



**ČVUT**

ČESKÉ VYSOKÉ  
UČENÍ TECHNICKÉ  
V PRAZE

**F3**

**Fakulta elektrotechnická  
Katedra měření**

**Diplomová práce**

# **Využití organických materiálů pro nové fotovoltaické články**

**Bc. Štěpán Štafl**  
Inteligentní budovy

**Praha 2024**

**Vedoucí práce: RNDr. Branislav Dzurňák, Ph.D.**



## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Štafl** Jméno: **Štěpán** Osobní číslo: **491934**  
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**  
Zadávací katedra/ústav: **Katedra měření**  
Studijní program: **Inteligentní budovy**

## II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

**Využití organických materiálů pro nové fotovoltaické články**

Název diplomové práce anglicky:

**Use of organic materials for new photovoltaic cells**

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše publikací k problematice využití organických materiálů pro fotovoltaiku, i v kombinaci s křemíkem (mechanismy tunelování, FRET)
2. Příprava vzorků metodami nanášení tenkých vrstev – vzorky budou připraveny z roztoků organických molekul nanášením na křemíkové substráty
3. Studium optických a povrchových vlastností připravených vzorků – měření Kelvinovou sondou, měření absorpčních a fluorescenčních spekter
4. Analýza a diskuse výsledků, návrh využití navrhovaných prototypů do budov (BIPV)

Seznam doporučené literatury:

1. A. McEvoy, T. Markvart, L. Castaner, Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications, Academic Press, 2012
2. R. R. Chance, A. Prock, R. Silbey, Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces, Adv. Chem. Phys., Vol. 37, John Wiley and Sons, 1978

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

**RNDr. Branislav Dzurňák, Ph.D. katedra elektrotechnologie FEL**

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **15.02.2024**

Termín odevzdání diplomové práce: \_\_\_\_\_

Platnost zadání diplomové práce:

**do konce letního semestru 2024/2025**

\_\_\_\_\_  
RNDr. Branislav Dzurňák, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

\_\_\_\_\_  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

\_\_\_\_\_  
prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_  
Podpis studenta



## Poděkování / Prohlášení

Chtěl bych poděkovat vedoucímu  
mojí práce RNDr. Branislavu Dzurňá-  
kovi, Ph.D. za odborné vedení a věcné  
diskuze a doc. RNDr. Františku Tro-  
jánkovi, Ph.D. za možnost použití  
spektroskopických měřicích přístrojů  
na MFF UK. Dále děkuji své rodině  
za podporu během mého studia.

Prohlašuji, že jsem předloženou prá-  
ci vypracoval samostatně a že jsem  
vedl veškeré použité informační zdroje  
v souladu s Metodickým pokynem o do-  
držování etických principů při přípravě  
vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne .....

.....

## Abstrakt / Abstract

Tato diplomová práce se zaměřuje na senzitivizaci a pasivaci křemíku pomocí organických materiálů pro využití ve fotovoltaice. Je popsán současný stav poznání obou mechanismů a v experimentálních částech jsou nanášeny tenké organické vrstvy na úlomky monokrystalických křemíkových waferů. Ze změřených dat senzitivizovaného křemíku je vyhodnocen nezářivý přenos energie mezi fluorescenčním materiálem a křemíkem. Jev senzitivizace je zkoumán z důvodu své vysoké účinnosti a může vést k úspoře tloušťky křemíku. Dále tato práce zahrnuje část věnovanou pasivaci povrchu křemíku, kde jsou měřeny vzorky s vrstvou grafen oxidu a diskutován potenciál tohoto materiálu pro pasivaci. Na závěr je zhodnoceno možné použití zkoumaných mechanismů pro fotovoltaiku integrovanou do budov (BIPV).

**Klíčová slova:** Křemík, fotovoltaika, senzitivizace, přenos energie, fluorescenční spektroskopie, streak kamera, povrchová pasivace, Kelvinova sonda, grafen oxid, BIPV.

This thesis focuses on sensitizing and passivating silicon with organic materials for photovoltaic applications, exploring the current knowledge of both mechanisms. In the experimental sections, it applies thin organic layers to fragments of monocrystalline silicon wafers. The measurements help evaluate the non-radiative energy transfer from the fluorescent material to silicon, known as silicon sensitization. This phenomenon is studied for its high efficiency and can lead to a reduction in silicon thickness. Additionally, it includes a section on surface passivation, measuring samples with a graphene oxide layer and discussing the potential of this material for passivation. Finally, it evaluates the application of these mechanisms for Building Integrated Photovoltaics (BIPV).

**Keywords:** Silicon, photovoltaics, sensitization, energy transfer, fluorescence spectroscopy, streak camera, surface passivation, Kelvin probe, graphene oxide, BIPV.

**Title translation:** Use of organic materials for new photovoltaic cells

# Obsah /

<b>1 Úvod</b>	<b>1</b>		
<b>2 Současné poznání</b>	<b>3</b>		
2.1 Křemík a absorpce světla . . . . .	3		
2.1.1 Pásová struktura křemíku . . . . .	4		
2.1.2 Generace nosičů náboje . . . . .	4		
2.1.3 Rekombinace . . . . .	5		
2.1.4 Pasivace povrchu křemíku . . . . .	5		
2.2 PV technologie založené na organických materiálech . . . . .	6		
2.2.1 Barvivem senzitivizované solární články . . . . .	7		
2.2.2 Organické fotovoltaické články . . . . .	8		
2.3 Senzitivizace křemíku organickými materiály . . . . .	9		
<b>3 Senzitivizace křemíku – Teoretická část</b>	<b>10</b>		
3.1 Fluorescence . . . . .	10		
3.2 Parametry luminoforů . . . . .	11		
3.2.1 Spektra absorpce a fluorescence . . . . .	11		
3.2.2 Měření ustálené fluorescence . . . . .	12		
3.3 Dohasínání fluorescence a přenos energie . . . . .	13		
3.3.1 Rezonanční přenos energie Försterova typu . . . . .	14		
3.3.2 Tunelování fotonů . . . . .	15		
3.4 Metody časově rozlišené laserové spektroskopie . . . . .	15		
3.4.1 Fluorescenční spektrometry . . . . .	15		
3.4.2 Rozmítací kamera . . . . .	16		
3.5 Metody nanášení tenkých vrstev . . . . .	17		
3.5.1 Drop casting . . . . .	17		
3.5.2 Spin coating . . . . .	18		
3.5.3 Metoda Langmuira a Blodgettové . . . . .	18		
<b>4 Senzitivizace křemíku – Praktická část</b>	<b>20</b>		
4.1 Použité přístroje . . . . .	20		
4.2 Příprava vzorků . . . . .	20		
4.2.1 Výběr, řezání a čištění křemíku . . . . .	20		
4.2.2 Nanášení vrstvy PMMA . . . . .	21		
4.2.3 Nanášení vrstvy fluorescenčního barviva . . . . .	22		
4.3 Měření . . . . .	23		
4.3.1 Měření tloušťky a rovnoměrnosti vrstev . . . . .	23		
4.3.2 Časově rozlišené měření fluorescence . . . . .	25		
4.3.3 Měření fluorescenčního spektra . . . . .	29		
4.4 Vyhodnocení měření . . . . .	30		
<b>5 Pasivace křemíku – Teoretická část</b>	<b>32</b>		
5.1 Grafen a oxid grafenu . . . . .	32		
5.1.1 Grafen oxid . . . . .	32		
5.2 Pasivace vrstvou GO . . . . .	33		
5.3 Charakterizace vlastností vrstvy . . . . .	33		
5.4 Měření doby života minoritních nosičů . . . . .	33		
5.5 Hodnocení pasivačního efektu Kelvinovou sondou . . . . .	34		
<b>6 Pasivace křemíku – Praktická část</b>	<b>36</b>		
6.1 Použité přístroje . . . . .	36		
6.2 Příprava vzorků . . . . .	36		
6.2.1 Leptání oxidové vrstvy . . . . .	37		
6.2.2 Nanášení vrstvy GO . . . . .	37		
6.3 Měření . . . . .	37		
6.3.1 Měření povrchových vlastností elipsometrem a AFM . . . . .	38		
6.3.2 Měření povrchového fotonapětí Kelvinovou sondou . . . . .	39		
6.4 Vyhodnocení měření . . . . .	41		
<b>7 Diskuze</b>	<b>42</b>		
7.1 Diskuze k senzitivizaci křemíku . . . . .	42		
7.2 Diskuze k pasivaci křemíku GO . . . . .	43		
7.3 Použití v BIPV . . . . .	45		
<b>8 Závěr</b>	<b>46</b>		
<b>Literatura</b>	<b>48</b>		
<b>A Zkratky a symboly</b>	<b>57</b>		

## Tabulky / Obrázky

<b>4.1</b> Použité přístroje pro senzitivaci křemíku.....	20
<b>4.2</b> Určené hmotnostní poměry PMMA a toluenu .....	21
<b>4.3</b> Tloušťka povrchové vrstvy vzorků .....	24
<b>4.4</b> Doba dohasínání fluorescence..	28
<b>6.1</b> Použité přístroje pro pasivaci křemíku.....	36
<b>6.2</b> Drsnost povrchu měřená AFM před a po nanesení GO..	39
<b>6.3</b> Vypočítané hodnoty proudové hustoty a rychlosti povrchové rekombinace .....	41
<b>1.1</b> Nejlepší laboratorní účinnost PV článků .....	1
<b>2.1</b> Solární spektrum AM1.5G .....	3
<b>2.2</b> Pásová struktura křemíku .....	4
<b>2.3</b> Absorpční koeficient a absorpční hloubka křemíku.....	4
<b>2.4</b> Principiální schéma DSSC .....	7
<b>2.5</b> Principiální schéma OPV .....	8
<b>3.1</b> Jablonského diagram fluorescence a fosforescence .....	10
<b>3.2</b> Absorpční a emisní spektrum fluorescenčního barviva .....	12
<b>3.3</b> Míra útlumu v závislosti na vzdálenosti od křemíku .....	13
<b>3.4</b> Mechanismus FRET .....	14
<b>3.5</b> Mechanismus tunelování fotonů.....	15
<b>3.6</b> Princip funkce fluorescenčního spektrometru.....	16
<b>3.7</b> Princip funkce rozvírací kamery .....	17
<b>3.8</b> Princip depozice metodou rotačního nanášení .....	18
<b>3.9</b> Princip depozice metodou Langmuira a Blodgettové .....	19
<b>4.1</b> Rotační nanášec Laurell WS-650 .....	22
<b>4.2</b> Vytvořené vzorky barvivem senzitivovaného křemíku .....	23
<b>4.3</b> Spektroskopický elipsometr J. A. Woollam M2000.....	24
<b>4.4</b> Tloušťka povrchové vrstvy vzorků .....	25
<b>4.5</b> Spektroskop PicoQuant FluoroTime 200 .....	26
<b>4.6</b> Uspořádání spektroskopického měření na MFF UK .....	26
<b>4.7</b> Doba dohasínání – měření PicoQuant .....	27
<b>4.8</b> Doba dohasínání – měření streak kamerou .....	28
<b>4.9</b> Absorpční a emisní spektrum Lumogenu Red 305.....	29
<b>4.10</b> Fluorescenční spektra vzorků z měření dvěma různými přístroji .....	30



<b>4.11</b>	Doba dohasínání v závislosti na vzdálenosti luminoforu od substrátu .....	31
<b>5.1</b>	Chemická struktura grafenu a grafen oxidu .....	32
<b>5.2</b>	Přístroj Sinton WCT-120 .....	34
<b>5.3</b>	Rezistivita křemíku v závislosti na dopování .....	35
<b>6.1</b>	Disperze GO v etanolu a připravené vzorky .....	37
<b>6.2</b>	Měření odrazivosti povrchu ....	38
<b>6.3</b>	Měření drsnosti povrchu AFM .	38
<b>6.4</b>	Uspořádání měření s Kelvinovou sondou .....	39
<b>6.5</b>	Závislost intenzity osvětlení na fotonapětí .....	40
<b>6.6</b>	Závislost intenzity osvětlení na fotonapětí po 2 týdnech ....	40
<b>7.1</b>	Návrh použití senzitivace u luminiscenčních solárních koncentrátorů .....	45

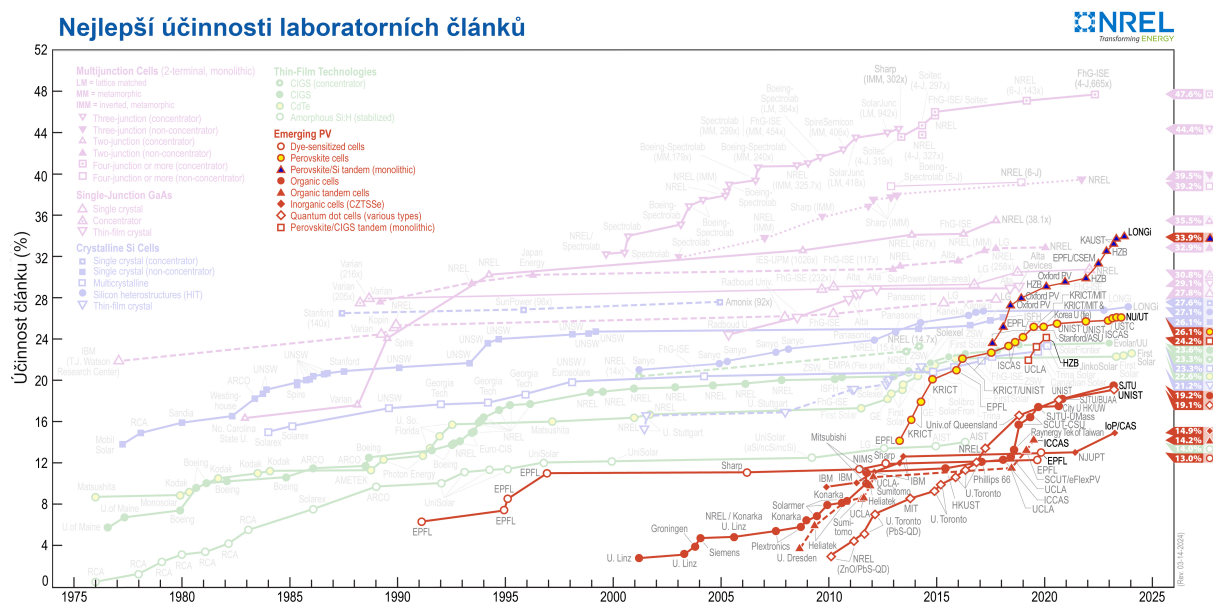


# Kapitola 1

## Úvod

V České republice má využití slunečního záření oproti jiným obnovitelným zdrojům energie velký potenciál. V dnešní době vysokých cen za energie lze instalací fotovoltaických (PV) elektráren snížit cenu elektřiny a vidíme také, že nových elektráren celosvětově přibývá [1–2]. Předpoklad podílu výroby PV a větrných elektráren na celosvětové výrobě elektrické energie pro rok 2028 je 25 % [3]. PV systémy bývají nejčastěji řešeny montáží fotovoltaických polí na střechy rodinných domů nebo průmyslových hal, případně přímo na zemědělskou půdu a brownfieldy.

Účinnost PV systémů se stále pomalými kroky zvyšuje. Kromě hodnocení účinnosti bude také postupem času zesilovat důraz na maximální využití slunečního záření a snižování spotřeby materiálu v návaznosti na požadavky Evropské Unie z hlediska udržitelnosti a cirkulární ekonomiky. Pro tuto ideu se hledají jiné technologie oproti běžným monokrystalickým křemíkovým (c-Si<sup>1</sup>) modulům s účinností dosahující běžně 21–24 % a laboratorně nejlepší účinností 27 % [4].



**Obrázek 1.1.** Historie účinnosti PV technologií se zvýrazněním rozvíjejících se (*emerging*) technologií. [4] (upraveno)

Tato práce se zabývá studiem alternativních metod využití křemíku ve spojení s organickými materiály pro použití ve fotovoltaice s ohledem na využití v budovách (BIPV – *building integrated photovoltaics*). Historický vývoj alternativních PV technologií s vysokou teoretickou účinností je na obrázku 1.1. Přestože cena běžných c-Si modulů již během posledních let výrazně klesla (v roce 2023 meziročně o 50 % [3]), výzkum v oblasti fotovoltaiky se snaží nadále zlepšovat účinnost a technologii výroby PV článků

<sup>1</sup> Označení c-Si bude v této práci zahrnovat pouze monokrystalické a ne polykrystalické křemíkové články, které již nejsou dnes dominantní.

a modulů. Teoretická maximální účinnost křemíkových článků s jedním PN přechodem podle Shockley–Queisserova limitu, který uvažuje solární spektrum AM1.5G, se uvádí 31,6 %, přičemž maximum pro jednopřechodové články je 33,7 % [5]. Většina křemíkových modulů je v současnosti vyráběna mimo Evropskou Unii (Čína produkuje 75 % modulů [1]), proto se hledají řešení k omezení závislosti na importovaném zboží.

Tato práce se zabývá maximalizací využití solárního záření prostřednictvím senzitivace a pasivace povrchu křemíku s použitím organických materiálů, jejichž výhodami jsou snadná depozice a nízká cena. Konkrétně je práce rozdělena na dvě části – senzitivaci křemíku organickými fluorescenčními materiály a pasivaci povrchu křemíku grafen oxidem (GO), který prozatím nebyl příliš dopodrobna zkoumán pro toto použití. Zjištěné závěry mohou vést k úspoře materiálu samotného křemíku a nalezení organické alternativy k současně používaným vrstvám pro pasivaci povrchu křemíku. Práce dále obsahuje současný stav poznání v použití organických materiálů a křemíku ve fotovoltaice, diskuzi výsledků s ohledem na BIPV a porovnání s ostatními PV technologiemi.

