

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

## STUDIUM ROZHRANÍ GRAFÉN/KŘEMÍK UŽITÍM METODY EBIC

STUDY OF INTERFACE GRAPHENE-ON-SILICON BY EBIC METHOD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

VERONIKA HAMMEROVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.



Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Veronika Hammerová

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

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

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

### **Studium rozhraní grafen/křemík užitím metody EBIC**

v anglickém jazyce:

### **Study of interface graphene-on-silicon by EBIC method**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem bakalářské práce bude provedení rešeršní studie přípravy solárních článků na rozhraní grafen/křemík. Studentem budou připraveny funkční solární články s rozhraním grafen/křemík. Tyto solární články s Schottkyho přechodem budou lokálně studovány pomocí metody EBIC. Dále bude studentem studován vliv elektronů na rozhraní grafen/křemík. Toto rozhraní bude analyzováno pomocí Ramanovy spektroskopie.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Provedení rešeršní studie na téma Schottkyho solární články.
- 2) Příprava solárních článků s rozhraním grafen/křemík.
- 3) Měření EBIC na rozhraní grafen/křemík.
- 4) Charakterizace rozhraní grafen/křemík užitím Ramanovy spektroskopie.

Seznam odborné literatury:

- [1] Munday, J. N., The effect of photonic bandgap materials on the Shockley-Queisser limit. *Journal of Applied Physics*, 112(6), 064501, (2012).
- [2] Li X., Zhu H., Wang K., Cao A., Wei J., Li C., Jia Y., et al., Graphene-on-silicon Schottky junction solar cells. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 22(25), 2743–8. , (2010).”
- [3] Doan Q. T., El Hdiy A., Troyon M., Three-dimensional simulation of electron beam induced current collected by a nano-contact: Diffusion and collection analysis. *Journal of Applied Physics*, 110(12), 124515,(2011).

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

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

V Brně, dne 22.10.2013

L.S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
Ředitel ústavu

---

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

## **Abstrakt**

Táto bakalárska práca sa zameriava na štúdium rozhrania grafén/kremík nachádzajúcom sa na solárnom článku s grafénovou vrstvou. Toto rozhranie bolo študované pomocou metódy EBIC a Ramanovej spektroskopie. Solárne články s grafénovou vrstvou boli vyrobené použitím elektrónovej litografie, chemického leptania a grafénu vyrobeného metódou CVD. Práca popisuje výrobu solárnych článkov s grafénovou vrstvou, metódu EBIC meranú pomocou SEM-u a analýzu zmien rozhrania grafén/kremík zapríčinených osvietením elektrónovým lúčom pomocou Ramanovej spektroskopie. V teoretickej časti je popísaný p-n prechod a Schottkyho prechod na solárnom článku, grafén a jeho výroba, ako aj základy metódy EBIC.

## **Summary**

This bachelor thesis is dedicated to study of interface graphene-on-silicon located on solar cell with graphene layer. The interface was studied by EBIC method and Raman spectroscopy. Solar cells with graphene sheet was fabricated using electron lithography, chemical etching and graphene made by CVD method. The thesis describes fabrication of solar cells with graphene layer, method EBIC measured on SEM and analysis of changes graphene-on-silicon interface caused by enlightenment electron beam by Raman spectroscopy. In theoretical part is described p-n junction and Schottky junction of solar cell, graphene and its fabrication, as well as EBIC method fundamentals.

## **Klíčová slova**

EBIC, solární článek, Schottkyho přechod, CVD, grafen

## **Keywords**

EBIC, solar cell, Schottky junction, CVD, graphene

HAMMEROVÁ, Veronika. *Studium rozhraní grafén/křemík užitím metody EBIC*. Brno, 2014. 49 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Jindřich MACH.



Prehlasujem, že som bakalársku prácu *Studium rozhraní grafén/křemík užitím metody EBIC* vypracovala samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce Ing. Jindřicha Macha, Ph.D. , s použitím materiálov uvedených v zozname literatúry.

Veronika Hammerová





Ďakujem svojmu vedúcemu bakalárskej práce Ing. Jindřichovi Machovi, Ph.D. za vedenie mojej bakalárskej práce a za podporu počas jej realizácie. Ďalej by som chcela poďakovať Ing. Martinovi Konečnému za pomoc pri meraní Ramanovej spektroskopie a Bc. Radimovi Zahradníčkovi za poznatky o výrobe solárnych článkov s grafénovou vrstvou. Mojej kamarátke Barbore Vyhnalovej ďakujem za jazykovú korektúru práce.

V neposlednom rade by som chcela poďakovať aj mojej rodine a manželovi za podporu a pomoc pri písaní tejto bakalárskej práce.

Veronika Hammerová



# Obsah

<b>1. Úvod</b>	<b>3</b>
<b>2. Polovodiče a ich rozhranie</b>	<b>5</b>
2.1. Polovodiče . . . . .	5
2.2. P-n prechod . . . . .	7
2.3. Schottkyho prechod . . . . .	8
2.3.1. Schottkyho solárne články . . . . .	10
<b>3. Grafén</b>	<b>13</b>
3.1. Príprava grafénu . . . . .	14
<b>4. Úvod do problematiky solárnych článkov</b>	<b>17</b>
<b>5. Metódy charakterizácie grafénových solárnych článkov</b>	<b>21</b>
5.1. Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM) . . . . .	21
5.2. Prúd indukovaný elektrónovým zväzkom (EBIC) . . . . .	22
5.3. Ramanova spektroskopia . . . . .	26
<b>6. Výroba solárnych článkov s grafénovou vrstvou</b>	<b>31</b>
<b>7. Meranie a charakteristika rozhrania Si/grafén</b>	<b>35</b>
7.1. Testovanie metódy EBIC . . . . .	35
7.2. Prechod grafén/kremík . . . . .	36
<b>8. Degradácia grafénu</b>	<b>39</b>
<b>9. Záver</b>	<b>43</b>
<b>Literatura</b>	<b>45</b>

# OBSAH

# 1. Úvod

S objavom grafénu sa spustila vlna výskumu zameraná na jeho charakteristiku a využitie v rôznych oblastiach vedy a techniky. Bolo len otázkou času, kedy sa spojí grafén so solárnymi článkami. Od svojho zrodu v roku 1885 prešli solárne články veľký kus cesty. Po materiálovej stránke sa postupne prichádzalo na materiály citlivé na svetlo, takže v nich po dopade fotónu dochádzalo ku emisii elektrónov. Nezaostával ani popis javov súvisiacich s konverziou slnečnej energie na elektrickú. Neskôr boli študované vhodné prímеси zvyšujúce účinnosť solárnych článkov. Solárne články s grafénovou vrstvou sú pomerne krátko študované, intenzívne sa skúmajú ich vlastnosti a vyhodnocujú sa rôznymi metódami. Je prínosné sa zaoberať ich výrobou a charakterizáciou, aby raz mohli prípadne nahradiť alebo doplniť tie, čo sa dnes používajú.

V prvej časti tejto práce je snaha priblížiť problematiku grafénových solárnych článkov a merania EBIC. S grafénovými solárnymi článkami súvisí p-n prechod, či Schottkyho prechod, ktoré zabezpečujú prenos nosičov náboja excitovaných svetlom zo solárnych článkov ďalej do obvodu. Princíp je celkom jednoduchý, len musíme rátať s rôznymi nehomogenitami materiálu či neprilnavosťou grafénu na polovodič, a práve tieto veci môžeme posúdiť pomocou elektrónovej mikroskopie a prúdu indukovaného elektrónovým zväzkom (EBIC-*electron beam induced current*). Meranie EBIC sa najčastejšie používa na charakterizáciu polovodičových prechodov, ich defektov a minoritných nosičov náboja, z čoho je potom možné vyhodnotiť grafénové solárne články z hľadiska efektivity konverzie solárnej energie na elektrickú, či difúznej dĺžky nosičov náboja v použitom materiáli.

## 1. ÚVOD

## 2. Polovodiče a ich rozhranie

### 2.1. Polovodiče

Názov polovodič prezrádza hlavnú charakteristiku materiálov, ktoré vedú prúd len pri určitých podmienkach. Merný elektrický odpor polovodičov sa pohybuje v rozmedzí  $10^{-2}$  až  $10^9$  ohm.cm [1] a závisí na teplote. Pri absolútnej nule sa čistý polovodičový kryštál správa ako izolátor. Elektrické vlastnosti polovodičov vznikajú hlavne vplyvom prímеси a v dôsledku tepelnej excitácie. Typické polovodiče sú prvky zo 4. skupiny periodickej tabuľky prvkov (Si, Ge), pretože majú štyri valenčné elektróny. Tieto elektróny vytvárajú väzby v tetraédrickej konfigurácii. Predovšetkým sa jedná o usporiadanie typu diamantu. Polovodičové materiály môžu byť aj binárne, teda ich môžu tvoriť zlúčeniny zo skupín III-V (GaAs, AlAs,...), II-VI (CdTe, ZnS,...), ktoré tiež tvoria tetraédrické usporiadanie väzieb. Polovodiče sa spájajú kovalentnou väzbou, ale u binárnych polovodičov sa vyskytuje aj iónová väzba, čo vedie k polarizácii väzby [2].

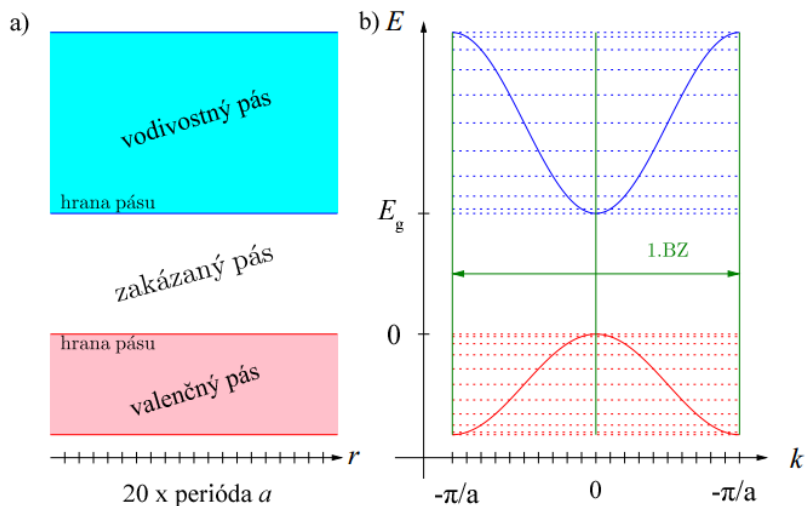
Na obrázku 2.1 je znázornená pásová štruktúra polovodičov s vlastnou vodivosťou na 1. Brillouinovej zóne<sup>1</sup>. Schéma obsahuje vodivostný pás a valenčný pás, ktoré sú oddelené od seba zakázaným pásom. Pri teplote absolútnej nuly je vodivostný pás prázdny a valenčný pás zaplnený. Plný, ani prázdny pás nemôžu viesť elektrický prúd, preto sa čisté polovodiče pri teplote absolútnej nuly správajú ako izolátory. Pri zvyšovaní teploty sú elektróny termálne excitované z valenčného do vodivostného pásu. K elektrickej vodivosti prispievajú elektróny vo vodivostnom páse a kladné voľné diery, ktoré ostali po elektrónoch vo valenčnom páse. Energia potrebná k prechodu elektrónu z valenčného do vodivostného pásu odpovedá šírke zakázaného pásu. Šírka zakázaného pásu vyjadrená v jednotkách energie je pre polovodiče v ráde jednotiek eV.

Polovodičové materiály delíme na polovodiče s priamym a nepriamym prechodom podľa toho, či minimum vodivostného pásu leží v  $k$ -priestore nad maximom valenčného pásu. Polovodiče s nepriamym prechodom sú napríklad Si, Ge a typický zástupca polovodičov s priamym prechodom je GaAs. Pre polovodič s priamym prechodom je minimum vodivostného pásu priamo nad maximom valenčného, takže prechod elektrónu z vodivostného pásu do valenčného pásu nastáva bez akejkoľvek zmeny hodnoty  $k$ -vektora a vyžiarí sa foton s veľkosťou energie zakázaného pásu  $E_g$ . Schéma takého prechodu je zobrazená na obrázku 2.2 a). Pre polovodič s nepriamym prechodom je minimum vodivostného pásu posunuté v smere osi  $k$ -vektora voči valenčnému pásu. Elektrón z vodivostného pásu nemôže priamo rekombinovať s dierou v maxime energie valenčného pásu, lebo musí zmeniť svoj  $k$ -vektor, čo nie je dovolené z dôvodu zachovania momentu hybnosti a preto elektrón

---

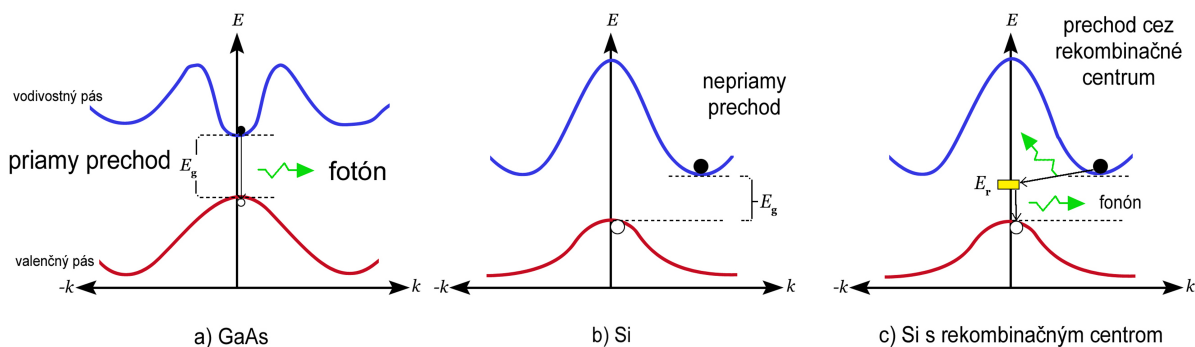
<sup>1</sup>Týka sa šírenia vln v kryštálovej mriežke. Každý vlnový vektor ležiaci mimo túto oblasť je ekvivalentný k nejakému vlnovému vektoru v tejto oblasti. Energia a hybnosť elektrónu sa v tejto oblasti kovového kryštálu mení spojito bez akéhokoľvek kvantového skoku. Je to primitívna bunka v reciprokej mriežke.

## 2. POLOVODIČE A ICH ROZHRIANIE



Obrázok 2.1: a) Schéma pásovej štruktúry polovodiča a b) disperzná relácia zobrazená v reciprokom priestore s vyznačenou 1. Brillouinovou zónou [2].

dierová rekombinácia nie je priama, ale rekombinácia sa odohráva cez tzv. rekombinačné centrá<sup>2</sup>. Zmena  $k$ -vektora je realizovaná pomocou fonónu (obrázok 2.2) [3].



Obrázok 2.2:  $E$ - $k$  diagramy s vyznačenými prechodmi rôznych polovodičov, a) priamy prechod b) nepriamy prechod c) nepriamy prechod cez rekombinačné centrum [3].

Polovodiče nachádzajú veľké uplatnenie v elektronike hlavne preto, že ich vlastnosti môžeme meniť pridaním prímiesi iných prvkov, čo sa nazýva dopovanie polovodičov. Vlastnými polovodičmi nazývame tie, ktoré sú bez prímiesi. Polovodiče dopované tak, aby v nich prevládali elektróny alebo diery, nazývame nevlastné polovodiče. Tie môžeme deliť na polovodiče typu n alebo typu p. Prímiesi sa delia na donory a akceptory. Pokiaľ do štvormocného kremíkového polovodiča pridáme prímies trojmocného prvku (napr. bór), tak získame polovodič typu p. Bór má tri valenčné elektróny a pri vytvorení väzieb s kremíkmi sa doplní štvrtý elektrón do atómu bóru tak, že vznikne záporný ión. Tento

<sup>2</sup>Sú to nečistoty alebo vady polovodiča, kde sú zachytávané minoritné nosiče náboja a následne sú rekombinované neskôr zachytenými majoritnými nosičmi náboja. Takto sú elektróny presunuté cez medzistupeň z valenčného do vodivostného pásu. Rekombinačné centrá sa nachádzajú v zakázanom páse.

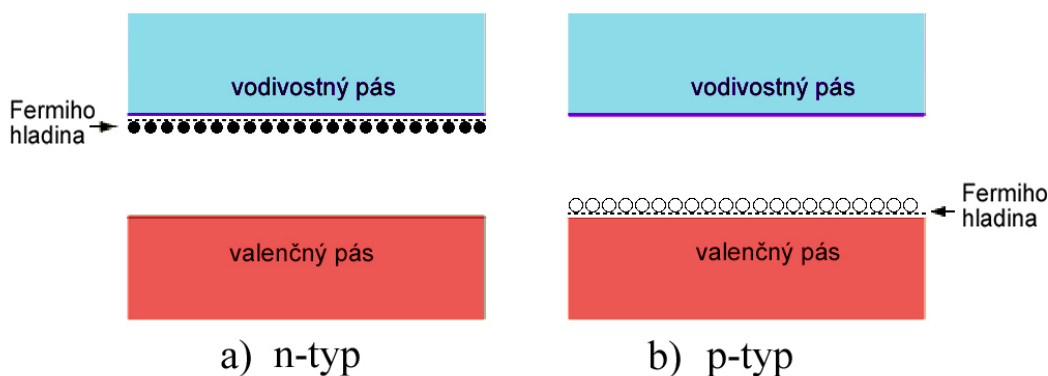


elektrón sa musí zobrať z iného valenčného pásu, kde vzniká diera. Na druhú stranu, pokiaľ do kremíku pridáme prímies päťmocného prvku (napr. fosforu), získame polovodič typu n. Štyri valenčné elektróny fosforu tvoria tetraédrické väzby so susednými atómami kremíku a piaty elektrón je slabo viazaný a pokiaľ dôjde k jeho tepelnej excitácii do vodivostného pásu, atóm fosforu sa zionizuje na kladný ión, keďže mu jeden elektrón chýba. Prímiesi prispievajú k vodivosti tým, že poskytujú slabo viazané nosiče náboja, ktoré sa môžu excitovať do pásov. Donory a akceptory teda vytvárajú povolené hladiny v zakázanom páse polovodiča. To sa prejavuje ako posun Fermiho hladiny. Fermiho hladina sa u čistých polovodičov nachádza v priestore zakázaného pásu a definuje sa ako energia najvyššie zaplnenej hladiny pri absolútnej nule. Hustota stavov elektrónov, teda rozdelenie obsadenia hladín elektrónmi, sa popisuje Fermi-Diracovým rozdelením. V prípade polovodiča typu n je Fermiho medz posunutá bližšie k vodivostnému pásu, polovodič typu p má Fermiho medz bližšie k valenčnému pásu [2].

