní a nevlastní (příměsové). Vodivost vlastních polovodičů vzniká díky vlivu tepla, poněvadž dochází k tepelné excitaci elektronů z plného valenčního pásu do prázdného vodivostního a tyto elektrony poté přispívají k vodivosti. Naopak nevlastní vodivost vzniká díky příměsí způsobující změnu koncentrace nosičů náboje, jelikož atomy příměsí a atomy polovodiče se od sebe liší počtem valenčních elektronů. Pokud tedy například krystal křemíku dotujeme fosforem, jenž má 5 valenčních elektronů, vzniká vyšší koncentrace nosičů negativního náboje, neboť atomy křemíku jsou mezi sebou vázány pouze čtyřmi vazbami

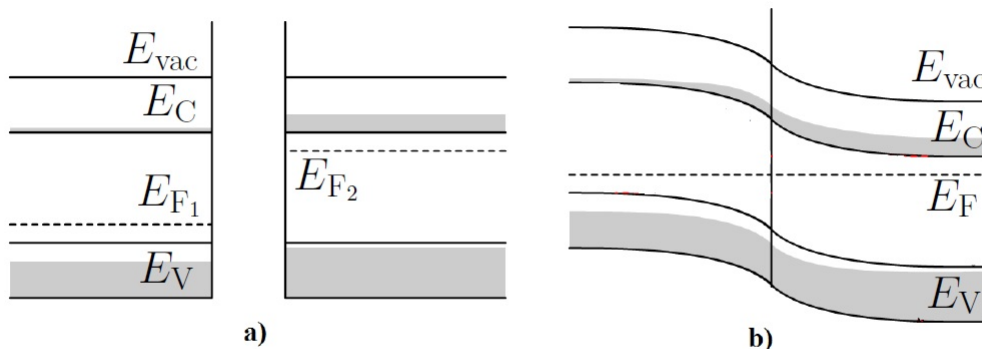
## 2.2. P-N PŘECHOD

a tudíž jeden elektron přebývá a přispívá tak k vodivosti. Naopak v důsledku dotování například bórem tj. prvkem jenž má pouze 3 valenční elektrony, bude jeden elektron ve vazbě s křemíkem chybět. Jeho místo zastoupí elektron z jiného atomu křemíku a vzniká tak oblast relativně chudá na záporný náboj tj. díra—kvazičástice nesoucí kladný náboj. V případě, že v polovodiči převažuje koncentrace kladných nosičů náboje tj. děr, nazveme jej P-typ. Pokud převažuje koncentrace záporných nosičů tj. elektronů, jedná se o N-typ.

Dalšími polovodivými sloučeninami jsou kupříkladu III-V resp. II-VI polovodiče, jenž jsou složeny z prvků třetí a páté skupiny resp. druhé a šesté skupiny periodické tabulky. Přičemž platí, že polovodiče III-V ještě obsahují kovalentní vazby, kdežto polovodiče II-VI již mohou obsahovat vazby iontové. Takové se již označují za polární polovodiče. Příkladem III-V polovodiče může být GaAs, GaN, GaSb, InAs, ... Příkladem II-VI polovodiče může být CdTe, CdS. Celkově je však polovodivých sloučenin mnohem více a lze je rozlišit podle komplexity, polárnosti, pohyblivosti nosičů náboje a dalších charakteristik.

## 2.2. P-N přechod

P-N přechodem nazýváme rozhraní polovodiče typu P a polovodiče typu N. Jejich spojením dojde k difuzi volných nosičů elektrického náboje (elektronů v případě N a děr v případě P) a jejich následné rekombinaci. Vzniká tak zóna, ve které se díky nedostatku nosičů "obnaží" na straně polovodiče P záporně ionizované atomy příměsi a na straně polovodiče N kladně ionizované atomy příměsi. Tyto dvě nabitě oblasti začnou vyvolávat elektrické pole směřující od typu N do typu P, které v tepelné rovnováze zabraňuje dalším nosičům procházet a rekombinovat. Tato ochuzená zóna prakticky bez volných nosičů náboje se tím pádem projeví skokem v průběhu elektrostatického potenciálu, který ovlivní i zakřivení pásové struktury (obrázek 2.2). Jediné nosiče, které mohou přechodem procházet, jsou tzv. minoritní, vznikající například díky tepelné excitaci. Jejich počet je ovšem velmi malý [1].



Obrázek 2.2: Zobrazení P-N přechodu pomocí pásové struktury. Při dostatečně velké vzdálenosti od sebe a) se nosiče náboje obou materiálů neovlivňují. Po spojení b) se však Fermiho energie vyrovnají a vzniká potenciálový skok.  $E_{vac}$  je ionizační energie,  $E_C$  je vodivostní pás,  $\mu$  je chemický potenciál a  $E_V$  je valenční pás.



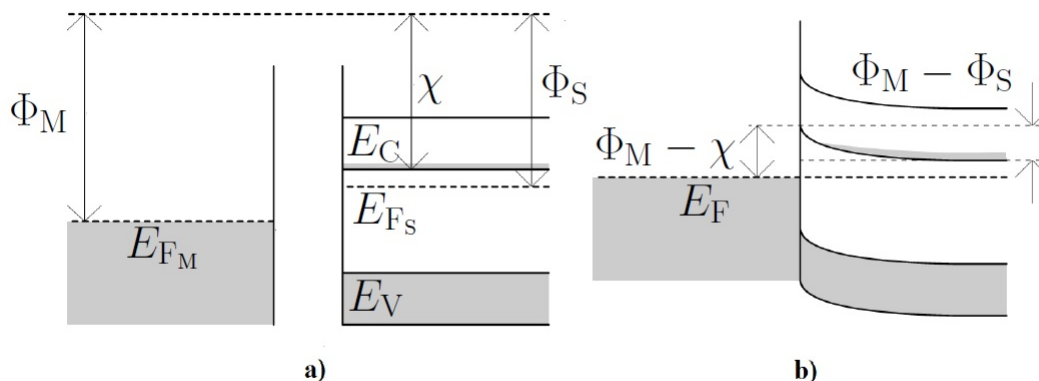
Usměrňovací vlastnosti P-N přechodu se projevují při přiložení napětí. Buď připojíme kladné napětí k P-oblasti a záporné k N-oblasti, což má za následek tok nosičů hlouběji k přechodu, čímž se zúží ochuzená zóna a zvýší se proud minoritních nosičů přechodem, popřípadě při přiložení dostatečně vysokého napětí může zóna zmizet úplně.

Nebo připojíme kladné napětí k N-oblasti a záporné napětí k P-oblasti, které donutí nosiče opustit ochuzenou zónu a ta se tak rozšíří. Ve výsledku se tak zvětší bariéra pro nosiče natolik, že prochází pouze velmi malé množství minoritních nosičů a žádné majority. Ovšem při přiložení dostatečně vysokého napětí získají volné nosiče natolik vysokou energii k vyražení vázaných elektronů z atomů polovodiče a proud přes přechod prudce vzroste.

### 2.3. Schottkyho přechod

Pokud vytvoříme rozhraní kov-polovodič, tak v závislosti na pásové struktuře materiálů vzniká buď tzv. Schottkyho přechod nebo ohmický kontakt. Abychom mohli rozhraní takto klasifikovat, je nutné zavést následující pojmy

- $\Phi_M$  – výstupní práce kovu, což je taková hodnota energie, kterou musíme dodat elektronům, aby z kovu unikly. Tedy jde o rozdíl Fermiho energie kovu  $E_F$  a energie ionizační.
- $\Phi_S$  – výstupní práce polovodiče, která se definuje obdobně jako u kovu, avšak u polovodičů leží Fermiho energie mezi valenčním a vodivostním pásem a tudíž nemá žádný elektron dovoleno mít tuto energii.
- $\chi$  – elektronová afinita polovodiče, jež udává energii, kterou musíme dodat elektronům na dně vodivostního pásu  $E_C$ , aby se z polovodiče uvolnily.



Obrázek 2.3: Deformace pásové stuktury v případě Schottkyho přechodu. Stejně jako u P-N přechodu platí, že na a) velké vzdálenosti se elektrony materiálů neovlivňují. Až po spojení b) dochází k vyrovnání Fermiho energií.

V případě takového kovu a polovodiče, pro které platí  $\Phi_M > \Phi_S$ , začnou po jejich spojení elektrony za účelem snížení své energie proudit z polovodiče do kovu a vytvoří v

## 2.4. SCHOTTKYHO SOLÁRNÍ ČLÁNEK

něm tak oblast vyšší koncentrace záporného náboje, kdežto na straně polovodiče zůstanou ionizované donorové atomy. Po dosažení tepelné rovnováhy resp. po vyrovnání Fermiho energie kovu a polovodiče tento nahromaděný náboj vytvoří pole zabraňující další difuzi elektronů. Vzniká tak stejně jako v případě P-N přechodu ochuzená zóna, projevující se skokem v průběhu potenciálu a zakřivením pásové struktury (obrázek 2.3). Výška této bariéry, jež nazýváme Schottkyho bariérou, pro elektrony mířící do kovu je dána vztahem

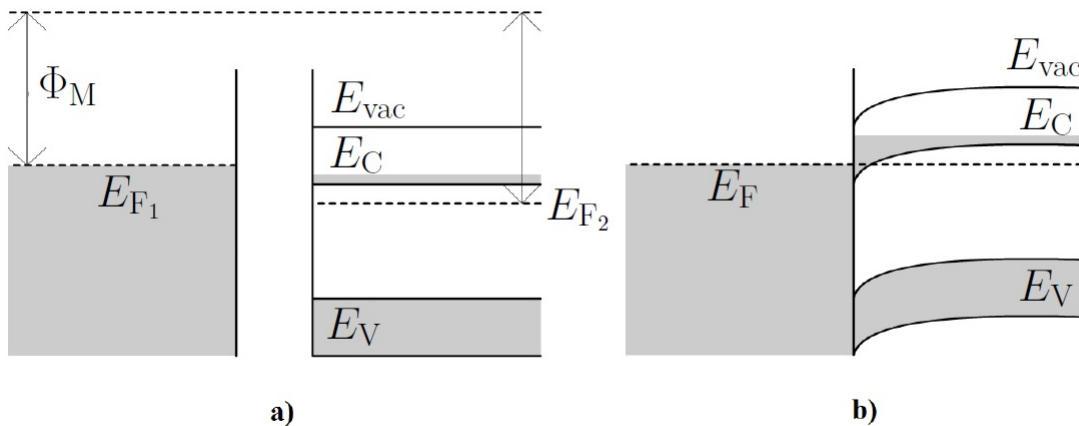
$$F_S = \Phi_M - \Phi_S \quad (2.1)$$

kdežto pro elektrony proudící z polovodiče do kovu je výška bariéry rovna

$$F_{BN} = \Phi_M - \chi \quad (2.2)$$

Stejně jako v případě P-N lze bariéru rozšiřovat či zužovat tj. měnit zakřivení pásové struktury v závislosti na přiloženém napětí a tím regulovat tok nosičů náboje přechodem. Jedná se tedy o usměrňovací prvek.

V případě, že pro polovodič a kov platí podmínka  $\Phi_M < \Phi_S$ , nevytvoří se ochuzená zóna ale naopak—elektrony začnou tentokrát za účelem snížení své energie proudit z kovu do polovodiče. Vysoká koncentrace elektronů na rozhraní sníží výšku bariéry natolik, že jsou nosiče náboje schopny procházet skrze přechod v podstatě volně díky tunelování [1]. Tento typ přechodu se nazývá ohmický kontakt, jelikož jeho voltampérová charakteristika odpovídá Ohmovu zákonu a nedochází k její deformaci vlivem usměrňující charakteristiky, jež lze pozorovat u P-N či Schottkyho přechodu. Navíc na rozdíl od Schottkyho přechodu není tento přechod unipolární tj. prochází jím oběma směry jak elektrony tak díry. Pásová struktura ohmického kontaktu je na obrázku 2.4.

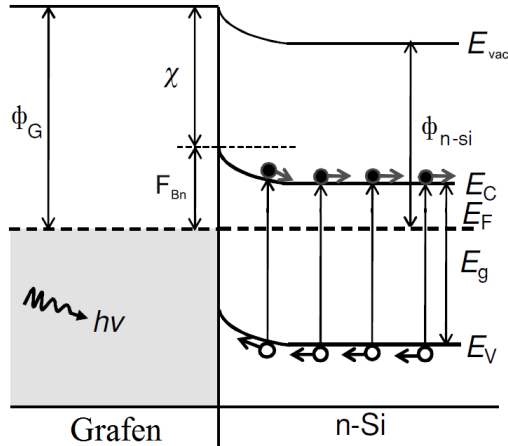


Obrázek 2.4: Pásová struktura ohmického kontaktu pro materiály daleko od sebe a) následně po spojení a vyrovnání Fermiho hladin b).

## 2.4. Schottkyho solární článek

V případě, že na P-N přechod nebo Schottkyho přechod dopadne foton s dostatečnou energií, je schopen excitovat elektron z valenčního pásu do vodivostního, přičemž ve valenčním pásu vznikne díra. Tyto dvě částice jsou od sebe poté odseparovány vestavěným

potenciálem samotné bariéry (obrázek 2.5). Pokud nejsou k článku přivedeny elektrody a nosiče se v něm hromadí, vzniká v něm tzv. napětí nakrátko  $U_{OC}$ , které lze měřit jednoduše pouze přiložením voltmetru.



Obrázek 2.5: Pásový diagram Schottkyho přechodu, na který dopadá sluneční záření. Vzniklé páry elektron-díra jsou odděleny potenciálem přechodu k elektrodám.