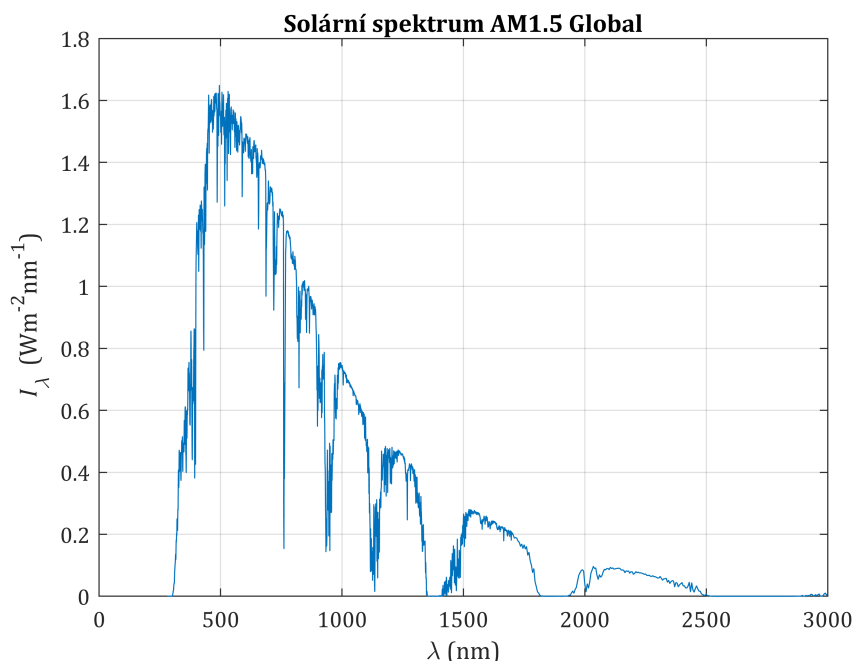
# Kapitola 2

## Současné poznání

Rešerše publikací pro shrnutí současného poznání zahrnuje popis využití organických materiálů ve fotovoltaice a výčet některých PV technologií s těmito materiály. Před touto částí je ještě uveden současný stav poznání použití křemíku v PV kontextu, protože práce bude s křemíkem přímo pracovat. Krátce je popsána teorie k zachytu světla křemíkem, mechanismy rekombinace a dnešní technologie pasivace povrchu křemíku. Toto shrnutí bude sloužit k objasnění okolností k hlavním tématům této práce – senzitivizace a pasivace křemíku organickými materiály.

### 2.1 Křemík a absorpce světla

Tato sekce nemá za cíl dopodrobna popsat funkci a princip výroby c-Si PV článků, je zde pouze krátce zmíněn mechanismus generace nosičů náboje v objemu materiálu a další principy, jejichž znalost bude k této práci zásadní. Křemík je v PV článcích aktivním materiálem, který absorbuje dopadající solární záření a přeměňuje ho ve formě generace párů elektron-díra. Solární spektrum, které dopadá na zemský povrch s intenzitou  $1000 \text{ W/m}^2$ , je na obrázku 2.1 jako spektrum AM1.5G. Toto spektrum zahrnuje vliv průchodu záření 1,5krát masou atmosféry a je součtem přímého a difúzního záření.

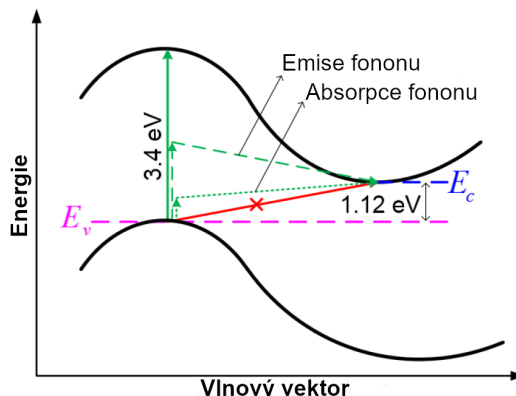


**Obrázek 2.1.** Solární spektrum AM1.5G. [6]

Kvůli nepřímé pásové struktuře není křemík ideálním absorbérem, přesto však je v současnosti na trhu dominantním. K dosažení dobré účinnosti vyžaduje tloušťku článku  $100\text{-}300 \mu\text{m}$  [7].

### 2.1.1 Pásová struktura křemíku

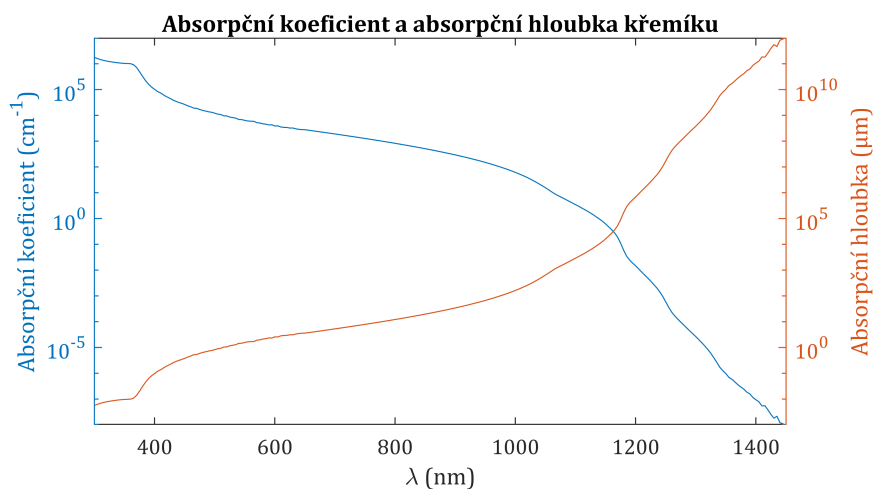
Nepřímá pásová struktura křemíku je zjednodušeně zobrazená na obrázku 2.2. Nejmenší energie pro přechod elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu (zde jako rozdíl maxima energie valenčního pásu  $E_V$  a minima energie vodivostního pásu  $E_C$ ) je 1,12 eV, což odpovídá fotonu o vlnové délce 1108 nm. Přímý přechod mezi těmito energiemi je zakázaný kvůli rozdílnému vlnovému vektoru a je potřebná asistence fononů (kmitů krystalové mřížky), které dodají moment. Pro přímý přechod je nutná energie alespoň 3,4 eV, která odpovídá vlnové délce 365 nm [8].



Obrázek 2.2. Pásová struktura křemíku. [8] (upraveno)

### 2.1.2 Generace nosičů náboje

Z absorpčního koeficientu a absorpční délky na obrázku 2.3 lze vyčíst potřebná tloušťka c-Si článku pro absorpci solárního záření – nižší stovky mikrometrů. Absorpce dále závisí na spektrální odrazivosti povrchu, která se u těchto typů PV článků obvykle snižuje texturací povrchu a antireflexní vrstvou [8]. Pro vytvoření funkčního PV článku se provádí několik dalších operací. Tou zásadní je vytvoření PN přechodu difuzí pro separaci elektronů a děr, a poté vytvoření kontaktů zapečením oxidu z přední a zadní strany. V současnosti se nejčastěji používá technologie PERC s P-typovým křemíkem, ale brzy pravděpodobně ovládne trh technologie TOPCon s N-typovým křemíkem a celkově vyšší účinností a životností [9].



Obrázek 2.3. Absorpční koeficient (modře) a absorpční hloubka křemíku (oranžově). [10]

### ■ 2.1.3 Rekombinace

Každý uvolněný elektron ve vodivostním pásu se nachází v metastabilním stavu a může se vrátit do valenčního pásu s nižší energií. Při tomto ději dochází též k zaplnění volné díry ve valenčním pásu. Tento děj se nazývá rekombinace. Rozlišujeme tři základní druhy rekombinace v objemu polovodičů [11]:

- zářivá rekombinace,
- Augerova rekombinace,
- rekombinace vlivem lokálních center.

Zářivá rekombinace dominuje u polovodičů s přímou strukturou a probíhá tak, že při návratu elektronu z vodivostního pásu do valenčního odevzdá elektron svou energii ve formě vyzářeného fotonu, který má stejnou energii jako zakázaný pás mezi valenčním a vodivostním pásem. Augerova rekombinace spočívá v odevzdání energie elektronu ve vodivostním pásu, který následně snižuje svou energii termalizací zpět na úroveň hranice vodivostního pásu. Rekombinace vlivem lokálních center je způsobena vadami krystalové mřížky, kdy se elektron/díra dostane do zakázaného pásu, a pak zrekombinuje s vyzářením tepelné energie. Tyto druhy rekombinace jsou charakterizovány svou dobou života minoritních nosičů. Celková doba života minoritních nosičů  $\tau_b$  v objemu materiálu (*bulk*) se počítá jako převrácená hodnota součtu převrácených hodnot dob života jednotlivých typů rekombinace a symbolizuje průměrnou dobu mezi vznikem a zánikem minoritních nosičů náboje [11]. Hodnota  $\tau_b$  se pohybuje v rozmezí 1  $\mu\text{s}$  a 1 ms podle kvality waferu a také podle míry dopování – s větším dopováním klesá [12]. Pro málo dopované materiály se doba života určuje také dle vztahu

$$\tau_b = \frac{n_{\Delta}}{R}, \quad (1)$$

kde  $n_{\Delta}$  je koncentrace minoritních nosičů a  $R$  je míra rekombinace (*recombination rate*) [11].

Dalším typem rekombinace, která však neprobíhá v objemu materiálu, je povrchová rekombinace. Ta je způsobena jednak vadami krystalové mřížky vlivem řezání waferů, a jednak nečistotami na povrchu. Snižování povrchové rekombinace má zásadní vliv na celkovou dobu života minoritních nosičů, na které se podílí rekombinace v objemu materiálu i povrchová rekombinace. Ta se snižuje pasivací povrchu [11]. Parametrem pro popis povrchové rekombinace je rychlost povrchové rekombinace  $S$  (*surface recombination velocity*) v jednotkách  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Vztah pro dobu života, která zahrnuje pouze povrchovou rekombinaci do 10  $\mu\text{m}$ , je

$$\tau_s = \frac{W}{2S}, \quad (2)$$

kde  $W$  je tloušťka waferu [7]. Převrácená hodnota součtu převrácených hodnot  $\tau_b$  a  $\tau_s$  dává dohromady celkovou (efektivní) dobu života minoritních nosičů náboje  $\tau_{\text{eff}}$  [7, 13].

### ■ 2.1.4 Pasivace povrchu křemíku

Jak již bylo zmíněno, kromě kvality samotného křemíku, který se dnes vytváří jako monokrystal s vysokou čistotou 6N, je důležité také aplikovat pasivační povrchovou vrstvu za účelem snížení povrchové rekombinace. Běžně povrch krystalu pokrývá nevodivá vrstva oxidu  $\text{SiO}_2$ , která však nemá potřebné pasivační vlastnosti pro použití ve fotovoltaice, takže musí být nahrazena.

Jednou z možností pasivace je rychlá teplotní oxidace při teplotě okolo 1000 °C, při které se vytvoří kvalitnější vrstva  $\text{SiO}_2$ , která však má horší výsledky pro wafery s nízkou rezistivitou a která také probíhá při velmi vysoké teplotě, což je energeticky náročné. Dnes se již tato metoda pro PV aplikaci příliš nepoužívá [14]. Byly vyvinuty další metody s použitím chemického naprašování PECVD (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*) nitridu křemíku  $\text{SiN}_x$  jakožto dielektrika. Výhodou  $\text{SiN}_x$  je také jeho antireflexní schopnost díky možnosti úpravy indexu lomu nanášené vrstvy. Další metodou pasivace je chemická pasivace kyselinami HF a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (*etching*), které však pro PV aplikace nejsou vhodné, protože dochází k okamžitému vzniku oxidu v běžném prostředí [15]. Vedle  $\text{SiN}_x$  je dnes pro pasivaci také používaná vrstva dielektrika  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , která vykazuje velký záporný zabudovaný náboj, a její nanášení je obdobné jako  $\text{SiN}_x$ . PV moduly vyráběny metodou PERC mají ze svrchní strany obvykle vrstvu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a ze spodní strany  $\text{SiN}_x$  [16]. Na výběr pasivační vrstvy má vliv také dopování křemíku – pro P+ povrchy má lepší vlastnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a pro N+ povrchy je lepší  $\text{SiN}_x$  [14]. Hodnoty  $\tau_{\text{eff}}$  se pro pasivační vrstvy  $\text{SiN}_x$  pohybují v rozmezí 35–55  $\mu\text{s}$  [17–18] a pro vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to mohou být i stovky  $\mu\text{s}$  [19–20].

Kromě zmíněných technologií nabývají na pozornosti také pasivační vrstvy z organických materiálů, které nepotřebují při své depozici vysoké teploty a složité nanášecí metody. Bylo dosaženo dobrých výsledků s nanesením alkylových skupin (methyl, ethyl, butyl, iso-propyl) a allylových skupin na Si destičky s  $\tau_{\text{eff}}$  v rozsahu 5–150  $\mu\text{s}$  a  $S$  v rozsahu stovek  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  [21]. Je možné nanášet organické vrstvy přímo na přirozenou vrstvu  $\text{SiO}_2$ , ale častěji se vrstva oxidu odstraňuje leptáním HF a  $\text{NH}_4\text{F}$ . Pro krystalografické orientace křemíku  $\langle 111 \rangle$  se používá 40% roztok  $\text{NH}_4\text{F}$  po dobu 4–6 minut a pro orientace  $\langle 100 \rangle$  se používá 1–2% roztok HF po dobu 1 minuty. Důvodem je vliv na drsnost povrchu. Leptáním se váže na atomy křemíku vodík a vzniká Si-H vrstva, která je na vzduchu stabilní po několik desítek minut, dokud opět nezačne křemík oxidovat [22–23].

## 2.2 PV technologie založené na organických materiálech

Pro širší kontext jsou zde uvedeny alternativní PV technologie využívající organické materiály. Tyto technologie se řadí do 3. generace vývoje fotovoltaiky. Do první generace spadají monokrystalické a polykrystalické Si PV články, do druhé generace jsou řazeny tenkovrstvé PV články, mezi které patří články z CIGS, CdTe a amorfního křemíku (a-Si). Do třetí současné generace řadíme barvivem senzitivované solární články (DSSC – *dye-sensitized solar cell*), organické PV články (OPV – *organic photovoltaics*), perovskity a další technologie, které vycházejí z prvních dvou generací – například tandemové články. Experimentálně u těchto nových technologií bylo dosaženo dobrých vlastností a vysoké účinnosti, ale problémem bývá degradace a nízká ekonomická konkurenceschopnost s c-Si články.

Pro použití v BIPV se dnes uvažují zejména semi-transparentní solární články. Tato technologie kombinuje výhody průhlednosti pro viditelnou část spektra a přeměnu na elektrickou energii – takové články lze integrovat do oken. V současnosti jsou v BIPV používány zejména PV články založené na krystalickém křemíku (c-Si), který ale není zcela transparentní a nezakrývá celou plochu oken. Proto se hledají alternativy, díky kterým by bylo možné vytvářet PV moduly s libovolnou plochou a volitelnou transparentností. Zde se nabízejí technologie s organickými materiály a tenkovrstvé technologie

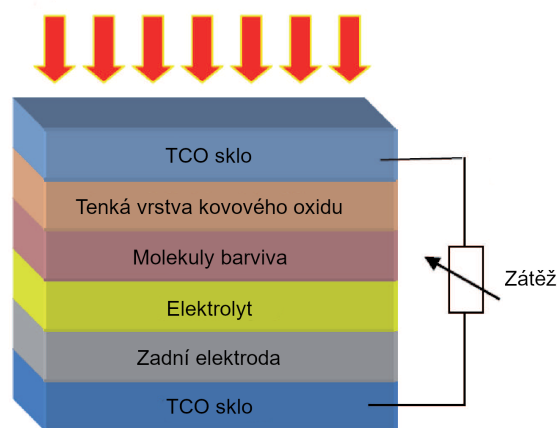


– OPV, DSSC, a-Si nebo CdTe [24]. Cílem je dosáhnout vysoké transparentnosti ve viditelném spektru *APT* (*average photopic transmission*) v poměru s vysokou účinností. Snaha je také využít oblasti UV a NIR (*near infrared*) pro zanechání maximální průhlednosti ve viditelném spektru [25].

Organické materiály se též vyskytují například v luminiscenčních solárních koncentrátoch, ve kterých se absorbuje část spektra a vlivem totálních odrazů uvnitř matrice s vyšším indexem lomu oproti vzduchu se záření koncentruje do stěn koncentrátoru, kam lze umístit PV články [7]. Tato technologie zatím nenašla velké uplatnění, ale fyzikální procesy popsané při jejím zkoumání se aplikují při jiném použití fluorescenčních materiálů – například pro senzitivaci polovodičů.

### 2.2.1 Barvívem senzitivované solární články

Jednou z technologií založené na organických materiálech jsou DSSC. Tato technologie je předmětem rozsáhlého výzkumu po dobu více než třiceti let díky své nízké ceně, nízké toxicitě a snadné výrobě. Účinnost stávajících DSSC dosahuje až 14 %, což ale stále zaostává za účinností první a druhé generace solárních článků [26]. Nevýhodou je degradace elektrolytu pod slunečním zářením a zvýšenou teplotou [27].



**Obrázek 2.4.** Principiální schéma DSSC. [27] (upraveno)

Koncem 60. let bylo objeveno, že elektrický náboj může být generován prostřednictvím osvětlených organických luminiscenčních barviv v elektrochemických člancích a přenosem náboje v objemu DSSC. Následoval rozsáhlý výzkum ZnO monokrystalů a nízká účinnost vedla k optimalizaci povrchu elektrod použitím  $\text{TiO}_2$ , čímž bylo dosaženo DSSC s účinností 7 %. Tyto články, známé též jako Grätzelovy články, byly spoluobjeveny v roce 1988. Brian O'Regan a Michael Grätzel vyrobili zařízení založené na 10 mikrometrech tlustém a opticky průhledném filmu  $\text{TiO}_2$ , potaženém monovrstvou fluorescenčních molekul pro přenos náboje s ideálními spektrálními vlastnostmi pro senzitivaci filmu na zachytávání světla. Celková účinnost přeměny fotonů na proud byla 7,1–7,9 % při simulovaném slunečním světle a 12 % při difúzním denním světle. Teoreticky předpokládaná hodnota účinnosti pro DSSC byla přibližně 20 %, proto byl v průběhu let proveden intenzivní výzkum DSSC s cílem zvýšit účinnost a posílit jejich komercializaci [26].