## 2.2. P-n prechod

P-n prechod nastáva v polovodičoch na rozhraní polovodiča typu n s polovodičom typu p. V materiáli typu n sú majoritnými nosičmi náboja elektróny, ktoré difúzne prechádzajú do polovodiča typu p. Pre polovodič typu p sú majoritnými nosičmi náboja diery, ktoré taktiež difúzne prechádzajú cez p-n prechod, až kým nenastane rovnováha. Separovanie nosičov nábojov jedného typu na opačné strany vytvára elektrické pole, ktoré bráni ďalšej difúzii. Koncentrácia majoritných nosičov náboja závisí od koncentrácie dopantov [4].

Hustota dier v p-polovodiči má strmý sklon, a preto môžu prechádzať do n-polovodiča. To má za následok vznik oblasti s negatívnym nábojom na p strane v blízkosti prechodu. Takýmto istým spôsobom difundujú elektróny z polovodiča typu n do p, takže v n-polovodiči v blízkosti prechodu vzniká oblasť s pozitívnym nábojom. Elektrické pole, ktoré takto vznikne, pôsobí na elektróny, ktoré difundujú na stranu n a diery na stranu p, v opačnom smere ako prebieha difúzia. Termálna rovnováha nastáva, keď prúd vzniknutý poľom kompenzuje difúzny prúd [5].



Obrázok 2.3: Schéma pásovej štruktúry polovodiča typu p a typu n s vyznačenou Fermiho medzou.

### 2.3. Schottkyho prechod

Spojením kovového materiálu a polovodiča vzniká Schottkyho prechod. Špeciálny typ Schottkyho prechodu je ohmický kontakt, kedy je v polovodiči veľmi vysoká koncentrácia dopantov. Spojenie kov-polovodič bolo známe už pred rokom 1900, kedy sa môžu datovať prvé aplikácie takýchto zariadení (napr. prvá polovodičová dióda "Cat's-whisker detector"). V roku 1938 bola popísaná realizácia potenciálovej bariéry na povrchu polovodiča nezávisle Schottkyom a Mottom. Od p-n prechodu sa Schottkyho prechod líši tým, že je unipolárny<sup>3</sup> [4].

Pre popis Schottkyho bariéry je potrebné definovať pojmy výstupná práca z kovu, výstupná práca z polovodiča a elektrónová afinita. Výstupná práca z kovu je energetický rozdiel medzi Fermiho hladinou a úrovňou vákua. Výstupnú prácu z polovodiča môžeme definovať rovnako, ale Fermiho medz pre polovodič je umiestnený medzi valenčným a vodivostným pásom. Teda žiadny elektrón túto energiu nemá, na rozdiel od kovu, ktorého Fermiho medz sa nachádza vo vodivostnom páse. Elektrónová afinita je energia potrebná k odstráneniu elektrónu na spodku vodivostného pásu na medz vákua<sup>4</sup> mimo polovodič [5].

Vznikom rozhrania polovodič-kov elektróny prechádzajú z kovu do polovodiča, až do vyrovnania Fermiho hladiny cez celú štruktúru. V polovodiči to vedie k vrstve chudobnej na elektróny a tento priestor je vyplnený pozitívne nabitými časticami, ktoré vytvoria bariéru zabráňujúcu ďalšiemu prechodu elektrónov do kovu. Pokiaľ výstupnú prácu z kovu označíme  $\Phi_M$ , výstupnú prácu z polovodiča  $\Phi_S$  a elektrónovú afinitu  $\chi$ , tak výška tejto bariéry  $\Phi_B$  sa vyjadří vzťahom

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi. \quad (2.1)$$

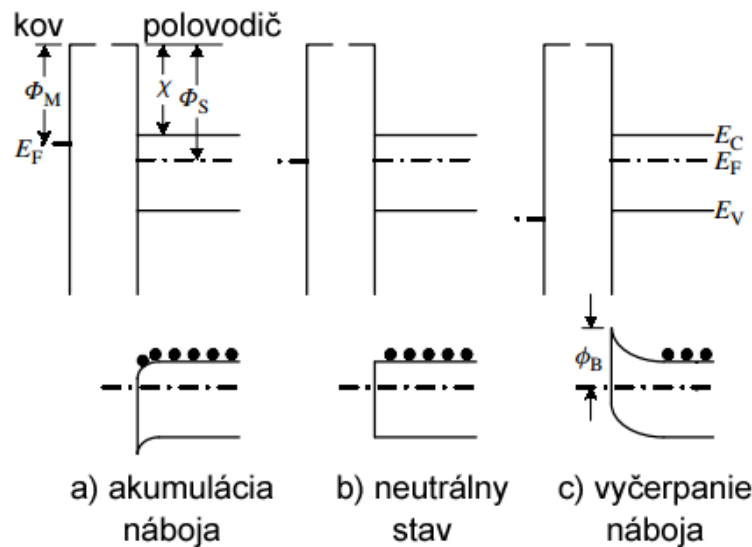
Podľa Schottkyho teórie výška bariéry závisí iba na výstupnej práci z kovu a polovodiča a elektrónovej afinite a nezávisí na hustote dopantov v polovodiči. Výšku bariéry je teda jednoduché meniť použitím kovu s príslušnou výstupnou prácou [6].

Rozlišujeme tri typy kontaktu kovu s polovodičom, ktoré sú znázornené na obrázku 2.4. V súvislosti s porovnaním hustoty majoritných nosičov náboja v stave pred a po spojení pozorujeme nahromadenie náboja v mieste prechodu, neutrálny stav a ochudobnenú zónu v mieste prechodu. Ako je zrejme z obrázku 2.4, akumulácia náboja je žiadaný typ kontaktu, pretože elektróny v kove prechádzajú cez menšiu prekážku pri ich toku medzi kovom a polovodičom. Tento kontakt sa nazýva tiež ohmický kontakt. V skutočnosti je veľké množstvo povrchov vytvorené prerušením kryštálovej mriežky, čo vyvoláva ďalšiu bariéru. Preto pre vytvorenie dobrého ohmického kontaktu musí byť polovodič vysoko dopovaný, aby bola bariéra dostatočne tenká pre tunelovanie elektrónov cez ňu. V praxi je celkom zložitá meniť výšku bariéry použitím kovov s rôznou výstupnou prácou. Bolo preukázané, že výška bariéry pre bežné polovodiče (Si, Ge, GaAs...) je relatívne nezávislá na výstupnej práci kovu. Ochudobnená zóna sa tvorí pre oba typy prímiesového polovodiča, pásová štruktúra je pritom vždy zakrivená tak, aby sa vytvorila bariéra pre daný typ náboja, čo je zobrazené na obrázku 2.5. Tento kontakt má usmerňovacie vlastnosti. Pokiaľ na kov privedieme záporné napätie, rozšíri sa oblasť s priestorovým nábojom a zvýši sa bariéra. Prechod na rozhraní kov-polovodič je teraz v závernom smere. Pokiaľ sa však na kov privedie kladné napätie, zúži sa oblasť s priestorovým nábojom a bariéra sa zníži. V tomto prípade sa jedná o priepustný smer zapojenia a elektróny môžu prúdiť smerom z polovodiča do kovu [5]. Z obrázku 2.4 je zrejme závislosť typu kontaktu na

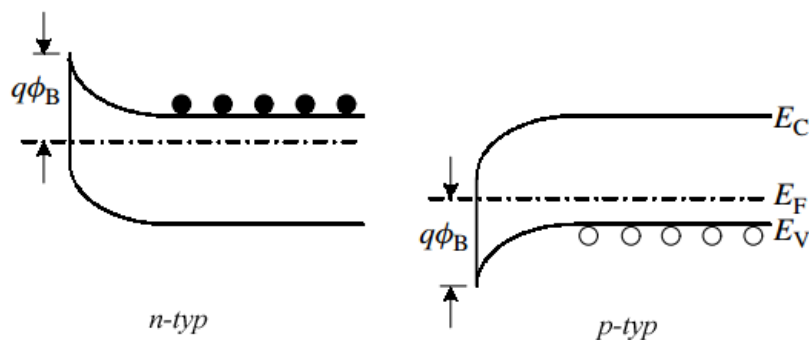
<sup>3</sup>Len jeden typ nosičov náboja môže prechádzať cez bariéru.

<sup>4</sup>Medz vákua je energia, ktorej prekročením elektrón opustí atóm.

pomere výstupných prác z kovu a polovodiča. Práve vyrovnanie Fermiho hladín určuje smer zakrivenia pásovej štruktúry polovodiča. Teda vytvorenie bariéry alebo ohmického kontaktu [6].



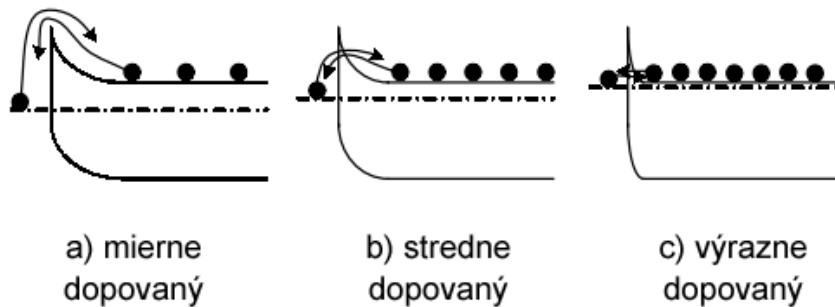
Obrázok 2.4: Schottkyho model kontaktu kovu-polovodiča, obrázky hore znázorňujú pásovú štruktúru pred spojením kovu a polovodiča, dole po spojení . a) Akumulácia náboja, b) neutrálny stav, c) vyčerpanie náboja (ochudobnená zóna) [6].



Obrázok 2.5: Schéma pásovej štruktúry ochudobnenej zóny pre polovodič typu p a n [6].

Prechod elektrónov v prípade ochudobnenej zóny cez bariéru závisí na hustote dopantov v polovodiči. Na obrázku 2.6 je znázornená ochudobnená zóna pre polovodiče typu n s možnosťami prechodu elektrónov cez bariéru v závislosti na hustote dopantov v polovodiči. Pre ľahko dopované polovodiče nie je bariéra taká úzka, aby ňou mohli elektróny tunelovať. Prechod teda predovšetkým nastáva pod vplyvom termoionickej emisie, kedy sú elektróny excitované nad bariéru, pozri obrázok 2.6a). V prípade stredne dopovaných polovodičov je bariéra užšia, preto hovoríme o kombinácii termoionickej emisie a emisie polom. Elektróny sú excitované na takú energiu, kde je bariéra dostatočne úzka, aby mohli tunelovať, pozri obrázok 2.6b). Polovodič s veľmi vysokou koncentráciou dopantov má veľmi úzku Schottkyho bariéru, teda elektróny môžu tunelovať z kovu do polovodiča a späť. Jedná sa o emisiu polom, pozri obrázok 2.6c) [6].

## 2. POLOVODIČE A ICH ROZHRAINIE



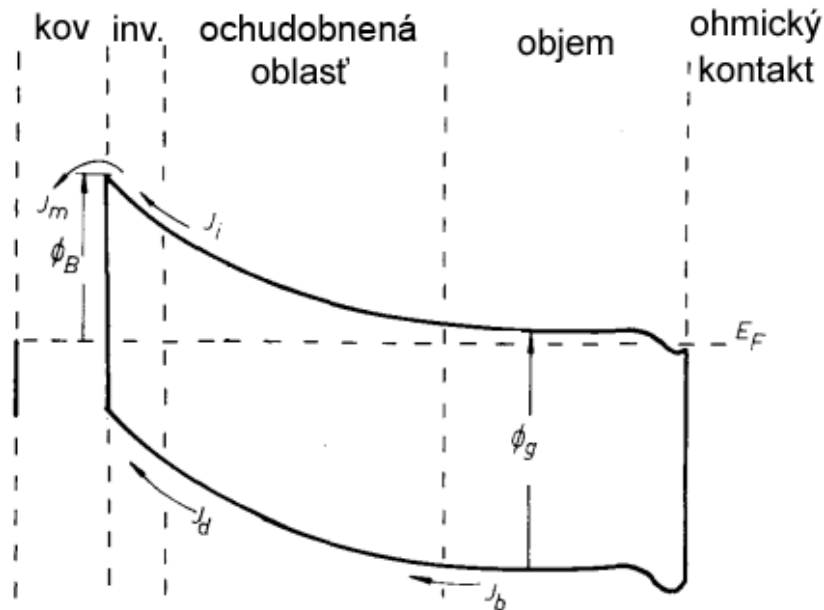
Obrázok 2.6: Ochudobnené zóny pre polovodič n-typu so zvyšujúcou sa koncentráciou dopantov v polovodiči: a) mierne dopovaný, b) stredne dopovaný, c) výrazne dopovaný s tokom elektrónov schematicky naznačeným [6].

### 2.3.1. Schottkyho solárne články

Schottkyho solárnym článkom sa v súčasnej dobe dostáva dost pozornosti, pretože ich výroba je jednoduchá a sú vhodné pre použitie na veľkoplošné polovodičové systémy. V súčasnej dobe je však potrebné študovať vlastnosti solárnych článkov vyrobených z kovu a monokryštalického polovodiča z dôvodu zvýšenia účinnosti a efektivity výroby. Experimentálne bola zistená účinnosť konverzie pre rôzne materiály a to 9,5 % pre Si-Cr články, 10 % pre Au-GaAs solárne články a 12 % pre Au-GaAsP solárne články. Tieto hodnoty sú oveľa nižšie, ako vypočítané hodnoty, ktoré sa pohybujú okolo 22 % pre Si a 25 % pre GaAs. Prvé výpočty totiž zanedbali pravdepodobné straty vplyvom odrazu fotónu alebo absorpcie fotónu mimo ochudobnenú zónu polovodiča, rekombinácie nosičov náboja v polovodiči, javy spojené s rozhraním kov-polovodič, či sériový odpor článkov. Preto bol vytvorený model, ktorý zahŕňa optické vlastnosti, sériový odpor, efekty na aktívnej oblasti povrchu a rekombináciu nosičov náboja vo všetkých oblastiach solárneho článku. Výpočty boli vykonané pre rôznu hrúbku polovodiča a rôznu životnosť minoritných nosičov náboja, takže sa môžu výpočty týkať aj tenkovrstvových solárnych článkov. Počítalo sa s dátami pre Si a GaAs, takže sa môžu porovnať vlastnosti týchto dvoch najpoužívanejších polovodičov pre Schottkyho solárne články [7].

Na obrázku 2.7 je znázornený energiový diagram pre solárny článok s rozhraním kov-polovodič n typu, ktorý sa použil na výpočty účinnosti konverzie. Okrem ochudobnenej zóny je na obrázku vidieť aj inverznú časť s vysokou bariérou a jednotlivé prúdové komponenty  $J_m, J_i, J_d, J_b$  odpovedajúce tokom prúdu v rôznych častiach diagramu. Ich súčtom sa získa výsledná hustota fotoprúdu. Solárne články s nízkym koeficientom absorpcie a nízkymi rekombinačnými rýchlosťami na povrchu môžu byť ovplyvnené rekombináciou nosičov náboja na povrchu a v blízkosti povrchu. Najprv sa predpokladalo, že výpočty nezahrňujúce povrchovú rekombináciu budú veľmi blízke experimentálnym výsledkom. Pri ďalších kalkuláciách boli započítané všetky vplyvy a bolo zistené, že so zvyšujúcou sa výškou bariéry sa zvyšuje účinnosť konverzie, čím sa dokázala potreba vysokej bariéry pre dané systémy. Nad určitú hrúbku kovu nedochádza k zvyšovaniu účinnosti, ale klesá kvôli zníženiu prenosu fotónov do polovodiča. Pri znižovaní hrúbky polovodiča bolo ukázané, že GaAs je menej ovplyvnený hrúbkou polovodiča ako Si a to veľmi výrazne. Pri znížení hrúbky o 10  $\mu\text{m}$  sa účinnosť pre Si zmení až o 40 %, pre GaAs iba o 3,5 %. Nízka životnosť minoritných nosičov náboja je viac ovplyvnená u kremíkových solárnych

článkov, ako u solárnych článkov z gálium arzenidu. Solárne články na bázi GaAs vykazujú zhoršenie výkonu pri vyšších hustotách dopantov, kedy sú tenšie inverzné oblasti a ochudobnené zóny. Z hľadiska účinnosti sa teda GaAs zdá byť vhodnejšie pre solárne články a n typ polovodiča lepší ako p typ. Výhodou je hlavne vysoký absorpčný koeficient GaAs. Model Schottkyho solárneho článku vyrobeného z Au a GaAs typu n je dosť presný, nakoľko výpočty dobre súhlasia s experimentom. Vedci v tomto období avízovali, že najvyššia účinnosť solárnych článkov bude 10 % a k dosiahnutiu tejto hodnoty sa vyžaduje rozvoj v systémoch s vysokou bariérou [7].



Obrázok 2.7: Energiový diagram pre spojenie kovu a polovodiča n typu použitého v solárnych článkoch. Tok prúdu  $J_m$  odpovedá toku nosičov náboja do kovu,  $J_i$  odpovedá toku prúdu cez inverznú oblasť,  $J_d$ , je tok prúdu cez ochudobnenú oblasť a  $J_b$  odpovedá toku prúdu v objeme [7].