Pokud však spojíme elektrody článku tj. zkratujeme jej, nahromaděný náboj jím začne proudit. V případě ideálního článku by měl být odpor na takovémto obvodu minimální a tudíž by napětí mělo být nulové a proud generovaný dopadajícím světlem  $I_L$  by se měl rovnat tzv. proudu ve zkratu  $I_{SC}$ , což je největší možný proud, který lze při daném osvětlení na článku naměřit. Pro jeho velikost platí vztah

$$I_{SC} = J_{SC}S, \quad (2.3)$$

kde  $J_{SC}$  je proudová hustota a  $S$  je plocha funkční plochy solárního článku. Hodnota  $I_{SC}$  je ovlivněna několika faktory jako například intenzitou a vlnovou délkou dopadajícího světla, optickými vlastnostmi článku (odrazivost a absorbance povrchu), velikostí funkční plochy atd.

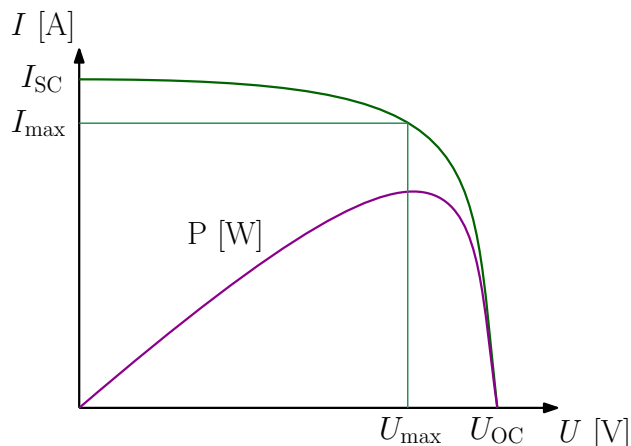
### 2.4.1. Voltampérová charakteristika solárního článku

Hodnota napětí na prázdko a hodnota proudu ve zkratu jsou dva body ohraničující voltampérovou charakteristiku ideálního solárního článku (obrázek 2.6). Tato závislost je odvozena z voltampérové charakteristiky fotodiody, ovšem s tím rozdílem, že v případě osvětleného solárního článku je díky generovanému náboji křivka posunuta právě o napětí  $U_{OC}$  do záporných hodnot.

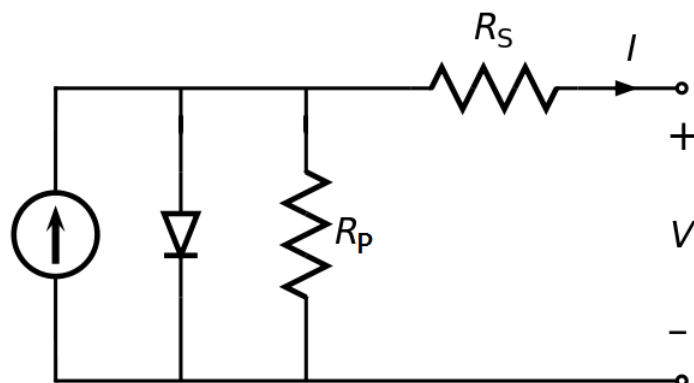
Model, který je elektricky ekvivalentní solárnímu článku, je naznačen na obrázku 2.7. Matematický zápis pro tento model představuje rovnice

$$I = I_L - I_0 \exp \left[ \frac{q(V + IR_S)}{nkT} \right] - \frac{V + IR_S}{R_P}, \quad (2.4)$$

## 2.4. SCHOTTKYHO SOLÁRNÍ ČLÁNEK



Obrázek 2.6: Průběh voltampérové charakteristiky modelu ideálního solárního článku (červená) a průběh křivky výkonu (modrá)



Obrázek 2.7: Elektrický model ekvivalentní osvětlenému solárnímu článku

kde  $I_L$  je proud generovaný světlem,  $I_0$  je temný proud<sup>1</sup>,  $q$  je elementární náboj,  $V$  je měřené napětí,  $n$  je rekombinační faktor, který udává jak dobře nosiče nábojů rekombinují a jak dobře se charakteristika blíží ideální fotodiodě,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je teplota,  $R_S$  je sériový odpor článku a  $R_P$  je paralelní odpor článku.

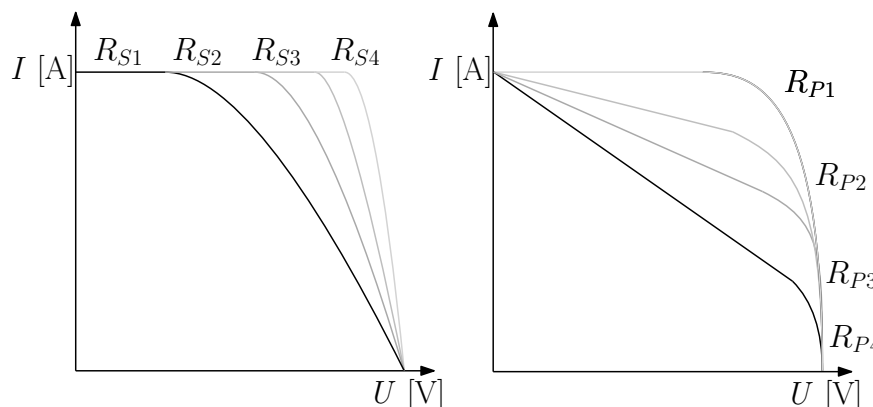
Nyní je třeba si z uvedeného modelu odvodit několik důležitých parametrů, pomocí nichž lze solární články charakterizovat.

**Sériový odpor  $R_S$**  Sériový odpor článku je ovlivněn kvalitou samotného přechodu, rozhraním mezi článkem a sběrným kovovým kontaktem s obvodem a kontaktem samotným.  $R_S$  nemění výrazně hodnotu  $V_{OC}$  avšak v blízkosti tohoto napětí se výrazně mění směrnice IV křivky. Při velkých hodnotách  $R_S$  se rapidně snižuje účinnost solárního článku. Způsob, kterým  $R_S$  mění IV charakteristiku článku je znázorněn na obrázku 2.8.

**Paralelní odpor  $R_P$**  Paralelní odpor je dán především krystalickou strukturou polovodiče resp. jejími defekty. Při nízkém  $R_P$  hledá generovaný fotoproud alternativní trasy

<sup>1</sup>Proud, jenž teče přechodem i bez osvětlení, vzniká díky tepelné excitaci elektronů

strukturou mimo přechod a výkon resp. účinnost článku klesá, jelikož napětí na přechodu je nižší. Způsob, kterým  $R_P$  mění IV charakteristiku článku je znázorněn na obrázku 2.8.



Obrázek 2.8: Vlevo: vliv sériového odporu solárního článku na jeho voltampérovou charakteristiku. Vpravo: vliv paralelního odporu solárního článku na jeho voltampérovou charakteristiku. Platí  $R_{S1} > R_{S2} > R_{S3} > R_{S4}$  a  $R_{P1} > R_{P2} > R_{P3} > R_{P4}$ .

**Faktor zaplnění** Jak už bylo řečeno,  $U_{OC}$  při nulovém proudu a  $I_{SC}$  při nulovém napětí jsou dvě maximální hodnoty pro napětí a proud, jež lze na osvětleném článku naměřit. Nicméně výkon daný vztahem  $P = UI$  je v těchto hodnotách nulový. Chceme-li nějakým způsobem popsat výkon článku, zavedeme tzv. faktor zaplnění (*Fill factor* – FF), který je definován jako poměr maximálního výkonu článku k teoretickému výkonu danému násobkem  $U_{OC}$  a  $I_{SC}$ .

$$FF = \frac{I_{P_{max}} U_{P_{max}}}{I_{SC} U_{OC}} \quad (2.5)$$

Ve své podstatě FF určuje do jaké míry se tvar IV křivky, který je ovlivňován paralelním a sériovým odporem, podobá obdélníku. Čím více je IV křivka zkosená, tím menší je výkon článku.

**Účinnost** Účinnost je velmi často užívaný parametr sloužící ke srovnávání solárních článků. Standardně se udává jako poměr výstupního výkonu, který měříme, ku vstupnímu výkonu světelného záření dopadajícího na funkční plochu článku.

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}}. \quad (2.6)$$

Při měření a porovnávání účinnosti je důležité zachovat stejné podmínky pro všechna měření. Z předešlých rovnic (2.3) a (2.4) je zřejmé, že je při měření potřeba zachovat například stejnou teplotu, abychom zajistili stejný  $I_0$ , dále pak stejnou intenzitu dopadajícího záření, stejné spektrum záření, stejnou velikost funkční plochy článku atd.

#### 2.4.2. Charakterizace solárních článků metodou EBIC

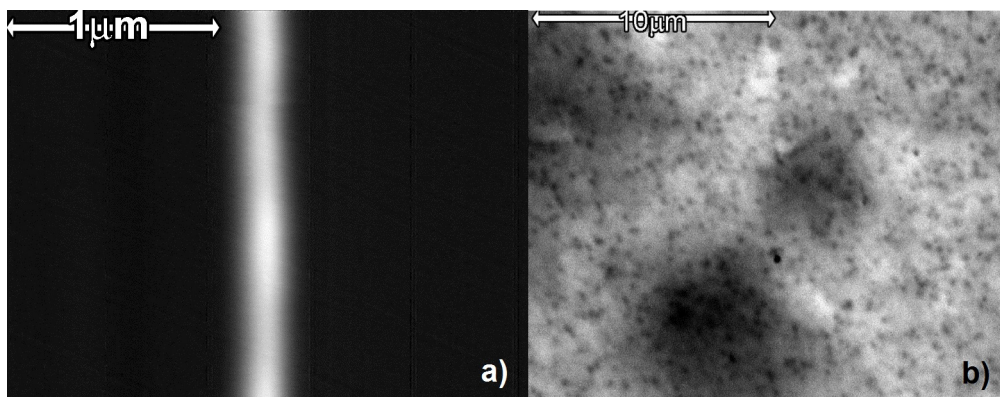
Proud indukovaný elektronovým svazkem (*Electron Beam Induced Current* – EBIC) slouží jako kvalitativní analýza ochuzené zóny solárního článku. Měření EBIC probíhalo na

## 2.4. SCHOTTKYHO SOLÁRNÍ ČLÁNEK

rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM) LYRA3 firmy TESCAN, a.s., který standardně využívá fokusovaného elektronového svazku o energii v rozmezí 1 keV až 30 keV na generování signálu z povrchu vzorku. Elektronové interagují s atomy vzorku za vzniku zpětně odražených elektronů (elastické srážky) a sekundárních elektronů (neelastické srážky). Sekundární elektrony mohou být zachyceny detektorem, přičemž je každému bodu vzorku přiřazena určitá hodnota signálu.

Ovšem v případě měření EBIC nejsou data o zpětně rozptýlených či sekundárních elektronech podstatná. Mód EBIC funguje tak, že v průběhu rastrování vzorku elektronovým svazkem se pikoampérmetrem měří proud procházející vzorkem. Elektronový svazek má totiž v případě solárního článku stejnou funkci jako paprsek světla—generuje fotoproud. Každému bodu funkční plochy solárního článku tedy můžeme přiřadit hodnotu tohoto proudu a zjistit, profil vnitřního potenciálu v místě ochuzené zóny.

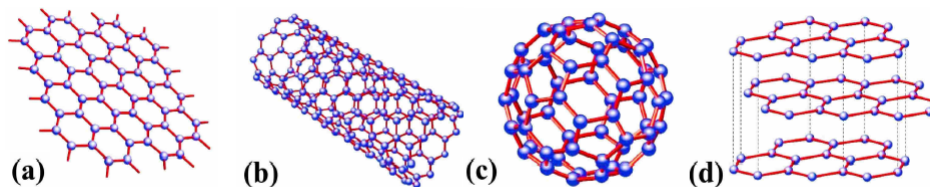
Schottkyho přechod lze skenovat svazkem dvěma způsoby (obrázek 2.9). Pokud je svazek kolmý na funkční plochu jedná se o tzv. půdorysový mód (*plain view* – PV-EBIC), který slouží k hledání defektů polovodičových součástek. V případě svazku rovnoběžného s funkční plochou se měří tzv. mód příčného řezu (*cross sectional* – X-EBIC), jenž slouží k určení polohy samotného Schottkyho přechodu [4].



Obrázek 2.9: Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu – a) v módu X-EBIC lze jasně vidět změnu kontrastu v místě P-N či Schottkyho přechodu, kdežto b) v módu PV-EBIC jsou vidět elektrické defekty diody. Převzato a upraveno z [5].

## 3. Grafen

Grafenem nazveme 2D monovrstvu atomů uhlíku uspořádaných do šestiúhelníkové struktury, které jsou mezi sebou vázány  $sp^3$  hybridizovanou kovalentní  $\sigma$  vazbou, přičemž elektrony  $\pi$  vazby jsou delokalizovány mimo rovinu vrstvy. Právě tyto elektrony jsou zodpovědné za výjimečné elektronické vlastnosti grafenu—vysokou elektrickou vodivost a velmi vysokou pohyblivost elektronů, které jej předurčují ke slibnému využití v polovodičovém a elektrotechnickém průmyslu [6].



Obrázek 3.1: Grafenová vrstva (a) je základem i pro ostatní uhlíkové struktury jako například uhlíkové nanotrubičky (b), fullereny (c) a grafit (d). Převzato a upraveno z [7].