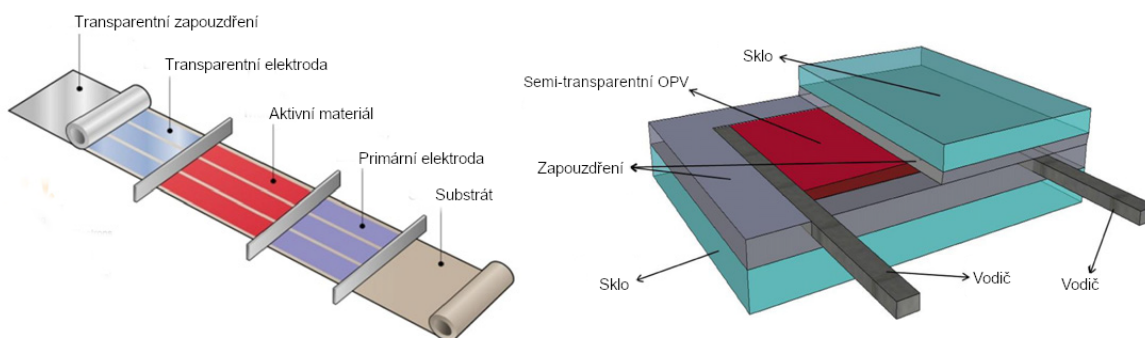
Principiální schéma DSSC je na obrázku 2.4. Skládají se z vodivého skla s TCO (*transparent conductive oxide*), polovodičové fotoanody (například z oxidu titaničitého), fluorescenčního barviva, elektrolytu, zadní elektrody a TCO skla ze zadní strany. V principu dochází k senzitivaci  $\text{TiO}_2$  nábojem z barviva a sběru elektronů elektrolytem. Proces se skládá ze tří kroků: fotoexcitace, transport a regenerace. Barvivo absorbuje

foton a senzitivuje  $\text{TiO}_2$  předáním elektronu, čímž vzniká elektrochemický potenciál mezi  $\text{TiO}_2$  a elektrolytem a začíná téct elektrický proud přes zátěž k zadní elektrodě. Dále dochází k redukci elektrolytu a regeneraci molekul barviva získáním elektronů zpět z elektrolytu. V DSSC je polovodič používán zejména jako přenašeč náboje a generace elektronů je zprostředkována fotosenzitivními materiály [27].

## 2.2.2 Organické fotovoltaické články

Organická fotovoltaika nachází svou aplikaci v semi-transparentních PV člancích. Elektrody bývají provedeny jako sít tenkých vodičů, nebo tenká vrstva vodivého oxidu ITO (*indium tin oxide*). Jako aktivní materiál se používají různé polymery s tloušťkou do 300 nm [28]. Principiální schéma semi-transparentního OPV článku je na obrázku 2.5, kde je vidět také možná aplikace do okenních tabulí.

Princip OPV se skládá ze čtyř kroků: generace, difúze, disociace a transport. Při osvětlení aktivního materiálu dochází k absorpci fotonu a posunutí elektronu do nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu. Zároveň vzniká pozitivně nabitý nosič (díra), který zůstává v nejvyšším obsazeném molekulovém orbitalu. Oba nosiče jsou vzájemně přitahovány a vázány Coulombovými silami, čímž vzniká pár elektron-díra (exciton). Generovaný exciton difunduje přes materiál akceptoru a donoru ke kontaktům. Pokud je ale exciton generován příliš daleko od kontaktů, může dojít k jeho rekombinaci (v ideálním případě by rozměry akceptorů a donorů měly být menší než difúzní délka 4-20 nm). Exciton poté disociuje na volný elektron a díru v prostředí akceptoru, respektive donoru. Volné nosiče jsou následně odděleny vnitřním elektrickým polem způsobeným různými elektrodami [29].



**Obrázek 2.5.** Principiální schéma OPV. Vlevo podrobněji schéma OPV, vpravo zapouzdření ve skle. [28] (upraveno)

Jedna z možných výhod technologie OPV je nižší cena organických aktivních materiálů oproti běžným anorganickým polovodičům. Příkladem používaných materiálů jsou nanostuktury na bázi uhlíku jako jsou fulereny a grafen. Během posledních let byly prezentovány OPV s více donory a akceptory v jedné aktivní vrstvě (*ternary approach*). Při citlivé volbě třetí komponenty ve vrstvě došlo ke zvýšení celkové účinnosti až k 14 % [30]. Nejnověji prezentovaný *ternary* OPV dosáhl s materiálem ITIC (bez fulerenu) hodnoty účinnosti 18 % [31]. Byly také prezentovány barevně neutrální semi-transparentní OPV s použitím ITO jako anody a akceptoru absorbujícího v NIR oblasti, které dosahovaly účinnosti 8,1 % a *APT* 43,3 %. Při použití tenké vrstvy stříbra jako anody došlo k mírnému zelenému zabarvení a zvýšení účinnosti na 10,8 % a *APT* na 45,7 % [32]. Je tedy možné dosáhnout dobré účinnosti s přijatelnou transparentností.

Jedním z dosavadních problémů OPV je však jejich degradace při vystavení článku vlivům vyšší teploty, vlhkosti a UV záření. Dochází k oxidaci, poruchám chemických

vazeb a dalším změnám ve struktuře článku [33]. Z pohledu použití OPV v BIPV je však tato technologie velmi slibná.

## 2.3 Senzitivace křemíku organickými materiály

Jednou ze slibných aplikací organických materiálů je také senzitivace křemíku prostřednictvím přenosu energie z vrstvy fluorescenčního materiálu. Význam slova senzitivace je však v tomto pohledu jiný než u DSSC, u kterých se z barviva přenáší do kovu elektrický *náboj*, kdežto v případě senzitivace křemíku se tím nazývá přenos *energie*.

Během posledních několika let se věnuje pozornost popisu dějů, vedoucích zejména k nezářivému přenosu energie mezi fluorescenčním barvivem a křemíkem. Protože se ukazuje, že účinnost přenosu dosahuje až 90 %, tak se tato oblast výzkumu jeví jako velmi zajímavá a může vést například ke snížení tloušťky c-Si článků z důvodu snížení potřebné absorpční hloubky [34–35]. Více se tomuto tématu věnuje kapitola 3, kde je současný stav poznání spojen s teoretickými znalostmi.

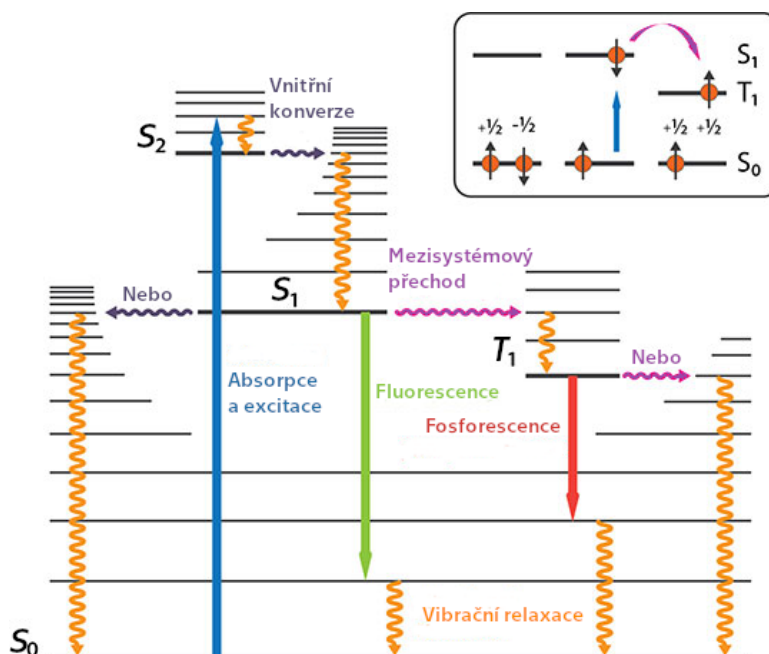
# Kapitola 3

## Senzitizace křemíku – Teoretická část

V této kapitole budou popsány mechanismy dějů, které se týkají optických a dalších fyzikálních vlastností organických materiálů ve spojení s křemíkem pro jeho senzitivaci. Jedná se zejména o mechanismy zachytu světla a přenos energie do objemu křemíku, ve kterém následně dochází k uvolnění volných elektronů a vytvoření prostorového náboje. Kromě zmíněných principů jsou zde popsány také metody měření charakteristických parametrů fluorescence a metody nanášení tenkých vrstev.

### 3.1 Fluorescence

Tato část práce bude využívat organické materiály se schopností fluorescence (chromofory/luminofory). Fluorescence je proces, při kterém dochází k excitaci molekul ze základní elektronové hladiny na vyšší hladinu vlivem dopadajícího záření o vhodné vlnové délce, a následně emisi fotonů. Fluorescence je první kategorií fotoluminiscence – tou druhou je fosforescence [36]. Změny energetických stavů (též absorpce a emise záření) lze zobrazit názorně pomocí Jablonského diagramu na obrázku 3.1. Elektronové stavy jsou uspořádány svisle podle energie a vodorovně sdruženy podle spinové multiplicity. Nezářivé přechody jsou znázorněny vlnitými šipkami a zářivé přechody přímými šipkami [37]. Fluorescence a fosforescence se vzájemně liší v mechanismu emise a návratu elektronu z excitovaného do základního stavu.



**Obrázek 3.1.** Jablonského diagram ukazující mechanismus fluorescence a fosforescence včetně změn orientace elektronových spinů (vpravo nahoře). [37] (upraveno)

Proces probíhá tak, že nejprve je excitován elektron ze základního singletového stavu  $S_0$  absorpcí fotonu s dostatečnou energií. Excitace může vést k tomu, že elektron obsadí různé vibrační úrovně excitovaného stavu v závislosti na vlnové délce absorbovaného fotonu. Excitovaný elektron relaxuje na vibrační neaktivní úrovně nejnižšího excitovaného stavu prostřednictvím série neradiačních přechodů (vibrační relaxace a vnitřní konverze). Jedná se o singletové hladiny  $S_1$  a  $S_2$ , pro které jsou elektronové spiny orientované antiparalelně, nebo o tripletové hladiny  $T_1$ , u kterých je spin elektronů orientován paralelně. Mezisystémový přechod mezi singletovými a tripletovými hladinami je reverzibilní a dochází při něm ke změně spinu [36].

Z těchto vyšších energetických hladin se luminofor vrací do základního stavu  $S_0$ . Pro fluorescenci obvykle z  $S_1$  a pro fosforescenci z  $T_1$ . Při tom může docházet k emisi fotonu s nižší energií oproti absorbovanému fotonu. V případě fluorescence je tento návrat velmi rychlý ( $\sim 10$  ns) – to také pro charakterizaci vyžaduje použití pulzních laserů a kvalitní spektroskopické měřicí přístroje s rozlišením v jednotkách nanosekund. V případě fosforescence mají elektronové páry stejný spin, návrat je zakázaný a trvá delší dobu (milisekundy až sekundy) [36]. V dalších částech se fosforescenci nebudeme věnovat, protože není pro použití ve fotovoltaice vhodná.

## 3.2 Parametry luminoforů

Pro použití ve fotovoltaice je podstatné, aby luminofory absorbovaly část spektra slunečního záření – v praxi se pro PV účely uvažuje spektrum AM1.5G, které již bylo zmíněno a je na obrázku 2.1. Absorpční spektrum by mělo být co nejširší a emisní spektrum vhodné pro daný typ polovodiče a jeho spektrální odezvě, pokud uvažujeme použití pro senzitivizaci. Požadavkem je také vysoká hodnota kvantového výtěžku  $Q$ , který je daný poměrem absorbovaných a emitovaných fotonů za sekundu. Pro dosažení dlouhé životnosti je důležité, aby luminofory významně nedegradovaly pod slunečním zářením [7].

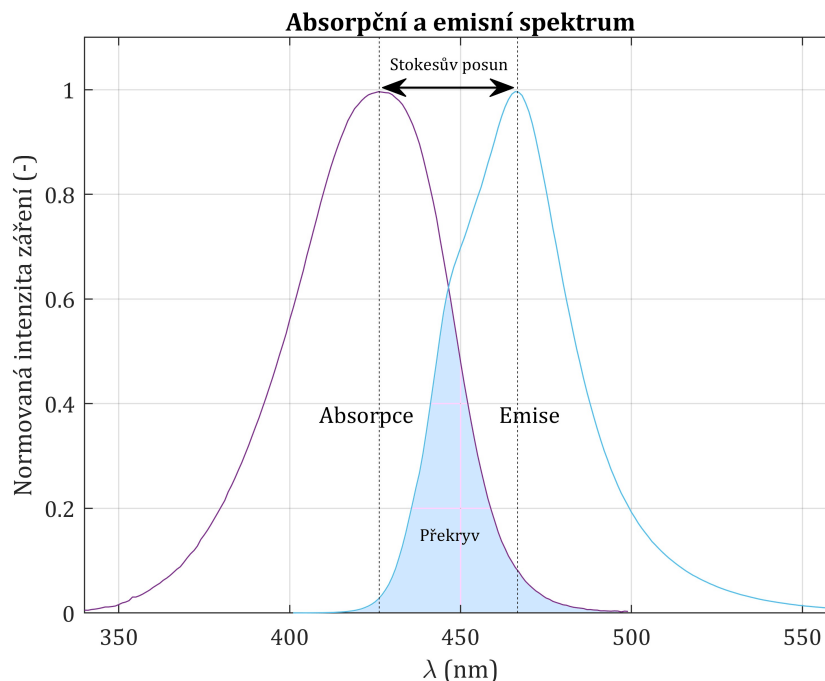
Dříve se jako luminofory více využívaly anorganické ionty – ty ale neměly vhodná emisní spektra pro PV aplikace a měly nízkou hodnotu absorpce. Dnes se často využívají organické molekuly na bázi perylenu, coumarinu nebo například rhodaminu. Peryleny a rhodaminy vykazují vysoké hodnoty  $Q$  – i více než 90 % [38]. Nevýhodou organických barviv je nižší stabilita pod slunečním zářením [39]. Další možnou formou aplikace luminoforů je jejich zapouzdření do oxidu ve formě kvantových teček (*quantum dots*). Výhodou kvantových teček je větší stabilita pod slunečním zářením a nevýhodou nižší hodnota  $Q$  [40].

### 3.2.1 Spektra absorpce a fluorescence

Pro popis vlastností luminoforů se také používají absorpční a fluorescenční spektra, jakožto informace o tom, jakou část záření luminofory mohou pohltit a v jaké části budou vyzařovat. Energie emitovaných fotonů je obvykle menší než energie excitační, jak je také vidět na Jablonského diagramu na obrázku 3.1, z důvodu vibračních relaxací. To také znamená posun fluorescenčního spektra k vyšším vlnovým délkám, který se nazývá Stokesův posun. Je určován jako rozdíl vlnové délky maxima fluorescenčního spektra a maxima absorpčního spektra [36].

Fluorescenční spektra jsou prezentována jako emisní spektra – jedná se o graf fluorescenční intenzity (často normované) vzhledem k vlnové délce. Na obrázku 3.2 je spolu s emisním spektrem znázorněno absorpční spektrum fluorescenčního organického barviva Coumarin 314. Emisní spektra se obecně liší podle chemické struktury látky

a solventu, ve kterém je rozpuštěno. Dále je v grafu názorně zobrazen Stokesův posun a překryv absorpčního a emisního spektra, který souvisí s možnou opětovnou absorpcí (reabsorpcí), kdy emitovaný foton může mít dostatečnou energii na to, aby byl znovu absorbován. Tento proces je považován za ztrátový, protože dochází ke snižování energie emitovaných fotonů. Absorpční a emisní spektra jsou vzájemně zrcadlově převrácena [36].



**Obrázek 3.2.** Absorpční a emisní spektrum fluorescenčního barviva Coumarin 314.

### 3.2.2 Měření ustálené fluorescence

Pro zjištění fluorescenčních (emisních) spekter je obvykle prováděno ustálené měření fluorescence, při kterém je měřený vzorek kontinuálně osvětlován a současně také snímán jeho fluorescenční signál. Striktně řečeno, pozorování ustáleného stavu je průměrem časově rozlišených dějů v čase s danou intenzitou osvětlení (časově rozlišené měření je popsáno v části 3.4). Ustálená intenzita fluorescence  $I_{SS}$  souvisí s dobou života fluorescence  $\tau$  a intenzitou  $I_0$  (intenzita v čase  $t = 0$  po excitačním pulzu) vztahem

$$I_{SS} = \int_0^{\infty} I_0 e^{-t/\tau} dt = I_0 \tau. \quad (1)$$

Hodnota intenzity  $I_0$  závisí především na koncentraci luminoforů. Ustálená intenzita  $I_{SS}$  je proporcí doby života  $\tau$ . Té je úměrný také kvantový výtěžek luminoforu  $Q$  [36].

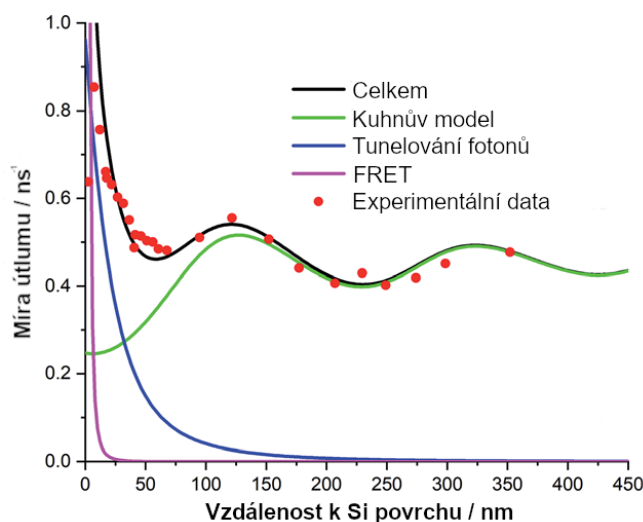
Pro měření fluorescenčních spekter se používají spektrometry, které sestávají z excitačního zdroje (laseru nebo lampy), excitačního monochromátoru (v případě laseru není potřebný), systému uchycení vzorku, emisního monochromátoru a detektoru fotonů. Pro získání fluorescenčního spektra svítí permanentně zdroj světla na nižší vlnové délce a emisní monochromátor mění své nastavení v požadovaném rozsahu [41]. Kromě tohoto způsobu měření lze fluorescenční spektra také získat z časově rozlišeného měření fluorescence integrací přes vlnové délky emisního spektra. Této metodě je věnována část 3.4.