## 2. POLOVODIČE A ICH ROZHRAŇIE

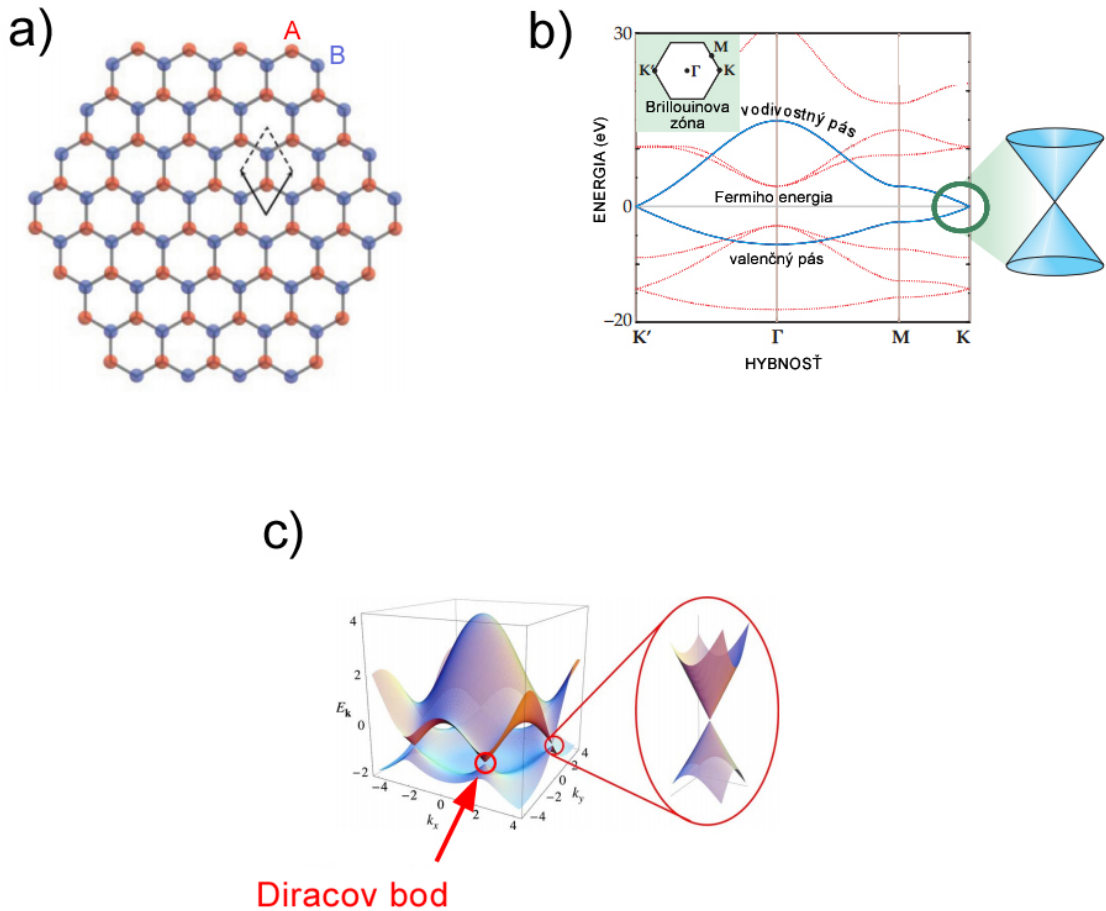
## 3. Grafén

Grafén je monovrstva uhlíkových atómov usporiadaných do šesťuholníkovej štruktúry, ktorá tvorí 2D kryštál. Môže byť zabalený do 0D fullerénov, zrolovaný do 1D nanorúrok alebo naskladaný do 3D grafitu. Pásová štruktúra grafénu bola teoreticky popísaná už v roku 1947 Phillipom R. Wallacom [8]. Dlhé roky sa predpokladalo, že grafén nemôže existovať vo voľnom stave, pretože je nestabilný. Landau a Peierls tvrdili, že divergentné rozdelenie termálnych fluktuácií nízkodimenzionálnych kryštálových mriežok by malo viesť k takým posunom atómov, ktoré sú porovnateľné s medziatomárnymi vzdialenosťami pri každej teplote. Preto boli atomárne monovrstvy známe iba ako neoddeliteľná súčasť 3D štruktúr až do roku 2004, kedy Andre Geim a Konstantin Novoselov separovali stabilnú grafénovú monovrstvu metódou exfoliácie, za čo získali v roku 2010 Nobelovu cenu [9, 10]. Termálna stabilita bola vysvetlená jemným zvlnením v tretej dimenzii, ktoré vedie ku získaniu elastickej energie a potláčaniu tepelných vibrácií. S rastúcim počtom grafénových vrstiev sa menia elektrické vlastnosti grafénu a až pri desiatich monovrstvách sa grafén približuje grafitu. Grafénová monovrstva a dvojrstva majú jednoduchú pásovú štruktúru, sú to polovodiče s nulovým zakázaným pásom. Od troch vrstiev vyššie je pásová štruktúra komplikovanejšia, pretože sa valenčný a vodivostný pás začnú prekrývať. Preto rozlišujeme jednovrstvový, dvojrstvový a viacvrstvový (3-10 vrstiev) grafén [11].

Valenčný pás je tvorený spojením väzbových  $\pi$  stavov a vodivostný pás anti-väzbovými  $\pi^*$  stavmi. Tieto stavy sú ortogonálne, valenčný a vodivostný pás sa dotýkajú v šiestich bodoch, ktoré sa nazývajú Diracove body. Pre energie pod 1 eV môže byť pásová štruktúra aproximovaná dvomi symetrickými kužeľmi predstavujúcimi valenčný a vodivostný pás, dotýkajúce sa v Diracovom bode (pozri obrázok 3.1). Disperzia elektrónov v tejto oblasti energii je do značnej miery lineárna na rozdiel od iných 2D systémov, pre ktoré majú parabolickú disperznú závislosť. Základná bunka grafénu obsahuje dva uhlíkové atómy a mriežka je tvorená dvomi subsystémami v súvislosti s dvomi uhlíkovými atómami, mriežkami A a B [12]. Orbitály  $s$  a  $p$  ležiace v rovine, sú spojené silnou kovalentnou väzbou a neprispievajú ku vodivosti grafénu. Ostávajúci  $p$  orbitál orientovaný kolmo na molekulárnu rovinu hybridizuje do foriem  $\pi$  a  $\pi^*$ , takže tvorí valenčný a vodivostný pás zobrazené na obrázku 3.1 b). V Blochovom popise pásovej štruktúry grafénu, energie orbitálov závisia na momente nosičov náboja v Brillouinovej zóne kryštálu. Pásky  $\pi$  a  $\pi^*$ , na obrázku 3.1 b) sú zobrazené modrými čiarami a sú oddelené od pásov  $\sigma$  a  $\sigma^*$ , ktoré sú červené a sú bližšie k Fermiho energii, pretože sa menej podieľajú na väzbách. Fermiho energia oddeľuje obsadené a prázdne stavy. Valenčný a vodivostný pás sa dotýkajú v dvoch symetrických bodoch na Brillouinovej zóne, označených  $\mathbf{K}$  a  $\mathbf{K}'$ . V blízkosti týchto bodov sa energia mení lineárne. Ostatné 4 rohy Brillouinovej zóny sú spojené s týmito dvomi bodmi reciprokými mriežkovými vektormi a nereprezentujú zreteľné elektrónové stavy [13].

Vďaka dvojrozmernej štruktúre a väzbám  $sp^2$  má grafén neobvyklú pásovú štruktúru a výnimočné vlastnosti. Sú to vysoká pevnosť, elektrická a tepelná vodivosť, vysoká

### 3. GRAFÉN



Obrázok 3.1: a) Schématické znázornenie mriežky grafénovej štruktúry, b) pásová štruktúra grafénu, c) pásová štruktúra zobrazená so šiestimi Diracovými bodmi a aj aproximovaná dvomi kuželmi dotýkajúcimi sa v Diracovom bode [13, 14].

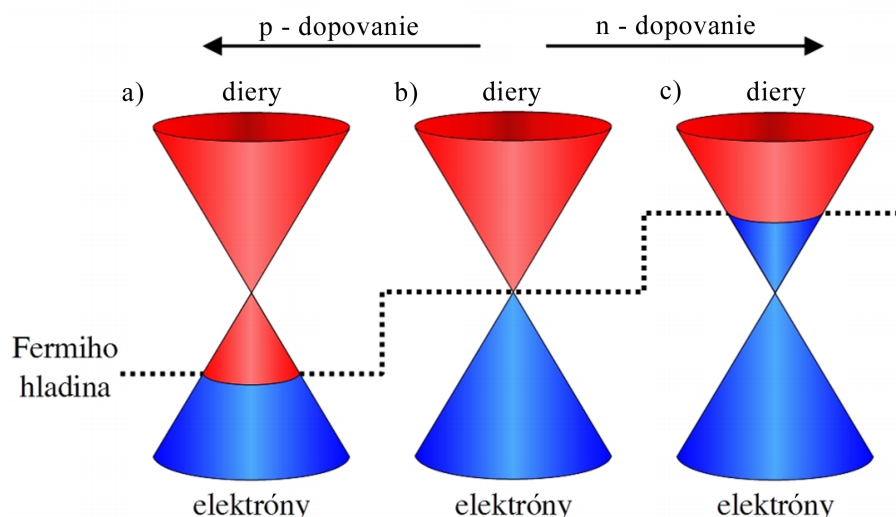
stredná voľná dráha nosičov náboja, kvantový Hallov jav, elasticita, absorpcia nezávislá na vlnovej dĺžke svetla a nulový zakázaný pás. Grafén môže byť dopovaný, čo sa prejaví posunutím Fermiho hladiny voči Diracovmu bodu, pozri obrázok 3.2. Zvýšením Fermiho hladiny nad Diracov bod vznikne grafén typu n (obrázok 3.2 c)), naopak pri jeho znížení pod miesto kríženia valenčného a vodivostného pásu vzniknú neobsadené miesta, takže hovoríme o dopovaní typu p (obrázok 3.2 a)). Posunutie Fermiho medze je možné napríklad pripojením napätia alebo pomocou dopantov [15].

## 3.1. Príprava grafénu

Grafén je možné v dnešnej dobe pripravovať hneď niekoľkými spôsobmi, napríklad mechanická exfoliácia, chemická exfoliácia, chemická syntéza, depozícia z plynnej fázy (CVD), epitaxný rast grafénu (MBE).

Mechanická exfoliácia je odlupovanie vrstiev materiálu použitím lepiacej pásky alebo trením dvoch materiálov o seba. Takto sa z grafitu odlúpnu vložky o priemere až  $50 \mu\text{m}$ . Takto vznikajú šupinky rôznych hrúbok. Najčastejšie používaný substrát je kremík pokrytý presne definovanou hrúbkou  $\text{SiO}_2$ , aby boli grafénové vložky viditeľné a ľahko





Obrázok 3.2: Pozícia Fermiho hladiny voči Diracovým bodom v závislosti na dopovaní grafénu. a) Dopovanie typu p, b) neutrálny stav, c) dopovanie typu n [15].

identifikovateľné. Môže sa jednať o jednu, dve či viac vrstiev grafénu. Nevýhodou je, že grafénové vločky sú na substráte rozmiestnené náhodne a veľká časť substrátu nie je pokrytá grafénom [10, 11].

Chemická exfoliácia je metóda, pri ktorej je grafit oxidovaný pomocou kyseliny dusičnej a dusičnanu draselného za vzniku oxidu grafitu [16]. Oxid grafitu je pomocou ultrazvuku rozptýlený na vrstvy oxidu grafénu. Roztok s oxidom grafénu je nanosený na substrát. Oxid grafénu je možné ďalej redukovať pomocou hydrazínu pri zvýšenej teplote alebo použitím UV žiarenia.

Medzi ďalšie metódy patrí metóda molekulárnej zväzkovej epitaxie (MBE - "*Molecular Beam Epitaxy*"), kedy je grafén pripravovaný v podmienkach UHV. Touto metódou je grafén získaný zo substrátu SiC, kedy pri vysokej teplote dochádza k sublimácii atómov kremíku a uhlíkové atómy segregujú na povrchu. Takto je pripravená uniformná vrstva grafénu na pomerne veľkej ploche.

Pri chemickej depozícii z plynnej fázy (CVD - "*Chemical Vapour Deposition*") je kovový substrát (napr. Cu) umiestnený do pece, kde je zahrievaný až na 1000 °C. Do pece je potom vpúšťaný metán a vodík. Medená fólia je katalyzátorom reakcie, pri ktorej je metán rozkladaný na atómy uhlíku a vodík<sup>1</sup>. Z dôvodu nízkej rozpustnosti uhlíka v medi sa na povrchu vytvára súvislá jednoatomárna vrstva uhlíka. Takto pripravený grafén je náchylnejší k nečistotám a vzniku vrások, čomu sa môže predísť správnym žiňaním. Grafénová vrstva má veľkosť plochy kovového substrátu. Meď nie je jediný kovový substrát použiteľný pre túto metódu. Je možné použitie aj iných tranzitných kovov (napr. Ni, Co), ktoré sa líšia v schopnosti absorbovať uhlík [17].

<sup>1</sup>Prípadne na radikály CH<sub>x</sub>.

### 3. GRAFÉN

## 4. Úvod do problematiky solárnych článkov

Pri dopade elektromagnetického žiarenia na solárny článok dochádza k fotovoltaickému efektu. Fotovoltaický efekt bol prvýkrát pozorovaný Bequerelom v roku 1939. Vtedy si všimol, že medzi elektródami pripojenými do pevného alebo kvapalného elektrolytu sa generuje napätie, keď na systém dopadá svetlo. Elektródy boli pokryté svetlocitlivými materiálmi AgCl a AgBr. Podobný efekt bol neskôr pozorovaný na seléniu, z ktorého v roku 1885 vyrobil Charles Fritts prvý solárny článok [18]. Postupne sa prichádzalo na fotosenzitivitu, teda citlivosť na svetlo, aj rôznych iných materiálov. Napríklad materiály obsahujúce meď a oxid meďnatý. V roku 1930 Schottky prišiel s teóriou bariéry medzi kovom a polovodičom. Rozhranie kovu a polovodiča bolo v nasledujúcich rokoch intenzívne študované, kedy veľmi dobré výsledky vykazovali napríklad polovodiče CdS, germánium a kremík. Od roku 1954 došlo k zvýšeniu záujmu o solárne články, kedy boli v Bellových laboratóriách pripravené solárne články na bázi Si s účinnosťou 6% až 10% [19]. Tieto solárne články našli využitie hlavne ako zdroj elektrickej energie pre vesmírne vozidlá. So zvyšujúcou sa účinnosťou solárnych článkov prišlo k rozšíreniu solárnych článkov, ktoré boli použité ako zdroj energie v leteckej doprave, náramkových hodinkách, či kalkulátoroch. Postupne sa začali používať aj ako zdroj elektrickej energie pre inštitúcie a domácnosti, až sa došlo k dnes známym fotovoltaickým elektrárnam, ktoré majú výkon v rozsahu 1 MW až niekoľko stoviek MW.

Solárne články vyrobené z tenkej Si doštičky boli prvýkrát predstavené v roku 1980 na konferencii v San Diegu [20, 21]. Bola snaha nájsť ideálne parametre pre vysokú účinnosť solárnych článkov. Bolo poukázané na skutočnosť, že znižovaním hrúbky Si sa zvyšuje napätie otvoreného obvodu.

Každé polovodičové zariadenie obsahuje prechod medzi dvomi rôzne dopovanými polovodičmi, cez ktorý je realizovaný vznik napätia. Ideálny polovodičový materiál použiteľný na solárne články by mal vykazovať vlastnosti, ktoré podporujú generovanie voľných nosičov náboja a vznik prúdu. Sú to napríklad:

- difúzna dĺžka minoritných nosičov náboja (200 nm alebo aspoň dvojnásobok hrúbky kremíku),
- čistý a perfektne kryštalický materiál,
- šírka zakázaného pásu  $E_g = 1,1 \text{ eV}$  až  $1,7 \text{ eV}$ ,
- priamy prechod polovodiča, pozri obrázok 2.2 [3],
- dlhodobá stabilita materiálu,
- dobrá účinnosť konverzie solárnej energie na elektrickú,

#### 4. ÚVOD DO PROBLEMATIKY SOLÁRNYCH ČLÁNKOV

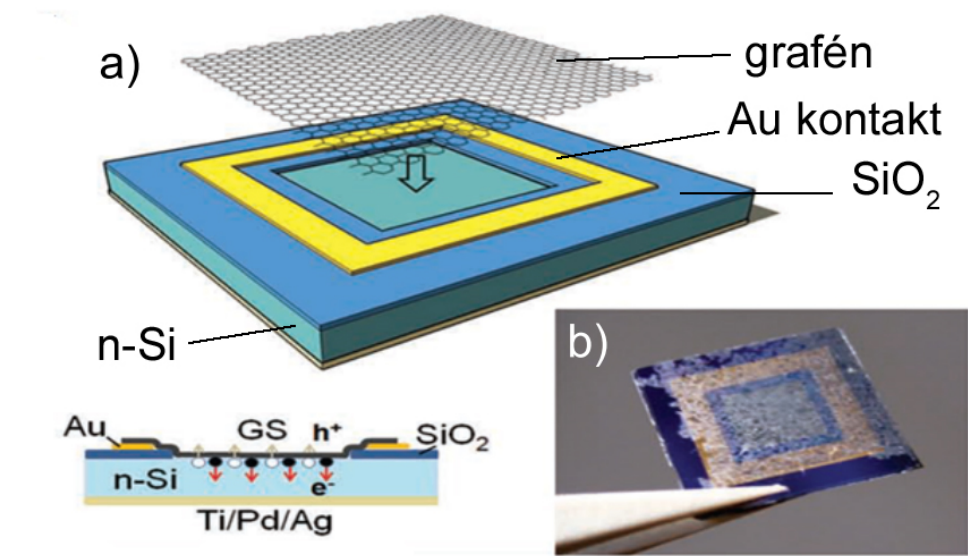
- jednoduchá príprava materiálu vhodnou technológiou umožňujúcou veľkoplošnú výrobu.

Preto je prekvapivé, že sa práve kremík stal najpoužívanejším materiálom pre výrobu solárnych článkov, nakoľko patrí medzi polovodiče s nepriamym prechodom (kapitola 2). Príprava čistého kremíku vhodného pre výrobu solárnych článkov je veľmi nákladná predovšetkým vďaka náročnej technologickej príprave.