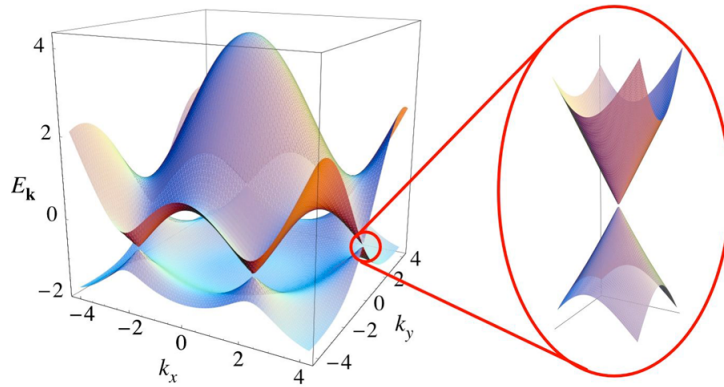
První teoretické studie grafenu se datují ke konci 40. let minulého století, kdy měly být výsledky použity k objasnění elektronických vlastností grafitu [6]. Existence samotného grafenu jako stabilního útvaru však nebyla brána v úvahu, poněvadž se předpokládalo, že díky teplotní nestabilitě pouhé jedné vrstvy není možné, aby se nerozpadl. S menší tloušťkou totiž roste teplota tání tenké vrstvy. Stabilní byl brán v potaz pouze jako součást 3D materiálů jako například uhlíkové nanotrubičky, fullereny či jako svrchní vrstva krystalu (obrázek 3.1).

Převrat nastal až v roce 2004, kdy se dvojici Andre Geim a Konstantin Novoselov podařilo izolovat stabilní vrstvu grafenu pomocí metody exfoliace [6], což jim vyneslo Nobelovu cenu za fyziku. Získané vrstvy byly nejen stabilní, nýbrž i celistvé a velice čisté. Stabilitu si grafen udržel i díky relativně mírnému ”pokroucení” tj. na místo dokonale planární 2D struktury uvažujeme spíše velmi zvlněnou vrstvu. Brát v úvahu musíme také velmi pevné meziatomové vazby, které zabraňují vzniku defektů mřížky, způsobené teplotními fluktuacemi.

### 3.1. Elektrické a optické vlastnosti grafenu

Jak už bylo řečeno, velkou předností grafenu je vysoká pohyblivost elektronů, jejíž podstata leží v pásové struktuře grafenu. Volné  $\pi$  elektrony, které přispívají k vodivosti, vytváří vazebné  $\pi$  a antivazebné  $\pi^*$  stavy. Valenční pás je poté složen z vazebných stavů, kdežto vodivostní pás je složen z antivazebných stavů. Tyto pásy se v případě nedotovaného grafenu dotýkají v šesti tzv. Diracových bodech, poblíž kterých má pásová struktura tvar kuželu. To znamená, že v oblastech limitně blízko Diracových bodů grafenu (energie kolem 0 eV) je na rozdíl od jiných 2D materiálů disperzní relace pro elektrony lineární. Tato disperzní relace se velmi podobá disperzní relaci pro fotony v krystalu. Tedy pouze v limitně malých oblastech kolem Diracových bodů lze o elektronech uvažovat jako o relativistických částicích a tím odůvodnit jejich velmi vysokou mobilitu [7].

### 3.2. VÝROBA GRAFENOVÝCH VRSTEV



Obrázek 3.2: Šestice Diracových bodů v k-prostoru, v jejichž blízkosti mají elektrony disperzní relaci podobnou relativistickým částicím [7].

Z těchto vlastností plyne i to, že přestože je vrstva grafenu silná pouze  $3,4 \text{ \AA}$ , vlivem interakcí světla s Diracovými elektrony pohlcuje grafen na jednu vrstvu zhruba  $2,3 \%$  viditelného světla [8].

### 3.2. Výroba grafenových vrstev

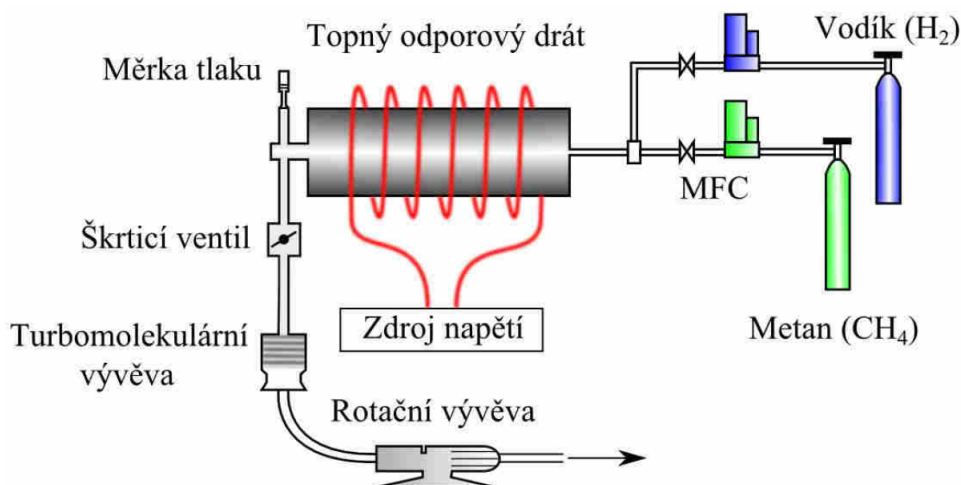
Prvně použitou metodou izolace grafenu byla metoda mechanické exfoliace, jenž byla použita právě Geimem a Novoselovem [6]. Ta spočívá v postupném odlupování vrstev grafitu pomocí lepící pásky. Několikanásobným slepováním a odlepováním pásek s přichycenými kousky grafitu roste pravděpodobnost, že se odlouplo i několik monovrstev grafenu. Poslední kus pásky, na němž by mělo ulpět dostatečné množství grafenu se nalepí na křemíkový substrát a sloupne. Grafen vyrobený tímto způsobem je velice kvalitní ovšem za cenu velmi malých rozměrů ( $1$  až  $10 \text{ \mu m}^2$ ). Navíc jsou na substrátu rozestety náhodně mezi vícevrstevnými vločkami, kterých je ovšem několikanásobně více. Tudíž je hledání vzorků o tloušťce jedné až tří vrstev značně problémové.

Metodou, která má potenciál vyrábět grafen ve velkém množství, je chemická depozice z plynné fáze (*Chemical Vapour Deposition* – CVD). Její princip spočívá v pyrolytickém rozkladu prekurzorového plynu (metanu) na uhlík a vodík, přičemž tento rozklad probíhá ideálně na povrchu kovového substrátu (měděná folie). Atomy uhlíku, které na folii ulpívají, zaujímají energeticky nejvýhodnější pozice takovým způsobem, že vytváří právě monovrstvu grafenu.

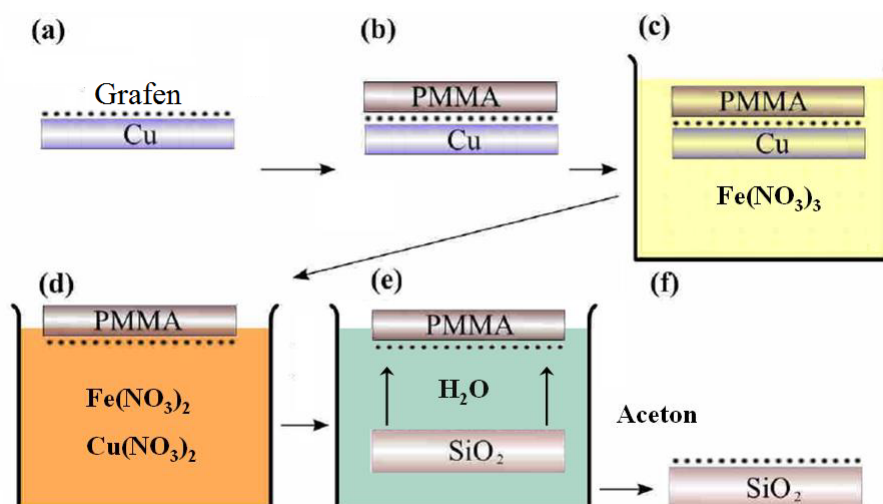
Celý proces se provádí za vysokých teplot (standardně kolem  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) v uzavřené komoře, do níž se vhání prvně pouze vodík, který z folie žíháním odstraní nečistoty a zvětší velikost zrn mědi. Následně se do komory vpustí i metan. Proud metanu silně ovlivňuje výslednou chemickou reakci, proto je nutné jak na vstupu tak i na výstupu komory regulovat tok plynů, teplotu a tlak. V případě, že by k pyrolýze docházelo mimo povrch měděné folie, došlo by k tvorbě sazí a celá komora včetně grafenu by se kontaminovala. Plynné zbytky pyrolytické reakce tj. vodík a nezreagované zbytky metanu jsou proudem vhněného vodíku odčerpávány z komory [9]. Schéma výrobní aparatury je na obrázku 3.3.

Produkt depozice je vrstva grafenu na měděném substrátu, ten se však pro další aplikaci grafenu musí odstranit. Obvyklá procedura odstranění mědi zahrnuje chemické leptání, kdy se folie s grafenem nechá plavat na hladině leptacího roztoku dokud se veškerá



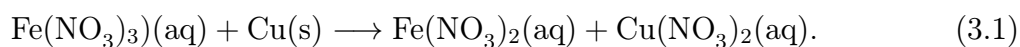


Obrázek 3.3: Schéma aparatury k výrobě CVD grafenu, jež je umístěna na Ústavu fyzikálního inženýrství na VUT Brno. Převzato z [9].



Obrázek 3.4: Postup přenosu CVD grafenu z měděné folie na křemíkový substrát. Převzato z [9].

měď nerozpustí. Jelikož je však vrstva grafenu velmi křehká, další přenos z hladiny by nemusela vydržet a mohla by se potřhat. Proto se grafen ještě na mědi pokryje vrstvou polymeru polymetylmetakrylátu (PMMA) a až poté se nechá měď rozpustit. K samotnému rozpuštění se nejčastěji používá nonahydrát dusičnanu železitého, přičemž reakce s mědí probíhá podle následující chemické rovnice

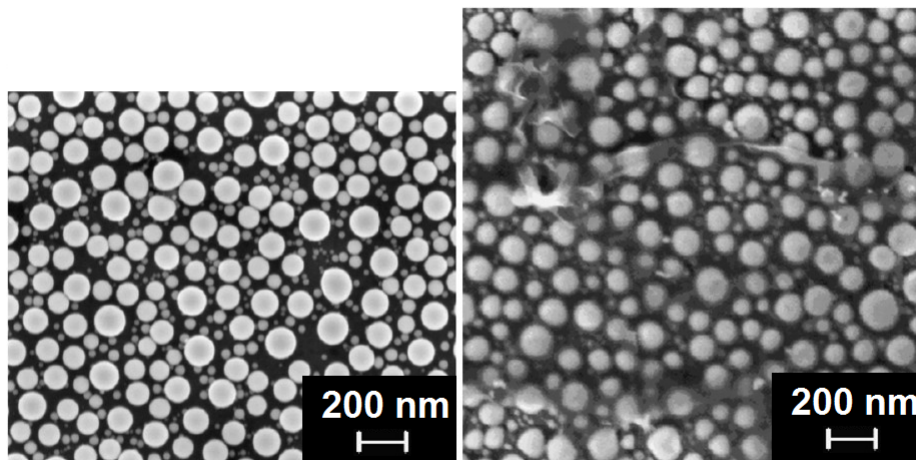


Po odleptání mědi se vrstva grafenu s PMMA nabere z hladiny na křemíkový substrát a pomocí acetonu se nechá rozpustit vrstva polymeru (obrázek 3.4).

### 3.3. Depozice galia na grafen v rozhraní grafen-Si

Díky velmi vysoké vodivosti grafenu vzniká spojením grafenu a křemíku Schottkyho přechod, kde lze grafen považovat za kov a křemík jako polovodič, jelikož jeho koncentrace nosičů náboje je mnohem menší než v případě grafenu. Výšku Schottkyho bariéry lze poté měnit změnou koncentrace náboje a to pomocí již zmíněného přiložení napětí anebo v našem případě též pomocí dotování grafenu galiem [10].

Depozicí galia vzniknou na povrchu grafenové vrstvy sférické útvary (obrázek 3.5), jejichž velikost závisí na teplotě a délce depozice. Výhodou galia je, že nenarušuje samotnou strukturu grafenu. Normálně by při vytváření chemické vazby grafenová  $sp^2$  vazba rehybridizovala na  $sp^3$  za vzniku vazby G–Ga a snížení koncentrace  $\pi$  elektronů. Ovšem nic takového nebylo pozorováno. Naopak koncentrace  $\pi$  elektronů ještě vzrostla vlivem dalších elektronů, které galium do systému vneslo a vodivost grafenu se tak zvýšila [11].



Obrázek 3.5: Snímky rastrovacího elektronového mikroskopu. Vlevo: kuličky galia rozesté na vrstvě grafen/SiO<sub>2</sub>/Si. Vpravo: grafen přenesený na vrstvu galia deponovaném na vrstvě SiO<sub>2</sub>/Si. Převzato z [11].

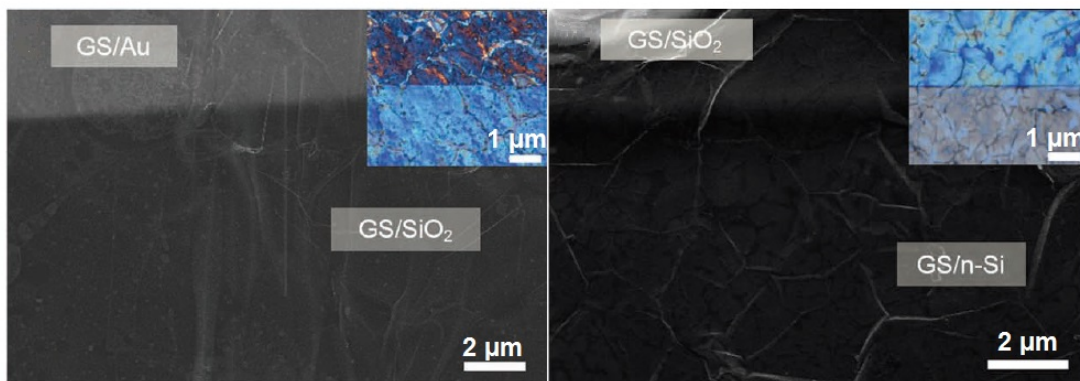
Problémovou se ovšem může stát rychlá oxidace deponovaného galia, čímž by se koncentrace elektronů dodaných grafenové vrstvě dostala opět na stejné hodnoty jako před depozicí. Řešením by mohla být úprava teploty a času depozice takovým způsobem, aby vzniklé ostrůvky galia na povrchu grafenu byly dostatečně velké. Pak by i po pasivaci atomů galia na povrchu ostrůvků zůstalo dostatečně množství neoxidovaných atomů hlouběji uvnitř.

