



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií ■

# Pasivace křemíkových fotovoltaických struktur pomocí tenkých vrstev hydrogenovaného křemíku

## Bakalářská práce

*Studijní program:* B3942 – Nanotechnologie  
*Studijní obor:* 3942R002 – Nanomateriály

*Autor práce:* **Kateřina Zagorová**  
*Vedoucí práce:* RNDr. Antonín Fejfar, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# Passivation of silicon photovoltaic structures by thin coatings of hydrogenated silicon thin films

## Bachelor thesis

*Study programme:* B3942 – Nanotechnology  
*Study branch:* 3942R002 – Nanomaterials  
*Author:* **Kateřina Zagorová**  
*Supervisor:* RNDr. Antonín Fejfar, CSc.



## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kateřina Zagorová**  
Osobní číslo: **M12000101**  
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Pasivace křemíkových fotovoltaických struktur pomocí tenkých vrstev hydrogenovaného křemíku**  
Zadávací katedra: **Katedra chemie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Provedte rešerši aktuálního stavu fotovoltaických struktur se zaměřením na křemíkové deskové články s heteropřechody, včetně možností počítačových simulací.
2. Seznamte se s metodami nanášení tenkých vrstev hydrogenovaného amorfního nebo nanokrystalického křemíku (a-Si:H) v doutnavém výboji.
3. Připravte testovací vzorky vrstev aSi:H na různých podložkách a proveďte jejich charakterizaci pomocí optických a elektronických měření.
4. Hledejte souvislost mezi naměřenými vlastnostmi a parametry používanými v simulacích fotovoltaických struktur v programu AFORS-HET.

Rozsah grafických prací: dle potřeby

Rozsah pracovní zprávy: 40-50 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

1. Nelson, J. The Physics of Solar Cells, 1st edition, Imperial College Press, London: River Edge, NJ, 2003.
2. Van Sark, W.G.J.H.M., Korte, L., Roca, F. (Eds.). Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-22275-7>.
3. Honsberg, C., Bowden, S., nedatováno. Photovoltaic Education Network [online] [vid. 2016-10-14]. Dostupné z: <http://pveducation.org/>

Vedoucí bakalářské práce:

RNDr. Antonín Fejfar, CSc.

Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.

Datum zadání bakalářské práce: 10. října 2016

Termín odevzdání bakalářské práce: 15. května 2017

prof. Ing. Zdeněk Pliva, Ph.D.  
děkan



prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 10. října 2016

## Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 3.1.2017

Podpis: Zagorová'

## Poděkování

Chtěla bych moc poděkovat vedoucímu práce RNDr. Antonínu Fejfarovi, CSc., za odborné vedení a možnost být součástí výzkumu na Oddělení tenkých vrstev a nanostruktur Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR, v. v. i.. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Martinu Müllerovi za ochotnou pomoc při práci na PECVD, měření temné vodivosti, za veškeré rady a příjemný společný čas. Také bych ráda poděkovala RNDr. Martinu Ledinskému, Ph.D., za analýzu Ramanovou spektroskopií, Ing. The-ha Stuchlíkové, CSc., za měření na CPM, Ing. Zbyňkovi Šobáňovi, Ph.D., za měření na profilometru a dalším lidem z Akademie věd, kteří přispěli i malou pomocí. Výzkum v tomto směru na pracovišti Oddělení tenkých vrstev Fyzikálního ústavu AV ČR je podpořen projektem Evropské unie v programu Horizon 2020 pro projekt NextBase (grantová dohoda č. 727523). Také bych chtěla poděkovat garantu oboru Nanomateriály na Technické univerzitě v Liberci panu Prof. Ing. Josefu Šedlbauerovi, Ph.D., za pomoc, trpělivost a vše, co pro náš obor dělá, a také všem zaměstnancům TUL, s kterými jsem přišla do styku, za ochotu s čímkoli pomoci. A děkuji celé mé rodině a přátelům za nesmírnou podporu během celého studia.

## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce se zabývá tenkými křemíkovými vrstvami. Tyto vrstvy se používají v solárních článcích s heteropřechody, kde hrají klíčovou roli jako pasivace povrchu křemíkových desek a jako dopující vrstvy. Práce popisuje také chování tenkovrstvých křemíkových solárních článků a jejich aktuální stav. Seznamuje nás s metodami nanášení tenkých vrstev hydrogenovaného amorfního nebo nanokrystalického křemíku v doutnavém výboji. Ukazuje postup chemické depozice křemíkových tenkých vrstev z plynné fáze (PECVD). Dále zde najdeme popis a postup metod použitelných pro charakterizaci připravených vrstev křemíku pomocí optických a elektronických měření. Použité metody byly: Ramanova spektroskopie, měření temné vodivosti a měření fotovodivosti metodou konstantního fotoproudu (CPM). Při práci jsme také využili simulační program pro fotovoltaické struktury AFORS-HET.

### **Klíčová slova:**

Tenkovrstvé křemíkové solární články, Heteropřechody, Chemická depozice z plynné fáze (PECVD), Ramanova spektroskopie, Metoda konstantního fotoproudu (CPM), Temná vodivost, AFORS-HET

## **Abstract**

This bachelor thesis deals with silicon thin films. These films are used in heterojunction silicon solar cells, where they play a key role as surface passivation of the crystalline silicon wafers and also as doping layers creating the junction. The thesis also describes other use of thin films in photovoltaics, their properties and current status of the art. It acquaints us with methods of deposition of hydrogenated amorphous or nanocrystalline silicon thin layers in a glow discharge. It shows the process of the chemical deposition of silicon thin film in Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). It describes procedures and methods applicable to the characterization of prepared silicon thin films using optical and electronic measurement. The methods used were: Raman spectroscopy, the measurement of dark conductivity and the measurement of photoresponse by the constant photocurrent method (CPM). We have also used the program for simulations of photovoltaic structures AFORS-HET.

## **Key words:**

Thin film solar cells, Heterojunction, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), Raman spectroscopy, Constant photocurrent method (CPM), Dark conductivity, AFORS-HET



# Obsah

1	Úvod.....	11
2	Teoretická část .....	12
2.1	Tenkovrstvé křemíkové solární články .....	12
2.1.1	Amorfní křemík .....	12
2.1.2	Hydrogenovaný nanokrystalický křemík .....	14
2.2	Křemíkové solární články s heteropřechody.....	15
2.2.1	Heteropřechody .....	16
2.2.2	Povrchová rekombinace .....	17
2.3	Uplatnění křemíkových deskových článků s heteropřechody .....	18
2.4	Uplatnění počítačových simulací u tenkovrstevných článků .....	24
3	Materiály a metody .....	27
3.1	Metody nanášení tenkých vrstev hydrogenovaného amorfního nebo nanokrystalického křemíku .....	27
3.1.1	Chemická depozice z plynné fáze podporovaná plazmatem (PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) v doutnavém výboji .....	27
3.2	Metody charakterizace křemíkových vrstev pomocí optických a elektronických měření .....	33
3.2.1	Ramanova spektroskopie.....	34
3.2.2	Temná vodivost .....	35
3.2.3	Metoda konstantního fotoproudu CPM .....	38
4	Výsledky .....	42
4.1	Charakterizace vzorků pomocí optických a elektronických měření .....	44
4.1.1	Ramanova spektroskopie.....	44
4.1.2	Temná vodivost .....	48
4.1.3	Metoda konstantního fotoproudu CPM .....	50
4.2	Simulace fotovoltaických struktur v programu AFORS-HET.....	51
5	Diskuze .....	53
6	Závěr .....	58
7	Odkazy .....	59

## Seznam obrázků

Obr. 2.1: Vyrůstající hustota defektů v různých oblastech tenké vrstvy .....	13
Obr. 2.2: Diagram ukazující elektronické stavy zakázaného pásu v amorfním polovodiči, mezeru mobility, volné a zachycené nosiče. $N(E)$ je hustota stavů, $E$ je energie odpovídajících elektronických stavů, $E_C$ a $E_V$ jsou hranice oddělující lokalizované stavy obsahující zachycené nosiče od delokalizovaných stavů s volnými nosiči. ('Gap States in Amorphous Silicon: Mobility Gap and Optical Gap   Everything about Solar Energy' 2017) .....	14
Obr. 2.3: Pásový diagram ideální struktury solárního článku s heteropřechodem v podmínkách otevřeného obvodu, kde $E_{FC}$ a $E_{FV}$ jsou Fermiho hladiny pro elektrony a díry .....	16
Obr. 2.4: (nahore) Rozdíl mezi pásovými diagramy amorfního a krystalického křemíku u a-Si:H/c-Si heteropřechodu, zakázaný pás amorfního křemíku je širší, červeně jsou znázorněny Fermiho hladiny, (dole) Transport nosičů přes energiovou bariéru na rozhraní a-Si:H/c-Si, kde dochází k tunelování, termionické emisi a tunelování zachycených nosičů .....	17
Obr. 2.5: Struktura solárního článku HIT (tenkovrstvý článek s heteropřechodem a intrinsickou vrstvou) vyrobeného firmou Sanyo .....	19
Obr. 2.6: Vývoj struktur HIT solárních článků firmy Sanyo (a, b, c, d), viz text. ....	20
Obr. 2.7: Struktura HIT solárního článku krystalického křemíku s heteropřechodem a zadním kontaktem od firmy Panasonic (Masuko et al. 2014) .....	21
Obr. 2.8: Struktury solárních článků (Mandal et al. 2016) .....	22
Obr. 2.9: NREL vývoj nejvíce účinných solárních článků ('Photovoltaic Research   NREL' 2016) .....	24
Obr. 2.10: Různé HIT struktury solárních článků použité v simulacích (Oppong-Antwi et al. 2017) .....	25
Obr. 3.1: Schéma PECVD reaktoru .....	28
Obr. 3.2: Vakuová napařovačka (AV ČR) .....	30
Obr. 3.3: Vrstva titanových kontaktů na skleněném substrátu .....	30
Obr. 3.4: Aparatura Aurion PECVD (AV ČR) .....	32
Obr. 3.5: Vzorky s nanosenou křemíkovou vrstvou: nahore na p-typovém křemíkovém substrátu, dole na skleněném substrátu s napařenými titanovými kontakty .....	32
Obr. 3.6: Detail vzorků na skleněném substrátu, kde je viditelný rozdíl mezi amorfní (vpravo) a nanokrystalickou (vlevo) křemíkovou vrstvou .....	33
Obr. 3.7: Schéma Ramanova mikroskopu .....	35
Obr. 3.8: Aparatura Ramanovy spektroskopie Renishaw propojená s AFM (AV ČR) .....	35
Obr. 3.9: Schéma aparatury pro měření temné vodivosti .....	36
Obr. 3.10: Aparatura pro měření temné vodivosti (AV ČR) .....	37
Obr. 3.11: Detail připojení kontaktů ke vzorku u měření temné vodivosti .....	37
Obr. 3.12: (Vlevo) Schematické znázornění optických přechodů z valenčního do vodivostního pásu (modrá), z výběžků valenčního pásu k vodivostnímu pásu (zelená) a z lokalizovaných stavů v zakázaném pásu do vodivostního pásu (červená). (Vpravo) Závislost optického absorpčního koeficientu na energii fotonů s extrapolací zjistíme hodnotu optického pásu $E_0$ (modrá křivka) (Müller 2014) .....	39

Obr. 3.13: Schematické znázornění aparatury měření CPM se zdrojem monochromatického světla a světelnými detektory (Müller 2014).....	40
Obr. 3.14: Aparatura pro měření konstantního fotoproudu (AV ČR) .....	41
Obr. 4.1: Profilometr Veeco Dektak 150 (‘Veeco Dektak 150 Profilometer   Nanofabrication Facility @ NCSU’ 2017) .....	42
Obr. 4.2: Ukázka výstupu měření na profilometru pro vzorek s vodíkovým ředěním 10, na vodorovné ose je poloha měřicího hrotu a na svislé ose je změřená výška .....	43
Obr. 4.3: Graf Ramanovy spektroskopie, závislost intenzity rozptýleného záření na Ramanově posuvu .....	45
Obr. 4.4: Znázornění maximálních intenzit u mikrokrystalické a amorfni složky vzorků s $R_H$ 40 a 50 pro měření krystalinity.....	47
Obr. 4.5: Graf závislosti měrné vodivosti na teplotě z měření temné vodivosti, přímka RT ukazuje pokojovou teplotu při měření .....	48
Obr. 4.7: Spektrální závislosti absorpčního koeficientu série vzorků získaných z měření konstantního fotoelektrického proudu.....	50
Obr. 4.8: Pásové diagramy (vlevo) intrinsický, (vpravo) p-typový .....	52
Obr. 4.9: (vlevo) Pásové diagramy heteropřechodu nip (modrá- $E_C$ , tmavě zelená- $E_V$ , zelená- $E_{ip}$ ), (vpravo) Koncentrace nosičů náboje (modrá-n-typové, zelená-p-typové).....	52
Obr. 5.1: Graf závislosti transmitance na energii dopadajícího elektromagnetického záření pro vzorek s $R_H=20$ , z měření na CPM.....	53
Obr. 5.3: Závislost prefaktoru na aktivační energii z měření temné vodivosti.....	57

## Seznam tabulek

Tab. 3.1: Připravené vzorky a jejich vodíkové ředění nastavené při procesu depozice v PECVD aparatuře .....	31
Tab. 3.2: Postup, podmínky a doby trvání jednotlivých procesů včetně depozice pro vzorek s $R_H = 40$ .....	31
Tab. 3.3: Použité tloušťky křemíkových vrstev při měření temné vodivosti.....	38
Tab. 3.4: Použité hodnoty napětí a tloušťky vzorků při měření metodou konstantního fotoproudu.....	40
Tab. 4.1: Výsledné tloušťky vzorků z měření na profilometru.....	44
Tab. 4.2: Hodnoty naměřených maximálních intenzit rozptýleného záření a Ramanův posuv .....	45
Tab. 4.3: Hodnoty maximálních mikrokrytalických intenzit ( $\mu c$ ) a amorfní složky (a) u vodíkového ředění 40 a 50 .....	46
Tab. 4.4: Naměřené hodnoty prefaktoru a aktivační energie z měření temné vodivosti .....	48
Tab. 5.1: Tloušťky vzorků z měření na profilometru a vypočtené optické tloušťky z transimie získané měřením metodou CPM.....	54
Tab. 5.2: Indexy lomů získané z podílu optické a geometrické tloušťky, $n_1$ je z geometrické tloušťky získané profilometrem, $n_2$ je z předpokládané geometrické tloušťky dané dobou depozice .....	55

## Použité zkratky

AFORS-HET - Automat FOR Simulation of HETero-structures – simulační program pro simulování heterostruktur

a-Si - amorfni křemík

a-Si:H - amorfni hydrogenovaný křemík

BSF - zadni povrchové pole

CPM - Constant Photocurrent Method - metoda konstantního fotoproudu

c-Si - krystalický křemík

$\mu$ c-Si:H- mikrokrytalický hydrogenovaný křemík

F.F. - fill faktor

HIT - polovodičová struktura heteropřechodu s intrinsickou tenkou vrstvou

PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - Chemická depozice z plynné fáze podporovaná plazmatem

*pin* - struktura polovodiče s p-typovou, intrinsickou a n-typovou vrstvou vedle sebe

SWE - Staebler-Wronského efekt

TCO - transparentní vodivostní oxid

# 1 Úvod

Slunce je jedna z nejdůležitějších věcí pro nás všechny. V současné době se na výrobu energie využívají hlavně fosilní paliva nebo jaderná energie, ale v obou případech se jedná o neobnovitelné zdroje energie, a navíc, využití těchto surovin má ničivé dopady na životní prostředí. Pár států přestává využívat fosilní energie a přechází jen na obnovitelné zdroje, sluneční, větrnou, vodní nebo geotermální energii (Hirtenstein 2015). Fotovoltaika je jednoduchý způsob využití sluneční energie. Solární články dokáží převést dopadající sluneční záření na elektřinu, bez hluku nebo znečištění. V dnešní době se používají křemíkové články s účinností kolem 20% a méně.

Pokud chceme vyrábět kvalitní solární články, je důležité umět rozumět jednotlivým materiálům, jejich defektům, dokázat je odhalit a porozumět příčinám jejich vzniku. Velký význam mají defekty povrchů a rozhraní, které vedou k povrchové rekombinaci v článku. Poškození povrchu a povrchovou rekombinaci můžeme snížit povrchovou pasivací, která se standardně provádí termálním růstem  $\text{SiO}_2$ . Povrchová rekombinace ovlivňuje především napětí na prázdno, ale i zkratový proud.

Tato práce má za cíl seznámit se s možnostmi využití křemíkových tenkovrstev pro sluneční články, s jejich pasivací, charakterizací a s možnostmi používání simulačních programů. Simulační programy jako AFORS-HET nebo PC1D nám umožňují podrobnější seznámení se solárními články. Simulace nám mohou pomoci pochopit fyzikální procesy, které v článcích probíhají, a tím přispějí k lepšímu vývoji výkonnějších solárních článků.

## 2 Teoretická část

Fotovoltaika je jedním z nejvíce ekologicky nezávadných zdrojů výroby elektrické energie. Dopad nynější výroby elektrické energie na životní prostředí, zejména prostřednictvím skleníkového efektu, přidává na důležitosti zkoumání fotovoltaiky.

Díky lidské činnosti se do atmosféry uvolňuje stále více "antropogenních plynů", a to zejména oxidu uhličitého, metanu, ozonu, oxidů dusíku a chlorfluoruhlovodíků. Tyto plyny zabraňují normálnímu úniku energie vyzařováním a vedou ke zvýšení zemské teploty. Mluví se o zdvojnásobení atmosférické koncentrace  $\text{CO}_2$  do roku 2030, což by mohlo způsobit globální oteplování o 1 až 4 °C. To by vedlo ke změnám atmosférické cirkulace a srážek, a případně i k vysychání kontinentů a růstu hladiny oceánů.

Většina solárních článků je založena na křemíku, především díky jeho velkému zastoupení na Zemi a vhodným vlastnostem. Solární články můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin: na klasické krystalické křemíkové solární články a na tenkovrstvé amorfní nebo mikrokrytalické křemíkové články, kterými se budeme dále zabývat.

### 2.1 Tenkovrstvé křemíkové solární články

Tenkovrstvé články mívají tloušťku v rozsahu od jednotek nanometrů až po desítky mikrometrů a jsou obvykle nanášeny na sklo, keramiku nebo kovovou destičku (nebo i na desky z křemíku s horší kvalitou). Křemíkové tenkovrstvé články mohou být připraveny ve formě amorfního křemíku (a-Si), hydrogenovaného amorfního křemíku (a-Si:H), nebo mikrokrytalického křemíku ( $\mu\text{c-Si:H}$ ), který je složen z (poly)krystalických zrn rozměru kolem 1  $\mu\text{m}$ .

#### 2.1.1 Amorfní křemík

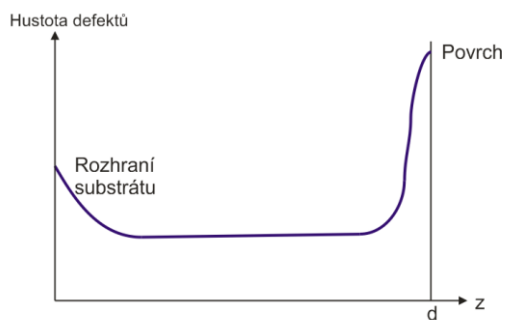
Díky kovalentním vazbám v amorfním křemíku jsou atomy umístěny téměř ve stejném vzájemném uspořádání jako v krystalu. Podobné uspořádání atomů vede i na podobné fyzikální vlastnosti amorfní i krystalické formy, vede k existenci zakázaného pásu a ovlivňuje optický absorpční koeficient, elektrickou vodivost, apod.

Nicméně, i malé poruchy mezi sousedními atomy mohou narušit pravidelnost struktury mřížky a vytváří defekty. Atomová struktura amorfního materiálu je charakterizována určitým počtem poruch. Poruchy mají vliv na úhel vazby a distribuci délek vazeb. Pro krystalický křemík je úhel mezi fixovanými atomy křemíku  $109^\circ 28'$ , ale pro amorfní křemík má distribuce úhlů vazeb střední kvadratickou odchylku od  $6^\circ$  do  $9^\circ$  od této hodnoty. Délka křemíkových vazeb krystalického křemíku je přibližně 0,235 nm a pro amorfní křemík se distribuce délek pohybuje kolem této hodnoty s odchylkou do 1%. Pokud je distribuce široká a délky nebo úhly v materiálu hodně kolísají, lze očekávat, že

materiál bude mít hodně defektů. Materiál má také výrazné výběžky pásů (tailové stavy), velkou hustotu defektů poblíž středu pásu nebo přerušených vazeb.

Některé vazby úplně chybí a atom křemíku je vázán pouze na další tři atomy místo čtyř. Pak vazby nejsou nasycené, odpovídající elektronické stavy leží blízko středu pásu a chovají se jako rekombinační centra. Tyto přerušené vazby vytvářejí lokalizované stavy v zakázaném pásu a mají vliv na optické a elektronické vlastnosti tenkovrstvého křemíku. Přerušené vazby mohou být pozitivně nebo negativně nabitě. Např. v p-typovém polovodičovém materiálu jsou přerušené vazby z větší části pozitivně nabitě. Přerušené vazby mohou být pasivovány vodíkem, kdy v chybějící vazbě je navázán vodík a křemíkový atom je tedy spojen s třemi dalšími křemíkovými atomy a jedním vodíkem. Takovéto pasivované přerušené vazby se už nechovají jako rekombinační centra a netvoří stavy v zakázaném pásu. Prakticky je nemožné pasivovat všechny přerušené vazby. Hustota nepasivovaných přerušených vazeb vzrůstá vlivem světla, až dokud nedosáhne podstatně vyšší stabilní hodnoty. Tento jev se nazývá světlem indukovaná degradace neboli Staebler-Wronského efekt (SWE). SWE může za ztráty účinnosti zařízení při osvětlení, které již během prvních hodin dosahují hodnoty přibližně o 10 až 20% nižší než na počátku osvětlení (Staebler and Wronski 1980). Efekt je nepřímo úměrný tloušťce intrinsické vrstvy.

Tenké filmy vytvořené chemickou depozicí z plynné fáze nejsou nikdy dokonale hladké, ale vždy tvoří zejména mikrostruktury. Nesoulad mezi rozhraním podkladu a tenkou vrstvou vede ke zvýšení mechanického stresu a vyšší hustotě defektů v blízkosti rozhraní, povrch vrstvy je zakončen pasivovanými vazbami nebo z větší části přerušenými vazbami s defekty, jak můžeme vidět na Obr. 2.1.



