

Ing. Martin Kusko

Autoreferát dizertačnej práce

**TECHNOLOGICKÉ PROCESY A ICH OPTIMALIZÁCIA K DOSIAHNUTIU VYSOKÝCH
VÝKONOV PRE KREMÍKOVÉ FOTOVOLTICKÉ ŠTRUKTÚRY**

na získanie akademickej hodnosti doktor (philosophiae doctor, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe: **5.2.12 Elektrotechnológia a materiály**

Miesto a dátum: Bratislava, December 2014

**SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA
V BRATISLAVE
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY**

Ing. Martin Kusko

Autoreferát dizertačnej práce

**TECHNOLOGICKÉ PROCESY A ICH OPTIMALIZÁCIA K DOSIAHNUTIU VYSOKÝCH
VÝKONOV PRE KREMÍKOVÉ FOTOVOLTICKÉ ŠTRUKTÚRY**

na získanie akademickej hodnosti doktor (philosophiae doctor, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe: 5.2.12 Elektrotechnológia a materiály

Miesto a dátum: Bratislava, December 2014

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na Oddelení materiálov a technológií ÚEAE FEI STU v Bratislave.

Predkladateľ: **Ing. Martin Kusko**
Ústav elektroenergetiky a aplikovanej elektrotechniky FEI STU v Bratislave
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Školiteľ: **doc. Ing. Vladimír Šály, PhD.**
Ústav elektroenergetiky a aplikovanej elektrotechniky FEI STU v Bratislave
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Oponenti: **doc. Ing. Ladislav Harmatha, PhD.**
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Ústav elektroniky a fotoniky
Ilkovičova 3, 812 19, Bratislava
Slovenská republika

doc. Ing. Jiří Vaněk, PhD.
Fakulta elektrotechniky a informačných technológií
Ústav elektrotechnologie
Technická 3058/10, Královo Pole,
616 00, Brno, Česká republika

Autoreferát bol rozoslaný:

Obhajoba dizertačnej práce sa koná: o hod

Na: Ústave elektroenergetiky a aplikovanej elektrotechniky FEI STU v Bratislave, Ilkovičova 3,
812 19 Bratislava

Prof. RNDr. Gabriel Juhás, PhD.
dekan

Obsah

| | | |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | Úvod..... | 4 |
| 1.1 | FV energetická premena v c-Si SČ..... | 5 |
| 1.2 | Doba života minoritných nosičov..... | 6 |
| 1.3 | Náhradné DC a AC modely..... | 6 |
| 2 | Vyšetrovanie vplyvu tvaru vrchných elektród multikryštalického SČ na jednosmerné a striedavé modelové parametre..... | 7 |
| 2.1 | Príprava vzoriek mc-Si SČ..... | 7 |
| 2.2 | Analytické metódy..... | 8 |
| 2.3 | Výsledky a diskusia..... | 9 |
| 2.3.1 | V-A charakteristiky za tmy pri zmene teploty..... | 9 |
| 2.3.2 | IS meranie pri zmene teploty..... | 9 |
| 2.3.3 | IS meranie pri zmene DC predpätia..... | 10 |
| 2.3.4 | Electroluminescencia a mikro-plazma..... | 11 |
| 2.3.5 | V-A charakteristiky pri osvetlení..... | 11 |
| 2.3.6 | Záblesková metóda merania Suns- V_{OC} | 12 |
| 3 | Záver..... | 12 |
| 4 | Úloha štruktúry c-Si SČ ako aktívneho substrátu pre aplikáciu NCD vrstiev pre vytvorenie fotoelektródy..... | 13 |
| 4.1 | Fyzikálne vlastnosti..... | 13 |
| 4.2 | Depozícia NCD vrstiev..... | 13 |
| 4.2.1 | Depozícia NCD..... | 13 |
| 4.2.2 | Nukleácia..... | 14 |
| 4.2.3 | Proces rastu..... | 14 |
| 4.2.4 | Dôležitosť H a O počas rastu..... | 14 |
| 4.3 | Dopovanie NCD..... | 15 |
| 5 | Vyšetrovanie heteroštruktúry Si/B-NCD..... | 15 |
| 5.1 | Príprava aktívnych substrátov..... | 15 |
| 5.2 | Aparatúra pre depozíciu B-NCD..... | 16 |
| 5.2.1 | Nukleácia vzoriek..... | 17 |
| 5.3 | Analytické metódy pre vyšetrovanie Si/B-NCD heteroštruktúr..... | 17 |
| 5.4 | Výsledky a diskusia..... | 18 |
| 5.4.1 | Ramanova spektroskopia..... | 18 |
| 5.4.2 | Kvalitatívne vyhodnotenie aktívneho substrátu pomocou merania doby života minoritných nosičov..... | 18 |
| 5.4.3 | Optická reflektometria a vyhodnotenie hrúbky diamantových vrstiev..... | 19 |
| 5.4.4 | AFM povrchová analýza..... | 20 |
| 5.4.5 | SEM povrchová analýza..... | 21 |
| 6 | Záver pre experimentálnu časť II..... | 22 |

Tézy dizertačnej práce

Ciele dizertačnej práce boli zadefinované v písomnej práci k dizertačnej skúške (Bratislava, 2011) a modifikované vzhľadom na aktuálne okolnosti a dostupnosť technologických a experimentálnych zariadení.

- Analýza možností ďalšieho vývoja kremíkových kryštalických článkov s uvážením súčasných poznatkov z hľadiska teoretického a technologického, pre zvýšenie konverznej účinnosti.
- Návrh modelov a následné overenie náhradných elektrických schém za tmy a pri osvetlení, pre hlbšiu fyzikálnu interpretáciu získaných solárnych článkov, stanovenie elektro-fyzikálnych parametrov.
- Príprava solárnych článkov na báze kryštalického kremíka, v rámci spolupráce s firmou SOLARTEC, s.r.o. a taktiež s FzÚ AV ČR, Praha.
- Aplikácia rôznych technologických postupov pri výrobe špeciálnych štruktúr na báze solárnych článkov pre následnú aplikáciu depozície vrstvy nano-kryštalického (NCD) diamantu.
- Analýza experimentálne získaných vzoriek, vyšetrovanie jednotlivých vplyvov pre zvýšenie účinnosti solárnych článkov, analýza technologických vplyvov.

1 Úvod

Súčasná priemyselná situácia v Európe naznačuje, že fotovoltaika (FV) je bez pochyb jednou z najsilnejších vedných a technologicky napredujúcich disciplín v oblasti obnoviteľných zdrojov energie (OZE). Okrem toho má obrovský potenciál obsadiť jednu z hlavných úloh pri transformácii na závislosti spoločnosti z neobnoviteľných zdrojov na obnoviteľné zdroje energie. Práce pri nájdení optimálnej materiálovej štruktúry sú čím ďalej tým intenzívnejšie. Takýto budúci materiál (organický alebo anorganický) pre konverziu energie by mal byť ľahko dostupný s menej nákladnou technológiou produkcie s akou disponuje súčasná, a finálny výrobok pre konverziu by mal mať dlhodobú životnosť s minimálnym vplyvom na okolité prostredie a s akceptovateľnou účinnosťou z hľadiska nákladov počas prevádzky. Pre použitie kremíku ako dominantného materiálu vo FV OZE je veľa argumentov a to hlavne dostupnosť, široké poznatky materiálu, nízka cena a rozvoj, ktorý napomáha tlačiť jeho cenu nadol a súčasne prispieva k zvyšovaniu konverznej účinnosti solárnych článkov (SČ).

Táto práca je venovaná poznatkom a aplikáciám inovácií pre pochopenie javov pri dosiahnutí vyšších konverzných účinností kryštalických kremíkových SČ, ale aj ich aplikovaní pri tvorbe heteroštruktúr v kombinácii s dopovaním nanokryštalickým diamantom (NCD) pre aplikáciu ako je napr. rozklad vody.

Prvá časť práce, ktorá bola riešená v období denného štúdia na FEI STU je venovaná štúdiu a skúmaniu multikryštalických kremíkových (mc-Si) SČ a vplyvu hraníc zŕn. Teoretická časť rozoberá v krátkosti svetlo ako zdroj energie, materiálujú skladbu kremíka, priechodu $p-n$ a jeho základnú funkciu. Do hlbšej miery sa zaoberá technologickými procesmi, ktoré vplyvajú na kvalitu a funkciu priechodu $p-n$, a teda na konverznú účinnosť. Experimentálna časť zahŕňa úvod do používaných analytických metód merania a diskutuje výsledky vyšetovaných multikryštalických (mc-Si) vzoriek SČ, ktoré disponujú rôznym dizajnom predných (zberných) kovových elektród (elektródy s klasickým "H" vzorom a kovové „prsty“, ktoré sledujú hranice zŕn).

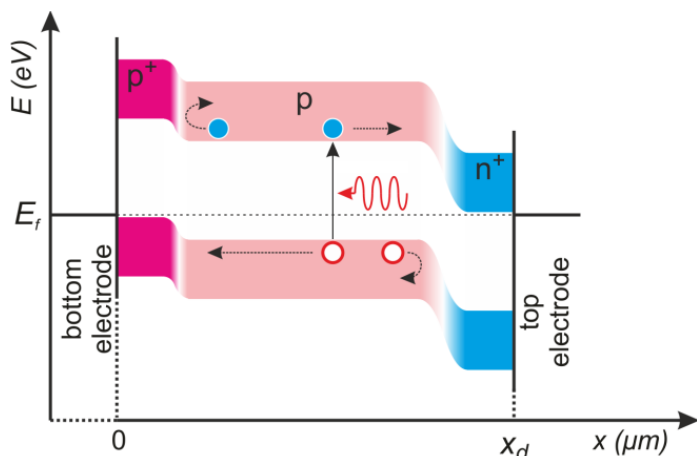
Druhá časť je venovaná práci, ktorá prebiehala v externej forme štúdia vo firme Solartec, s.r.o., ako súčasť študentského výskumno-vzdelávacieho projektu EU "Matcon" (*Material and interfaces for storage and energy conversion*). V tejto časti sú stručne diskutované fyzikálne základy nano-kryštalického diamantu (NCD), techniky a proces depozície (rastu). Experimentálna časť tejto druhej

problematiky sa zaoberá praktickou aplikáciou bórom dopovaného NCD (B-NCD) v kombinácii s kryštalickou kremíkovou (c-Si) štruktúrou SČ (pre budúce použitie výroby vodíka rozkladom vody napájané slnečným žiarením) a charakterizáciou, ako z pohľadu štruktúry SČ, tak aj bórom dopovanej NCD vrstvy.

Dizertačná práca je napísaná v anglickom jazyku, vzhľadom k tomu sú texty v obrázkoch v autoreferáte v tomto jazyku.

1.1 FV energetická premena v c-Si SČ

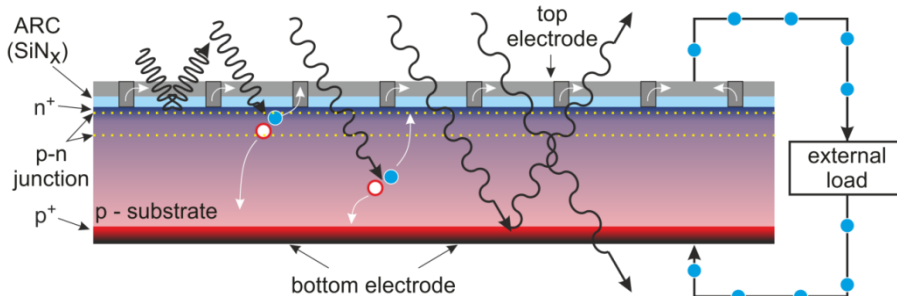
Absorpcia energie dopadajúceho fotónu elektrónom nastane po jeho dopade na SČ za podmienky, že fotón disponuje primeranou energiou potrebnou k excitácii elektrónu. Tento jav je znázornený na nasledujúcom obr. 1.1 nižšie, ktorý platí pre c-Si SČ kontaktovaný sieťotlačovou technológiou [1].



Obr. 1.1: Ilustrácia pásmovej štruktúry predstavujúca p-typový c-Si SČ skladajúci sa z n⁺ emitora (fosforová difúzia) na vrchnej strane a p⁺ vrstvy (Back-Side Field - BSF) na zadnej strane článku vytvoreného zo sieťotlačového Al plošného kontaktu. Os x predstavuje hrúbku polovodičovej štruktúry a os y predstavuje energetickú úroveň. Oddelené nosiče náboja sú po absorpcii fotónov priťahované v smere k stranám reprezentujúce ich náboj a súčasne odpudzované od opačných polarít.

Transformácia energie excituje elektróny z čoho vznikajú elektrón-dierové páry, kde elektrón je vo vodivostnom pásme schopný prenášať energiu ďalej cez negatívny kontakt predstavujúci prúdový príspevok a súčasne, voľná diera, ktorá je priťahovaná opačným potenciálom ku kladnej elektróde a takto prispieva k tvorbe kladného poľa priťahujúceho elektróny tečúce cez externú záťaž po uzavretí obvodu.

Absorpcia fotónu a následná excitácia elektrónu sa tak isto vyskytuje v jednotlivých typoch polovodičov, ale transformácia na elektrickú energiu bez prítomnosti vnútorného potenciálového poľa nenastane, preto je prítomnosť priechodu p-n nutná. Priechod p-n zabezpečuje tzv. hnaciu silu pre voľné nosiče náboja. Ale k oddeleniu párov elektrón-diera prispieva nielen priechod p-n. Ak dôjde k excitácii v blízkosti zadnej strany SČ (napr. pri BSF), tak disociácia páru je podporená Schottkyho rozhraním (kov-polovodič) [2].



Obr. 1.2: Ilustrácia prierezu SČ počas operácie s demonštráciou rôznych interakcií fotónov s elektrónmi (excitácia) alebo so štruktúrou SČ (odraz) pre rôzne vlnové dĺžky.

Na obr. 1.2 je ilustrovaná činnosť SČ so znázornením najčastejších interakcií dopadajúcich fotónov so štruktúrou c-Si SČ. Energia, ktorou daný fotón disponuje je limitujúca pre energetickú premenu na elektrickú energiu, t.j. obsadený energetický stav excitovaného elektrónu po absorpcii. Pri vyšších energiách (pre vlnové dĺžky $\lambda < 250 \text{ nm}$) budú fotóny pravdepodobne odrazené z predného povrchu SČ. Transformačné podmienky Si sa odohrávajú absorpciou fotónov s energiami v rozsahu vlnových dĺžok od 350 nm do 1100 nm (alebo až 1200 nm), ale tento rozsah sa môže meniť vplyvom

hrúbky Si substrátu (v infračervenej oblasti) [3]. Fotóny s energiou mimo tohto rozsahu pravdepodobne dosiahnu zadný kovový (Al) kontakt a buď prispievajú k tvorbe fonónu alebo môžu byť odrazené a opustiť štruktúru SČ bez akejkoľvek energetickej premeny [4].