Priemyslovo vyrábané solárne články sú vyrobené z dopovaného kremíku typu p, ktorý je pokrytý polovodičovou vrstvou typu n. Týmto spôsobom vzniká p-n prechod. Následne sú na tieto vrstvy sieťotlačou nanosené kovové kontakty, ktorými sú jednotlivé solárne články spojené do veľkých plôch (solárnych panelov). Pri dopade fotónu na solárny článok sa prejaví vnútorný fotoelektrický jav, ktorý spôsobí vytvorenie páru elektrón-diera. V blízkosti p-n prechodu sa vplyvom vnútorného potenciálu tieto páry rozdelia. To spôsobí pri zapojení oboch oblastí do obvodu prechod prúdu. Takto sa svetelná energia mení na elektrickú.

Odkedy bola izolovaná grafénová vrstva, došlo k veľkému pokroku v štúdiu vlastností, výroby a využitia tohto materiálu. Grafénová vrstva našla uplatnenie tiež v oblasti solárnych článkov, kedy po nanosení na kremík typu n (n-Si) vznikne p-n prechod alebo Schottkyho prechod. Grafén má vysokú elektrickú vodivosť a minimálnu pórovitosť, takže kontinuálne pokrýva kontaktnú oblasť Si.

Prvý solárny článok na bázi grafénu bol publikovaný v roku 2010, ktorého schéma a fotografia sú zobrazené na obrázku 4.1. Odleptaná plocha  $\text{SiO}_2$  na Si je prekrytá grafénovou vrstvou a nakontaktovaná pomocou zbernej Au elektródy. Účinnosť tohto solárneho článku bola  $\mu = 1,5\%$  [22]. Ďalšie zvýšenie účinnosti bolo vykonané pomocou vzorovaného kremíku, ktorý vykazuje vyššiu anti-reflexivitu vedúcu k zvýšeniu absorpcie solárneho článku na bázi grafénu. Dopovaním grafénu kyselinou dusičnou, čo má za efekt dopovanie typu p, bola zvýšená hustota nosičov náboja v grafénovej vrstve a výstupná práca. Účinnosť bola zvýšená na  $\mu = 3,55\%$  [23]. Ďalej bol grafén dopovaný thionylchloridom, čím sa zvýšila vodivosť grafénu a krátkodobá stabilita, účinnosť v tomto prípade bola  $\mu = 3,9\%$  [24]. Iným použitým dopantom grafénu bol bis-(trifluorometansulfonyl)amid, ktorým sa zvýšil chemický potenciál grafénu, jeho hustotu nosičov náboja a teda aj faktor zaplnenia (tzv. "fill factor") solárnych článkov. Účinnosť v tomto prípade bola  $\mu = 8,6\%$  [25]. Antireflexnou vrstvou  $\text{TiO}_2$ , ktorá sa na solárny článok naniesla rotačným liatím ("spin-coatingom"), bola zvýšená prúdová hustota a efektivita konverzie fotónu na elektrón, takže výsledná efektivita solárnych článkov s rozhraním grafén-Si dosiahla až  $\mu = 14,5\%$  [26].



Obrázok 4.1: a) Schéma a b) fotografia fotovoltaiického článku s grafénovou vrstvou [22].

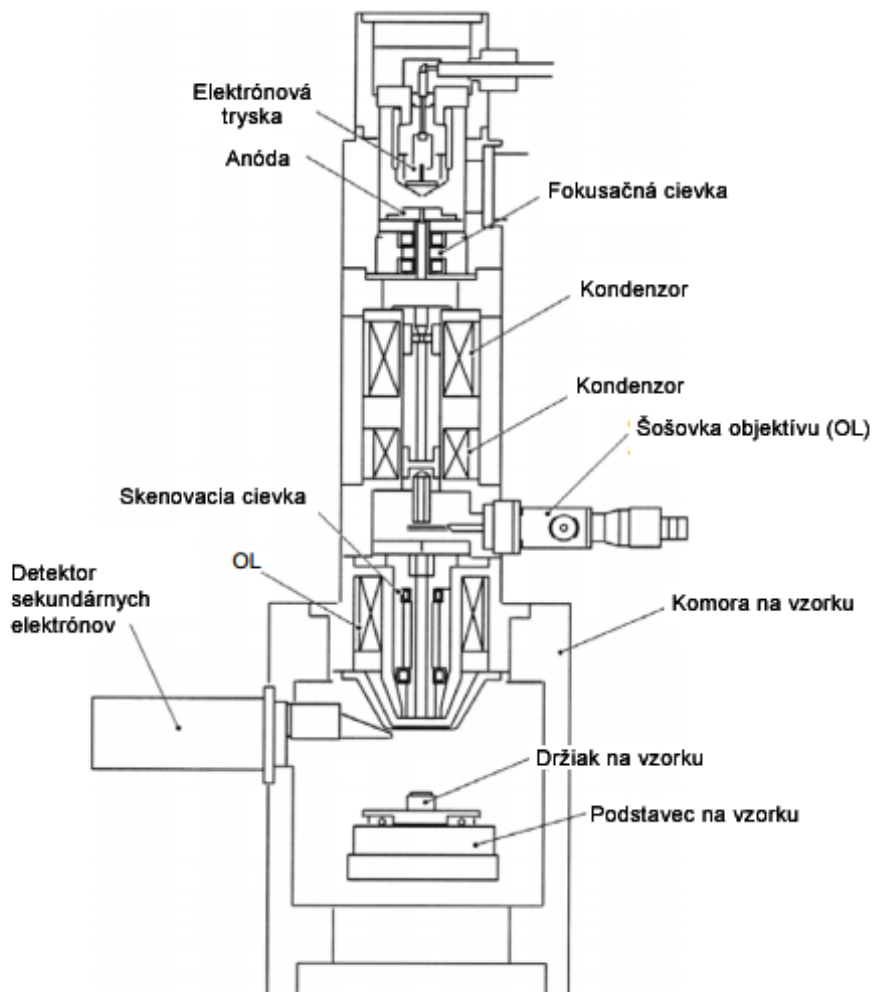
#### 4. ÚVOD DO PROBLEMATIKY SOLÁRNYCH ČLÁNKOV

# 5. Metódy charakterizácie grafénových solárnych článkov

## 5.1. Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Rastrovací elektrónový mikroskop používa zväzok vysoko-energetických elektrónov s energiou od 1 keV do 30 keV, na generovanie rôznych signálov z povrchu vzorky. Pri interakcii elektrónového zväzku s povrchom má interakčný objem tvar slzy, ktorej tvar a veľkosť závisia od energie zväzku dopadajúcich elektrónov na povrch vzorky. Čím sú rozmery atómov na povrchu väčšie, tým viac môžu zastaviť prienik elektrónov do vzorky. Interakcie elektrónov dopadajúcich na povrch vzorky sú elastické a neelastické. Elasticky rozptýlené elektróny sa nazývajú späťne rozptýlené elektróny (BSE - "*back scattered electrons*"). Neelastický rozptyl nastáva cez početné interakcie s atómami a elektrónmi vzorky. Množstvo energie, ktorú dopadajúce elektróny stratia, závisí na násobnosti excitácie elektrónov vzorky a väzbovej energii. Výsledkom je excitácia elektrónov vzorky počas ionizácie atómov vzorky, čo vedie ku generácii sekundárnych elektrónov (SE - "*secondary electrons*"), ktoré majú energiu nižšiu ako 50 eV. Práve tieto elektróny sníma detektor a pomocou nich zobrazuje a analyzuje povrch vzorky. Sekundárne elektróny majú nízku energiu, takže môžu uniknúť len z malej oblasti na povrchu materiálu. Aby bol ich signál zaznamenaný detektorom, na detektor musí byť privedené urýchľovacie napätie, ktoré ich pritiahne. Informáciu o topografii vzorky môžu podať ale iba tie sekundárne elektróny, ktoré sa dostanú na detektor. Tie, ktoré ho nedosiahnu tvoria tiene a tmavé oblasti vo výstupnom obraze [27].

Na obrázku 5.1 je schéma rastrovacieho elektrónového mikroskopu, ktorý je možné rozdeliť na osvetľovaciu a zobrazovaciu časť. Osvetľovaciu časť tvorí elektrónová tryska a kondenzor. Elektróny sú z katódy emitované pomocou termoemisie a autoemisie. Pri termoemisii majú elektróny dostatočnú termálnu energiu, aby prekonalí výstupnú prácu a dostali sa von z materiálu. Autoemisía nastáva aj pri nižších teplotách, lebo elektróny potenciálovú bariéru pretunelujú. V mikroskopoch môžu byť použité rôzne trysky v závislosti na spôsobe vzniku elektrónového zväzku. Je to napríklad Schottkyho tryska, či volfrámová tryska. Volfrámová tryska je najčastejšie používaná, katódu tvorí vlákno volfrámu, z ktorého sú pri zahriatí emitované elektróny urýchľované smerom k anóde. Kondenzor je magnetická šošovka slúžiaca na usmernenie zväzku a ovplyvňuje množstvo elektrónov ňou prejdých. Zobrazovací systém má za úlohu skorigovať zväzok elektrónov do požadovaných parametrov a zabezpečiť osvetlenie vzorky pomocou rastrovania. Najdôležitejšou časťou je objektív, na ktorého kvalite a vlastnostiach sa prejaví rozlíšenie obrazu. Optické vady sa znižujú pomocou vychyľovacích cievok a signál sa zachytáva detektormi pre rôzne typy elektrónov vytvorených interakciou zväzku s povrchom vzorky [27].



Obrázok 5.1: Schematické znázornenie rastrovacieho elektrónového mikroskopu [27].

## 5.2. Prúd indukovaný elektrónovým zväzkom (EBIC)

EBIC (*Electron Beam Induced Current*) je metóda slúžiaca ku charakteristike polovodičových súčiastok. Táto metóda napríklad slúži k analýze defektov, vlastností minoritných nosičov náboja, lokalizácii hetero prechodov, určeniu difúznej dĺžky a rýchlosti povrchovej rekombinácie.

Keď elektrónový zväzok interaguje s polovodičom, generujú sa elektrón-dierové páry. Ak vzorka obsahuje p-n prechod alebo Schottkyho prechod, elektrón-dierové páry generované v okolí prechodu sa môžu separovať vplyvom vnútorného potenciálu. Po le bude urýchľovať elektróny na stranu polovodiču typu n a diery na stranu polovodiča typu p. Tieto p a n strany sa prepoja pomocou pikoampérmetra a separované nosiče náboja budú prúdiť obvodom. Prúd meraný pikoampérmetrom je zobrazený v závislosti na polohe a je použitý ako zobrazovací signál rastrovacieho elektrónového mikroskopu (SEM). Týmto spôsobom je možné získať obraz vnútorného potenciálu vo vnútri vzorky. Elektrón-dierové páry sú generované pomocou radu nepružných rozptylov. Malá veľkosť bodu je dôležitý faktor pre ovplyvnenie priestorového rozlíšenia. Primárny faktor pre metódu EBIC je urýchľovacie napätie elektrónového zväzku, ktoré určuje veľkosť objemu generovaných častíc.



## 5.2. PRÚD INDUKOVANÝ ELEKTRÓNOVÝM ZVÁZKOM (EBIC)

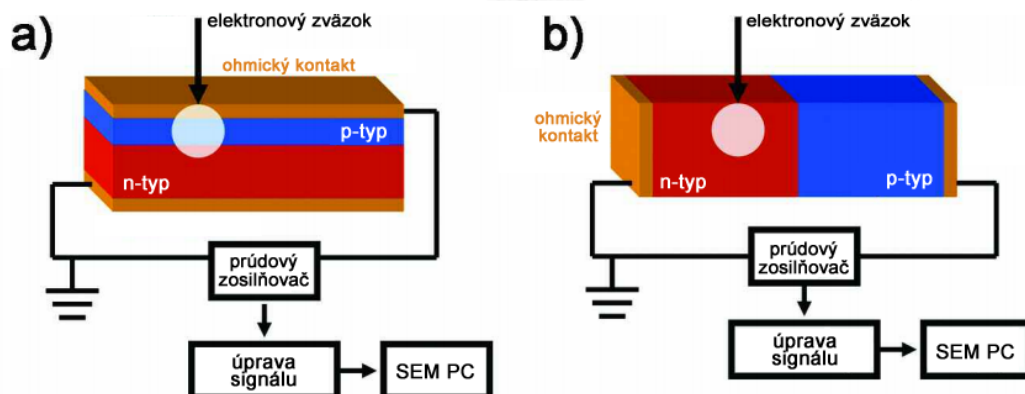
S rastúcou vzdialenosťou od elektrického poľa sa nosiče náboja rozptyľujú ako výsledok gradientu koncentrácie. Koncentračný gradient je tvorený iba jedným typom náboja, čo sú minoritné nosiče náboja, ktoré sú objektom difúzie. Difúzia nosičov náboja je charakterizovaná difúznou dĺžkou minoritných nosičov náboja  $L$ , ktorá súvisí so životnosťou minoritných nosičov náboja  $\tau$  vzťahom

$$L = \sqrt{(D \cdot \tau)}, \quad (5.1)$$

kde  $D$  je difúzny koeficient nosičov náboja. V perfektne čistom polovodiči závisí trasa rekombinácie elektrónov a kladných voľných dier na pásovej štruktúre, teplote a v menšom rozsahu na lokálnej hustote. V kryštáloch, ktoré obsahujú nedokonalosti, je situácia komplexnejšia, pretože nečistoty a vady kryštálu silno ovplyvňujú lokálne rekombinačné správanie. Životnosť minoritných nosičov náboja v objeme polovodiča bez defektov je priemer životností spojených s rôznymi trasami rekombinácie. Na povrchu a v okolí defektov je životnosť nábojov redukovaná, lebo vady poskytujú ako pravdepodobnejšie cesty rekombinácie, ktoré sú nevyžarujúce.

Meranie môže byť vykonané v dvoch módoch, ktoré sú znázornené na obrázku 5.2. Pôdorysový mód (PV-EBIC - "plan view") znamená, že p-n prechod je kolmý na elektrónový zväzok (obrázok 5.2 a)). Mód priečného rezu (X-EBIC - "cross sectional") znamená, že p-n prechod je rovnobežný s elektrónovým zväzkom (obrázok 5.2 b)). Ak v PV-EBIC móde elektrónový zväzok interaguje v blízkosti alebo na p-n prechode, zmeny v difúzii minoritných nosičov náboja (elektróny na p strane a elektrónové diery na n strane) budú mať za následok kontrast v PV-EBIC obraze. Defekty v polovodičoch, v ich okolí výrazne znižujú životnosť minoritných nosičov náboja, takže signál je silný v oblastiach bez defektov a slabý v oblastiach okolo defektov. PV-EBIC sa preto používa na zobrazenie elektronicke aktívnych defektov v polovodičových súčiastkach [28].

V X-EBIC móde zväzok rastruje naprieč p-n prechod. Sila EBIC-ového signálu závisí od počtu nosičov náboja na prechode alebo difúzne dopravených do prechodu. Ako sa elektrónový zväzok vzdaluje od prechodu, čoraz menej elektrón-dierových párov sa môže difúzne dopraviť do prechodu, takže signál slabne. Tento kontrast súvisí s difúznou dĺžkou minoritných nosičov náboja v materiáli. Primárna aplikácia metódy X-EBIC-u je na lokalizovanie p-n prechodu a meranie difúznej dĺžky minoritných nosičov náboja.

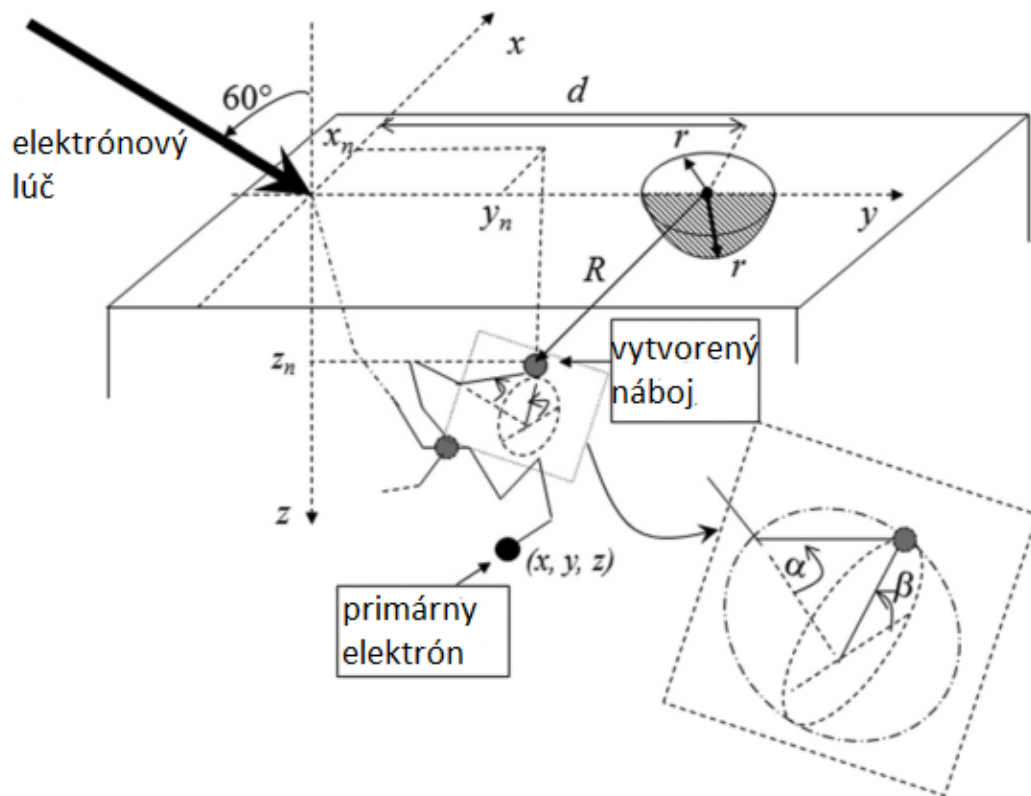


Obrázok 5.2: Schématické znázornenie merania EBIC v a) PV-EBIC móde, b) X-EBIC móde [28].

