TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály

Ramanova spektroskopie pro měření záchytu světla

Raman spectroscopy for light trapping measurement

Diplomová práce

Autor: Kristína Ganzerová Vedoucí práce: RNDr. Martin Ledinský, Ph.D. Konzultant: RNDr. Antonín Fejfar, CSc.

V Liberci 16.5.2013

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	Bc. Kristína Ganzerová
Osobní číslo:	M11000296
Studijní program:	N3942 Nanotechnologie
Studijní obor:	Nanomateriály
Název tématu:	Ramanova spektroskopie pro měření záchytu světla
Zadávající katedra:	Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Zásady pro vypracování:

1. Popište princip Ramanovy spektroskopie a její aplikace na tenké vrstvy křemíku.

2. Proveďte rešerši tématu tenkovrstvých solárních článků.

3. Podrobně rozeberte problematiku záchytu světla v tenkovrstvých článcích.

4. Studujte závislost intenzity Ramanova rozptylu na hrubosti křemíkové vrstvy.

5. Naměřená data interpretujte z hlediska možného záchytu excitačního světla v tenké křemíkové vrstvě. Rozsah grafických prací:dle potřebyRozsah pracovní zprávy:60 stranForma zpracování diplomové práce:tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

[1] LEDINSKÝ Martin, VETUSHKA Aleksei, STUCHLÍK Jiří, MATES Tomáš, FEJFAR Antonín, KOČKA Jan, ŠTĚPÁNEK J., Crystallinity of the mixed phase silicon thin films by Raman spectroscopy, Journal Non-Cryst. Solids 354 (2008) 2253 - 2257.

[2] TURRELL George, CORSET Jacques: Raman spectroscopy: developments and applications. 1996. London: Elsevier Ltd. 17.6.1996. ISBN 0-12-189690-0.
[3] LONG Derek A.: The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules. 2002. England: John Wiley & Sons Ltd. 12.11.2001. ISBN 0-471-49028-8.

Vedoucí diplomové práce:

Konzultant diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: Termín odevzdání diplomové práce: RNDr. Martin Ledinský, Ph.D.
Fyzikální ústav AV ČR. v. v. i.
RNDr. Antonín Fejfar, CSc.
Fyzikální ústav AV ČR. v. v. i

18. října 2012 17. května 2013

V. Kyec

prof. Ing. Václav Kopecký, ČSc děkan

V Liberci dne 18. října 2012



prof. Dr. Ing. Jiti Maryška, CSc. vedouci ústavu

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou 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 diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci a Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci a Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum 16.5.2013

Podpis

Jan una

Ráda bych poděkovala vedoucímu diplomové práce RNDr. Martinovi Ledinskému, Ph.D a konzultantovi práce RNDr. Antonínovy Fejfarovi, CSc. za věnovaný čas, cenné rady, pomoc při laboratorním měření, podněty a konzultace, které mi poskytli během psaní diplomové práce.

Anotace:

Záchyt a absorpce světla jsou zásadní pro efektivní fungování solárního článku. Tenkovrstvé křemíkové solární články mají nedostatečnou absorpci záření v NIR Proto se křemíkové vrstvy deponují na skleněné substráty s drsným povrchem, aby se zaručil větší rozptyl světla. Tím se prodlouží dráha fotonu ve vrstvě a zvýší se následná absorpce. Ramanova spektroskopie je nedestruktivní bezkontaktní metoda, která se běžně používá v chemii, mineralogii nebo geologii. U tenkých křemíkových vrstev se používá pro určení krystalinity nebo napětí ve vrstvě. Možné využití Ramanovy mikrospektroskopie pro studium záchytu světla je hlavní tématem této diplomové práce.

Pro měření byly použity vzorky poly- a mikro-krystalického křemíku deponovaného na skleněných podložkách s různou hrubostí povrchu. Hrubost povrchu byla měřena pomocí mikroskopu atomárních sil AFM. Ramanova spektra byla excitována pomocí slabě absorbovatelné laserové diody 785 nm a silně absorbovatelného laseru 442 nm. Předmětem našich studií byla zejména intenzita Ramanova rozptylu. Ta byla porovnávána s hrubostí povrchu vzorků. Vzorky s pc-Si vrstvou vykazovali různou Ramanovskou intenzitu v závislosti na uspořádání zrn na povrchu. Ramanovská spektra vzorků s μc-Si excitována laserovou diodou 785 nm vykazovalai při větší drsnosti povrchu i rostoucí hodnoty Ramanovských intenzit. Můžeme proto konstatovat, že Intenzita Ramanova spektra (pro excitaci 785 nm) je úměrná hrubosti a rozptylovým podmínkám v tenké vrstvě. Oproti tomu spektra μc-Si excitované silně absorbovatelným laserem 442 nm nevykazovali změnu velikosti Ramanovské intenzity. Pro tuto vlnovou délku je vliv rozptylu nevýznamný.

Ukázali jsme, že Ramanova spektroskopie je vhodná metoda pro studium záchytu světla v tenké křemíkové vrstvě. Intenzita Ramanova pásu souvisí s rozptylovými vlastnostmi podložky a schopností záchytu světla v tenkovrstvých solárních článcích.

Klíčová slova: křemíkové solární články, tenkovrstvé polykrystalické vrstvy, tenkovrstvé mikrokrystalické vrstvy, záchyt světla, Ramanova spektroskopie

Abstract:

Light trapping and absorption of light are essentials for efective function of solar cell. Thin film silicon solar cells have weak absorption in NIR. Therefore, the silicon layer is deposited to glass substrates with a rough surface, in order to guarantee greater scattering of light. This extends the path of the photon in the layer and increases the absorption. Raman spectroscopy is non-destructive contactless method, which is commonly used in chemistry, mineralogy and geology. The thin silicon layer is used to determine the crystallinity or internal stress in layer. Possible use of Raman micro-spectroscopy for the study of capture light is the main subject of this diploma thesis.

As samples were used poly-and micro-crystalline silicon deposited on glass substrates with different surface roughness. Raman spectra were excited by weakly absorbed laser diode 785 nm and highly absorbed laser 442 nm. The subject of our research was mainly the intensity of Raman scattering. This was compared with the surface roughness of the samples. Samples with pc-Si layer showed varying Raman intensity depending on the arrangement of grains on the surface. Raman spectra of samples with μ c-Si excited by 785 nm laser diode showed with a greater surface roughness increasing values of Raman intensities. Therefore, we can say that the intensity of the Raman spectra (excitation of 785 nm) is proportional to the roughness and scattering conditions in a thin layer. In contrast, the spectrum of μ c-Si excited by strongly absorbed laser 442 nm showed change in Raman intensity. For this wavelength sscattering effect is not significant.

We showed that Raman spectroscopy is a suitable method for the study of light trapping in the thin silicon layer. The intensity of the Raman band is related with the scattering properties of substrate and ability of light trapping in thin film solar cells.

Keywords: silicon solar cells, polykrystaline thin-films, microkrystal thin-films, light trapping, Raman spectroscopy

Obsah

1	Ú٧	[vod	9
2	Fo	otovoltaika	
	2.1	Fotoelektrický jev	
	2.2	Podstata fotovoltaické přeměny energie	13
	2.2	2.1 Nevlastní polovodič typu N	13
	2.2	2.2 Nevlastní polovodič typu P	14
	2.2	2.3 Fotovoltaická přeměna energie	15
	2.3	Základní typy fotovoltaických článků	17
	2.3	.3.1 Typy první generace	17
	2.3	.3.2 Typy druhé generace	17
	2.3	.3.3 Typy třetí generace	
	2.4	Tenkovrstvé solární články	
	2.4	4.1 Použití tenkých vrstev amorfního křemíku	
	2.5	Záchyt světla v tenkovrstvých článcích	
3	Ra	amanova spektroskopie	
	3.1	Historie	
	3.2	Mechanismus Ramanovy spektroskopie	
	3.2	2.1 Vibrace molekul	
4	Ex	xperimentální část	
	4.1	Ramanův mikro-spektrometr	
	4.2	AFM	
	4.3	Ramanova krystalinita	
	4.4	Degradace vzorku	
	4.5	Vliv teploty	
5	Vy	ýsledky a diskuze	
	5.1	Vzorky	
	5.2	Volba reference	
	5.3	Hloubkové měření a mapování	
	5.4	Měření tloušťky vrstev	
	5.5	Vliv hustoty zrn	
	5.6	Mikrokrystalický křemík	
6	Zá	ávěr	50
B	ibliog	grafie	51
S	eznam	n symbolů a zkratek	54

Seznam obrázků	
Seznam tabulek	
Seznam grafů	

1 Úvod

Nároky na spotřebu elektrické energie rostou a vzhledem k velkému využívání neobnovitelných zdrojů je nutné se zaměřit i na obnovitelné zdroje energie. Slunce je nevyčerpatelným a bezplatným zdrojem energie. Solární energie je tedy velmi perspektivní z hlediska získání energie. Fotovoltaika představuje alternativní zdroj energie oproti plynu nebo ropě. Její nevýhodou je však doposud velká energetická náročnost při výrobě solárních článků. Dále se jedná o nestálý zdroj energie a dochází k poklesu účinnosti s teplotou a stárnutím solárního článku. Prvním využitím fotovoltaických článků bylo ve 20. Století pro účely vesmírných misí. Postupem času se technologie začala využívat v běžném životě.