Obr. 2.1: Vzrůstající hustota defektů v různých oblastech tenké vrstvy

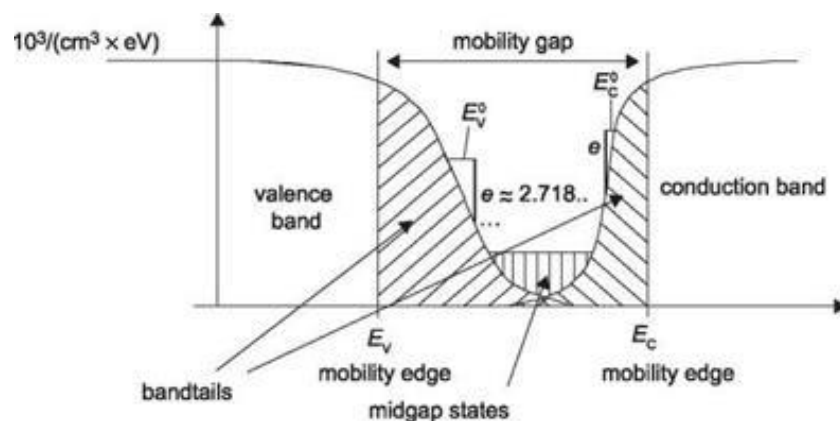
Výkon solárních článků určují tři hlavní efekty, závisící na polovodiči použitém při výrobě solárního článku. První je konverze fotonů do párů elektron-díra v polovodiči, tento efekt závisí na zakázaném pásu polovodiče. Dále separace elektronů a děr a transport elektronů a děr na elektrické kontakty článků. Tento efekt závisí na mobilitě elektronů a děr v polovodiči a na rekombinačním procesu mezi elektrony a dírami. U klasických *pn*-typových solárních článků použitých v krystalických křemíkových deskách dochází k transportu hlavně difúzí nosičů nábojů. U *pin*- a *nip*-typových článků (*p*-typová, intrinsická a *n*-typová vrstva vedle sebe), používaných obvykle pro amorfni i mikrokrytalické tenkovrstvé křemíkové vrstvy, je transport hlavně díky driftovému transportu, tedy pohybu nosičů způsobeném elektrickým polem.



V amorfních polovodičích se velká část nosičů nábojů (elektronů a děr) nemůže volně pohybovat vlivem elektrického pole, a proto se nazývají zachycené nebo lokalizované nosiče. To se týká nejen nosičů ve stavech s nejnižší energií ve vodivostním pásu (obsazeném elektrony), ale také těch s nejvyššími energiemi ve valenčním pásu (které mohou být neobsazené elektrony, tedy které jsou zaplněné dírami). Na Obr. 2.2 vidíme, že u amorfního křemíku není žádný skutečný pás zakázaných energií, ale hladiny energií mezi valenčním a vodivostním pásem jsou vyplněny lokalizovanými stavy a výběžky pásů nebo stavy přerušovaných vazeb ve středu pásu.

Zatímco v krystalickém polovodiči existují zakázané pásy, kde nejsou prakticky žádné elektrické stavy, u amorfních polovodičů máme pás mobility, tedy pás energií, kde je nenulové spektrum hustoty stavů, ale kde jsou elektronické stavy lokalizované. Pás mobility u hydrogenovaného amorfního křemíku je širší (typicky 1,7-1,8 eV) než zakázaný pás krystalického křemíku (přibližně 1,1 eV). Tloušťka závisí na podmínkách depozice, kdy např. nižší teplota depozice obecně vede k širšímu pásu mobility, nebo když je přidán vodík k silanu při depozici plazmatem, vodíkové ředění vzroste a za určitou hranici už nebudou vrstvy úplně amorfní, ale stanou se částečně mikrokrytalické a jejich zakázaný pás se bude přibližovat pásu krystalického křemíku.

Hustota přerušovaných vazeb v hydrogenovaném amorfním křemíku a-Si:H je mezi  $10^{14}$  až  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ . Pokud je hodnota  $10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$ , pak po světlem indukované degradaci je hodnota přerušovaných vazeb  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ . Nepasivované přerušované vazby zaujímají místo elektronických stavů v okolí centra pásu mobility (Ballif et al. 2010).



Obr. 2.2: Diagram ukazující elektronické stavy zakázaného pásu v amorfním polovodiči, mezeru mobility, volné a zachycené nosiče.  $N(E)$  je hustota stavů,  $E$  je energie odpovídajících elektronických stavů,  $E_C$  a  $E_V$  jsou hranice oddělující lokalizované stavy obsahující zachycené nosiče od delokalizovaných stavů s volnými nosiči. ('Gap States in Amorphous Silicon: Mobility Gap and Optical Gap' | Everything about Solar Energy' 2017)

## 2.1.2 Hydrogenovaný nanokrystalický křemík

Mikrokrytalický (nanokrystalický) křemík ( $\mu\text{-Si:H}$ ) může být připraven stejným depozičním procesem jako amorfni křemík a-Si:H. Struktura je důležitý parametr, který určuje optické nebo elektronické vlastnosti, distribuci a hustotu defektů. Krystalický křemík je heterogenní materiál složený z amorfniho křemíku a neuspořádaných krystalických zrn a dutin různých rozměrů. Velikost zrn může kolísat od několika nanometrů k více než mikrometru v jednom vzorku. Existují tři typy konfigurací, první jsou izolovaná zrna

v amorfni matrici, druhá jsou krystalická zrna formující v amorfni prostředí vlákna důležité pro elektronický transport, nebo třetí konfigurací je zcela krystalický materiál s poruchami na hranicích zrn. Strukturní složení závisí na depozičním procesu. Měněním poměru směsi silanu a vodíku v plynném procesu můžeme nechat růst vysoce krystalickou vrstvu nebo úplně amorfni. Tlak při procesu, průtok plynu, excitační výkon, frekvence a teplota také ovlivňují výslednou strukturu.

Podobně jako u amorfniho křemíku můžeme u mikrokrystalického očekávat velké množství defektů, které způsobují stavy přerušených a napjatých vazeb (strained bonds) v zakázaném pásu. Tyto stavy se mohou chovat jako pasti nosičů náboje nebo rekombinační centra. Hustota defektů je důležitá pro zjištění kvality  $\mu\text{-Si:H}$ . Defekty přerušených vazeb tvoří elektronické stavy v pásu mobility a fungují jako rekombinační centra stejně jako v  $\text{a-Si:H}$ .

## 2.2 Křemíkové solární články s heteropřechody

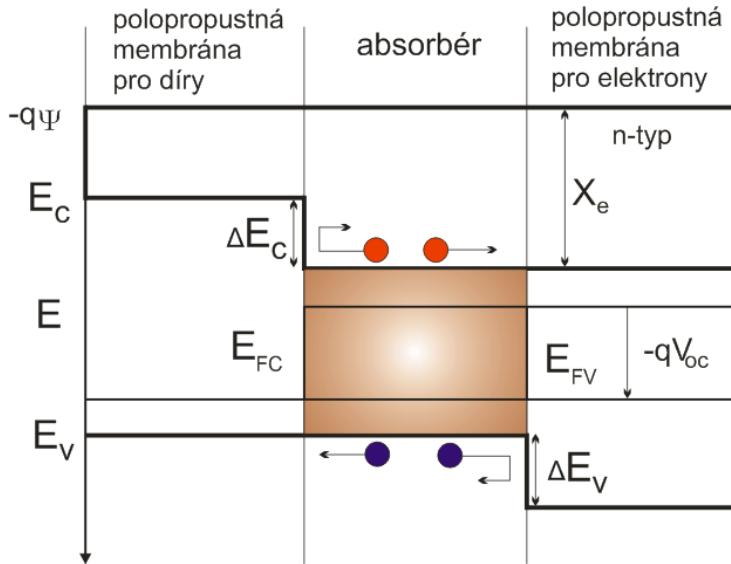
Křemíkové solární články s heteropřechodem používají krystalické křemíkové destičky pro transport a absorpci nosičů a amorfni nebo mikrokrystalické tenké křemíkové vrstvy pro pasivaci a vytvoření přechodu. Vrchní elektroda je obvykle složena z vrstvy transparentního vodivého oxidu (TCO) a kovové mřížky. Křemíkové solární články s heteropřechody mohou dosáhnout vysoké přeměny účinnosti, přesahující 25%, při použití nízkoteplotní výroby, obvykle pod 200 °C, a proto jsou předmětem intenzivního zájmu. Nízká teplota zpracování umožňuje manipulaci s křemíkovými destičkami o tloušťkách méně než 100  $\mu\text{m}$ . Minimalizováním optických, rekombinačních a odporových ztrát je zvyšována jejich účinnost.

Obecně solární články obsahují absorpční vrstvu, v které jsou absorbovány fotony dopadajícího záření generováním párů elektron-díra. K oddělení elektronů a děr polopropustnými vrstvami může dojít na obou stranách absorbéru. Polopropustnými vrstvami selektivně projde jen jeden typ nosičů náboje. Elektrony a díry generované v absorpční vrstvě se musí dostat k těmto polopropustným vrstvám, což vyžaduje tloušťku absorbéru menší než difúzní délky nosičů nábojů.

Membrána propouštějící elektrony a blokující díry je materiál s vysokou vodivostí pro elektrony a malou pro díry. Takové materiály jsou n-typové polovodiče a jejich chování je způsobeno velkým rozdílem koncentrace elektronů a děr. V n-typovém polovodiči, kde jsou díry minoritními nosiči, se mohou elektrony lehce pohybovat a transport děr je naopak limitován díky rekombinačnímu procesu.

Aby se dostalo co nejméně děr z absorbéru do n-typového polovodiče, měla by být ve valenčním pásu na rozhraní energetická bariéra. Toho může být dosaženo použitím n-typového polovodiče se širším zakázaným pásem než má absorbér, a kde je rozdíl valenčních energií zakázaných pásů. Podobně, přechod elektronů z absorbéru do p-typového polovodiče může být potlačen použitím p-typového polovodiče se širším

zakázaným pásem než má absorbér a se schodem (band offset) ve vodivostním pásu. Potřeba tohoto rozdílu znamená, že elektronová afinita  $X_e$  p-typového polovodiče je menší než elektronová afinita absorbéru. Další výhodou membránového materiálu s širokým zakázaným pásem je větší průchod fotonů slunečního záření skrz membránu do absorbéru.



Obr. 2.3: Pásový diagram ideální struktury solárního článku s heteropřechodem v podmínkách otevřeného obvodu, kde  $E_{FC}$  a  $E_{FV}$  jsou Fermiho hladiny pro elektrony a díry

Na Obr. 2.3 je zobrazen solární článek s otevřeným obvodem, kde konce článku nejsou spolu spojeny, a tudíž neprotéká žádný elektrický proud vnějším okruhem. Mezi konci článku může být měřen napěťový rozdíl, tzv. napětí naprázdno  $V_{OC}$  (W. van Sark, Korte, and Roca 2012).

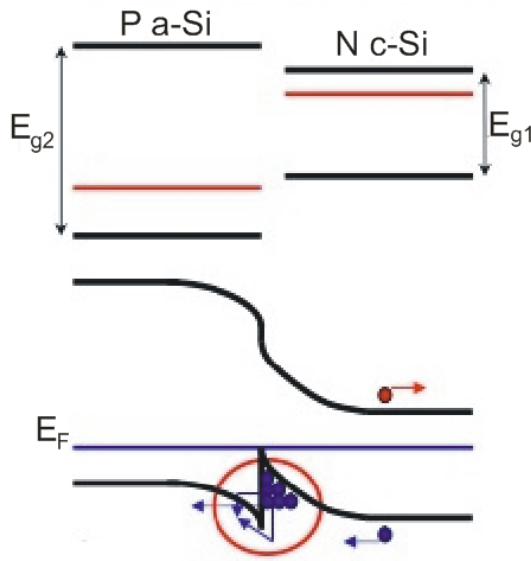
### 2.2.1 Heteropřechody

Asymetrie mezi elektronickou strukturou n-typových a p-typových polovodičů je základním požadavkem pro fotovoltaickou přeměnu energie. Když mají absorbér a membránové materiály rozdílné energie zakázaných pásem, popisujeme přechod jako heteropřechod. Když absorbér a dopované vrstvy jsou stejné materiály, např. krystalický křemík (c-Si), jedná se o homopřechod.

Heteropřechody u solárních článků umožňují využívat širší část slunečního spektra vytvořením kaskády článků citlivých v různých částech spektra.

V okolí musí být co nejméně defektů a dislokací, které by mohly způsobit nezářivou rekombinaci. Nezářivé procesy nevznikají, pokud je vrstva jednoho polovodiče dostatečně tenká, maximálně do desítek nanometrů. Různá šířka zakázaného pásu nebo různý index lomu vytváří oblasti tvořící potenciálové jámy pro elektrony a díry, nebo světlovod pro fotony.

Několik heteropřechodů za sebou tvoří heterostrukтуры. S heterostrukturami se můžeme setkat u polovodičových laserů, elektroluminiscenčních diod (LED), polovodičových detektorů, slunečních fotovoltaických článků, vysokofrekvenčních polovodičových součástek jako jsou tranzistory, nebo u kvantových teček.



Obr. 2.4: (nahoře) Rozdíl mezi pásovými diagramy amorfního a krystalického křemíku u a-Si:H/c-Si heteropřechodu, zakázaný pás amorfního křemíku je širší, červeně jsou znázorněny Fermiho hladiny, (dole) Transport nosičů přes energetickou bariéru na rozhraní a-Si:H/c-Si, kde dochází k tunelování, termionické emisi a tunelování zachycených nosičů

V solárním článku s heteropřechodem může být potlačen přechod minoritního typu nosiče náboje z absorbéru do membránového materiálu. Dochází k rekombinaci minoritního nosiče a vyššímu fotoproudu z článku.

Ve skutečných solárních článcích je pásový rozdíl mezi rozdílnými materiály ve vodivostním i valenčním pásu. To může vést k formování transportních bariér mezi absorbérem a membránami majoritních nosičů. Na Obr. 2.4 můžeme vidět heteropřechod formovaný mezi n-typovým c-Si se zakázaným pásem 1,1 eV a p-typovým a-Si:H se zakázaným pásem 1,7 eV, kde je na rozhraní vytvořena transportní bariéra pro díry. Díry mohou procházet skrz úzký hrot bariéry pomocí tunelování nebo termionickou emisí (W. van Sark, Korte, and Roca 2012).

### 2.2.2 Povrchová rekombinace

Velký význam pro pozorování defektů v solárním článku má speciální případ Shockley-Read-Hallový rekombinace, a tou je rekombinace povrchová. V blízkosti povrchu solárního článku dochází k vysoké rekombinaci a vyčerpání minoritních nosičů náboje.

Povrchovou rekombinaci lze zjednodušeně popsat jako proces, kdy kladný náboj v povrchové oblasti působí na generované minoritní nosiče (u p-typového polovodiče) a přitahuje je směrem k povrchu. Elektron je pak zachycen rekombinačním centrem na povrchu a přechází z vodivostního pásu na energetickou hladinu povrchového rekombinačního centra a do valenčního pásu.

Rychlost povrchové rekombinace je pro většinu polovodičů řádově  $1 \cdot 10^7$  cm/sec. Důvodem vzniku povrchové rekombinace jsou příměsová centra na povrchu, vznikající

hlavně poškozením povrchu při výrobě solárního článku, kdy se vytváří neukončené vazby, na které se pak váží příměsi. Snížení tohoto jevu docílíme povrchovou pasivací termálním růstem  $\text{SiO}_2$ , který se naváže na neukončené vazby a brání vazbám s nečistotami a příměsmi.

Snížení povrchové rekombinace ovlivňuje zkratový proud i napětí na prázdno. Povrchovou rekombinaci v oblasti elektrod snížíme použitím dopované polovodičové vrstvy, pasivaci  $\text{SiO}_2$  v této oblasti spíše nepoužíváme, neboť se pak vrstva chová jako izolátor.

Pro křemík s nepřímou pásovou strukturou (při přeskoku nosiče náboje mezi pásy dochází ke změně hybnosti díky srážce s fononem) jsou důležité nepřímé rekombinace Augerova a Shockley-Read-Hallova, přímé zářivé rekombinace jsou zanedbatelné (Nelson 2003).

### 2.3 Uplatnění křemíkových deskových článků s heteropřechody

Využívání obnovitelných zdrojů energie narůstá od dob využívání fotovoltaických solárních systémů. Fotovoltaický trh roste každý rok, celková instalovaná kapacita světově dosáhla 225 GW v roce 2015 a 294 GW v roce 2016 ('Solar Power Market Update | Power | Report Store | GlobalData' 2017). S nárůstem trhu také dochází ke snižování cen systémů. Cena fotovoltaických modulů klesá a začaly být více důležité náklady na měniče napětí pro převod stejnosměrného na střídavý proud, připevňovací materiál apod. Vyšší účinnost materiálů může redukovat tyto náklady, neboť potřebují méně panelů, střešního prostoru a upevňovacího materiálu. Jednoduchá a levná výroba udělala z křemíkových tenkých vrstev a-Si:H vhodného kandidáta.

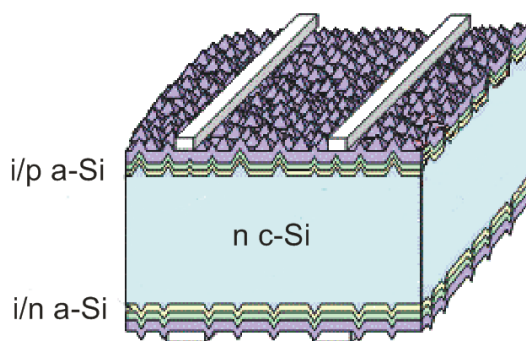
Díky aplikacím a-Si:H v křemíkových tranzistorech u LCD displejů z tekutých krystalů je výroba a-Si:H nejlépe rozvinutá tenkovrstvá technologie. S amorfním křemíkem a jeho aplikacemi přišel jako první LeComber v roce 1979 (P. G. le Comber, Spear, and Ghaith 1979). I přesto, že se zkoumají i jiné materiály jako mikrokrytalický nebo polykrytalický křemík, jsou stále a-Si:H součástky nejvíce využívány ve výrobě plochých obrazovek.

První solární článek skládající se z hydrogenovaného amorfního křemíku byl prezentován Carlsonem a Wronskim v roce 1976 (Carlson and Wronski 1976). Jejich a-Si:H solární článek se strukturou *pin* měl účinnost 2,4%, a tehdy předpověděli teoretický limit a-Si:H solárních článků až na 15%.

V posledních letech se tenkovrstvé solární články z amorfního křemíku (a-Si:H) prosadily jako spolehlivé fotovoltaické struktury za nižší cenu s velkým potenciálem v integrované fotovoltaice na budovách (Eke and Senturk 2013; Meillaud et al. 2015), a v multipřechodových zařízeních, kde jsou použity jako vrchní vrstvy (Multone et al. 2015; Merdzhanova et al. 2013; Chang et al. 2012). Stále se pracuje na zvýšení jejich účinnosti, aby byly konkurenceschopné. Staebler-Wronského efekt a velký pokrok v jiných tenkovrstvých technologiích způsobil menší využití amorfních křemíkových solárních

článků v poslední době. Pro snížení SWE se používají techniky podporující zachyt světla prostřednictvím antireflexních povlaků, texturovaných kontaktů nebo reflexních zadních elektrod (Beyer, Hüpkas, and Stiebig 2007). Výkony článků se mohou předpovídat podle vlastností materiálů použitých při jejich výrobě, proto se do struktur zavádí různé slitiny.

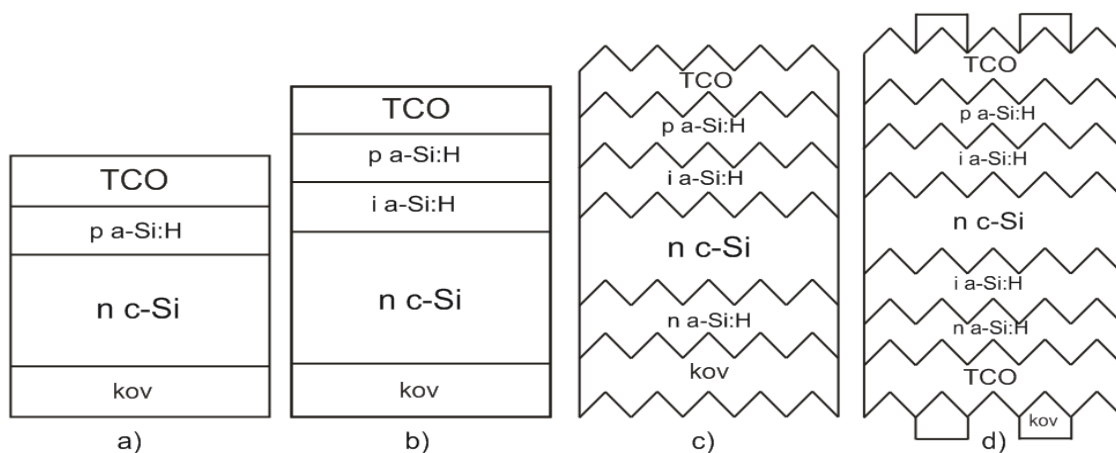
Na Obr. 2.5 je schematická struktura c-Si solárního článku s heteropřechodem, známá jako HIT solární článek. Název HIT znamená heteropřechod s intrinsickou tenkou vrstvou. N-typová c-Si deska je obvykle texturovaná k účinnému zachycení světla. Intrinsická vrstva a-Si:H o tloušťce několika nm slouží k pasivaci a je nanášena na obou stranách c-Si vrstvy. P-typová vrstva a-Si:H je nanášena na jedné straně sloužící jako emitor, zatímco n-typová a-Si:H vrstva je na další straně k formování zadního povrchového pole (BSF). TCO vrstvy jsou nutné pro lepší transport nosičů ke kontaktům, protože a-Si:H vrstvy jsou tenké a vysoce odporové. Začlenění TCO a a-Si:H vrstev v HIT solárních článcích způsobuje absorpční ztráty, snižuje zkratovou proudovou hustotu  $J_{SC}$  a účinnost článků.



Obr. 2.5: Struktura solárního článku HIT (tenkovrstvý článek s heteropřechodem a intrinsickou vrstvou) vyrobeného firmou Sanyo

U heteropřechodových článků jsou redukovány nedostatky, jako je silná teplotní degradace výkonu u c-Si článků nebo snížení výkonu při osvětlení u tenkovrstvých a-Si:H solárních článků. Zlepšení nedostatků u HIT článků napomáhá tloušťka a-Si:H vrstvy, která je pouze několik nanometrů (Sawada et al. 1994).

První solární článek HIT s heteropřechodem a účinností 12,3% byl představen firmou Sanyo v roce 2001. Jeho struktura se vývojem měnila, jak můžeme vidět na Obr. 2.6 a v roce 2008 dosáhly jejich HIT solární články účinnosti 22,8%.



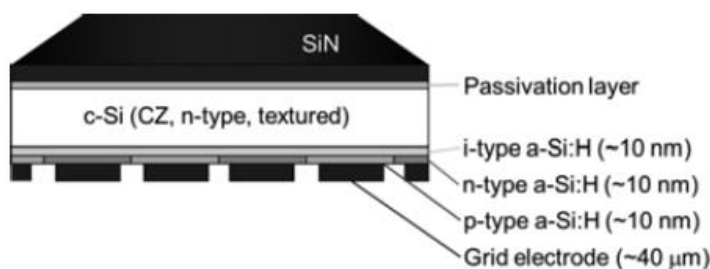
Obr. 2.6: Vývoj struktur HIT solárních článků firmy Sanyo (a, b, c, d), viz text.

Do struktury na Obr. 2.6b začlenili tenkou intrinsickou a-Si:H vrstvou, která měla za úkol pasivovat přerušené vazby na povrchu c-Si.