1.2 Doba života minoritných nosičov

Dôležitým parametrom pre stanovenie kvality c-Si substrátu alebo štruktúr c-Si SČ je doba života minoritných nosičov. Časové rozpätie medzi generáciou a rekombináciou elektrónov sprevádzané ich excitáciou reprezentuje dobu života minoritných nosičov - τ (návrat do rovnovážneho stavu), ak teda uvažujeme oblasť p . Pri úvahe oblasti n , ak sa vplyvom fotogenerácie zmení základná koncentrácia nosičov náboja p_0 (tepelná rovnováha), teda dier, o prírastok Δp (alebo elektrónov Δn), potom je celková koncentrácia voľných nosičov náboja [5]:

$$p = p_0 + \Delta p, \quad [cm^{-3}] \quad (1.1)$$

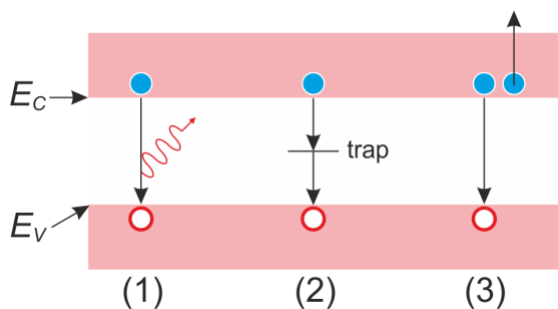
Teda dôjde k porušeniu rovnovážneho stavu v polovodiči s rovnakým množstvom voľných nosičov náboja ($\Delta n = \Delta p$) a vzrast koncentrácie za čas je daný rovnicou [6]:

$$\frac{d\Delta p}{dt} = G_f - \frac{\Delta p}{\tau} \quad (1.2)$$

kde, G_f je úroveň fotogenerácie a pomer $\Delta p/\tau$ predstavuje úroveň rekombinácie dier s elektrónmi.

Existuje niekoľko zdrojov rekombinačných javov prítomných aj v c-Si SČ, a teda [7]:

- Rekombinácie v objeme polovodiča, zobrazené na obrázku obr. 1.3, poznáme:
 - Žiarivú rekombináciu – kedy pri rekombinácii voľného nosiča dôjde k emitovaniu fotónu s energiou odpovedajúcou veľkosti zakázaného pásma ($E_{ph} = E_g$) typickou hlavne pre priame polovodiče (prítomná aj v c-Si SČ).
 - Rekombinácia cez defekty v zakázanom pásme (*Schokley-Red-Hall – SRH*) – dvoj-
stupňová rekombinácia sprevádzaná prítomnosťou rôznych nečistôt alebo defektov ako sú dislokácie (typická pre Si SČ).
 - Augerová rekombinácia – rekombinujúci elektrón dodá energiu susednému, ktorý sa nachádza vo vodivostnom pásme E_C a tak sa dostane na vyššiu energetickú úroveň (typický jav pre n^+ vrstvu) a pri následnej rekombinácii vyžiari fotón.
- Rekombinácia na povrchu – faktor najviac ovplyvňujúci celkovú dobu života (τ), pretože povrch Si obsahuje neviazané kovalentné väzby (prerušená kryštalografia), čo predstavuje obrovské rekombinačné pole a súčasne obsahuje vysokú koncentráciu povrchových defektov [7].



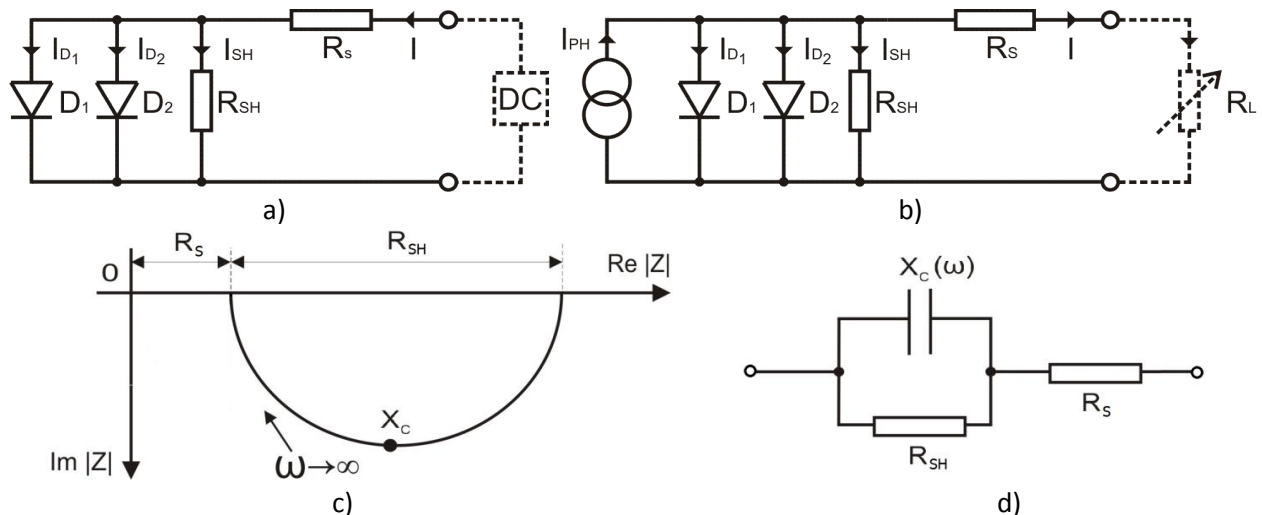
Obr. 1.3: Ilustrácia rekombinačných javov, kde (1) znázorňuje žiarivú rekombináciu, (2) predstavuje rekombináciu cez záchytné centrum v zakázanom pásme a (3) ilustruje Augerovú rekombináciu, ktorá zahŕňa tri voľne nosiče náboja.

1.3 Náhradné DC a AC modely

Pri vyšetrowaní vzoriek mc-Si solárnych článkov sa vychádzalo z náhradných modelov jednosmerného alebo striedavého charakteru merania. Obr. 1.4 obsahuje jednosmerné a striedavé modely popisujúce odpovedajúce priblíženie chovania SČ článku pod konkrétnymi podmienkami, ktoré

sú definované samotnou analýzou, a teda model približujúci V-A charakteristiky za tmy (obr. 1.4a), V-A charakteristiky pri osvetlení (obr. 1.4b) a zjednodušený model impedančnej spektroskopie (IS) za tmy (obr. 1.4c) [1, 8].

Význam jednotlivých symbolov pre náhradné obvody je nasledujúci: D_1 , D_2 predstavujú náhrady diód, ktorých vplyv je daný veľkosťou polarizačného napätia ku , ktorým odpovedajú diódové prúdy I_{D1} (pre faktor ideality $n_{01} = 1$) a I_{D2} ($n_{02} = 2$), R_{SH} je paralelný, resp. zvodový (shunt resistance), definovaný zväčša zvodmi v priechode p-n, R_S je sériový odpor predstavujúci kombináciu sériových odporov materiálov v štruktúre a rozhraniami medzi nimi. V prípade modelu za tmy I predstavuje celkový prúd tečúci vzorkou, ktorý je súčtom prúdov daných úbytkom na jednotlivých prvkoch (I_{D1} , I_{D2} , I_{SH}) a DC predstavuje externé jednosmerné napájanie. Jednosmerný model pri osvetlení navyše obsahuje I_{PH} ako prúd generovaný článkom, teda celkový, ktorý tečie do externej záťaže R_L .



Obr. 1.4: Ilustrácie náhradných modelov použitých pri vyšetovaní vzoriek mc-Si SČ, kde náhradná schéma a) predstavuje dvoj-diódový model pre meranie V-A charakteristík za tmy a b) meranie V-A charakteristík pri osvetlení. Pre IS meranie sú znázornené c) Cole-Cole diagram s kapacitným charakterom kde d) je znázornenie zjednodušeného modelu.

Pre striedavé meranie je znázornený striedavý model na obr. 1.4c s Cole-Cole krivkou s kapacitným charakterom X_C , kde je znázornený príspevok R_S a veľkosť R_{SH} . Zjednodušený model je znázornený na obr. 1.4d [8].

2 Vyšetovanie vplyvu tvaru vrchných elektród multikryštalických SČ na jednosmerné a striedavé modelové parametre

2.1 Príprava vzoriek mc-Si SČ

Vyšetrované mc-Si vzorky o veľkosti $100 \times 100 \text{ mm}^2$ s rôznou architektúrou vrchnej (zbernej) elektródy boli pripravené na ATI TU Wien (*Atomic Institute of the Austrian Universities in Vienna*). Na obr. 2.1 sú znázornené reprezentatívne vzorky multikryštalických kremíkových (mc-SČ) SČ dvoch najdôležitejších skupín so štandardnou elektródou v tvare „H“ (obr. 2.1a) a s alternatívnou elektródou kopírujúcou hranice zŕn (obr. 2.1b). Vzorky pochádzajú z jedného mc-Si ingotu, priemerná hrúbka vzorky SČ je $270 \text{ }\mu\text{m}$, základný substrát má vodivosť p (bórom dopované) s rezistivitou od 0,5 do 2,0 $\Omega \cdot \text{cm}$, nameraná povrchová rezistivita n^+ emitora sa pohybuje od 25 do 35 Ω/\square . Bližšie detaily sú uvedené v referencii [9].

Celkovo boli vyšetované vzorky SČ, ktoré možno rozdeliť do troch skupín podľa tvaru vrchnej elektródy, a to:

- sieťotlačová elektróda v tvare „H“ – 6 kusov (taktiež označená ako SP-HP, obsahuje vzorky: M78, M81, M82, M86, M87, M88),

- alternatívna elektróda, ktorej tvar sleduje hranice zŕn vytvorené programovateľným plotrom – 7 kusov (PP-AP_on, vzorky: E45, M2, M90, M91, M93, M95, M97),
- alternatívna elektróda, ktorej tvar sleduje hranice zŕn vytvorené programovateľným plotrom, orientácia elektródy bola otočená o 90° pre zabezpečenie obmedzenia vplyvu hraníc zŕn – 6 kusov (PP-AP_off, vzorky: E50, M89, M94, M96, M98, M100).



a)



b)

Obr. 2.1: Reprezentatívne fotografie vzoriek SČ s rôznymi tvarmi vrchných elektród, kde fotografia a) predstavuje vzorku s klasickým „H“ tvarom (vzorky V2, V6, V7) a b) vzorku s alternatívnym tvarom vrchnej elektródy nasledujúci hranice zŕn (vzorky V3, V4, V5).

Skupiny vzoriek SP-HP neobsahujú zbernú elektródu (*bus bar*) na prednej strane a je dôležité zdôrazniť, že vzorky nemajú antireflexnú a pasivačnú vrstvu (*antireflection coating* – *ARC*). Taktiež je dôležité zdôrazniť, že nie všetky vzorky prešli všetkými charakterizačnými metódami (viac v nasledujúcej sekcii).

2.2 Analytické metódy

Nasledujúce analytické metódy sú rozdelené do dvoch skupín, ktoré odpovedajú podmienkam pri meraní, a teda meranie za tmy a pri osvetlení.

Meracie metódy za tmy:

- Volt-ampérové (*V-A*) charakteristiky za tmy (*dark I-V curve characterization*),
- Impedančná spektroskopia (*Impedance Spectroscopy - IS*),
- Elektroluminiscencia (*Electroluminescence - EL*).

Meracie metódy pri osvetlení:

- Volt-ampérové (*V-A*) charakteristiky pri osvetlení (*illuminated I-V curve characterization*),
- a záblesková metóda *Suns- V_{OC}* .

Pre *V-A* charakteristiky za tmy a pri osvetlení bol využitý štvor-kvadrantový *V-A* meter *Keithley 5A Source Meter*, model 2440 v štvorvodičovom režime. Pre osvetlenie bol využitý simulátor slnečného žiarenia *Oriel class AAA (AM 1.5G - Air mass 1.5, global radiation)*, vybavený Xe výbojkou (1000 W, 250 – 2500 nm).

Dynamické meranie (Impedančná spektroskopia) pri zmene teploty a pri aplikácii jednosmerného (*Direct current - DC*) predpätia bolo realizované RLC mostíkom *Wayne Kerr*, model 6500P s generátorom striedavého signálu. Oba typy meraní boli vykonané s využitím striedavého napät'ového signálu o veľkosti 25 mV v oblasti frekvencií od 20 Hz – 1 MHz. Aplikované DC predpätie sa pohybovalo v rozmedzí kladných hodnôt (kladné predpätie) od 0 do 0,46 V a záporných hodnôt (záverné predpätie) od 0 do 1,2 V. Avšak, použitý RLC mostík bol limitovaný na výstupe maximálnym prúdom 100 mA, čo obmedzilo rozsah hodnôt predpätí v oboch „smeroch“.

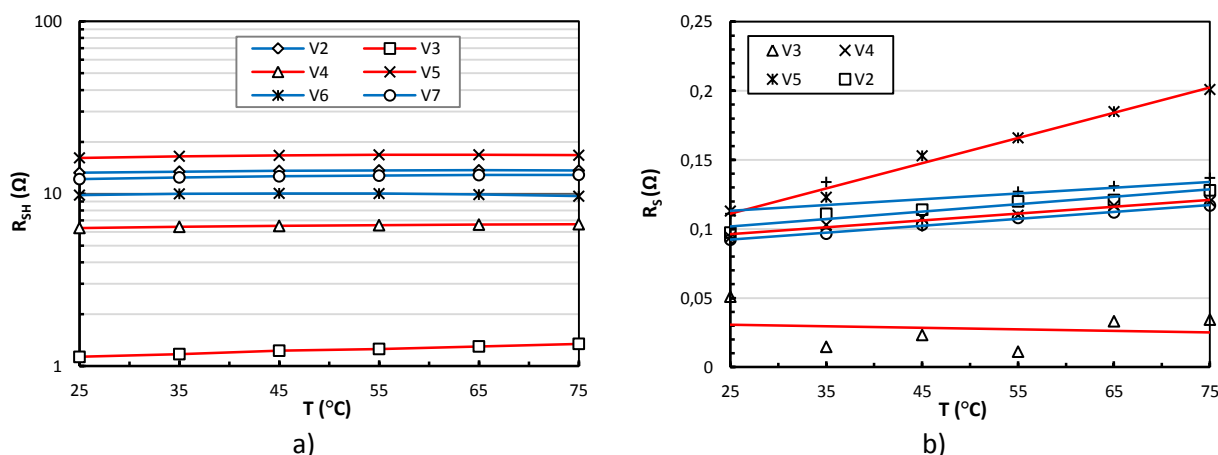
Vyššie spomenuté merania boli ovládané pomocou programu MATLAB a komunikácia medzi kontrolným PC a meracími zariadeniami prebiehala za pomoci rozhrania GPIB. Pre meranie pri teplotných zmenách jednosmerných aj striedavých parametrov bol použitý nastaviteľný termostat s temperovanou komorou v teplotnom rozsahu od 25°C do 75°C s krokom 10°C. Teplota sledovaná termometrom CIE, model 307 s teplotnou sondou TPK-01. Všetky vyššie uvedené zariadenia sú výbavou FV laboratória FEI STU v Bratislave. Týmito zariadeniami boli vyšetřované vzorky vymenované v popise obr. 2.1.