### 3.3 Dohasínání fluorescence a přenos energie

Smyslem nanesení vrstvy tzv. dipólových zářičů na křemík je zlepšení záchytu světla a zvýšení absorpce křemíkového PV článku. Díky tomu může dojít ke snížení tloušťky samotného křemíkového článku [8]. Tato podkapitola se podrobně věnuje dohasínání fluorescence a zejména nezářivému přenosu energie blízko povrchu křemíku, nicméně pro pochopení je doplněn i historický vývoj této problematiky.

Snížování intenzity fluorescence může být také kromě přenosu energie způsobeno nežádoucími ztrátami vlivem interakce luminoforu s jinými molekulami, které se v literatuře popisuje jako *quenching* (tlumení) [36]. Tento jev však není pro tuto práci příliš významný, protože bude použitými metodami minimalizován.

Již v 60. letech minulého století Kuhn [42] provedl sérii experimentů ke studiu přenosu energie mezi kovovým povrchem a monovrstvou fluorescenčních molekul deponovaných metodou Langmuira a Blodgettové s předpokladem nárůstu doby života s klesající vzdáleností [43]. Po Kuhnovi pokračovalo mnoho dalších, kteří nanášeli vrstvy na povrchy zrcadel ze zlata, stříbra nebo mědi. Bylo popsáno, že dochází k interferenci záření dipólů s kovem při vzdálenosti nad 300 nm. Kuhn popsal pomocí klasické mechaniky excitovaný luminofor jako harmonický oscilátor – elektrický dipól je buzen vlastním odraženým zářením od povrchu kovu a zároveň tlumen emisí světla blízko povrchu a přenosu energie z interakcí blízko povrchu (*near field interactions*) [8]. V roce 1978 přišli Chance, Prock a Silbey se svým CPS modelem systému dipól-zrcadlo, který již zahrnoval i interakce blízko kovového povrchu, které zkracují dobu života fluorescence, a opravili tak Kuhnův předpoklad s nárůstem doby života blíže povrchu [44]. Později byla také popsána fluorescence blízko dielektrického materiálu, který vede světlo (například PMMA). Dle [45] docházelo ke snížení fluorescence vlivem elektromagnetických sil produkovaných dielektrickým médiem (dále bude označováno jako světlovod, přestože použití tohoto slova je v češtině trochu jiné).



**Obrázek 3.3.** Fluorescenční míra útlumu (převrácená hodnota doby života  $\tau$ ) v závislosti na vzdálenosti od křemíkového substrátu. Na dohasínání fluorescence se podílejí tři mechanismy – FRET (fialově), tunelování fotonů (modře) a interference světla dle Kuhnova modelu (zeleně). [34] (upraveno)

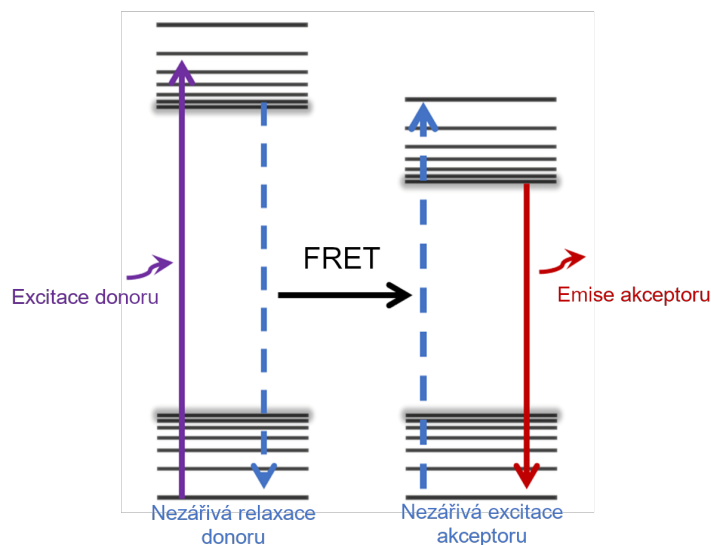
Přenos energie mezi fluorescenčními molekulami a polovodičovým materiálem, kterým je i křemík, může být popsán dvěma typy interakcí: rezonanční přenos energie Försterova typu (FRET – *Förster-type resonance energy transfer*) a interakce dipól-

-světlovod. FRET se objevuje při vzdálenostech luminoforu od polovodiče v řádu jednotek nanometrů a doba života monotónně směřuje k nule. Interakce dipól-světlovod závisí na vlnové délce, takže se objevuje zejména při vzdálenostech stovek nanometrů, a také lze pozorovat v závislosti na vzdálenosti oscilaci emitovaného světla [8]. Oscilace jsou kvalitativně vysvětleny jako důsledek toho, že povrch substrátu působí jako zrcadlo. Interference mezi odraženou vlnou a počáteční vlnou vede k pozorovaným oscilacím v době života [44]. Zářivá interakce typu dipól-světlovod přímo neslouží účelům této práce a nebude jí věnována větší pozornost.

V rozsahu vzdálenosti mezi dominantním působením mechanismu FRET a interakce dipól-světlovod, dochází k dalšímu jevu, který byl nazván tunelování fotonů [34]. Tomuto procesu je věnována jedna z podsekcí. Je tedy zřejmé, že přenos energie probíhá v závislosti na vzdálenosti emitorů od křemíku pomocí tří zářivých/nezářivých procesů, které se mohou doplňovat na celkovém podílu přenesené energie. To je zobrazeno na obrázku 3.3.

### 3.3.1 Rezonanční přenos energie Försterova typu

Oproti zkoumání fluorescence blízko kovů nebylo provedeno tolik práce pro popis fluorescence blízko polovodičů – nejvíce pozornosti bylo věnováno nezářivému přenosu energie při vzdálenostech několika nanometrů [46]. Při této vzdálenosti dochází k uvolnění volných elektronů v polovodiči a vytvoření páru elektron-díra – podobně jako u FRET mezi molekulami, který byl popsán Försterem v roce 1959 [47]. Tento typ rezonančního přenosu energie je významný pro polovodiče s nepřímým přechodem, mezi které patří i křemík, kdy v případě rezonančního přenosu energie není pro přechod elektronu nutná asistence fononů. Tuto výhodu popsal jako první Dexter [8, 48]. V [49] bylo dosaženo s použitím kvantových teček účinnosti nezářivého přenosu energie 65 % a v [34] publikují účinnost přenosu energie nad 90 % pro vzdálenosti emitorů do 1 nm, což je velmi vysoká hodnota účinnosti. Principiálně je tento nezářivý přenos energie znázorněn na obrázku 3.4.



**Obrázek 3.4.** Mechanismus FRET. Nezářivý přenos energie z donoru (může být luminofor) do akceptoru (může být křemík).

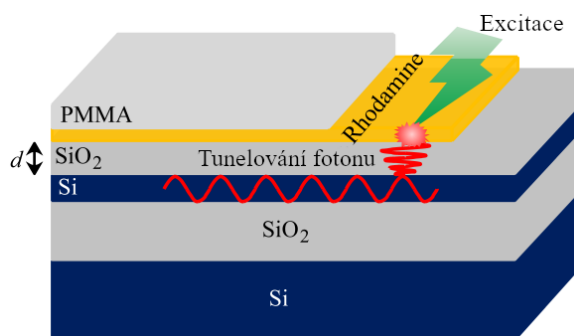
Použitelnost CPS modelu, který byl představen pro kovové substráty, je pro polovodiče nepříliš dobrá, protože valenční pás není plně okupován elektrony, jak je tomu u kovů, takže se nemohou zcela volně pohybovat [8]. Model pro FRET je upravený



CPS model a lze ho charakterizovat jako inverzně kubickou závislost. Pro vzdálenosti do 10 nm již má fitování velkou chybu a model nelze již použít. Dle [34] působí ve vzdálenosti do 5 nm *pravý* FRET a v rozmezí 10-50 nm působí ještě jiný jev – tunelování fotonů.

### 3.3.2 Tunelování fotonů

Tunelování fotonů bylo v [35] popsáno jako možnost záchytu světla (*light trapping*) pro případy tenkovrstvých PV článků, u kterých není možná texturace povrchu, která se dnes běžně provádí u c-Si článků. V případě, že se umístí fluorescenční molekuly do určité vzdálenosti (10-50 nm) od křemíkového substrátu, dochází ke vzniku evanescentní vlny [34], která se vzdáleností ubývá exponenciálně [50]. Vzdálenost je vymezena vzduchem, ale častěji pro PV aplikaci světlovodem (*spacer*). Dochází k podobnému jevu jako u kvantového tunelování přes potenciálovou bariéru. Vliv na tento proces má index lomu *spaceru*, který ovlivňuje totální odrazy v objemu vrstvy. Při vzdálenosti 30 nm luminoforu od křemíku dochází až k 70% injekci fotonů do křemíku prostřednictvím tunelování fotonů [34]. Schématicky je mechanismus tunelování fotonů znázorněn na obrázku 3.5, kde byla vzdálenost vymezena vrstvou SiO<sub>2</sub>.



**Obrázek 3.5.** Mechanismus tunelování fotonů. Přenos energie z luminoforu přes vrstvu SiO<sub>2</sub> do akceptoru Si. [51] (upraveno)

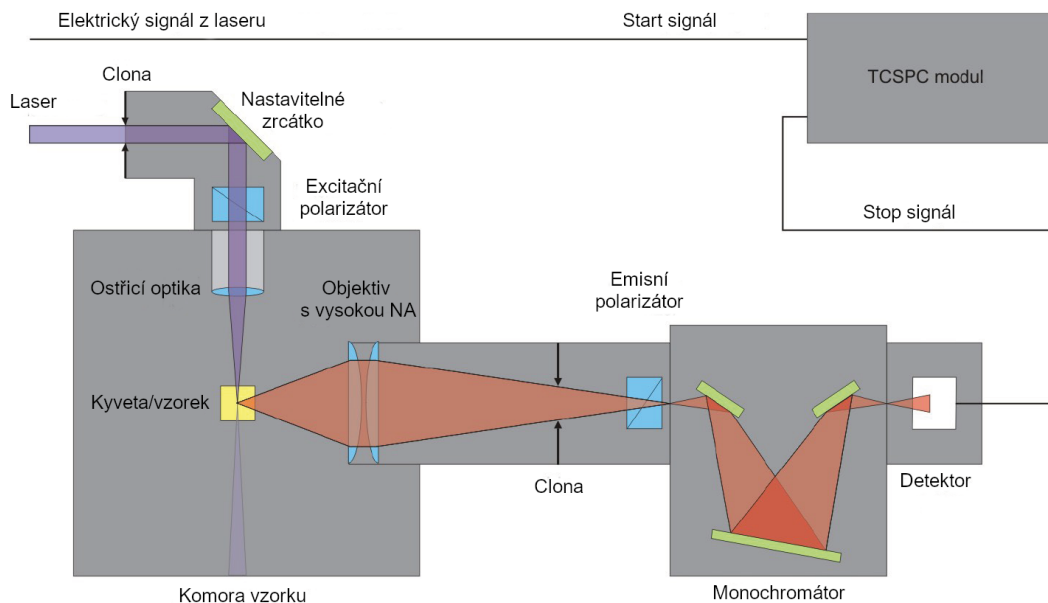
## 3.4 Metody časově rozlišené laserové spektroskopie

Pro měření doby dohasínání/života fluorescence  $\tau$  (*lifetime decay*) je potřebné mít přístroje schopné časově rozlišené laserové spektroskopie (*time-resolved laser spectroscopy*). Ze znalosti doby trvání emise fotonu fluorescenčního záření, která je v řádu nanosekund [36], víme, že je nutné mít měřicí přístroje s řádově pikosekundovým rozlišením a pulzní lasery s též velmi krátkou dobou pulzu. Používané metody časově rozlišené spektroskopie jsou popsány v následujících podsekcích.

### 3.4.1 Fluorescenční spektrometry

Dnes již poměrně běžnou metodou měření dohasínání fluorescence je použití pulzních laserů v kombinaci s detektorem fotonů (TCSPC – *time-correlated single photon counting*) a monochromátorem. Modul vyhodnocování dokáže s přesnou elektronikou synchronizací laserového pulzu s detektorem počítat množství dopadlých fotonů dané vlnové délky s rozlišením až jednotek pikosekund. Pro měření širšího rozsahu vlnových délek je nutné změnit nastavení monochromátoru – není tedy možné kontinuálně měřit celé spektrum fluorescence [52].

Laserový pulz putuje nejdříve přes štěrbinu a zrcátko do skříně se vzorkem. Fluorescenční světlo emitované ze vzorku vstupuje přes čočky a štěrbinu do monochromátoru, který selektuje vlnovou délku. Na výstupu z monochromátoru je detektor, ze kterého se elektronicky zpracovávají data v TCSPC modulu, časově synchronizovaném s laserem [52]. Schématické uspořádání je na obrázku 3.6.

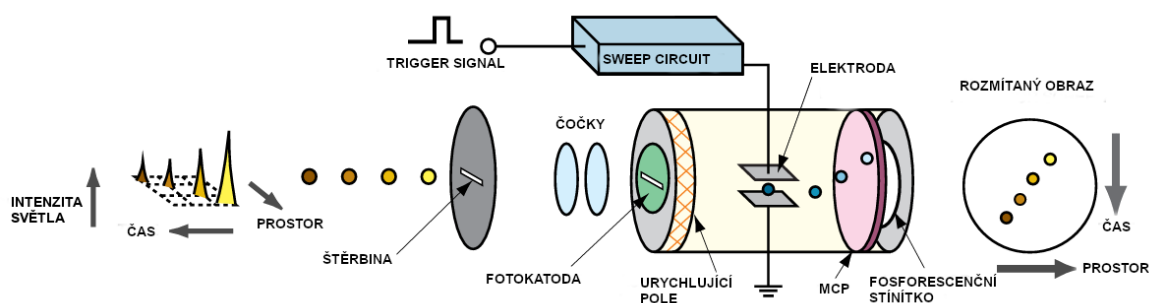


**Obrázek 3.6.** Schématické rozložení fluorescenčního spektrometru. Vlevo vstup laserového paprsku do komory se vzorkem, uprostřed sběr fluorescenčního světla, vpravo vyhodnocovací část. [52] (upraveno)

### 3.4.2 Rozmítací kamera

Rozmítací (*streak*) kamera je zařízení pro měření velmi rychlých luminiscenčních dějů a poskytuje informace o intenzitě, času a vlnové délce záření. Žádné jiné nástroje, které přímo detekují luminiscenční děje, nemají takové časové rozlišení jako rozmítací kamera, jejíž rozlišení dosahuje běžně jednotek až desítek pikosekund. Ve spojení se spektroskopem lze navíc měřit časový průběh intenzity světla v závislosti na vlnové délce, čímž vzniká 2D obraz, kde na jedné ose je vlnová délka, a na druhé čas. První streak kamery začaly vznikat s vývojem pikosekundových a femtosekundových laserů v 70. letech minulého století. Dnes jsou tyto přístroje již plně digitální. Na obrázku 3.7 je schéma rozmítací kamery [53].

Světelný pulz nejprve prochází vstupní štěrbinou a dalšími optickými prvky za štěrbinou pro fokusaci svazku, a poté dopadá na fotokatodu na přední straně vakuované trubice. Dopadající záření vyrazí z katody počet elektronů úměrný intenzitě záření, a ty jsou následně urychlovány napětím. Rozmítací napětí působí kolmo ke směru pohybu elektronů a vychýlí jejich pohyb. Toto napětí vzrůstá s časem jednoho měření lineárně (*sweep*), čímž také dochází k různému vychylování dráhy elektronů. Elektrony poté dopadají na mikrokanałovou destičku (MCP) s množstvím tenkých (průměr v řádu desítek  $\mu\text{m}$ ) kapilár dlouhých přibližně 1 mm. Stěny těchto kapilár emitují sekundární elektrony, čímž dochází až k desetinasobnému zesílení signálu. Elektrony poté dopadají na fosforescenční stínítko, kde dochází ke konverzi na světlo. Vertikální osa stínítka je časová. Intenzita světla je úměrná počtu dopadlých elektronů, které jsou úměrné intenzitě původního světelného pulzu [53].



**Obrázek 3.7.** Schématický princip funkce rozmítací kamery s rozložením jejích částí. [53] (upraveno)

Vstupní štěrbinu je umístěna v horizontálním směru, čímž dochází také k prostorovému rozlišení na fosforescenčním stínítku v horizontální ose. Pokud se před vstupní štěrbinu umístí spektrograf, tak do štěrbinu budou posílány vlnové délky světla v různých směrech a dojde ke spektrálnímu rozlišení v horizontální ose. Pro úplnost systému se za fluorescenční stínítko umístí CCD kamera a časově rozlišená spektra luminiscence lze následně pozorovat digitálně [53].

## 3.5 Metody nanášení tenkých vrstev

Použití tenkých vrstev umožňuje vytvářet a upravovat vlastnosti materiálů. Jejich tloušťka se pohybuje od jednotek nanometrů až po jednotky mikrometrů. Volba použité techniky pro deponování tenké vrstvy má vliv na její strukturu, odolnost, elektrické vlastnosti a další parametry. Existuje několik typů nanášení a tvoření tenkých vrstev. V průmyslu je časté použití metod napařování a naprašování, kdy se buď fyzikálně (PVD – *physical vapor deposition*), nebo chemicky (CVD – *chemical vapor deposition*) nanáší tenké vrstvy na substrát. Metody napařování a naprašování se používají často na vytvoření kovových vrstev a probíhají při vysokých teplotách a nízkém tlaku [54]. Pro nanášení organických molekul nejsou vhodné a nebudou dále rozebírány.