Technologie tenkých vrstev začala v roce 1976 zhotovením prvního fotovoltaického článku na bázi amorfního křemíku. O několik let později se přišlo na to, že u článku s tenkou vrstvou hydrogenovaného amorfního křemíku a-Si:H dochází k tzv. světlem vyvolané degradaci. Později narostl tlak na komercializaci tenkovrstvých solárních článků, až prvním komerčně využívaným se stal článek s tenkou vrstvou a-Si:H od společnosti Arco Solar. Protože jejich výroba byla poměrně jednoduchá a dosahovaly dobrých výkonů i během nižší intenzity světelného záření, uchytilo se jejich používání v kalkulačkách nebo hodinkách.

Tenké vrstvy křemíku dnes obsadily speciální místo ve skupině tenkých vrstev. Výhodou je dostupnost křemíku jako základního materiálu pro jejich tvorbu. Nejde o nebezpečné materiály a depozice vrstev a jejich výroba je už dobře zvládnuta. Nevýhodou je zatím menší účinnost tenkovrstvých solárních článků než monokrystalických. Zvýšení účinnosti je jedním z cílů v následujících letech. Jednou z možností je ovlivnění substrátu, na který je deponovaná křemíková vrstva pro větší záchyt světla. Ramanova spektroskopie se jeví jako vhodná metoda pro studium záchytu světla a možnost jejího využití bude popsána v této práci.

2 Fotovoltaika

2.1 Fotoelektrický jev

Interakce světelného záření s prostředím, za vzniku volných nosičů náboje se nazývá fotoelektrický jev. V případě, že elektron opustí krystal kovu, jedná se o vnější fotoelektrický jev. Pokud volně pohyblivý elektron zůstane v polovodiči, hovoříme o vnitřním fotoelektrickém jevu.

Poprvé se povedlo vnější fotoelektrický jev popsat Heinrichovi Hertzovi v roce 1887, kdy se snažil pochopit nevysvětlitelné chování elektromagnetického vlnění při dopadu na povrch kovu. Při osvětlení některých látek, se tyto látky nabíjí a uvolňují elektrony. Zinek se například při osvětlení UV zářením nabije kladně a může vést proud. Při ozáření vzorku byly pohlceny krátké vlnové délky spektra a naopak delší vlny ve spektru zůstaly. Pro krátké vlnové délky došlo k emisi vodivostních elektronů z kovu. Množství elektronů rostlo s intenzitou záření, ta však neovlivnila jejich energii [4,5].

Později se povedlo vnější fotoefekt vysvětlit pomocí kvantové mechaniky Albertu Einsteinovi, za což byl oceněn Nobelovou cenou v roce 1921 [4,6]. Vyšel z Planckovy kvantové hypotézy z představy, že elektromagnetická vlna o frekvenci v a vlnové délce λ se chová jako soubor částic (světelných kvant), z nichž každá má svou energii a hybnost. Velikost kvanta energie závisí na frekvenci (vlnové délce) elektromagnetického záření, přičemž platí:

$$E = hc = \hbar\omega, \tag{2.1}$$

kde \hbar je Planckova konstanta, v je frekvence elektromagnetického záření, ω je kruhová frekvence a \hbar je redukovaná Planckova konstanta. Tyto částice byly americkým fyzikem a chemikem G. N. Lewisem v roce 1926 nazvány fotony.

Světlo při dopadu předává energii elektronům na povrchu zkoumané látky. Je-li vlnová délka λ světla dostatečně malá, pak frekvence v a tedy i energie, kterou záření po

dopadu předá elektronu, může dosáhnout dostatečné hodnoty pro uvolnění tohoto elektronu z vazby v obalu atomu dle Obr 2.1. Hodnota této energie potřebné k uvolnění elektronu se označuje jako ionizační energie a její velikost se někdy označuje jako fotoelektrická bariéra. Předáním dostatečné energie elektronům je možné tuto bariéru překonat (hovoří se také o tzv. výstupní práci). Minimální frekvence, při níž dopadající fotony předávají elektronům energii potřebnou k překonání této bariéry, se označuje jako prahová frekvence [4,5].



Obr. 2.1: Princip vnějšího fotoelektrického jevu

Při velkých vlnových délkách (nízkých frekvencích a tedy i energiích) se jev neprojeví, protože energie fotonu nestačí na uvolnění elektronu z obalu atomu. Pokud je energie předaná elektronu větší než je potřeba k jeho uvolnění (tedy větší než výstupní práce), pak fotoelektronu po opuštění látky část energie zůstane. Tato energie má formu kinetické energie elektronu [4,5].

Z Einstenovy rovnice pro vnější fotoefekt $hv = hv_0 + E_{MAX}$ je vidět, že energie uvolněného elektronu závisí pouze na frekvenci dopadajícího záření, a nikoliv na intenzitě tohoto záření dle Obr. 2.2. Je také vidět, že bez ohledu na intenzitu dopadajícího záření nemůže při $v < v_0$ docházet k uvolnění elektronů, nedochází k fotoefektu [4,5].



Obr. 2.2: Závislost energie fotonu na vlnové délce [6]

V případě vnitřního fotoefektu dochází k excitaci tak, že elektron ve valenčním pásu absorbuje foton dopadajícího záření, který mu předá dostatečnou energii k přeskoku do vodivostního pásu. Zvýšením koncentrace elektronů ve vodivostním pásu a koncentrace děr ve valenčním pásu se dosáhne vyšší vodivosti [4,5].

2.2 Podstata fotovoltaické přeměny energie

2.2.1 Nevlastní polovodič typu N

Pokud atom krystalické mřížky křemíku nahradíme atomem z V. skupiny Mendělejevovy periodické tabulky prvků (např. As, P, Sb), vznikne nevlastní polovodič typu N. Dopované atomy mají pět valenčních elektronů a čtyři z nich jsou vázány kovalentní vazbou s nejbližšími atomy Si viz Obr. 2.3. Pátý elektron je vázán jen slabě a už při pokojové teplotě přejde do vodivostního pásu.



Obr. 2.3: Pásový model polovodiče typu N, krystalová mřížka Si dopovaná jedním atomem P.

Protože tyto atomy elektrony dodávají, nazývají se donory. Jejich přítomnost se v energetickém schématu projeví vznikem lokálních energetických hladin, které leží v zakázaném pásu v blízkosti dolní hladiny vodivostního pásu E_c .

Na Obr. 2.3 je pro polovodiče typu N znázorněna donorová hladina energie E_d . Energie ΔE_d , potřebná pro přechodu elektronu z této hladiny do vodivostního pásu, je relativně malá - přibližně 0,01 eV. Hladina Fermiho energie je posunuta k vyšším energiím a koncentrace elektronů ve vodivostním pásu je vyšší než koncentrace děr ve valenčním pásu [7,8,9].

2.2.2 Nevlastní polovodič typu P

Nahrazením některých atomů Si v krystalu křemíku atomy III. skupiny periodické tabulky prvků (např.B, Al, Ga) tyto příměsi obsahují pouze tři valenční elektrony. Jedna vazba těchto atomů nebude zaplněna a bude se chovat jako díra. V důsledku tepelné energie může do nezaplněné vazby přeskočit valenční elektron od sousedního atomu Si a díra se může pohybovat krystalem. Takto dopovaný polovodič se nazývá polovodič typu P a příměsi, které tvoří záchytná centra pro elektrony, jsou akceptory.



Obr. 2.4: Pásový model polovodiče typu P, krystalová mřížka Si dopovaná jedním atomem B.

V energetickém schématu se to projeví, analogicky se situací na Obr. 2.3 pro polovodič typu N. Vznikne akceptorová energetická hladina E_a v zakázaném pásu v blízkosti horního okraje valenčního pásu. Dodáním relativně malé energie ΔE_a se na této hladině mohou zachytit elektrony přeskokem z valenčního pásu, kde po nich zůstane díra. Takový atom akceptoru má potom o elektron víc a navenek je záporně nabitý. Tvoří pevně vázaný záporný náboj. Díra, která je tímto generována ve valenčním pásu, je uvnitř krystalu volně pohyblivá. Znamená to, že v polovodiči typu P je koncentrace děr vyšší než koncentrace volných elektronů a hladina Fermiho energie je posunuta směrem k nižším energiím [7,8,9].

2.2.3 Fotovoltaická přeměna energie

K této přeměně dochází v polovodičových fotovoltaických článcích, kde se energie dopadajících fotonů mění na energii elektrickou.

Jedná se o velkoplošnou diodu, kde přechod PN je orientován kolmo k čelní ploše mezi přední a zadní stranou. Pokud na fotovoltaický článek dopadají fotony s větší energií, než jaká odpovídá šířce zakázaného pásu, absorbují se tyto fotony za vniku páru elektron-díra. Tak odevzdávají svou energii a pohlcují se. Případný přebytek energie většinou předají kmitům mřížky a tak ho přemění v teplo, což vede k ohřevu článku. Páry elektron-díra generované v oblasti PN přechodu jsou od sebe odděleny elektrickým polem \vec{E} mezi vázanými prostorovými náboji, díry jsou urychleny ve směru pole, elektrony opačně. Mezi opačnými póly PV článku se objeví elektrické napětí a po zapojení do elektrického obvodu teče obvodem stejnosměrný elektrický proud. PV článek se tak stává zdrojem elektrické energie [6,7].