Elektroluminiscenčné (EL) merania a meranie mikroplazmy prebiehalo s využitím CCD kamery od firmy Moravia Instruments model G2-3200, počas merania bol CCD čip temperovaný na -20°C. Meranie zábleskovou metódou *Suns- V_{OC}* bolo realizované na zariadení WCT-120 od firmy Sinton Instruments. Doba trvania záblesku bola približne 13 ms v oblasti intenzít od 1 *slnka* do 0,01 *slnka*, čo bolo nastavené kombináciou filtrov s číslami 1, 3 a 4. Posledné dve merania boli vykonávané vo firme Solartec, s.r.o. v laboratóriu oddelenia VaV na všetkých 19 vzorkách.

2.3 Výsledky a diskusia

2.3.1 V-A charakteristiky za tmy pri zmene teploty

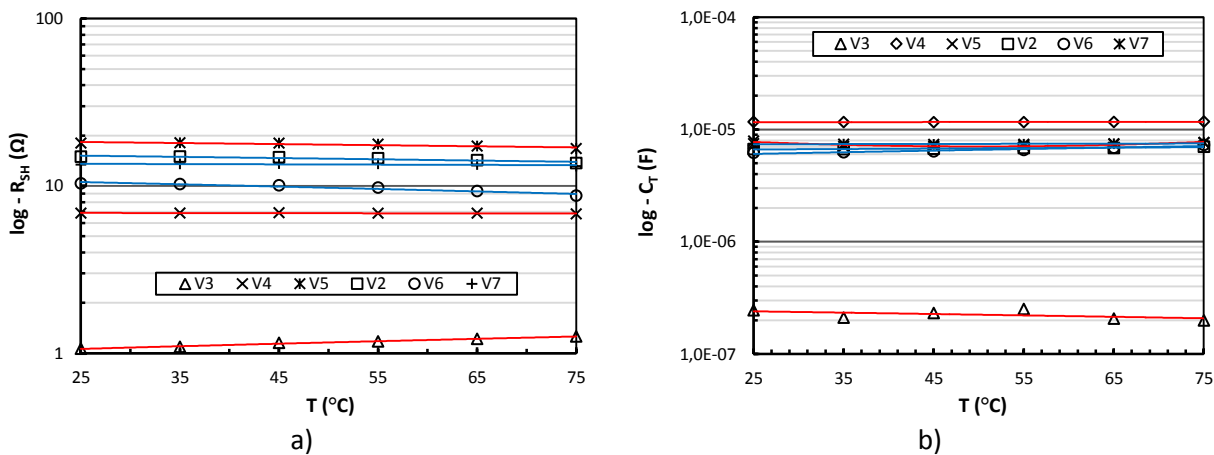
Vybrané parametre ako R_S sériový a R_{SH} paralelný odpor sú znázornené v obrázku 2.2 ako funkcia zmeny teploty. Obr. 2.2a znázorňuje závislosť R_{SH} od zmeny teploty, z čoho možno konštatovať, že v tomto rozsahu je teplotný vplyv na R_{SH} zanedbateľný. Naopak, R_S znázornený na obr. 2.2b vykazuje zreteľnú teplotnú závislosť, avšak vzorka V3 má opačné chovanie. Z V-A charakteristík bolo vyčítané, že táto vzorka je postihnutá značným množstvom zvodov (nízke R_{SH}). Znižovanie však môže byť dôsledok precipitácie dopantov (P) v hraniciach zŕn [10].



Obr. 2.2: Porovnanie vybraných parametrov získaných z V-A charakteristík za tmy pre a) paralelný (zvodový) odpor R_{SH} a b) sériový odpor R_S podľa náhradného DC modelu.

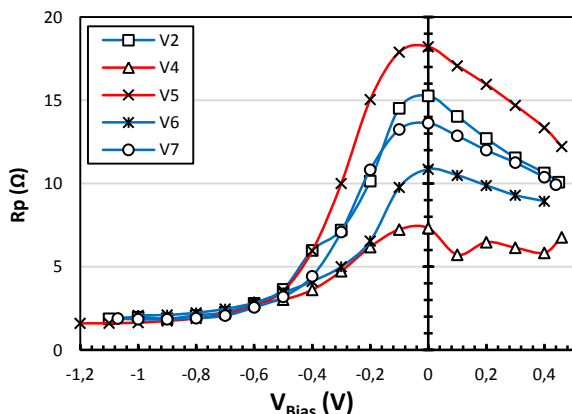
2.3.2 IS meranie pri zmene teploty

Fitovaním Cole-Cole-ových kriviek boli získané parametre R_S , R_{SH} a C_P . Avšak hodnoty R_S vykazovali charakter šumu, a teda tieto hodnoty neboli brané do úvahy. Nasledujúci obr. 2.3 znázorňuje zvyšné dva parametre ako funkciu teploty, ktoré však nevykazujú žiadny vplyv zmeny teploty v skúmanom rozsahu (korelácia pre R_{SH} s predchádzajúcim meraním).



Obr. 2.3: Porovnanie vybraných parametrov získaných z IS merania za tmy pre a) paralelný (zvodový) odpor R_{SH} a b) paralelnú kapacitu C_P podľa zjednodušeného náhradného AC modelu.

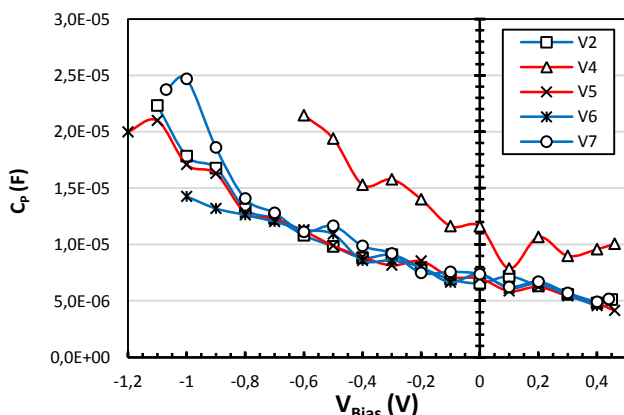
2.3.3 IS meranie pri zmene DC predpätia



Pri meraní s DC predpätím dochádzalo k značnému redukovaniu R_P ($R_P = 1/R_{SH} + 1/R_D$) pri oboch polaritách, čo je aj vidieť na obr. 2.4. Tieto zmeny sú pripisované dynamickému odporu R_D , ktorý v závernom smere vykazuje značný vplyv. V priamom smere však nedošlo k dosiahnutiu javu vysokej injekcie voľných nosičov, čo by s veľkou pravdepodobnosťou prispelo rapidnému zvýšeniu R_D a teda k poklesu R_{SH} .

Obr. 2.4: Paralelný odpor R_P ako funkcia DC predpätia polarizovaný v oboch smeroch.

Paralelná kapacita C_P a jej závislosť od zmeny predpätia je znázornená v nasledujúcom obr. 2.5, ktorý je daný paralelnou kombináciou $C_P = C_T + C_D$. Tu badať jednoznačne inverzný charakter zmeny paralelnej kapacity. Kvôli spomenutému obmedzeniu platí predpoklad, že k nárastu nedošlo z dôvodu predpät'ového obmedzenia (korelácia s R_{SH}). Pre túto napät'ovú oblasť môžeme povedať, že paralelná kapacita má charakter prechodovej kapacity ($C_P \approx C_T$) [11].



Obr. 2.5: Paralelná kapacita získaná z marenia IS ako funkcia jednosmerného predpätia v priamom aj závernom smere.

Tabuľka 2.1: Relaxačné konštanty získané z dvoch priblížení za tmy, pri nulovom predpätí s teplotou okolia (25°C).

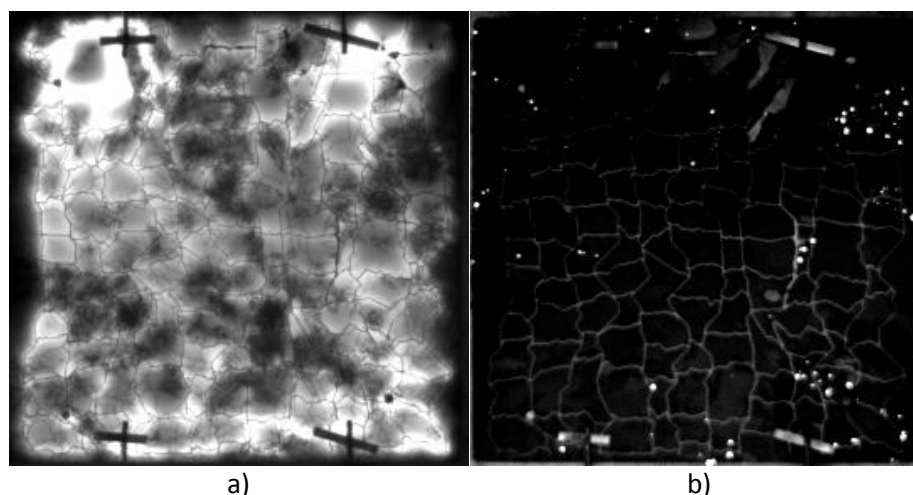
| Vzorka | Relaxačná konštanty (τ) | |
|--------|----------------------------------|--------------------------------|
| | $1/2\pi f_{peak}$ (μs) | $R_P \cdot C_P$ (μs) |
| V2 | 49,7 | 100 |
| V3 | 3,2 | - |
| V4 | 39,8 | 84,9 |
| V5 | 63,7 | 128 |
| V6 | 31,8 | 80,6 |
| V7 | 49,7 | 100 |

Tabuľka 2.1 znázorňuje výpočet relaxačných časov pre dve priblížení, kde obrátená hodnota maximálnej kruhovej frekvencie (ω_{peak}) odpovedá ideálnemu tvaru Cole-Cole kriviek. Hodnoty však nekorelujú s hodnotami, ktoré boli získané z fitovania pri nulovom predpätí. To znamená, že

maximálne frekvencie, pri ktorých vzorky majú maximálnu paralelnú kapacitu majú nižšiu hodnotu a teda vyššiu dobu relaxácie (τ).

2.3.4 Electroluminescencia a mikro-plazma

Z vyhodnotených snímkov EL a mikro-plazmy možno konštatovať, že klasická „H“ elektróda poskytuje relatívne homogénny zber prúdu z povrchu článku hlavne pozdĺž kovových prstov. Nasledujúci obr. 2.6 reprezentuje vzorky zo skupiny PP-AP_on (konkrétne vzorka M97/V5).



Obr.2.6: Príklady snímkov na vzorke M97/V5 zo skupiny PP-AP_on, kde snímok a) predstavuje EL pri napájaní vzorky SČ v priamom smere a snímok b) je lokalizácia mikro-plazmy pri napájaní v závernom smere (kontrastné body).

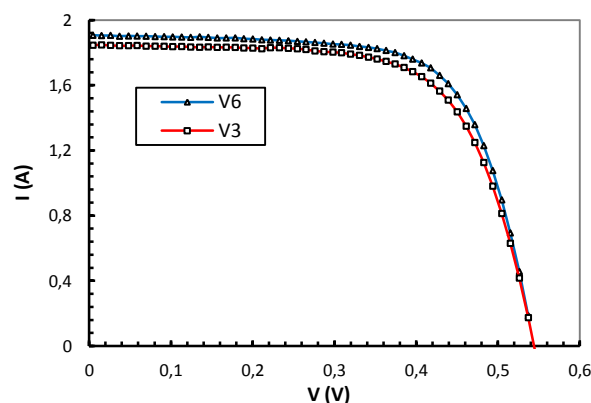
Snímok 2.6a znázorňuje distribúciu zberu prúdu pomocou vrchnej elektródy z emitovanej vrstvy n^+ , kde v značnej miere badať homogénnu distribúciu v rámci jedného zrna obkoleseného kovovou elektródou („prstom“) situovaného na jeho hranici. Avšak, prítomnosť tmavých zŕn bola pre všetky vzorky spoločná (zná s vysokou koncentráciou defektov). Pri porovnaní so snímkom 2.6b predstavujúci lokalizované miesta aktívnej mikro-plazmy možno konštatovať, že do veľkej miery sú tieto zvody prítomné v blízkosti kovového prstu (miesto poškodenia priechodu $p-n$). Pri detailnejšom pozorovaní taktiež badať koreláciu s niektorými miestami s nižšou prúdovou hustotou.

2.3.5 V-A charakteristiky pri osvetlení

Tabuľka 2.2 sumarizuje základné výstupné parametre (V_{OC} , I_{SC} , FF , η , P_m) s vyznačenými maximálnymi hodnotami spolu s vyhodnotením parazitných odporových zložiek (R_S , R_{SH}). V-A charakteristiky zobrazené v grafe na obr. 2.7 predstavujú porovnanie dvoch vzoriek SČ s najvyššou účinnosťou, a teda zo skupiny so štandardnou elektródou (modrá krivka – SP-HP) a elektródou na hraniciach zŕn (červená krivka – PP-AP_on). V krátkosti je možné konštatovať, že výsledky hovoria v prospech štandardnej elektródy, avšak výrazne nižšia hodnota R_S bola nameraná v prospech vzoriek so štandardnou elektródou, čo je dôsledok prítomnosti precipitátov P na hraniciach zŕn.

Tabuľka 2.2: Zhrnutie základných výstupných parametrov získaných z V-A charakteristík pri osvetlení spolu s vyhodnotením parazitných odporových zložiek.

| | V_{OC} [mV] | I_{SC} [A] | P_{max} [mW] | FF [-] | η [%] | R_{SH} [Ω] | R_S [m Ω] |
|-----------|------------------|-----------------|-------------------|-------------|---------------|--------------------------|------------------------|
| V3 | 543 | 1,85 | 673 | 0,67 | 6,73 | 7,52 | 35,69 |
| V4 | 543 | 1,89 | 622 | 0,61 | 6,22 | 10,83 | 35,65 |
| V5 | 543 | 1,87 | 647 | 0,64 | 6,47 | 5,47 | 34,71 |
| V2 | 543 | 1,95 | 693 | 0,65 | 6,93 | 30,58 | 40,78 |
| V6 | 543 | 1,91 | 713 | 0,69 | 7,13 | 7,28 | 49,37 |
| V7 | 543 | 1,9 | 708 | 0,69 | 7,08 | 14,81 | 49,08 |



Obr. 2.7: V-A charakteristiky vybraných vzoriek V3 (PP-AP_on) a V6 (SP-HP) pri osvetlení.