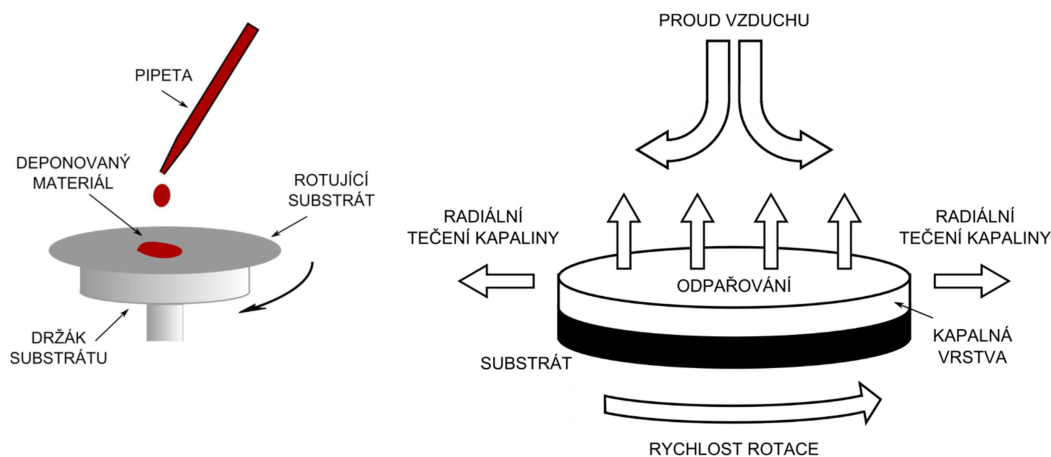
Pro nanášení tenkých vrstev organických materiálů se využívají metody chemické depozice, při kterých dochází k chemické změně kapalného prekurzoru na pevnou vrstvu. Konkrétně jde o metody rotačního nanášení (*spin coating*), přímé nanášení (*drop casting*) a metoda Langmuira a Blodgettové. Tyto způsoby depozice obvykle probíhají při pokojové teplotě, ale je možné pro zrychlení procesu využít vyšší teploty [55].

### 3.5.1 Drop casting

Přímé nanášení (*drop casting*) je metoda depozice tenkých vrstev na vzorky s plochou jednotek až desítek  $\text{cm}^2$ , které vznikají nanášením roztoku materiálu s rozpouštědlem pipetou na substrát. Následné odpaření rozpouštědla vytvoří pevnou tenkou vrstvu. Odpařování může být při pokojové teplotě, nebo také při ohřívání substrátu na vyšší teplotu, čímž je dosaženo rychlejšího schnutí. Tato metoda je rychlá a jednoduchá, nicméně kvalita tenké vrstvy není vysoká, protože tloušťka není po celém povrchu rovnoměrná. Dle vlastností substrátu (zejména jeho smáčivosti) vzniká tzv. kávový prstenec (*coffee ring*), kdy tloušťka vrstvy roste od středu vzorku. Nicméně pro některé aplikace je tato metoda dostačující [56].

### 3.5.2 Spin coating

Metoda rotačního nanášení (*spin coating*) používá stejně jako *drop casting* roztoky materiálu s rozpouštědlem, které se po nanesení odpaří. Vytvoření rovnoměrnějších vrstev je dosaženo použitím rotačního nanášeče (*spin coater*), který je doplněn o kompresor a vývěvu. Velikosti substrátů jsou opět v jednotkách až desítkách  $\text{cm}^2$ . Vlivem rotace vzorku ve *spin coateru* dochází k rozprostření tenké vrstvy pomocí odstředivé síly, která vzniká rotací vzorku kolem svislé osy rychlostí až několika tisíc otáček za minutu. Výhodou této metody je její dobrá reprodukovatelnost [57].



**Obrázek 3.8.** Princip depozice metodou rotačního nanášení – vlevo nanášení roztoku pipetou a vpravo následný proces rotace a odpařování solventu. [57] (upraveno)

Na obrázku 3.8 je zobrazen schématicky princip této metody. Postup spočívá v nanesení malého objemu roztoku na střed horizontálně uchyceného substrátu a přichycení k podstavci podtlakem. Odstředivé síly vzniklé rotací substrátu způsobí rovnoměrné roztažení materiálu po povrchu. V závislosti na akceleraci otáčení, rychlosti otáčení, těkavosti rozpouštědla, viskozitě a koncentraci deponovaného materiálu se dají připravit vrstvy s tloušťkou jednotek nanometrů [57].

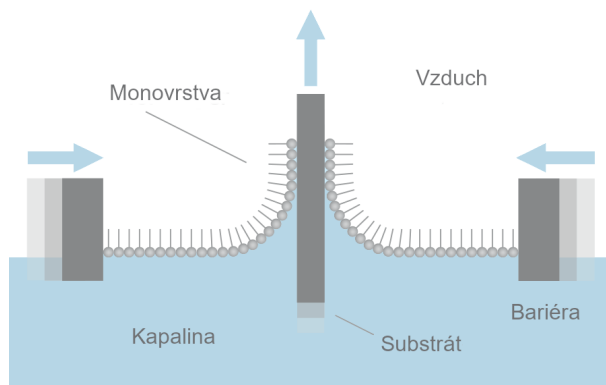
Důležitým parametrem nanášení je akcelerace rychlosti. Z důvodu rychlého usychání rozpouštědla v roztoku může mít špatně zvolený průběh akcelerace negativní vliv na homogenitu vrstvy. Pokud chceme dosáhnout určité tloušťky vrstvy, musí se vzít do úvahy koncentrace a viskozita roztoku, podle kterých je zvolena rychlost otáčení [57]. Pro tuto práci jsme zvolili použití této metody nanášení, protože je rychlá a lze s ní dosáhnout dobré kvality vrstvy.

### 3.5.3 Metoda Langmuira a Blodgettové

Metoda Langmuira a Blodgettové (LB) byla téměř před sto lety první používanou metodou pro kontrolované vytváření organických monovrstev amfifilních molekul z kapalného/vzdušného prostředí na pevný substrát, který je smáčen. Dnes stále nachází uplatnění v přípravě specifických vrstev, které naleznou uplatnění například u elektrických senzorů [8, 58].

Technika LB spočívá v ponoření substrátu do lázně a jeho následném vytažení. V lázni je obsažena demineralizovaná voda a aktivní látka (například kyselina stearová). Řízeným pohybem bariér v lázni směrem k sobě se zvyšuje povrchový tlak aktivní látky a molekuly kondenzují, čímž se připraví pro depozici. Podle toho, zda je povrch substrátu hydrofobní, nebo hydrofilní, se zvolí proces – vynořování pro hydrofilní povrch

(SiO<sub>2</sub>), ponořování pro hydrofobní povrch. Aktivní vrstva přilne k povrchu svou částí se stejným chováním k vodě (kroužkem se značí hydrofilní skupina, čarou se značí hydrofobní) [58–59]. Na obrázku 3.9 je znázorněno tvoření tenké vrstvy a principiální uspořádání. Tato metoda vyžaduje vysokou čistotu prostředí a používá se také například pro přípravování vrstev z *quantum dots*, nebo z grafenu oxidu [60], případně lze provádět opakovaně pro vytvoření více vrstev [61].



**Obrázek 3.9.** Princip depozice metodou Langmuira a Blodgettové. Bariéry se pohybují směrem ke vzorku, který je vytahován/ponořován. [61] (upraveno)

# Kapitola 4

## Senzitizace křemíku – Praktická část

V této části je aplikována teorie z kapitoly 3 pro přípravu vzorků senzitivovaného křemíku organickým fluorescenčním barvivem. Po přípravě různých vzorků jsou měřeny jejich charakteristické vlastnosti a porovnány teoretické předpoklady se zjištěnými hodnotami.

### 4.1 Použité přístroje

Během přípravy a měření vzorků byly použity přístroje v tabulce 4.1. V dalších částech textu bude vždy zmíněno, k jakému účelu praktické části byly použity.

Název přístroje	Popis přístroje
Acton SP2150	Monochromátor a spektrograf (MFF UK)
Empower 30-220 Nd:YLF	Pevnolátkový pulzní laser (MFF UK)
Hamamatsu Streak Camera	Rozmítací (streak) kamera (MFF UK)
J. A. Woollam M2000	Spektroskopický elipsometr
Laurell WS-650	Rotační nanášec (spin coater)
Millenia Pro 5sJS Nd:YVO <sub>4</sub>	Pevnolátkový kontinuální laser (MFF UK)
Ohaus Pioneer	Analytické váhy
PicoQuant FluoTime 200	Fluorescenční spektrometr
PicoQuant LDH-P-C-440B	Laser 443 nm
PicoQuant PDL 800-D	Laser driver
Spitfire Pro F1K XP	Regenerativní zesilovač pro laserové svazky (MFF UK)
Tsunami 3941-M1S	Titan-safírový pulzní femtosekundový laser (MFF UK)
Ultrasonic Laboratory 6	Ultrazvuková čistička

Tabulka 4.1. Použité přístroje pro senzitivaci křemíku.

### 4.2 Příprava vzorků

Předpokladem pro měření a popis vlastností barvivem senzitivovaného křemíku je vytvoření sady vzorků s odlišnou vzdáleností tenké vrstvy fluorescenčního barviva od křemíkového waferu. Pro vymezení této vzdálenosti se použije vrstva polymethylmethakrylátu (PMMA), která je transparentní. Typ křemíku bude pro všechny vzorky stejný a barvivo také.

#### 4.2.1 Výběr, řezání a čištění křemíku

Pro praktickou část byl zvolen P-typový leštěný křemíkový wafer dopovaný borem s měrnou rezistivitou 1-10  $\Omega$ ·cm, krystalografickou orientací <100>, tloušťkou 525  $\mu$ m a průměrem 100 mm. Parametry waferu by neměly mít zásadní vliv na průběh jeho

senzitivizace, nicméně byl vybrán běžně používaný typ. Z křemíkového plátku byly diamantovým perem nařezány menší kousky s přibližným rozměrem 20 mm × 20 mm. Vzniklo 8 vzorků, které byly označeny kódem PW2s1-8 (P-typ, wafer č. 2, sample 1-8).

Následně byly jednotlivé vzorky očištěny roztokem piranha, který se připravuje z kyseliny sírové  $H_2SO_4$  a peroxidu vodíku  $H_2O_2$ . Tímto roztokem dojde k vyčištění organických nečistot a zvýšení hydrofility povrchu, díky čemuž by mělo dojít k dobrému nanesení vrstev. Postup čištění začíná smícháním 3:1 peroxidu a kyseliny, přičemž dochází k exotermické reakci a zvýšení teploty až k 80 °C [62]. Po zchlazení vzorků jsou oplachovány v deionizované vodě a usušeny dusíkem.

Povrch křemíku pokrývá za běžného stavu vrstva oxidu, jejíž tloušťka byla změřena elipsometrem. Jeden ze vzorků je určen k odleptání této vrstvy.

#### 4.2.2 Nanášení vrstvy PMMA

Po nařezání vzorků křemíku následuje nanášení transparentní vrstvy o různé tloušťce. Dle předchozích zkušeností bylo navrženo 6 koncentrací PMMA a toluenu, ve kterém se polymer rozpouští, pro zajištění vhodného rozsahu tloušťek. Sedmý vzorek bude bez PMMA vrstvy a osmý bude neprodleně před nanesením barviva leptán kyselinou fluorovodíkovou (HF) z důvodu odstranění oxidové vrstvy.

Cílem je vytvořit vrstvy v rozsahu jednotek nanometrů až vyšších desítek nanometrů, kde je očekáván nezářivý přenos energie z fluorescenčního barviva do křemíku. Před samotným nanášením jsou připraveny roztoky PMMA a toluenu s objemem cca 5 ml. Podle hmotnosti PMMA  $m_P$  se spočítá hmotnost toluenu  $m_T$  pro požadovaný poměr hmotností  $\frac{m_P}{m_T}$ . Hustota toluenu je  $\rho_T = 867$  g/l a potřebný objem toluenu získáme ze vztahu

$$V = \frac{m_P}{\rho_T \frac{m_P}{m_T}}. \quad (1)$$

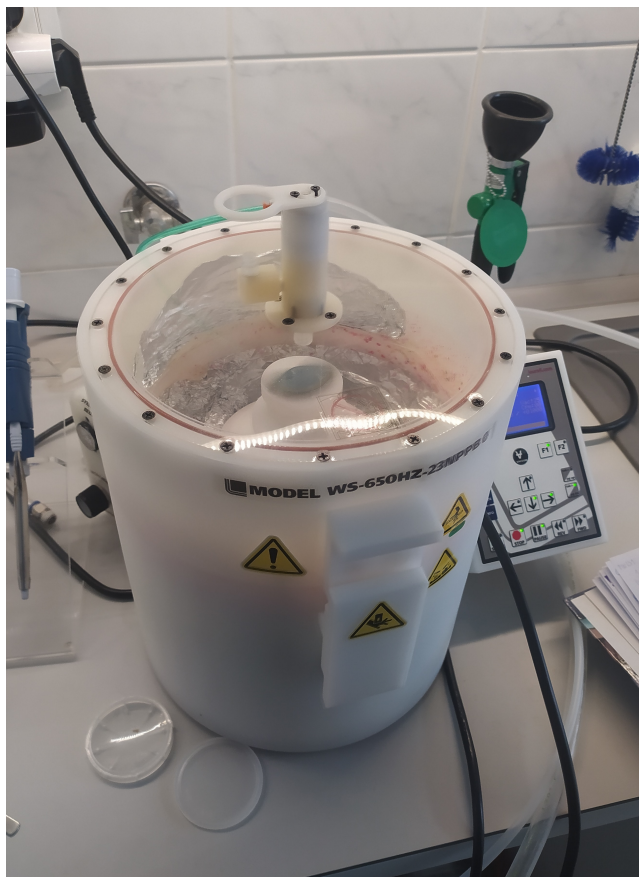
Pro zajištění důkladného rozpuštění a promíchání je použita ultrazvuková čistička. V tabulce 4.2 jsou vypsány poměry PMMA k toluenu.

Vzorek	$\frac{m_P}{m_T}$ (-)	$m_P$ (mg)	V (ml)
PW2s1	1:30	185,6	6,42
PW2s2	1:50	115,4	6,67
PW2s3	1:100	60,3	6,96
PW2s4	1:500	6,5	3,75
PW2s5	1:1000	2,8	3,23
PW2s6	1:2000	2,2	5,08

**Tabulka 4.2.** Určené hmotnostní poměry PMMA a toluenu včetně hmotnosti PMMA a objemu toluenu.

Vrstvy jsou nanášeny metodou *spin coating*, která je popsána v sekci 3.5.2. Použitý spin coater je na obrázku 4.1. Po vytvoření roztoků následuje umístění vzorku do spin coateru, vakuovému přichycení, kápnutí dostatečného množství roztoku pipetou na vzorek, a poté se dle [63] spustí nastavení rotačního procesu pro co nejrovnoměrnější vrstvu:

1. 500 ot/min, 5 sekund,
2. 500 ot/min, 1,5 sekund,
3. 2000 ot/min, 1,5 sekund,
4. 4000 ot/min, 90 sekund.



**Obrázek 4.1.** Rotační nanášec (spin coater) Laurell WS-650.

Po zaschnutí vrstvy je opět elipsometrem u všech vzorků změřena tloušťka povrchové vrstvy na křemíku. U větších koncentrací není dosaženo tak dobré homogenity tloušťky povrchu – viz tabulka 4.3 a graf 4.4.

### 4.2.3 Nanášení vrstvy fluorescenčního barviva

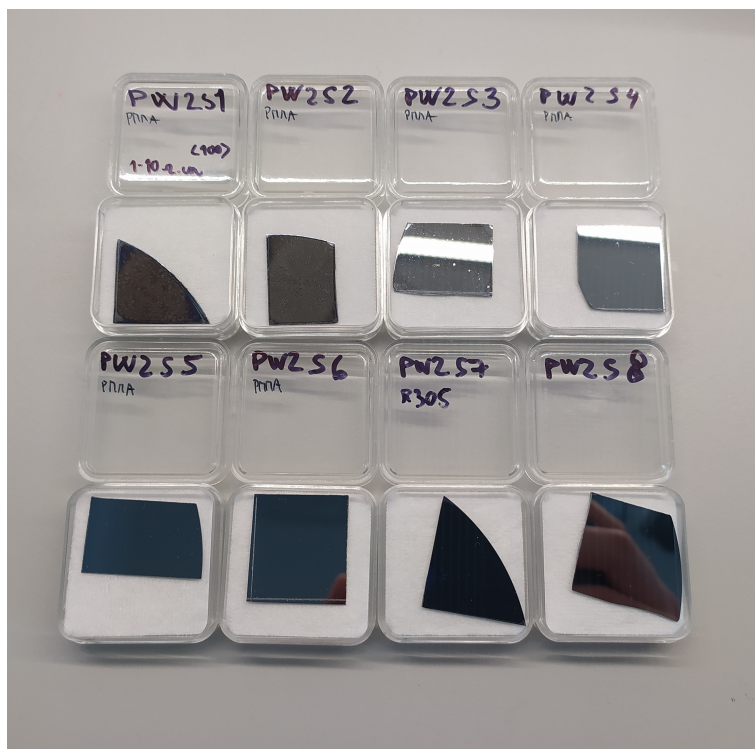
Postup při nanášení tenké vrstvy fluorescenčního barviva je do značné míry stejný s nanášením vrstvy PMMA. Pro všechny vzorky je použito organické barvivo Lumogen Red 305, které má vysokou hodnotu kvantového výtěžku 98 % [39]. Nejprve je připraven roztok barviva s etanolem s koncentrací  $c = 10^{-4}$  M. Tato koncentrace je dle předchozích zkušeností s tímto barvivem vhodná, protože nedochází k reabsorpci a zároveň je dostatečně vysoká pro vysokou absorpci světla. Pro požadovaný objem 10 ml a známou molární hmotnost barviva  $M_b = 1079,56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  je požadovaná hmotnost barviva  $m_b$  určena jako

$$m_b = cM_bV = 10^{-4} \cdot 1079,56 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 1,08 \text{ mg}. \quad (2)$$

Po odvážení je barvivo přidáno do 10 ml etanolu a v kyvetě je roztok opět rozmíchán s pomocí ultrazvuku. Poté je na každý vzorek nanášena pipetou vrstva barviva v roztoku a spin coaterem zajištěna rovnoměrná tenká vrstva. Výsledné vzorky křemíku s vrstvami PMMA a Lumogenu Red 305 jsou na obrázku 4.2.