Schéma energetických hladin v polovodiči typu P a typu N je schematicky znázorněno na Obr 2.5 a). Vyrovnání Fermiho energie a ohyb pásu u přechodu PN v neosvětleném fotovoltaickém článku probíhá dle na Obr. 2.5 b). Jsou zde vyznačeny i rekombinační a termální proudy v rovnovážném stavu, stejně jako oblasti prostorového náboje a difuzní napětí U_D. Ve tmě se PV článek chová jako polovodičová dioda. Situace při osvětlení PV článku, který není zapojen v obvodu, je na Obr. 2.5 c. Dopadající fotony poruší rovnováhu. Zvýší se generace párů elektron-díra, v oblasti přechodu jsou generovány elektrony a díry. Strana typu P se nabíjí kladně a strana typu N záporně. Potenciálová bariéra se sníží. Fermiho hladiny v oblastech typu P a N se rozdělí a rozdíl mezi nimi odpovídá napětí U_P. Toto napětí může maximálně odpovídat vyrovnání původního zakřivení pásu ($\approx 0,6$ V) [6,7].



Obr. 2.5 Model fotovoltaické přeměny energie; a) schéma energetických hladin v polovodiči typu P a N, b) vyrovnání Fermiho Energie a ohyb pásů u PN přechodu v neosvětleném článku, c) situace při osvětlení PV článku nezapojeného v elektrickém obvodu [6].

2.3 Základní typy fotovoltaických článků

Přes 50 let vývoje fotovoltaických článků znamenalo změnu jak v jejich konstrukci, tak v typech použitých materiálů. Od prvních kosmických aplikací pro družice se postupně přešlo k širokému spektru využití ve společnosti. Dnes jsou komerční FV články vyrobeny převážně na bázi křemíku. Je hojně zastoupen v zemské kůře, je levný, snadno dostupný a také nejvíce prozkoumaný polovodič. Fotovoltaické články se dělí do tří generací dle jejich vývoje [6].

2.3.1 Typy první generace

Jsou vyrobeny řezáním z ingotů monokrystalického křemíku. Nejčastější je výroba Czchoralského metodou [9,10], kde se z taveniny pomalu vytahuje zárodek monokrystalu a otáčí se kolem podélné osy. Vše probíhá za sníženého tlaku a v inertní atmosféře. Následně je monokrystal pomocí diamantové pily nařezán na tenké křemíkové pláty (200 až 400 μ m). Ty se vyrovnávají, chemicky a mechanicky leští, přidává se fosfor pro vytvoření pn přechodu. Nevýhodou je vznik velkého množství nerecyklovatelného odpadu (60 %) z pilin, odřezků a ingotů, protože tloušťka pily při řezání je větší než konečná tloušťka křemíkového plátu. Účinnost tohoto typu FV článku se při sériové výrobě pohybuje na 17 – 19 % [12]. Multikrystalické články (mc-Si) se vyrábí litím roztaveného křemíku do bloků s následným pomalým chlazením [12]. Tento typ je méně nákladný na výrobu než monokrystalický, nicméně je méně účinný, kolem 15 – 17 % [9].

2.3.2 Typy druhé generace

Impulzem k dalšímu vývoji bylo snížení ceny a snížení množství křemíku jako odpadu při výrobě článků první generace. Přešlo se k využití mikrokrystalické a amorfní formy křemíku. Nevýhodou proti mono a multikrystalickým článkům jsou horší elektrické vlastnosti a tím i menší účinnost a proud. Účinnost těchto článků se pohybuje běžně mezi 8 až 11 % [9].

FV články z amorfního a mikrokrystalického křemíku se vyznačují velmi tenkou vrstvou, 100 až 1000krát menší než u monokrystalu. Kromě křemíku se využívají směsné polovodiče z Cu, In, Se, S nebo CdTe. Proces výroby spočívá v rozkladu vhodných sloučenin na skleněnou, keramickou, ocelovou nebo grafitovou destičku [10,14]. Výhodou je volba substrátu, na který je vrstva polovodiče deponována. Snížením odpadu při výrobě dochází ke snížení ceny článků. Dosahují však nižších účinností, pod 10% u křemíku a u směsných typů i 15 - 18 % [18].

Dalším vývojem byly dvouvrstvé tzv. tandemy nebo více vrstvé solární články. Využívají např. amorfní a mikrokrystalický křemík v p-i-n struktuře [15,16,19]. Mikrokrystalický křemík lze nahradit i směsí křemíku a germánia, a pomocí poměru složek řídit jeho optické a elektrické vlastnosti. Této možnosti se využívá pro trojvrstvé články, kde dvě spodní vrstvy mají různou koncentraci Si a Ge [17]. Základní podmínkou v tomto případě je, aby každý z článků generoval stejný proud, jinak nejhorší z článku limituje účinnost článku celého. Výsledné napětí je dané součtem napětí generovaných v jednotlivých článcích. V dnešní době se u třívrstvých článků struktury a-Si/µc-Si/µc-Si dosahuje účinnost 12 % a u struktury GaInP/GaInAs/Ge až 34 % [9,18].

2.3.3 Typy třetí generace

Fotovoltaické články třetí generace si kladou za cíl zvýšit účinnost a zároveň snížit výrobní náklady. Vývoj se orientuje různými směry od více přechodových článků až po články využívajících nové technologie a materiály.

2.4 Tenkovrstvé solární články

Pojem zahrnuje širokou základnu různých materiálů deponovaných v jedné nebo více tenkých vrstvách na substrát. Tuto základnu lze rozdělit do čtyř skupin:

- Tenké vrstvy křemíku (TF-Si)
- Cadmium telluriové vrstvy (CdTe)
- Měď indium gallium selenidové tenké vrstvy (CIS nebo CIGS)
- Barvo citlivé solární články (DSSC) nebo organické solární články

První skupina zahrnuje polykrystalický křemík (pc-Si), mikrokrystalický křemík (µc-Si), amorfní (ac-Si) deponovaných různými technikami. Aktivní křemíková vrstva je tlustá od několika stovek nanometrů po jednotky mikrometrů. Nejčastěji se využívá p-i-n struktura viz Obr. 2.6 nebo kombinace amorfního a mikrokrystalického křemíku ve vícevrstvých nebo tandemových článcích dle Obr. 2.7 [15,16,19].

Dvojvrstvé (tzv. tandemy) nebo vícevrstvé články (Obr. 2.7), fungují na principu selektivní absorpce, kde každá substruktura (p-i-n) absorbuje určitou část spektra, čímž se

zvýší využitelnost energie dopadajících fotonů. Tandemový solární článek se skládá z p-i-n přechodu a-Si:H a z p-i-n přechodu μc-Si:H. Vzhledem k velikosti zakázaného pásu amorfní křemík (1,8 eV) absorbuje modrou, zelenou a žlutou část spektra, kdežto mikrokrystalický (1,1 eV) červenou a infračervenou část spektra [15,16].



Obr. 2.6: Schéma typické p-i-n struktury solárního článku s amorfní křemíkovou vrstvou deponovanou na skleněném substrátu; * transparentní vodivý oxid [16].



Obr. 2.7: Tandemový a vícevrtsvý článek; a) a-Si:H/µc-Si:H základní struktura tandemu, b) třívrstvá struktura a-Si:H/a-SiG:H/a-SiG:H solárního článku [16].

2.4.1 Použití tenkých vrstev amorfního křemíku

Krystalické pevné látky mají přesně určenou periodickou strukturu. V krystalové mřížce křemíku je každý atom vázán k dalším čtyřem atomům pod vazebným určitým úhlem dle Obr. 2.8. Vazební úhel pro krystalický křemík je 109° 28', délka vazby 0,235 nm. U vrstev amorfního křemíku jak délka vazby, tak vazebný úhel mohou nabývat různých hodnot.



Obr. 2.8: Model atomu křemíku; a) model atomu krystalického křemíku s vyznačením vazebního úhlu, b) model atomu křemíku s nepasivovanou vazbou, c) model s vazbou pasivovanou vodíkem [16].

Amorfní křemík má neuspořádanou strukturu s velkým množstvím volných vazeb, viz Obr 2.9. Na volné vazby křemíku je obvykle navázán vodík z atmosféry, který dokáže zabránit rekombinaci nábojů pasivací volných vazeb. Po výrobě obsahuje vrstva amorfního křemíku přibližně 5 až 10% vodíku. Nevýhodou je tvorba nových volných vazeb vlivem intenzivního osvětlení. Počáteční účinnost solárního článku tak po určité době provozu klesá. Důvodem je tvorba nových rekombinačních center pro světlem generované elektrony a díry [10]. Pro solární články s amorfním křemíkem je nutné, aby byla vrstva *i* (vlastní polovodič) velmi tenká pro získání silného elektrického pole v této vrstvě. Tím se redukuje světlem vyvolaná degradace tzv. Staebler-Wronski efektu [21].



Obr. 2.9: Schéma krystalického, amorfního a mikrokrystalického křemíku.

Vrstva hydrogenovaného mikrokrystalického křemíku je směsí krystalické a amorfní fáze. Je deponována pomocí PECVD ze směsi silanu a vodíku. Změnou poměru koncentrací jednotlivých složek směsi $R = (H_2) / (SiH_4)$ pro plasmatickou depozici je možné získat vrstvy s různou úrovní krystalinity. Při nízké koncentraci vodíku, $R \sim 10$, se deponuje amorfní vrstva. Při mírném zvýšení, $R \sim 10$ - 15, se bude vrstva skládat převážně z amorfního křemíku s nízkou koncentrací krystalků. Poměr koncentrace krystalické a amorfní fáze 50 % na 50 % se dosáhne při $R \sim 15 - 20$. Pro R > 20 se dosáhne více krystalické fáze, což vede k velké koncentraci trhlin a dutin, a tím se formuje nekvalitní materiál [10].