Pre zlepšenie rozlíšenia metódy EBIC bola použitá mikroskopia atomárnych síl (C-AFM - "Conductive Atomic Force Microscopy"). Táto technika sa volá NF-EBIC ("Near

## 5. METÓDY CHARAKTERIZÁCIE GRAFÉNOVÝCH SOLÁRNYCH ČLÁNKOV

*Field Electron Beam Induced Current*”) alebo nano-EBIC a má rozlíšenie až 20 nm. Pomocou tejto techniky je možné študovať lokálny transport nosičov náboja cez nanokryštály a určiť efektívnu difúznú dĺžku minoritných nosičov náboja. Indukovaný prúd je zbieraný z oblasti s ochudobneným nábojom medzi nano-kontaktom, ktorý poskytuje AFM hrot a povrchom vzorky. Pre simuláciu efektivity zberu EBIC signálu pomocou okrúhleho Schottkyho nanokontaktu bola použitá metóda ”*Monte Carlo*”. Pri výpočtoch bol predpokladaný cylindrický a hemisférický tvar ochudobnenej zóny medzi povrchom vzorky a hrotom AFM. Schéma merania je znázornená na obrázku 5.3. Vzorka a AFM hrot sú nepohyblivé, zatiaľ čo elektrónový zväzok rastruje po povrchu vzorky v blízkosti AFM hrotu pozdĺž osi  $x$ , ktorá je vo vzdialenosti  $d$  od stredu kruhu o polomere  $r$  predstavujúcom ochudobnenú zónu. Elektrónový zväzok dopadá na vzorku pod uhlom  $60^\circ$ . Predpokladá sa, že energia elektrónu sa kontinuálne stráca pozdĺž trajektórie a táto strata je počítaná pomocou strednej voľnej dráhy. Pozícia vzniknutých nábojov je v strede vzdialenosti medzi dvomi úspešnými rozptylmi [29].



Obrázok 5.3: Schématické znázornenie merania nano-EBIC s vyznačenými trajektóriami primárnych elektrónov a vzniknutých nábojov. Ochudobnená zóna s polomerom  $r$  je od AFM hrotu vo vzdialenosti  $d$ . Vytvorený náboj je vo vzdialenosti  $R$  od stredu kruhu ochudobnenej zóny [29].

Na obrázku 5.4 je znázornená závislosť účinnosti zberu EBIC signálu na difúznej dĺžke (obrázok 5.4 a)) a polomere vyčerpanej zóny nano-kontaktu (obrázok 5.4 b)). Zmenou difúznej dĺžky nosičov náboja sa priebeh účinnosti príliš nemení, ale trojnásobným zväčšením polomeru vyčerpanej zóny sa účinnosť rapídne zväčší. Na obrázku 5.5 je znázornená závislosť maximálnej účinnosti zberu na energii elektrónového zväzku. So zvyšovaním energie sa zvyšuje hĺbka preniknutia elektrónov a zvyšuje sa aj počet rekombinujúcich

## 5.2. PRÚD INDUKOVANÝ ELEKTRÓNOVÝM ZVÁZKOM (EBIC)

nábojov pred dosiahnutím vyčerpanej zóny, pretože vzdialenosť, ktorú musia minoritné nosiče náboja difúzne prejsť je väčšia. Z výsledkov výpočtu vyplýva, že maximálna účinnosť zberu prúdu sa nachádza okolo energie 3 keV. Rápídny nárast účinnosti pri malých energiách súvisí so zväčšovaním interakčného objemu, čo má za následok vznik väčšieho počtu elektrón-dierových párov.

Skutočný EBIC signál je indukovaný prúd meranej vzorky, ktorá obsahuje interné elektrické pole. Zosilňovač je z praktických dôvodov umiestnený mimo vákuovú komoru mikroskopu a nakontaktovaná vzorka je zvyčajne spojená s externým zosilňovačom použitím vodiča spájajúceho p a n stranu vzorky. Je dôležité nezamieňať signál absorbovaného prúdu, kde sa meria prúd vzorkou s uzemnením podstavca s indukovaným prúdom, kde je pripojený zosilňovač na oboch stranách polovodičového prechodu.

Keď nie je prechod vzorky ideálny a obsahuje zvody alebo odpory, meraný indukovaný prúd môže byť menší. Je to preto, že generovaný signál môže prúdiť pozdĺž trasy alternatívnej k meraciemu obvodu. Toto nie je špecifické pre EBIC, ale platí to pre akékoľvek meranie prúdu diódy. Charakteristiky diódy sú dôležité pre interpretáciu EBIC signálu po kvantitatívnej stránke. So znalosťou generácie nosičov náboja, driftovej rýchlosti, rozptylu, zberu a rekombinácie je možné pochopiť rôzne faktory, ktoré majú vplyv na EBIC signál.

Každý elektrón môže generovať viac elektrón-dierových párov, intenzita indukovaného prúdu môže byť popísaná ako EBIC-ový zisk. Je to pomer medzi prúdom elektrónového zväzku dopadajúcich elektrónov (nie emisný prúd vlákna) a EBIC prúdom. EBIC-ový zisk nie je špecifický pre danú vzorku a závisí na konkrétnych podmienkach experimentu, môže byť kvantitatívny medzi rôznymi časťami vzorku alebo rôznymi vzorkami.

Účinnosť zberu indukovaného prúdu je omnoho zložitejší pomer, pretože sa opiera na model očakávaného EBIC signálu, keď 100 % generovaných nosičov je zozbieraných. Simulácie vykonané metódou "Monte Carlo" môžu modelovať počet nabitých častíc generovaných s prihliadnutím na straty signálov späť rozptýlených, produkciu fonónov a podobne. Efektivita zberu je potom pomer medzi meraným signálom a modelovaným signálom. EBIC-ový kontrast je jednoduchší a je to relatívny rozdiel v sile EBIC signálu, keď sa elektrónový zväzok pohybuje z jednej časti vzorky ku druhej s konštantnými počiatočnými podmienkami. EBIC kontrast sa ukáže v obraze alebo môže byť ďalej určený ak je EBIC signál určený v každom bode obrazu. Meranie EBIC signálu vyžaduje kontakt s p a n stranou polovodiča [30].

Pri meraní EBIC sú generované nosiče náboja v malom objeme pomocou elektrónového zväzku zaostreného na povrch vzorky. Následne sú nosiče náboja separované a zozbierané na p-n prechode alebo Schottkyho prechode. Zozbieraný prúd je funkciou polohy elektrónového zväzku a priemernej kinetickej energie elektrónov zväzku. Táto energia zväzku je v jednotkách keV. Oblasť, kde je generovaný prebytok nosičov náboja sa nazýva generačný objem a závisí na hustote materiálu a energii elektrónového zväzku. Hlavnou úlohou je odvodiť informácie o materiáli a parametroch zariadenia zo získaného prúdu, známej energie zväzku a pozícii zväzku elektrónov. Pre získanie týchto informácií je nutné použiť modely na výpočet prúdov podobných tým nameraným. Pre získanie zhody sú nastavované parametre merania. V prípade malého generačného objemu (energie menšie ako 5 keV), tvar generačného objemu nemá vplyv na vypočítaný EBIC-ový prúd. Rozdiel medzi vypočítaným a nameraným prúdom je však značný pre väčší generačný objem (energie väčšie ako 5 keV). Bolo experimentálne zistené, že v prípade uniformnej generácie je EBIC signál nezávislý na tvare generačného objemu [31].

### 5.3. Ramanova spektroskopia

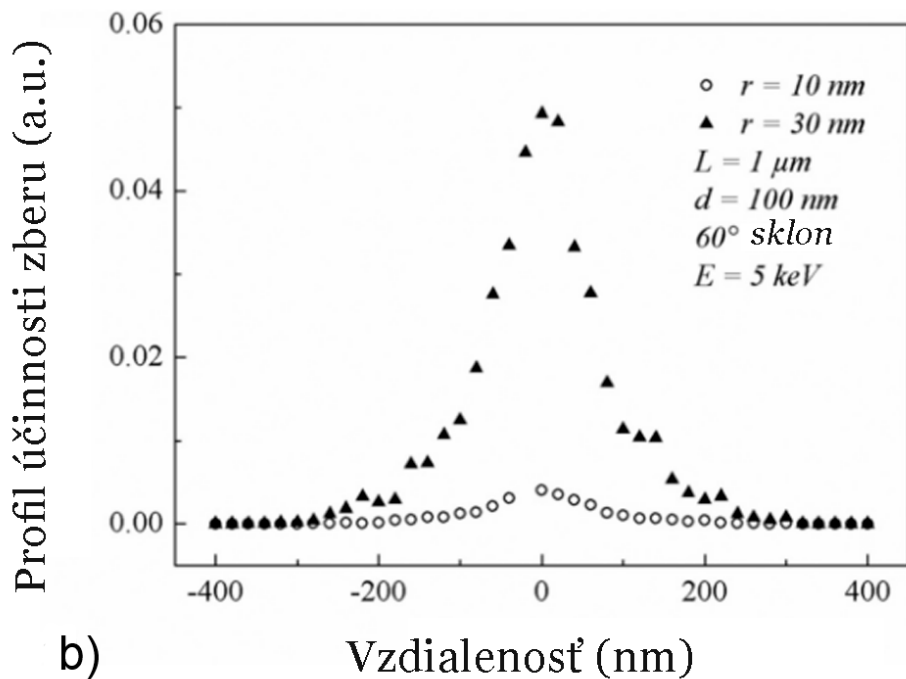
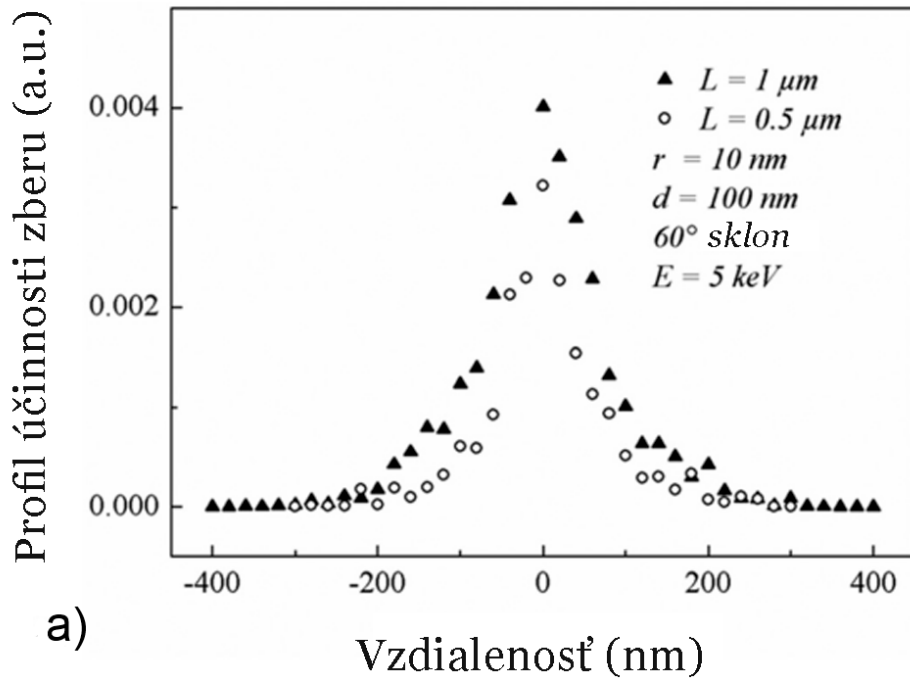
Ramanova spektroskopia poskytuje informácie o molekulárnych vibráciách, ktoré môžu byť použité na identifikáciu a kvantifikáciu povrchu. Monochromatickým zdrojom svetla (laserom) sa svieti na povrch vzorky a je detekované rozptýlené svetlo. Väčšina rozptýleného svetla je na rovnakej frekvencii ako frekvencia zdroja, kedy sa jedná o elastický rozptyl zvaný Rayleighov rozptyl. Malé množstvo rozptýleného svetla je energeticky posunuté z energie laseru v dôsledku interakcii medzi dopadajúcimi elektromagnetickými vlnami a vibračnými energetickými hladinami vzorku. Fotóny monochromatického žiarenia sú absorbované vzorkou a znovu emitované. Frekvencia znovu emitovaných fotónov je posunutá hore alebo dole v porovnaní s pôvodnou monochromatickou frekvenciou, čo sa nazýva Ramanov efekt. Toto posunutie poskytuje informácie o vibračných, rotačných a ostatných nízkofrekvenčných prechodoch v molekulách. Ramanova spektroskopia sa môže použiť k skúmaniu pevných, kvapalných látok aj plynov. Intenzita žiarenia vzniknutého nepružným rozptylom v závislosti na frekvencii je Ramanovo spektrum vzorky. Ramanov efekt je založený na deformáciách molekuly v elektrickom poli. Laserový zväzok sa môže považovať za oscilujúcu elektromagnetickú vlnu, ktorá po interakcii so vzorkou indukuje elektrický dipólový moment, ktorý deformuje molekulu. Kvôli periodickej deformácii molekula začne vibrovať s charakteristickou frekvenciou. Oscilujúce dipóly môžu emitovať elektromagnetické žiarenie o troch rôznych frekvenciách:

1. Keď molekula s neaktívnym Ramanovým módom absorbuje fotón lasera, excitovaná molekula sa vráti späť do pôvodného vibračného stavu a emituje fotón o rovnakej frekvencii akú prijala. To je elastický Rayleighov rozptyl.
2. Ak fotón zdroja absorbuje Ramanovsky aktívna molekula, ktorá je v čase interakcie v základnom vibračnom stave, časť energie fotónu je transformovaná do Ramanovsky aktívneho módu a zvyšok energie sa rozptýli, to je Stokesov rozptyl.
3. Ak je Ramanovsky aktívna molekula v čase interakcie už v excitovanom stave, uvoľní sa prebytočná energia a molekula sa vráti do základného vibračného stavu. To je anti-Stokesov rozptyl.

Všetky tieto typy rozptylov sú schematicky znázornené na obrázku 5.6.

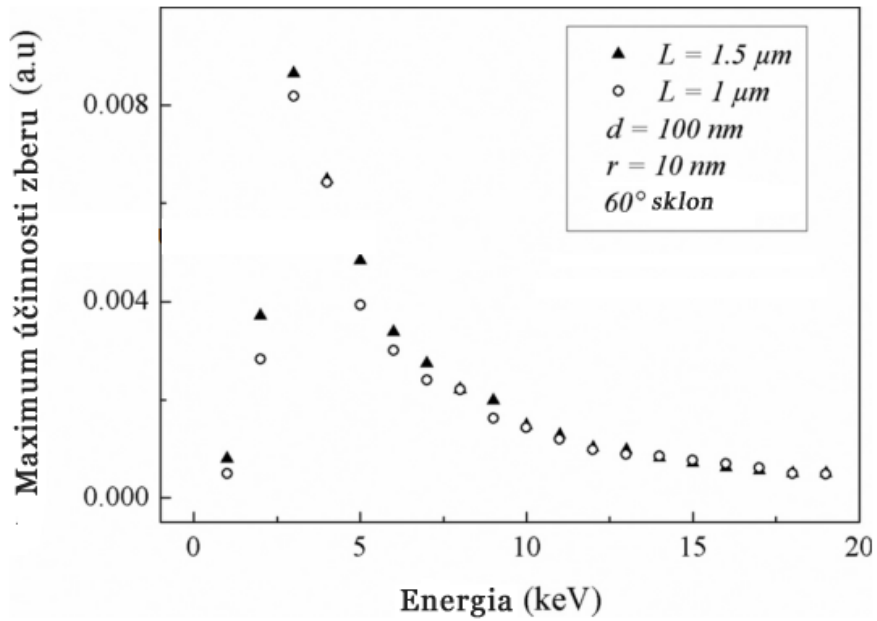
Energia rozptýleného žiarenia je menšia ako dopadajúce pre Stokesov rozptyl a väčšia pre anti-Stokesov rozptyl. Stokesove a anti-Stokesove píky sú rovnomerne posunuté z Rayleighovho píku. K tomu dochádza, lebo jedno vibračné kvantum energie je získané alebo stratené. Anti-Stokesov pík je menej intenzívny ako ten Stokesov, pretože iba vibračne excitované molekuly pred ožiarením môžu viesť k anti-Stokesovmu píku. Z toho dôvodu je v Ramanovej spektroskopii meraný iba intenzívnejší Stokesov pík. Počet fotónov rozptýlený Ramanovým rozptylom je relatívne malý, ale aj napriek tomu sú spôsoby ktoré môžu zvýšiť citlivosť Ramanovho merania [33, 32].

Na základe polohy a intenzity píkov je možné určiť látku a jej vlastnosti. Ramanovo spektrum grafénu s jeho typickými píkmami je znázornené na obrázku 5.7. Najtypickejšie pre grafén sú G pík, ktorý sa nachádza na  $1582\text{ cm}^{-1}$ , a 2D pík (tiež označovaný ako pík G'), ktorý sa nachádza okolo hodnoty  $2652\text{ cm}^{-1}$ . 2D pík má veľkú intenzitu a intenzita G píku je porovnateľná s 2D píkom. Tento pomer reprezentuje  $sp^2$  hybridizáciu uhlíka a podľa pomeru intenzít je možné zistiť počet grafénových vrstiev. D pík má frekvenciu  $1325\text{ cm}^{-1}$  a indikuje prítomnosť defektov na graféne. D pík je výraznejší na okrajoch zrn, pretože je indukovaný poruchami [34, 35].

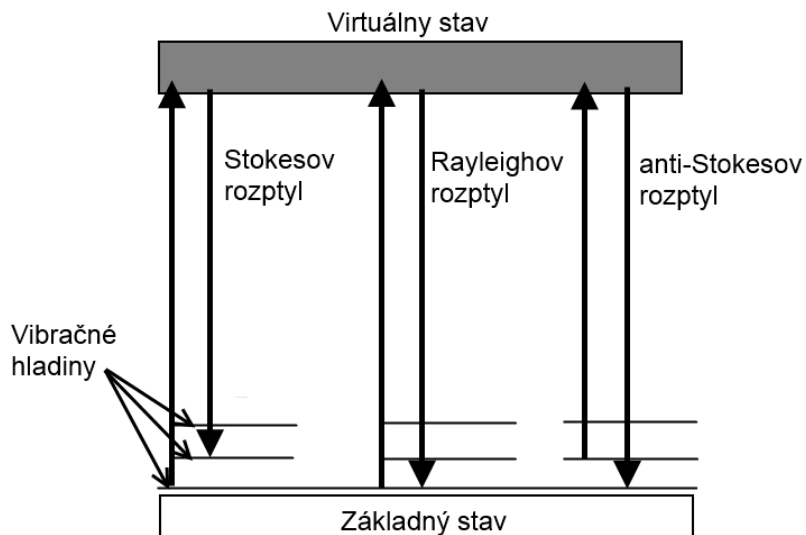


Obrázok 5.4: Závislosť účinnosti zberu signálu na a) difúznej dĺžke  $L$  a b) polomere ochudobnenej zóny v blízkosti nano-kontaktu  $r$  [29].