## 4. Grafenové Schottkyho solární články

Volba grafenu jako transparentní elektrody v solárních člancích je opodstatněna jak již zmíněnými vlivy jako např. vysoká vodivost a pohyblivost elektronů tak i jeho pevností, flexibilitou, chemickou stabilitou a relativně levnou a jednoduchou výrobou [12]. Schottkyho přechod je také mnohem univerzálnější co se týče škály použitelných materiálů než používané P-N přechody. Navíc by se použitím uhlíku vyřešil problém s nedostatkem india, jež se v současnosti používá ve formě cínem dotovaného oxidu india (*Indium Tin Oxide* – ITO) jako transparentní elektrody a tím by se mohla snížit cena solárních článků.

Myšlenka použití uhlíkových monovrstev v solárních člancích je relativně nová. Zprvu byly vločky grafenu pouze přimíchávány do směsi polymerů, které měly v P-N přechodech usnadnit separaci děr od elektronů a jejich následný transport. Stejný účel plnily i při aplikacích v organických solárních člancích, kde se uhlíkové fragmenty mísily s polymery [12].

Výrobu a charakterizaci solárního článku s grafenem jako plnohodnotnou elektrodou představil v roce 2010 až tým profesora Li z Pekingské Univerzity [12]. Jím navržený postup zahrnoval použití CVD grafenu jako elektrody, kterou nanesl na n-dotovaný křemíkový substrát Si(100) se 300 nm vrstvou SiO<sub>2</sub>, jež byla na ploše cca 0,5 cm<sup>2</sup> odleptána, aby grafen dosedl přímo na Si (obrázek 4.1). Elektrické kontakty tvořilo zlaté okénko okolo funkční zóny a vrstva titanu/paladia/zlata na spodní straně křemíkového substrátu. Tento postup se stal postupně velmi rozšířeným z důvodu rychlé a jednoduché přípravy.

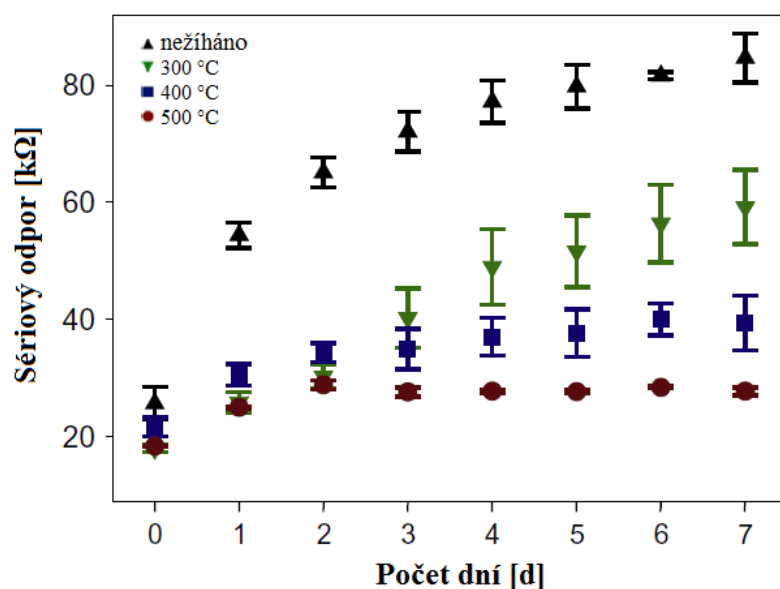


Obrázek 4.1: Vlevo: grafen nanesený na vrstvu SiO<sub>2</sub> s viditelnou zlatou elektrodou. Vpravo: grafen nanesený na Si. Oba snímky jsou z rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM). Převzato a upraveno z [12]

Pokud bychom výše uvedený postup vzali v úvahu jako výchozí, lze sledovat postupné vylepšování výrobních procedur ve dvou kategoriích: úpravy grafenové vrstvy a úprava rozhraní grafen-Si.

## 4.1. Úpravy grafenové vrstvy

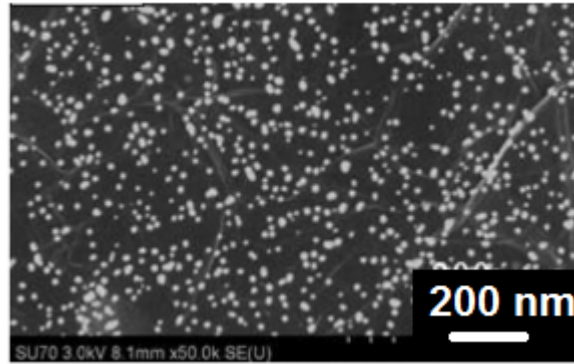
Vzhledem k přenosu grafenu na křemíkový substrát ve vodném prostředí bývá na rozhraní Si-grafen uvězněno množství vody, vodíku a kyslíku, což značně snižuje účinnost solárního článku. Způsob, kterým se tyto nečistoty odstraňují, je žíhání za vysokých teplot a nízkých tlaků. Experimenty ukazují, že po nanesení grafenu a následném vyžhání článku na 400 °C se účinnost zvýší až desetinásobně z hodnoty 0,14 % až na 1,45 % [13]. Obdobná studie [14] ideální žhací teplotu zvyšuje až na 500 °C a co víc, za této teploty rapidně klesá degradace článků s časem. Vysvětlení leží v postupné chemické reakci nečistot s grafenem během delšího časového úseku (dny), ovšem po vyžhání jsou nečistoty odpařeny, grafen je v lepším kontaktu s křemíkem a naměřené hodnoty sériového odporu jsou již na čase nezávislé jak je vidět na obrázku 4.2.



Obrázek 4.2: Hodnota sériového odporu solárního článku v závislosti na čase. Pro teplotu 500 °C je patrná konstantní hodnota v delším časovém horizontu. Převzato a upraveno z [14]

Snaha o vyšší účinnost přispěla také ke studiu dotování grafenu za účelem zvýšení Schottkyho bariéry tj. lepší separace nosičů náboje a také zvýšení vodivosti, což způsobí pokles sériového odporu článku. Depozicí p-dopantu bis(trifluorometansulfonyl)amidu  $[(CF_3SO_2)_2NH]$  (TFSA) bylo možno zvýšit účinnost článků až na 8,6 % [15]. Článek byl vyroben standardně z CVD grafenu a n-dopovaného křemíku Si(111), přičemž depozice TFSA probíhala za standardních teplot pomocí tzv. rotačního lití (*spin coatingu*). Dalším typem dopantu je dusík, který se do struktury grafenu dostane, díky kontaktu s parami  $HNO_3$  [16]. Tímto způsobem se účinnost solárních článků zvýšila na 6,1 %.

S rozmachem studia kovových nanočástic se jako další typ dopantu jeví i ony. Příkladem může být depozice zlatých nanočástic na grafen, které hráli roli p-dopantu (obrázek 4.3). Účinnost takovýchto článků byla zvýšena z původních 1,87 % na 3,96 % [17].

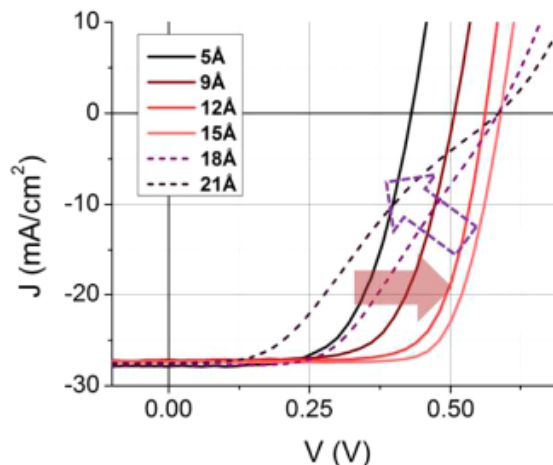


Obrázek 4.3: SEM snímek zlatých nanočástic rozetých na vrstvě grafenu. Převzato z [17]

## 4.2. Úprava rozhraní grafen-Si

Velmi důležitým parametrem ovlivňující účinnost solárních článků je kvalita Schottkyho přechodu. Nosiče náboje, které přes něj přechází jsou velice citlivé jak na nečistoty tak na různé defekty tohoto rozhraní. Jedním ze způsobů, jak se těchto nežádoucích vlivů zbavit, je chemická pasivace křemíku. Bylo například dokázáno, že pokud se před pokrytím čistého křemíku CVD grafenem, nechá tento křemík při teplotě 60 °C asi na 10 minut v lázni s peroxidem vodíku, zlepši poté účinnost solárního článku [18]. Navíc se poté bude křemík chovat hydrofilně, což ulehčí nanášení grafenu.

Pokud z křemíkového substrátu odleptáme kyselinou flourovodíkovou nativní vrstvu  $\text{SiO}_2$  a necháme čistý křemík na vzduchu, rychle se začne tvořit nová vrstva oxidu. Zpočátku se tato vlastnost zdála problémová, jelikož při výrobě grafenových článků vzniká přechod Si- $\text{SiO}_2$ -grafen.



Obrázek 4.4: Vývoj voltampérové charakteristiky pro různé tloušťky nativní vrstvy  $\text{SiO}_2$ . Šipka ukazuje nárůst tloušťky  $\text{SiO}_2$ . Převzato a upraveno z [19].

Experimenty však ukazují, že pokud transport grafenu proběhne dostatečně rychle na to, aby nativní vrstva nevznikla, účinnost není tak velká jako s vrstvou  $\text{SiO}_2$  [19]. Důvodem je, že mezivrstva oxidu vytváří bariéru pro temný proud  $I_0$ , který snižuje celkovou hodnotu měřeného proudu jak je vidět v rovnici (2.4) a tím i účinnost. Pokud však tlou-

## 4.2. ÚPRAVA ROZHRANÍ GRAFEN-SI

štku nativního oxidu vytvoříme příliš silnou, stane se bariérou i pro fotoproud a účinnost opět klesá. Tloušťka vrstvy, při které nastává maximální výtěžek fotoproudu byla určena jako 15 Å (obrázek 4.4). Při této tloušťce byla naměřena účinnost 12,4% [19].

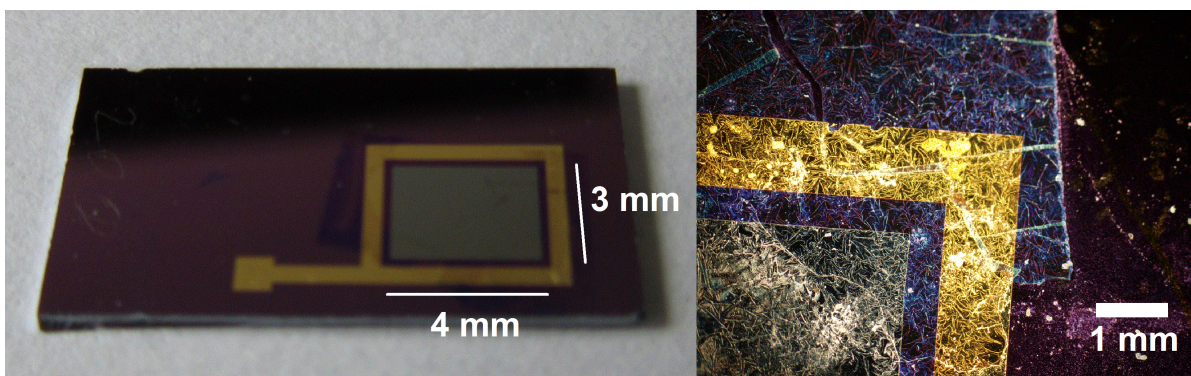
## 5. Příprava a charakterizace grafenových solárních článků

K výrobě grafenových solárních článků využijeme obdobného postupu, jenž byl uveden jako standardní v minulé kapitole tj. nanosení CVD grafenu na křemíkový substrát s elektrodami. K porovnání jednotlivých modifikací solárních článků využijeme měření IV křivek a také metodu EBIC.

### 5.1. Výroba solárních článků

Výrobu jednoho grafenového solárního článku lze rozdělit do dvou částí—výroba samotného grafenu pomocí metody CVD, jenž byla popsána v kapitole 3.2 a výroba křemíkového substrátu s elektrodami pomocí optické litografie. V našem případě se použil n-dotovaný křemík Si(100) s termální vrstvou SiO<sub>2</sub> o tloušťce 280 nm, který se ořezal na velikost 5 × 5 cm<sup>2</sup>. Před samotnou litografií se deska očistila acetonem a isopropylalkoholem (IPA) a nechala zahřát po dobu 10 minut na teplotu 100 °C, aby se tak zbavila všech nečistot na povrchu.

Pro lepší přilnavost fotoresistu se nechala křemíková deska 10 minut v lázni s hexametyldisiloxanem (HMDS). Poté se pomocí spin coatingu nanasla vrstva fotoresistu AZ1518 o tloušťce 1,4 μm a deska se opět nechala ohřát na teplotu 110 °C tentokrát jen na jednu minutu. Po ochlazení se deska vložila do laserového bezmaskového optického litografu Heidelberg DWL 66 FS, v němž bylo vytvořeno laserovým paprskem o vlnové délce 405 nm a výkonu 3 mW 18 polí o rozměrech 3 × 4 mm<sup>2</sup>.