Na Obr. 2.10 je schematicky popsán růst mikrokrystalické vrstvy. Depozice na skleněném substrátu začíná amorfní počáteční fází a později vytvořením zárodků krystalů. Hodnota R kdy se spouští růst mikrokrystalické vrstvy závisí na parametrech depozice, na excitační frekvence plasmy, teplotě substrátu a tlaku během depozice [10].



Obr. 2.10: Schematický popis růstu mikrokrystalické vrstvy. Hodnoty pro krystalinitu R uvedené na obrázku jsou jen příkladem pro depozici za relativně velkých tlaků (2 – 3 mBar) a excitační frekvence plasmy (13,56 Hz) [10, 20].

2.5 Záchyt světla v tenkovrstvých článcích

Předpokladem pro efektivní fungování solárních článků je co největší záchyt světla v křemíkové vrstvě. U klasických monokrystalických solárních článků je křemíková vrstva tlustá 200 - 400 μm. Tenkovrstvé články využívají křemíkovou vrstvu tloušťky přibližně 1,5 μm. Problém u nich způsobuje relativně slabá absorpce fotonů v blízké infračervené oblasti z důvodu malé tloušťky. Absorpci lze zvýšit zvětšením optické dráhy paprsku světla v křemíkové vrstvě článku dle Obr 2.11.



Obr. 2.11: Princip záchytu světla v tenkovrstvém křemíkovém solárním článku.

Vrchní vrstva substrátu, které je deponovaný křemík, má texturovaný nebo jinak zdrsněný povrch. Rozptylem a odrazem světla od drsného povrchu se zvětší optická tloušťka vrstvy, která je větší než tloušťka deponované křemíkové vrstvy, a zaručí větší absorpci.

Na Obr. 2.12 je znázorněný princip záchytu světla v jedno přechodovém tenkovrstvém solárním článku typu *pin*. Světlo vstupující do článku je rozptýleno na třech místech článku v závislosti na hrubosti, texturování povrchu a rozdílu mezi indexy lomu. Prvním je rozhraní mezi vrstvou ZnO (index lomu n \approx 2) a tenkou vrstvou křemíku (index lomu n \approx 4). Druhým místem je rozhraní křemík-ZnO a ZnO-BR. Odražené světlo pak putuje částečně k rozhraní

křemík-ZnO, kde je odražené a rozptýlené znova. Tím se dosáhne násobného odrazu ve spojení s dalším rozptylem a prodloužení dráhy fotonů v i-vrstvě, kde se absorbují [16].





U tenkovrstvých amorfních článků má i-vrstva tloušťku 180-300 nm a absorbuje jen malou část spektra nižší než 700 nm. U mikrokrystalického solárního článku je absorpční koeficient nízký pro NIR záření. V tomto případě je záchyt světla nutný pro zachování tloušťky vrstvy pod 2 µm. Jednou z možností jak záchyt světla a následnou absorpci pro dlouhé vlnové délky zvýšit, je drsný, texturovaný povrch skleněného substrátu. To je důležité zejména pro polykrystalické solární články [22].

3 Ramanova spektroskopie

3.1 Historie

První experimentální pozorování neelastického rozptylu, které předtím předpověděl, Smekal [23], provedl Raman a Krishnan [24,26] v roce 1928 na základě jednoduchého experimentu. Pokusné zařízení bylo sestaveno z filtrovaného paprsku slunečního světla, který dopadal na vzorek čisté kapaliny o velkém objemu. Jako detektor posloužilo lidské oko. Výsledkem bylo, že vlnová délka záření prošlého kapalinou byla delší než záření dopadajícího. Později byla uveřejněna teorie Ramanova efektu Placzekem [27].

Vše se změnilo až s vynalezením laseru [28,29], který se stal vhodným zdrojem monochromatického záření. V roce 1966 Delhaye a Migeon [30] ukázali, že intenzita se nemění s klesající velikostí vzorku, s rozměry určenými difrakčním limitem a vlnovou délkou laseru. Později byly Hirschfeldem [31] vymezeny základní principy Ramanovy spektroskopie a popsány dva možné systémy Ramanova spektrometru [32,33].

3.2 Mechanismus Ramanovy spektroskopie

V Ramanově spektroskopii je využíváno monochromatické záření od UV, VIS až NIR dopadající na vzorek. Detekováno je následně záření rozptýlené v_1 , které se od původního dopadajícího v_0 liší o jednu vibrační jednotku Δv [2,3].

$$\Delta v = |v_0 - v_1| \tag{3.1}$$

Dle kvantové mechaniky změna molekulárního pohybu nastává jen v diskrétních energetických stavech Obr. 3.1. Změnou energetického stavu molekula získá nebo ztratí jedno nebo více kvant energie. Kvantum energie je definované Planckovou konstantou h a frekvencí molekulárního pohybu a Δv jako

$$\Delta E = h \Delta v \tag{3.2}$$

Interakci mezi molekulou a elektromagnetickým zářením pak lze popisovat mechanismem přenosu energie.



Obr. 3.1: Změna energetického stavu molekuly.

Nejjednodušší proces absorpce zahrnuje zisk kvanta energie. Podobně jako spontánní emise, kdy vyzáření jednoho nebo více fotonů odpovídá ztrátě energie molekuly.

Proces rozptylu zahrnuje dvě kvanta světla působící zároveň. Při elastickém, Rayleigho rozptylu, se vytvoří kvantum elektromagnetické energie v tom samém čase, kdy dochází k anihilaci identického kvanta na Obr. 3.2. V případě, že vytvořený foton má energii nižší než foton anihilující, můžeme pozorovat nižší frekvenci Ramanovsky rozptýleného světla než je frekvence dopadajícího paprsku světla. Jedná se o Stokesův rozptyl na Obr. 3.4. Naopak když dochází k vytvoření fotonu s energií vyšší, frekvence Ramanovsky rozptýleného světla bude vyšší než dopadajícího laserového paprsku. V tomto případě se jedná o anti-Stokesův rozptyl dle Obr. 3.4 [2,3].





Obr. 3.2: Schéma Rayleigho a Ramanova rozptylu.

Proces rozptylu zobrazený ve spektru na Obr. 3.3, kde se nejsilněji projeví elastický Rayleigho rozptyl od excitace laserem na frekvenci v_0 . Výrazně slabší odezvu, až o šest řádů menší, bude mít Stokesův a anti-Stokesův rozptyl jako výsledek neelastického rozptylu. Protože měření probíhá za pokojové teploty, většinu Ramanova rozptylu bude tvořit Stokesův rozptyl. Poměr intenzit mezi Stokesovym a anti-Stokesovym rozptylem je dán počtem molekul v základním a ecitovaném stavu. To může být určeno z Boltzmanovy rovnice:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} exp\left[\frac{-(E_n - E_m)}{kT}\right],\tag{3.3}$$

Kde, N_n je počet molekul v excitovaném vibračním stavu, N_m je počet molekul v základním vibračním stavu, g je degenerace základního a excitovaného stavu, $E_n_E_m$ je energetický rozdíl medzi vibračními stavy molekuly, k je Boltzmanova konstanta [2,3].



Obr. 3.3: Tvar Ramanovského spektra.

Elektromagnetické záření je kombinace příčného postupného vlnění magnetického a elektrického pole. Nejjednodušším případem šíření elektromagnetického záření je rovině polarizovaná vlna v homogenním prostředí na Obr. 3.4 [2,3].



Obr. 3.4: Rovinně polarizovaná vlna.

Je možné ji popsat Maxvellovými rovnicemi, které definuji chování jak elektrické tak magnetické složky pole v čase a prostoru. Směr šíření této vlny je dán Poyntingovým vektorem $\vec{S} = \vec{E} \ x \ \vec{H}$ ve směru Z, kde \vec{E} je vektor elektrického pole a \vec{H} vektor magnetického pole. Pro popsání rozptylu pomocí elektrického pole lze využít následující rovnici:

$$E_x = E_x^0 exp\left(-\omega_0 k \frac{z}{c}\right) exp\left[-i\omega_0 \left(n \frac{z}{c-t}\right)\right],\tag{3.4}$$

kde $ω_0$ je frekvence světla, c rychlost světla a t čas. Reální a imaginární část indexu lomu je určena pomocí n a κ. Záření je rovině polarizované a elektrické pole se šíří ve směru X. První část rovnice E^0 reprezentuje amplitudu. Druhý člen $exp\left(-\omega_0 k \frac{Z}{c}\right)$ popisuje ztrátu energie elektromagnetické vlny v závislosti na absorpci ve vzorku. Třetí člen $exp\left[-i\omega_0\left(n\frac{Z}{c-t}\right)\right]$ je periodický jak v prostoru tak v čase. Elektrické pole při průchodu molekulou mění uspořádání elektronů kolem jádra. Vlivem elektrického pole vzniká v nepolární molekule indukovaný dipólový moment μ. Pokud není pole silné lze jej zapsat jako:

$$\mu = \alpha E , \qquad (3.5)$$

kde α je polarizovatelnost molekuly, přičemž jak μ tak *E* mají vektorový charakter a jsou závislé na čase. Naopak α má charakter tenzoru.

Po dosazení vyjádřené polarizovatelnosti molekuly pomocí Taylorova rozvoje do rovnice 3.5 dostaneme následující výraz pro dipólový moment µ:

$$\mu = E_x^0 \alpha_0 \cos(2\pi v_0 t) + E_x^0 \left(\frac{d\alpha}{dq_v}\right) q_v^0 \{\cos[2\pi (v_0 - v_1)t] + \cos[2\pi (v_0 + v_1)t]\}$$
(3.6)

První člen rovnice 3.6 odpovídá Rayleyighovu rozptylu, který je tvořen oscilujícím dipólem na frekvenci dopadajícího laseru v_0 . Druhý člen rovnice popisuje Ramanův rozptyl, Stokesův pás je způsoben vibracemi $v_0 - v_1$ a anti-Stokesův pás odpovídá $v_0 + v_1$ dle Obr. 3.3 a Obr. 3.4 [2,3].