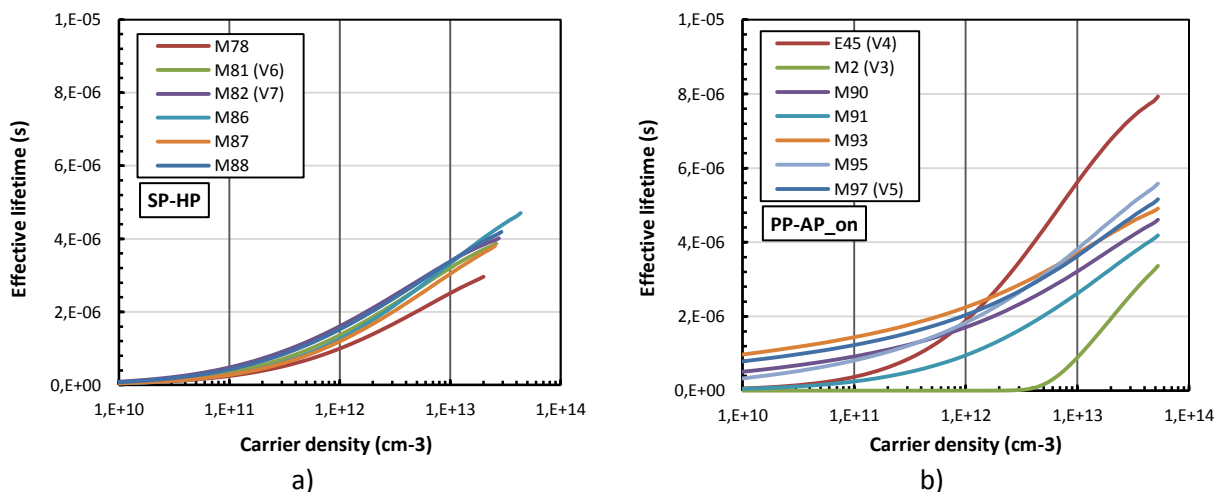
2.3.6 Záblesková metóda merania Suns- V_{oc}

Vďaka komplexnosti tejto meracej techniky bol vyhodnotený rad dostupných parametrov. Zhrnutie základných výstupných parametrov je znázornené v tabuľke 2.3, kde PPF , η a R_S majú prívlastky súvisiace z princípom meracej metódy, a síce, že táto metóda využíva iba napäťovú odozvu SČ po fotogenerácii krátkym zábleskom, teda je bez vplyvu skutočného R_S .

Tabuľka 2.3: Sumarizácia parametrov Suns- V_{oc} pre všetky vyšetované skupiny vzoriek SČ.

| Skupina | R_{SH} (fit) [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | J_{01} (fit) [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] | J_{02} (fit) [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] | V_{oc} pri 1 slnku | V_{mp} [V] | J_{mp} [mA/cm^2] | pseudo FF (PPF) | pseudozdanlivý η [%] | R_S [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | n pri 0,1 slnk | V_{oc} pri 0,1 slnk [V] |
|-----------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| SP-HP | 489,4 | 10,99 | 16,387 | 0,559 | 0,468 | 19,42 | 0,745 | 9,082 | 1,59 | 2,4 | 0,462 |
| PP-AP_on | 677,6 | 7,713 | 16,768 | 0,568 | 0,479 | 19,68 | 0,761 | 9,424 | 1,55 | 2,2 | 0,479 |
| PP-AP_off | 541,2 | 7,210 | 16,469 | 0,569 | 0,481 | 19,44 | 0,753 | 9,347 | 1,54 | 2,7 | 0,474 |

Stručné zhrnutie týchto výsledkov do značnej miery súvisí s nasledujúcimi grafmi v obr. 2.8, ktoré porovnávajú hlavné dve vyšetované skupiny (SP-HP a PP-AP_on). Oba grafy znázorňujú priebeh koncentrácie voľných nosičov náboja počas ich doby života (*effective lifetime*), kde je vidieť rozdiel v ich náraste v závislosti od koncentrácie (*carrier density*). Skupina vzoriek SP-HP znázorňuje menší rozptyl priebehu nárastu doby života s koncentráciou oproti PP-AP_on, avšak táto druhá skupina jednoznačne poukazuje na zvýšenú dobu života pri nižších koncentráciách, čo je do značnej miery spôsobené prítomnosťou záchytných centier [12], čo sa prejavuje na ďalších parametroch, najmä na zvýšenej V_{oc} .



Obr. 2.8: Efektívna doba života ako funkcia koncentrácie voľných nosičov náboja pre skupinu vzoriek SČ a) SP-HP a b) PP-AP_on s prítomnosťou záchytných centier v zakázanom pásme.

3 Záver

- V-A charakteristiky za tmy ukázali rozptyl hodnôt v neprospech PP-AP_on, zanedbateľný vplyv teploty na odpor R_{SH} a zanedbateľný v prípade R_S .
- Vyšetované striedavé parametre R_{SH} a C_P pomocou IS opäť ukázali minimálnu závislosť na zmene teploty v skúmanom rozsahu.
- Pri aplikovaní DC predpätia dochádzalo jednak výraznej zmene R_{SH} (vplyvom zmeny dynamického odporu R_D) a tak isto paralelnej kapacity, vyhodnotenie relaxačných časov ukázalo na relatívne vysokú dobu života, avšak pri neurčenej koncentrácii voľných nosičov náboja, spôsobené prítomnosťou lokalizovaných záchytných centier.

- Vyhodnotenie EL odhalilo uspokojivý vplyv PP-AP_{on} elektród na prúdovú hustotu v rámci zrna a poukázalo na vznik zvodov najmä vplyvom vytvorenej vrchnej metalizácie.
- V-A charakteristiky pri osvetlení porovnávajú účinnosti SČ v prospech SP-HP (o 0,57%).
- Záblesková metóda Suns-V_{OC} ukázala značný nesúlad s V-A charakteristikami čo je dôsledkom princípu metódy merania, a taktiež ukázalo prítomnosť a prejav záchytných centier a vplyv na zdanlivo lepšiu odozvu SČ vo vyššej dobe života, opäť vďaka prítomnosti pascí v E_g .

4 Úloha štruktúry c-Si SČ ako aktívneho substrátu pre aplikáciu NCD vrstiev pre vytvorenie fotoelektródy

Tvorba vodíku pomocou slnečnej energie začala byť v poslednej dekáde veľmi zaujímavou problematikou z hľadiska OZE. Pre tento proces boli vyvinuté fotoelektródy z materiálov, ktorých základnou funkciou je vytvárať potenciál potrebný pre rozklad vody [13, 14]. Z toho dôvodu by tieto materiály mali odolávať nežiaducej fotokorózii, ktorá môže byť dôsledkom redukčno-oxidačných reakcií a preto chemická stabilita je primárna požiadavka pre použité materiály.

Sľubným materiálom spĺňajúci tieto vlastnosti je nanokryštalický diamant (NCD), ktorý je veľmi populárnym a intenzívne skúmaný v posledných rokoch hlavne vďaka progresu v depozičných technikách založených na chemickej depozičii z pár (*Chemical vapour deposition – CVD*). Vďaka vlastnostiam, ako najvyššia tvrdosť, transparentnosť vo viditeľnom až v ďalekom IR spektre, chemickej stabilitou a možnosťou dopovania má široké spektrum aplikácií.

Táto časť práce je teda venovaná aplikácii, ale hlavne štúdiu bórom dopovaného NCD (B-NCD) pripravovaného plazmatickou CVD (*Paslam enhanced - PE CVD*) v kombinácii s kryštalickým Si elektricky aktívnym substrátom. Štruktúra aktívneho c-Si substrátu vo forme SČ plní funkciu generátora elektrického potenciálu pri osvetlení a v kombinácii s B-NCD vrstvou tvorí heteroštruktúru Si(SČ)/B-NCD. Pre štúdium štruktúry boli použité meracie metódy jednak, pre vyšetrenie štruktúr SČ ako meranie doby života minoritných nosičov (*minority carrier lifetime*), optická reflektometria, meranie povrchovej rezistivity štvorbodovou metódou (*4 point probe – 4PP*), ale aj iné ako Mikroskopia atomárných síl (*Atomic force microscopy – AFM*) Optická alebo aj Skenovacia elektrónová mikroskopia (*Scanning electron microscopy – SEM*)

4.1 Fyzikálne vlastnosti

Diamant je vďaka silným väzbám medzi malými atómami uhlíka najtvrdším materiálom vyskytujúcim sa na Zemi. Kryštalizuje do sp^3 tetrahedrálneho usporiadania mriežky. Dosahuje najlepšie vlastnosti v tepelnej vodivosti, mólovej hustote, rýchlosti šírenia zvuku, a iné. Taktiež disponuje veľmi priaznivou optickou transparentnosťou s indexom lomu $n = 2,41$ (pri 500 nm) od UV cez viditeľnú, blízku IR a širokú IR oblasť (220 nm – 100 μm) až na úroveň nad 70 % pri vlnovej dĺžke 10,6 μm . Pri styku s väčšinou kyselín má dobrú chemickú stabilitu, avšak jeho slabosť je ukrytá v nestabilite pri vysokých teplotách (nad 700°C) v atmosférach s vysokou koncentráciou oxidov (O₂, CO₂), kedy dochádza ku „grafitizácii“ kryštalickej štruktúry (sp^2 fragmenty) [15].

4.2 Depozícia NCD vrstiev

4.2.1 Depozícia NCD

Základom všetkých depozičných metód je rozklad plyných prekurzorov na báze C-H (CH₄/H₂/O₂ (or CO₂), CO/H₂, C₂H₂/O₂ or H₂/CH₄/N₂) vo vodíkovej atmosfére na voľne radikály (CH₃, C₂H₂, C₂H a iné), ktoré sú schopné pomocou súčasne prebiehajúcich rastových a leptacích krokov postupne formovať sp^3 väzby medzi C atómami. Najpoužívanejšou metódou je mikrovlnná plazmatická depozícia (*microwave – MWPECVD*) využívajúca frekvenciu 2,45 GHz, pri teplotách rastu medzi 700

až 900°C a tlakoch až do 20 mbar (2 kPa). Pri týchto podmienkach je možné rásť vysoko kvalitné dopované vrstvy do požadovanej vodivosti [16].

4.2.2 Nukleácia

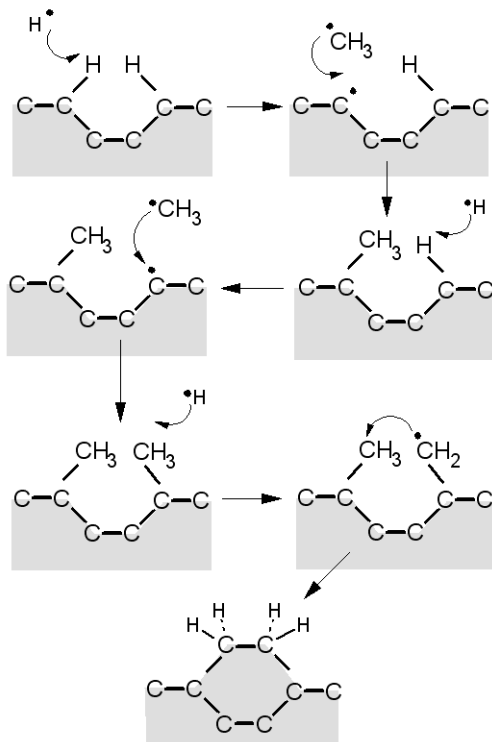
Nukleácia (“*seeding*”) je krok, ktorý predstavuje vytváranie zárodkov na nediamantových substrátoch (sklo, kov alebo polovodič), z ktorých postupným rastom vznikajú kryštály a po dosiahnutí určitej veľkosti sa z nich vytvorí súvislá nanokryštalická vrstva. Spôsoby, ktoré sú najpoužívanejšími na nediamantových substrátoch sú [17]:

- poškrabaním povrchu ND (*nanodiamond*) práškom v kombinácii s ultrazvukovým kúpeľom,
- Vytvorenie súvislého filmu (“*spin-coating*”) alebo ponorenie do kvapalnej emulzie (“*deep-coating*”) ND,
- nukleácia pomocou predpätia.

Zárodky sú viazané na povrchu pomocou Van der Wallsových síl, a vďaka vymenovaným technikám je možné dosiahnuť hustotu zárodkov až 10^8 seeds/cm² [18].

4.2.3 Proces rastu

Základná požiadavka pre zabezpečenie depozície NCD vrstvy spočíva v prítomnosti C-H plynných zložiek vo vodíkovej atmosfére (CH₄ v H₂) pre zabezpečenie požadovanej koncentrácie prekursorov prispievajúcich k tvorbe sp³ diamantu. Najpoužívanejšia je plynná zmes metánu a vodíku, kde koncentrácia CH₄ by sa mala pohybovať medzi 1 – 4%.



Nasledujúca ilustrácia zobrazená na obrázku 4.1 znázorňuje štandardný model procesu tvorby diamantového sp³ usporiadania uhlíkových atómov. Proces začína vtedy, keď rýchlosť rastu je vyššia ako rýchlosť odleptávania grafitových zložiek (sp²). Vodíkom terminovaný zárodek je okamžite zbavený väzby pomocou voľného H⁺ radikálu, kedy dôjde k vytvoreniu voľnej väzby („*dangling bond*“) C atómu, na ktorého miesto sa v ďalšom kroku naviaže metylová molekula. Postupne sa zo susedných metylových molekúl odstraňujú H atómy, čo prebieha súčasne na niekoľkých susedných uhlíkových atómov (ktoré sú už súčasťou NCD) a s vplyvom orientácie základného zárodku, takto vytvárajú väzbu sp³ [16].

Obr. 4.1: Štandardné priblíženie procesu tvorby diamantovej väzby pri plazmatickej depozícii (sp³ hybridizácia) [16].