Vzorek PW2s8 byl před nanášením leptán po dobu jedné minuty 5% HF pro odstranění oxidační vrstvy. Tím by mělo být dosaženo nejmenší vzdálenosti mezi luminofory a křemíkem. Postup leptání je podrobněji popsán v části 6.2.1.





**Obrázek 4.2.** Vytvořené vzorky barvivem senzitivovaného křemíku. Postupně zleva doprava klesá u vzorků tloušťka vrstvy PMMA, poslední dva jsou bez PMMA.

Nanesené vrstvy jsou patrné zejména u vzorků PW2s1-3, kde je větší vrstva PMMA a kde lze očekávat z tohoto pohledu menší rovnoměrnost vrstvy. Zaměření laserového paprsku při měření bude proto vždy přibližně do středu vzorku. U ostatních vzorků není vrstva pouhým okem viditelná. Po zaschnutí povrchu je opět elipsometrem změřena tloušťka povrchových vrstev, viz tabulka 4.3 a graf 4.4.

## 4.3 Měření

V části měření jsou charakterizovány spektroskopické vlastnosti připravených vzorků. Jedná se o měření tloušťky povrchových vrstev s použitím elipsometru, měření fluorescenčních spekter a časově rozlišené měření fluorescence. Pro časově rozlišené měření fluorescence je kromě přístrojů na FEL ČVUT použita také sofistikovanější sestava s výkonnějším laserem a streak kamerou na MFF UK pro porovnání hodnot a z důvodu většího rozlišení.

Rozsah měření fluorescence odpovídá předpokládanému rozsahu emisních spekter barviva Lumogen Red 305, tedy že dostačující měřicí rozsah i s rezervou je 500-760 nm. Maximum fluorescence je při přibližně 600 nm a na této vlnové délce bude taky měřena doba dohasínání z důvodu nejsilnějšího signálu.

### 4.3.1 Měření tloušťky a rovnoměrnosti vrstev

Pro další vyhodnocení výsledků je nutné znát přesnou tloušťku a homogenitu nanesených vrstev na křemík. K tomu je použit spektroskopický elipsometr na obrázku 4.3 s maximálním rozsahem 193-1690 nm, který změří tloušťku povrchové vrstvy ze změny polarizace světla při odrazu se znalostí indexu lomu povrchové vrstvy.



**Obrázek 4.3.** Spektroskopický elipsometr J. A. Woollam M2000.

Každé měření obsahuje 24 bodů, kterými se pokryje plocha  $0,6 \times 0,6 \text{ cm}^2$ . Z těchto dat je vyhodnocena v tabulce 4.3 průměrná hodnota tloušťky a směrodatná odchylka (hodnoty mimo plochu vzorku nejsou zahrnuty). Zároveň je graficky znázorněn povrch vzorků na obrázku 4.4, kde je sada malých grafů z každé fáze přípravy vzorků.

Vzorek	SiO <sub>2</sub> (nm)	SiO <sub>2</sub> +PMMA (nm)	SiO <sub>2</sub> +PMMA+R305 (nm)
PW2s1	2,05 ± 0,18	73,0 ± 6,0	73,0 ± 7,0
PW2s2	1,96 ± 0,08	53,0 ± 4,0	52,0 ± 4,0
PW2s3	2,04 ± 0,20	34,6 ± 1,9	33,4 ± 1,8
PW2s4	1,94 ± 0,02	11,1 ± 0,4	11,2 ± 0,5
PW2s5	2,04 ± 0,12	9,5 ± 0,5	9,8 ± 0,3
PW2s6	1,97 ± 0,08	6,65 ± 0,16	7,8 ± 0,1
PW2s7	2,14 ± 0,22	–	2,8 ± 0,3 <sup>1</sup>
PW2s8	2,04 ± 0,16	–	2,65 ± 0,14 <sup>2</sup>

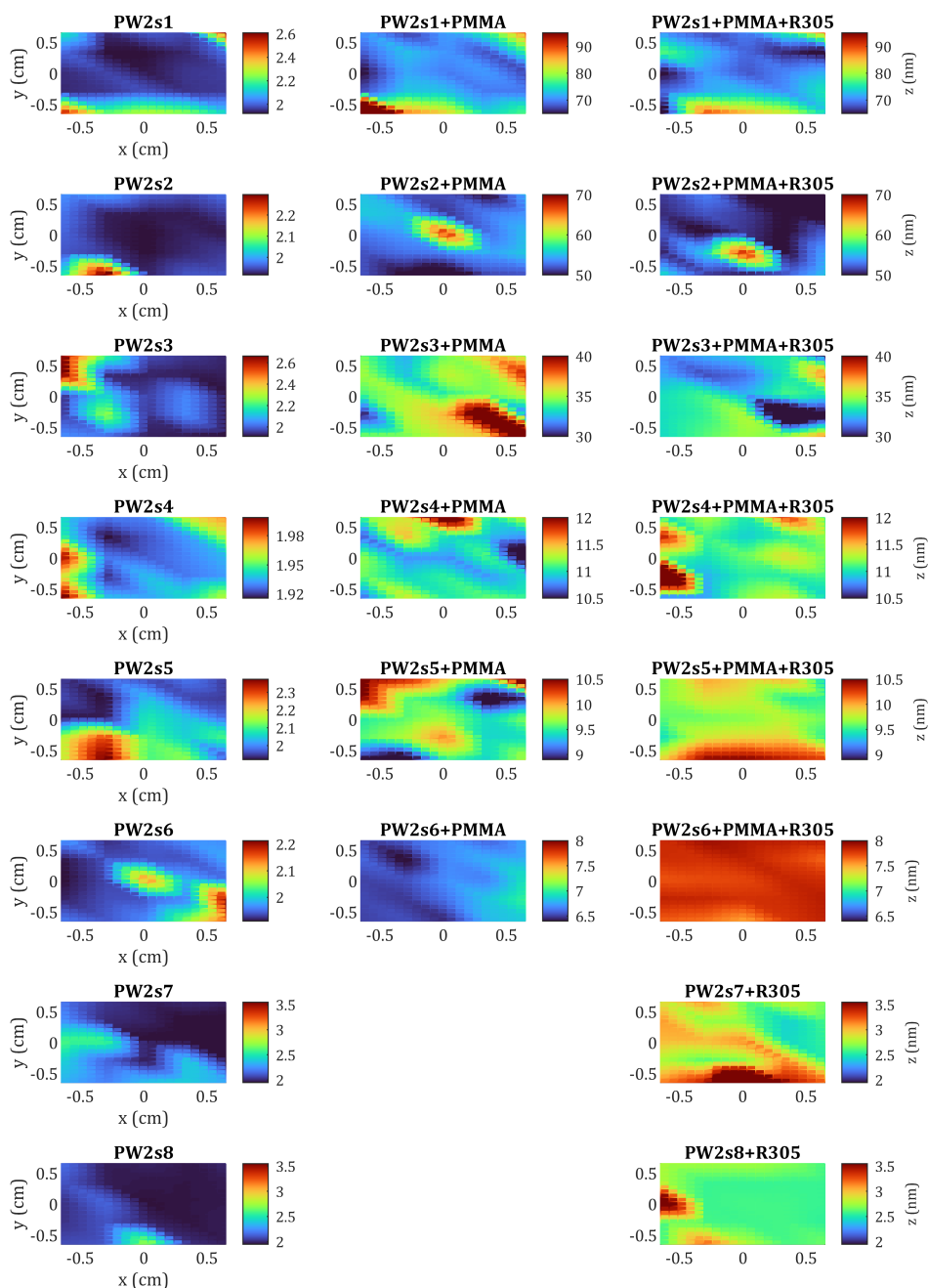
**Tabulka 4.3.** Tloušťka povrchové vrstvy vzorků v průběhu procesu nanášení vrstev.

Lze pozorovat, že vrstva samotného SiO<sub>2</sub> je přibližně 2 nm. Pro větší tloušťky PMMA je povrch nehomogenní a obsahuje místa s výrazně odlišnou tloušťkou způsobenou pravděpodobně nerozpuštěnými krystaly PMMA. Samotná vrstva barviva je tenká několik desetin nanometrů. Měření vzorku PW2s8 s barvivem proběhlo asi 3 hodiny po odleptání a nanesení barviva.

<sup>1</sup> Bez PMMA

<sup>2</sup> Bez SiO<sub>2</sub> a bez PMMA

## Tloušťka povrchové vrstvy vzorků

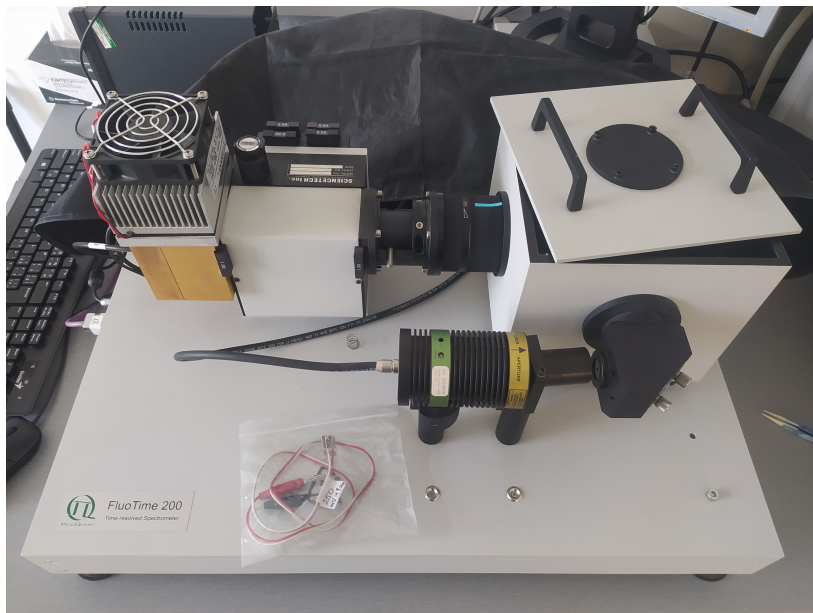


**Obrázek 4.4.** Diagramy s tloušťkou povrchové vrstvy. Odshora dolů PW2s1-8, levý sloupec čistý křemík s vrstvou oxidu, prostřední sloupec navíc s vrstvou PMMA, pravý sloupec navíc s barvivem Lumogen Red 305. Osa  $z$  pro tloušťku je zobrazena jako barevná škála.

### 4.3.2 Časově rozlišené měření fluorescence

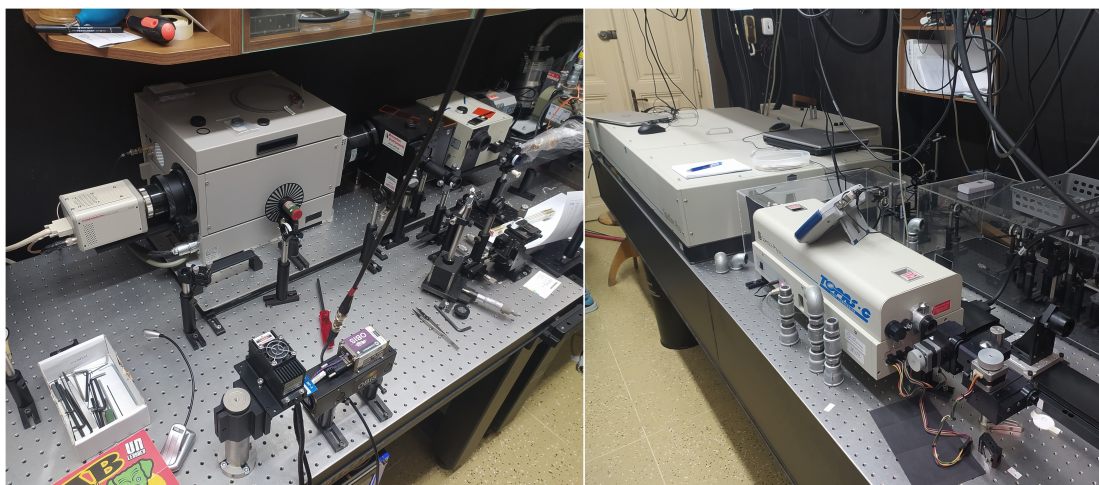
K měření časově rozlišené (*time-resolved*) fluorescenční spektroskopie byla použita dvě různá pracoviště. Na FEL ČVUT byl použit spektroskop PicoQuant FluoTime 200 s rozlišením 4 ps (toto rozlišení však kvůli délce laserového pulzu přímo nevyužijeme). Použitý laser má vlnovou délku 443 nm, frekvenci 20 MHz (perioda 50 ns) a délku pulzu 250 ps. Laser vyzařuje přes clonu a zrcátko do jedné stěny černého boxu, ve kterém je umístěn vzorek. V další stěně je otvor pro snímání záření ze vzorku (přímý odraz laseru směřuje mimo tento otvor). Následuje další clona a filtr, který filtruje laserové vlnové

délky. Poté již záření vstupuje do spektroskopu s monochromátorem. Přesnější popis funkce je v části 3.4.1. Měření odezvy probíhá na maximu emisního spektra barviva Lumogen Red 305, které odpovídá 600 nm, a trvá periodicky 50 ns po dobu jedné minuty.



**Obrázek 4.5.** Spektroskop PicoQuant FluoTime 200. Na obrázku je laserový zdroj, komora, optické součástky a monochromátor.

Laboratoř na MFF UK, do které jsme se mohli dostat, obsahuje výkonnější pulzní lasery a jinou technologii časově rozlišené spektroskopie – rozmítací (streak) kameru. Experimentální uspořádání měření fluorescence s využitím streak kamery je popsáno v části 3.4.2. Pro excitaci byl použit pulzní laserový svazek s vlnovou délkou 400 nm a délkou pulzu přibližně 100 fs. Tento svazek je generován ze dvou pevnolátkových a jednoho titan-safírového laseru, které směřují do regenerativního zesilovače. Sadou zrcadel a čoček se laserový svazek směřuje a fokusuje na vzorek, a pak fluorescenční světlo směřuje do spektrografu a streak kamery. Dále je použit filtr, který filtruje vlnové délky laseru, aby byla snímána pouze fluorescence.



**Obrázek 4.6.** Uspořádání spektroskopického měření se streak kamerou na MFF UK. Vlevo spektrograf a streak kamera, vpravo sada laserů a zesilovač.

Doba dohasínání fluorescence je analyzována použitím prokladu dvou exponenciálních funkcí vztahem

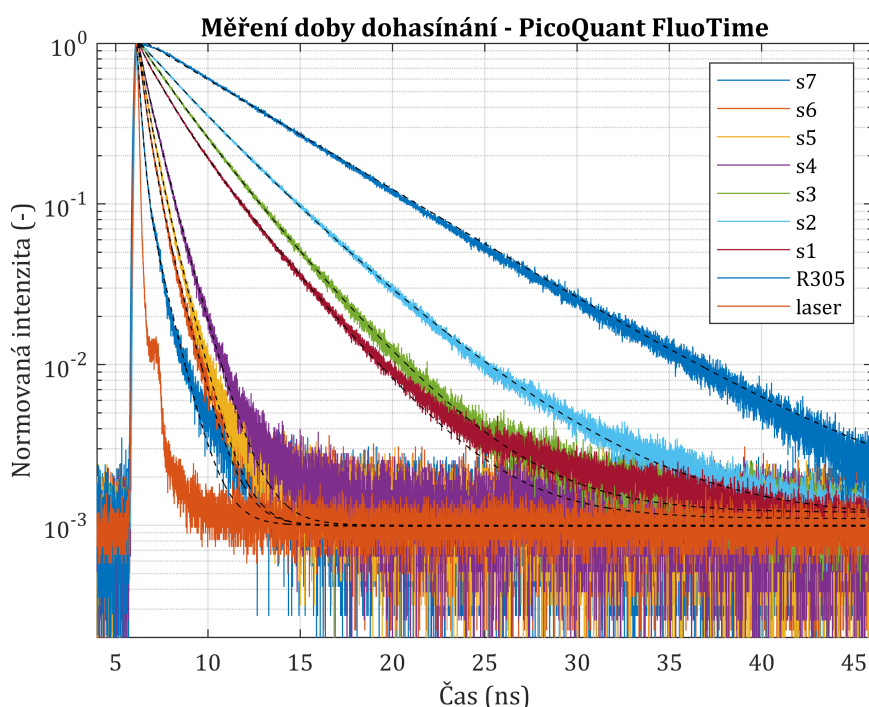
$$f(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + C, \quad (3)$$

kde  $A_1$  a  $A_2$  jsou konstanty,  $\tau_1$  a  $\tau_2$  jsou časové konstanty a  $C$  je ustálená hodnota pozadí. Průměrná doba života  $\tau$  se určí dle [34] pro vyhodnocení nezářivého přenosu energie jako

$$\tau = \frac{A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2}{A_1 + A_2}. \quad (4)$$

Na obrázku 4.7 je graf z měření dohasínání fluorescence, které bylo provedeno na přístroji PicoQuant na vlnové délce 600 nm. Data byla upravena a normována tak, aby maximum intenzity odpovídalo hodnotě 1 a pozadí odpovídalo hodnotě  $10^{-3}$ . Do grafu bylo přidáno kromě dat ze vzorků také dohasínání samotného barviva Lumogen Red 305, které bylo při měření zředěno na nízkou koncentraci  $c = 10^{-6}$  (kvůli minimalizaci reabsorpce) a umístěno ve skleněné kyvetě do měřicího boxu. Do grafu je též přidána křivka měření samotného laserového pulzu (měřená na vlnové délce laseru při odstranění filtru). Změřené dohasínání fluorescence bylo pro každý vzorek proloženo funkcí (3), ze které se určila hodnota  $\tau$  ze vztahu (4).