Výkon HIT článků byl dále zlepšen texturovaným povrchem desky pro lepší zachytávání světla a zadním povrchovým polem. Tuto strukturu můžeme vidět na Obr. 2.6c. Náhodně texturované povrchy pomáhají redukovat povrch reflexe a zvýšit průměr délky optické cesty ve waferu, čímž vzrůstá  $J_{sc}$ . Texturovaný povrch ale také zvyšuje celkový povrch oblasti, kde se mohou tvořit defekty. Zařazení texturovaného povrchu a BSF zvýšilo účinnost HIT solárních článků na 18,1%.

Dalším krokem byla oboustranná pasivace waferu, schéma vidíme na Obr. 2.6d. To vedlo ke zvýšení  $V_{oc}$  na 0,717 V a účinnosti na 21,3%. Symetrická struktura umožňuje výhodné osvětlení zařízení z obou stran. Sanyo prezentovalo HIT solární články s 22,8% účinností při použití waferů o tloušťce jen 98  $\mu m$  (Kawai and Microdevices 2009). Tyto struktury dosáhly  $V_{oc}$  743 mV, tato hodnota je stejná jako nejvyšší hodnota  $V_{oc}$  dosažená u krystalických křemíkových solárních článků.

Dále strukturu HIT solárních článků využívá ve svých fotovoltaických zařízeních firma Panasonic. V roce 2014 představili jedinečnou strukturu zadních kontaktů, kdy elektrody jsou přivedeny pouze z jedné strany článku, a tím redukuje optické ztráty z přední elektrody. Tato struktura snižuje rekombinační ztráty a dosahuje jedné z nejvyšších světových účinností pro tenkovrstvé křemíkové články, a to 25,6%. HIT články také dosahují lepších hodnot zkratového proudu procházejícího solárním panelem.



Obr. 2.7: Struktura HIT solárního článku krystalického křemíku s heteropřechodem a zadním kontaktem od firmy Panasonic (Masuko et al. 2014)

Solární článek má strukturu, kterou můžeme vidět na Obr. 2.7. Vrstva krystalického křemíku typu n má na přední straně texturovanou strukturu a tloušťku přibližně 150  $\mu\text{m}$ . Na horní ploše c-Si vrstvy byla nanášena pasivační vrstva s dobrou průhledností a nízkou rychlostí povrchové rekombinace a na ní vrstva nitridu křemíku (SiN) obecně působící jako antireflexní vrstva namísto používané přední TCO vrstvy. Intrinsická vrstva a-Si:H a dopované a-Si:H vrstvy, které jsou n- nebo p-typové, byly nanášeny na zadní ploše c-Si vrstvy. Na n- a p-typových a-Si:H vrstvách byly vyrobeny elektrolytickým pokovováním mřížky elektrod o tloušťce několika desítek mikrometrů.

Zkratový proud  $J_{sc}$  se umístěním elektrod pouze na zadní stranu zvýšil na 41,8  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , účinnost dosáhla 25,6%. Zvýšení spektrální externí kvantové účinnosti EQE (podíl počtu excitonů (párů elektron + díra) k počtu fotonů dopadajících na fotovoltaický článek) nastalo v širokém rozsahu vlnových délek mezi 300 a 1000 nm. Díky odstranění ztrát stíněním přední mřížkou elektrody se zvýšila účinnost o několik procent v rozsahu dlouhých vlnových délek (500 až 1000 nm). Nárůst v rozmezí krátkých vlnových délek (300-500 nm) byl pravděpodobně důsledkem snížené ztráty absorpcí v TCO vrstvě díky vrstvě nitridu křemíku a pasivační vrstvě s větší průhledností. Tyto výsledky ukazují, že světlo efektivněji dosáhne křemíkového waferu u článků, které mají elektrody pouze na zadní straně (Masuko et al. 2014).

Tyto HIT články firmy Panasonic dosáhly napětí naprázdno 0,740 V, což ukazuje na snížení ztrát rekombinací nosičů náboje. Podobné výsledky získali i o rok dříve se standardní strukturou, kdy je elektroda přivedena na čelní plochu (Taguchi et al. 2013).

I když se povrchové rekombinační ztráty zvýšily, odporové ztráty byly sníženy přibližně o 25% ve srovnání s obvyklou strukturou HIT solárních článků. Důsledkem těchto hodnot ztrát bylo dosažení vysokého F.F., a to 0,827, který je srovnatelný s hodnotou 0,830 pro solární články firmy SunPower s účinností 25,0 % (Smith et al. 2014), (Masuko et al. 2014).

Další uplatnění a-Si:H můžeme nalézt u a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$  multipřechodů nebo  $\mu\text{c-Si:H}$  nanostruktur v a-Si:H matici.



Pohled na využití  $\mu\text{-Si:H}$  n-typové vrstvy v a-Si:H solárních článcích nám poskytuje studie z roku 2016 (Fortes et al. 2016), kde se snažili zvýšit zkratový proud jednovrstvých a-Si:H *pin* solárních článků použitím  $\mu\text{-Si:H}$  n-typové vrstvy.

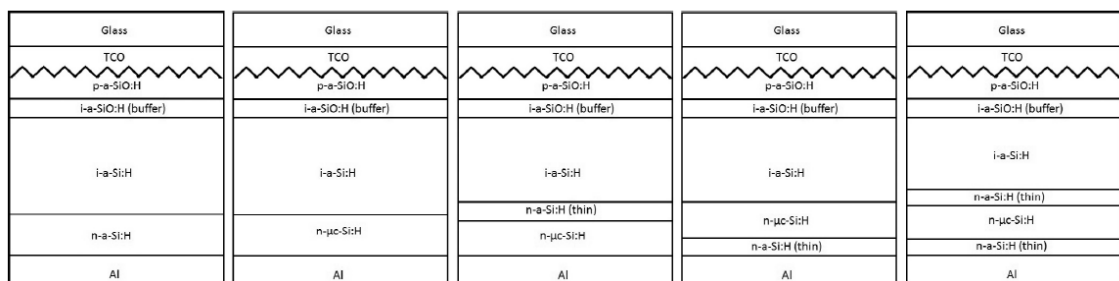
Použitím mikrokrytalické křemíkové  $\mu\text{-Si:H}$  n-typové vrstvy se zvýšila  $J_{\text{sc}}$  *pin* a-Si:H solárního článku (Chang et al. 2011). Tento materiál je méně defektní, neboť pouze asi 35% z  $\mu\text{-Si:H}$  struktury je amorfní, koncentrace přerušovaných vazeb je menší než v a-Si:H a rekombinace v n-typové vrstvě se sníží.  $\mu\text{-Si:H}$  má užší zakázaný pás než a-Si:H. Při výměně n-typové vrstvy a-Si:H za  $\mu\text{-Si:H}$  se potenciál přechodu nemůže zlepšit a dochází pouze k malé změně  $V_{\text{oc}}$  a malému zvýšení celkové účinnosti.

Struktura a-Si:H solárního článku připravená metodou PECVD má následující složení: sklo/TCO/p-a-SiC:H/i-a-Si:H/n-a-Si:H/AZO/Al. Dopované vrstvy mají tloušťku kolem 10-20 nm, zatímco absorpční intrinsická vrstva má 200 nm. Stejná struktura byla zachována pro mikrokrytalické vzorky, pouze n-typová vrstva je částečně vyrobená z  $\mu\text{-Si:H}$ .

Optický záchyt v tenké vrstvě a-Si:H se používá pro snížení Staebler–Wronského efektu. TCO má náhodnou texturu umožňující rozptyl světla, čímž se zvyšuje absorpce v i-vrstvě. Pro zvýšení absorpce méně energetických fotonů mají články hliníkový zadní reflektor. Byla použita 2D simulace Sentaurus TCAD pro charakteristiku a-Si:H vrstvy, měření kontinuální hustoty stavů, rekombinace a generace lokalizovaných stavů v pásu mobility, modelování heteropřechodů a texturovaných vrstev.

J-V křivka ukazuje zlepšení  $J_{\text{sc}}$  přidáním  $\mu\text{-Si:H}$  do n-typové vrstvy, napětí naprázdno se sotva mění. Výměnou n-typové vrstvy a-Si:H za  $\mu\text{-Si:H}$  v solárním článku se zlepšuje účinnost. Zvýšení rozdílu vodivosti v rozhraní mezi intrinsickou a n-typovou vrstvou přispívá k transportu nosičů. Díry narazí na bariéru při přechodu na katodu, zatímco je podporován transport majoritních elektronů ke kontaktu (Fortes et al. 2016).

Použití vhodné dvojvrstvy n- $\mu\text{-Si:H}$ /n-a-Si:H by mohlo zlepšit výkonnost a-Si solárních článků. Na Obr. 2.8 jsou znázorněny struktury článků použité ve studii z roku 2016 (Mandal et al. 2016).



Obr. 2.8: Struktury solárních článků (Mandal et al. 2016)

Vložení vrstvy n- $\mu\text{-Si:H}$  (Obr. 2.8b) namísto n-a-Si:H (Obr. 2.8a) se zvýšily naměřené hodnoty  $I_{\text{sc}}$ ,  $V_{\text{oc}}$ , FF,  $\eta$  o 4,9%, 1,2%, 2,8% a účinnosti o 9,1%. Za zvýšení  $I_{\text{sc}}$  a FF může vyšší vodivost n- $\mu\text{-Si:H}$  vrstvy oproti n-a-Si:H vrstvě. Ke zlepšení  $V_{\text{oc}}$  dochází díky nižší

aktivační energii n- $\mu$ c-Si:H vrstvy v porovnání s n-a-Si:H. Jedním z hlavních parametrů u mikrokrytalických tenkých vrstev je ředění vodíku  $R_{\text{H}}$ . Při vyšším ředění vodíku může dojít k poškození i-a-Si:H/n- $\mu$ c-Si:H rozhraní leptáním vodíkem  $\text{H}_2$ . Pro minimalizaci tohoto efektu byla vložena mezi vrstvy tenká (20 Å) n-a-Si:H vrstva (Obr. 2.8c). Ale výsledky měřených veličin se zhoršily, účinnost se snížila o 7,76%. To ukazuje, že vyšší ředění vodíku pro nanášení n- $\mu$ c-Si:H vrstvy má vliv na i-a-Si:H/n- $\mu$ c-Si:H rozhraní.

Pomocí tenké n-a-Si:H vrstvy v rozhraní n- $\mu$ c-Si:H/kov (Obr. 2.8d), byly získány nejlepší výsledky I-V charakteristiky. Snížením tloušťky n-a-Si:H na 10 Å bylo dosaženo nejlepších výsledků,  $I_{\text{sc}}=13,89$  mA,  $V_{\text{oc}}=0,903$  V,  $\text{FF}=75,5\%$  a účinnost 9,46%. (Mandal et al. 2016).

## Využití nanočástic ve fotovoltaice

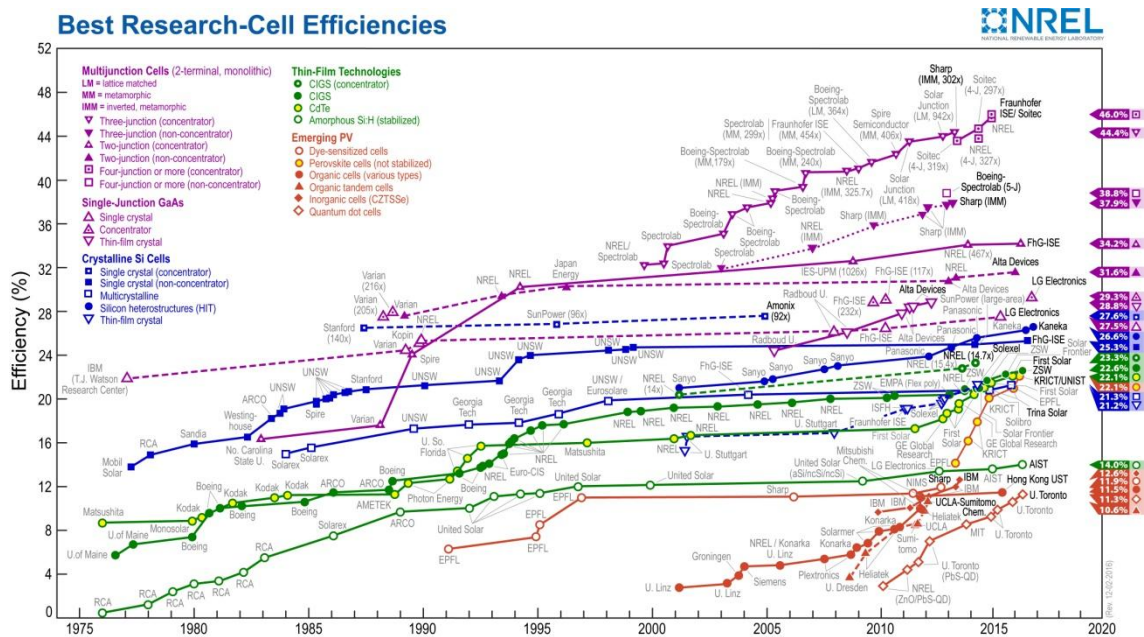
Křemíkový tenký film může být vyroben jako plochá vrstva, nebo může být formován do částic nebo drátů nanometrové velikosti.

Nadějně aplikace tenkovrstvých solárních článků přináší křemíkové nanodrátky a struktura s radiálním přechodem. Tyto struktury zkoumají např. v LPICM (L'École polytechnique - Université Paris-Saclay), kde prokázali účinnost 8,14% a snížení vlivu světlem indukované degradace (Hama et al. 1983). Nanodrátky se nechávají růst metodou pára-kapalina-pevná látka (VLS), která se dále dělí na epitaxi z molekulárních svazků (MBE) nebo chemickou depozici z plynné fáze (CVD) (Nama Manjunatha and Paul 2017; Mrazkova et al. 2017; Yu et al. 2016). Depozice se provádí na katalytickém povrchu kovových nanočástic, které zvyšují rychlost nanášení křemíku. Používají se např. Au, Pt, Pd, Ag, Cu a Ni nanočástice. Přebytek křemíku se sráží na rozhraní nanočástice a povrchu substrátu a dochází k růstu. Na křemíkový nanodrát o délce několika stovek nanometrů se nanáší *pin* tenké křemíkové vrstvy.

Grafen-křemíkové (Gr-Si) solární články jsou také zkoumány v posledních letech (Xu et al. 2016; Meng et al. 2016). Ale grafen má malou koncentraci nosičů a není vhodný pro výrobu vysoce výkonných solárních článků. Chemické dopování je efektivní způsob zlepšení koncentrace nosičů, ale takto připravené články nejsou stabilní a trpí degradací. Novou cestou k výrobě vysoce účinných Gr-Si solárních článků pro fotovoltaické aplikace by mohlo být foto-indukované dopování Pt nanočástic pro grafen založené na přenosu náboje. Zařízení má vynikající stabilitu na vzduchu, podařilo se dosáhnout účinnosti 7% a předpokládá se účinnost až 10% při použití antireflexní  $\text{TiO}_2$  vrstvy (Huang et al. 2017).

Dopování grafenu dusíkem také zlepšilo jeho vlastnosti a vliv na tepelnou stabilitu a elektrické vlastnosti grafen/n-typových Si solárních článků (Han et al. 2017).

Vysoké účinnosti 12,35% bylo dosaženo u heteropřechodu GQDs (grafenové kvantové tečky)/n-Si, kde byla vrstva grafenu použita jako horní transparentní elektroda k zajištění účinné absorpce světla a k transportu nosičů. Oproti nulovému zakázanému pásu grafenu, mají grafenové kvantové tečky jedinečnou pásovou strukturu, neslouží jen k transportu děr a usnadnění oddělení foto-generovaných párů elektron-díra, ale také působí jako blokující vrstva elektronů k potlačení rekombinace nosičů na anodě (Diao et al. 2017).



Obr. 2.9: NREL vývoj nejvíce účinných solárních článků (Photovoltaic Research | NREL' 2016)

Podle NREL (Národní laboratoř energie z obnovitelných zdrojů), která pravidelně zveřejňuje tabulku institucí s nejlepšími dosaženými účinnostmi různých typů solárních článků, se v roce 2016 nově podařilo překonat účinnost 25,6% HIT solárních článků firmy Panasonic, a to heterostrukturním článkům HIT japonské firmy Kaneka, kde docílili účinnosti 26,6% (Photovoltaic Research | NREL' 2016). Výsledku bylo dosaženo kombinací heteropřechodové technologie s použitím vysoce kvalitního amorfního křemíku, nízké odporové elektrody a struktury zadního kontaktu, při které se zachytí více sluneční energie.

## 2.4 Uplatnění počítačových simulací u tenkovrstevných článků

Dostupné simulační programy jako jsou AFORS-HET nebo PC1D umožňují snadný přístup k jednodimenzionálním simulacím solárních článků a dalších elektronických zařízení. Snadno se s nimi manipuluje a poskytují dostatečně přesný popis většiny fyzikálních jevů důležitých pro tato zařízení. Pro studium a zlepšení solárních článků je porozumění všem jevům velmi důležité a k tomu nám právě tyto simulační programy pomáhají. Vliv a vlastnosti příslušných parametrů amorfních nebo krystalických křemíkových solárních článků s heteropřechody jsou zkoumány použitím takových simulátorů.

AFORS-HET (Automat FOR Simulation of HETero-structures - automat na simulaci hetero-struktur) software je založen na řešení jednorozměrné Poissonovy rovnice a rovnice kontinuity pomocí Shockley-Read-Hall statistické rekombinace, což je široce používáno k simulaci heteropřechodových solárních článků. AFORS-HET poskytuje pohodlný

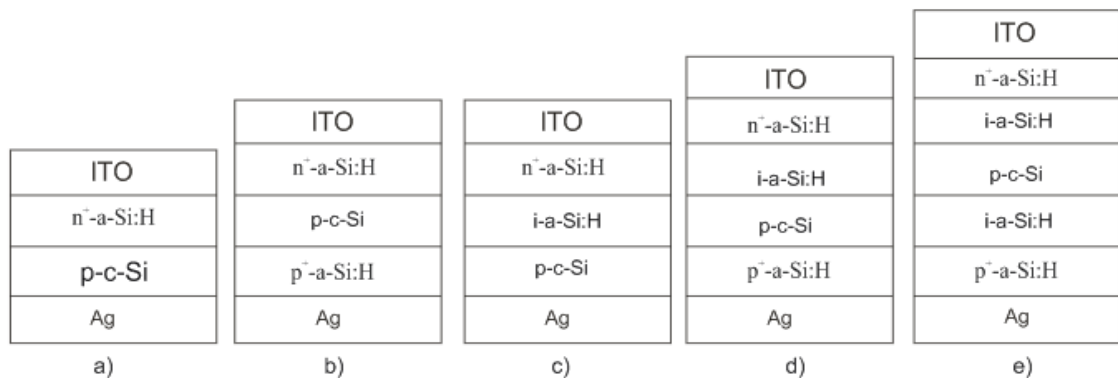
způsob, jak zhodnotit roli různých parametrů spojených s výrobními procesy solárních článků, jako je tloušťka, dotační koncentrace, životnost minoritních nosičů, defekty rekombinací, zakázaný pás a odpor.

Simulační program AFORS-HET byl využit k modelování transportu nosičů skrz tunelovou bariéru. Program umožňuje výpočet tunelového napětí mezi dvěma polovodičovými vrstvami nebo mezi kovovým kontaktem a polovodičovou vrstvou. V simulačním programu tunelová mezivrstva funguje jako membrána, která upravuje proud na rozhraní polovodiče/tunelové vrstvy. Je ukázáno, že tunelovou vrstvou roste selektivita kontaktu pro extrakci děr a může být dosažena vysoká účinnost. Tunelová bariéra se chová jako blokátor elektronů a můžeme dosáhnout vyššího napětí. Měněním pouze tloušťky p-c-Si vedlo k maximální přeměně účinnosti energie 25% pro 5 nm tenkou p-c-Si vrstvu, kde bariéry elektronů i děr byly 2 eV velké. Vložení tunelové bariéry do rozhraní kov/p-c-Si se zlepšil zkratový proud. (Varache et al. 2015).

Ultra tenké křemíkové vrstvy se používají pro pasivaci c-Si povrchu a zlepšení selektivity elektronů a děr, vyšší selektivitu nosičů zajišťuje právě tunelová bariéra, kterou musí nosiče nábojů překonat.

Numerické simulace HIT solárních článků se zaměřily na optimalizaci základních parametrů, jako je tloušťka a-Si:H emitorové vrstvy, koncentrace dopování vnitřní a-Si:H vrstvy, hustota defektů na rozhraní, pásové rozdíly, odpor p-typového křemíkového substrátu a výstupní práce transparentního vodivého oxidu (Dao et al. 2010; Mishima et al. 2011).

Simulací HIT solárních článků s intrinsickou vrstvou pomocí softwaru AFORS-HET bylo zjištěno, že poruchové stavy na horní straně a-Si:H/p-c-Si ovlivňují výkon HIT článků více než ty, které se nachází na spodní straně a-Si:H/p-c-Si rozhraní. Vázané náboje na obou stranách rozhraní c-Si destičky měly opačný efekt. Optimalizací hustoty defektů a vázaných nábojů na rozhraních bylo dosaženo simulované účinnosti 29,19% (Oppong-Antwi et al. 2017). Jednoduché články s heteropřechodem na Obr. 2.10a měly nejnižší účinnost, ale ta byla stále podstatně vyšší než u konvenčních a-Si:H *pin* tenkovrstvých solárních článků. Přední a zadní i-a-Si:H vrstvy pasivují obě strany c-Si vrstvy. Nejvyšší účinnost fotoelektrické přeměny 29,72% bylo dosaženo pomocí oboustranných článků na Obr. 2.10e.



Obr. 2.10: Různé HIT struktury solárních článků použité v simulacích (Oppong-Antwi et al. 2017)

V simulačních programech můžeme dobře simulovat vliv rozhraní vrstev, pásové struktury a vliv výstupní práce transparentního vodivostního oxidu (TCO). Výkon solárních článků je hodně ovlivněn výstupní prací TCO a pásovými posuny heteropřechodového rozhraní a-Si:H/c-Si. Snižováním rekombinací na rozhraní můžeme zvýšit účinnost solárních článků (Belfar 2015). Snížením rekombinací na rozhraní na minimální hodnotu se podařilo dosáhnout simulované účinnosti 27,37% pro HIT solární článek TCO/p-a-Si:H/i-a-Si:H/n-c-Si/i-a-Si:H/n<sup>+</sup>-a-Si:H/Al se strukturou zadního kontaktu (Wen et al. 2013).

Podobné simulované účinnosti 27,02% bylo dosaženo optimalizací tloušťek vrstev u oboustranného solárního článku se strukturou zadního kontaktu ITO/n-a-Si:H/i-a-Si:H/p-c-Si/i-a-Si:H/p<sup>+</sup>-a-Si:H/kov. Tloušťky vrstev byly pro vrstvy n-a-Si:H 6 nm, pro i-a-Si:H 3 nm a pro c-Si 200 μm (Dwivedi et al. 2013). Simulováním optimalizování tloušťek p- a n-tyrového zakázaného pásu ovlivňujeme účinnost a-Si:H, s 5 nm p-tyrovou vrstvou se dosáhlo účinnosti 17,88% a pro p-tyrový zakázaný pás se naměřilo 2,2 eV (Singh, Kumar, and Dwivedi 2012).