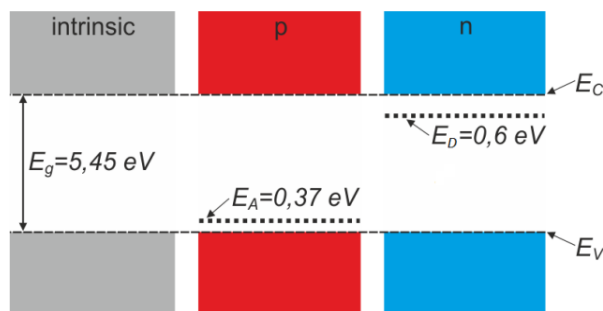
4.2.4 Dôležitosť H a O počas rastu

Hlavná a dôležitá úloha vodíka je odleptávanie grafitických sp² zložiek a prítomnosť H⁺ iónov, ktoré leptáciu rýchlosť zvyšujú. Počas rastu dochádza aj k terminácii väzieb vodíkovým atómom, vďaka čomu nedochádza k tvorbe nežiaducich sp² hybridizácií. Ďalšia úloha vodíka je tvorba metylových prekursorov (CH₃) a v neposlednom rade prispieva k tvorbe voľných väzieb pre následné viazanie stavebných molekúl (prekursorov) [19, 20].

Prítomnosť kyslíka hrá tiež dôležitú úlohu (vo forme O_2 alebo CO_2) z hľadiska zlepšenia kvality NCD vrstvy a rýchlosti rastu. OH^- prispievajú do veľkej miery k odleptávaniu už spomenutých nežiaducich hybridizácií s rýchlosťou rovnajúcej sa rýchlosti rastu (závislé od koncentrácie) a pri nižších teplotách (napr. $500^\circ C$) disponuje silnejším leptacím efektom ako vodík, avšak vyššia koncentrácia môže spôsobovať oxidáciu a teda úplne degradovať rast [21].

4.3 Dopovanie NCD

Bórom dopovaný diamant (B-NCD) je jedným z najčastejšie vyskytujúcich sa vodivých a polovodivých NCD elektród alebo tenkých vrstiev.



Obr. 4.2: Ilustrácia pásmovej štruktúry intrinzičného, bórom a fosforom dopovaného NCD s energetickými hladinami.

Akceptorová hladina B-NCD má veľkosť $0,37\text{ eV}$. Najčastejším zdrojom bóru ako dopantu je trimethylboron (TMB) alebo diborón (B_2H_6) [19, 22]. Naproti tomu n -typový NCD diamant sa vytvára o niečo zložitejšie, jednak vďaka relatívne väčšiemu P atómu ale aj vďaka veľkosti väzbovej energie (donorová hladina) $0,37\text{ eV}$. [23]. Tieto známe dopanty a ich energetické hladiny sú znázornené na obr. 4.2.

Okrem najčastejšie používaných dopantov je možnosť využiť aj iné, ako napr. dusík (N_2) pre tvorbu p -typovej vodivosti. Pre n -typovú vodivosť sa môže využiť napr. síra (S) s využitím ko-dopantu bóru (B). Koncentrácia dopantov v NCD sa môže pohybovať v hodnotách 10^{19} až 10^{21} at./cm^3 v závislosti od použitého dopantu [24].

5 Vyšetrovanie heteroštruktúry Si/B-NCD

5.1 Príprava aktívnych substrátov

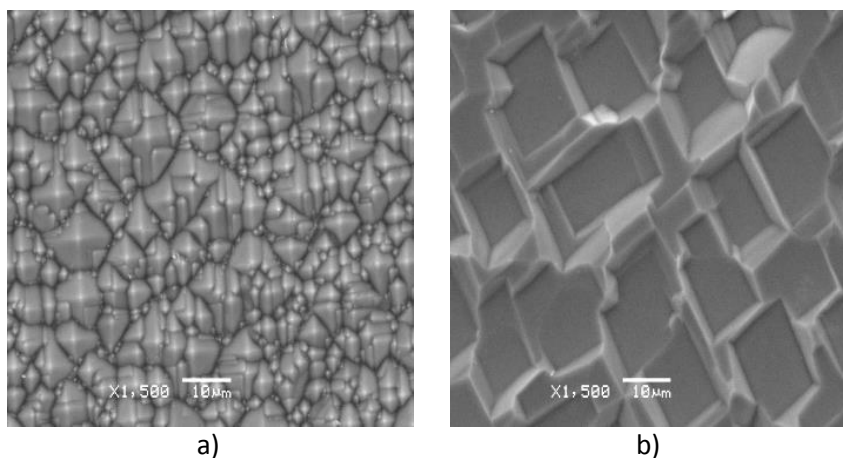
Vzorky na p -typových substrátoch, ktoré boli pripravené sú rozdelené hlavne z hľadiska štruktúry “aktívneho” monokryštalického Si (mono-Si) substrátu do štyroch základných skupín, a teda:

- štruktúra p/n^+ (taktiež označená ako $p-n^+$),
- štruktúra $p^+/p/p^+$ (tiež označená ako $p-p^+$),
- štruktúra $n^+/p/n^+/SiN_x$ (tiež označená ako $p-n^+/SiN_x$),
- a použité boli aj p -typové leštené substráty pre vyhodnotenie hrúbky vrstvy B-NCD.

Prvé tri vymenované štruktúry boli vyhotovené z Cz (Czochraski) pseudo-štvorcových $5''$ substrátov s rezistivitou do $3\ \Omega.cm$, hrúbkou $190\pm 15\ \mu m$. Pre tvorbu n^+ emitora prešli substráty jednostrannou difúziou fosforu s konečnou hodnotou vrstvomého odporu (*Sheet resistance – SHR*) $50\ \Omega/\square$ ($\pm 3\ \Omega/\square$). Príprava p^+ vrstvy bola realizovaná v spolupráci s ISC Konstanz s hodnotou vrstvomého odporu $60\ \Omega/\square$. Tretí typ štruktúry sa líšil jednak obojstrannou difúziou, a taktiež bola táto štruktúra obohatená o depozíciu ARC vrstvy ($a-SiN_x:H$) s hrúbkou $75\ nm$ deponovanej pomocou PE CVD s využitím RF generátora o frekvencii $450\ kHz$ na zadnej strane, ktorá slúži ako bariéra voči potenciálnej kontaminácii zadnej strany základňou depozičnej komory pre rast B-NCD.

Substráty so spomínanými štruktúrami (s n^+ alebo p^+ vrstvami) boli použité o veľkosti $2x2\ cm^2$, to sa týkalo takmer všetkých vzoriek. Testy boli vykonávané aj na $5''$ mono-Si substrátoch avšak znova iba pre vyhodnotenie hrúbky vrstvy a taktiež pre zistenie homogenity plazmatického výboja. Ďalšia premenná vstupujúca do roztriedenia vzoriek a ich vyhodnotenia bola úprava povrchu chemickými

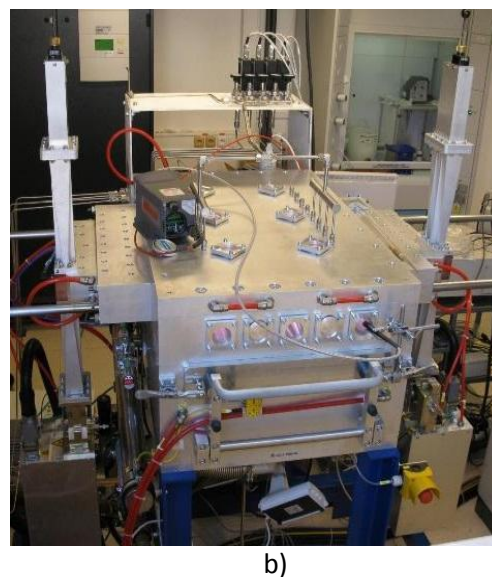
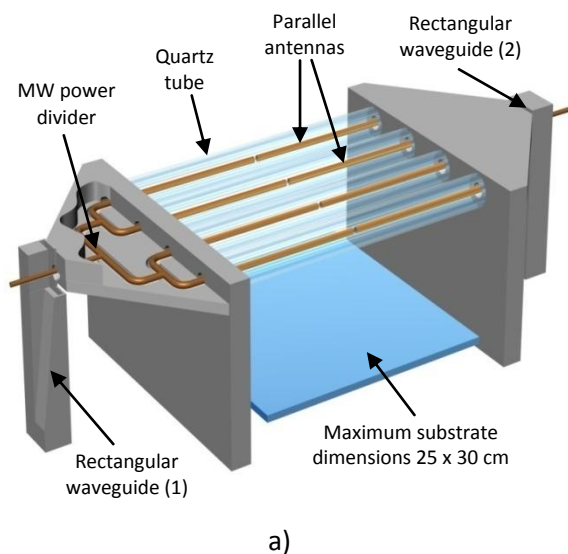
procesmi, a to buď s textúrovaným povrchom Si substrátu leptanom v roztoku NaOH (obr.4.3a), lesklým povrchom leptanom v roztoku KOH (obr. 4.3b) alebo už spomenuté leštené vzorky.



Obr. 4.3: Reprezentatívne snímky z SEM mikroskopie dvoch najčastejšie vyšetrovaných povrchov použitých vzoriek, kde a) je povrch textúrovaný (pyramídy) a b) predstavuje povrch lesklý vytvorený vyleptaním štvorcových plôšiek („pits“).

5.2 Aparatúra pre depozíciu B-NCD

Laboratórium na oddelení Materiálov pre Nanosystémy a Biorozhrania (MNB) na FzÚ Praha AVČR je vybavené unikátnou CVD aparátúrou s MW budením plazmy s využitím lineárnych antén (*Plasma Enhanced Linear Antenna Microwave CVD – PELAMW CVD*), ktoré je určené pre tvorbu materiálov (alebo vrstiev) založených na uhlíku [25].



Obr. 4.4: Plazmatický mikrovlnný CVD reaktor s paralelným umiestnením antén (PELAMW CVD), kde a) znázorňuje náčrt interiéru s polohou antén a b) je fotografia samotného reaktora vyrobeného firmou Leybold Optics (Dresden).

CVD reaktor (vyrobený firmou *Leybold Optics*) je unikátny svojou veľkosťou a spôsobom propagácie mikrovln pomocou štyroch dvojíc paralelných antén vstupujúcich do komory z dvoch strán a uložených v kremenných trubiciach. Obr. 4.4 obsahuje náčres interiéru komory a polohu MW antén (a) spolu s fotografiou komory (b). Vstupy, ktorými je distribuovaná plynná zmes do komory ponad antény sú umiestnené vo vrchnej časti komory. Reaktor disponuje taktiež tepelne kontrolovanou základňou (Mo), ktorá je výškovo nastaviteľná. Kameňom úrazu je meranie teploty, ktoré sa vo väčšine prípadov vykonáva bezkontaktné, v tomto prípade bol využitý IR „thermometer“ *Williamson model Pro 92-38*.

Vyššie uvedené štruktúry boli teda použité ako základné (aktívne) substráty na deponovanie B-NCD vrstvy, ktoré vo všeobecnosti boli vystavené nasledovným zmenám štyroch primárnych premenných, a teda:

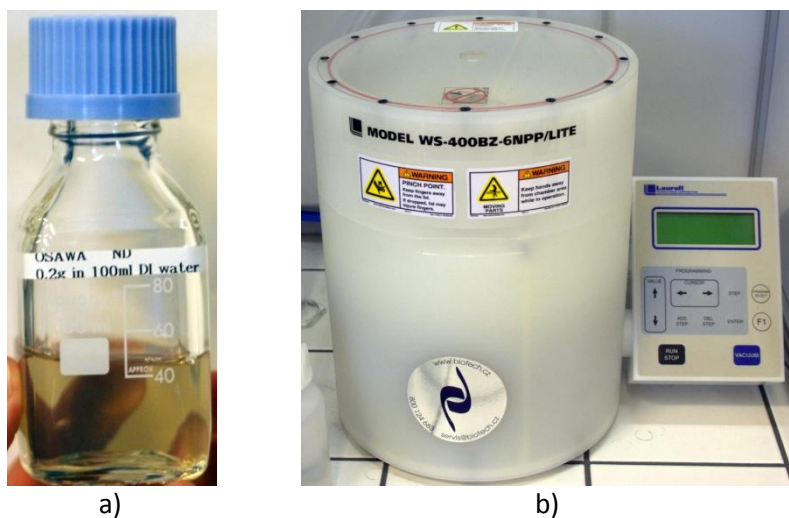
- rôzne depozičné časy, od 2 do 24 hod.,
- rôzne teploty substrátov nižšie ako 450°C až do 770°C,
- rôzne pomery plynov H₂/CH₄/CO₂/TMB (v %),
- a rôzne vzdialenosti základne od antén, resp. od zdroja plazmy (2 do 7 cm).

Výkon MW generátora bol vždy na úrovni 3 kW a pracovný tlak nastavený na 0,6 mbar (v dvoch prípadoch až na 0,3 mbar).

5.2.1 Nukleácia vzoriek

Nukleácia predstavovala v princípe jednoduchú a rýchlu prípravu vzoriek pred ich uložením do komory a pozostávala z týchto úkonov:

- leptanie oxidových vrstiev (natívneho oxidu alebo PSG/BGS po vysokoteplotnej difúzii) v 1% kyseline fluorovodíkovej (HF) (+ oplach neionizovanej vode),
- ultrazvuková kúpeľ pre dôkladné odstránenie mikroskopických nečistôt, doba trvania 15 min (+ oplach v neionizovanej vode),
- nukleácia technikou „spincoating“ nakvapkávaním ND roztoku na rotujúci povrch vzorky (obr. 4.5).



Obr. 4.5: Ilustračné fotografie a) pripraveného ND („nanodiamond“) roztoku s koncentráciou 0,2 % v 100 ml neionizovanej vody a b) je „spincoater“ pre nanášanie tenkých filmov ND roztoku pre homogénnu nukleáciu povrchu vzorky s vákuovou základňou.