Křivka pro dohasínání barviva v kyvetě je v semilogaritmickém měřítku přímkou, což odpovídá předpokládané exponenciále prvního řádu – nedochází ke zrychlenému dohasínání fluorescence. Doba života fluorescence barviva byla změřena 6,33 ns. U vzorku PW2s7 je již doba dohasínání velmi krátká a blíží se křivce laseru, což bude nutné brát v úvahu při vyhodnocování. Vzorek PW2s8 ani nebyl měřen tímto způsobem, protože by měl příliš malou intenzitu fluorescence a rozlišení by nebylo dostatečné.

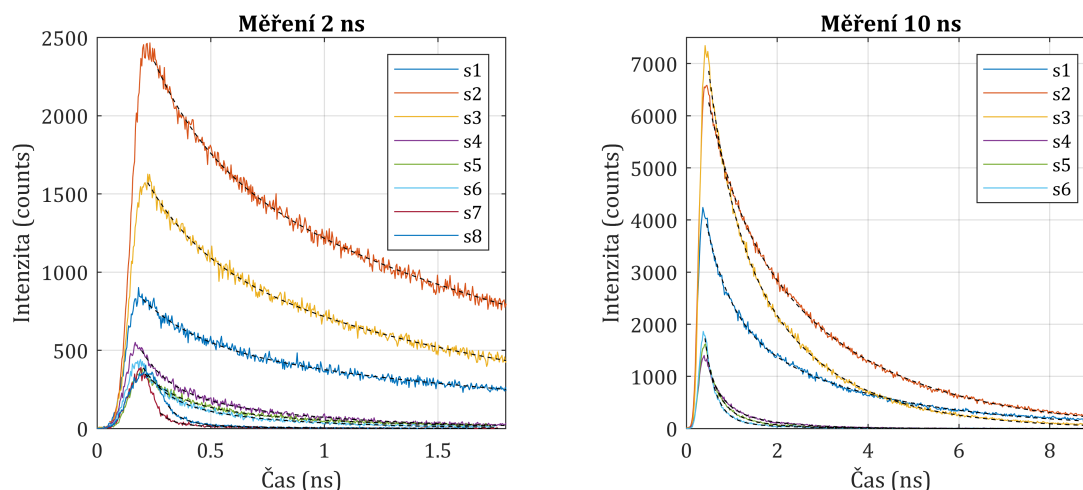


**Obrázek 4.7.** Doba dohasínání – měření přístrojem PicoQuant FluoTime 200. Změřená data jsou proložena křivkami. Navíc jsou doplněny křivky laseru (oranžově) a samotného barviva Lumogen Red 305 (modře).

Změřená data ze streak kamery jsou na obrázku 4.8. Na svislé ose je zobrazen počet fotonů z integrované části spektra v rozsahu  $600 \pm 5$  nm. Při měření byla nejprve nastavena délka snímání 10 ns, ale tento rozsah byl pro vzorky s rychlejším dohasínáním

příliš velký, a proto se měření provedlo i pro dobu 2 ns. Jedno měření se skládalo z 2000 jednotlivých snímků, pouze pro vzorky PW2s7 a PW2s8 to bylo 8000, takže relativní intenzita fluorescence v podobě počtu fotonů nelze u těchto vzorků porovnat s ostatními. Výsledné křivky dohasínání byly prokládány a vyhodnoceny obdobným způsobem jako u PicoQuantu s použitím rovnic (3) a (4).

Měření doby dohasínání - streak kamera



**Obrázek 4.8.** Doba dohasínání – vlevo měřicí rozsah 2 ns a vpravo 10 ns, měření streak kamerou. Změřená data jsou proložena křivkami.

Dohasínání fluorescence vzorků PW2s1-3 při době snímání 2 ns se nevešla do tohoto rozsahu, takže pro vyhodnocení budou upřednostněna data z rozsahu 10 ns. Zajímavým úkazem je změna intenzity u vzorku PW2s3 při době měření 10 ns oproti 2 ns – pravděpodobně laser směřoval do bodu s jinou tloušťkou. Odleptávaný vzorek PW2s8 byl měřen přibližně po 90 minutách od leptání a nanesení vrstvy. Intenzita fluorescence tohoto vzorku již byla velmi slabá a měření bylo na hranici rozlišení streak kamery (80 ps).

Vzorek	PicoQuant FluoTime $\tau$ (ns)	Streak kamera – 10 ns $\tau$ (ns)	Streak kamera – 2 ns $\tau$ (ns)
PW2s1	1,48	1,51	1,13
PW2s2	3,21	1,95	1,18
PW2s3	2,27	1,21	1,01
PW2s4	0,53	0,42	0,23
PW2s5	0,41	0,35	0,27
PW2s6	0,37	0,26	0,17
PW2s7	0,20	–	0,061
PW2s8	–	–	0,059

**Tabulka 4.4.** Doba dohasínání fluorescence z třech sad měření. Červeně označené hodnoty nebudou použity pro vyhodnocení z důvodu výběru přesnějšího rozsahu mezi 2 ns a 10 ns.

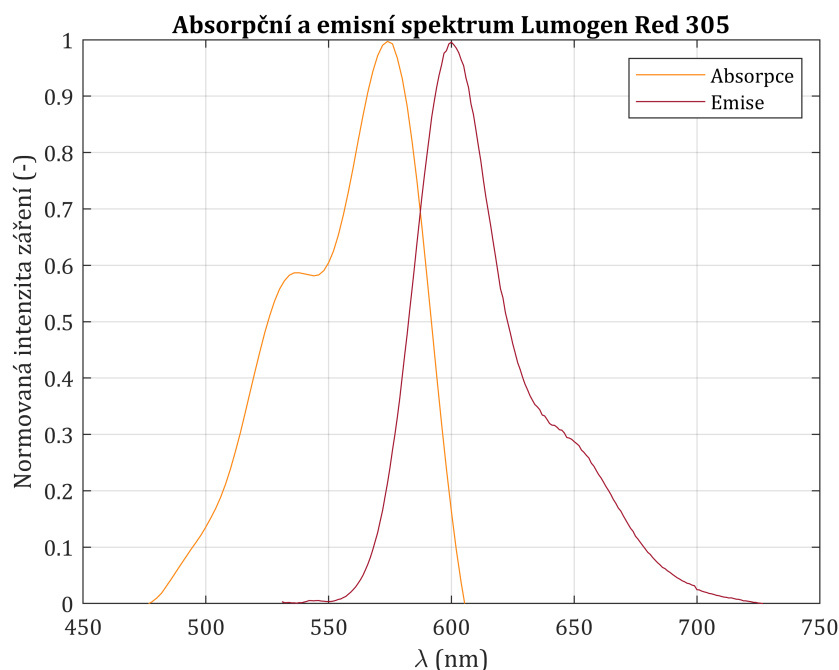
V tabulce 4.4 jsou již shrnuty zjištěné průměrné doby dohasínání s použitím vztahů (3) pro aproximaci křivek a (4) pro výpočet průměrné doby dohasínání. S klesající tloušťkou se zkracuje doba dohasínání fluorescence, čímž je potvrzen přenos energie do křemíku. Lze pozorovat, že hodnoty z PicoQuantu jsou celkově vyšší oproti streak kameře a že má vliv doba měření streak kamery – v úvahu budou brány výsledky, které byly v rozsahu. Nejdelší doby dohasínání bylo dosaženo u vzorku PW2s2, který má

menší tloušťku vrstvy PMMA oproti vzorku PW2s1. Protože laserový svazek směřuje při měření do jednoho bodu, tak má také vliv homogenita povrchu. Je tedy dobré, že bylo provedeno více měření. Červeně jsou označeny hodnoty, které z měření streak kamerou nebudou použity.

### 4.3.3 Měření fluorescenčních spekter

Spektroskopická časově integrovaná měření fluorescence zahrnují emisní spektra vzorků. Vlivem nezářivého přenosu energie dochází ke zkrácení dohasínání se zmenšující se vzdáleností barviva od substrátu a rovněž dochází ke snížení intenzity fluorescenčního záření. Předpokladem je, že nedochází ke změně tvaru emisního spektra, protože koncentrace a vrstva barviva je u všech vzorků stejná a nedochází ke změně pravděpodobnosti reabsorpce a jiným jevům, které by ovlivnily tvar spektra.

Pro zjištění fluorescenčních spekter vzorků nebylo potřebné měnit uspořádání měření pro měření doby dohasínání. Stačilo pouze zintegrovat měření na různých vlnových délkách. Pro měření přístrojem PicoQuant FluoTime 200 se jednalo o rozsah vlnových délek 550-700 nm s krokem 5 nm. Při měření s použitím streak kamery se měří časově rozlišená spektroskopie v širokém rozsahu vlnových délek, takže bylo pouze provedeno integrování počtu fotonů v mezích fluorescenčních spekter.

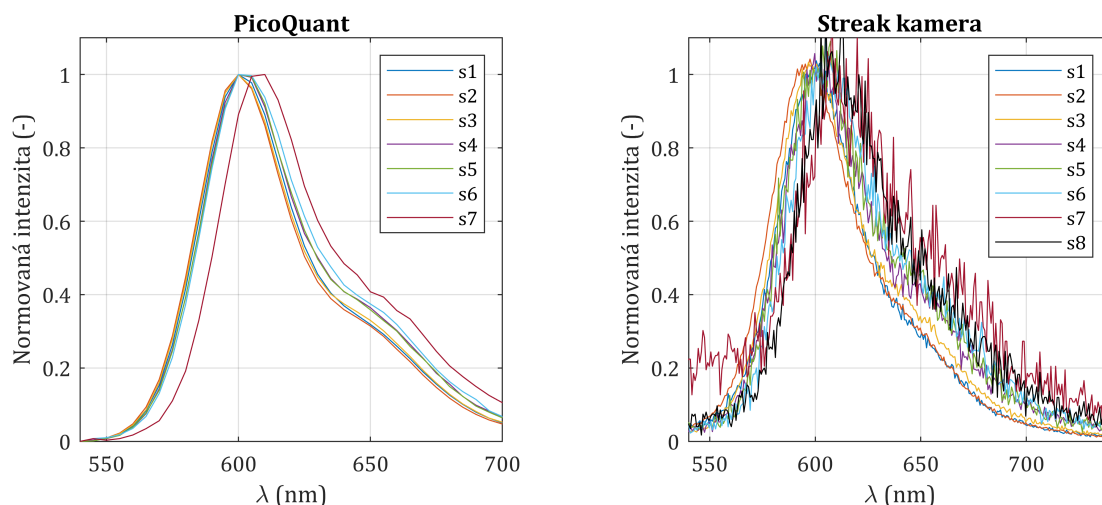


**Obrázek 4.9.** Absorpční a emisní spektrum Lumogenu Red 305. Maximum fluorescence je na 600 nm.

Na obrázku 4.9 je zobrazeno absorpční a emisní spektrum (zde jako spektrum 1. generace – bez vlivu reabsorpce) použitého barviva Lumogen Red 305. Absorpční spektrum bylo změřeno v předchozím projektu s použitím spektroskopického systému se zdrojem širokospektrálního světla, monochromátoru, čoček a zrcadel pro směřování světla, detektoru a fotonásobiče. Spektrum 1. generace bylo zjištěno ze zředěného roztoku barviva v kyvetě, stejně jako v předchozí části 4.3.2. Pro excitaci vzorků byly použity laserové zdroje s nižší vlnovou délkou než je rozsah absorpčního spektra – na FEL 443 nm, na MFF 400 nm. Předpokladem je, že tedy laserové pulzy mají dostatečnou energii fotonů pro excitaci luminoforů.

Fluorescenční spektra vzorků, která byla normována, jsou z obou měření znázorněna na obrázku 4.10. Lze konstatovat, že spektra bez ohledu na vzdálenost barviva od křemíku nemění svůj tvar ani vlnovou délku maxima, pouze intenzitu (velikost intenzity záření není podstatná a pokles lze vidět poměrově například na obrázku 4.8). Bylo by lepší měřit v případě PicoQuantu s rozsahem nad 700 nm, ale pro názornost jsou tato data dostačující. Jediným nečekaným jevem je posun spektra k vyšším vlnovým délkám přibližně o 5 nm u vzorků PW2s7 a PW2s8, které jsou bez vrstvy PMMA a mají nejnižší intenzitu fluorescenčního záření. Tento úkaz je mírně patrný u dat z PicoQuantu i ze streak kamery a bude diskutován v kapitole 7.

Fluorescenční spektra



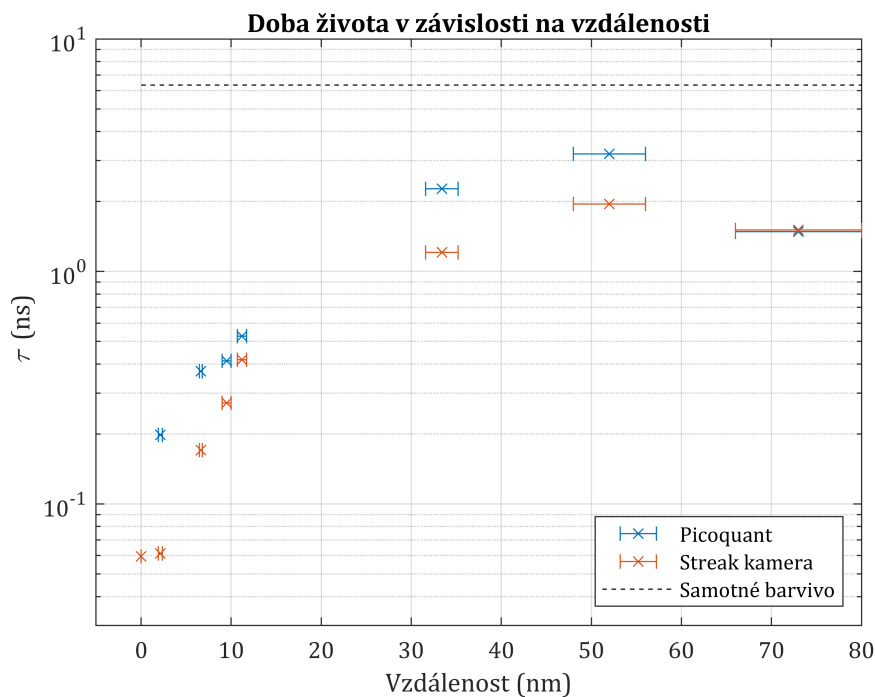
**Obrázek 4.10.** Normovaná fluorescenční spektra vzorků měřená přístroji PicoQuant FluoroTime 200 (vlevo) a streak kamerou (vpravo).

## 4.4 Vyhodnocení měření

Výsledkem této praktické části, která se zabývala senzitivací křemíku, je závislost doby dohasínání fluorescence na vzdálenosti fluorescenčního barviva od křemíkového waferu. Vzdálenost je vyjádřena jako tloušťka povrchové vrstvy na křemíku mezi substrátem a barvivem (včetně směrodatné odchylky) z tabulky 4.3. Pro vzorek PW2s7 je použita tloušťka  $\text{SiO}_2$  a pro PW2s8 je uvažována nulová vzdálenost, protože vrstva je na minimální vzdálenosti od křemíku. Výběr hodnot doby dohasínání je dle tabulky 4.4 – z měření streak kamerou byly vybrány hodnoty s odpovídajícím rozsahem měření pro dané dohasínání.

Graf závislosti v semilogaritmickém měřítku je na obrázku 4.11. Lze pozorovat, že opravdu dochází k senzitivaci křemíku a nezářivému přenosu energie, protože s menší vzdáleností klesá doba dohasínání (a také intenzita fluorescenčního záření). Vidíme také, že měření PicoQuantem i streak kamerou prokazují téměř stejné závislosti, pouze jsou horizontálně posunuty. To může být způsobeno jinou délkou pulzu laseru, který u PicoQuantu je delší oproti streak kameře, a může ovlivnit dohasínání fluorescence a vyhodnocení – u vzorků s rychlým dohasínáním se dostáváme již na hranici rozlišení použitých přístrojů. Použité lasery mají také odlišnou vlnovou délku.





**Obrázek 4.11.** Doba dohasínání v závislosti na vzdálenosti luminoforu od substrátu při měření PicoQuantem FluoTime 200 (modře) a streak kamerou (červeně). Svislá osa – doba dohasínání (ns), vodorovná osa – vzdálenost luminoforu a substrátu (nm).

Jak již bylo zmíněno dříve, laserový svazek směřuje do jednoho bodu vzorku, takže pro tři různá měření můžeme být v bodě s jinou tloušťkou PMMA a barviva, což má vliv zejména u nehomogenních vrstev u vzorků PW2s1-3 – viz tabulka 4.4. Zajímavý je také pokles doby dohasínání u vzorku PW2s1 oproti PW2s2, který může být způsoben umístěním laseru do bodu s nějakou prohlubní v povrchové vrstvě, případně dalšími vlivy. Výsledky budou dále diskutovány v kapitole 7.

# Kapitola 5

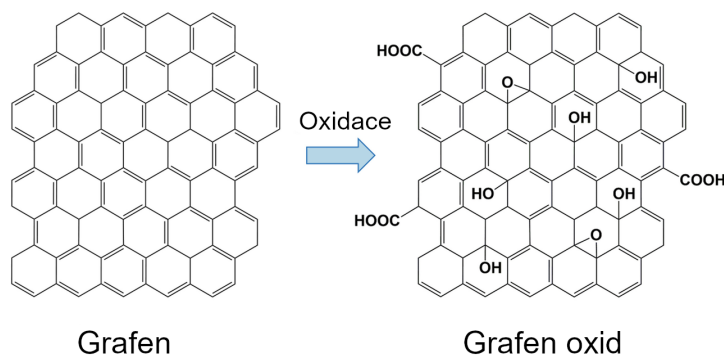
## Pasivace křemíku – Teoretická část

V této kapitole bude popsána teorie k pasivaci povrchu křemíku pomocí grafenu oxidu (GO – *graphene oxide*). Budou uvedeny základní vlastnosti GO a metody hodnocení pasivačního efektu pomocí Kelvinovy sondy. Část potřebné teorie byla již popsána v kapitolách 2 a 3, takže na tyto části bude odkazováno, pokud to bude nutné. Také zde budou zmíněny důležité publikace, na které tato práce navazuje.