Dále můžeme simulovat výši dopování vrstev. Vyšší koncentrace dopování v p-tyrové a-Si:H vrstvě zvýšila elektrické pole v absorpční vrstvě, zatímco nízké koncentrace přerušovaných vazeb v intrinsické vrstvě vedly ke snížení rekombinací (Fortes, Belfar, and Garcia-Loureiro 2016).

## 3 Materiály a metody

### 3.1 Metody nanášení tenkých vrstev hydrogenovaného amorfního nebo nanokrystalického křemíku

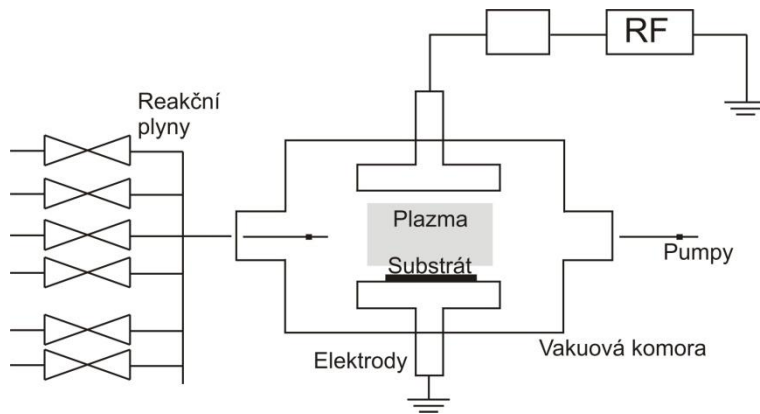
Tenká vrstva křemíku je obvykle vyrobena pomocí chemické depozice z plynu nebo kapalného roztoku obsahující křemíkové sloučeniny, kde probíhá růst na substrátu směrem zdola nahoru.

Dříve byly amorfní křemíkové vrstvy vyráběny fyzikální depozicí par, tj. napařováním, nebo rozprašováním. Tyto vrstvy trpěly vysokou koncentrací defektů (okolo  $10^{19}$  defektů na  $\text{cm}^3$ ) a špatnou elektronickou kvalitou s nestálou vodivostí (Ballif et al. 2010). Nebylo možné je dopovat substitučními donory a akceptory a tak dosáhnout p-typového nebo n-typového dopování polovodiče, neboť hustota energetických stavů uvnitř zakázaného pásu vytvořená díky přerušným vazbám byla mnohem vyšší než typická hustota příměsí.

Později metodou doutnavého výboje v nízkém tlaku silanu a směsi vodíku se zlepšily elektronické vlastnosti amorfního křemíku (R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. F. Sterling 1969). Mohla za to vodíková ukončení přerušných vazeb, odstraňující defekty a lokalizované stavy v zakázaném pásu. Nicméně, i nadále se díky své nízké ceně, bezpečnosti a jednoduchosti využívá fyzikální plynná depozice, tzv. laserová ablace, pro nanášení křemíku v řádech nanometrů, oxidu křemičitého nebo nitridových vrstev (Drinek et al. 2001). Magnetronové napařování a napařování jsou také nadále základními metodami pro nanášení kovů a transparentních vodivých oxidových elektrod.

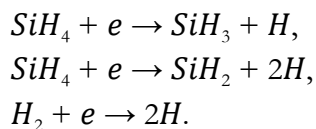
#### 3.1.1 Chemická depozice z plynné fáze podporovaná plazmatem (PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) v doutnavém výboji

Metoda chemické depozice z plynné fáze podporovaná plazmatem (PECVD) je dnes nejúčinnější metodou pro depozici tenkých vrstev křemíku s dobrou elektronickou kvalitou a pro výrobu tenkovrstvých elektronických zařízení. PECVD reaktor se skládá z vakuové komory a dvou paralelních elektrod (v tzv. kapacitním uspořádání). Jedna elektroda je připojena k radiofrekvenčnímu (RF) generátoru a protielektroda je uzemněna (ať už přímo nebo přes kondenzátor, má-li být na plovoucím potenciálu). Vakuová komora je odčerpávána turbomolekulární a předčerpávací pumpou. Během vlastní depozice je naplněna směsí procesních plynů, které se mezi elektrodami rozkládají plazmatem. Ve vakuové komoře se tak vytváří radikály a ionty, které se pohybují difúzí nebo působením elektrického pole (v případě iontů) směrem k substrátu. Substráty jsou obvykle umístěny na jedné z elektrod. Schéma takovéto aparatury můžeme vidět na Obr. 3.1.

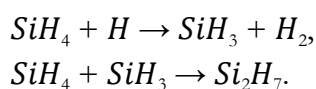


Obr. 3.1: Schéma PECVD reaktoru

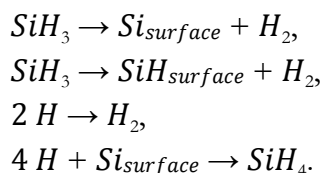
Proces depozice křemíkové vrstvy ze silanu a vodíku probíhá v několika krocích. Silan disociuje v plazmě mj. na radikály  $\text{SiH}_3$  a  $\text{H}$ . Vrstva roste navázáním  $\text{SiH}_3$  radikálů na přerušené vazby na povrchu, které vznikají nárazy iontů, při kterých se odstraňuje vodík z povrchu rostoucí křemíkové vrstvy. Ostatní silanové radikály ( $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_n$ ) a ionty ( $\text{SiH}_3^+$ ,  $\text{SiH}_2^+$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_n^+$ ) jsou za normálních depozičních podmínek méně časté. Depozici můžeme popsat chemickými reakcemi, které mohou být rozděleny do tří skupin. Elektronový vliv disociace silanu a vodíku v plazmě popisují následující rovnice (Dříněk et al. 2002).



Radikály reagují mezi sebou, se silanem, s vodíkem a difundují směrem k substrátu na elektrodě, kde dochází k rekombinaci vodíku a křemíkové vrstvy. Reakce radikálů v plazmě jsou následující:



Reakce silanových radikálů na povrchu rostoucího amorfního nebo mikrokrytalického křemíkového filmu jsou:



Tyto rovnice popisují depozici křemíkových radikálů, včlenění atomů křemíků do křemíkové vrstvy, navázání vodíku do Si-H vazeb, leptání vodíkem a vodíkovou rekombinací na povrchu křemíkové vrstvy.

$\text{Si}_{\text{surface}}$  představuje a-Si:H nebo  $\mu\text{-Si:H}$  povrchovou vrstvu. Množství vodíku potřebného k včlenění do vrstvy a k nasycení přerušných vazeb může být kolem 10%. Množství

vodíku určuje vztah mezi růstem a leptáním vrstvy a určuje stupeň krystalinity, poměr amorfni a mikrokystalické fáze křemíku ve výsledné struktuře. Vyšší poměr vodíku k silanu způsobuje pomalejší a více uspořádaný růst. Vyšší koncentrace vodíku v plazmě způsobuje zvýšení plazmatického leptání méně uspořádaného amorfniho křemíku a více uspořádaný mikrokystalický křemík zůstává v křemíkové tenké vrstvě. Vyšší koncentrace vodíku také snižuje rychlost depozice, neboť křemíkové přerušené vazby v horní části rostoucí vrstvy jsou s větší pravděpodobností vázány vodíkem než silanovými radikály. Horní křemíkové vrstvě zabere více času srovnat se do uspořádanější struktury.

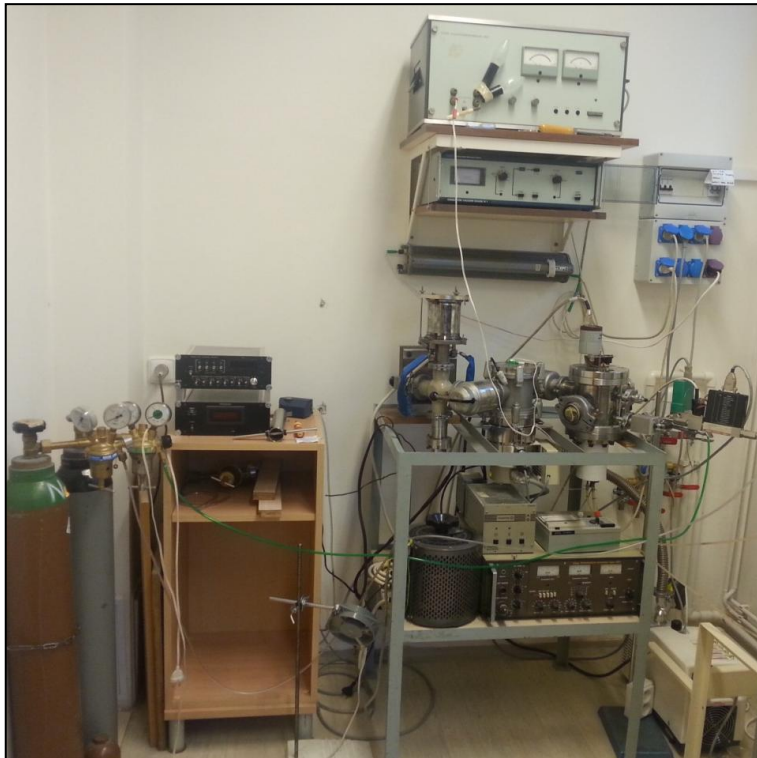
Na růst vrstvy má také vliv teplota substrátu, radiofrekvenční výkon, tlak a vzdálenost elektrod. Teplota podložky ovlivňuje kvalitu křemíkového filmu nejvíce, obvykle je nastavena pod 350 °C. Při nižší teplotě jsou nanášeny vrstvy s vyšším obsahem vodíku, a proto roste a-Si:H s mírně větším zakázaným pásem. Vyšší teploty jsou vhodnější pro růst  $\mu$ c-Si:H. U amorfniho křemíku dochází při vyšší teplotě než 350 °C k vývoji vodíku a zhoršuje se kvalita a-Si:H vrstvy v důsledku vodíkových ztrát (Curtins, Wyrsh, and Shah 1987).

Rychlost nanášení křemíkové vrstvy s dobrou kvalitou v radiofrekvenčním PECVD se pohybuje v rozmezí od desetin až do jednotek mikrometrů za hodinu. Vyšší rychlosti můžeme dosáhnout zvýšením RF výkonu, ale to může vést k tvorbě křemíkového polyhydridového prášku v plazmě, který znečišťuje křemíkový film. Zvýšením frekvence dodávky plazmy můžeme dosáhnout vyšší depoziční rychlosti bez práškového znečištění. K tomu potřebujeme vysokofrekvenční generátor (VHF systém) s velmi vysokými frekvencemi v rozmezí 25-150 MHz (Wagner and Ellis 1964). Takto připravené vrstvy mají konstantní optické a elektrické vlastnosti. Nevýhodou VHF PECVD systému je méně rovnoměrné nanášení, které je problém hlavně u velkoplošných PECVD reaktorů.

### ***3.1.1.1 Postup měření***

Křemíkové vrstvy jsem nanášela na dva substráty, na sklo s titanovými kontakty a na p-typový dopovaný křemík. Připravila jsem si 6 vzorků. Nejprve jsem očistila skleněné destičky Corning C7059 ethanolem, destilovanou vodou a kyselinou chlorovodíkovou pro odstranění oxidu z povrchu. V napařovacím přístroji jsem na ně nanasla přes masku proužky titanových elektrod pro charakterizaci vzorků pomocí elektronických měření. Vzorky jsem vložila do vakuové komory, kde byla kovová nádoba s titanem. Po zapnutí přístroje a vytvoření dostatečného vakua, se do nádoby s titanem přivedl proud, došlo k zahřátí materiálu a ten se začal odpařovat. Odpařováním došlo k nanesení vrstvy titanu na skleněné vzorky.





Obr. 3.2: Vakuová napařovačka (AV ČR)



Obr. 3.3: Vrstva titanových kontaktů na skleněném substrátu

Titanový materiál jsme vybrali díky jeho odolnosti, stabilitě, nízké oxidaci, dobré vodivosti, nižší ceně a snadné práci s ním. Zlaté kontakty by byly, co se týče vodivosti, lepší, ale kontaminací křemíkové vrstvy atomy zlata by se ve vrstvě vytvořila rekombinační centra, zhoršila by se její kvalita a mohlo by také dojít ke kontaminaci depoziční komory. Měď má také dobrou vodivost, ale snadno oxiduje, taktéž hliník, proto se nám titanové elektrody zdály nejvhodnější.

Křemíkové destičky jsem čistila ethanolem, destilovanou vodou a kyselinou fluorovodíkovou, která odstranila povrchový kyslík. Na takto očištěné a připravené vzorky jsem mohla nanést vrstvu křemíku pomocí PECVD.

Zapnula jsem celou aparaturu a počítač. Otevřela jsem přívod vody pro chlazení a ventily k tlakovému dusíku, který ovládá pneumatické ventily a proplachuje pumpy od zbytkového silanu. Otevřela jsem ventily přívodů procesních plynů u aparatury, odtahy a přívody plynů z tlakových bomb umístěných venku. PECVD má dvě vakuové komory, vkládací a depoziční, každá z nich má svou turbomolekulární a předčerpávací pumpu. Vzorokly jsem vložila do vkládací vakuové komory, kterou jsem nechala odčerpat. Nastavila jsem v počítači postup nanášení křemíkové vrstvy s dobami depozic, tlakem procesu a ředěním plynů. Vzorokly jsem přesunula do vakuové depoziční komory, kterou jsem poté uzavřela a spustila proces depozice.

Depozice probíhaly ve vakuové komoře při teplotě substrátu kolem 170 °C a radiofrekvenčním (40 MHz) výkonu dodávaném do plazmatu 5 W.

U každého vzorku probíhala depozice stejně, proces můžeme vidět v Tab. 3.2. U dalších vzorků jsem jen měnila poměr ředění silanu a vodíku a jejich průtok v cm<sup>3</sup>/s za standardních podmínek (1 atm, 25°C). Měnila jsem hodnoty průtoku tak, aby vyšel správný poměr vodíkového ředění. Použila jsem hodnoty 1:40, 1:30, 2:40, 4:40, 7:35, 1:50 pro vodíkové ředění R<sub>H</sub> postupně 40, 30, 20, 10, 5 a 50 jak můžeme vidět v Tab. 3.1.

vzorek č.	R <sub>H</sub> = [H <sub>2</sub> ]/[SiH <sub>4</sub> ]	SiH <sub>4</sub> [sccm]	H <sub>2</sub> [sccm]
1	50	1	50
2	40	1	40
3	30	1	30
4	20	2	40
5	10	4	40
6	5	7	35

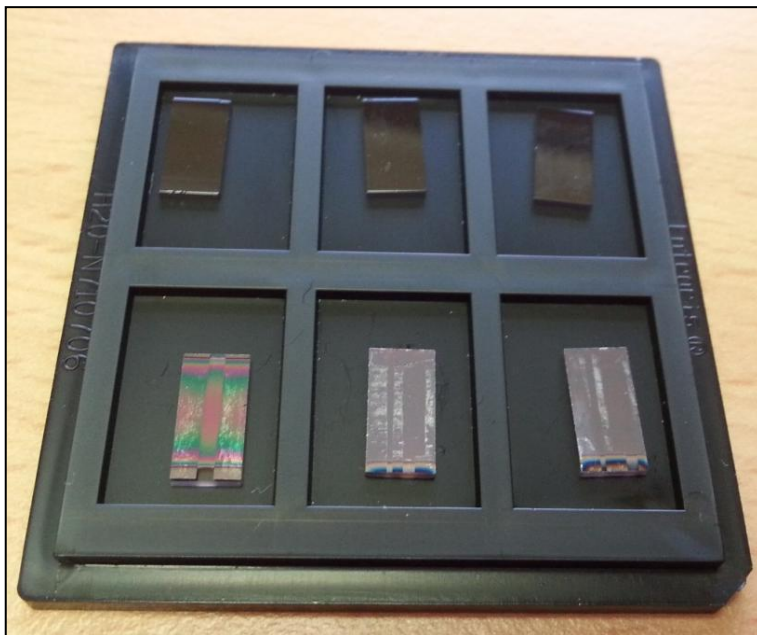
Tab. 3.1: Přípravené vzorky a jejich vodíkové ředění nastavené při procesu depozice v PECVD aparatuře

	p [Pa]	SiH <sub>4</sub> [sccm]	H <sub>2</sub> [sccm]	výhřev [%]	Výkon generátoru [W]	doba
výhřev	70		40	20	0	20 min
výhřev	70	1	40	10	0	30 s
start	70	1	40	10	20>5	3 s
depozice	70	1	40	10	5	1 hod
odčerpání						

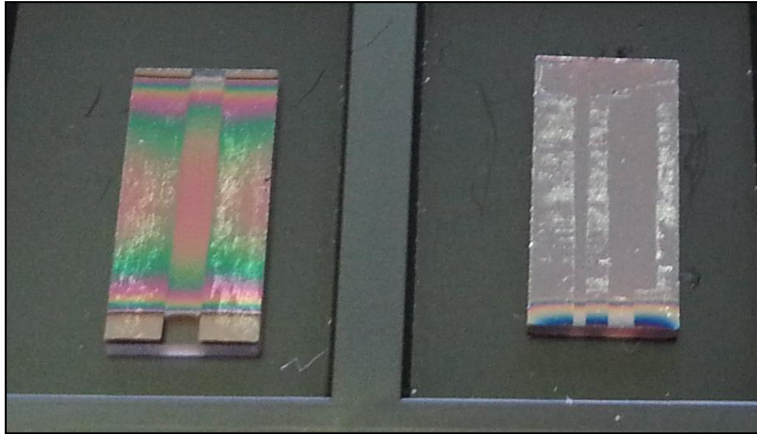
Tab. 3.2: Postup, podmínky a doby trvání jednotlivých procesů včetně depozice pro vzorek s R<sub>H</sub> = 40



Obr. 3.4: Aparatura Aurion PECVD (AV ČR)



Obr. 3.5: Vzorčky s nanesenou křemíkovou vrstvou: nahoře na p-typovém křemíkovém substrátu, dole na skleněném substrátu s napařenými titanovými kontakty



Obr. 3.6: Detail vzorků na skleněném substrátu, kde je viditelný rozdíl mezi amorfni (vpravo) a nanokrystalickou (vlevo) křemíkovou vrstvou

Na Obr. 3.6. můžeme vidět rozdíl mezi nanokrystalickou (mikrokrystalickou) a amorfni křemíkovou vrstvou. Tloušťka mikrokrystalické vrstvy mírně roste ze stran do středu a nanosená vrstva se nám tak jeví barevná díky interferenci na tenké vrstvě. Barevnost vrstvy indikuje, že tloušťka vrstvy je nerovnoměrně široká, po překročení určité tloušťky se vrstva jeví celá kovově stříbrná, jak můžeme vidět u amorfni křemíkové vrstvy vpravo na obrázku.

Na krajích užších stran destiček není křemíková vrstva nanosená, na vzorky se dává v PECVD aparatuře maska, aby byly přístupné titanové kontakty pro elektronická měření.

Připravila jsem sérii vzorků ze šesti depozic popsaných v tabulce 3.1. Na skleněný substrát jsem ve vakuové napařovačce nanosla titanové elektrody. Metodou chemické depozice z plynné fáze podporované plazmatem (PECVD) v aparatuře Aurion jsem na ně nanosla křemíkové vrstvy. Takto připravené vzorky jsem následně charakterizovala následujícími metodami.

### 3.2 Metody charakterizace křemíkových vrstev pomocí optických a elektronických měření

Kvalitu křemíkového tenkého filmu lze hodnotit pomocí absorpce světla v polovině zakázaného pásu, temné vodivosti, fotovodivosti, Ramanovy spektroskopie a obsahu vodíku a kyslíku ve vrstvě.

Nanesené křemíkové vrstvy jsem charakterizovala pomocí tří metod: Ramanovy spektroskopie, temné vodivosti a metodou konstantního fotoproudu.

### 3.2.1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektrometrie je metodou vibrační molekulové spektroskopie. Jedná se o metodu vhodnou pro určování složení, struktury látek a jejich identifikaci.

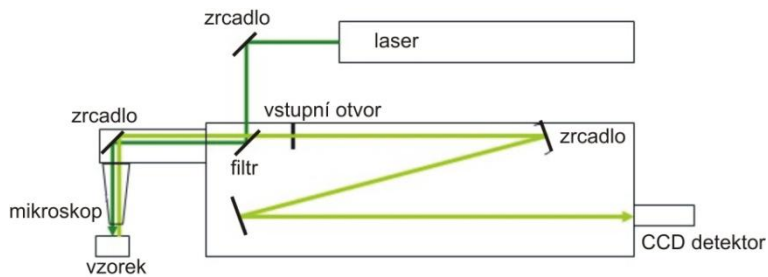
Ramanův rozptyl je neelastický rozptyl světla, tedy jev vznikající při interakci fotonů dopadajícího světla s vibračními a rotačními stavy atomů nebo molekul, kdy rozptýlené záření má jinou vlnovou délku než dopadající záření.

Ramanovský signál je světlo, které nám říká, jaké jsou v látkách vibrační stavy. Ramanovský rozptyl je málo pravděpodobný, pouze jeden z milionu fotonů interaguje ramanovsky. Použití laserů je jedna z mála možností jak ramanovské spektrum z materiálu vyprodukovat. Výhodou Ramanovy spektroskopie je dobrá fokusace laserového svazku a my získáváme rozlišení na hranici optického limitu, kdy můžeme měřit z měřicí oblasti o velikosti méně než  $\mu\text{m}$  v průměru, což je výhoda pro měření vzorků s nanometrickými rozměry. Vzorky také mohou být ve vodném roztoku. Laser má spektrálně úzký excitační svazek a my pozorujeme, jak daleko se ramanovské fotony posunuly od laserové čáry. Tato vzdálenost je energie fononového kmitu vytvořeného v látce.

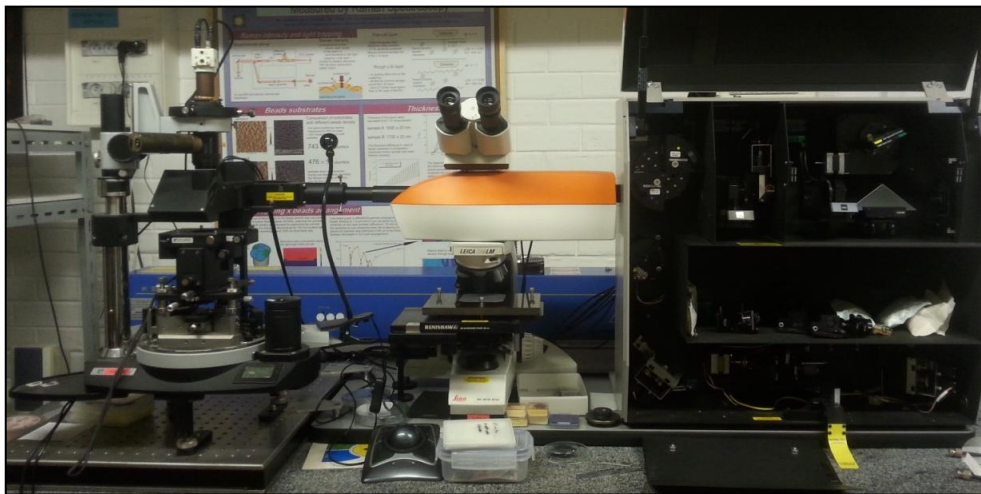
#### 3.2.1.1 Postup měření

Nejdříve jsme provedli kalibrační měření pomocí krystalického křemíku se známým Ramanovským spektrem a provedli jsme nastavení zaostření svazků na vzorek. Dále probíhalo samotné měření přístrojem.