5.3 Analytické metódy pre vyšetovanie Si/B-NCD heteroštruktúr

Pre analýzu heteroštruktúry boli použité rôzne analytické metódy, kde niektoré z sú v priemysle používané pre charakterizáciu a kontrolu kvality počas produkcie SČ, a teda:

- Ramanová spektroskopia,
- meranie doby života minoritných nosičov (*Lifetime – LT*),
- Optická reflektometria (*Optical reflectometry*),
- Mikroskopia atomárných síl (*Atomic force microscopy – AFM*),
- Skenovacia elektrónova mikroskopia (*Scanning electron microscopy – SEM*),

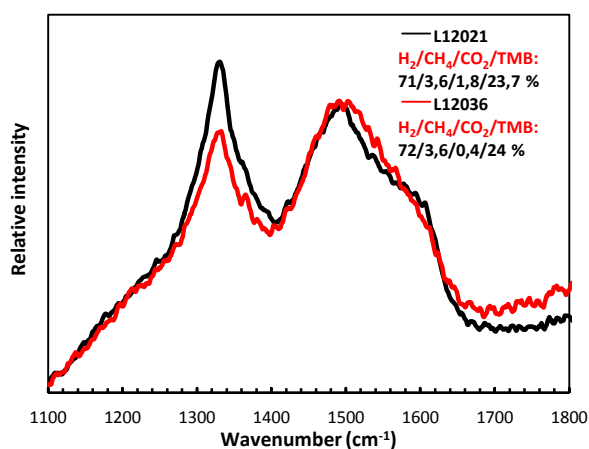
Pre analýzu Ramanových spektier bol využitý *Renishaw InVia Raman microscope*, založený na laserovej stimulácii s vlnovou dĺžkou 488 nm o výkone 25 mW. Analýza doby života minoritných nosičov bola vykonávaná na zariadení *WT-2000 PV* od firmy *Semilab* pracujúcom na princípe zmeny

fotovodivosti budenej laserom a detekovanej mikrovlnami (*Microwave Photoconductance Decay – MW PCD*). Laserová stimulácia s vlnovou dĺžkou 904 nm zabezpečuje penetráciu dopadajúcich fotónov $\sim 30 \mu\text{m}$ v Si substráte a pri meraní bol využitý „raster“ od 250 μm do 1 mm. Pre meranie vzoriek s nepasivovaným povrchom Si substrátov bolo nutné použiť chemickú pasiváciu pomocou chynhydronu v metanole pre eliminovanie vplyvu povrchových defektov (rekombinácií) [26]. Optická reflektometria mala hlavný význam pre vyhodnotenie hrúbok deponovaných diamantových vrstiev pomocou optickej interferencie na čo bola využitá aparátúra pre meranie kvantovej účinnosti SČ. Tato aparátúra využíva halogénovú žiarivku, monochromator vytvárajúci spektrum vlnových dĺžok od 350 nm do 1230 nm s krokom merania 10 nm, optiku pre distribúciu svetelného zväzku dopadajúceho na vzorku o priemere $\sim 2 \text{ mm}$ a sférický integračný detektor reflektovaného svetelného žiarenia. Analýza AFM bola uskutočnená mikroskopom od firmy *ND-MTD* pri izbovej teplote s využitím hrotov s Si_3N_4 špičkou v semi-kontaktnom režime. Druhá analýza povrchu SEM bola vyhotovená na Holandskej TU Delft pomocou zariadenia *Philips* model *XL-150*. Všetky zväčšenia boli vyhodnocované pod uhlom 45°C a súvisiace parametre sú súčasťou konkrétnej snímky.

5.4 Výsledky a diskusia

5.4.1 Ramanova spektroskopia

Meranie sp^3 hybridizácie pomocou Ramanovej spektroskopie sa vyznačuje charakteristickým píkom definovaným hodnotou 1332 cm^{-1} ramanovho posunu [27]. Pre nežiaduce sp^2 hybridizácie sa často vyskytujú posuny oblastiach vlnových čísel okolo 1350 cm^{-1} (alebo aj 1355 cm^{-1}), ktorý označovaný ako D-pás (“D-band”) popisujú neusporiadaný uhlík, a druhý, známy ako G-pás (“G-band”) okolo hodnoty 1480 cm^{-1} (alebo aj 1500 cm^{-1}) vlnového čísla, čo reprezentuje vibrácie z grafitickej fázy C.



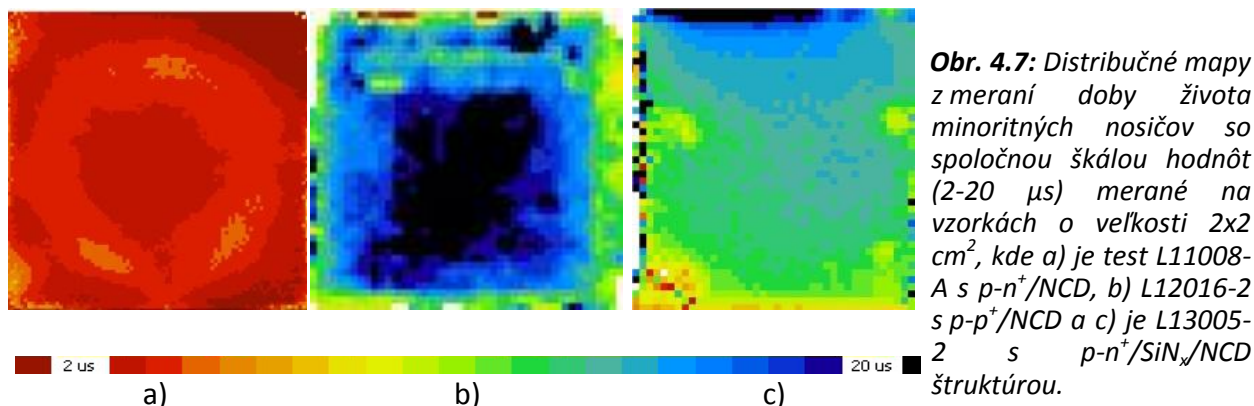
Obr 4.6: Ramanové spektrum s prítomnosťami sp^3 a sp^2 pásiem pre dva depozičné experimenty kde došlo k zmene koncentrácie CO_2 .

Obr. 4.6 reprezentuje jednoduchý príklad, kedy zmena parametrov ovplyvňuje kvalitu B-NCD vrstvy. Pri depoziácii L12021 (čierna krivka) je viditeľný výrazný pik s veľkou intenzitou odpovedajúcou relatívne kvalitnej diamantovej vrstve, ktorá však disponuje aj prítomnosťou sp^2 hybridizácií. Avšak pri zmene koncentrácie CO_2 v prípade L12036 došlo k zníženiu kvality sp^3 hybridizácie (1332 cm^{-1}) vďaka zníženej koncentrácie CO_2 , ktorý sa však nepodarilo úplne potlačiť aj vďaka nezmennej koncentrácii CH_4 a TMB (je taktiež zdrojom C-H skupín prispievajúcim k rastu). Súčasne však došlo k rozšíreniu G-pásmu (1500 cm^{-1}) čo je opäť dôsledkom zníženej koncentrácie CO_2 .

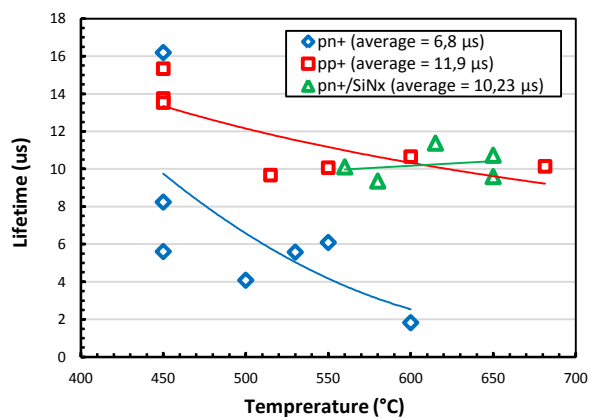
5.4.2 Kvalitatívne vyhodnotenie aktívneho substrátu pomocou merania doby života minoritných nosičov

Efektívna doba života (τ) predstavuje štruktúralnu (objemovú) ale hlavne povrchovú kvalitu Si substrátu. Tá bola porovnávaná pred a po depoziácii B-NCD hlavne z dôvodu zachovania hodnoty V_{OC} pre generovanie čo najvyššieho potenciálu potrebného pre aplikáciu rozkladu vody (samozrejme sa predpokladá sériové zapojenie viacerých SČ pre získanie dostatočného napätia). Pre štandardné p -typové SČ s fosforovým n^+ emitorom je $\tau = 12 \mu\text{s} \pm 3 \mu\text{s}$. Obr. 4.6 znázorňuje reprezentatívne vzorky z troch už spomínaných vyšetovaných štruktúr, ktoré sú usporiadané podľa postupnosti realizovaných experimentov.

Prvé experimenty boli uskutočnené na štruktúrach $p-n^+$ vo väčšine prípadov vykazovali znížené τ (obr. 4.7a, $\tau = 2,91 \mu s$). Táto degradácia bola spočiatku pripisovaná jednak aktivácii „termo-donorov“ vysokými teplotami [28], ale zároveň aj vzniku defektov prítomnosťou neviazaných väzieb na povrchu Si substrátu (resp. rozhraní Si/B-NCD) v priebehu rastu. V ďalšom štádiu boli aplikované substráty so štruktúrou $p-p^+$, tu je však nutné zdôrazniť, že tieto štruktúry boli využité s cieľom overiť príspevok vrstvy p^+ pre prípadné budúce vyhotovenie cieľovej štruktúry n^+-p-p^+ /B-NCD. Prítomnosť p^+ má zabrániť minoritným nosičom dosiahnuť toto rozhranie a tak zamedziť rekombináciám prispievajúcim k zníženiu τ a teda aj V_{OC} (napätie na prázdno). Tu sa podarilo zachovať relatívne podobné hodnoty ako pred depozíciou (obr. 4.7b, $\tau = 17.14 \mu s$).



Avšak postupným vykonávaním experimentov, prichádzala do úvahy verzia, že dôvod degradácie spočíva v kontaminácii spôsobenej Mo základňu v reaktore, ktorá bola v priamom kontakte so spodnou stranou Si substrátov. Preto bola navrhnutá štruktúra $p-n^+$ /SiN_x obsahujúca pasivačnú silikon-nitridovú vrstvu (a-SiN_x:H).



Výsledky meraní τ týchto štruktúr potvrdili túto hypotézu, vďaka udržaniu doby života na takmer pôvodnej hodnote po depozícii B-NCD (obr. 4.7c, $\tau = 15,16 \mu s$).

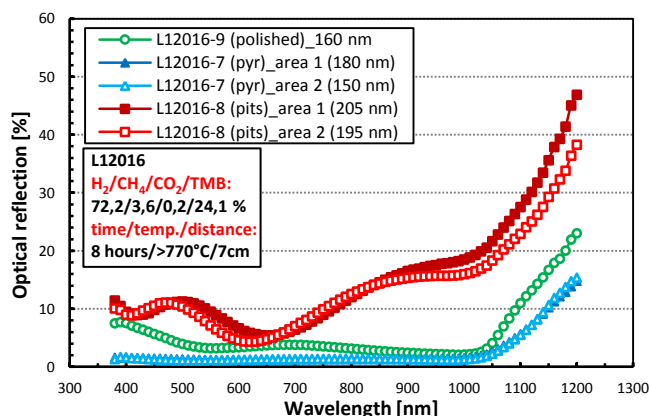
Obr. 4.1: Doba života minoritných nosičov ako funkcia teploty pre uvedené typy štruktúr. Jeden bod predstavuje priemernú hodnotu jednej štruktúry v rámci jedného experimentu pri definovanej teplote. V legende sú uvedené celkové priemerne hodnoty zo všetkých experimentov odpovedajúce konkrétnej štruktúre c-Si substrátov.

Ako ďalšie vplyvy na kvalitu „aktívnych“ substrátov po depozícii B-NCD boli vyšetované teplota a vzdialenosť substrátu od zdroja plazmatického výboja (antén). Na obr. 4.7 je znázornená reprezentatívna závislosť doby života τ („lifetime“) na teplote.

5.4.3 Optická reflektometria a vyhodnotenie hrúbky diamantových vrstiev

Po depozícii boli vzorky vyšetované za účelom vyhodnotenia hrúbok vrstiev a v druhom rade za účelom charakteru reflexných spektier. V rámci vyšetovaného spektra je B-NCD vrstva transparentná, ale vďaka rozdielom indexu lomov dochádza k interferenciám, ktoré spôsobujú lomy svetla, a tak je možné odhaliť hrúbku vrstvy. Pre stručnú ukážku je vybraný depozičný experiment L12016, ktorý porovnáva vzorky s tromi povrchmi, a teda textúrovaný, lesklý a leštený. Na obr. 4.8 sú znázornené reflexné spektrá vybraných vzoriek heteroštruktúr. Z prvého pohľadu je jasný rozdiel medzi povrchom textúrovaným (potlačené odrazy) oproti lesklému povrchu vo viditeľnej a blízkej IR oblasti. Avšak pre leštenú vzorku bola nameraná krivka s charakteristikou podobnou textúrovaného povrchu. Tu

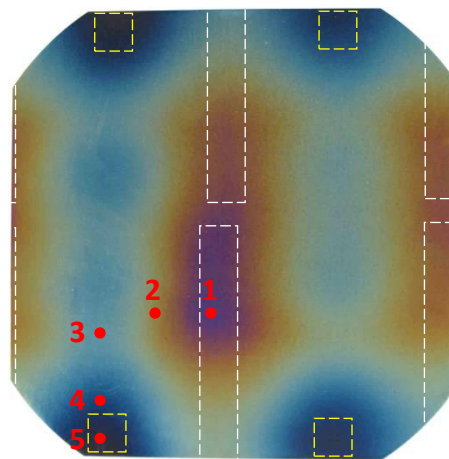
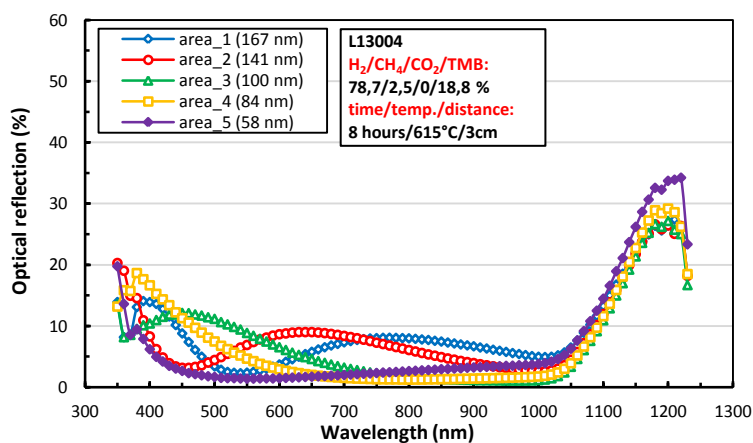
pravdepodobne došlo k zmene v morfológii povrchu, čo je do veľkej miery možné očakávať, hlavne z dôvodu vysokej koncentrácie H₂ v reaktore [29].



Obr. 4.8: Reflexné spektrá porovnávajúce vybrané vzorky, ktoré reprezentujú tri rôzne povrchy (textúrovaný, lesklý a leštený) v rámci jedného experimentu L12016. Legendy obsahujú vyhodnotenú hrúbku vrstiev spolu s podmienkami rastu.

Test homogenity uskutočnený na 5" c-Si substrátu priniesol jasný obraz šírenia plazmatického výboja z antén na substrát, resp. na základňu reaktora.