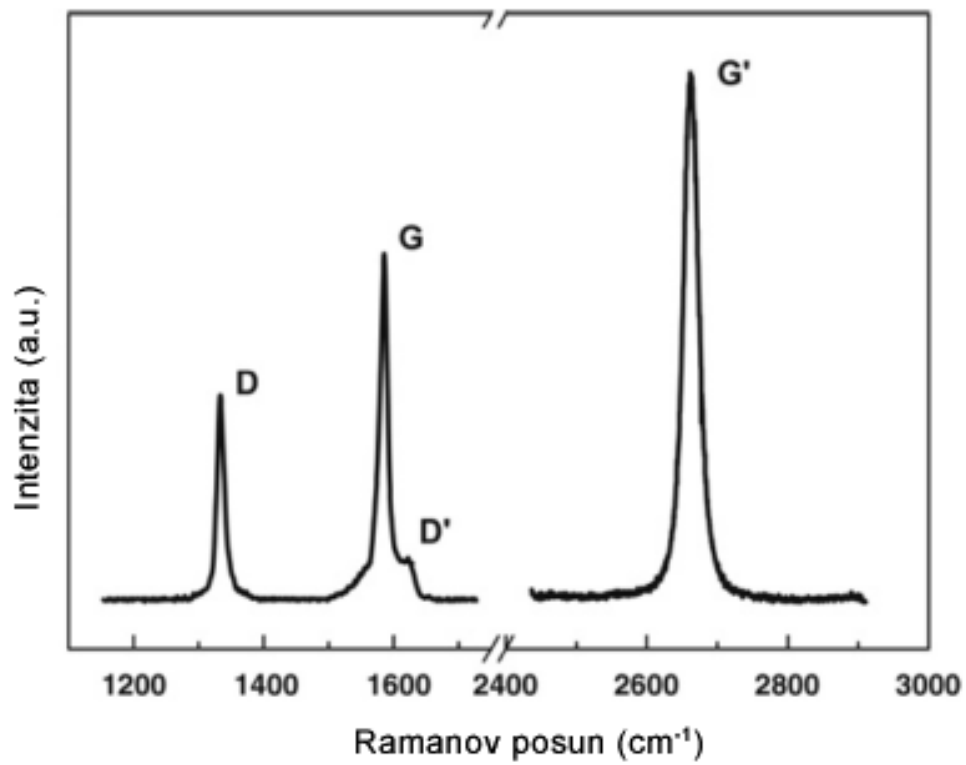
## 5. METÓDY CHARAKTERIZÁCIE GRAFÉNOVÝCH SOLÁRNYCH ČLÁNKOV



Obrázok 5.5: Závislosť maximálnej účinnosti zberu nano-EBIC signálu na energii elektrónového zväzku [29].



Obrázok 5.6: Schematické znázornenie typov rozptylov v závislosti na počiatocnom a konečnom energetickom stave [32].



Obrázok 5.7: Ramanovo spektrum grafénu s vyznačenými typickými píkmi získaného pomocou laseru s excitačnou energiou 2,41eV [35].

## 5. METÓDY CHARAKTERIZÁCIE GRAFÉNOVÝCH SOLÁRNYCH ČLÁNKOV



## 6. Výroba solárnych článkov s grafénovou vrstvou

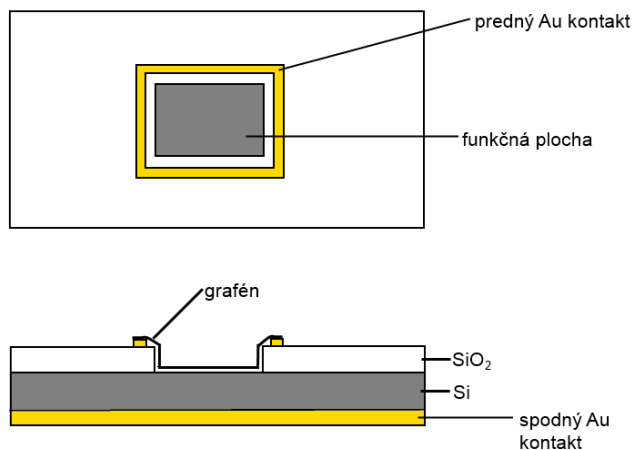
Výroba solárnych článkov je komplexný proces pozostávajúci z niekoľkých krokov, ktoré sú schematicky znázornené na obrázku 6.2. Na ÚFI v Brne (Ústav fyzikálneho inžinýrství), bol použitý na výrobu solárnych článkov monokryštalický kremík Si(111) typu n s 280 nm vrstvou SiO<sub>2</sub>, ktorý bol narezaný na vzorky veľkosti 10 × 17 mm<sup>2</sup>. Pomocou rotačného liatia, tzv. "spin coating", bola vzorka pokrytá vrstvou PMMA (polymetylmetakrylátu) typu A5,5<sup>1</sup> s hrúbkou 300 nm. Pomocou elektrónovej litografie na rastrovacom elektrónovom mikroskope (SEM) VEGA firmy TESCAN, a. s., bola vytvorená aktívna plocha s rozmermi 4 × 3 mm<sup>2</sup>. Následne bola litografia vyvolaná použitím roztoku IPA (Izopropylalkohol) s MIBK (Metyl izobutyl ketón). Nakoľko je použitý rezist pozitívny, tak z oblasti osvietenej elektrónovým zväzkom bolo PMMA odstránené. Takto pripravená vzorka bola ponorená do roztoku 40% HF s NH<sub>4</sub>HF pripravenom v pomere 1:5, ktorý je používaný na odstraňovanie SiO<sub>2</sub>. Na funkčnej ploche, ktorá nebola pokrytá PMMA, bolo odleptané SiO<sub>2</sub>, pričom plochu pokrytú PMMA roztok nepoškodil. PMMA bolo odstránené ponorením do acetónu na 24 hodín. V tomto kroku je vzorka pripravená na polozenie grafénu na kontaktnú plochu. Pre lepšie výsledky meraní boli vytvorené zberné zlaté kontakty, ktoré pokrývali celú zadnú stranu vzorky a na prednej strane boli v okolí kontaktnej plochy tak, aby sa ich grafén položený na kontaktnú plochu dotýkal (obrázok 6.1). Zlaté kontakty boli nanesené na ÚFI FSI pomocou metódy naprašovania IBAD ("Ion Beam Assisted Deposition"), využívajúcu iontový zdroj Kaufmannovho typu. Pre predný kontakt bola potrebná ďalšia litografia, aby bolo zlato nanesené len na potrebnú oblasť, ktorá sa nedotýka kontaktnej plochy.

Grafénová vrstva bola vyrobená metódou CVD. Bola použitá vysokoteplotná pec skonštruovaná na ÚFI FSI, kde je celý proces depozície riadený pomocou počítača. Do pece bola vložená medená fólia a pri teplote okolo 1000 °C bol realizovaný rast pri vpúšťaní metánu a vodíku do pece. Grafén bol na funkčnú plochu solárneho článku prenesený pomocou mokrej metódy, kedy sa pred odleptaním medenej fólie na grafén naniesie PMMA. Následné odstránenie PMMA je realizované v acetónovom kúpeli [36]. Kvalita takto vyrobeného grafénu bola overená pomocou Ramanovej spektroskopie a je zobrazená na obrázku 6.3 V poslednom kroku schémy na obrázku 6.2 je zobrazené zapojenie grafénového solárneho článku do obvodu pre meranie EBIC.

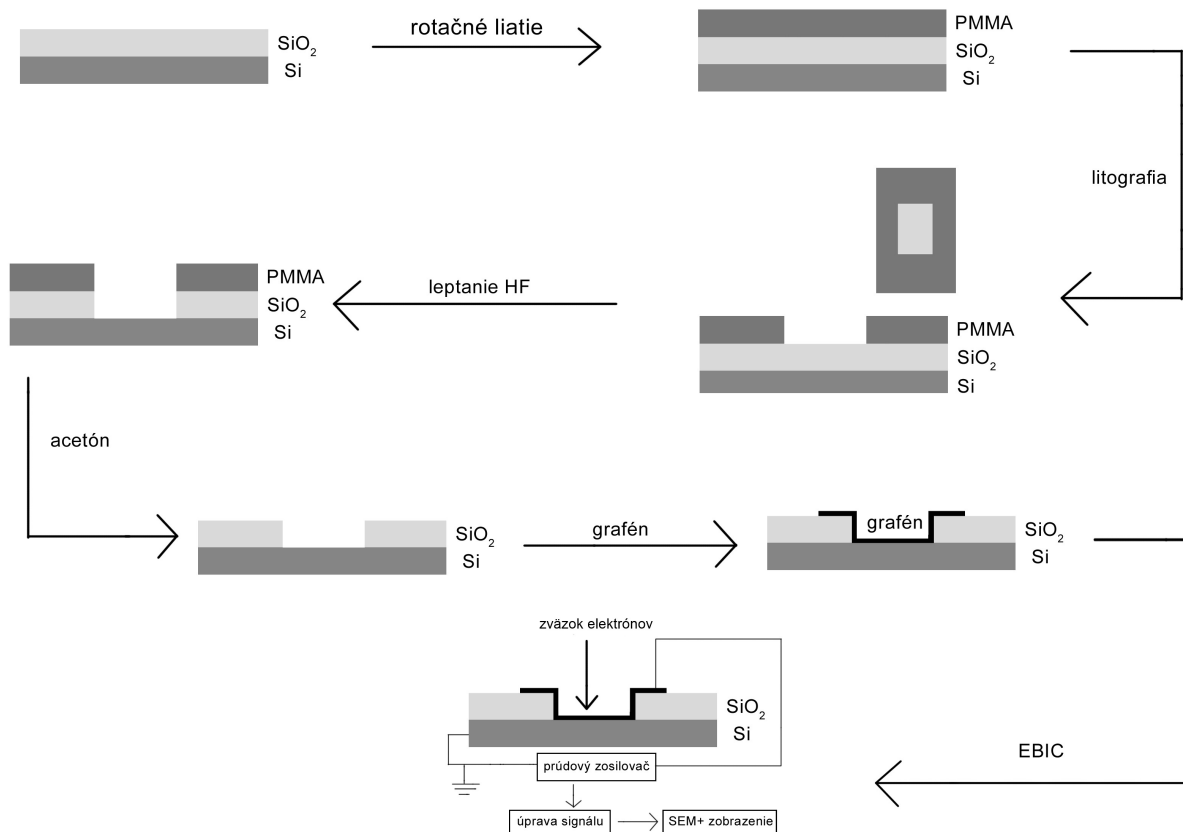
Solárny článok s grafénovou vrstvou vyrobený podľa vyššie uvedeného postupu je znázornený na obrázku 6.4. Vedľa hotového solárneho článku umiestneného na zlatej patici kvôli lepšej manipulácii a napojeniu káblov pri meraní sú jednotlivé medzikroky postupu. Je možné vidieť narezaný substrát ešte pred všetkými nasledujúcimi úkonmi, litograficky vytvorený predný zlatý kontakt, ako aj zlatý kontakt s už vytvorenou kontaktnou plochou.

<sup>1</sup>Typ rezistu PMMA 495K, ktorý má kratšie reťazce PMMA a je z nich vytvorený 5,5% roztok v organickej zlúčenine anisol.

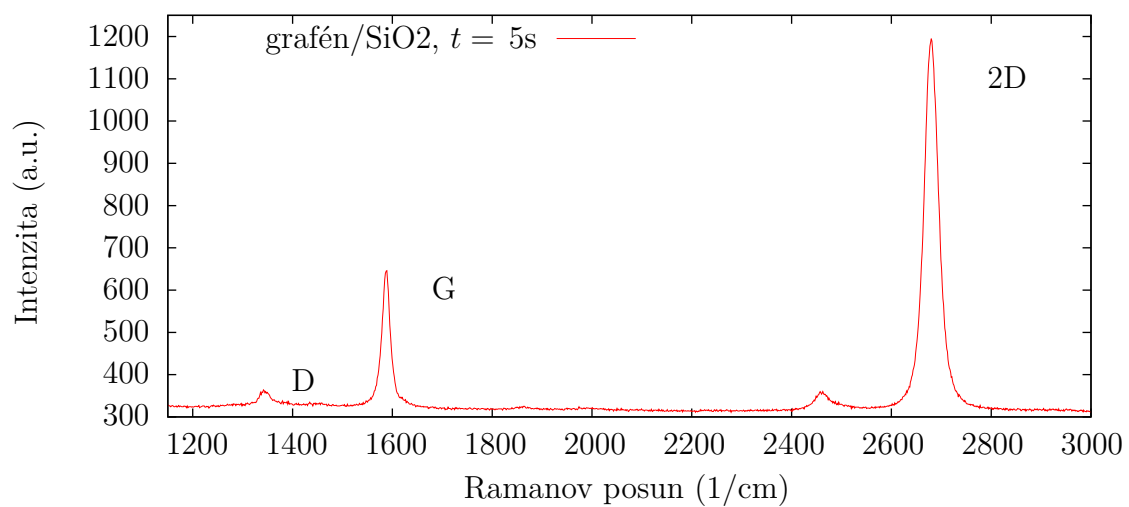
## 6. VÝROBA SOLÁRNYCH ČLÁNKOV S GRAFÉNOVOU VRSTVOU



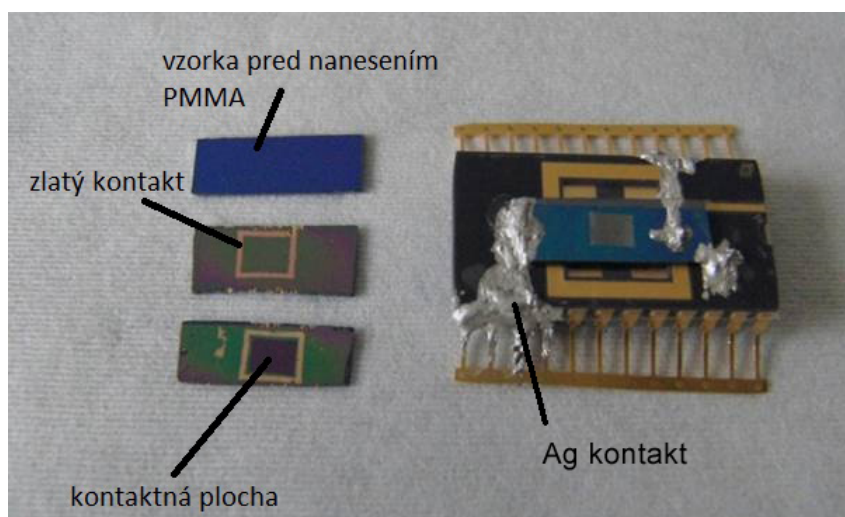
Obrázok 6.1: Schéma grafénového solárneho článku so znázornenými Au kontaktami.



Obrázok 6.2: Schéma výroby solárneho článku s grafénovou vrstvou a jeho následná charakterizácia metódou EBIC.



Obrázok 6.3: Ramanovo spektrum grafénu na oxide kremičitom snímaného po dobu 5s.



Obrázok 6.4: Fotografia solárneho článku s grafénovou vrstvou vyrobeného na ÚFI v Brne.

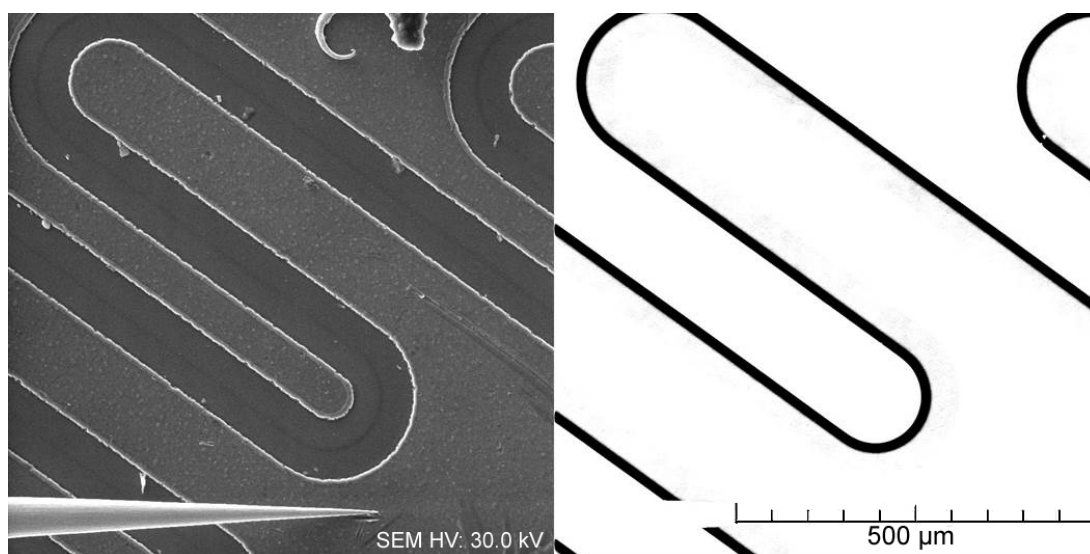
## 6. VÝROBA SOLÁRNYCH ČLÁNKOV S GRAFÉNOVOU VRSTVOU

## 7. Meranie a charakteristika rozhrania Si/grafén

Po vyrobení solárneho článku s grafénovou vrstvou bolo charakterizované rozhranie Si/grafén. Prvou použitou metódou bola metóda EBIC. Oboznamovanie s touto metódou pozostávalo z merania na testovacej vzorke a kremíkovom polykryštalickej solárnom článku. Následne bola táto metóda použitá aj na vyrobený solárny článok s grafénovou vrstvou. Následne bol grafénový solárny článok podrobený aj Ramanovej spektroskopii.