Aparatura k měření Ramanovy spektroskopie se skládá z laseru, mikroskopu, kterým fokusujeme laserový paprsek na místo měření. My jsme měřili s aparaturou Renishaw s modrým HeCd laserem (excitační vlnová délka 442 nm). Vybuzený svazek fotonů prochází přes šedé filtry, díky kterým můžeme regulovat energii laseru, abych nedošlo ke spálení vzorku. Fotony se odráží zrcátky do paprskového expandéru, který zajistí, aby byl celý objektiv osvětlený. Ramanovských fotonů je přibližně o šest řádů méně než modrého laseru, proto je důležité odfiltrout elasticky rozptýlené světlo. K tomu je použito dichroické zrcátko složené z dvou materiálů s rozdílnými indexy lomu, které odrazí 75% paprsků a 25% pohltí a které zde funguje jako hranový filtr (edge filter). Rozdíl v indexech lomu musí být velký, neboť ramanovy fotony jsou jen málo vzdáleny od modrého laseru, pouze kolem 100 meV a 20nm. Zrcátka propouští kolem 90% získaných ramanovských fotonů. Poté fotony projdou vstupní šěrbinou monochromátoru. Bodový zdroj paralelního svazku se odráží od zrcátek na mřížku a na zrcátko. Po průchodu monochromátorem nám CCD detektor poskytne naměřené spektrum.



Obr. 3.7: Schéma Ramanova mikroskopu



Obr. 3.8: Aparatura Ramanovy spektroskopie Renishaw propojená s AFM (AV ČR)

### 3.2.2 Temná vodivost

Měření temné vodivosti a její teplotní závislost může být další metodou charakterizace křemíkové vrstvy. Je to rychlá základní metoda k hodnocení tenkých vrstev. Nosiče nábojů v hydrogenované amorfni křemíkové vrstvě a-Si:H při teplotě nižší než 0 °C se pohybují procesem tzv. poskakování. V nehydrogenovaném amorfni křemíku a-Si můžeme pozorovat přeskokovou vodivost dokonce při pokojové teplotě. Je to druh transportu, ke kterému dochází tunelováním elektronu z jednoho lokalizovaného stavu do druhého. Elektronický transport v a-Si:H při pokojové teplotě a s kvalitním zařízením je velmi podobný transportu v klasickém krystalickém křemíku.

Proudová hustota elektronů a děr  $J$  mezi dvěma koplánárními kontakty s délkou  $l$  je přímo úměrná přiloženému napětí  $V$  a vodivosti vrstvy křemíku  $\sigma$ , platí následující rovnice:

$$J = \sigma \frac{V}{l},$$

kde vodivost vrstvy křemíku  $\sigma$  je součtem vodivostí elektronů a děr.

Vodivost křemíkové vrstvy se mění exponenciálně s absolutní teplotou  $T$  (K). Teplotní závislost temné vodivosti popisuje rovnice:

$$\sigma_{dark} = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}},$$

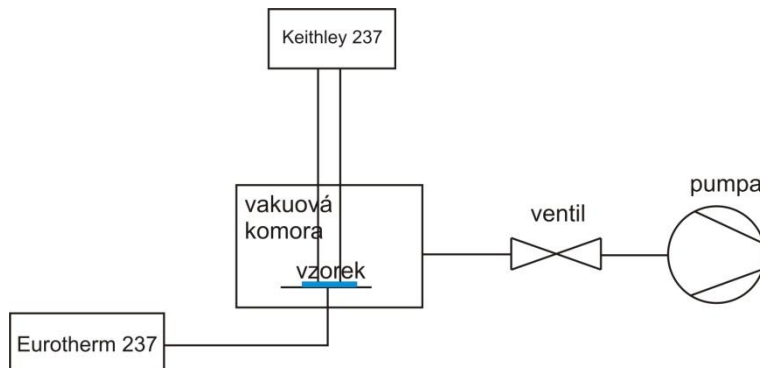
kde  $\sigma_0$  je prefaktor vodivosti a  $E_A$  je aktivační energie.

Z naměřených hodnot aktivační energie a temné vodivosti hodnotíme kvalitu křemíkové vrstvy.

Vysoká kvalita a-Si:H vrstvy má aktivační energii vyšší než 0,75 eV a temnou vodivost při pokojové teplotě nižší než  $10^{-11} \Omega/\text{cm}$ , pro kvalitní  $\mu\text{-Si:H}$  vrstvu je aktivační energie vyšší než 0,45 eV a temná vodivost nižší než  $10^{-5} \Omega/\text{cm}$  (Vaněček et al. 1995). Pokud se naměřené hodnoty liší, můžeme předpokládat kontaminaci křemíkových vrstev obvykle způsobenou kyslíkem. Kyslíková kontaminace vede ke slabému n-typovému dopování vrstev, což poznáme posunutím Fermiho hladiny k vodivostní hraně pásu.

### Měřicí aparatura

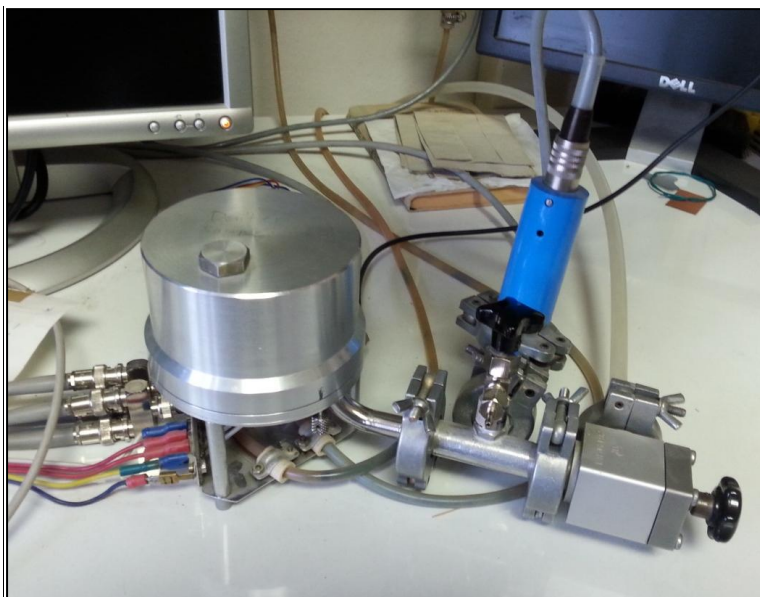
Měřicí aparatura se skládá z vakuové komůrky s jednoduchým čerpáním, ke které jsou přivedeny kontakty k měřicím zařízením. Přístroj Keithley 237 byl použit jako voltmetr, ampérmetr a zdroj napětí. Teplota, při které se provádí měření, se ovládá měřicí a regulační jednotkou Eurotherm 237.



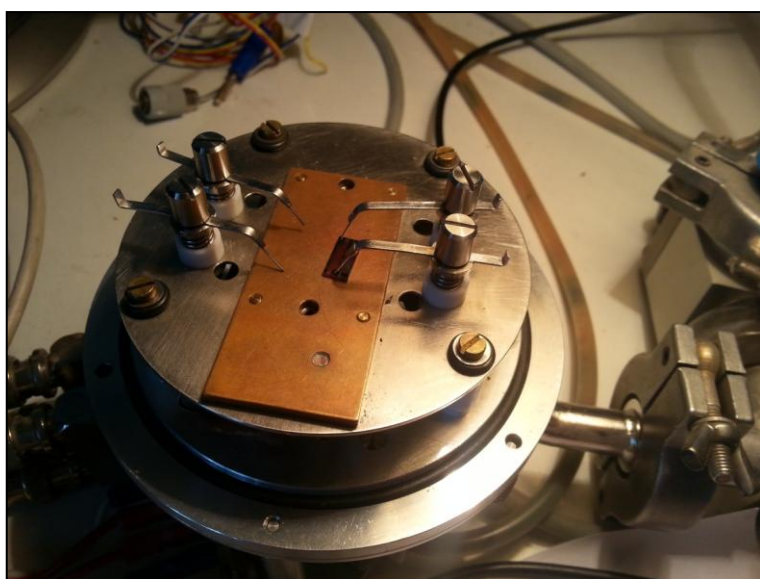
Obr. 3.9: Schéma aparatury pro měření temné vodivosti

#### 3.2.2.1 Postup měření

Vzorek se položí na destičku přístroje, přiloží se na něj dva kontakty, na které se přivede napětí 10 V a vzorek se pomocí destičky zahřívá nebo chladí na požadovanou teplotu. Měří se vznikající proud při 10 V, z proudu a napětí se vypočítá odpor nebo vodivost. Ze vzdáleností elektrod na vzorku a z tloušťky vrstvy se vypočítá měrná vodivost  $S/\text{cm}$ . Měření probíhá za tmy, neprojevuje se při něm žádný fotoefekt.



*Obr. 3.10: Aparatura pro měření temné vodivosti (AV ČR)*



*Obr. 3.11: Detail připojení kontaktů ke vzorku u měření temné vodivosti*

Při měření temné vodivosti jsme použili napětí 10 V a tloušťky vrtev jsme odhadovali podle doby depozice a rychlosti nanášení křemíkových vrstev z dřívějších pokusů (Müller 2014), použité hodnoty jsou zapsány v Tab. 3.3. Přesnější měření tloušťek na profilometru jsme mohli provést až později kvůli poruše na zařízení.



$R_H = [H_2]/[SiH_4]$	d [ $\mu\text{m}$ ]
50	0,4
40	0,4
30	0,4
20	0,5
10	0,6
5	0,7

Tab. 3.3: Použité tloušťky křemíkových vrstev při měření temné vodivosti

### 3.2.3 Metoda konstantního fotoproudu CPM

Poslední metodou pro charakterizaci vzorků je metoda konstantního fotoproudu, která měří optický absorpční koeficient. Měří se fotovodivost vyvolaná absorpcí světla různých vlnových délek. Hodnoty fotovodivosti polovodičové vrstvy můžeme považovat za úměrné absorbovanému světlu a hustotě nosičů nábojů generovaných ve vrstvě.

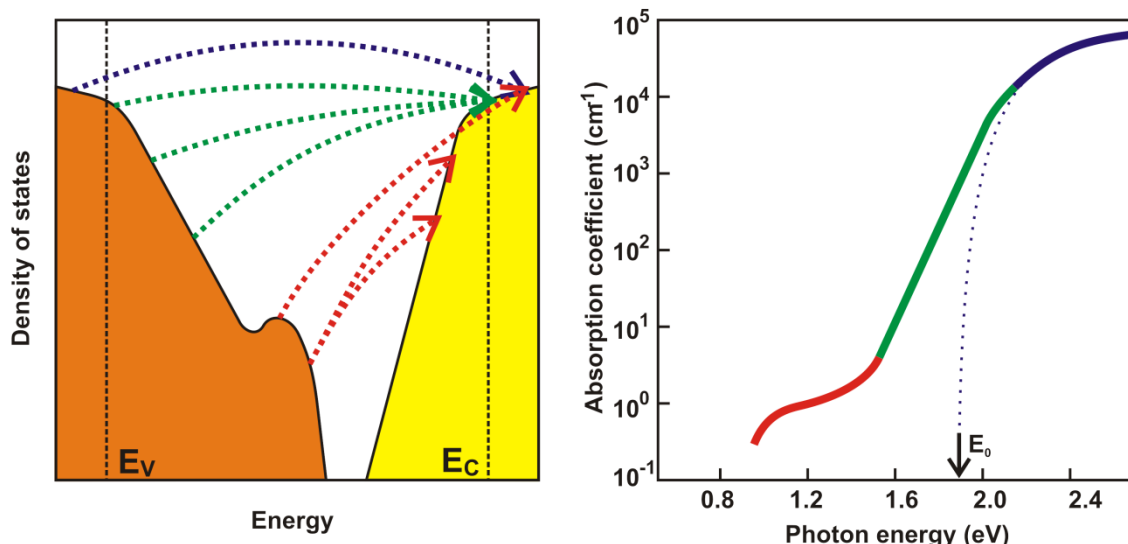
#### 3.2.3.1 Optický absorpční koeficient $\alpha(h\nu)$

Lokalizované stavy v zakázaném pásu jsou zodpovědné za optickou absorpci fotonů s energiemi nižšími než je šířka zakázaného pásu. Optická absorpce je ovlivněna nečistotami, podmínkami přípravy a mírou dopování a-Si:H.

Optický absorpční koeficient a-Si:H má tři spektrální části zobrazené na Obr. 3.12. První část je oblast vysoké absorpce pro energie nad 2 eV, kde absorpční koeficient  $\alpha(h\nu)$  souvisí s energií fotonu a je vyšší než  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Koeficient absorpce a-Si:H je v této části přibližně 10 krát vyšší než u krystalického křemíku. Z parabolické extrapolace této části je možné najít hodnotu optického pásu  $E_0$ . Jedná se o optický přechod z valenčního do vodivostního pásu.

Druhá část je středně absorpční oblast s absorpčním koeficientem mezi  $1 \text{ cm}^{-1}$  až  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Jedná se o optický přechod z výběžků valenčního pásu k pohybovému okraji vodivostního pásu, nebo z valenčního pásu do výběžků vodivostního pásu. Absorpční koeficient závisí exponenciálně na energii fotonu.

Třetí část je oblast nízké absorpce pro fotonové energie nižší než 1,5 eV. Absorpce v této části je ovlivněna hustotou přerušovaných vazeb v křemíkové vrstvě, protože se jedná o optické přechody ze stavů ve středu zakázaného pásu, vytvořených přerušenými vazbami, do pásu vodivosti nebo do výběžků pásu vodivosti. Koeficient absorpce je v této oblasti v řádu  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Pouze asi  $10^{-4}$  dopadajícího světla se absorbuje ve vrstvě o tloušťce 1  $\mu\text{m}$ . Tyto hodnoty jsou velmi nízké a není možné je měřit v klasických spektrometrech.

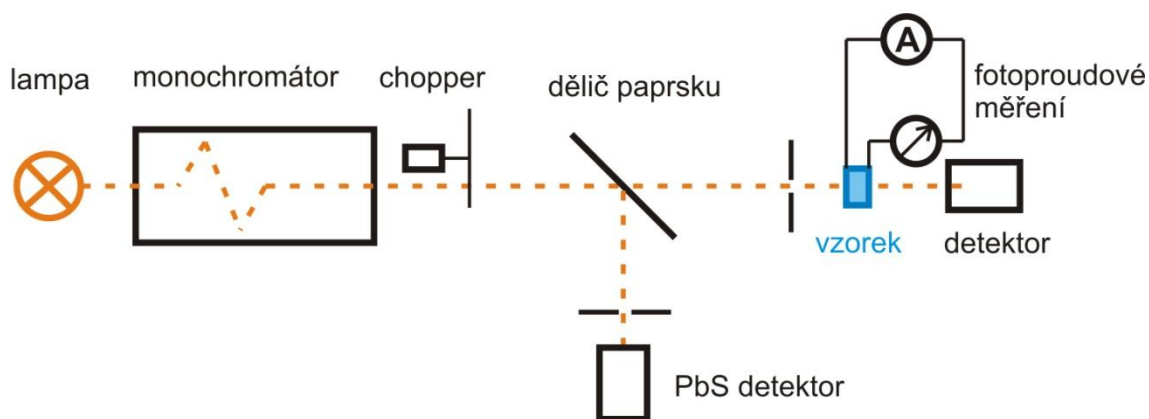


Obr. 3.12: (Vlevo) Schematické znázornění optických přechodů z valenčního do vodivostního pásu (modrá), z vyběžek valenčního pásu k vodivostnímu pásu (zelená) a z lokalizovaných stavů v zakázaném pásu do vodivostního pásu (červená). (Vpravo) Závislost optického absorpčního koeficientu na energii fotonů s extrapolací zjistíme hodnotu optického pásu  $E_0$  (modrá křivka) (Müller 2014).

Aby se fotoproud na vzorku udržel konstantní pro celé měřené spektrum světla, mění se intenzita světelného zdroje v reakci na naměřený fotoproud pomocí zpětné vazby systému. Konstantní fotovodivost potřebujeme k zajištění konstantního obsazení rekombinačních center v zakázaném pásu v průběhu měření spektra. U měření s CPM nás zajímají méně defektní části vrstvy. CPM metoda závisí v malém rozsahu na pozici Fermiho hladiny  $E_F$  a využívá se k hodnocení hustot defektů intrinsických vrstev v pin- a nip- strukturách solárních článků.

### Měřicí aparatura

Intenzita dopadajícího světla je měřena děličem svazku a detektorem. Druhý detektor je umístěn za vzorkem pro měření transmise prošlého světla. Dříve nebyla transmittance měřena v CPM (Vaněček et al. 1995), měření dávalo jen relativní křivky  $\alpha(h\nu)$  a byly potřebné další měření optické transmise při vyšších energiích. Detektor světla procházejícího vzorkem umožňuje dnes měřit optický absorpční koeficient úplně bez kalibrace. Spektrální závislost poměru signálů z detektorů je úměrná spektru transmittance vzorku. Tento signál je dán jen optickými vlastnostmi skleněného substrátu pro nízké energie pod 1 eV, kde jsou velmi nízké optické absorpce křemíkové vrstvy. To umožňuje nastavit transmittanci a signál detektoru procházejícího světla k absolutnímu měřítku a ze signálu CPM vypočítat spektrální závislost  $\alpha(h\nu)$ .



Obr. 3.13: Schematické znázornění aparatury měření CPM se zdrojem monochromatického světla a světelnými detektory (Müller 2014)

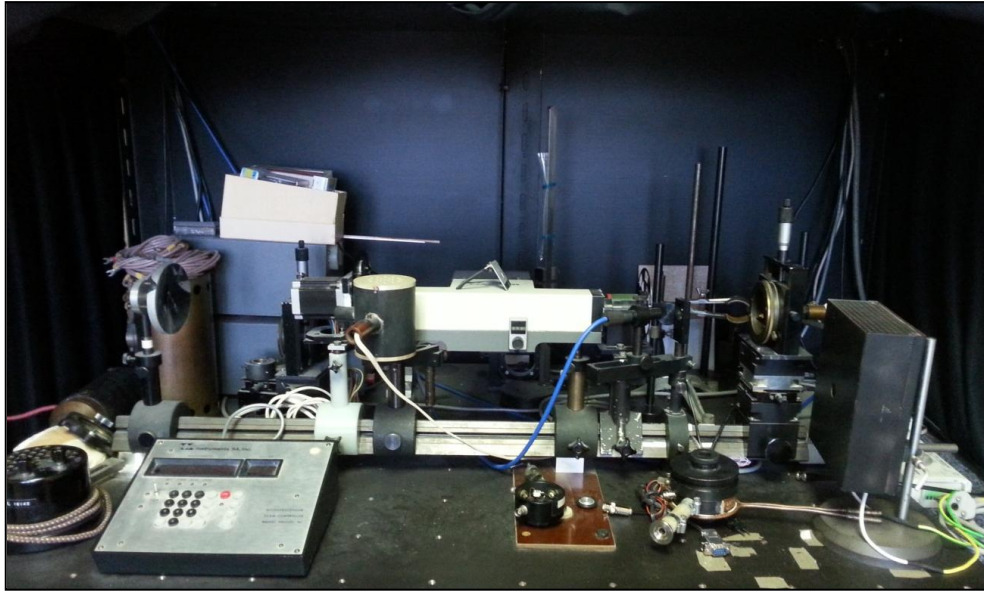
### 3.2.3.2 Postup měření

Na vzorek přiložíme dva kontakty, přivedeme napětí a měříme proud. Monochromatické světlo z lampy projde odrazem přes filtry do monochromátoru. Pro některé oblasti spektra se používají vyšší intenzity světla, proto jsou filtry důležité. Monochromátor vytvoří potřebnou vlnovou délku, a ta dopadá na vzorek, kde se generují elektrony, a my měříme proud. Polopropustné zrcátko propouští část světla na vzorek a část odráží, měříme intenzitu dopadajícího světla. Detektor za vzorkem měří intenzitu prošlého světla. Pro každou vlnovou délku měříme přítomný fotoelektrický proud a intenzitu prošlého transmisního světla. Z těchto dvou údajů se vypočítá absorpce ve vzorku a dostaneme graf absorpčního koeficientu v závislosti na vlnové délce.

Použité hodnoty napětí a tloušťek vrstev při měření na CPM najdeme v Tab. 3.4. Přesnější tloušťky z měření na profilometru jsme mohli provést až později kvůli poruše na profilometru. Hodnota 2 V u  $R_H = 40$  byla špatně zadána, došlo nejspíše k přepsání z hodnoty 20 V. Na měření by to nemělo mít větší vliv.

$R_H = [H_2]/[SiH_4]$	U [V]	d [ $\mu\text{m}$ ]
40	2	1
30	30	1
20	40	1
10	30	1

Tab. 3.4: Použité hodnoty napětí a tloušťky vzorků při měření metodou konstantního fotoproudu

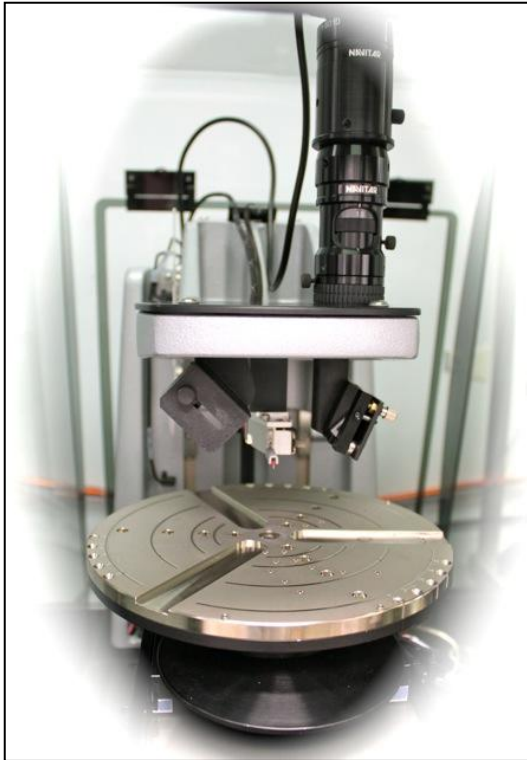


Obr. 3.14: Aparatura pro měření konstantního fotoproudu (AV ČR)

Absorpce se měří také ve spektrometrech. Součástí spektrometrů je opět monochromátor se zdrojem světla. Měříme množství prošlého a odraženého světla, jeho intenzitu a absorpci. Pokud ale chceme změřit absorpci pro světlo s energiemi uvnitř zakázaného pásu, je hodnota absorpce velmi nízká a normálním spektrometrem tuto hodnotu nezměříme. Přístroj bude ukazovat celou dobu nulu a pak ukáže vysokou hodnotu pro energie větší než je šířka zakázaného pásu, z tohoto důvodu používáme CPM.