Obr. 4.9a predstavuje reflexné spektrá, ktoré boli namerané v piatich bodoch na vzorke zobrazenej na obr. 4.9b. Na fotografii sú zvýraznené oblasti umiestnenia antén (biela prerušovaná čiara) spolu s dištančnými podložkami, kde dochádzalo k tepelným zvodom, teda k výraznému ochladeniu substrátu (žltá prerušovaná čiara).



a)

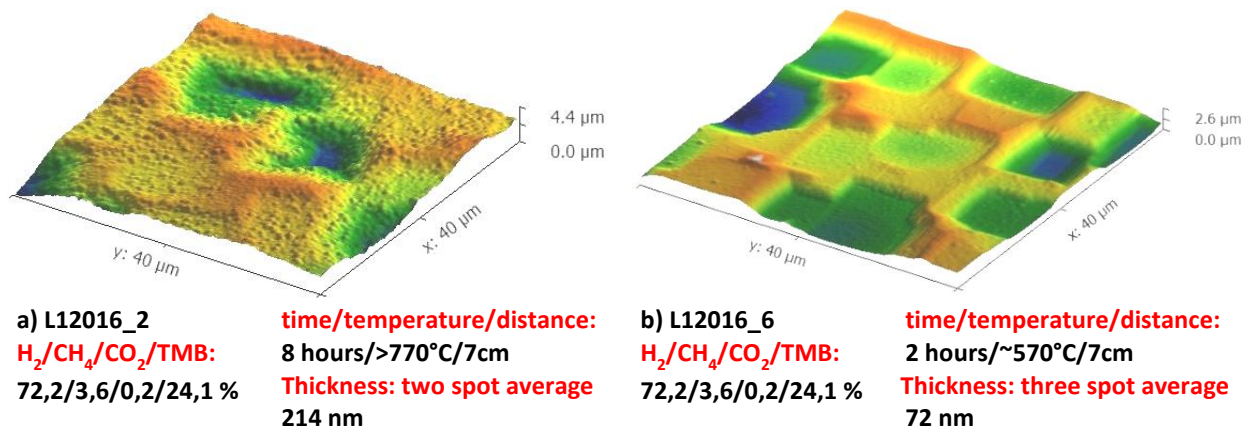
b)

Obr. 4.9: Test homogenity L13004 na 5" substráte, kde a) zobrazuje optické spektrá a b) je fotografia vzorky s vyznačenými analyzovanými miestami (hrúbkami vrstiev).

Všeobecne možno konštatovať, že pri všetkých experimentoch dochádzalo k výrazným nehomogenitám B-NCD vrstiev, čo bolo do veľkej miery spôsobené distribúciou plazmy. Okrem toho, že hrúbka a rastová rýchlosť závisí na koncentrácii (pomeroch) prekursorov, je závislá aj od teploty, ktorá je v princípe daná vzdialenosťou od zdroja plazmy. Z experimentov sa podarilo nájsť túto koreláciu, avšak iba ako sekundárny faktor ovplyvňujúci hrúbku vrstiev.

5.4.4 AFM povrchová analýza

AFM meranie pri svojej komplexnosti prinieslo veľmi jednoduché výsledky vo forme 3D máp, ktoré dávajú okamžitý obraz o charaktere povrchu diamantovej vrstvy. Zo všetkých vyšetovaných vzoriek bolo meranie textúrovaného povrchu najviac komplikované v dôsledku rozmanitosti veľkosti pyramíd, čoho dôsledkom dochádzalo k zachytávaniu kantilívru, a teda k nekvalitnému signálu. Pre ilustráciu boli vybrané dve vzorky s lesklým povrchom („pits“) reprezentujúce dopad zmeny depozičných podmienok na veľkosť nano-kryštalických zŕn (obr. 4.10).



Obr. 4.10: Porovnanie AFM 3D vyhodnotení s rozmermi snímaných plôch 40x40 μm^2 vzorky a) L12016-2 a b) L12016-6 vzorky znázorňujúce rôznu drsnosť povrchu B-NCD pri zmene rastových podmienok.

5.4.5 SEM povrchová analýza

Vzhľadom k malému počtu analyzovaných vzoriek nebolo možné dostatočne podrobne porovnať vyhodnotené hrúbky vrstiev s hodnotami z optickej reflektometrie. Treba však zdôrazniť veľký rozptyl medzi týmito hodnotami, ktoré boli práve z tohto dôvodu opakovane premerané s rešpektom k referenciám veľkosti zväčšenia uvedených v obrázkoch. Veľkosť hodnôt je však v určitej miere odôvodnená vzhľadom k faktu, že vzorky boli analyzované v okrajových častiach, kde pri „spin coating-u“ dochádzalo k hromadeniu ND zŕn (miesto s najvyššou koncentráciou zárodkov). Na obr. 4.12 sú zobrazené dve vzorky s opätovne premeranými hrúbkami B-NCD vrstiev.

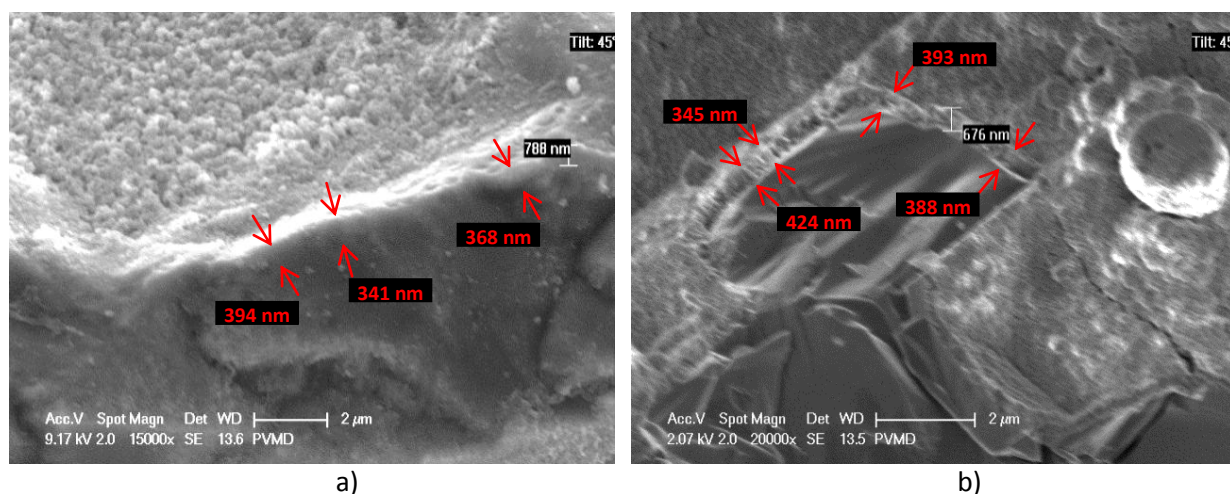


Figure 4.12: Snímky získané z SEM analýzy pre vzorky a) L12021_1 s lesklým povrchom (“pits”) a b) 13010_71 s textúrovaným povrchom na, ktorých bola znovu vyhodnotená hrúbka vrstiev vo vyznačených miestach.

Snímok 4.12a znázorňuje vzorku s menej výrazným rozhraním Si/B-NCD ako je to v prípade 4.12b, kde naopak stĺpovitý charakter nano-kryštálov je viditeľnejší. Pri porovnaní oboch snímok je badať rozdiel v drsnostiach povrchov v prospech vzorky L12012_1, čo je v prvom rade možné pripísať zmene pomeru plynov (prítomnosť CO₂), ale podiel môže mať aj vyššia koncentrácia zárodkov.

6 Záver pre experimentálnu časť II

- Z Ramanovej spektroskopie bolo ukázané, že sa podarilo dosiahnuť rast kvalitatívne vyhovujúcich vrstiev aj pri nižších teplotách (okolo 450°C), kde hlavnú úlohu hrala koncentrácia prekursorov (CH₄), ale súčasne boli detekované v prítomnosti sp² hybridizácií.
- Degradáciu doby života minoritných nosičov, ktorá predstavovala veľký problém pri budúcej generácii potenciálu “aktívneho” substrátu sa podarilo vyriešiť jednak aplikovaním bórom dopovanej difúznej vrstvy p⁺, ktorá zabraňuje rekombinácii minoritných nosičov a v druhom rade s použitím bariéry SiN_x na zadnej strane substrátu zabraňujúcej kontaminácií z Mo základne, čo predstavuje pravdepodobnejšie vysvetlenie pôvodu degradácie.
- Vyhodnotenie reflexných spektier poukázalo na fakt, že v rámci jedného depozičného kroku B-NCD dochádzalo k veľkému rozptylu hrúbok vrstiev jednak v rámci jednej vzorky ale aj v rámci celého testu. Prítomná nehomogenita bola potvrdená testom na 5“ c-Si substráte. Pri vykonaných experimentoch sa taktiež podarilo dosiahnuť priemernú hrúbku vrstvy až 450 μm počas 24 hodinového rastu. V neposlednom rade možno konštatovať, že textúrovaný povrch vykazuje veľmi príbuzné reflexné spektrá podobné spektrám vysoko účinným c-Si SČ s SiN_x ARC (nízka reflexia dopadajúceho svetelného žiarenia).
- AFM mikroskopia ponúkla náhľad na morfológiu B-NCD vrstiev, a porovnaním vzoriek s rôznymi depozičnými podmienkami bolo potvrdené, že veľkosti zŕn a drsnosť povrchu sú prioritne závislé na pomere H₂/CH₄, teplote a dĺžke depoziície.
- SEM meranie nepotvrdilo koreláciu s vyhodnotenými hrúbkami z optickej reflektometrie. Vyhodnotenie bolo vykonané na okrajových častiach vzoriek (miesta s výrazne hrubšími vrstvami). Taktiež aplikované štvorbodové meranie pre analýzu povrchovej vodivosti B-NCD vrstvy neprinieslo pozitívne výsledky, a teda že meracia sonda prerážala B-NCD vrstvy. A tu sa dostávame k dôležitému fakt, a síce, že pomocou uskutočnených experimentov sa nepodarilo dosiahnuť vyhovujúcu vodivosť, čo znamená, že na tejto základnej požiadavke je nutné pokračovať v ďalších experimentoch.

Vedecký a praktický prínos práce

Prínos prvej problematiky zaoberajúcej sa vplyvom elektród v miestach hraníc zŕn na mc-Si článkoch spočíva v špecifickom komplexnom analytickom prístupe hlavne aplikovaním IS a porovnaním modelových parametrov. Vyhodnotením výsledkov z rôznych analytických metód sa podarilo vnieť komplexný pohľad do skúmanej problematiky. Hlavný prínos je v hlbšom pochopení chovania sa hraníc zŕn z pohľadu zmeny externých parametrov s dopadom na „správanie sa“ náhradných prvkov opísaných pomocou modelov pre jednosmerné alebo striedavé analýzy. Prínos je aj v objasnení vplyvu záchytných centier pri špecifickom tvare elektródy a v konečnom dôsledku ich vplyve na účinnosť multikryštalického SČ. Overenie vplyvu záchytných centier bolo hlavnou motiváciou aj z pohľadu použitých analytických metód čo sa podarilo preukázať. Za praktický prínos práce možno považovať poukázanie na prítomnosti nízkeho sériového odporu alternatívnych elektród a aj redukciu vplyvu defektov vyskytujúcich sa v samotnom kryštalickom zrne. Avšak je nutné poukázať na nutnosť efektívnejšej pasivácie hraníc zŕn a na komplikovanosť samotnej tvorby takýchto alternatívnych elektród, čo predražuje proces výroby a prináša nutnosť technologického riešenia pre produkciu FV modulov.

Hlavný prínos druhej časti práce možno pričítať zámeru vytvorenia atypickej aktívnej fotoelektródy pozostávajúcej z heteroštruktúry kombinujúcej c-Si SČ s bórom dopovanou NCD vrstvou, ktorej hlavná výhoda spočíva v odolnosti voči agresívnym prostrediam alebo fotokorózii, ktorá môže vznikáť napríklad pri rozklade vody pri generácii vodíka ale najmä kyslíka. Komplexná štúdia sprevádzaná aplikovaním analytických metód pre vyšetrenie jednak kvality a účinnosti aktívneho substrátu a taktiež vyhodnotenia vlastností B-NCD priniesla široké poznatky pre budúce experimenty,

vd'aka, ktorým sa možno priblížiť k požadovanému cieľu motivácie. K veľkému prínosu práce možno pripísať objasnenie princípu a optimalizáciu depozičných podmienok pre vytváranie dopovaných B-NCD vrstiev, ale aj k návrhu špecifickej štruktúry c-Si aktívneho substrátu, ktorá je vhodná pre tak špecifickú aplikáciu ako je rozklad vody napájaní pomocou svetelného žiarenia.

ABSTRACT

The contribution of the first part of the thesis, which discuss the influence of electrodes located at grain boundaries on mc-Si solar cells is based on specific complex analytical approach, especially by applying IS and comparing the model parameters. The evaluation of the results of different analytical methods allows a comprehensive insight into the examined problematic. The main contribution is a deeper understanding of the behaviour of grain boundaries in terms of changes in external parameters affecting the "behaviour" of model elements described by the approximations for DC or AC analysis. Another benefit is clarifying the impact of traps on specific electrode shape and ultimately the conversion efficiency of multicrystalline SCs. Verification of the impact of traps was the main motivation also in terms of used analytical methods that has been demonstrated. As a practical benefit of this work the evidence of lower series resistance of alternative electrodes can be considered and also the reduction of influence of the defects located within the grains. On the other hand, there is a need for a more effective passivation of grain boundaries that should be considered in the complexity of the production of such alternative electrodes and further technological solution for the production of the PV modules.