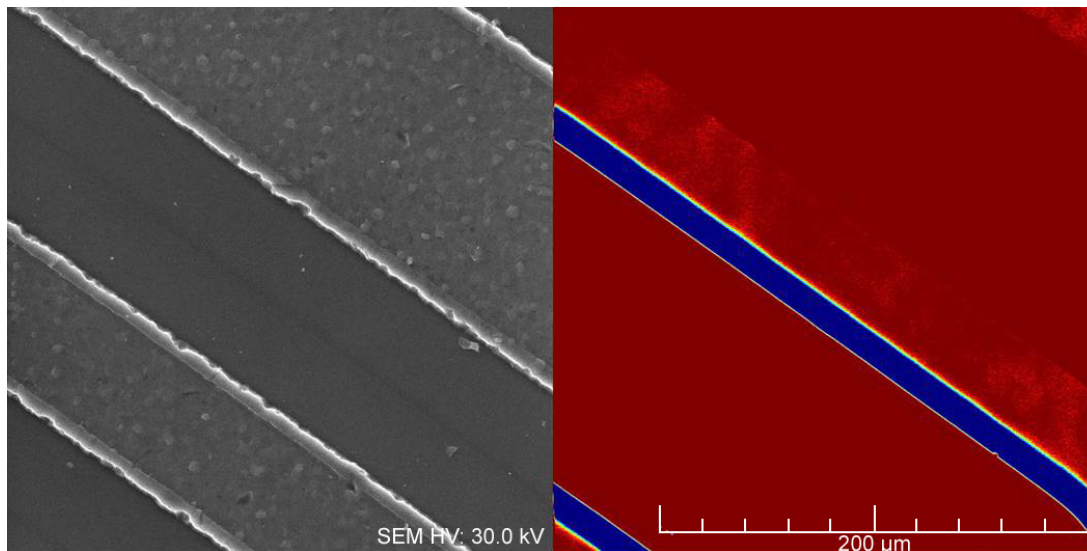
### 7.1. Testovanie metódy EBIC

Hlavným meracím nástrojom použitým na charakteristiku rozhrania Si/grafén v tejto práci je meranie EBIC popísané v kapitole 5.2. Meranie EBIC je možné realizovať na ÚFI na rastrovacom elektrónovom mikroskope LYRA firmy TESCAN, a.s.. Najskôr bol solárny článok kontaktovaný pomocou nanomanipulátorov, ktoré sú súčasťou mikroskopu. Nakoľko je možné týmto spôsobom kontaktovať iba zhora, solárny článok musel byť zlomený tak, aby boli p a n strana prechodu prístupné zhora. Nanomanipulátory bolo potrebné opatrne približovať k vzorke, aby bol vytvorený kontakt, ale aby nebola vzorka poškodená. Cieľom bolo takto zmerať ochudobnenú zónu. Na priloženej testovacej vzorke, kde je p-n prechod rovnobežný s elektrónovým zväzkom, bolo meranie úspešné, čo je možné vidieť na obrázku 7.1 pre EBIC v čiernobielych móde a obrázku 7.2 pre EBIC vo farebnom móde.



Obrázok 7.1: SEM-ový obraz (vľavo) a EBIC-ový obraz (vpravo) testovacieho vzorku s viditeľným p-n prechodom zobrazený v čiernobielych móde.

## 7. MERANIE A CHARAKTERISTIKA ROZHRAINIA SI/GRAFÉN



Obrázok 7.2: SEM-ový obraz (vľavo) a EBIC-ový obraz (vpravo) testovacieho vzorku s viditeľným p-n prechodom zobrazený vo farebnom móde.

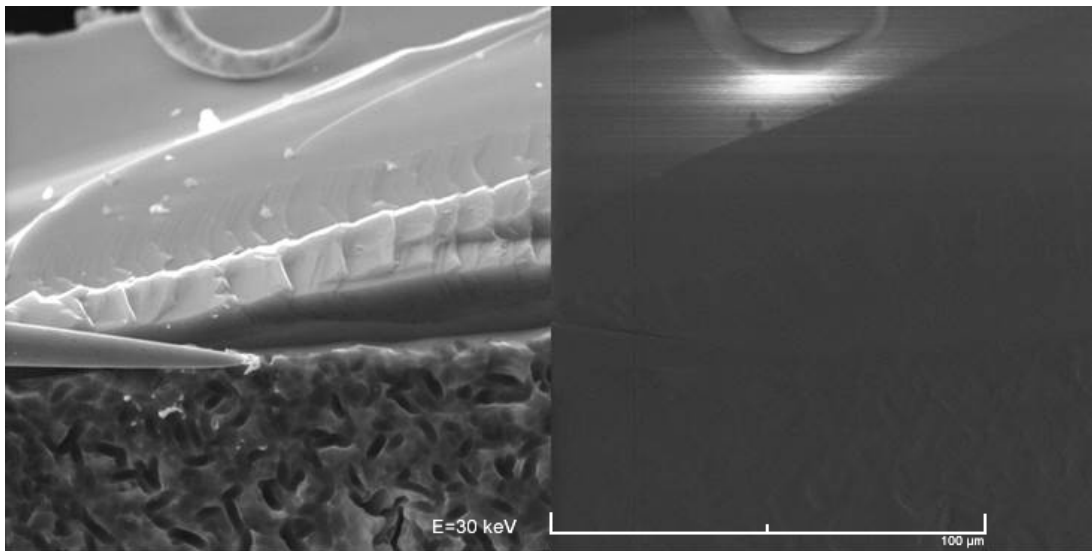
Počas práce bola snaha nakontaktovať kremíkový polykryštalický solárny článok pomocou nanomanipulátorov. Po niekoľkých neúspešných pokusoch zberu EBIC-ového prúdu pomocou nanomanipulátorov bol solárny článok nakontaktovaný pevnými kontaktami, ktoré boli vyvedené pomocou káblov do zosilňovača signálu. Výstupom z merania je SEM-ový a EBIC-ový obrázok zároveň, pretože je možné zároveň merať aj EBIC-ový prúd, aj sekundárne elektróny. Podstatnou časťou merania na tomto zariadení je získanie EBIC-ového obrazu správnym nastavením jasnosti a kontrastu, čo je zdĺhavý a náročný proces. Pri meraní boli použité rôzne urýchľovacie napätia (od 5 keV do 30 keV).

Na obrázku 7.3 je znázornené jedno z prvých meraní kremíkového polykryštalického solárneho článku, kde nie je viditeľný p-n prechod, ale len Schottkyho prechod medzi kovovým nanomanipulátorom a polovodičovým solárnym článkom. Táto oblasť vykazujúca EBIC prúd je na EBIC-ovom obrázku viditeľná ako jasne svetlejšia oblasť, ktorá na SEM-ovom obrázku nie je vôbec viditeľná. Pri tomto meraní bolo použité urýchľovacie napätie 30 kV.

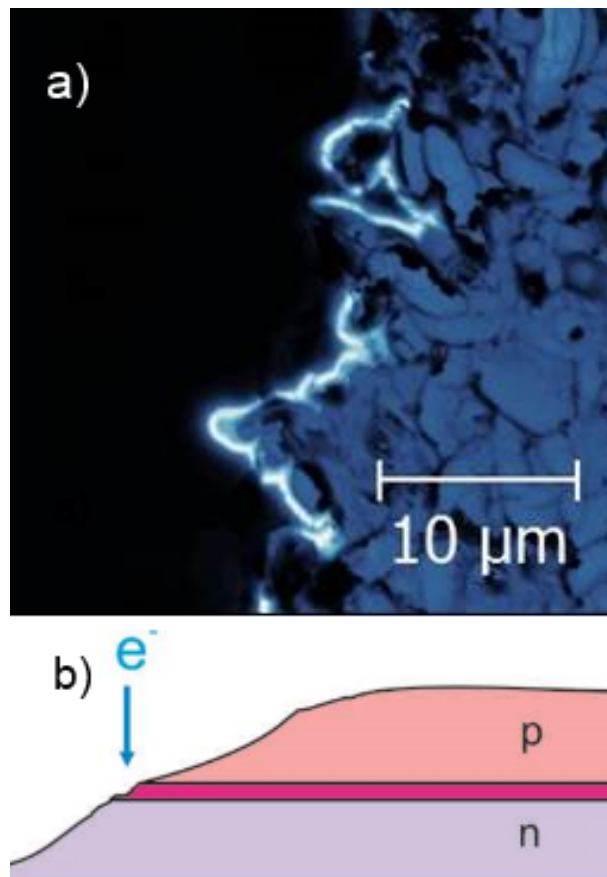
Po nakontaktovaní kremíkového polykryštalického solárneho článku pomocou pevných kontaktov bol na ňom nameraný aj p-n prechod, ktorý je znázornený na obrázku 7.4 a). P-n prechod na EBIC-ovom obraze je viditeľný ako výrazne svetlejšia čiara, čo vykazuje navýšenie EBIC-ového prúdu. Na obrázku 7.4 b) je schéma tohto merania so znázorneným šikmým zlomením solárneho článku, aby boli obidve strany p-n prechodu viditeľné zhora. Pri tomto meraní bolo použité urýchľovacie napätie 5 kV. Ako je spomenuté v kapitole 5.2, najväčšia účinnosť zberu EBIC signálu je pri energii elektrónov okolo 3 keV. Preto sa pri nižšom urýchľovacom napätí podarilo získať EBIC obraz aj p-n prechodu.

### 7.2. Prechod grafén/kremík

Nakoniec bol metóde EBIC podrobený aj solárny článok s grafénovou vrstvou vyrobený postupom popísaným v kapitole 6. SEM-ový aj EBIC-ový obraz je na obrázku 7.5. Grafén je na solárny článok nanosený tak, že nezakrýva celú funkčnú plochu Si získanú litografiou a leptaním. Na EBIC obraze je možné vidieť, že prúd indukovaný elektrónovým zväzkom je len v mieste dotyku grafénu a n-Si. Nakoľko sa jedná o mód PV-EBIC, vidíme, že



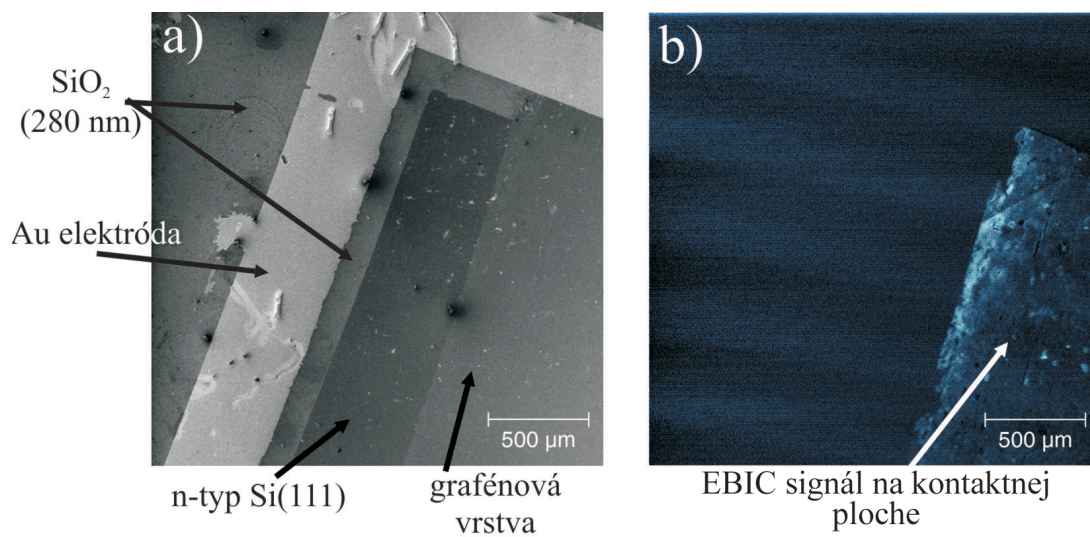
Obrázok 7.3: Vpravo je zjavný jas príslušiaci Schottkyho prechodu medzi polovodičom a kovovým nanomanipulátorom.



Obrázok 7.4: a) EBIC obraz p-n prechodu na kremíkovom polykryštalickom solárnom článku, b) schéma merania na šikmo zlomenom komerčnom solárnom článku.

svetlá plocha EBIC obrazu nie je úplne homogénna. V dôsledku porúch a nečistôt je na niektorých miestach obraz tmavší, čo indukuje menší EBIC prúd.

## 7. MERANIE A CHARAKTERISTIKA ROZHRAINIA SI/GRAFÉN

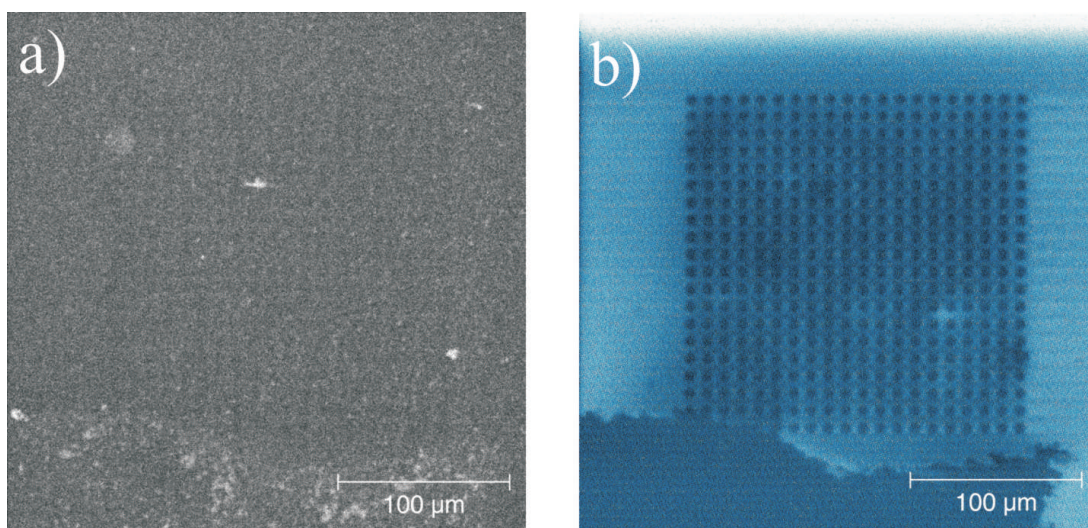


Obrázok 7.5: SEM-ový a EBIC-ový obrázok solárneho článku s grafénovou vrstvou.



## 8. Degradácia grafénu

Pri meraní bol zistený vplyv dopadajúcich elektrónov na EBIC-ový prúd. Pri dlhšom dopade elektrónov na vzorku indukovaný prúd klesal, čo bolo viditeľné stmavnutím EBIC obrazu. To nasvedčuje degradácii Schottkyho prechodu medzi Si a grafénom. Funkčná časť solárneho článku bola štrukturovane osvietená elektrónovým zväzkom. Týmto spôsobom bola vytvorená matica kruhov o veľkosti  $20 \times 20$ , ktorej schéma je znázornená na obrázku 8.2. Táto oblasť bola následne preskenovaná elektrónovým zväzkom, pričom bol vytvorený SEM-ový a EBIC-ový obraz znázornený na obrázku 8.1. Je zjavné, že na obraze skenovacieho elektrónového mikroskopu nie je toto selektívne osvietenie detekovateľné, zatiaľ čo na EBIC obraze sú miesta osvietenia tmavšie ako zvyšok obrazu, ktorý vykazuje prúd indukovaný elektrónovým zväzkom. Na osvietenej oblasti došlo k degradácii grafénu v takom rozsahu, že na týchto miestach už nemôžeme hovoriť o rozhraní grafén/kremík, ktoré je zdrojom indukovaného prúdu.

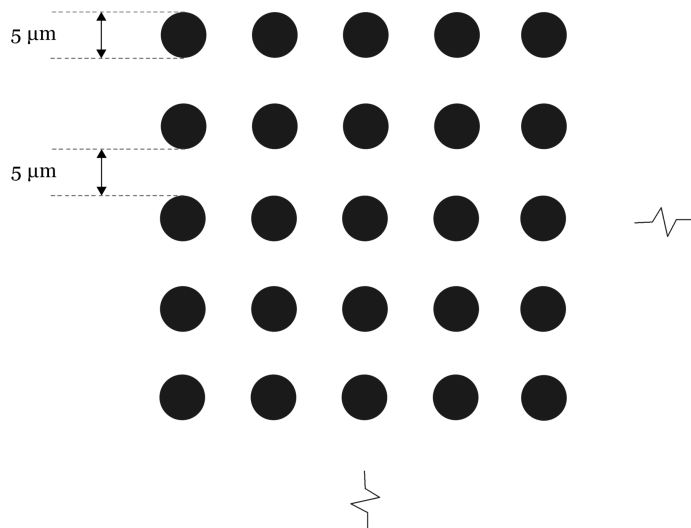


Obrázok 8.1: SEM-ový a EBIC-ový obraz rozhrania grafén/kremík selektívne osvieteného elektrónovým zväzkom.

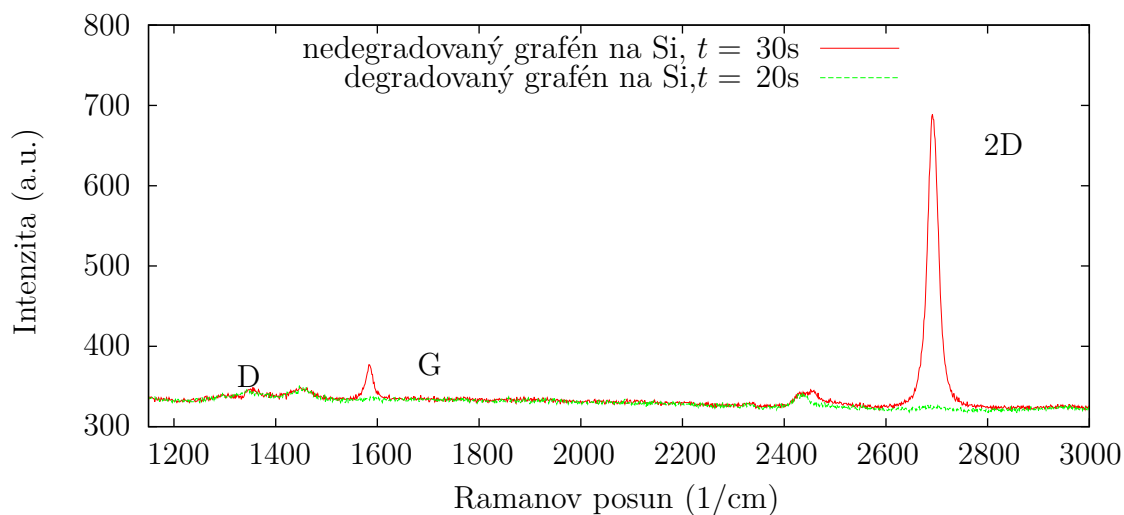
Tento efekt bol študovaný pomocou Ramanovej spektroskopie. Tá bola realizovaná na prístroji SPM NTegra Spectra + microRaman Solar III, vlnová dĺžka použitého svetla bola 532 nm. Bolo namerané Ramanovo spektrum na osvietenej a neosvietenej časti vzorku, ktoré je znázornené na obrázku 8.3. Časť vzorku, ktorá nebola osvietená elektrónovým zväzkom, vykazuje Ramanovo spektrum grafénu s typickými píkmi rozoberanými v kapitole 5.3. Ramanovo spektrum osvieteného rozhrania je však výrazne zmenené a neobsahuje rozpoznateľné píky G a 2D typické pre grafén.