Obrázek 5.1: Vlevo: výsledný vzhled solárního článku. Vpravo: detail kontaktu grafenu se zlatou elektrodou a povrchem Si.

Laserový paprsek narušil na místě dopadu polymerové vazby ve fotoresistu a ty se poté staly náchylné k chemickému leptání. K vyvolání se použila vývojka MF322 (přesně ředěný roztok hydroxidu tetramethylamonného (TMAH)), přičemž vyvolání trvalo 70 sekund. Pro odstranění obnaženého SiO<sub>2</sub> se použila směs kyseliny fluorovodíkové a fluoridu amonného v poměru 7:1, se kterou se nechala deska reagovat 7 minut. Po odleptání vrstvy SiO<sub>2</sub> se zbylý fotoresist odstranil acetonem a isopropylalkoholem.

Pro výrobu sběrné zlaté elektrody ve tvaru rámečku o vnitřním rozměru 4,5 × 3,5 mm<sup>2</sup> a vnějším rozměru 5,5 × 4,5 mm<sup>2</sup> okolo odleptané funkční plochy se použil fotoresist

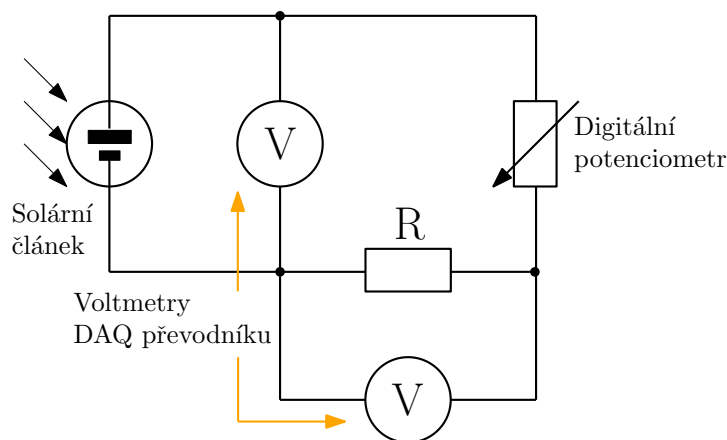
## 5.2. PROMĚŘENÍ VOLTAMPÉROVÉ CHARAKTERISTIKY

AZ1505. Po jeho ozáření laserem a odplavení se na obnažený  $\text{SiO}_2$  depozicí nanasly 3 nm titanu, jenž zlepšuje přilnavost zlata k  $\text{SiO}_2$ , a na něj 100 nm zlata. Spodní elektroda byla vytvořena depozicí 400 nm hliníku. Depozice titanu, zlata a hliníku byla provedena pomocí asistované iontové svazkové depozice (IBAD) užitím iontového zdroje Kaufmannova typu. Poté byla křemíková deska rozřezána pomocí laserové řezačky a nalámána na 21 jednotlivých vzorků.

Takto vyrobený křemíkový substrát je poté použit k nanesení CVD grafenu s PMMA z vodní lázně. Substrát s grafenem se následně nechá zahřát na teplotu cca  $70^\circ\text{C}$  po dobu 5 až 10 minut, aby se při následné acetonové lázni, která odstraní PMMA, grafen znova neodtrhl. Acetonová lázeň trvá minimálně 30 minut, pak už stačí vyrobený solární článek opláchnout isopropylalkoholem a deionizovanou vodou popř. odstranit zbylé kapky proudem dusíku. Vyrobený grafenový solární článek s Au elektrodou je vidět na obrázku 5.1.

## 5.2. Proměření voltampérové charakteristiky

Voltampérová charakteristika solárního článku, jejíž model je vysvětlen v kapitole 2.4.1, byla zprvu měřena pomocí 16bitového DAQ převodníku USB NI 6210 firmy National Instruments. Měřící obvod (obrázek 5.2) byl sestaven ze solárního článku, digitálního potenciometru, referenčního rezistoru a dvou voltmetrů DAQ převodníku. Data byla ukládána do počítače pomocí rozhraní programu LabVIEW 2012. Počítač zároveň přes mikrokontroler Arduino Uno řídil i hodnotu odporu na digitálním potenciometru.



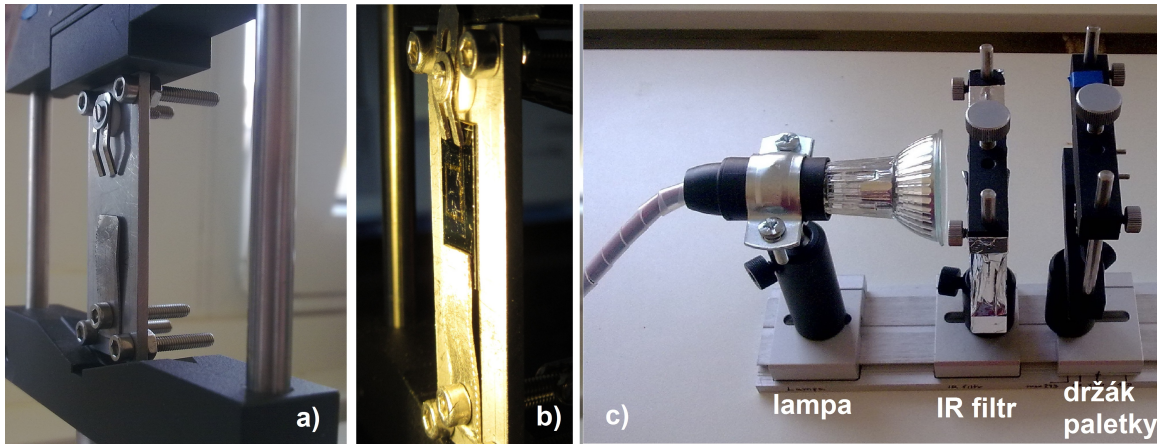
Obrázek 5.2: Schéma měřícího obvodu. Oba voltmetry jsou součástí DAQ převodníku. Odpor  $R$  slouží k výpočtu proudu podle Ohmova zákona přes napětí, užívalo se odporu  $102\ \Omega$ . Digitální potenciometr byl řízen počítačem skrze mikrokontroler Arduino.

Samotný solární článek byl uchycen na kovové paletce s mechanickými kontakty, přičemž kontakty dotýkající se zlaté elektrody byly od paletky izolovány keramickými podložkami, aby nedošlo ke zkratu. Celá paletka byla upevněna v posuvném držáku, který se mohl pohybovat spolu s lampou po optické lavici (obrázek 5.3). Elektrické kabely byly připojeny ze zadní straně paletky ke šroubům držící kontakty.

Lampa o výkonu 40 W, jejíž spektrum je zobrazeno na obrázku 5.4 zářila z větší části v infračervené části spektra, což by mělo za následek rychlý ohřev solárního článku a z toho

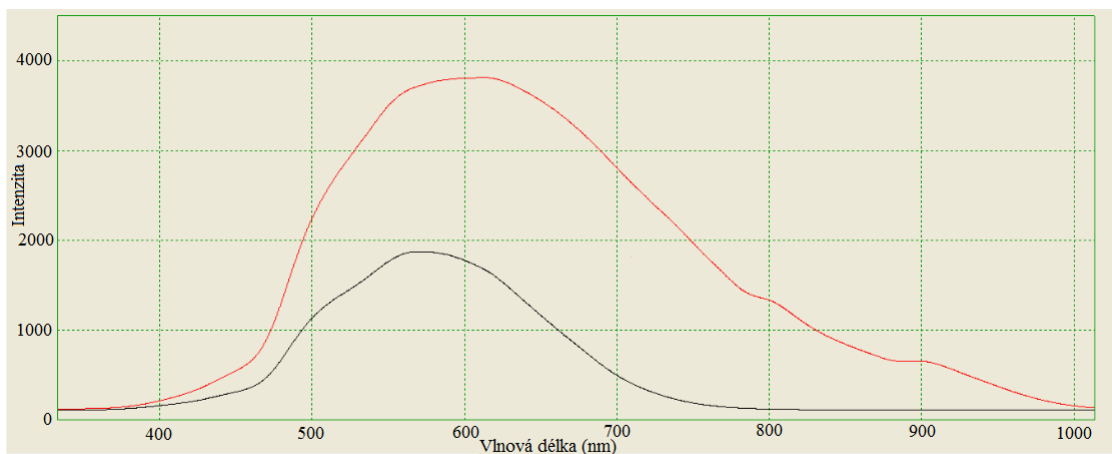


## 5. PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE GRAFENOVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ



Obrázek 5.3: Snímek měřící aparatury: a) paletka s mechanickými kontakty uchytena v posuvném držáku, b) solární článek upevněný v paletce, c) optická lavice s lampou, infračerveným filtrem a posuvným držákem pro paletku.

plynucí zkreslení naměřených dat. Proto se před lampu do dalšího posuvného držáku upevnil infračervený filtr tzv. studené sklo.



Obrázek 5.4: Spektrum halogenové lampy použité k osvětlení solárního článku. Červená křivka ukazuje spektrum bez infračerveného filtru. Černá křivka ukazuje spektrum naměřené s infračerveným filtrem [20].

S takto upraveným zdrojem světla se pak pomocí pyranometru Vernier změřila intenzita ve čtyřech bodech ( $100 \text{ W m}^{-2}$ ,  $150 \text{ W m}^{-2}$ ,  $200 \text{ W m}^{-2}$ ,  $250 \text{ W m}^{-2}$ ) a ty se zaznamenaly na optickou lavici. Standardní měření probíhala při intenzitě  $200 \text{ W m}^{-2}$ .

Po naměření prvních výsledků se ovšem ukázalo, že data z DAQ převodníku jsou zatížena velkým šumem. Pravděpodobně díky nekvalitním spojům či špatnému stínění měřícího obvodu. Proto se další měření IV charakteristik prováděla již na přístrojích Keithley 2182A a Keithley 6221 (obrázek 5.5), které byly mnohem rychlejší a také přesnější.

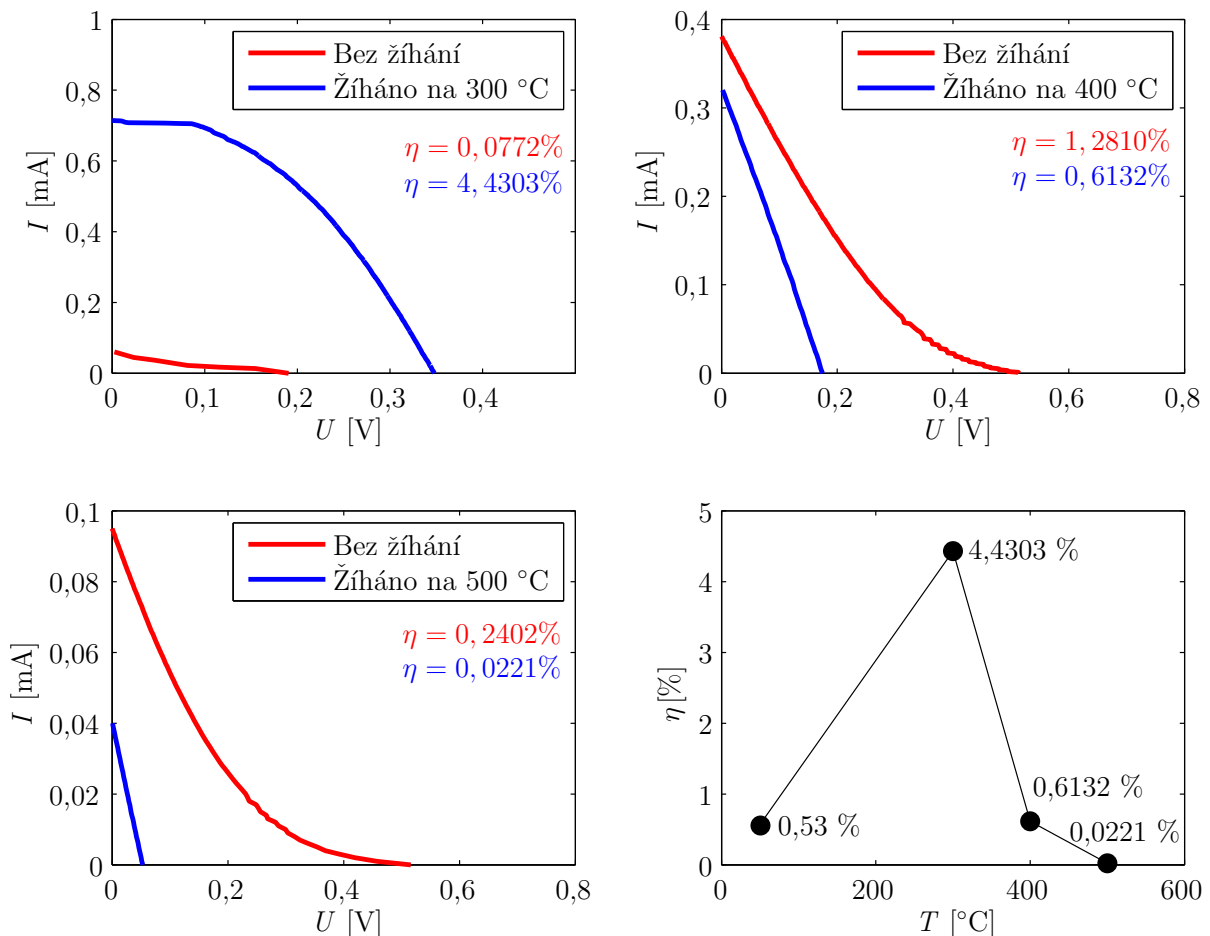
## 5.2. PROMĚŘENÍ VOLTAMPÉROVÉ CHARAKTERISTIKY



Obrázek 5.5: Nanovoltmetr Keithley 2182a (vlevo) a proudový zdroj Keithley 6221 (vpravo) použité k měření voltampérové charakteristiky solárního článku.