The main contribution of the second part relies in creating of atypical active photo-electrode consisting of heterostructure based on c-Si with deposited boron doped NCD layer, whose main advantage is resistance to aggressive environments, or photocorrosion that can occur, for example, due to decomposition of accompanied by generation of hydrogen and especially oxygen. Comprehensive study based on applying analytical methods contributed to the technological solutions applied successfully for achievement of quality and operation effectiveness of the active substrate. The evaluation of function of B-NCD delivered a wide knowledge for future experiments, thanks to which may be closer to the desired goals of motivation. The large contribution of the work can be attributed to explanation of the principles and optimizing the deposition conditions for the development of doped layers B-NCD, but also to the proposal of a structure of active c-Si substrate, that is appropriate for the specific application such as the decomposition of the water by means of light radiation.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] T. Markvart, L. Castaner: *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and applications*, Elsevier Ltd., 2003, ISBN: 8-15619-390-9.
- [2] K. Murtinger, J. Beranovský, M. Tomeš: *Fotovoltaika: Elektrická energie ze slunce*, EkoWATT, Praha, 2009, ISBN: 978-80-87333-01-3.
- [3] A. Poruba et al.: *Technologické cesty k dosažení velmi vysoké účinnosti pro krystalické kremíkové články*, 5. ČFVK, Brno, Listopad 2010.
- [4] V. Šály, J. Packa: *Materiály a materiálové štruktúry pre modernú fotovoltiku II: Materiály pre fotovoltické aplikácie*, Časopis EE, 14, 2008, č.4, Bratislava, str. 34-39.
- [5] H. Frank, V. Šnejdar: *Princípy a vlastnosti polovodičových součástek*, SNTL, Praha, 1976 .
- [6] B. P. Pokharel, N. R. Karki: *Electrical Engineering Materials*, Alpha Science International Ltd., Oxford, 2007, ISBN: 978-18-42652-97-8.
- [7] A. G. Aberle: *Crystalline Silicon Solar Cells: Advanced surface passivation and analysis*, Bloxham and Chambers Pty. Ltd., Australia, September 1999, ISBN: 0-7-334-0645-9.
- [8] E. Barsoukov, J. R. Macdonald: *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2005, ISBN: 0-471-64749-7.
- [9] R. Ebner et al.: *Metal fingers on grain boundaries in multicrystalline silicon solar cells*, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, October 2011.
- [10] A. D. Shirazi, M. Steyer, G. Micard, H. Wagner, P. P. Altermatt, G. Hahn: *Relationship between diffusion parameters and phosphorous precipitation during the POCl₃ diffusion process*, SiliconPV: March 25-27, 2013, Hamelin, Germany, Energy Procedia, p.p: 254 – 262.
- [11] H. Bayhan, A. S. Kavasoglu: *Admittance and Impedance Spectroscopy on Cu(In, Ga)Se₂ Solar Cells*, Turk J Phys, 27 (2003), p.p: 529 – 535.
- [12] D. Macdonald, R. A. Sinton and A. Cuevas: *On the use of a bias/liat correction for trapping effects in photoconductance-biased lifetime measurements of silicon*, A. Appl. Phys. 89, 2772 (2001) .
- [13] F. E. Osterloh and B. A. Parkinson, *Recent developments in solar water-splitting photocatalysis*, Materials Research Society, vol.36, January 2011, pp. 17-22.
- [14] S. Y. Reece et al.: *Wireless solar water splitting using Silicon-based semiconductor and earth-abundant catalysts*, Science, vol. 334, November 2011, pp. 645-648.
- [15] Diamond Materials: *The CVD diamond booklet - Advance diamond technology*, Fraunhofer IAF, 2008, Available on internet: www.diamond-materials.com/download.
- [16] P. W. May: *Diamond thin films: a 21st-century material*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 358 (2000), p.p: 473 – 495.
- [17] K. Byrappa, T. Ohachi: *Crystal Growth Technology*, William Andrew Publishing, 2002, Inc., New York, ISBN 0- 8155-1453-0.
- [18] A. V. Sumant et al.: *Surface composition, bonding and morphology in the nucleation and growth of ultra-thin, high quality nanocrystalline diamond films*, Elsevier, Diamond and Related Materials 16, January (2000), p.p: 718 – 724.
- [19] J. J. Gracio, Q. H. Fan and J. C. Madaleno: *Diamond growth by chemical vapor deposition*, Journal of Physics D: Applied Physics 43, 37 (2010).
- [20] S.-T. Lee, Z. Lin, X. Jiang: *CVD diamond films: nucleation and growth*, Elsevier Science S. A., Mat. Sc. And Eng. 25 (1999), p.p: 123 – 154.
- [21] S.J. Harris, A.M. Weiner, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 2179.
- [22] A. Kraft: *Doped Diamond: A compact review on a new, versatile electrode material*, Int. J. Electrochem. Sci, 2 (2007), p.p: 355 – 385.
- [23] K. Haenen et al.: *P-doped diamond grown on (110)-textured microcrystalline diamond: growth, characterization and devices*, J Phys Condens Matter. 2009 Sep., Epub 2009.
- [24] M. Fryda, Th. Mattheé, S. Mulcahy, A. Hampel, L. Schäfer, I. Tröster: *Fabrication and application of Diachem® electrodes*, Elsevier, Diamond and related mat., Volume 12, 10-11 2003, p.p: 1950 – 1965.

- [25] F. Fendrych et al.: *Growth and characterization of nanodiamond layers prepared using the plasma-enhanced linear antennas microwave CVD system*, J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 374018 (6pp).
- [26] M. Solčanský, J. Vaněk and A. Poruba: *Fast New Method for Temporary Chemical Passivation*, Acta Montanistica Slovaca, Volume 17 (2012), Number 4, p.p: 263 – 267.
- [27] J. Hodkiewicz: *Characterising Carbon Materials with Raman Spectroscopy*, Thermo Fisher Scientific, Madison, USA, 2010.
- [28] E. Touvenen, J. Härkönen, P. Luukka and E. Touminen: *Intentional thermal donor activation in magnetic Czochralski silicon*, Materials Science in Semiconductor Processing 10 (2007), p.p: 179 – 184.
- [29] S. Veprek, et. al: *Role of oxygen impurities in etching of silicon by atomic hydrogen*, J. Vac. Sci Technol. A, Vol. 26, No. 3, May/June 2008.

PUBLIKÁCIE AUTORA

- [1] RUŽINSKÝ, M. - ŠÁLY, V. - PACKA, J. - VÁRY, M. - PERNÝ, M. - KUSKO, M.: Photovoltaic Research, Education and Training - at the Slovak University of Technology in Bratislava. In: IWTPV '10. 5th International Workshop on Teaching in Photovoltaics: Prague, Czech Republic, 25.-26.3.2010. - Prague: Czech Technical University, 2010. - ISBN 978-80-01-04532-9. - p. 57-62.
- [2] ŠÁLY, V. - PACKA, J. - RUŽINSKÝ, M. - PERNÝ, M. - KUSKO, M.: Photovoltaics at Faculty of Electrical Engineering and Information Technology STU Bratislava. In: Power Engineering 2010. Renewable Energy Sources: 1st. International Scientific Conference. Tatranské Matliare, Slovak Republic, 18-20.5.2010 - Bratislava: STU, 2010. - ISBN 978-80-89402-24-3, CD-Rom.
- [3] KUSKO, M.: The Influence of Counter Electrode Topology Alternation on Selected Parameters of Poly-SI PV Cells. In: ELITECH'10: 12th Conference of Doctoral Students. Bratislava, Slovak Republic, 26.5.2010 - Bratislava: STU, 2010. - ISBN 978-80-227-3303-8. - CD-Rom.
- [4] PERNÝ, M. - KUSKO, M. - ŠÁLY, V. - PACKA, J.: PV Concentrator Cells Complex Impedance under the Bias in the Dark. In: 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Honolulu, 20-25.6.2010. - Piscataway: IEEE, 2010. - ISBN 978-1-4244-5891-2. - CD-Rom.
- [5] ĎURIŠ, T. - ŠÁLY, V. - ĎURMAN, V. - PACKA, J. - PERNÝ, M. - KUSKO, M. - BAŘINKA, R.: Assessment of PV Module Encapsulant as an Insulation System. In: 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference/ 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion: Valencia, Spain, 6.-10.9.2010. - München: WIP-Renewable Energies, 2010. - ISBN 3-936338-26-4. - p. 4056-4059.
- [6] KUSKO, M. - ŠÁLY, V.: Compraison of AC and DC Parameters of poly-Si PV Cells with Alternative Top Electrode Topology. In: Dielectric and Insulating Systems in Electrical Engineering: 18th International Conference DISEE 2010. Demänovská Dolina, Slovak Republic, 22.-24.9.2010 - Bratislava: STU, 2010. - ISBN 978-80-227-3366-3. - p. 178-181.
- [7] ŠÁLY, V. - PACKA, J. - RUŽINSKÝ, M. - PERNÝ, M. - KUSKO, M. - DURNÝ, R.: Activities in Area of Photovoltaics at FEI STU in Bratislava. In: EE časopis pre elektrotechniku a energetiku. - ISSN 1335-2547. - Vol. 16. No. 4 (2010), 10-11, 24.
- [8] PERNÝ, M. - ŠÁLY, V. - KUSKO, M. - RUŽINSKÝ, M. - SMITKOVÁ, M.: Complex Impedance of PV Cells and Its Voltage and Temperature Dependence at the Dark Condition. In: Energetika. - ISSN 0375-8842. - Vol. 60 (2010), p. 573-575.
- [9] KUSKO, M. - ŠÁLY, V.: Ac and Dc Response of Non-Standard Poly-Si Solar Cells. In: 5th Czech Photovoltaic Conference: Brno, 10.-13.12.2010. - Rožňov pod Radhoštěm: Czech RE Agency, 2010. - ISBN 978-80-254-8906-2. - p. 94-97.
- [10] KUSKO, M. - ŠÁLY, V.: Investigation of Electronic Properties of Crystalline Silicon Solar Cells. In *ISSE 2011. 34th International Spring Seminar on Electronics Technology: Tatranská Lomnica, Slovakia, 11-15 May 2011*. Piscataway: IEEE, 2011, s. 202-205. ISBN 978-1-4577-2111-3.
- [11] KUSKO, M. - ŠÁLY, V.: Investigation of Electronic Properties of Crystalline Silicon Solar Cells. In *Abstracts Proceedings "New Trends in Micro/Nanotechnology": 34th International Spring Seminar on Electronics Technology, High Tatras, Slovakia, May 11-15, 2011*. Košice: TU Košice, 2011, s. 250. ISBN 978-80-553-0646-9.
- [12] SOKLSKÝ, M. - KAISER, M. - CÍRAK, J. - KUSKO, M.: Construction and Characterization of DSSC Based on Blackberry Dye. In *Power Engineering 2011. Renewable Energy Sources 2011: Tatranské Matliare, Slovakia, June 7-9, 2011*. Bratislava: Slovak University of Technology in Bratislava, 2011, ISBN 978-80-89402-38-0.
- [13] KUSKO, M. - ŠÁLY, V. - VÁRY, M.: Electric Behaviour of Silicon Solar Cells with Metal Fingers on Grain Bondaries. In *Power Engineering 2011. Renewable Energy Sources 2011: Tatranské Matliare, Slovakia, June 7-9, 2011*. Bratislava: Slovak University of Technology in Bratislava, 2011, ISBN 978-80-89402-38-0.

- [14] SOKOLSKÝ, M. - KAISER, M. - KUSKO, M. - CIRÁK, J.: Anthocyanines as Light Harvesters in the Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cell. In *APCOM 2011. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 17th International Conference. Nový Smokovec, Slovak Republic, June 22-24, 2011*. Žilina: Žilinská univerzita, 2011, s. 276-279. ISBN 978-80-554-0386-1.
- [15] ŠÁLY, V. – PACKA, J. – ĎURMAN, J. – VÁRY, M. – PERNÝ, M.: Photovoltaic Research within Centre of Excellence Activities at STU Bratislava. In *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference: Hamburg, Germany, 5-9 September 2011*. München: WIP-Renewable Energies, 2011, s. 4668-4671. ISBN 3-936338-27-2.
- [16] KUSKO, M. – ŠÁLY, V. – PERNÝ, M. – FRANTÍK, O. – HLADÍK, J. – HANÁK, K.: Approximation of Si-Based PV Module Output Parameters by Comparison of Different Translation Techniques. In *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: Proceedings, Frankfurt, Germany, 24-28 September 2012*. München: WIP, 2012, s. 3225-3228. ISBN 3-936338-28-0.
- [17] PERNÝ, M. – ŠÁLY, V. – KUSKO, M.: Aplikácie impedančnej spektroskopie pri skúmaní fotovoltických článkov. *Energie 21 Roč. 4, č. 6*. s. 30-33. ISSN 1803-0394.
- [18] KUSKO, M. – PERNÝ, M. – ŠÁLY, V.: Dark and under Illumination Electric PV Parameters of Modified Solar Cells. *Elektroenergetika: medzinárodný vedecký a odborný časopis pre elektroenergetiku Vol. 4, No. 2*. s. 5-7. ISSN 1337-6756.
- [19] SOKOLSKÝ, M. - KUSKO, M. - KAISER, M. - CIRÁK, J.: Fabrication and Characterization of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Natural Organic Dyes. *Elektroenergetika: medzinárodný vedecký a odborný časopis pre elektroenergetiku Vol. 4, No. 2*. s. 26-29. ISSN 1337-6756.
- [20] VÁRY, M. – PERNÝ, M. – ŠÁLY, V. – PACKA, J. – ĎURMAN, J.: Organic Semiconductors for Solar Cells - an Overview. *Elektroenergetika: medzinárodný vedecký a odborný časopis pre elektroenergetiku Vol. 4, No. 3*. s. 14-16. ISSN 1337-6756.
- [21] Kusko, M. - Šály, V. - Perný, M.: Comparison of Translation Techniques by PV Module Diagnostics at Outdoor Conditions. *Electrotehnica, Electronica, Automatica Vol. 61, nr. 2*. s. 45-50. ISSN 1582-5175.
- [22] KUSKO, M. – PORUBA, A. – ASHCHEULOV, P. – FENDRYCH, F.: Diamond photo-electrode based on Si-NCD hetero-structure for direct water splitting, *JMO - Jemná optika a mechanika (Fine mechanics and optics)*, 4/2013, ISSN 0447-6441, pp: 117-119.
- [23] KUSKO, M. - ASHCHEULOV, P. - PORUBA, A. - FENDRYCH, P. - ČECH, B. - MOJROVA, B. - J. ŠENKÍŘ, J.: Direct water splitting using Si/NCD heterostructure in combination with PV array for potential enhancement. 28th EUPVSEC, Paris, 30th Sep – 4th Oct. 2013, Proceedings 1AV.1.22.
- [24] HLADÍK, J. – KUSKO, M. – PORUBA, A – ČECH, P. – BAŘINKOVÁ, P. – BAŘINKA, R. – ŠENKÝŘ, J. – WOSTRÝ, P.: Front side metallization for c-Si solar cells-copper wire and conductive adhesive approach. 28th EUPVSEC, Paris, 30th Sep – 4th Oct. 2013, Proceedings 2DV.3.46.
- [25] ASHCHEULOV, P. – KUSKO, M. - FENDRYCH, P. - PORUBA, A. – TAYLOR, A. – JÄGER, A. – FEKETE, L. – KRAUS, I. – KRATOCHVÍLOVÁ, I.: Nanocrystalline diamid on Si solar cells for direkt photoelectrochemical water splitting. *Phys. Status Solidi A* 211, No. 10, 2347-2352 (2014) / DOI 10.1002/pssa.201431177.