Meranie Ramanovho spektra grafénu na kremíku je všeobecne náročnejší proces oproti meraniu grafénu na  $\text{SiO}_2$ . V dôsledku výrazného signálu Ramanovho spektra kremíku bol

## 8. DEGRADÁCIA GRAFÉNU

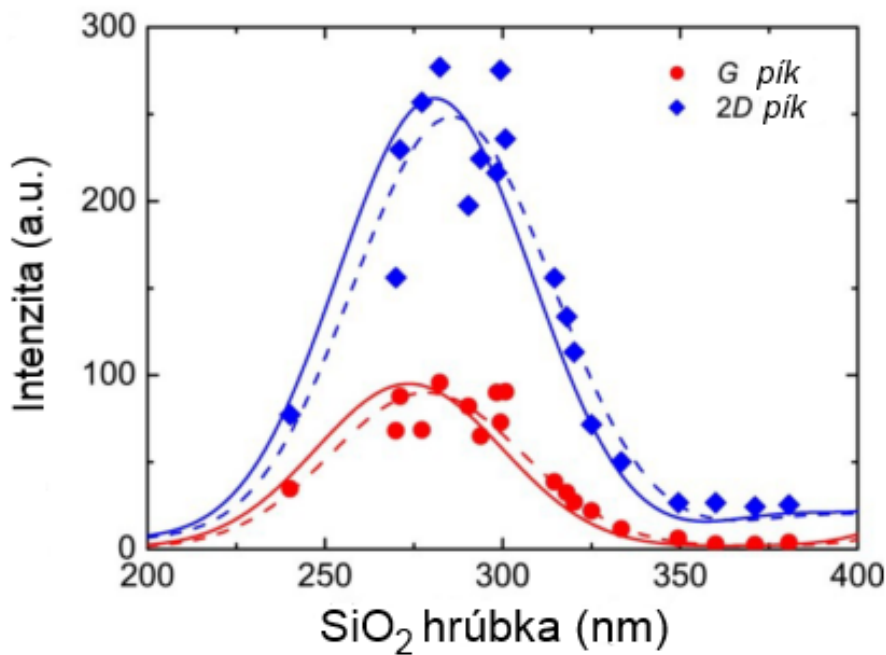


Obrázok 8.2: Schéma selektívneho osvietenia s uvedenými rozmermi.

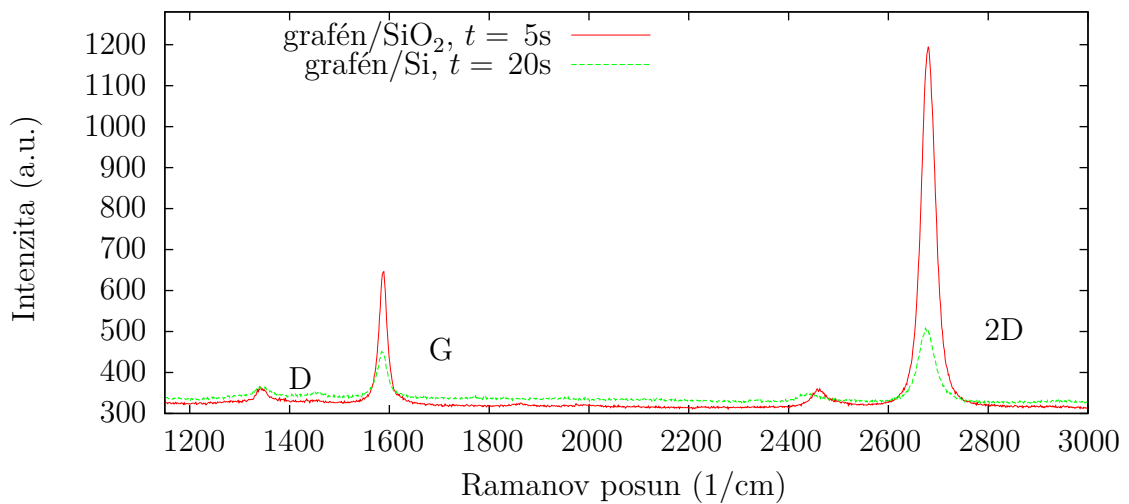


Obrázok 8.3: Ramanovo spektrum osvietenej a neosvietenej časti polovodičového rozhrania grafén/kremík.

pri tradičnom meraní prekrytý signál grafénu nachádzajúcim sa na tomto kremíku. Pre získanie aspoň nejakého spektra grafénu muselo byť meranie jedného bodu predĺžené z 1 sekundy na 20 sekúnd. Vplyv hrúbky  $\text{SiO}_2$  na intenzitu pík Ramanovej spektroskopie je znázornený na obrázku 8.4. Ako je možné vidieť, najväčšia intenzita grafénových pík G a 2D je pre hrúbku  $\text{SiO}_2$  približne 280 nm a už pri 200 nm je intenzita veľmi nízka.



Obrázok 8.4: Závislosť intenzity Ramanovho spektra na hrúbke SiO<sub>2</sub> [37].



Obrázok 8.5: Porovnanie Ramanovho spektra grafénu snímané na Si po dobu 20 s a SiO<sub>2</sub> po dobu 5 s.

Na obrázku 8.5 je porovnanie Ramanovho spektra grafénu na SiO<sub>2</sub>, ktoré má ideálnych 280 nm a na Si. Na získanie Ramanovho spektra sú potrebné rôzne časy snímania grafénu na rôznych povrchoch. Kým na SiO<sub>2</sub> postačí snímať 1 bod po dobu 5 sekúnd, na Si je potrebných až 20 sekúnd. Pomer G a 2D píku a ich intenzita je rôzna. Zatiaľ čo grafén na SiO<sub>2</sub> vykazuje ideálne Ramanove spektrum grafénu s minimom defektov a správnym pomerom intenzít G a 2D píku. V druhom prípade nie je toto spektrum ideálne z hľadiska výrazne nižších intenzít významných píkov a ich pomeru.

## 8. DEGRADÁCIA GRAFÉNU

## 9. Záver

Cieľom tejto bakalárskej práce bola príprava solárnych článkov s rozhraním grafén/kremík, štúdium a charakterizácia tohto rozhrania pomocou metódy EBIC a Ramanovej spektroskopie. Prechod grafén/kremík je funkčnou plochou solárneho článku s grafénovou vrstvou, ktorý bol popísaný a vyrobený v tejto práci. Boli teoreticky popísané polovodiče a ich rozhranie, p-n prechod a Schottkyho prechod. Pomocou metódy EBIC bola študovaná v testovacej fáze testovacia vzorka a kremíkový polykryštalický solárny článok. Následne bola táto metóda použitá aj pre charakterizáciu rozhrania grafén/kremík na vyrobenom grafénovom solárnom článku. Po čase bolo zistené, že osvietením funkčnej plochy elektrónovým zväzkom, rozhranie grafén/kremík degraduje, takže osvietená oblasť nevykazuje indukovaný prúd. Meraním Ramanovej spektroskopie bola overená kvalita použitého grafénu vyrobeného metódou CVD, ako aj funkčná plocha osvietená elektrónovým zväzkom. Ramanova spektroskopica funkčnej plochy osvietenej elektrónovým zväzkom nevykazovala prítomnosť grafénu.

Táto bakalárska práca bola kofinancovaná pomocou fondu IMPI 2013, FSI VUT v Brne: *Studium vlastností schottkyho fotovoltaiického článku*, spoluriešiteľ: Ing. Jindřich Mach, Ph.D. Výsledky bakalárskej práce budú publikované v časopise *Jemná mechanika a optika* v článku s názvom *Měření Schotkyho grafen/Si přechodu metodou EBIC*.

## 9. ZÁVER

# Literatura

- [1] KITTEL, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 8th. 2005. ISBN 0-471-41526-X.
- [2] SOUBUSTA, Jan. *Fyzika pevných látek SLO/PL*. 1st ed. 2012. Available also from WWW: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/p1.pdf>. ISBN 78-80-244-3096-6.
- [3] MOLNÁR, Tibor. *Meranie vlastností elektroluminiscenčných diód*. 2003.
- [4] NG, Kwok K. *Complete guide to semiconductor devices*. 2002. ISBN 0-07-113527-8.
- [5] LUTZ, Josef. *Semiconductor power devices: physics, characteristics, reliability*. Berlin: Springer, 2011.
- [6] SCHRODER, Dieter K. *Semiconductor Material and Device Characterization*. 3rd ed. New York: John Wiley Sons, 2006. ISBN 978-0-471-73906-7.
- [7] MCOUATAND, R. F. and D. L. PULFREY. A model for Schottkybarrier solar cell analysis. *Journal of Applied Physics*. 1976, vol. 47, no. 5, pp. 2113–2119. Available from: doi: 10.1063/1.322857.
- [8] WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*. 1947, vol. 71, pp. 622–634.
- [9] NOVOSELOV, K. S., A. K. GEIM, S.V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S.V. DUBONOS, I.V.GRIGORIEVA and A.A. FIRSOV. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004, vol. 306, pp. 666–669. Available from: doi: 10.1126/science.1102896.
- [10] NOVOSELOV, K. S., D. JIANG, F. SCHEDIN, T. J. BOOTH, V. V. KHOTKEVICH, S. V. MOROZOV and A. K. GEIM. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005, vol. 102, pp. 10451–10453. Available from: doi: 10.1073/pnas.0502848102.
- [11] NOVOSELOV, K. S. and A. K. GEIM. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007, vol. 6, pp. 183–191. Available from: doi: 10.1038/nmat1849.
- [12] AVOURIS, Phaedon and Christos DIMITRAKOPOULOS. Graphene: synthesis and applications. *Materials Today*. 2012, vol. 15, pp. 86–97. ISSN 1369 7021.
- [13] GEIM, Andrey K. and Allan H. MACDONALD. Graphene: Exploring Carbon Flatland. *Physics Today*. 2007, vol. 60, pp. 35–40. Available from: doi: 10.1063/1.2774096.
- [14] NETO, A. H. Castro, F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV and A. K. GEIM. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009, vol. 81, pp. 109–162. Available from: doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [15] PROCHÁZKA, Pavel. *Příprava grafenu metodou CVD*. 2012.

## LITERATURA

- [16] GILJE, Scott, Song HAN, Minsheng WANG, Kang L. WANG and Richard B. KANNER. A Chemical Route to Graphene for Device Applications. *Nano Letters*. 2007, vol. 7, pp. 3394–3398. Available from: doi: 10.1021/nl0717715.
- [17] POLLARD, Benjamin. *Growing Graphene via Chemical Vapor Deposition*. 2011.
- [18] FRITTS, C. E. On the Fritts selenium cell and batteries. *Van Nostrand's Engineering Magazine*. 1885, vol. 32, pp. 388–395.
- [19] GOETZBERGER, Adolf, Joachim LUTHER and Gerhard WILLEKE. Solar cells: past, present, future. *Solar Energy Materials Solar Cells*. 2002, vol. 74, pp. 1–11. ISSN 0927-0248.
- [20] WOLF, M. (ed.). *Proceedings of the 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 1980.
- [21] SPITZER, M., J. SHEWCHUN, E.S. VERA and J.J. LOFERSKI (ed.). *Proceedings of the 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 1980.
- [22] LI, Xinming, Hongwei ZHU, Kunlin WANG, Anyuan CAO, Jinqun WEI, Chunyan LI, Yi JIA, Zhen LI, Xiao LI and Dehai WU. Graphene On Silicon Schottky Junction Solar Cells. *Advanced Materials*. 2010, vol. 22, pp. 2743–2748. Available from: doi: 10.1002/adma.200904383.
- [23] FENG, Tingting, Dan XIE, Yuxuan LIN, Yongyuan ZANG and Tianling Ren et AL. Graphene based Schottky junction solar cells on patterned silicon-pillararray substrate. *Applied Physics Letters*. 2011, vol. 99, pp. pages. ISSN 0003-6951.
- [24] LI, Xinming, Hongwei ZHU, Kunlin WANG, Jinqun WEI, Guifeng FAN, Xiao LI and Dehai WU. Chemical Doping and Enhanced Solar Energy Conversion of Graphene/Silicon Junctions. *ArXiv e-prints*. 2010, vol. 1, pp. 387–390. Provided by the SAO/NASA Astrophysics Data System. Available also from WWW: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2010arXiv1012.5730L>.
- [25] MIAO, Xiaochang, Sefaattin TONGAY, Maureen K. PETERSON, Kara BERKE, Andrew G. RINZLER, Bill R. APPLETON and Arthur F. HEBARD. High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping. *Nano Letters*. Vol. 12, pp. 2745–2750. ISSN 1530-6984.
- [26] ENZHENG, Shi et al. Colloidal Antireflection Coating Improves Graphene–Silicon Solar Cells. *Nano Letters*. Vol. 13, pp. 1776–1781.
- [27] ZHOU, Weilie, Robert P. APKARIAN, Zhong Lin WANG and David JOY. *Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications*. New York: Springer, 2006. ISBN 978-0-387-33325-0.
- [28] CHAD, Parish, Batchelor DALE, Progl CURT and Russel PHILLIP. Tutorial: Electron Beam-Induced Current in the Scanning Electron Microscope. *Microscopy and Analysis*. 2007, pp. 11–13.
- [29] DOAN, Q. T., A. EL HDIY and M. TROYON. Three-dimensional simulation of electron beam induced current collected by a nano-contact: Diffusion and collection analysis. *Journal of Applied Physics*. 2011, vol. 110, pp. 124515. Available from: doi: 10.1063/1.3672829.
- [30] *An Introduction to EBIC*. Available from WWW: [http://www.gatan.com/files/PDF/products/Introduction\\_to\\_EBIC.pdf](http://www.gatan.com/files/PDF/products/Introduction_to_EBIC.pdf).



- [31] LAHRECHE, A., Y. BEGGAH and R. CORKISH. The effect of electron range on electron beam induced current collection and a simple method to extract an electron range for any generation function. *Ultramicroscopy*. 2011, vol. 111, pp. 1343–1351. Available from: doi: 10.1016/j.ultramic.2011.04.006.
- [32] ANDOR. *Raman spectroscopy*. Available from WWW: <http://www.andor.com/learning-academy/raman-spectroscopy-an-introduction-to-raman-spectroscopy>.
- [33] INSTRUMENTS, Princeton. *Raman spectroscopy basics*. Available from WWW: [http://content.piacton.com/Uploads/Princeton/Documents/Library/UpdatedLibrary/Raman\\_Spectroscopy\\_Basics.pdf](http://content.piacton.com/Uploads/Princeton/Documents/Library/UpdatedLibrary/Raman_Spectroscopy_Basics.pdf).
- [34] AHMAD, Muneer, Hyosub AN, Yong Seung KIM, Jae Hong LEE, Jongwan JUNG, Seung-Hyun CHUN and Yongho SEO. Nanoscale investigation of charge transport at the grain boundaries and wrinkles in graphene film. *Nanotechnology*. 2012, vol. 23, no. 28, pp. 285705. Available from: doi: 10.1088/0957-4484/23/28/285705.
- [35] MALARD, L.M., M.a. PIMENTA, G. DRESSELHAUS and M.S. DRESSELHAUS. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*. 2009, vol. 473, pp. 51–87. Available from: doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [36] REGAN, William, Nasim ALEM, Benjamín ALEMÁN, Baisong GENG, Çağlar GIRIT, Lorenzo MASERATI, Feng WANG, Michael CROMMIE and A. ZETTL. A direct transfer of layer-area graphene. *Applied Physics Letters*. 2010, vol. 96, no. 11, pp. 113102+. Available from: doi: 10.1063/1.3337091.
- [37] YOON, Duhee, Hyerim MOON, Young-Woo SON, Jin Sik CHOI, Bae Ho PARK, Young Hun CHA, Young Dong KIM and Hyeonsik CHEONG. Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO<sub>2</sub>/Si. *Physical Review B*. 2009, vol. 80, pp. 125422. Available from: doi: 10.1103/PhysRevB.80.125422.
- [38] KEESING, Richard. *Einstein, Millikan and the Photoelectric Effect*. Available from WWW: <http://www.oufusion.org.uk/index.php/component/content/article/1-features/2-einstein-millikan-and-the-photoelectric-effect>.

## LITERATURA

# Zoznam použitých skratiek a symbolov

EBIC	Prúd indukovaný elektrónovým zväzkom (Electron Beam Induced Current)
CVD	Chemická depozícia z plynnej fáze (Chemical Vapor Deposition)
MBE	Molárna zväzková epitaxia (Molecular Beam Epitaxy)
UHV	Ultravysoké vákuum (Ultrahigh Vacuum)
SEM	Skenovacia elektrónová mikroskopia (Scanning Electron Microscopy)
PV-EBIC	Pôdorysový mód EBIC (Plan view-EBIC)
X-EBIC	EBIC mód priečného rezu (Cross sectional- EBIC)
NF-EBIC	EBIC mód blízkeho poľa (Near field-EBIC)
AFM	Mikroskopia atomárnych síl (Atomic Force Microscopy)
C-AFM	Vodivá mikroskopia atomárnych síl
PMMA	Polymetylmetakrylát
IPA	Izopropylalkohol
MIBK	Metyl izobutyl ketón
ÚFI	Ústav fyzikálneho inžénrství
FSI	Fakulta strojného inžénrství