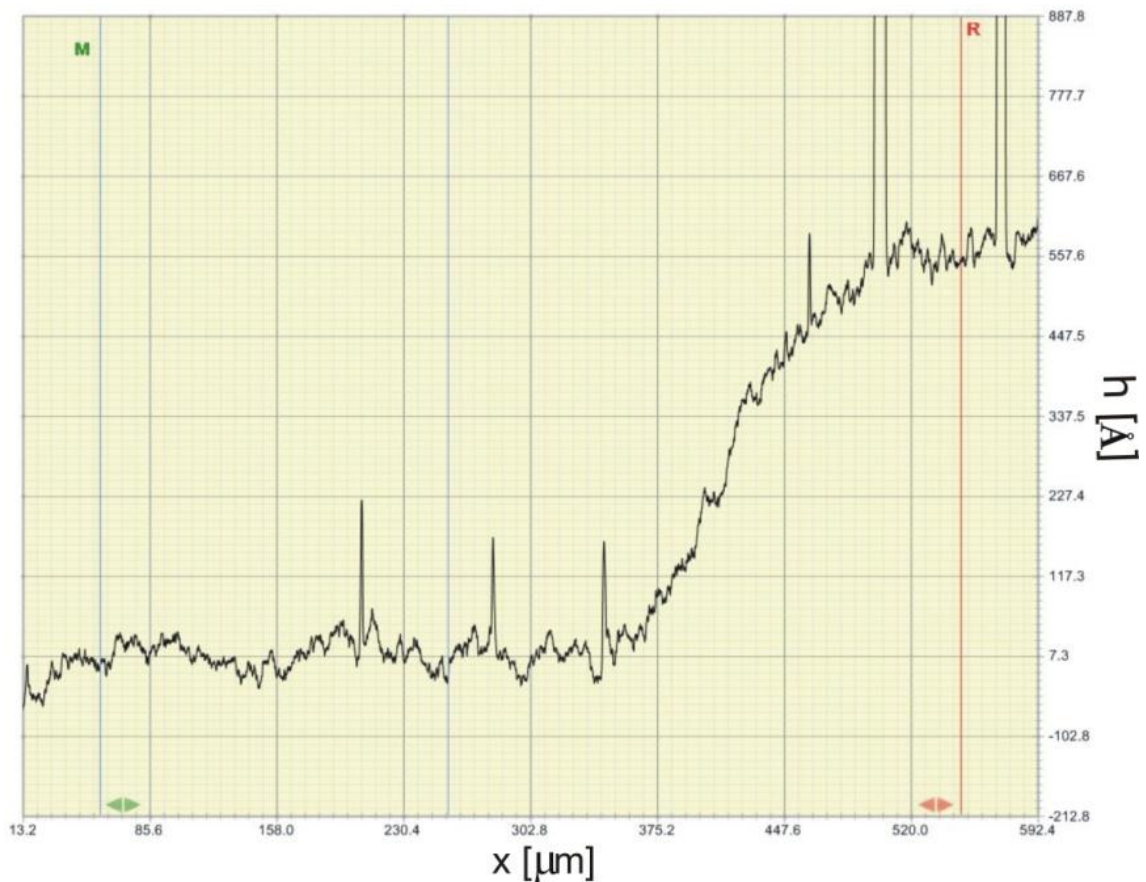
## 4 Výsledky

První veličinou, kterou je pro vrstvy třeba určit, je jejich tloušťka. Základním způsobem měření je použití profilometru, v našem případě Veeco Dektak 150, který můžeme vidět na Obr. 4.1.



*Obr. 4.1: Profilometr Veeco Dektak 150 (Veeco Dektak 150 Profilometer | Nanofabrication Facility @ NCSU 2017)*

Na Obr. 4.2 je ukázka výškového profilu pro vzorek s  $RH = 10$ . Profil odpovídá přechodu ze skla na vrstvu (viz obrázek vzorku 3.6). Na Obr. 4.2 můžeme dobře vidět přechod ze skla na povrch vrstvy. Tloušťku vrstvy lze odečíst přímo na výškové ose vpravo.



Obr. 4.2: Ukázka výstupu měření na profilometru pro vzorek s vodíkovým ředěním 10, na vodorovné ose je poloha měřícího brotu a na svislé ose je změřená výška

Nicméně, měření profilometrem byla obtížná. Námi zvolené doby depozice vedly k tenkým, submikronovým vrstvám (viz zadání práce). Okraj vrstvy u masky také netvoří dostatečně ostrý schod. V některých případech tedy bylo obtížné odečíst polohu, kde na podložce začíná vrstva. Navíc signál profilometru byl zatížen šumem způsobeným nečistotami, drsností podložky a vrstvy (viz Obr. 4.2) a vibracemi. Pro  $R_H = 5$  nebyl vůbec vidět přechod mezi vrstvou a substrátem a měření se nám nepodařilo provést.

Tloušťky vrstev získané z měření na profilometru pro vzorky z celé série depozic jsou uvedeny v následující Tab. 4.1. Výsledky uvádíme s chybou odhadnutou na cca 5 nm statistické odchylky. Údaje o tloušťce jsou ale navíc zatíženy systematickou chybou, která je dána především měřením na okraji křemíkových vrstev, kde je tloušťka vrstev menší než uprostřed (jak je vidět na obr. 3.6, kde jsou vidět interferenční proužky svědčící o tloušťkové nehomogenitě).

$R_H = [H_2]/[SiH_4]$	profilometr - d [nm]
50	60
40	40
30	60
20	125
10	170
5	nezměřitelné

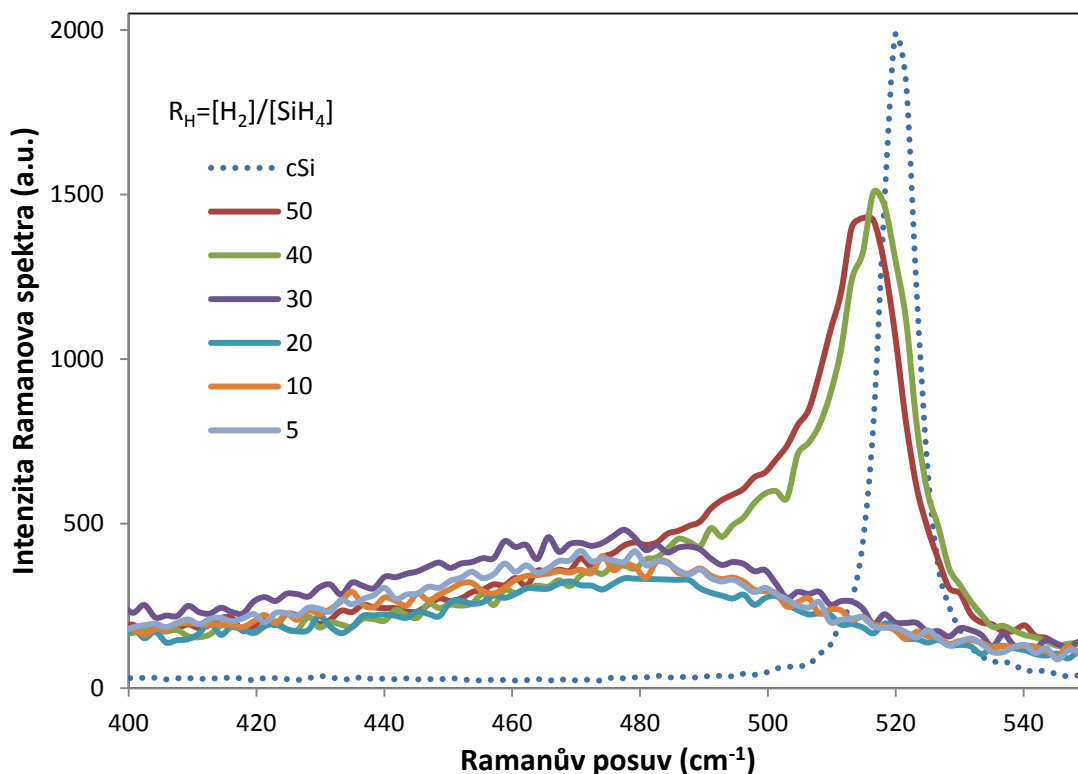
Tab. 4.1: Výsledné tloušťky vzorků z měření na profilometru

## 4.1 Charakterizace vzorků pomocí optických a elektronických měření

Vzorky jsem charakterizovala třemi metodami: Ramanovou spektroskopií, metodou měření konstantního fotoproudu a temnou vodivostí.

### 4.1.1 Ramanova spektroskopie

U měření Ramanovy spektroskopie jsme každý vzorek měřili dvakrát pro ověření reprodukovatelnosti. Spektra Ramanova rozptylu jsou uvedena v oblasti od 400 do 550  $\text{cm}^{-1}$  v Obr. 4.3 pro všechny vzorky za stejných experimentálních podmínek.



Obr. 4.3: Graf Ramanovy spektroskopie, závislost intenzity rozptýleného záření na Ramanově posuvu

Hodnoty intenzit a Ramanova posunu v maximu spekter jsou vyneseny v Tab. 4.2.

$R_H$	c-Si	50 (a)	50 (b)	40 (a)	40 (b)	30 (a)	30 (b)
max. intenzita (a.u.)	1983	1482	1428	1542	1507	459	481
posun ( $cm^{-1}$ )	520	517	515	517	517	478	478

$R_H$	20 (a)	20 (b)	10 (a)	10 (b)	5 (a)	5 (b)
max. intenzita (a.u.)	343	334	385	402	416	418
posun ( $cm^{-1}$ )	478	478	471	474	462	471

Tab. 4.2: Hodnoty naměřených maximálních intenzit rozptýleného záření a Ramanův posuv

Na Obr. 4.3 můžeme vidět, že mikrokrystalický křemík má intenzivnější Ramanovský rozptyl. Nami připravené vzorky křemíkových tenkých vrstev jsou při  $R_H \leq 30$  amorfni a při  $R_H \geq 40$  mají mikrokrystalickou strukturu. Modrá přerušovaná čára představuje chování krystalické křemíkové desky. Mikrokrystalický křemík má podobné křemíkové vazby jako křemíková deska, zatímco u amorfniho křemíku jsou jiné vibrační stavy a trochu rozdílné



délky vazeb, proto je maximum spekter více posunuto od spektra krystalické křemíkové desky.

Vzorky s ředěním 50 a 40 jsou mikrokrytalické. Vzorek  $R_H=50$  je dále od krystalické křivky a má nižší Ramanův posuv, ale jeho amorfní pás je vyšší než u vzorku  $R_H=40$ , můžeme předpokládat, že je méně krystalický a má větší amorfní složku než vzorek  $R_H=40$ . Jejich krystalinitu, neboli poměr mikrokrytalické složky obsažené ve vzorku k amorfní složce, zjistíme odečtením intenzity v oblasti amorfního spektra od hodnot maximálních krystalických intenzit.

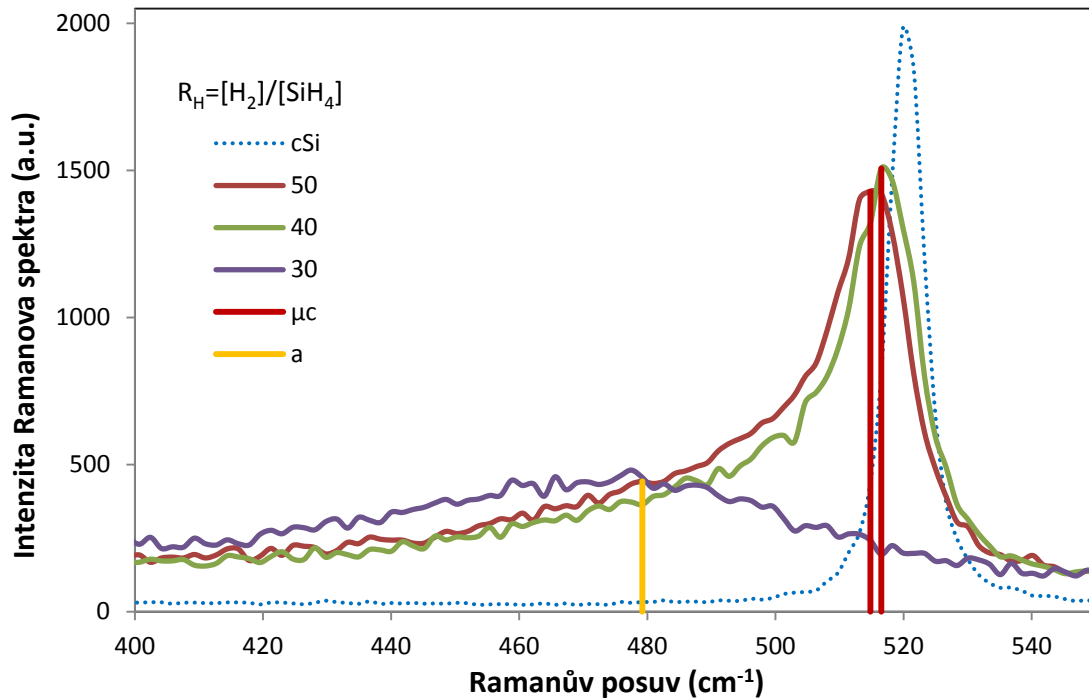
Pro výpočet krystalinity mikrokrytalických vzorků jsem použila následující rovnici (Bustarret, Hachicha, and Brunel 1988)

$$x_c = \frac{\mu c}{\mu c + 1,2a},$$

kde jsem dosadila hodnoty z Tab. 4.3 **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**, které jsem získala měřením znázorněným na Obr. 4.4. Koefficient 1,2 zohledňuje, že je jiná pravděpodobnost vytvoření Ramanova fononu v mikrokrytalické struktuře oproti amorfní.

$R_H = [H_2]/[SiH_4]$	$\mu c$	a
40	7,4	1,2
50	6,9	1,5

Tab. 4.3: Hodnoty maximálních mikrokrytalických intenzit ( $\mu c$ ) a amorfní složky (a) u vodíkového ředění 40 a 50



Obr. 4.4: Znážornění maximálních intenzit u mikrokrytalické a amorfni složky vzorků s  $R_H$  40 a 50 pro měření krystalinity

Výpočet krystalinity mikrokrytalických vzorků:

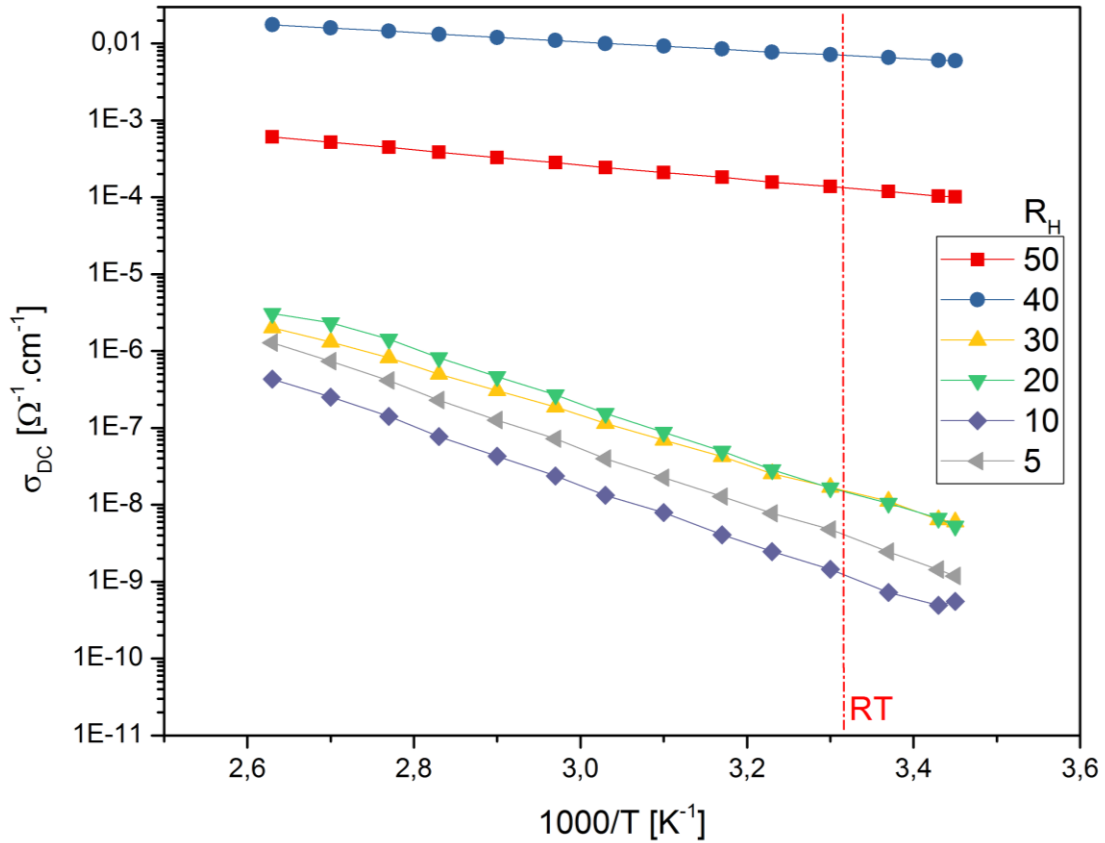
$$40: x_c = \frac{7,4}{8,84} = 83\%$$

$$50: x_c = \frac{6,9}{8,7} = 79\%$$

Vyšší krystalinita je u vzorku s ředěním 40, jak jsme předpokládali. Tento vzorek obsahuje oproti ředění 50 více krystalické fáze než amorfni.

#### 4.1.2 Temná vodivost

Teplotní závislosti tmavé vodivosti můžete vidět v Arrheniovském zobrazení na Obr. 4.5.



Obr. 4.5: Graf závislosti měrné vodivosti na teplotě z měření temné vodivosti, přímkou RT ukazuje pokojovou teplotu při měření

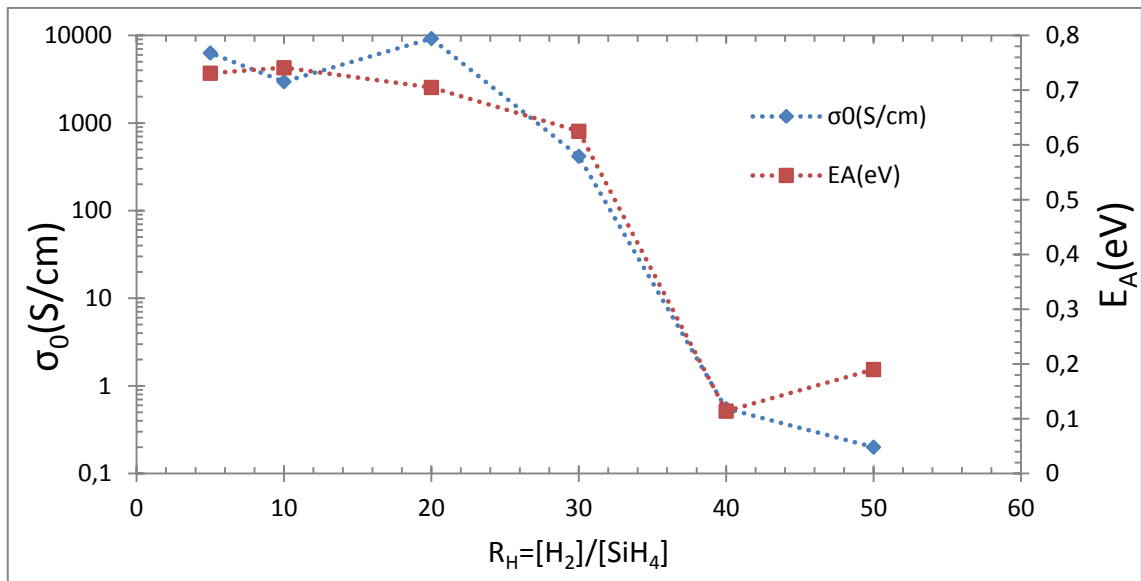
Na Obr. 4.5 je na svislé ose logaritmická hodnota měrné vodivosti a na vodorovné ose je převrácená hodnota teploty v Kelvinech. Ze sklonu přímek lze odvodit aktivační energie temné vodivosti. Prefaktor vodivosti odpovídá průsečíku proložených přímek se svislou osou v počátku. Hodnoty obou parametrů můžeme použít k porovnání kvality křemíkových vrstev a jejich přehled je uveden v Tab. 4.4.

$R_H = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$	$\sigma_0(\text{S/cm})$	$E_A(\text{eV})$
50	0,2	0,19
40	0,5	0,11
30	420	0,62
20	9200	0,70
10	2900	0,74
5	6300	0,73

Tab. 4.4: Naměřené hodnoty prefaktoru a aktivační energie z měření temné vodivosti

Měrná vodivost u intrinsické křemíkové vrstvy může být ovlivněna kyslíkovou kontaminací v PECVD aparatuře. Kyslíková kontaminace způsobuje n-typové dopování, tudíž vyšší vodivost. To může být důvod proč má  $R_H=10$  na Obr. 4.5 nejnižší vodivost, při nanášení vrstvy byla nízká kontaminace aparatury kyslíkem.

Pro ředění 50 a 40 jsou vrstvy mikrokrystalické, nicméně přímka pro  $R_H=50$  je na grafu níže než přímka pro  $R_H=40$ . To znamená, že je vrstva méně vodivá, nejspíše, protože je v ní více defektů, a jak jsme zjistili z Ramanovy spektroskopie má vyšší podíl amorfnní fáze (nižší krystalinitu) než vzorek s ředěním 40.



Obr. 4.6: Graf závislosti logaritmické hodnoty prefaktoru a aktivační energie na vodíkovém ředění z měření temné vodivosti

Mezi amorfnním a mikrokrystalickým křemíkem se nachází úzká oblast, kde má amorfnní materiál nejlepší elektronické vlastnosti, nejvyšší aktivační energii nebo prefaktor, nejméně defektů a je nejlepší pro využití v diodách a fotovoltaiice. Vzorek  $R_H=20$  leží v oblasti, kde se mění amorfnní křemík na krystalický, a proto nezapadá do trendu na Obr. 4.6. Měření jsme opakovali a dostali podobné hodnoty, vzorek  $R_H=20$  vykazuje dobré elektronické vlastnosti.