3.2.1 Vibrace molekul

Jestli bude molekula aktivní v Infračervené nebo Ramanově spektroskopii rozhoduje symetrie vibrace molekuly. Silné Ramanovské spektrum způsobí vibrace, která mění polarizibilitu molekuly. Infračervenou spektroskopií lze molekulu detekovat, pokud se dosáhne změna dipólu, tedy nesymetrická vibrace molekuly.

Za předpokladu, že nedochází ke změně energetického stavu molekuly, např. absorpci fotonu a přechodu elektronu na excitovaný stav, lze energii molekuly rozdělit na části - stupně volnosti. Translační pohyb rotační pohyb molekuly je popsán třemi stupni volnosti, kromě lineárních molekul kde jsou možné jen dva druhy pohybu. Pokud označíme N jako počet atomů v molekule, počet možných vibrací pro molekulu bude 3N - 6, pro lineární 3N - 5. To znamená, že pro dvojatomovou molekulu kyslíku bude možná jenom jedna vibrace. Toto způsobí změnu polarizovatelnosti molekuly ale ne změnu dipólu. Podle výběrového pravidla dostaneme pás v Ramanovském spektru ale ne v infračerveném. Molekula NO vytvoří pás jak v IČ tak v Ramanovy, protože dojde jak ke změně polarizovatelnosti, tak ke změně dipólu. Tři módy vibrací molekuly CO₂, symetrické a anti-symetrické roztahování dle Obr 3.5, ohýbání nebo deformaci [2,3].



Obr. 3.5: Model vibrace molekuly CO₂. Symetrická vibrace molekuly CO₂ (nahoře). Dochází k rovnovážnému odtahování atomů kyslíku od atomu uhlíku. Vibrace způsobená ohýbáním nebo deformací vazeb atomů (uprostřed). Anti-symetrická vibrace molekuly CO₂ (dole).

Šipky reprezentují vazbu mezi atomy, čím silnější vazba tím vyšší frekvence. Čím těžší atomy, tím nižší frekvence vibrací. Toto zahrnuje Hookov zákon, který dává do vztahu frekvenci a hmotnost atomů, které se podílí na síle vazby a vibraci dvojatomové molekuly:

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{m_r}},\tag{3.7}$$

kde K je silová konstanta mezi atomy A a B, a m_r je redukovaná atomová hmotnost atomu A a B o hmotnosti M_A a M_B .

$$m_r = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \tag{3.8}$$

4 Experimentální část

Praktická část této diplomové práce se zabývá Ramanovou spektroskopií jako vhodnou měřící metodou pro studium a charakterizaci záchytu světla v tenkovrstvých poly a mikrokrystalických. Budou popsány principy měřících použitých měřících metod a průběh měření.

4.1 Ramanův mikro-spektrometr

V průběhu měření byl použit optický mikroskop, jenž je součástí Ramanova spektrometru. Jeho výhodou je vysoká mechanická stabilita a možnost využití pěti objektivů s různým zvětšením. Jako monochromatické záření byly použity lasery vlnové délky 442 nm (modrá barva/HeCd) a 785 nm (NIR/GaAlAs).

Na Obr. 4.1 lze vidět schéma Ramanova mikro-spektrometru in Via REFLEX od Renishaw [36] využívaného pro experimentální část. Laserový paprsek vchází do spektrometru přes kryt v zadním dolním rohu a přes filtr pro odstranění plazmových čar laseru. Dále postupuje přes rozšiřovač svazku a dopadá na zrcátka pro správné nasměrování, přes hranové filtry a mikroskop na vzorek. Výhodou je nastavitelný rozšiřovač svazku v případě potřeby defokusace stopy laseru na vzorku, pro větší plochu sběru signálu nebo zobrazování. Dále se vrací přes mikroskop jak elasticky tak neelasticky rozptýlené záření. Elasticky rozptýlené záření je odfiltrováno pomocí hranových filtrů pro danou vlnovou délku laseru a dále spektrometrem pokračuje jen Ramanovsky rozptýlené. Dále prochází vstupní štěrbinou a čočkami a jako kolimovaný svazek dopadá na hranol, od kterého se odráží na difrakční mřížku. Hustota vrypů u difrakčních mřížek je 1200 – 2400 vrypů/mm dle zvolených vlnových délek. Jako detektor je využívaná CCD kamera [35].

Velkou výhodou tohoto uspořádání je vysoká optická propustnost od vzorku až po CCD kameru, až 30%, na rozdíl od původních uspořádání [24].



Obr. 4.1: Schéma Ramanova mikro-spektrometru [36].

4.2 AFM

Mikroskopie atomárních sil je metoda využívaná mimo jiné k trojrozměrnému zobrazování povrchů. Principem metody je pohyb ohybného nosníku s ostrým hrotem po povrchu vzorku v pravidelném rastru. Mezi hrotem a povrchem vzorku působí Van der Walsova nebo elektrostatická síla. Když je povrch nerovný, nosník má v různých místech skenování odlišnou velikost ohnutí. Závislostí ohybu nosníku na poloze na vzorku je pak možné sestavit obraz vzorku. Pro zobrazení lze použít různé režimy. V této práci byl pro měření použit poklepový režim, kdy je nosník rozkmitáván. Měří se velikost amplitudy kmitu, která je závislá na vzdálenosti hrotu od vzorku. Pro pohybování hrotem se používají piezoelektrické skenery. Detekce velikosti amplitudy se provádí pomocí laserového paprsku dopadajícího na vrchol nosníku dle Obr. 4.2, ze kterého se odráží a dopadá na fotodetektor [34].



Obr. 4.2: Schematický princip AFM.

4.3 Ramanova krystalinita

Jeden z nejjednodušších způsobů jak určit krystalinitu (objemový podíl krystalické fáze) křemíkové vrstvy je pomocí Ramanovy spektroskopie. Krystalický křemík má úzký ostrý peak na pozici 520 cm⁻¹, v závislosti na defektech, stresu ve vrstvě a velikosti krystalků, může být posunut na pozici 510 cm⁻¹. Amorfní křemík má široký peak na pozici 480 cm⁻¹. Na základě vhodné analýzy lze stanovit Ramanovu krystalinitu dle poměru:

$$R = I_a / (I_c + I_a), (3.9)$$

kde I_c je signál intensity krystalický části spektra (v pozici 520 cm⁻¹) a I_a je signál intensity amorfní části spektra (pozice 480cm⁻¹). Nejlepší solární články mají Ramanovu krystalinitu kolem 50% až 60% [10].



Obr. 4.3: Spektrum křemíku ve třech formách. Spektrum krystalického (modrá), mikrokrystalického křemíku (zelená) a amorfního křemíku (červená). Spektra jsou navzájem výškově posunuta z důvodu přehlednosti.

4.4 Degradace vzorku

Vlivem ozáření intenzivním laserovým paprskem může docházet k chemickým změnám ve vzorku, jedná se hlavně o fotocitlivé materiály. V extrémním případě může dojít až ke spálení vzorku v místě ozáření paprskem. Chemická změna se může projevit už při pozorováním optickým mikroskopem, nebo až ve změně Ramanovského spektra.

4.5 Vliv teploty

Některé vzorky mohou absorbovat dopadající záření laserového paprsku a měnit ho na tepelnou energii. Bez zajištění odvodu tepla se deformuje Ramanovské spektrum. Může se posunout nebo rozšířit a tím znehodnotit měření.

5 Výsledky a diskuze

Ramanova spektroskopie je rychlá, nedestruktivní a bezkontaktní měřící metoda pro charakterizaci křemíku ve všech jeho známých formách. V případě tenkých vrstev polykrystalického křemíku se Ramanova spektra používají k posouzení krystalické kvality vrstev: krystalické defekty a napětí měříme pomocí šířky respektive posunu LO-TO fononového pásu se středem u 520 cm⁻¹, viz Obr. 5.1. Navíc, pokud jsou křemíkové vrstvy p (/p+) dopované, vysoká koncentrace volných děr výrazně ovlivňuje tvar spektra křemíkového pásu (tzv. Fano efekt [38]). Na základě analýzy Fano asymetrie a spektrální pozice prvního řádu Ramanova pásu, je možné dedukovat vlastnosti jako Shockley-Read-Hallovu rekombinaci a výslednou dobu života fotogenerovaných nosičů, hustotu děr a interní napětí ve vrstvě [39]. Intenzita pásu dále závisí na tloušťce křemíkové vrstvy, vlnové délce laseru a krystalografické orientace vzorku.



Obr. 5.1: Charakteristiky tenké krystalické vrstvy, které lze určit z Ramanova spektra. Ze šířky a polohy píku lze určit hustotu defektů a vnitřní napětí ve vrstvě, z intenzity záchytu světla v křemíkové vrstvě [37], [38], [39].

Předpokladem pro efektivní fungování solárních článků je co největší záchyt světla v křemíkové vrstvě. V případě tenkovrstvých fotovoltaických článků má křemíková vrstva

tloušťku kolem 1,5 μm. Tato tloušťka nestačí pro absorpci IR záření, viz Obr. 22. Absorpci lze zvýšit zvětšením délky optické dráhy paprsku světla v křemíkové vrstvě článku dle Obr 5.2. Zachycením většího množství světla lze zvýšit účinnost fotovoltaických článků.