### 5.3. Závislost účinnosti solárního článku na teplotě žíhání

První údaje o voltampérových charakteristikách solárních článků naznačovaly, že jejich účinnosti budou velmi malé tj. v řádech desetin procent. Změna nastala, až když byly články podrobeny teplotním testům v UHV prostředí, které měly ukázat zda vydrží depozici galia při teplotách okolo 300 °C. Po vyžhání na tuto teplotu se ukázalo, že účinnost vzrostla desetinásobně a pohybovala se již v jednotkách procent.



Obrázek 5.6: Závislost voltampérové charakteristiky na teplotě žíhání pro tři různé solární články. Vpravo dole byla poté vynesena závislost účinnosti na teplotě žíhání. Jednotlivé body byly pro názornost spojeny.

S největší pravděpodobností se díky vysoké teplotě odpařily všechny zbytky PMMA, které se mohly vyskytovat na grafenu i po lázni v acetonu. Také se nejspíše odpařily zbylé molekuly vody mezi grafenem a křemíkem. Svou roli mohla hrát i relaxace grafenu a tím pádem lepší kontakt s křemíkem. Tyto domněnky byly zanedlouho potvrzeny v nových odborných publikacích, jež obsahovaly data z experimentů řádově zlepšujících účinnost právě díky žíhání (kapitola 4).

Pro určení závislosti účinnosti solárního článku na teplotě jsme provedli žíhání o teplotách 300 °C, 400 °C a 500 °C. Pro teploty nižší než 300 °C nebyla data pořízena jelikož použitý optický pyrometr, nedokázal přesně měřit teploty nižší než právě 300 °C. Výsledná

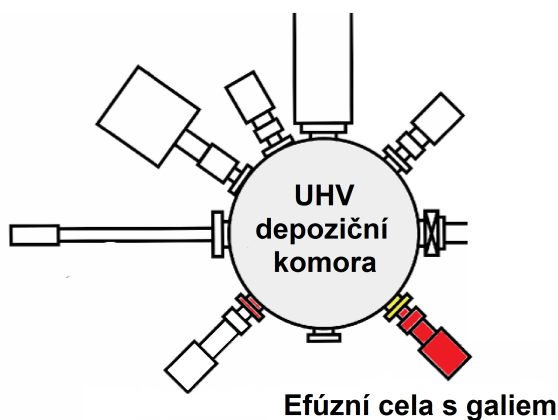
#### 5.4. ZÁVISLOST ÚČINNOSTI SOLÁRNÍHO ČLÁNKU NA DEPOZICI GALIA

data jsou zobrazena na obrázku 5.6 i s uvedenými účinnostmi. Účinnost článků při pokojové teplotě je průměrná účinnost tři nežíhaných solárních článků.

Z grafů je jasně vidět, že největší účinnosti bylo dosaženo při teplotě žíhání 300 °C. Na tuto teplotu se poté standardně žíhaly články pro další experimenty. Důvodem velmi nízké účinnosti článků při vyšších žíhacích teplotách může být silná degradace grafenu. Vzhledem k tomu, že výsledky úplně nekorespondují s hodnotami uvedenými v publikacích [14], je potřeba vliv teploty v budoucnu ještě detailně prozkoumat.

### 5.4. Závislost účinnosti solárního článku na depozici galia

Poté co byla vyřešena otázka teplotní závislosti, bylo možno porovnávat účinnosti v závislosti na depozici galia. Depozice galia probíhala v UHV komoře (obrázek 5.7) pomocí efúzní cely firmy Omicron EFM-3 za tlaku  $10^{-7}$  Pa. Uvnitř efúzní cely je během depozice pomocí průchodu proudu ( $I \approx 2,5$  A) rozžhaveno wolframové vlákno, ze kterého jsou pomocí vysokého potenciálu přivedeného na kalíšek urychlovány termoemisní elektrony. Dopad těchto elektronů na kalíšek s galiem způsobí jeho ohřev na teplotu  $T > 900$  °C. Vlivem teploty se začne galium vypařovat a jeho atomy budou proudit efúzním tokem směrem na vzorek. Rychlost depozice je dána teplotou, na kterou je galium zahříváno.



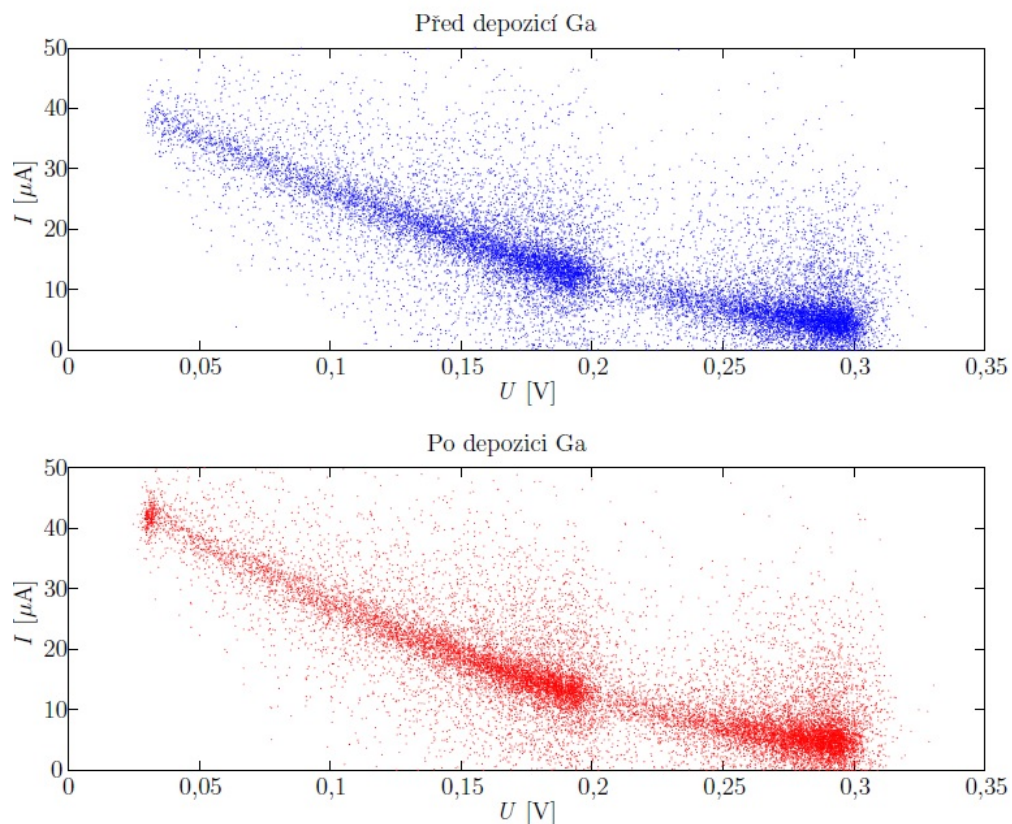
Obrázek 5.7: Schéma UHV komory s galiiovou efúzní celou. Aparatura je umístěna na ÚFI VUT.

Depozice proběhly celkem tři:

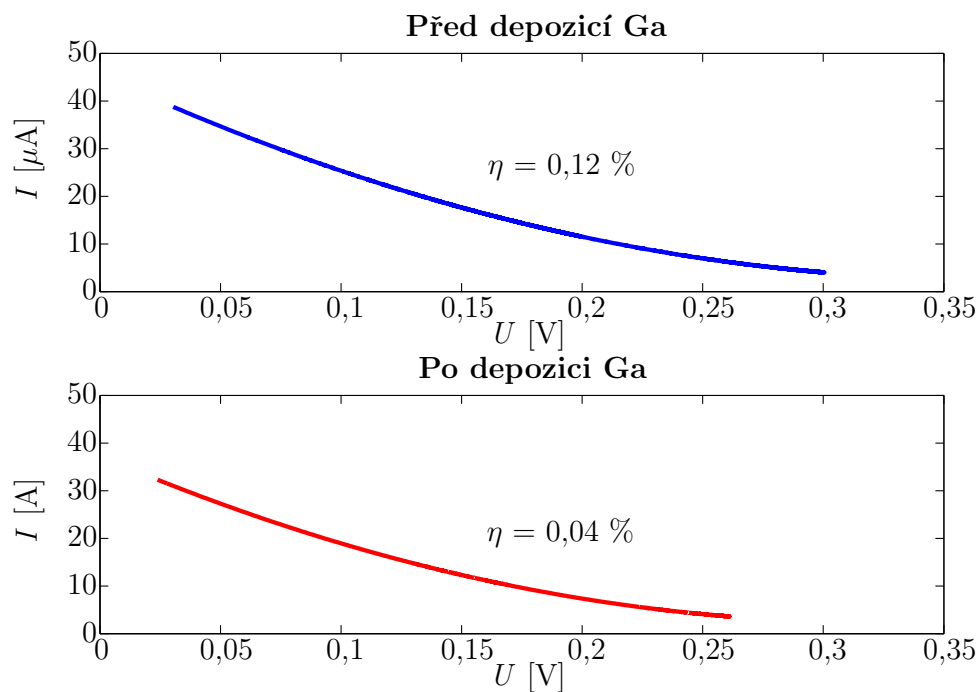
- za pokojové teploty tj. bez žíhání po dobu 6 minut (obrázek 5.8 a 5.9),
- při 300 °C po dobu 6 minut (obrázek 5.10),
- při 300 °C po dobu jedné hodiny (obrázek 5.10).

Z dat je patrné, že s dobou depozice klesá samotná účinnost článků. Galium v tomto případě funguje jako n-dopant. Zvyšuje elektronovou koncentraci, čímž zapříčiňuje zúžení Schottkyho bariéry a z toho plyne horší separace elektronů a děr. S dobou depozice je tento efekt silnější až dospěje do fáze, kdy Schottkyho bariéra zanikne a rozhraní se přemění na

## 5. PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE GRAFENOVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ

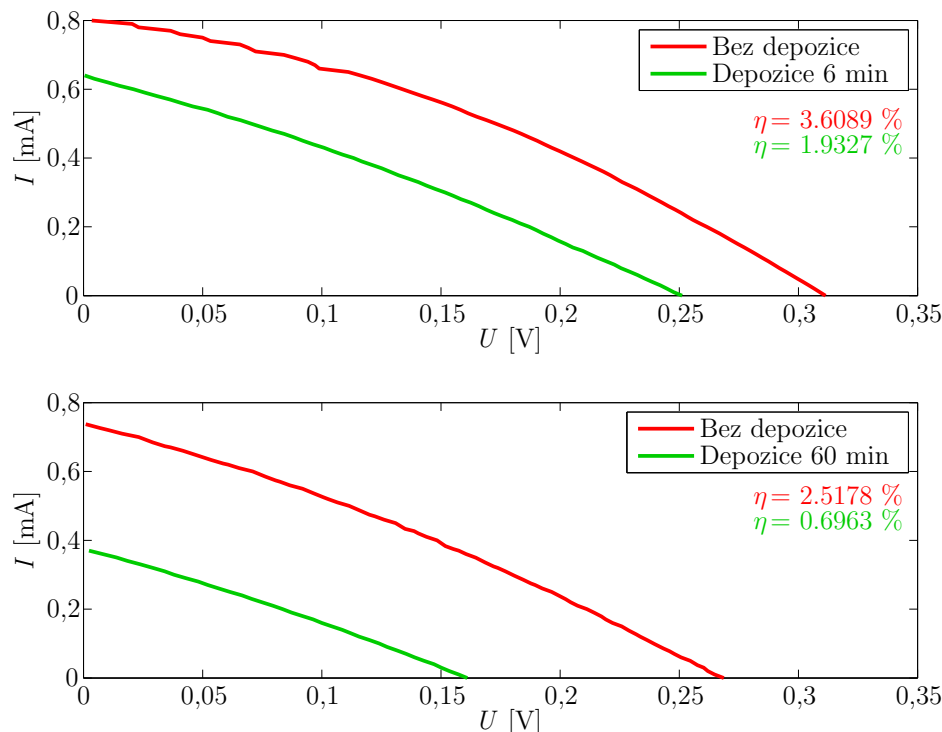


Obrázek 5.8: Závislost účinnosti na depozici galia za pokojové teploty po dobu 6 minut. Měření proběhlo pomocí DAQ převodníku, tudíž byla data zatížena velkým šumem.



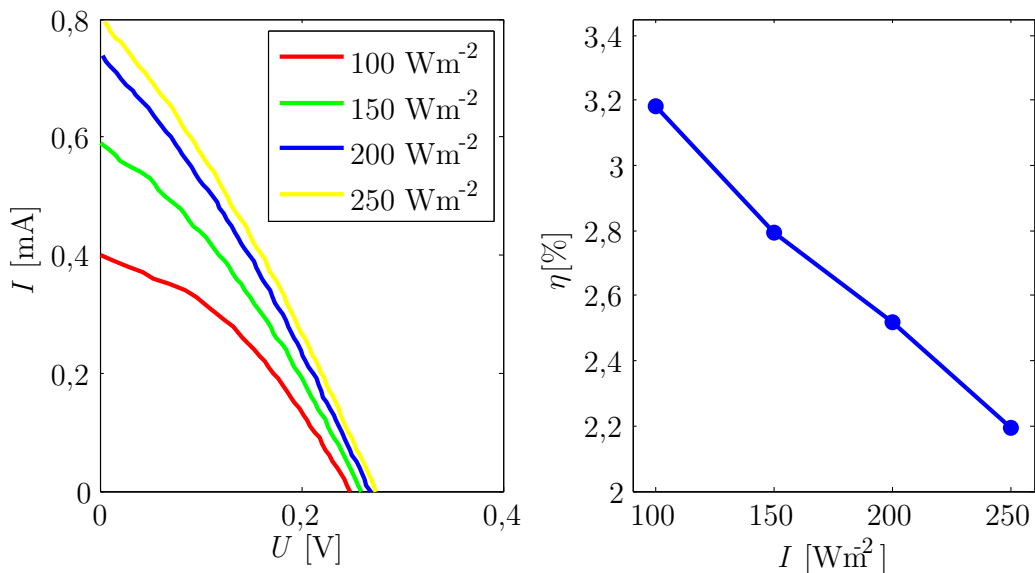
Obrázek 5.9: Zašuměná data byla aproximována polynomem druhého řádu a následně byla počítána účinnost solárního článku.