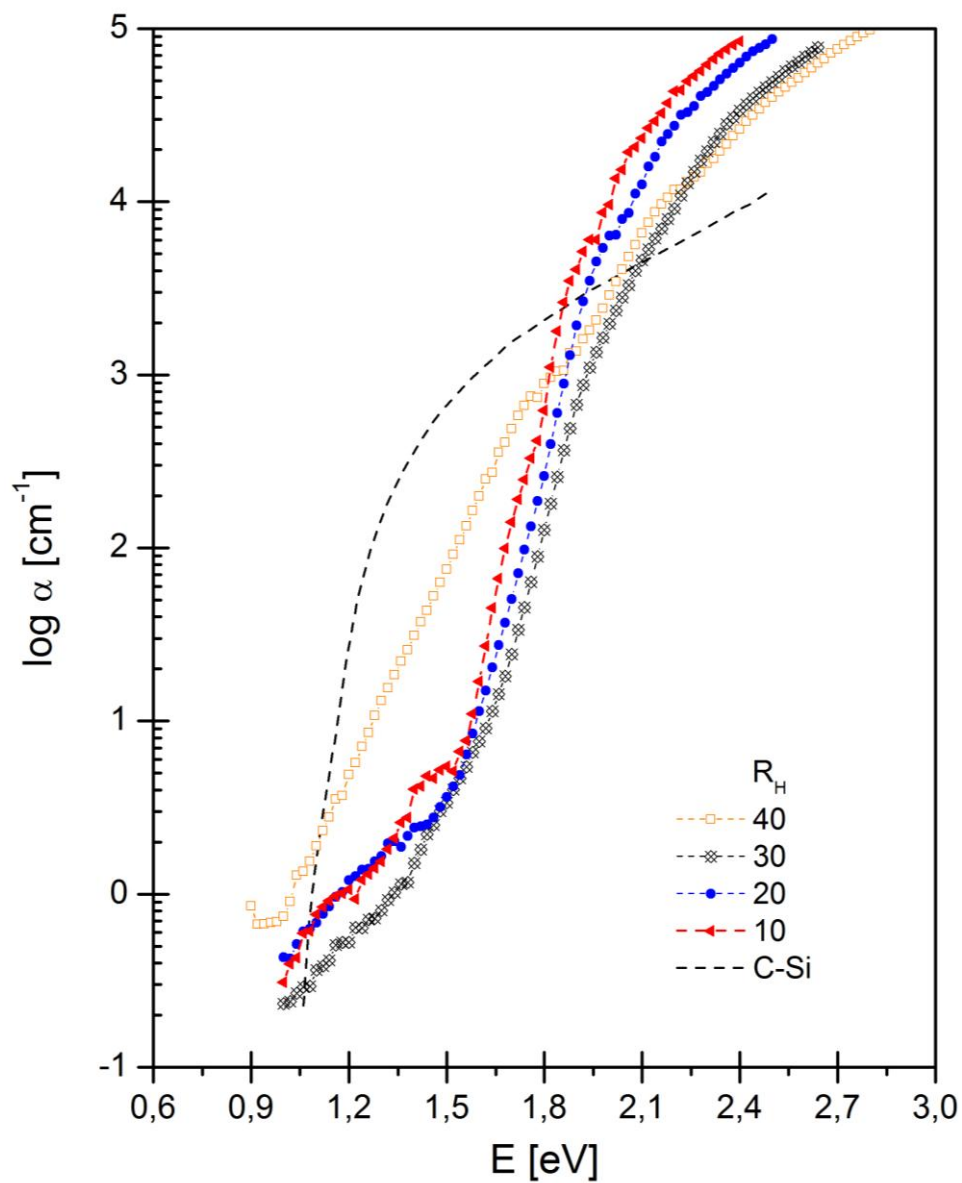
Vzorky  $R_H=5, 10, 20, 30$  jsou amorfnní, protože jejich aktivační energie je vyšší než 0,6 eV, aktivační energie u těchto vzorků mírně klesá, můžeme předpokládat, že s rostoucím ředěním se vytváří více defektní křemík.

Aktivační energie odpovídá rozdílu mezi hranou vodivostního pásu a Fermiho hladinou, v případě amorfnního křemíku, který má větší zakázaný pás je tato hodnota také větší. Pokud je aktivační energie amorfnního křemíku větší než 0,75 eV, můžeme předpokládat, že Fermiho hladina je uprostřed zakázaného pásu a křemíková vrstva nemá tolik defektů.

Mikrokryсталický křemík má šířku zakázaného pásu 1,1 eV a amorfní 1,6 až 1,9 eV, proto polovina zakázaného pásu a optimální hodnoty aktivační energie by byly ~0,55 eV a ~0,8 eV, reálné hodnoty aktivační energie jsou nižší v důsledku kontaminace.

#### 4.1.3 Metoda konstantního fotoproudu CPM

Z měření metodou konstantního fotoelektrického proudu jsme dostali pro naše vzorky grafy spektrální závislosti absorpčního koeficientu, které můžeme vidět na Obr. 4.7.



Obr. 4.7: Spektrální závislosti absorpčního koeficientu série vzorků získaných z měření konstantního fotoelektrického proudu

V grafu nejsou zobrazeny výsledky pro všechny vzorky. Jmenovitě pro vzorky s ředěním  $R_H = 5$  a  $50$  nebylo možno měření provést (at' už z důvodů sloupání vrstvy nebo kvůli problémům s kontakty). Přerušovaná čára představuje krystalický křemík.

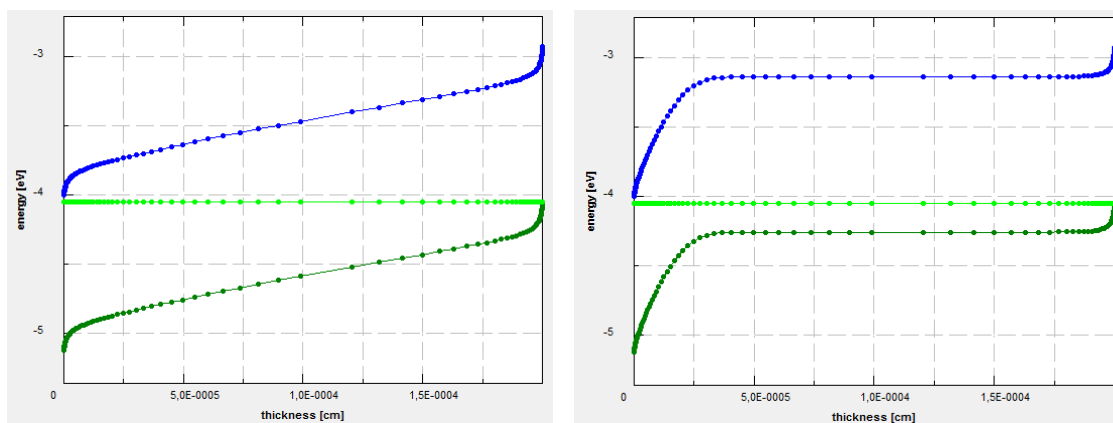
Extrapolací křivek na začátku v horní oblasti dostaneme energii zakázaného pásu mezi 1,8-2 eV. Tvar ve spodní oblasti je dán defekty v zakázaném pásu, které u krystalického křemíku nepozorujeme. Kdyby byly v krystalickém křemíku nějaké příměsi, projevilo by se to zahnutím křivky.  $R_H=30$  by mělo mít nejméně defektů, protože má nejmenší absorpci a z amorfních vzorků leží nejnižší ve spodní oblasti grafu, ředění 20 a 10 mají více defektů.  $R_H=40$  je vrstva mikrokrytalického křemíku.

U amorfního křemíku, který má zakázaný pás větší, je celá křivka posunutá více doprava.

## 4.2 Simulace fotovoltaických struktur v programu AFORS-HET

Experimentální hodnoty vodivosti a její aktivační energie, fotovodivosti a dalších parametrů byly měřeny s cílem získat materiálové parametry, které bychom mohli použít pro simulaci skutečných fotovoltaických článků. Výše provedené experimenty poskytují základní údaje o používaných tenkých křemíkových vrstvách: tloušťku vrstvy, o její struktuře (amorfni či mikrokrytalické), o tmavé vodivosti a o fotovodivosti. Ze spektrální závislosti poslední uvedené veličiny je možné odečíst hodnotu zakázaného pásu, která je jedním ze základních parametrů používaných při simulaci. Přímá měření ostatních parametrů jsou mnohdy obtížná, např. proto, že vrstvy a-Si:H o tloušťkách jednotek nm používané v HIT strukturách obvykle nejdou výše uvedenými metodami měřit.

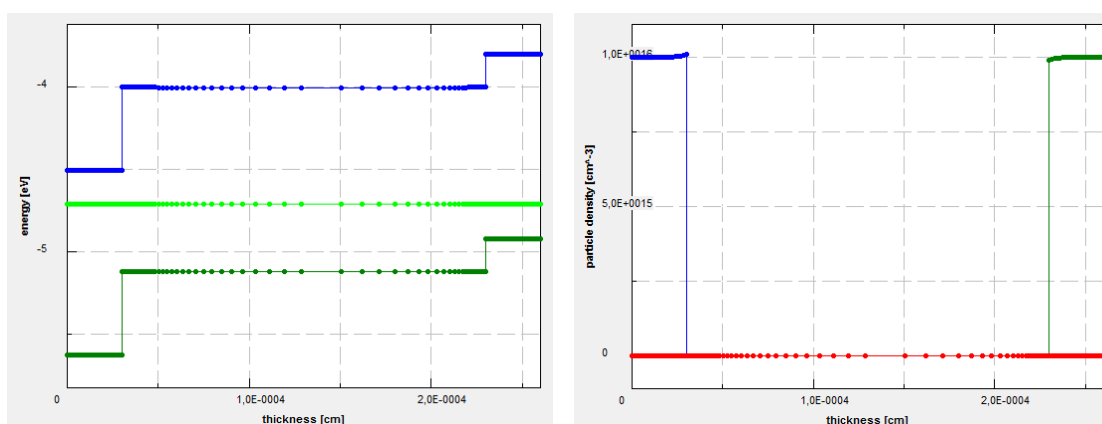
Pro simulování fotovoltaických struktur jsme zvolili program AFORS-HET a provedli jsme v něm první základní simulace, např. rozdělení potenciálu v tenké vrstvě umístěné mezi kontakty. Na Obr. 4.8 můžeme vidět pásové struktury vrstvy o tloušťce 2 mikrometrů intrinsického (vlevo) a p-typového (vpravo) krystalického křemíku vloženého mezi kovové elektrody typu n (s výstupní prací 4,12 eV) a typu p (5,12 eV).



Obr. 4.8: Pásové diagramy (vlevo) intrinsický, (vpravo) p-tykový

Vnitřní koncentrace nosičů je počet elektronů ve vodivostním pásu nebo počet děr ve valenčním pásu intrinsického materiálu. Tento počet nosičů závisí na zakázaném pásu materiálu a na teplotě materiálu. Tepelná excitace přes velký zakázaný pás je těžší, a proto koncentrace vnitřních nosičů je nižší u materiálů s větším zakázaným pásem. Zvýšení teploty zvyšuje pravděpodobnost, že elektron bude excitován do vodivostního pásu, čímž se zvýší koncentrace intrinsických nosičů. To se promítá přímo do účinnosti solárních článků.

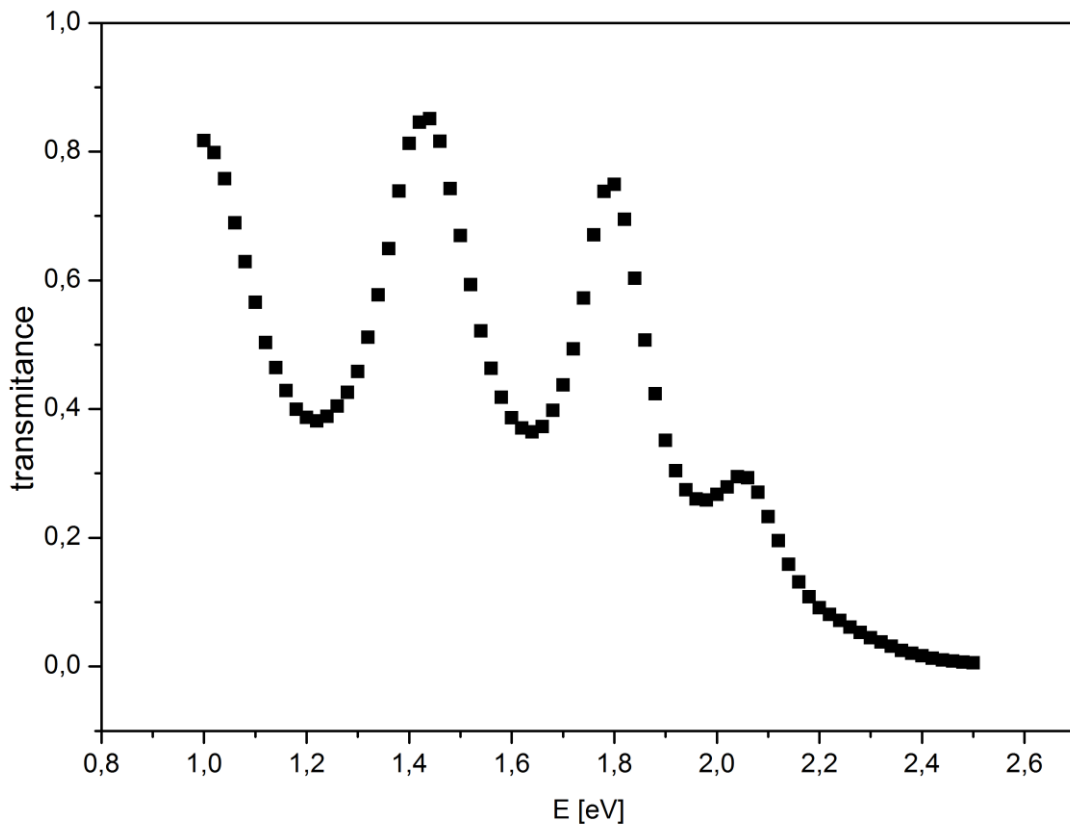
Další vyzkoušenou simulací byl heteropřechod *nip*. Pro n-tykový křemík byla použita tloušťka 300 nm,  $E_f = 200$  meV a koncentrace dopování  $N_d = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Pro intrinsickou vrstvu byly použity hodnoty tloušťky 2  $\mu\text{m}$ ,  $E_f = 560$  meV. Pro p-tykový křemík byla použita tloušťka 300 nm,  $E_f = 200$  meV a koncentrace dopování  $N_a = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Výsledné pásové struktury a koncentraci nosičů náboje můžeme vidět na Obr. 4.9.



Obr. 4.9: (vlevo) Pásové diagramy heteropřechodu *nip* (modrá- $E_C$ , tmavě zelená- $E_V$ , zelená- $E_{ip}$ ), (vpravo) Koncentrace nosičů náboje (modrá-n-tykové, zelená-p-tykové)

## 5 Diskuze

Z naměřených výsledků z CPM získáváme navíc transmisní spektrum vzorků. Z prvního detektoru v CPM získáváme signál  $\frac{c_1}{A}$  a z druhého detektoru za vzorkem dostaneme signál úměrný  $\frac{c_1 * T}{A}$ , kde  $A$  je hodnota absorpance ve vzorku a  $T$  je transmise. Podílem těchto signálů z detektorů získáme součin  $c * T$ . Přímou metodou bychom měřili transmisní spektrofotometrem, ale u nehomogenního vzorku by záleželo na místě měření, mohlo by dojít k získání nepřesných interferencí.



Obr. 5.1: Graf závislosti transmittance na energii dopadajícího elektromagnetického záření pro vzorek s  $R_H = 20$ , z měření na CPM

Na Obr. 5.1 pozorujeme získané transmisní spektrum pro vzorek s  $R_H = 20$ . Na tenké vrstvě dochází k interferenci, čím je vrstva širší, tím více maxim a minim transmittance pozorujeme. Z rozdílu energií (vlnových délek) jednotlivých maxim lze vypočítat tloušťku tenké vrstvy. Výpočet se provádí ze separace vlnových délek podle následujícího vzorce (Eckertova 1986):

$$2nl = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

kde  $n$  je index lomu vrstvy,  $l$  je tloušťka vrstvy a  $\lambda$  jsou vlnové délky.



Pokud známe index lomu, můžeme vypočítat tloušťku vrstvy. Index lomu v křemíku je dán elektronovou hustotou v materiálu. Hodnota indexu lomu pro křemíkové vrstvy ve viditelném spektru se pohybuje v rozmezí 3,6-4,2 v závislosti na struktuře.

Přesnou hodnotu indexů lomů připravených vrstev neznáme, a proto jsme pro výpočet optické tloušťky vrstev použili hodnotu indexu lomu 1.

Příkladový výpočet pro vzorek s  $R_H=20$  z Obr. 5.1:

$$T_1=0,8512, E_{\max 1}=1,44 \text{ eV} \quad \Rightarrow \lambda_1=861 \text{ nm, ze vzorce } \lambda = \frac{c \cdot h}{E},$$

$$T_2=0,7488, E_{\max 2} = 1,8 \text{ eV} \quad \Rightarrow \lambda_2=689 \text{ nm,}$$

$$T_3=0,2946, E_{\max 3} = 2,04 \text{ eV} \quad \Rightarrow \lambda_3=608 \text{ nm,}$$

$$\Delta \lambda_1 = \lambda_1 - \lambda_2 = 172 \text{ nm}$$

$$\Delta \lambda_2 = \lambda_2 - \lambda_3 = 81 \text{ nm}$$

$$2nl = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

$$l_1 = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2) 2n} = \frac{861 \cdot 689}{(861 - 689) 2 \cdot 1} = 1725 \text{ nm}$$

$$l_2 = \frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_2 - \lambda_3) 2n} = 2586 \text{ nm}$$

Optická tloušťka vrstvy vyšla 1725 nm a 2586 nm. Hodnoty optické tloušťky závisejí na zvolené dvojici maxim ve spektru (díky disperzi indexu lomu). Pokud bychom chtěli získanou optickou tloušťku převést na geometrickou tloušťku, průměr těchto hodnot je 2155 nm.

Vypočítané optické tloušťky pro všechny vzorky a tloušťky z profilometru pro porovnání jsou zapsány v následující Tab. 5.1.

$R_H = [H_2]/[SiH_4]$	profilometr – geometrická tloušťka [nm]	transmitance – optická tloušťka [nm]
50	60	neměřeno
40	40	1193
30	60	1348
20	125	2155
10	170	2800
5	nezměřitelné	3232

Tab. 5.1: Tloušťky vzorků z měření na profilometru a vypočtené optické tloušťky z transimie získané měřením metodou CPM

Podílem optické tloušťky a geometrické tloušťky z Tab. 5.1 získáme indexy lomů křemíkových vrstev, které vidíme v Tab. 5.2.

$R_H = [H_2]/[SiH_4]$	$n_1$	$n_2$ - z předpokládané geom.tloušťky [nm]
50	-	-
40	29	3,98 - 300 nm
30	22	3,85 - 350 nm
20	17	5,38 - 400 nm
10	16	5,6 - 500 nm
5	-	3,8 - 850 nm

Tab. 5.2: Indexy lomů získané z podílu optické a geometrické tloušťky,  $n_1$  je z geometrické tloušťky získané profilometrem,  $n_2$  je z předpokládané geometrické tloušťky dané dobou depozice

V Tab. 5.2 pro  $n_1$  vidíme velké odchylky od hodnot indexu lomu 3,6-4,2 pro křemíkové vrstvy. Indexy lomu kolem 20 jsou nereálné. Důvodem je nejspíše větší rozdíl mezi tloušťkou uprostřed vzorku a na jeho krajích. Rozdíl mezi tloušťkou vzorku uprostřed a na krajích můžeme vidět i na interferencích v grafu závislosti transmitance na energii dopadajícího elektromagnetického záření na Obr. 5.1.

V Tab. 5.2 jsme pro výpočet indexů lomů  $n_2$  použili geometrické tloušťky vzorků, které jsme předpokládali z deponiční rychlosti nanášení křemíkové vrstvy v PECVD aparatuře podle dřívějších pokusů provedených za stejných podmínek depozice. Tato tloušťka nám vyšla přibližně 3-4 krát větší než naměřené tloušťky profilometrem. Profilometrem jsme byli schopni měřit pouze přechod na okraji vrstvy. Délka dráhy hrotu profilometru byla kolem 700  $\mu\text{m}$ . Naše vzorky jsou nejspíše uprostřed destičky tlustší. Gradient teploty a elektrického pole na skleněné destičce mohl způsobit nerovnoměrné nanášení křemíku v PECVD aparatuře. Skleněný substrát je po obvodu v kontaktu s nerezovým plechem, díky kterému se zahřívá, a proto je sklo na krajích teplejší než uprostřed. Navíc prostřední část skleněného substrátu se nabíjí a mohou tam vznikat nehomogenity v elektrickém poli. Tyto nehomogenity ovlivňují rozložení silanového plazmatu, tudíž ani depozice křemíku silanem nemůže být stejnorodá a doprostřed skla se nanese více křemíku než na okraj. U vzorků na křemíkových destičkách se může tento vliv také projevit, neboť křemíkový povrch substrátu je zoxidovaný a nevodivý. Nerovnoměrná tloušťka vrstev mohla ovlivnit elektronická a optická měření charakteristik vzorků.

Výsledky všech metod charakterizace vzorků se shodovaly v určení typu křemíkové vrstvy, vzorky s  $R_H=50$  a 40 se jeví jako mikrokrytalické, zatímco vzorky s  $R_H= 30, 20, 10, 5$  se chovaly jako amorfní.

Měření temné vodivosti nám na Obr. 4.5 vyšla nižší měrná vodivost pro mikrokrytalický vzorek s  $R_H = 50$  než pro  $R_H = 40$ . Vzorek s ředěním 50 může mít více defektů a chovat se

více jako amorfni, to nám dokázala Ramanova spektroskopie, kde vidíme na Obr. 4.3 větší podíl amorfni fáze pro  $R_H = 50$  a potvrdil nám to i výpočet krystalinity.

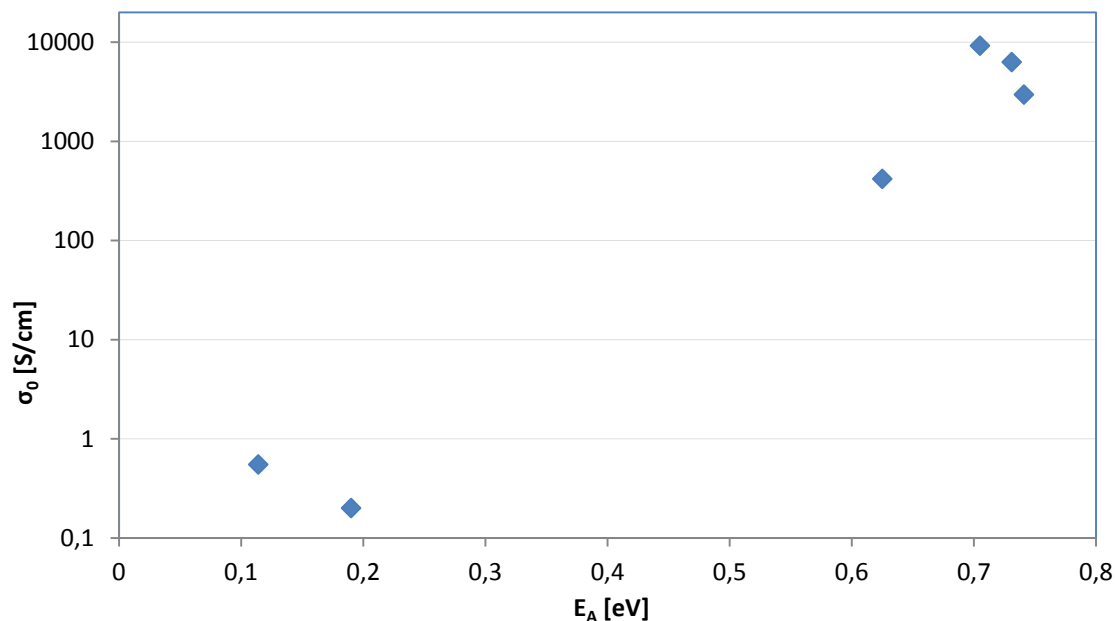
Obsah vodíku v a-Si:H je jednou z nejdůležitějších vlastností materiálu křemíkové tenké vrstvy. Vodík pasivuje velké množství defektů a obsah vodíku má pozitivní vliv na lokalizované stavy v zakázaném pásu, které vedou ke snížení absorpce ve středu pásu a zvýšení vodivosti.