Obr. 5.2: Záchyt světla ve vrstvě. Záchyt světla ve vrstvě křemíku závisí na tloušťce křemíkové vrstvy. Tenké vrstvy nestačí pro kompletní absorpci IR záření, proto jsou deponovány na hrubé podložky. Světlo se zachytí v křemíkové vrstvě fotovoltaického článku a dále se šíří vlnovodným efektem.

Dle článku [40] jsou absolutní intensity Ramanova spektra excitovaného laserem 785 nm silně ovlivněny rozptylem záření na drsném mikrokrystalickém povrchu, viz také Obr. 5.3. To je následkem přímé úměrnosti intenzity Ramanova pásu a délky dráhy světla z excitačního laseru v tenké vrstvě křemíku. Střední délka dráhy světla ve vzorku může být i několikrát zvýšena záchytem světla ve vrstvě.

Ve vzorku s rovinným povrchem se fotony rozptýlené v křemíkové vrstvě šíří většinou vlnovodným efektem. Pokud nedojde k jejich úniku z vrstvy, nemohou být detekovány. Z rovné křemíkové vrstvy unikne jen 3,7 % Ramanových fotonů, které lze detekovat. Pro vzorky s drsným povrchem, kde je křemíková vrstva deponována na drsný substrát, světlo není vedeno ve vrstvě. Ramanovské fotony z vrstvy unikají, únik je proti rovinnému povrchu zvýšen až 27krát.



Obr. 5.3: Vliv povrchu na záchyt světla. Pro rovný povrch unikne z křemíkové vrstvy jen 3,7
% Ramanových fotonů (vlevo). Pro drsný povrch světlo není vedeno ve vrstvě, Ramanovy fotony jsou rozptýleny z vrstvy a únik fotonů je zvýšen až 27krát (vpravo) [40].

5.1 Vzorky

Pro experimentální část byly použity dvě skupiny vzorků. První skupina byla vyrobená společností CSG Solar. Vrstva amorfního křemíku se na substrát deponovala pomocí PECVD a pak při teplotě 600°C po dobu 1 dne krystalizovala. Povrchy vzorků polykrystalických vrstev jsou zobrazeny na Obr. 5.4.



Obr. 5.4: Vzorky s deponovanou polykrystalickou vrstvou křemíku na skleněném substrátě. Vzorek 18 planar (vlevo) má rovinný povrch, vzorky 23 a 46 beads (uprostřed) mají substrát s perličkovým povrchem, vzorky 33 a 84 abrade (vpravo) s leptaným povrchem.

Druhá skupina vzorků byla vyrobena ve Photovoltaics and Thin Film Electronics Laboratory z EPFL, kde vrstva mikrokrystalického křemíku byla deponována na 7 různě strukturovaných skleněných podložek. Depozice byla provedena pomocí PECVD, ze směsi silanu a vodíku, kdy se zvýšením teploty a snížením množství SiH₄ deponuje křemík mikrokrystalický. Důležité parametry depozice jsou blíže popsány v odstavci 2.4.1 a na Obr. 2.10. Následující tabulka shrnuje vlastnosti povrchu vzorků druhé skupiny.

Označoní vzorku	doba leptání	tloušťka ZnO vrstvy		
Oznaceni vzorku	[min]	[µm]		
Z5_0	0	5		
Z5_5	5	5		
Z5_20	20	5		
Z5_45	45	5		
Z2	0	2		
Z1	0	1		
Z5_1	leštěno	5		

Tab. 5.1: Charakteristika vzorků s mikrokrystalickou křemíkovou vrstvou.

5.2 Volba reference

Pro porovnávání vlastností jednotlivých vzorků jsme se snažili vybrat co nejvhodnější referenci. Jelikož jde 0 vzorky s deponovanou vrstvou polykrystalického а mikrokrystalického křemíku, padla volba nejvhodnější reference na krystalický křemík. K dispozici jsme měli možnost využít krystalický křemík s krystalografickou orientací [111] a [110], a excitace byla vyvolána pomocí laseru s vlnovou délkou 785 nm. Dle dříve uvedeného obr. 5.1 je ale známé, že intenzita Ramanova pásu křemíku silně závisí na krystalografické orientaci. Proto bylo provedeno měření spekter křemíku [111] a [110] tak, že u každého naměřeného spektra se vzorek krystalu pootočil o 15°. Na Grafu 5.1 lze vidět výraznou změnu Ramanovské intenzity pro křemík [110] (zelenou) a naopak velmi malou změnu Ramanovské intenzity pro křemík [111] (růžová). Abychom další měření nenarušili vnesenou chybou, kdy Ramanovská intenzity křemíku [110] může kolísat výrazně, zvolili jsme jako vhodnou referenci křemík [111].



Graf. 5.1: Závislost velikosti Ramanovské intenzity na krystalografické orientaci vzorku krystalického křemíku.

Další možností pro vnesení chyby do měření a tudíž i do výsledků, bylo nepřesné zaostření vzorku pomocí mikroskopu, jelikož vzdálenost objektivu od vzorku při zaostření není známá.

Na Grafech 5.2 a 5.3 je závislost Ramanovské intenzity na zaostření vzorku pro objektiv ×5 a ×20. V bodě 0 na ose x je vzorek zaostřen. Při změně polohy vzorku na stolku vzhledem k objektivu, buď nahoru, nebo dolu od bodu 0 jako bodu zaostření, se mění Ramanovská intenzita. Aby se předešlo vnesení chyby ze špatného zaostření do měření, každý povrch vzorku se zaostřil nejdříve pomocí objektivu ×50. Chyba při zaostření povrchu pomocí objektivu ×50 činí jenom 1 µm. Následně se na mikroskopu nastavil zpátky objektiv ×5, ale povrch vzorku zůstal zaostřený pomocí předešlého objektivu ×50. Chyba zaostření je takto maximálně 1 µm, tudíž Ramanovská intenzita se výrazně nemění při zaostření pomocí objektivu ×5. Proto byl vybrán jako vhodnější pro další měření.



Závislost zaostření mikroskopu na Ramanovské intenzitě

Graf 5.2: Změna Ramanovské intenzity při zaostření mikroskopu. Vzorek je zaostřen v bodě 0 na x-ové ose.

Závislost zaostření mikroskopu na Ramanovské intenzitě



Graf 5.3: Změna Ramanovské intenzity při zaostření mikroskopu. Vzorek je zaostřen v bodě 0 na x-ové ose.

5.3 Hloubkové měření a mapování

V prvním kroku se naměřily intenzity při zaostřeném vzorku pomocí mikroskopu. Pro excitaci byla použita slabě absorbovatelná laserová dioda vlnové délky 785 nm s absorpční hloubkou přibližně 10 µm.

Dále bylo nutné stanovit optimální hloubku pro sběr dat. Měření se provádělo na vzorcích s deponovanou polykrystalickou křemíkovou vrstvou. Po zaostření vzorku se provedlo hloubkové měření v jednom místě na vzorku. Měřila se intenzita v závislosti na vzdálenosti objektivu od vzorku, viz Graf 5.3. Ramanova intenzita při zaostřování dosahovala menších hodnot než v optimálním případě při mírném rozostření. Důvodem je obdélníkový tvar stopy laserového paprsku, viz Obr. 5.5, a tedy sběr fotonů rozptýlených i z oblasti mimo ohnisko. Při hledání optimální polohy vzorku jsme měřili intenzitu po jednotlivých krocích od zaostření vzorku s objektivem mikro-spektrometru, do hloubky 100 µm od objektivu. Největší Ramanova intenzita byla naměřena v hloubce ~ 500 µm od objektivu mikro-spektrometru [41,42].



Obr. 5.5: Hloubkové měření pro určení optimální hloubky pro sběr dat. Maximální Ramanova intenzita byla naměřena v hloubce ~ 500 μm od objektivu mikro-spektrometru [41,42].

Nalezení hloubky pro maximální intenzitu bylo nezbytné pro mapu vzorků. V hloubce 500 µm se naměřili mapy pro všechny vzorky a stanovily se minimální a maximální Ramanovské intenzity v jednotlivých bodech mapy, viz Obr. 5.6. V Tabulce 5.2 jsou shrnuty poměry naměřených hodnot intenzit. Vzorky s leptaným povrchem (beads) a perličkovým povrchem (abrade) dosahují 8 až 34krát větších hodnot Ramanovské intenzity než vzorky s křemíkovou vrstvou deponovanou na rovinný skleněný substrát (planar) [41,42].



Obr. 5.6: Mapování vzorků v hloubce s největší Ramanovou intenzitou. Byly naměřeny minimální a maximální intenzity v jednotlivých bodech.

Tab. 5.2: Poměry Ramanovských intenzit pro měření na zaostřeném povrchu vzorků, hloubkové měření a mapování. Měření označeno x nebylo provedeno.

Povrch vzorku	planar	beads	abrade	planar	beads	abrade	beads	abrade
Označení vzorku	18	46	84	18	23	33	23	33
Měření	10	40	04	10	25	55	25	55
zaostření na povrch	1	12	12	1	8	22	8	х
hloubkový měření	1	14	13	1	10	32	10	34
mapování	1	11	10	1	9	х	8	х

5.4 Měření tloušťky vrstev

Důvodem proč vzorky s leptaným povrchem (beads) a perličkovým povrchem (abreade) dosahují 8 až 34krát větších hodnot Ramanovské intenzity než vzorky s křemíkovou vrstvou deponovanou na rovinný substrát (planar) může být velikost tloušťky deponované křemíkové vrstvy. Proto jsme provedli transmisní měření, viz Graf 5.4, na základě kterého jsme spočítali tloušťky vrstev jak pro vzorek planar 18, tak pro vzorek beads 23 a 46. Na vzorcích abrade 84 a 23 nebylo možné provést měření.