#### 5.4. ZÁVISLOST ÚČINNOSTI SOLÁRNÍHO ČLÁNKU NA DEPOZICI GALIA



Obrázek 5.10: Závislost voltampérové charakteristiky na době depozice. Tentokrát již měření proběhla na přístrojích Keithley. Oba vzorky byly před depozicí žíhány na  $300\text{ }^\circ\text{C}$

ohmický kontakt, ve kterém již není žádný vestavěný potenciál, jenž by separoval díry od elektronů.



Obrázek 5.11: Vlevo: Voltampérová charakteristika solárního článku v závislosti na intenzitě dopadajícího světla. Vpravo: Závislost účinnosti na intenzitě dopadajícího světla.

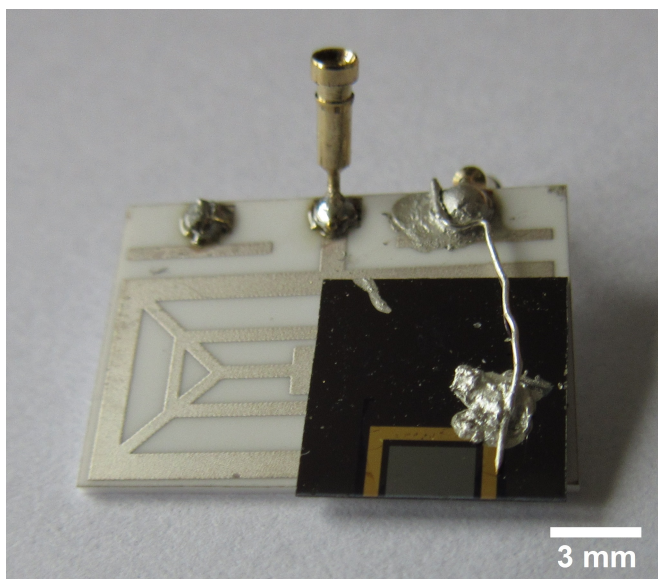
V neposlední řadě byla také změřena závislost účinnosti solárních článků na vzdálenosti od zdroje světla (obrázek 5.11) pro 4 pozice lampy na optické lavici. Výsledky ovšem naznačují, že účinnost klesá s vyšší intenzitou, což se dá vysvětlit zahříváním solárního

## 5. PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE GRAFENOVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ

článku. Přestože je před lampou infračervený filtr, teplota článku nejspíše i tak nepatrně vzrostla.

## 5.5. Výsledky měření EBIC

Pro měření EBIC byly vybrány dva vzorky—nežíhaný solární článek a článek s mezivrstvou 2 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  žíhaný na 300 °C (účinnost 1,95 %). Nanesená mezivrstva oxidu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  slouží podobně jako vrstva  $\text{SiO}_2$  k omezení temného proudu (kapitola 4.2). Nahrazení vrstvy oxidu křemičitého vrstvou jiného oxidu za účelem vyšší účinnosti je do budoucna tématem dalšího studia solárních článků.



Obrázek 5.12: Zlomený solární článek upevněný na keramické destičce s kontakty. Připraveno pro měření EBIC.

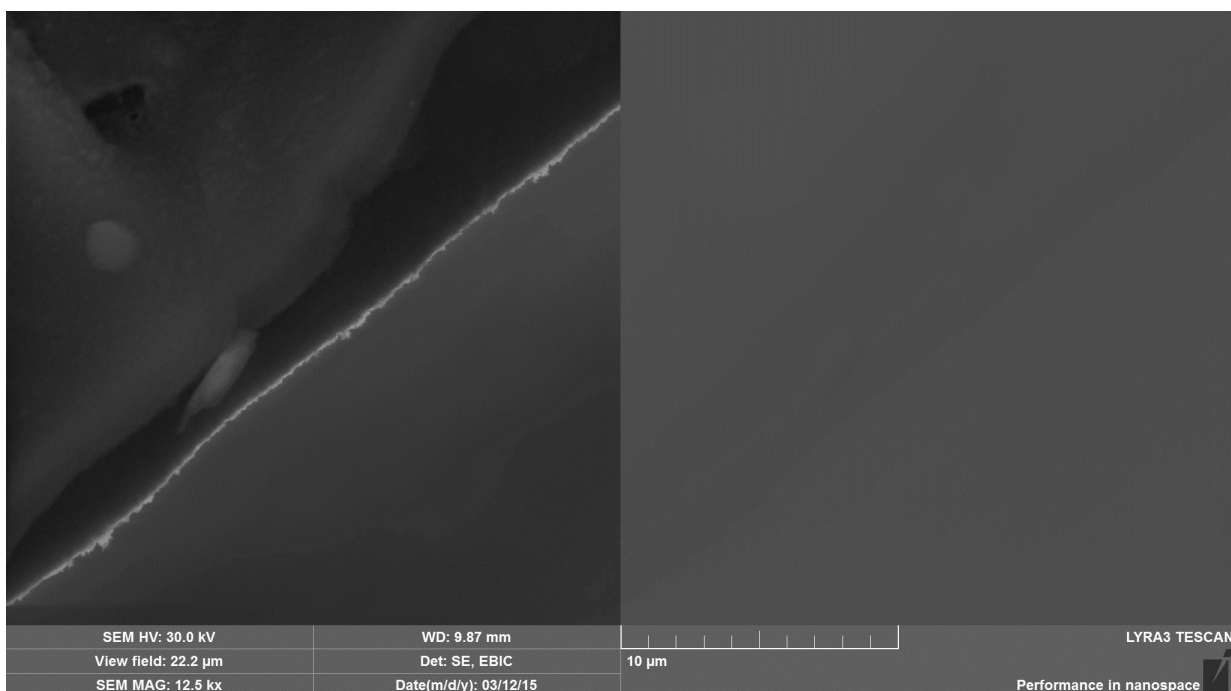
Příprava vzorku pro měření EBIC spočívala v naříznutí a zlomení solárního článku napůl. Tato polovina se poté stříbrnou pastou přilepila ke keramické destičce s kontakty (obrázek 5.12) a vložila do elektronového mikroskopu, kde se kontakty pomocí kabelů vyvedly do zesilovače signálu EBIC.

V případě nežíhaného článku byl EBIC signál velice slabý, ne-li nulový (obrázek 5.13). Takovýto výsledek se ovšem dal vzhledem k nízké účinnosti očekávat. Příčinou mohlo být také to, že článek se pro snadnější zlomení řezal laserovým paprskem z přední strany tj. paprsek pravděpodobně zničil funkční zónu.

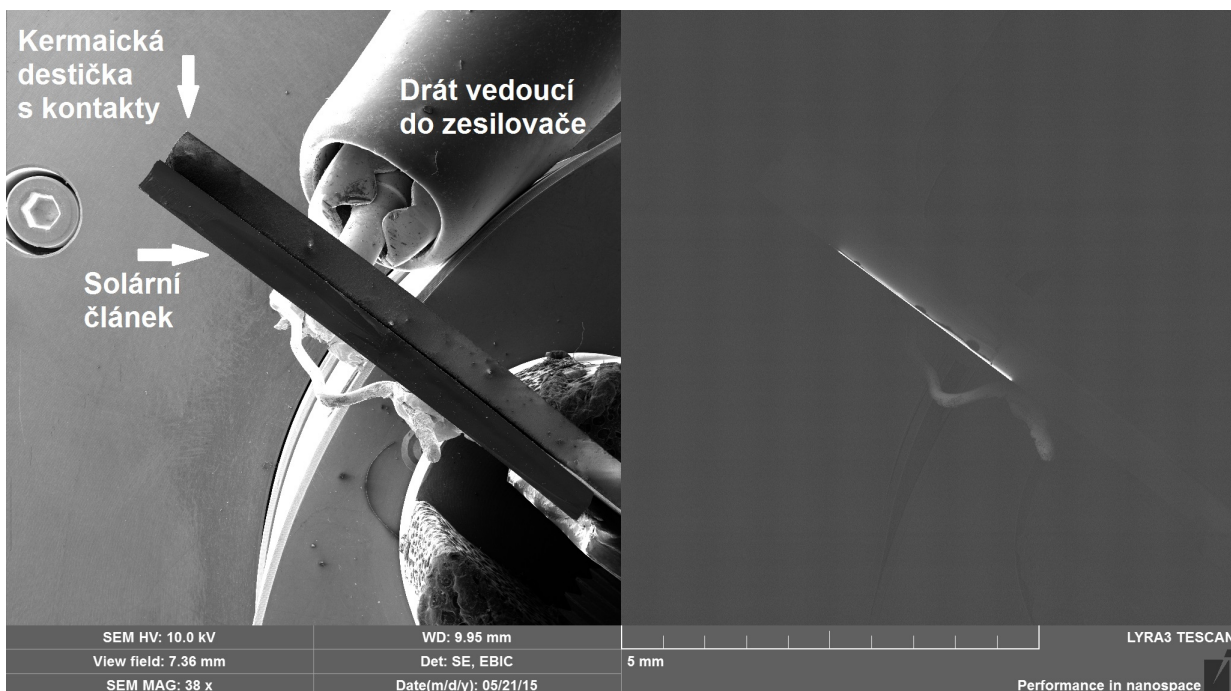
Avšak měření článku s mezivrstvou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  přineslo velmi slibné výsledky. Navíc se tentokrát namísto řezání laserem článek nařízl ze zadní strany diamantovým hrotem a zlomil. Proto lze v oblasti funkční zóny spatřit velmi silný signál (obrázek 5.14) kopírující přesně rozměry funkční zóny (3 mm). Zakončení této zóny je přesněji vidět na obrázku 5.15.



## 5. PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE GRAFENOVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ



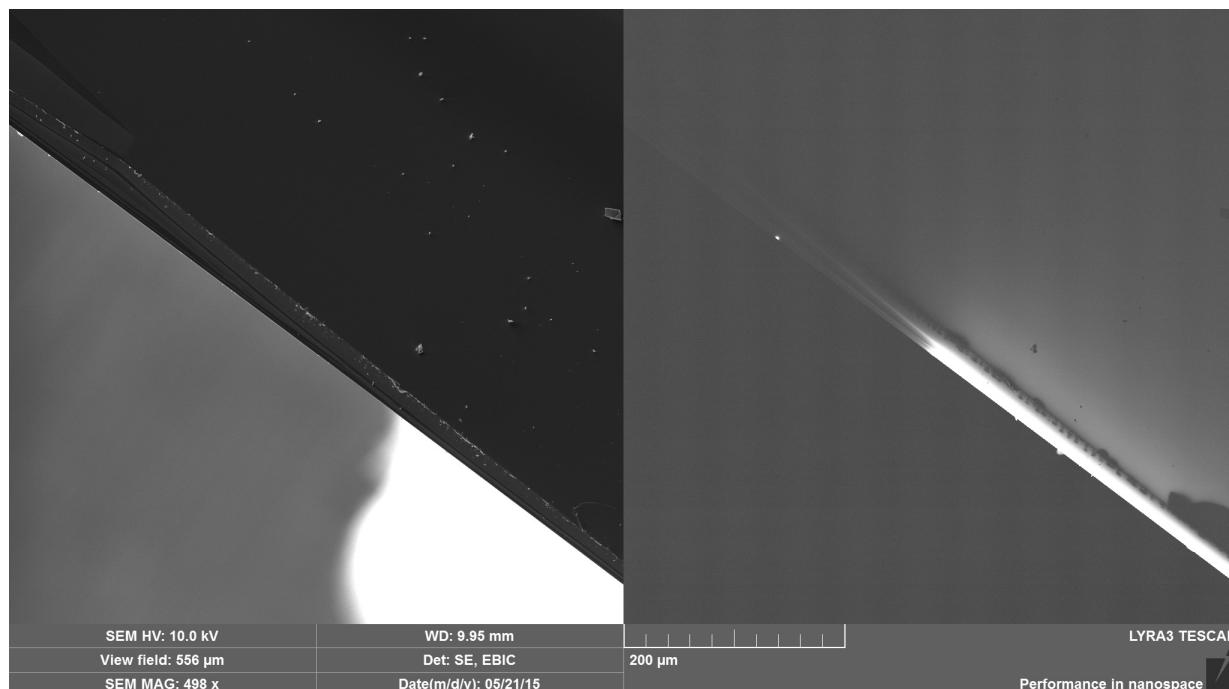
Obrázek 5.13: Snímek nežíhaného solárního článku po 6minutové deposici galia, zachycený v SEM Tescan Lyra3. Vlevo: zobrazení lomu funkční plochy solárního článku v módu SEM. Vpravo: totožný lom ovšem zobrazený v módu EBIC.