Z měření na CPM zjistíme, jak se mění zakázaný pás křemíku. Čím více jsou výsledné křivky ve střední části grafu posunuty doleva, tím menší mají vzorky zakázaný pás. Velikost zakázaného pásu v křemíku se mění s průměrnou meziatomovou vzdáleností mezi křemíky, která se mění obsahem vodíku v křemíkové vrstvě. Použitím různých vodíkových ředění, můžeme předpokládat, že se do vrstvy zabudovává jiné množství vodíku, a tím pádem se to musí projevit i v drobné změně zakázaného pásu, kterou pozorujeme v CPM. Snížením ředění vodíku snížíme zakázaný pás, vodík se zabudovává do struktury méně, průměrná vzdálenost mezi atomy křemíku je větší, a zakázaný pás je užší.

Ze střední části grafu spektrální závislosti absorpčního koeficientu z měření konstantního fotoelektrického proudu na Obr. 4.7 vidíme, že nejvíce vlevo je křivka pro  $R_H = 10$ , to znamená, že má tato křemíková vrstva nejužší zakázaný pás a obsahuje nejméně vodíku. Dále to je  $R_H = 20$  a z měřených vzorků má neširší zakázaný pás s nejvíce vodíky vzorek s  $R_H = 30$ . Vodík se váže na přerušené vazby a pasivuje defekty, ze spodní části grafu na Obr. 4.7 můžeme pozorovat, že nejméně defektní je právě vzorek s  $R_H = 30$ . Tento vzorek měl také dobrou měrnou vodivost na Obr. 4.5 při měření temné vodivosti, ale touto metodou nám vyšel mírně lepší vzorek s  $R_H = 20$ , který měl nejvyšší prefaktor.

Nejnižší temnou vodivost jsme naměřili u vzorku s  $R_H = 10$ , podle CPM tento vzorek obsahuje nejméně vodíku, ale také mohl být nejméně kontaminován kyslíkem ve zbytkové atmosféře vakuové depoziční komory PECVD. Kyslíková kontaminace se chová jako mírné n-typové dopování zvyšující tmavou vodivost.

Z měření temné vodivosti můžeme znázornit v grafu souvislost prefaktoru měrné vodivosti s aktivační energií a můžeme ji porovnat s Meyer-Neldelovým pravidlem.



Obr. 5.2: Závislost prefaktoru na aktivační energii  $\approx$  měření temné vodivosti

Na Obr. 5.2 je v grafu vynesena závislost prefaktoru měrné vodivosti na aktivační energii, hodnoty jsou použity z Tab. 4.4. Meyer-Neldelovo pravidlo říká, že tento graf je lineární:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),$$

kde  $\sigma_0$  je prefaktor,  $E_a$  je aktivační energie,  $\sigma$  je vodivost,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je teplota (T. A. Abte et al. 2008).

Pro HIT solární články se většinou používají křemíkové a-Si:H nebo  $\mu$ c-Si:H vrstvy okolo 10 nm. Jak jsme si vyzkoušeli, není snadné přesně určit tloušťku nanesené tenké vrstvy. K měření a určení přesné tloušťky by nám mohla pomoci profilometrie tenkých vrstev měřená Ramanovou spektroskopií, která dosahuje přesností nanometrových rozměrů (Ledinský et al. 2016).

Vyšší vodivost  $\mu$ c-Si:H vrstvy oproti a-Si:H můžeme využít pro zlepšení  $I_{SC}$  a FF vložení n- $\mu$ c-Si:H vrstvy namísto n-a-Si:H, ke zlepšení  $V_{OC}$  dochází díky nižší aktivační energii  $\mu$ c-Si:H vrstvy (Mandal et al. 2016).

Také vložení amorfnní vrstvy mezi rozhraní n- $\mu$ c-Si:H/kov můžeme zlepšit výkon zařízení, díky vyšší vodivosti mikrokryalické vrstvy. N- $\mu$ c-Si:H vrstva sbírá nosiče z kovové strany, zatímco nižší vodivost n-a-Si:H vrstvy zabraňuje shromažďování nosičů na kovové ploše (Mandal et al. 2016).

V solárních člancích s heteropřechody se používají tenké amorfnní křemíkové vrstvy, protože u a-Si:H s větší tloušťkou vzniká více defektů, jak můžeme vidět na Obr. 4.7 a Obr. 4.5, a tím se zhoršují elektronické vlastnosti. Intrinsické amorfnní vrstvy se používají k pasivaci vrstvy krystalického křemíku (W. van Sark, Korte, and Roca 2012).

## 6 Závěr

Tato bakalářská práce je seznámením s pasivací křemíkových fotovoltaických struktur pomocí tenkých vrstev hydrogenovaného křemíku. Během bakalářské práce jsem se seznámila s aktuálním využitím tenkovrstvých křemíkových vrstev ve fotovoltaice, osvojila si metody nanášení tenkých vrstev hydrogenovaného amorfního a nanokrystalického křemíku v doutnavém výboji, připravila jsem testovací vzorky křemíkových vrstev na různých podložkách, naučila se postupy metod jejich charakterizace pomocí optických a elektronických měření a seznámila se se simulačním programem AFORS-HET.

Podářilo se nám splnit cíle bakalářské práce. Myslím, že všechny představené metody jsou dobrým začátkem pro výzkum tenkých křemíkových solárních článků.

Tenkovrstvé křemíkové solární články s heteropřechody, i možnosti využití nanočástic, mají bezpochyby potenciál v budoucím využití ve fotovoltaických zařizení.

## 7 Odkazy

- Agbo, S. N., T. Merdzhanova, U. Rau, and O. Astakhov. 2017. 'Illumination Intensity and Spectrum-Dependent Performance of Thin-Film Silicon Single and Multijunction Solar Cells'. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 159: 427–34. doi:10.1016/j.solmat.2016.09.039.
- Ballif, Christophe, Wolfhard Beyer, Friedhelm Finger, Horst Schade, Arvind Shah, and Nicolas Wyrsh. 2010. 'Thin-Film Silicon Solar Cells'. *CRC Press*. August 19. <https://www.crcpress.com/Thin-Film-Silicon-Solar-Cells/Shah/p/book/9781420066746>.
- Belfar, Abbas. 2015. 'Simulation Study of the a-Si:H/nc-Si:H Solar Cells Performance Sensitivity to the TCO Work Function, the Band Gap and the Thickness of I-a-Si:H Absorber Layer'. *Solar Energy* 114: 408–17. doi:10.1016/j.solener.2015.02.010.
- Bustarret, E., M. A. Hachicha, and M. Brunel. 1988. 'Experimental Determination of the Nanocrystalline Volume Fraction in Silicon Thin Films from Raman Spectroscopy'. *Applied Physics Letters* 52 (20): 1675–77. doi:10.1063/1.99054.
- Carlson, D. E., and C. R. Wronski. 1976. 'Amorphous Silicon Solar Cell'. *Applied Physics Letters* 28 (11): 671–73. doi:10.1063/1.88617.
- Chang, Ping-Kuan, Po-Tsung Hsieh, Chun-Hsiung Lu, Chih-Hung Yeh, and Mau-Phon Houng. 2011. 'Development of High Efficiency P–i–n Amorphous Silicon Solar Cells with the P-Mc-Si:H/p-a-SiC:H Double Window Layer'. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (9): 2659–63. doi:10.1016/j.solmat.2011.05.036.
- Chang, Ping-Kuan, Chun-Hsiung Lu, Chih-Hung Yeh, and Mau-Phon Houng. 2012. 'High Efficiency a-Si:H/a-Si:H Solar Cell with a Tunnel Recombination Junction and a N-Type Mc-Si:H Layer'. *Thin Solid Films* 520 (9): 3684–87. doi:10.1016/j.tsf.2011.12.083.
- Curtins, H., N. Wyrsh, and A. V. Shah. 1987. 'High-Rate Deposition of Amorphous Hydrogenated Silicon: Effect of Plasma Excitation Frequency'. *Electronics Letters* 5 (23): 228–30. doi:10.1049/el:19870160.
- Dao, Vinh Ai, Jongkyu Heo, Hyungwook Choi, Yongkuk Kim, Seungman Park, Sungwook Jung, Nariangadu Lakshminarayan, and Junsin Yi. 2010. 'Simulation and Study of the Influence of the Buffer Intrinsic Layer, Back-Surface Field, Densities of Interface Defects, Resistivity of P-Type Silicon Substrate and Transparent Conductive Oxide on Heterojunction with Intrinsic Thin-Layer (HIT) Solar Cell'. *Solar Energy* 84 (5): 777–83. doi:10.1016/j.solener.2010.01.029.
- Diao, Senlin, Xiujuan Zhang, Zhibin Shao, Ke Ding, Jiansheng Jie, and Xiaohong Zhang. 2017. '12.35% Efficient Graphene Quantum Dots/silicon Heterojunction Solar Cells Using Graphene Transparent Electrode'. *Nano Energy* 31: 359–66. doi:10.1016/j.nanoen.2016.11.051.
- Dřínek, Vladislav, Zdeněk Bastl, Jan Šubrt, Akira Yabe, and Josef Pola. 2002. 'IR Laser-Induced Reactive Ablation of Silicon Monoxide in Hydrogen and Water Atmosphere' 12 (6): 1800–1805. doi:10.1039/B200058J.
- Drínek, Vladislav, Josef Pola, Zdenek Bastl, and Jan Ubrt. 2001. 'TEA CO<sub>2</sub> Pulsed Laser Deposition of Silicon Suboxide Films'. *Journal of Non-Crystalline Solids* 288 (1–3): 30–36.
- Dwivedi, Neeraj, Sushil Kumar, Atul Bisht, Kamlesh Patel, and S. Sudhakar. 2013. 'Simulation Approach for Optimization of Device Structure and Thickness of HIT Solar Cells to Achieve ~27% Efficiency'. *Solar Energy* 88: 31–41. doi:10.1016/j.solener.2012.11.008.
- Eckertova, Ludmila. 1986. *Physics of Thin Films*. 2nd edition. New York: Springer.

- Eke, Rustu, and Ali Senturk. 2013. 'Monitoring the Performance of Single and Triple Junction Amorphous Silicon Modules in Two Building Integrated Photovoltaic (BIPV) Installations'. *Applied Energy* 109: 154–62. doi:10.1016/j.apenergy.2013.03.087.
- Feldmann, Frank, Martin Bivour, Christian Reichel, Martin Hermle, and Stefan W. Glunz. 2014. 'Passivated Rear Contacts for High-Efficiency N-Type Si Solar Cells Providing High Interface Passivation Quality and Excellent Transport Characteristics'. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 120, Part A: 270–74. doi:10.1016/j.solmat.2013.09.017.
- Fortes, M., A. Belfar, and A. J. Garcia-Loureiro. 2016. 'Two-Dimensional Simulation Study of Textured P-I-N a-Si:H Solar Cells with P-a-SiC:H and P-Nc-Si:H Window Layers'. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 127 (20): 9464–73. doi:10.1016/j.ijleo.2016.07.028.
- Fortes, M., E. Comesaña, J. A. Rodriguez, P. Otero, and A. J. Garcia-Loureiro. 2016. 'Updated Insight into the Use of Mc-Si:H N-Layers in a-Si:H Solar Cells'. *Thin Solid Films* 603: 283–88. doi:10.1016/j.tsf.2016.02.026.
- 'Gap States in Amorphous Silicon: Mobility Gap and Optical Gap | Everything about Solar Energy'. 2017. Accessed January 4. <http://energyprofessionalsymposium.com/?p=14754>.
- Hama, Toshio, Hiroaki Okamoto, Yoshihiro Hamakawa, and Takeo Matsubara. 1983. 'Hydrogen Content Dependence of the Optical Energy Gap in a-Si:H'. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Proceedings of the Tenth International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, 59: 333–36. doi:10.1016/0022-3093(83)90588-4.
- Han, Min, Beo Deul Ryu, Jung-Hwan Hyung, Nam Han, Young Jae Park, Kang Bok Ko, Ko Ku Kang, Tran Viet Cuong, and Chang-Hee Hong. 2017. 'Enhanced Thermal Stability of Reduced Graphene Oxide-Silicon Schottky Heterojunction Solar Cells via Nitrogen Doping'. *Materials Science in Semiconductor Processing* 59: 45–49. doi:10.1016/j.mssp.2016.11.021.
- Heng et al. 2012. 'Back Junction Solar Cell With Tunnel Oxide'. *Patent 0318340A1*.
- Hirtenstein, Anna. 2015. 'Sweden Boosts Renewables to Become First Fossil-Fuel-Free Nation'. *Bloomberg.com*, September 16. <https://www.bloomberg.com/news/articles/2015-09-16/sweden-boosts-renewables-to-become-first-fossil-fuel-free-nation>.
- Huang, Kun, Yucong Yan, Xuegong Yu, Hui Zhang, and Deren Yang. 2017. 'Graphene Coupled with Pt Cubic Nanoparticles for High Performance, Air-Stable Graphene-Silicon Solar Cells'. *Nano Energy* 32: 225–31. doi:10.1016/j.nanoen.2016.12.042.
- Kawai, M., and N. Microdevices. 2009. 'Sanyo Claims 98 Micron-Thick HIT Solar Cell with 22.8% Efficiency'. *Tech-On*.
- Ledinský, Martin, Bertrand Paviet-Salomon, Aliaksei Vetushka, Jonas Geissbühler, Andrea Tomasi, Matthieu Despeisse, Stefaan De Wolf, Christophe Ballif, and Antonín Fejfar. 2016. 'Profilometry of Thin Films on Rough Substrates by Raman Spectroscopy'. *Scientific Reports*, December. doi:10.1038/srep37859.
- Mandal, Sourav, Sukanta Dhar, Gourab Das, Sumita Mukhopadhyay, and A. K. Barua. 2016. 'Development of Optimized N-Mc-Si:H/n-a-Si:H Bilayer and Its Application for Improving the Performance of Single Junction a-Si Solar Cells'. *Solar Energy* 124: 278–86. doi:10.1016/j.solener.2015.11.042.
- Masuko, K., M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, et al. 2014. 'Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell'. *IEEE Journal of Photovoltaics* 4 (6): 1433–35. doi:10.1109/JPHOTOV.2014.2352151.

- Meillaud, F., M. Boccard, G. Bugnon, M. Despeisse, S. Hänni, F. -J. Haug, J. Persoz, J. -W. Schüttauf, M. Stuckelberger, and C. Ballif. 2015. 'Recent Advances and Remaining Challenges in Thin-Film Silicon Photovoltaic Technology'. *Materials Today* 18 (7): 378–84. doi:10.1016/j.mattod.2015.03.002.
- Meng, Jun-Hua, Xin Liu, Xing-Wang Zhang, Yue Zhang, Hao-Lin Wang, Zhi-Gang Yin, Yong-Zhe Zhang, Heng Liu, Jing-Bi You, and Hui Yan. 2016. 'Interface Engineering for Highly Efficient Graphene-on-Silicon Schottky Junction Solar Cells by Introducing a Hexagonal Boron Nitride Interlayer'. *Nano Energy* 28: 44–50. doi:10.1016/j.nanoen.2016.08.028.
- Merdzhanova, Tsvetelina, Thomas Zimmermann, Uwe Zastrow, Aad Gordijn, and Wolfhard Beyer. 2013. 'A-Si:H/ $\mu$ c-Si:H Solar Cells Prepared by the Single-Chamber Processes—minimization of Phosphorus and Boron Cross Contamination'. *Thin Solid Films* 540: 251–55. doi:10.1016/j.tsf.2013.06.016.
- Mishima, Takahiro, Mikio Taguchi, Hitoshi Sakata, and Eiji Maruyama. 2011. 'Development Status of High-Efficiency HIT Solar Cells'. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 19th International Photovoltaic Science and Engineering Conference and Exhibition (PVSEC-19) Jeju, Korea, 9-13 November 2009, 95 (1): 18–21. doi:10.1016/j.solmat.2010.04.030.
- Mrazkova, Z., M. Foldyna, S. Misra, M. Al-Ghzaiwat, K. Postava, J. Pištora, and P. Roca i Cabarrocas. 2017. 'In-Situ Mueller Matrix Ellipsometry of Silicon Nanowires Grown by Plasma-Enhanced Vapor-Liquid-Solid Method for Radial Junction Solar Cells'. *Applied Surface Science*. Accessed January 3. doi:10.1016/j.apsusc.2016.12.199.
- Müller, Martin. 2014. 'Minimum K Disertační Práci'.
- Multone, X., L. Fesquet, D. Borrello, D. Romang, G. Choong, E. Vallat-Sauvain, M. Charrière, et al. 2015. 'Triple-Junction Amorphous/microcrystalline Silicon Solar Cells: Towards Industrially Viable Thin Film Solar Technology'. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 140: 388–95. doi:10.1016/j.solmat.2015.04.038.
- Nama Manjunatha, Krishna, and Shashi Paul. 2017. 'In-Situ Catalyst Mediated Growth and Self-Doped Silicon Nanowires for Use in Nanowire Solar Cells'. *Vacuum*. Accessed January 3. doi:10.1016/j.vacuum.2016.12.002.
- Nelson, Jenny. 2003. *The Physics of Solar Cells*. 1 edition. London : River Edge, NJ: Imperial College Press.
- Oppong-Antwi, Louis, Shihua Huang, Qiannan Li, Dan Chi, Xiuqing Meng, and Lv He. 2017. 'Influence of Defect States and Fixed Charges Located at the a-Si:H/c-Si Interface on the Performance of HIT Solar Cells'. *Solar Energy* 141: 222–27. doi:10.1016/j.solener.2016.11.049.
- P. G. le Comber, W. E. Spear, and A. Ghaith. 1979. 'Amorphous-Silicon Field-Effect Device and Possible Application'. *Electron. Lett.* 15 (6): 179.
- 'Photovoltaic Research | NREL'. 2016. Accessed December 14. <http://www.nrel.gov/pv/>.
- R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. F. Sterling. 1969. 'The Preparation and Properties of Amorphous Silicon'. *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1): 77–81.
- R. Varache, H. Angerman, L. Korte, M.-E. Gueunier-Farret, and J.-P. Kleider. 2012. 'Controlled Interfacial Wet-Chemical Oxide for Amorphous Silicon/crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells'. *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 1582.
- Sark, Wilfried van, Lars Korte, and Francesco Roca. 2012. 'Introduction – Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells'. In *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, edited by Wilfried G. J. H. M. van Sark, Lars Korte, and Francesco Roca, 1–12. Engineering



- Materials 0. Springer Berlin Heidelberg.  
[http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-22275-7\\_1](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-22275-7_1).
- Sawada, T., N. Terada, S. Tsuge, T. Baba, T. Takahama, K. Wakisaka, S. Tsuda, and S. Nakano. 1994. 'High-Efficiency a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cell'. *Proceedings of the 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*.
- Singh, Sukhbir, Sushil Kumar, and Neeraj Dwivedi. 2012. 'Band Gap Optimization of P–i–n Layers of a-Si:H by Computer Aided Simulation for Development of Efficient Solar Cell'. *Solar Energy* 86 (5): 1470–76. doi:10.1016/j.solener.2012.02.007.
- Smith, D.D., P. Cousins, S. Westerberg, R. De Jesus-Tabajonda, G. Aniero, and Yu-Chen Shen. 2014. 'Towards the Practical Limits of Silicon Solar Cells'. *Proc. 40th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, str. 129.
- 'Solar Power Market Update | Power | Report Store | GlobalData'. 2017. Accessed January 16. [http://store.globaldata.com/market-reports/power/solar-power-market-update?utm\\_source=email&utm\\_medium=pr&utm\\_campaign=161129b\\_gd\\_pw\\_pr\\_solar\\_update&utm\\_nooverride=1](http://store.globaldata.com/market-reports/power/solar-power-market-update?utm_source=email&utm_medium=pr&utm_campaign=161129b_gd_pw_pr_solar_update&utm_nooverride=1).
- Staebler, D.L., and C.R. Wronski. 1980. 'Optically Induced Conductivity Changes in Discharge-Produced Hydrogenated Amorphous Silicon'. *Journal of Applied Physics* 51 (6): 3262–68. doi:10.1063/1.328084.
- T. A. Abte, MingLiang Zhang, Yue Pan, and D. A. Drabold. 2008. 'Electrical Conductivity and Meyer–Neldel Rule: The Role of Localized States in Hydrogenated Amorphous Silicon (PDF Download Available)'. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354: 2909–13.
- Taguchi, M., A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, and E. Maruyama. 2013. '24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer'. *Proc. 39th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, str. 96–99.
- Urbain, Félix, Vladimir Smirnov, Jan-Philipp Becker, Uwe Rau, Friedhelm Finger, Jürgen Ziegler, Bernhard Kaiser, and Wolfram Jaegermann. 2014. 'A-Si:H/ $\mu$ c-Si:H Tandem Junction Based Photocathodes with High Open-Circuit Voltage for Efficient Hydrogen Production'. *Journal of Materials Research* 29 (22): 2605–14. doi:10.1557/jmr.2014.308.
- Vaněček, M., J. Kočka, A. Poruba, and A. Fejfar. 1995. 'Direct Measurement of the Deep Defect Density in Thin Amorphous Silicon Films with the “absolute” Constant Photocurrent Method'. *Journal of Applied Physics* 78 (10): 6203–10. doi:10.1063/1.360566.
- Varache, R., C. Leendertz, M. E. Gueunier-Farret, J. Haschke, D. Muñoz, and L. Korte. 2015. 'Investigation of Selective Junctions Using a Newly Developed Tunnel Current Model for Solar Cell Applications'. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 141: 14–23. doi:10.1016/j.solmat.2015.05.014.
- 'Veeco Dektak 150 Profilometer | Nanofabrication Facility @ NCSU'. 2017. Accessed January 4. <https://www.nnf.ncsu.edu/facilities/metrology/profilometry-step-height>.
- Wagner, R. S., and W. C. Ellis. 1964. 'Vapor-liquid-solid Mechanism of Single Crystal Growth'. *Applied Physics Letters* 4 (5): 89–90. doi:10.1063/1.1753975.
- Wen, Xixing, Xiangbin Zeng, Wugang Liao, Qingsong Lei, and Sheng Yin. 2013. 'An Approach for Improving the Carriers Transport Properties of a-Si:H/c-Si Heterojunction Solar Cells with Efficiency of More than 27%'. *Solar Energy* 96: 168–76. doi:10.1016/j.solener.2013.07.019.
- Xu, Dikai, Xuegong Yu, Lifei Yang, and Deren Yang. 2016. 'Interface Engineering of Graphene-Silicon Heterojunction Solar Cells'. *Superlattices and Microstructures*, 16th international conference on Defects, Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, 99: 3–12. doi:10.1016/j.spmi.2016.03.022.

Yu, Peng, Jiang Wu, Shenting Liu, Jie Xiong, Chennupati Jagadish, and Zhiming M. Wang.  
2016. 'Design and Fabrication of Silicon Nanowires towards Efficient Solar Cells'.  
*Nano Today* 11 (6): 704–37. doi:10.1016/j.nantod.2016.10.001.