Graf 5.4: Transmisní měření pro vzorky planar a beads.

Tloušťka se počítala na základě naměřených dat z Grafu 5.4 s použitím podmínky interferenčního minima:

$$2nd = k\frac{\lambda_l}{2} , \qquad (5.1)$$

kde *n* je index lomu materiálu závislý na vlnové délce, *d* je tloušťka materiálu, *k* je řád interference, λ_l je vlnová délka laseru.

V Tabulce 5.3 jsou uvedeny vypočítané tloušťky dle rovnice 5.1 ve vztahu k naměřeným hodnotám Ramanovských intenzit. Vzorek beads 23 vykazoval oproti vzorku beads 46 větší hodnotu intenzity i přes přibližně stejnou tloušťku deponované vrstvy.

Tab. 5.3: Naměřená Ramanovská intenzita pro všechny vzorky a vypočítaná tloušťka deponované μc-Si vrstvy pro vzorky beads, abrade. Měření označeno x nebylo provedeno.

Povrch vzorku	planar	beads	abrade	planar	beads	abrade
Označení vzorku	18	23	33	18	46	84
Ramanovská intenzita	310	7430	2550	290	4760	4270
Tloušťka deponované pc-Si vrstvy	1870	1690	х	1830	1720	х

5.5 Vliv hustoty zrn

I přesto, že tloušťka vzorků beads a abrade je přibližně stejná, vzorek beads 23 dosahuje větších Ramanovských intenzit proti vzorku beads 46, viz Tab. 5.2. Jelikož se jedná o křemíkovou vrstvu deponovanou na substrát s perličkovým povrchem, nemusí být hustota zrn (perliček) na vzorku rovnoměrná, navíc jejich hustota a množství se na vzorcích můžou lišit. Pomocí AFM se nasnímali oba povrchy vzorků, viz Obr. 5.7. Vlevo je zobrazen povrch vzorku beads 23 a vpravo beads 46. Na první pohled je vidět, že u vzorků je rozdílné rozložení zrn po povrchu. Na vzorku beads 46 zrna aglomerují do větších celků, čím se zároveň mění hrubost povrchu. Seskupením vytváří více rovinných ploch, což má za následek zmenšení hrubosti a tím menší Ramanovskú intenzitu.



Obr. 5.7: Zobrazení povrchu vzorků beads a abrade pomocí AFM. Vzorek beads 23 (vlevo) a vzorek beads 46 (vpravo), u kterého zrna aglomerují do větších celků.

5.6 Mikrokrystalický křemík

Abychom mohli dále zkoumat záchyt světla pomocí Ramanovy spektroskopie, použili jsme vzorky s deponovanou vrstvou mikrokrystalického křemíku. Tyto vzorky mají rozdílnou hrubost povrchu, viz kapitola 5.1. Aby bylo možné vidět rozdíly v hrubosti jednotlivých vzorků, naměřil se povrch vzorků pomocí AFM. Rozdíly v hrubostech povrchu vzorků Z5_0, Z_45, Z5_1 jsou zobrazeny na Obr. 5.8. Následně se změřila Ramanovská intenzita pro každý vzorek. Ramanova spektra byla excitována nejdřív pomocí slabě absorbovatelné laserové diody 785 nm. Největších hodnot Ramanovské intenzity dosahují vzorky s vrstvou mikrokrystalického křemíku deponovanou na nejvíce hrubý substrát Z5_0, Z5_5, Z5_20. Ramanovská intenzita se zvyšuje s hrubostí povrchu, což je zobrazeno na Grafu 5.5. Následně byla Ramanovská spektra excitovaná pomoví silně absorbovaného laseru 442 nm. Zde nebyla změna závislosti Ramanovské intenzity na hrubosti povrchu z důvodu silné absorpce laseru.



Vzorky s různou hrubostí povrchu

Graf 5.5: Závislost Ramanovské intenzity na hrubosti povrchu vzorku. Nejvyšších hodnot Ramanovských intenzit dosahují vzorky s největší hrubostí povrchu. Naopak nejmenších intenzit dosahují vzorky s rovinným povrchem.





Obr. 5.8: Povrch vzorků s vrstvou z mikrokrystalického křemíku nasnímaný pomocí AFM. Vzorek Z5_0 (nahoře vlevo) nebyl leptaný a hrubost povrchu je největší, Vzorek Z5_45 (nahoře vpravo) byl leptaný po dobu 45 min. Vzorek Z5_P, který byl pouze leštěn, má nejvíce rovinný povrch.

6 Závěr

Cílem předložené práce bylo sledování schopnosti zachytit světlo v tenké křemíkové vrstvě pomocí Ramanovy spektroskopie.

V teoretické části práce byl popsán princip fungování solárního článku a jejich rozdělení dle použitého materiálu. Blíže byly prostudovány tenkovrstvé solární články s různými strukturami a použití křemíku v různých modifikacích. Dále byl popsán princip záchytu světla v tenké křemíkové vrstvě a v jednopřechodovém solárním článku. Pro studium záchytu světla byl popsán princip Ramanovy spektroskopie jako vhodné měřící metody.

V praktické části se pro měření použili vzorky s tenkou poly a mikrokrystalickou vrstvou deponovanou na skleněné podložky. Největší hodnota Ramanovské intenzity byla naměřena pro vzorky s povrchem s největší hrubostí, což znamená větším záchytem světla. Zachycením většího množství světla ve vrstvě se zvýší množství proudu generovaného solárním článkem a tím i jeho účinnost. Prokázali jsme, že Ramanovská intenzita je přímo úměrná délce dráhy fotonu ve vrstvě a tedy i záchytu světla v tenké vrstvě. Na základě této úměrnosti lze pro podložky s různě strukturovaným povrchem porovnat schopnost efektivně zachytit světlo v křemíkové vrstvě - porovnávat jejich potenciální účinnost.

Výsledky práce byly prezentovány na 7. a 8. České fotovoltaické konferenci [41,42] a minulý rok také na 27. Evropské fotovoltaické konferenci a výstavě formou posteru a článku [43,44].

Bibliografie

- [1] Ledinský M., Vetushka A., Stuchlík J., Mates T., Fejfar A., Kočka J., Štěpánek J.: *Crystalinity of the mixed phase silicon thin films by Raman spectrocopy*, Journal Non.-Cryst. Solids 354, 2253 - 2257 (2008).
- [2] Turrel G., Corset J.: Raman spectrocopy: developments and aplications, London: Elsiever Ltd., (1996), ISBN 0-12-189690-0.
- [3] Long D. A.: The Raman efect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules, Engalnd: John Wiley & Sons Ltd., (2001), ISBN 0-471-49028-8.
- [4] Všetička, M. Encyklopedie fyziky. [online]. [cit. 2013-05-16]. Dostupné z: http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/723-fyzikalni-podstata.
- [5] Fotoelektrický jev. [online]. [cit. 2013-05-16]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Fotoelektrick%C3%BD_jev
- [6] Libra M., Poulek V.: Fotovoltaika: Teorie i praxe využití solární energie, ISLA, (2009), ISBN 978-80-904311-0-2.
- [7] Kittel Ch.: Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha, (1985).
- [8] Eckertová L. a kol.: Fyzikální elektronika pevných látek, Karolinum, Praha, (1992), ISBN 80-7066-535-1.
- [9] Frank H., Šnejdar V.: Principy a vlastnosti polovodičových součástek, STNL, Praha, (1976).
- [10] McEvoy A., Markvart T., Castaner L.: *Practical Handbook of Photovoltaics, Fundamentals and Applications*, Elsevier Ltd., Oxford, (2012), ISBN 978-0-12-385934-1.
- [11] Endroes A.: Mono- and tri-crystaline Si for PV aplication, Proc. E-MRS 2001 Spring Meeting, Symposium E on Crystaline Silicon Solar Cells. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 72, 109-124 (2002).
- [12] Green M.A, Emery K., Hishikawa Y., Warta V., Dunlop E.D.: Solar cell eficiency tables (version 39), Prog. Photovoltaics Res. Appl., (2002).
- [13] Ferrazza F.: Growth and Post growth Process of multicrystaline silicon for photovoltaic use, in: Pizzini S., Strunk H. P. Werner J. H., Polycrystalline Semiconductors IV/Physics, Chemistry and Technology, in Solid State Phenomena, vols. 51-52, Transtec, Switzerland, pp. 449-460, (1995).
- [14] Hammond M.: Introduction to chemical vapour deposition, Solid State Tech., (1979).
- [15] Meier J., Dubail S., Flückiger R., Fischer D., Keppner H., Shah A.: Intristic microcrystaline silicon (μc-Si:H) – A promising new thin film solar cell material,

Proceedings of the first World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pp. 409-412, (1994).