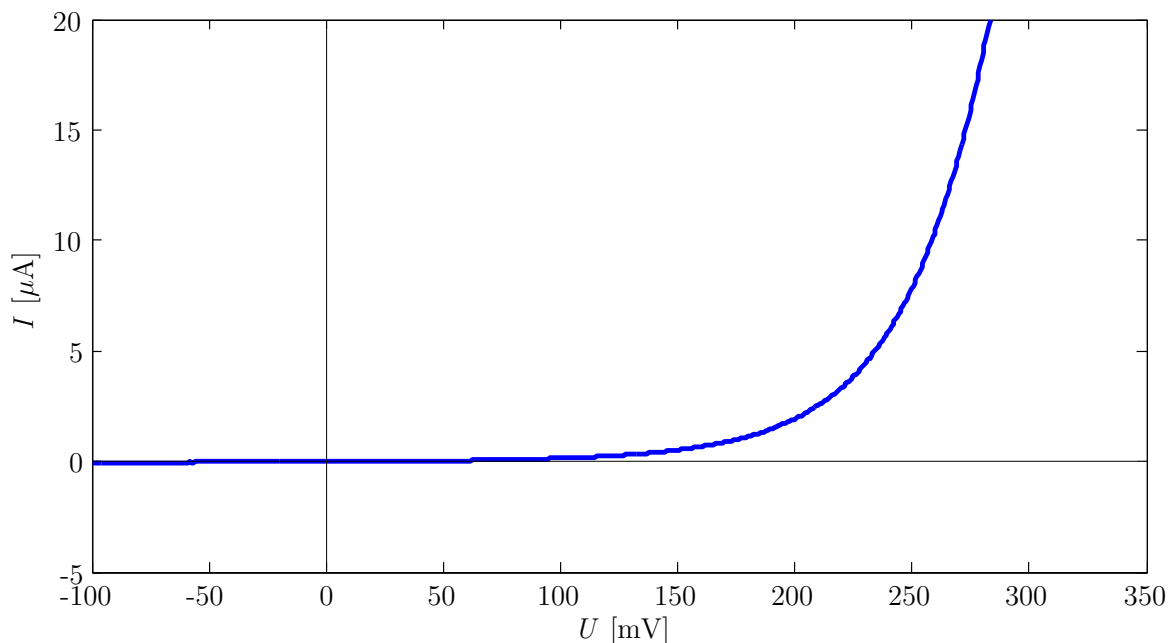
Obrázek 5.14: SEM (vlevo) a EBIC (vpravo) zobrazení solárního článku s mezivrstvou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . V módu je EBIC je jasně patrná bílá stopa, která představuje oblast, kde se generuje fotonáboj.

Pro stanovení orientační tloušťky ochuzené zóny byl v místě rozhraní změřen proudový profil (obrázek 5.17) tak, že elektronový svazek jednou projede po zadané trase, přičemž

## 5.5. VÝSLEDKY MĚŘENÍ EBIC



Obrázek 5.15: Detail hranice funkční zóny solárního článku v módu SEM (vlevo) a EBIC (vpravo)

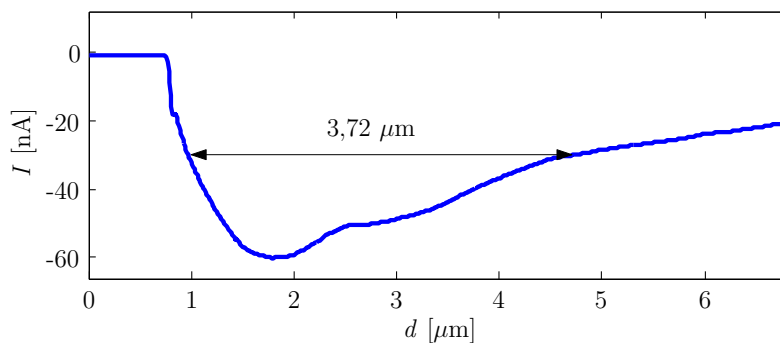
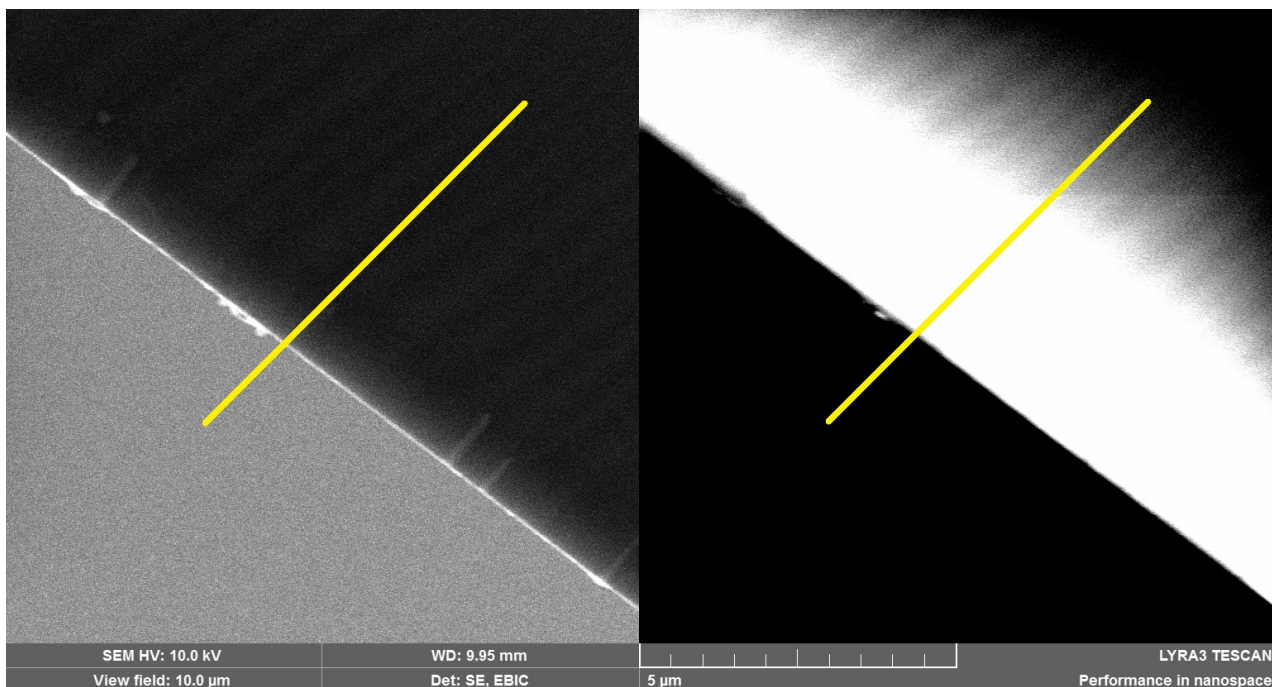


Obrázek 5.16: Voltampérová charakteristika Schottkyho přechodu naměřená v módu EBIC.

je registrován foton proud. Šířka píku v polovině maxima profilu je zhruba 4  $\mu\text{m}$ , což lze považovat za šířku ochuzené zóny.

Jako poslední byla proměřena voltampérová charakteristika Schottkyho přechodu s využitím softwaru, který ovládá měření EBIC (obrázek 5.16). Výsledný tvar křivky je shodný s tvarem IV křivky diody minimálně v prvním kvadrantu, kde lze vypořadovat

## 5. PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE GRAFENOVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ



Obrázek 5.17: Nahoře: Snímek rozhraní s naznačenou trasou, po které bude probíhat měření proudového profilu. Dole: Proudový profil ochuzené zóny solárního článku

rychlý nárůst proudu v oblasti prahového napětí. Při tomto napětí je ochuzená zóna natolik malá, že elektrony mohou přes přechod téct v podstatě volně.

## 5.5. VÝSLEDKY MĚŘENÍ EBIC

## 6. Závěr

Výsledkem této bakalářské práce je analýza vyrobených grafenových Schottkyho solárních článků, modifikovaných jak teplotním žíháním tak i depozicí galia. Teoretická část popisuje jakým způsobem funkce solárních článků a metody charakterizace Schottkyho přechodu. Taktéž byla rozebrána aplikace grafenu jako transparentní elektrody včetně jeho vlastností a výroby. Provedená rešeršní studie podává informace jakým způsobem lze upravovat Schottkyho přechod za účelem vyšší účinnosti článků.

Proměření voltampérových charakteristik bylo vyrobeno celkem 8 grafenových solárních článků, z toho však funkčních bylo pouze 6. Na těchto vzorcích byla prokázána závislost účinnosti na žíhání za různých teplot v UHV komoře tak, že jako ideální žíhací teplota se jeví 300 °C, při níž bylo dosaženo maximální účinnosti solárního článku 4,43 %. Dále byly vyžíhané vzorky podrobeny depozici galiem, při níž se ukázalo, že galium se chová jako n-dopant a tím pádem účinnost solárních článků klesá v závislosti na době depozice.

K pozorování ochuzené zóny pomocí metody EBIC byly použity 2 solární články z toho jeden článek byl s mezivrstvou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s účinností 3,26 %, což se ukázalo jako velmi slibný způsob modifikace, jenž se v budoucnu ještě podrobí dalšímu studiu. V módu EBIC pak byla pomocí měření proudového profilu Schottkyho přechodu určena šířka ochuzené zóny jako 3,75  $\mu\text{m}$ . A také byl v módu EBIC potvrzen usměrňovací charakter Schottkyho přechodu proměřením jeho IV křivky, jenž se vyznačoval závislostí podobnou diodě. Ověřili jsme tedy, že nejen díky měření IV křivek ale i pomocí metody EBIC lze podat komplexní obraz Schottkyho grafenových solárních článků.



# Seznam použitých zkratek a symbolů

CVD	<i>Chemical Vapour Deposistion</i> – Chemická depozice z plynné fáze
PMMA	Polymetylmetakrylát
Si	Křemík
SiO <sub>2</sub>	Oxid křemičitý
ITO	Cínem dotovaný oxid inditý
FF	<i>Filing factor</i> – Faktor zaplnění
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
UHV	<i>Ultra high vacuum</i> – Ultravysoké vakuum
EBIC	<i>Electron Beam Induced Current</i> – Proud indukovaný elektronovým svazkem
X-EBIC	mód příčného řezu měření EBIC
PV-EBIC	půdorysový mód měření EBIC
ÚFI	Ústav fyzikálního inženýrství
VUT	Vysoké učení technické v Brně





# Literatura

- [1] Josef Lutz, Heinrich Schlangenotto, Uwe Scheuermann, and Rik De Doncker. *Semiconductor power devices: Physics, characteristics, reliability*. 2011.
- [2] Charles Kittel. *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha, 1985.
- [3] Jan Soubusta. *Fyzika pevných látek SLO / PL*. 2012.
- [4] Veronika Hammerová. Studium rozhraní grafén/křemík užitím metody ebic. Baka-lářská práce, Vysoké učení technické v Brně, 2014.
- [5] Wikipedia. Electron beam-induced current — wikipedia, the free encyclopedia, 2015. [Online; accessed 28-May-2015].
- [6] a K Geim and K S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6:183–191, 2007.
- [7] a. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M R Peres, K. S. Novoselov, and a. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(March):109–162, 2009.
- [8] R R Nair, P Blake, a N Grigorenko, K S Novoselov, T J Booth, T Stauber, N M R Peres, and a K Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science (New York, N.Y.)*, 320(5881):1308, 2008.
- [9] Pavel Procházka. Příprava grafenu metodou cvd. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, 2012.
- [10] Petr Mareš. Depozice ga a gan nanostruktur na křemíkový a grafenový substrát. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, 2014.
- [11] Maria Losurdo, Congwen Yi, Alexandra Suvorova, Sergey Rubanov, Tong Ho Kim, Maria M. Giangregorio, Wenyuan Jiao, Iris Bergmair, Giovanni Bruno, and April S. Brown. Demonstrating the capability of the high-performance plasmonic gallium-graphene couple. *ACS Nano*, 8(3):3031–3041, 2014.
- [12] Xinming Li, Hongwei Zhu, Kunlin Wang, Anyuan Cao, Jinquan Wei, Chunyan Li, Yi Jia, Zhen Li, Xiao Li, and Dehai Wu. Graphene-on-silicon schottky junction solar cells. *Advanced Materials*, 22(25):2743–2748, 2010.
- [13] Yow Jon Lin and Jian Huang Lin. Annealing effect on Schottky barrier inhomogeneity of graphene/n-type Si Schottky diodes. *Applied Surface Science*, 311:224–229, 2014.
- [14] Dong Joo Kim, Gil Sung Kim, No Won Park, Won Yong Lee, Yumin Sim, Keun Soo Kim, Maeng Je Seong, Jung Hyuk Koh, Chang Hee Hong, and Sang Kwon Lee. Effect of annealing of graphene layer on electrical transport and degradation of Au/graphene/n-type silicon Schottky diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 612:265–272, 2014.

## LITERATURA

- [15] Xiaochang Miao, Sefaattin Tongay, Maureen K Petterson, Kara Berke, Andrew G Rinzler, Bill R Appleton, and Arthur F Hebard. High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping. pages 6–11, 2012.
- [16] Xiao Li, Pengzhan Sun, Lili Fan, Miao Zhu, Kunlin Wang, Minlin Zhong, Jinquan Wei, Dehai Wu, Yao Cheng, and Hongwei Zhu. Multifunctional graphene woven fabrics. *Scientific Reports*, 2(i):1–8, 2012.
- [17] Leifeng Chen, Hong He, Hua Yu, Yiqi Cao, and Deren Yang. Fabrication and photovoltaic conversion enhancement of graphene/n-Si Schottky barrier solar cells by electrophoretic deposition. *Electrochimica Acta*, 130:279–285, 2014.
- [18] Jian Huang Lin, Jian Jhou Zeng, and Yow Jon Lin. Electronic transport for graphene/n-type Si Schottky diodes with and without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *Thin Solid Films*, 550:582–586, 2014.
- [19] Yi Song, Xinming Li, Charles Mackin, Xu Zhang, Wenjing Fang, Tomás Palacios, Hongwei Zhu, and Jing Kong. Role of Interfacial Oxide in High-Efficiency Graphene–Silicon Schottky Barrier Solar Cells. *Nano Letters*, page 150225082743008, 2015.
- [20] Radim Zharadníček. Schottkyho solární články na rozhraní grafen/křemík. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, 2014.