- [16] Shah A. (Ed): *Thin-Film Silicon Solar Cells*, EPFL Press, Switzerland, (2010), ISBN 978-2-940222-36-0.
- [17] Yang J., Banerjee, A. Guha S.: *Triple-junction amorphous silicon alloy sollar cell with* 14.6 % initial and 13.0 % stable conversion efficiencies, Applied Physics letters, Vol. 70, pp. 2975-2977, (1997).
- [18] Yamamoto K., Nakajima A., Yoshimi M., Sawada T., Fukuda S., Suezaki T., et al.: A thin-film silicon solar cell and module, Prog. Photovolt: Res. Appl. 13, 489-494, (2005).
- [19] Lechner P., Frammelsberger W., Psyk W., Geyer R., Maurus H., Lundszien D., et al.: Status of performance of thin silicon solar cells and modules, Preeedings of the 23rd EC PV Solar Energy Conference, pp. 2023-2026, (2008).
- [20] Collins R.W., Ferlauto A.S.: Advances in plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon films at low temperatures, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 6, 425-437, (2002).
- [21] Wronski C.R.: *Amorphous silicon technology: Coming of Age*, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol 41/42, (1996).
- [22] Zhang W., Bunte E., Worbs J., Siekmann H., Kirchhoff J., Gordijin A., Hüpkes J.: *Rough glass by 3d texture transfer for silicon thin film solar cells*, Physica Status Solidi C, (2010).
- [23] Smekal A.: Zur Quantentheorie der Dispersion, Naturwissenschaften, 11, 873 (1923).
- [24] Raman C.V., Krishnan K.S.,: A new type of secondary radiation, Nature 121, 50 (1928).
- [25] Landsberg G., Mandelstram L.: Naturwissenschaften, 16, 557, 772 (1928).
- [26] Raman C.V., Krishnan K.S.,: Proc. Roy. Soc. Lond., 122, 23 (1929).
- [27] Placzek G.: Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt. In: E. Marx, Handbuch der Radiologie., Academische-Verlag, Leipzig, VI.2, p. 205, (1934).
- [28] Schwalow A., Townes C.H, Phys. Rev. 122, (1940).
- [29] Maiman T.H.: Nature 187, London, 493 (1960).
- [30] Delhaye M., Migeon M: Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 262, 702, 1513 (1966).
- [31] Hirschfeld T.: J. Opt. Soc. Am. 63, 476 (1973).
- [32] Delhaye M., Dhamelincourt P.: IVth Int. Conf. Raman Spectrosc., Brunswick, ME, USA, (1974).
- [33] Rosasco G. J., Etz E.S, Cassat W.A.: IVth Int. Conf. Raman Spectrosc., Brunswick, ME, USA, (1974).

- [34] Bowen W. R., Hilal N.: Atomic force microcsopy in proces engineering: an introduction to AFM for improved processes and products, Butterworth–Heinemann, Oxford, (2009), ISBN 978-1-85617-517-3.
- [35] Batchelder D. N.: Multichannel Raman speetroscopy with a cooled CCD imaging detector, Eur. Spectrosc. News, 80, (1988).
- [36] Raman spectroscopy. RENISHAW. [online]. [cit. 2013-05-16]. Dostupné z: http://www.renishaw.com/en/raman-spectroscopy--6150
- [37] Honda S., Fejfar A., Kočka J., Yamazaki T., Ogane A., Uraoka Y., Fuyuki T.: J.Non-Cryst. Solids, 352, 955 (2006).
- [38] Fano U.: Phys. Rev 124, 1866 (1961).
- [39] Gundel P. et al.: Phys. Status Solidi RRL 4, 160 (2010).
- [40] Schneider J., Christiansen S., Genzel Ch.: 22nd European Photovoltaics Solar Energy Conference and Exhibition, Milano, (2007).
- [41] Ganzerová K., Ledinský M., Vetushka A., Fejfar A., Kočka J.: Měření záchytu světla ve vrstvě křemíku pomocí Ramanovy spektroskopie, Proceedings of the 7th Czech Photovoltaic Conference and Exhibition, Brno, (2012).
- [42] Ganzerová K., Ledinský M., Vetushka A., Fejfar A., Kočka J.: Měření záchytu světla v tenké křemíkové vrstvě pomocí Ramanovy spektroskopie, Proceedings of the 8th Czech Photovoltaic Conference and Exhibition, Brno, (2013).
- [43] Ledinský M., Hakl M., Ondič L., Ganzerová K., Vetushka A., Fejfar A., Kočka J.: Light trapping abilities of silicon thin films measured by raman spectroscopy, Proceedings of the 27th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, (2012), poster.
- [44] Ledinský M., Hakl M., Ondič L., Ganzerová K., Vetushka A., Fejfar A., Kočka J.: Proceedings of the 27th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, (2012).

Seznam symbolů a zkratek

α	polarizibilita molekuly / C·m ² ·V ⁻¹
c	rychlost světla / m·s⁻¹
Е	energie / eV
Ē	vektor elektrického pole
E_{x}^{0}	amplituda elektrického pole ve směru x / m
E _A	akceptorová hladina energie / eV
E _C	hladina vodivostného pásu / eV
E _D	donorová hladina energie / eV
$E_{\rm F}$	energie Fermiho energie / eV
E_V	valenční pás / eV
E _C	vodivostní pás / eV
E _G	šířka zakázaného pásu / eV
gn	degenerace základního a excitovaného stavu
h	Planckova konstanta $(6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})$
ħ	redukovaná Planckova konstanta
\overrightarrow{H}	vektor magnetického pole
Ia	signál intensity amorfní části spektra křemíku / counts
Ic	signál intensity krystalický části spektra křemíku / counts
k	Boltzmanova konstanta (8,617 × 10^{-5} eVK ⁻¹)
Κ	silová konstanta mezi atomy A a B
m _r	redukovaná atomová hmotnost / kg
$M_{\rm A}$	hmotnost atomu A / kg
M_B	hmotnost atomu B / kg
μ	dipólový moment / C·m
n	index lomu
N_n	počet molekul v excitovaném vibračním stavu
N_m	počet molekul v základním vibračním stavu
v	frekvence, vibrace / Hz
Δv	frekvence molekulárního pohybu / Hz
\mathbf{v}_0	frekvence dopadajícího záření / Hz
\mathbf{v}_1	frekvence záření rozptýleného / Hz

ω_0	kruhová frekvence / s ⁻¹
R	krystalinita / %
Š	Pointingův vektor / W·m ⁻²
Т	teplota / K
t	čas /s
UD	difuzní napětí / V

- TCO Transparentní vodivý oxid
- ARC Antireflekční vrstva
- BR Spodní reflexní vrstva

Seznam obrázků

Obr. 2.1: Princip vnějšího fotoelektrického jevu	11
Obr. 2.2: Závislost energie fotonu na vlnové délce	12
Obr. 2.3: Krystalová mřížka Si dopovaná jedním atomem P	13
Obr. 2.4: Krystalová mřížka Si dopovaná jedním atomem N	14
Obr. 2.5: Model fotovoltaické přeměny energie	16
Obr. 2.6: Schéma typické p-i-n struktury solárního článku s amorfní křemíkovou vrstvo	ou
deponovanou na skleněném substrátu	19
Obr. 2.7: Tandemový a vícevrstvý článek	20
Obr. 2.8: Model atomu křemíku	21
Obr. 2.9: Schéma krystalického, amorfního a mikrokrystalického křemíku	22
Obr. 2.10: Schématický popis růstu mikrokrystalické vrstvy	23
Obr. 2.11: Schéma záchytu světla v tenké křemíkové vrstvě solárního článku	24
Obr. 2.12: Princip záchytu světla v tenkovrstvém solárním článku	25
Obr. 3.1: Změna energetického stavu molekuly	27
Obr. 3.2: Schéma Rayleigho a Ramanova rozptylu	28
Obr. 3.3: Ramanovské spektrum	29
Obr. 3.4: Rovinně polarizovaná vlna	29
Obr. 3.5: Model vibrace molekuly CO ₂	31
Obr. 4.1: Schéma Ramanova mikro-spektrometru	34
Obr. 4.2: Schématický princip AFM	35
Obr. 4.3: Spektrum křemíku ve třech formách	36
Obr. 5.1: Charakteristiky tenké krystalické vrstvy, které lze určit z Ramanova spektra	37
Obr. 5.2: Záchyt světla ve vrstvě	38
Obr. 5.3: Vliv povrchu na záchyt světla	39
Obr. 5.4: Vzorky s deponovanou polykrystalickou vrstvou křemíku na skleněném subst	rátě
	39
Obr. 5.5: Hloubkové měření pro určení optimální hloubky pro sběr dat	43
Obr. 5.6: Mapování vzorků v hloubce s největší Ramanovou intenzitou	44
Obr. 5.7: Zobrazení povrchu vzorků beads a abrade pomocí AFM	47
Obr. 5.8: Povrch vzorků s vrstvou z mikrokrystalického křemíku nasnímaný pomocí A	٩FM
	49

Seznam tabulek

Tab. 5.1: Charakteristika vzorků s mikrokrystalickou křemíkovou vrstvou	40
Tab. 5.2: Poměry Ramanovských intenzit pro měření na zaostřeném povrchu vzorků,	
hloubkové měření a mapování	44
Tab. 5.3: Naměřená Ramanovská intenzita pro všechny vzorky a vypočítaná tloušťka	
deponované na pc-Si vrstvy pro vzorky beads a abrade	46

Seznam grafů

Graf. 5.1: Závislos velikosti Ramanovské intenzity na krystalografické orientaci vzorku	
krystalického křemíku	. 41
Graf. 5.2: Změna Ramanovské intenzity při zaostření mikroskopu	. 42
Graf. 5.3: Změna Ramanovské intenzity při zaostření mikroskopu	. 42
Graf. 5.4: Transmisní měření pro vzorky planar a beads	. 45
Graf. 5.5: Závislost Ramanovské intenzity na hrubosti povrchu vzorku	. 48