### 5.1 Grafen a oxid grafenu

Uhlík je znám v několika modifikacích, které mají odlišné vlastnosti. Nejběžnější formou je grafit s šesterečnou krystalografickou soustavou, kterou tvoří vrstvy 2D z sítí uhlíkových atomů – grafen. Grafen je též základním kamenem dalších uhlíkových struktur – vznikají z něj fullereny a nanotrubičky. Další formou uhlíku je diamant s krychlovou soustavou [64].

Pro své dobré elektrické a mechanické vlastnosti je grafen zkoumán již přibližně dvacet let. Má velmi vysokou elektrickou vodivost a pro jednu až dvě vrstvy funguje jako polovodič s nulovým zakázaným pásem [65]. Nanášení však může být obtížné, a proto se věnuje pozornost modifikacím grafenu ve formě oxidu na obrázku 5.1, který má odlišné vlastnosti i potenciálně jiné použití [66].



**Obrázek 5.1.** Chemická struktura grafenu a grafen oxidu. [67] (upraveno)

#### 5.1.1 Grafen oxid

Příprava GO spočívá v chemické reakci podle Tourové metody smícháním grafitu s  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (nebo  $\text{NaNO}_3$  podle Hummeresovy metody, při které však vznikají toxické plyny a výtěžnost je menší) [68]. Struktura GO je dle modelu Lerf-Klinowski tvořena oblastmi čistého grafenu a oxidovaných oblastí [66]. Díky přítomnosti těchto oxidačních skupin má GO nižší elektrickou vodivost a chová se jako izolant. Vlastnosti se však dají ovlivnit způsobem jeho přípravy. Následnou redukcí GO lze jeho vodivost opět zvýšit a vzniká redukovaný grafen oxid (rGO) [69]. Při zkoumání optických vlastností byla objevena fluorescence GO ve viditelné oblasti [70]. To může mít význam ve spojení vlastností GO ve formě pasivační a senzitivizační vrstvy.

## 5.2 Pasivace vrstvou GO

Tato sekce navazuje na část 2.1.4, která se věnovala pasivaci křemíku. GO je materiál s vysokou transparentností, vázaným negativním nábojem a vysokým indexem lomu, což jsou vlastnosti vhodné pro pasivační vrstvu. Zároveň je jeho nanášení velmi snadné, protože lze použít metody *dip coating* (ponoření – vytvoření tloušťky vrstvy podle doby ponoření), *spin coating* (rotační nanášení – vytvoření tenké rovnoměrné vrstvy) nebo *spray coating* (nástrík vrstvy) [71], případně další metody popsané podrobněji v části 3.5. Funkcionalita pasivace tohoto materiálu však doposud není zcela prozkoumána – použití GO pro pasivaci křemíku bylo poprvé provedeno před přibližně dvanácti lety. Příprava tehdy probíhala ponořením křemíkového článku s kontakty do disperze GO po dobu 40 minut. Bylo zjištěno, že pro tenké vrstvy GO dochází ke zvýšení účinnosti článku až o 21 % [72]. V publikaci [73] došlo ke zvýšení účinnosti z 4 % na 6 % u PV článku s heteropřechodem grafenu a křemíku při přidání GO mezi tyto materiály, čímž se snížila rekombinace.

Další výzkum na různých P-typových Si waferech s měrnou rezistivitou 1-1000  $\Omega\cdot\text{cm}$  vedl ke zjištění, že GO ve vrstvě 200 nm na neodleptaných vzorcích může zvýšit efektivní dobu života minoritních nosičů  $\tau_{\text{eff}}$  na hodnoty až stovek  $\mu\text{s}$  (rychlost povrchové rekombinace  $S$  desítky až stovky  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ), což jsou hodnoty porovnatelné s běžně používanými pasivačními mechanismy, nicméně s časem se tyto hodnoty mírně zhoršují pravděpodobně vlivem vlhkosti [71]. Dle [74] roste efekt pasivace s počtem vrstev a nad pět vrstev je již konstantní.

Mechanismus pasivace by měl fungovat tak, že kyslíkové skupiny vázané v GO vytvářejí na povrchu fixovaný záporný náboj, kterým se odpuzují generované nosiče náboje od povrchu, kde by zrekombinovaly, a nedochází k chemické reakci s Si/SiO<sub>2</sub> [71, 75]. Intenzita vlivu tohoto negativního náboje roste s pH disperze GO a také roste s tloušťkou vrstvy. Pro efekt pasivace je dle [71] vhodné mít na povrchu pod GO ještě tenkou mezivrstvu SiO<sub>2</sub> – bez této vrstvy oxidu při odleptání HF došlo podle Contrerasa ke snížení efektu pasivace a je možné, že GO reaguje s povrchem Si-H.

## 5.3 Charakterizace vlastností vrstvy

Používanými metodami pro charakterizaci vrstev GO jsou mikroskopie atomárních sil (AFM – *atomic force microscopy*), Ramanova spektroskopie, mikroskopie s Kelvinovou sondou (KPFM – *Kelvin probe force microscopy*) nebo infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy*). Metody FTIR a Ramanova spektroskopie slouží pro zjištění přítomnosti konkrétních druhů chemických vazeb a struktury analyzované látky. AFM nachází široké uplatnění pro charakterizaci drsnosti povrchů a jejich 3D zobrazení. KPFM dokáže určit povrchové napětí na vzorku, které se určuje jako rozdíl minimálních energií pro opuštění elektronu směrem z povrchu do vakua  $WF$  (*work function*) mezi kovovou sondou a vzorkem – tento rozdíl je následně podělený elementárním nábojem [76].

## 5.4 Měření doby života minoritních nosičů

Jak bylo napsáno v části 2.1.4, míra pasivace se hodnotí efektivní dobou života minoritních nosičů náboje  $\tau_{\text{eff}}$  a rychlostí povrchové rekombinace  $S$ . Dnes často používanými zařízeními pro měření  $\tau_{\text{eff}}$  křemíkových destiček jsou přístroje od Sinton Instruments,

které měří fotovodivost za kvazi-ustáleného stavu (QSSPC – *quasi-steady-state photoconductance*), nebo také tranzientní fotovodivost (TPC – *transient photoconductance*). V obou případech se měří nadbytek nosičů náboje změnou konduktivity waferu v závislosti na osvětlení a čase, čímž vzniká závislost podobná volt-ampérové (VA) charakteristice. Z výsledků se potom určuje  $\tau_{\text{eff}}$ . V případě TPC metody jsou nosiče generovány krátkým pulzem světla (100-200  $\mu\text{s}$ ) a po zhasnutí se zjišťuje změna vodivosti v čase. Metoda QSSPC předpokládá stálé osvětlení vzorku, které je nahrazeno krátkým pulzem s klesající intenzitou v řádu milisekund, což je doba řádově vyšší než předpokládaná  $\tau_{\text{eff}}$ , která se následně určí z naměřených údajů. Rozsah měření  $\tau_{\text{eff}}$  je 10 ns až 10 ms [77].



**Obrázek 5.2.** Přístroj Sinton WCT-120 pro měření efektivní doby života. Nahoře zdroj světla, dole místo pro umístění waferu s vyhodnocovacím obvodem. [77]

## 5.5 Hodnocení pasivačního efektu Kelvinovou sondou

Měření Kelvinovou sondou může bezkontaktně charakterizovat některé elektrické parametry povrchu i objemu křemíkových waferů (a dalších polovodičů a kovů). Kelvinova metoda je známá pro zjištění  $WF$  materiálů a v kombinaci s měřením povrchového fotonapětí (SPV – *surface photovoltage*) lze charakterizovat elektronické vlastnosti materiálu, protože velikost SPV se přičte k potenciálovému rozdílu sondy a substrátu, a lze tedy měřit Kelvinovou sondou – velikost SPV se určuje z rozdílu  $WF$  při osvětlení vzorku. Závislost intenzity osvětlení povrchu křemíku na SPV dává výsledky obdobné VA charakteristikám diod. Během osvětlování dochází ke generaci volných nosičů náboje v objemu materiálu, které difundují k povrchu, čímž dochází k růstu fotogenerované proudové hustoty  $J_L$  a povrchového fotonapětí  $V_{\text{SPV}}$ . Vlivem povrchové rekombinace klesá u povrchu proudová hustota  $J_L$  a dostáváme rekombinační proudovou hustotu  $J_S$ . Celý tento jev popisují rovnice

$$J_S = J_{0S} \left( e^{\frac{qV_{\text{SPV}}}{kT}} - 1 \right), \quad (1)$$

$$J_L = q\phi_0 (1 - R) \eta_c, \quad (2)$$

kde  $J_{0S}$  je konstanta proudové hustoty povrchové rekombinace,  $q$  je elementární náboj,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je absolutní teplota,  $\phi_0$  je dopadající zářivý tok,  $R$  je

odrazivost povrchu a  $\eta_c$  je účinnost kolekce (lze uvažovat 1, protože všechny generované nosiče difundují k povrchu). Vztahy (1) a (2) jsou ve stejném tvaru jako pro VA charakteristiky polovodičů, proto se tato Kelvin-SPV metoda nazývá bezkontaktní metoda měření VA charakteristik. Lineární část těchto charakteristik se připisuje velikosti  $J_{0S}$ , která se určuje ze směrnice této části charakteristiky [78–79].

Na poznatky Watanabeho publikace [78], kde bylo zjištěno silné povrchové fotonapětí u P-typových waferů leptaných HF, navázal Alderman [79], který popsal postup pro zjištění rychlosti povrchové rekombinace  $S$  při charakterizaci křemíku s organickými monovrstvami a také poukázal, že bodová metoda může být rozšířena na zjištění  $S$  po celém povrchu substrátu a že výsledky jsou srovnatelné s daty z měření přístrojem Sinton. Na N-typové wafery nanasle různé organické vrstvy a popisoval jejich pasivační funkci. Protože se koncentrace majoritních nosičů náboje (pro P-typový křemík díry) při osvětlování nemění, mohou být vztahy pro  $J_S$  a  $J_{0S}$  napsány jako

$$J_S = qS(n_S - n_0), \quad (3)$$

$$J_{0S} = qSn_0, \quad (4)$$

kde  $n_S$  je koncentrace povrchových elektronů a  $n_0$  je ustálená koncentrace elektronů (minoritní nosiče pro typ P). Použitím vztahů (1) až (4) lze získat rovnici

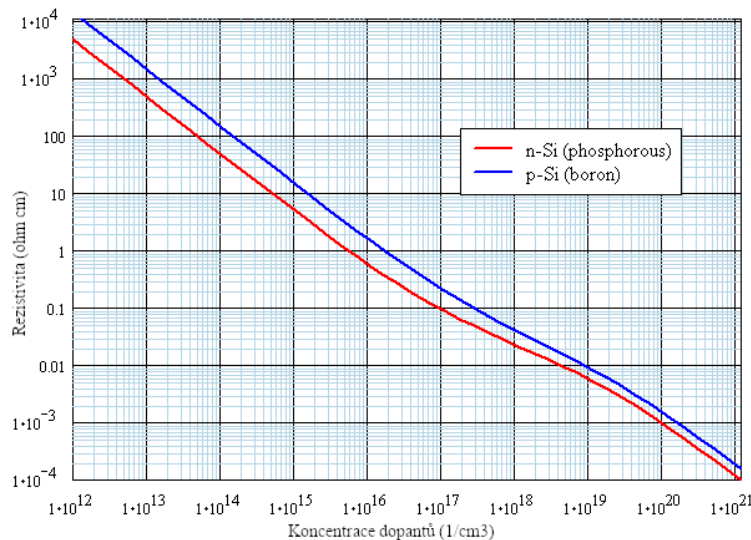
$$(J_{0S} + J_0) \left( e^{\frac{qV_{SPV}}{kT}} - 1 \right) = q\phi_0 (1 - R), \quad (5)$$

kde  $J_0$  je konstanta proudové hustoty v materiálu ve tmě, která je řádově menší než  $J_{0S}$ , a lze ji zanedbat [79].

Zobrazením grafu, kde na nezávislé ose je  $(e^{\frac{qV_{SPV}}{kT}} - 1)$  a na závislé ose  $q\phi_0 (1 - R)$ , lze ze směrnice v lineární části charakteristiky získat hodnotu  $J_{0S}$ . Hodnota  $S$  se poté vypočítá ze vztahu (4), kam je nutné dosadit velikost  $n_0$ . Ta se zjistí ze zákona

$$n_0 p_0 = n_i^2, \quad (6)$$

ve kterém  $n_i$  je intrinzičná koncentrace nosičů náboje ( $9,65 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$  při teplotě 300 K [80]) a  $p_0$  je ustálená koncentrace děr [7]. Pro P-typový křemík se hodnota  $p_0$  rovná koncentraci dopovaných akceptorů a zjistí se z deklarované rezistivity waferu [11]. Hodnota  $p_0$  lze zjistit například zde [81], nebo z grafu 5.3.



**Obrázek 5.3.** Rezistivita křemíku v závislosti na koncentraci dopantů. [11] (upraveno)

# Kapitola 6

## Pasivace křemíku – Praktická část

V této části práce je aplikována teorie z kapitoly 5 pro přípravu vzorků křemíku s vrstvou GO za účelem pasivace křemíku. Po přípravě vzorků jsou měřeny jejich charakteristické vlastnosti a porovnány teoretické předpoklady se zjištěnými hodnotami. Primárním cílem této části je zhodnocení, zda je GO vhodným materiálem pro pasivaci, a navázání na uvedené publikace. Dosavadní znalost pasivačního efektu GO není vysoká, proto je nutné brát tuto část práce jako nejistý experiment s možnými zajímavými výsledky.

### 6.1 Použité přístroje

Během přípravy a měření vzorků byly použity přístroje v tabulce 6.1. V dalších částech textu bude vždy zmíněno, k jakému účelu této praktické části byly použity.

Název přístroje	Popis přístroje
Asahi Spectra HAL-C100	Solární simulátor s kolimátorem (400-1100 nm)
J. A. Woollam M2000	Spektroskopický elipsometr
KP Technology APS04-N2-RH	Kelvinova sonda a fotoemisní spektroskopie
Laurell WS-650	Rotační nanášec (spin coater)
Sinton WCT-120	Přístroj pro měření doby života u Si waferů
Ultrasonic Laboratory 6	Ultrazvuková čistička
WITec alpha300 RAS	Multifunkční konfokální mikroskop

**Tabulka 6.1.** Použité přístroje pro pasivaci křemíku.

### 6.2 Příprava vzorků

Pro praktickou část byl zvolen postup, kdy jsou vybrány dva různé křemíkové substráty, ze kterých je připraveno celkem šest vzorků – bez vrstvy GO, s vrstvou GO a s vrstvou GO po odleptání  $\text{SiO}_2$ . Tato úvaha by měla stačit pro zjištění použitelnosti GO jako pasivační vrstvy.

Byly vybrány dva P-typové křemíkové waferu dopované borem s měrnou rezistivitou v rozsahu  $1-10 \Omega \cdot \text{cm}$  u prvního (stejný jako pro senzitivaci, zde označen jako P-Si1) a  $0,2-0,4 \Omega \cdot \text{cm}$  u druhého waferu (označen jako P-Si2). Volba substrátů s touto rezistivitou není nijak záměrná, jedná se o běžně používané hodnoty. Tloušťka plátek je  $525 \mu\text{m}$  a průměr  $100 \text{ mm}$ . Oba waferu mají krystalografickou orientaci  $\langle 100 \rangle$ . Z křemíkových plátek bylo diamantovým perem nařezáno šest menších kousků s přibližným rozměrem  $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ .

Dvě dvojice úlomků s odlišnou rezistivitou, které nebyly určeny pro leptání, byly očištěny roztokem piranha, stejně jako v části 4.2.1. Třetí dvojice byla určena pro leptání kyselinou fluorovodíkovou HF, protože povrch křemíku pokrývá za běžného stavu vrstva

oxidu, jejíž tloušťka se podle měření z části 4.3.1 pohybuje okolo 2 nm. Tloušťka vrstvy GO se nedá přesně změřit, protože neznáme optické vlastnosti GO, nicméně podle nanášení barviva v kapitole 4 se vrstva bude pohybovat odhadem v jednotkách nm.

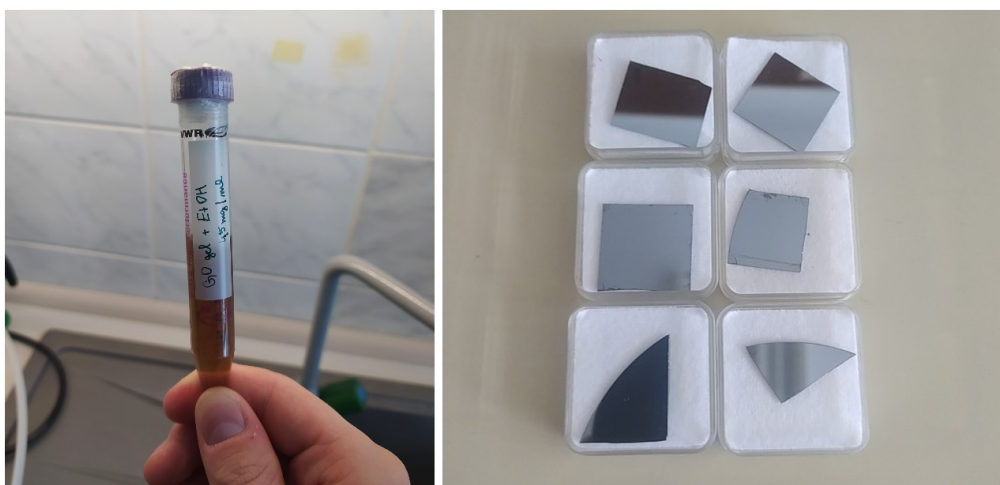
### 6.2.1 Leptání oxidové vrstvy

Dva vzorky s odlišnou rezistivitou byly určeny pro leptání oxidové vrstvy použitím HF dle části 2.1.4. Pracování s touto kyselinou je velmi nebezpečné, a proto bylo provedeno na Katedře elektrotechnologie proškoleným pracovníkem v laboratoři tenkých vrstev. Samotné leptání bylo učiněno 5% roztokem HF, do kterého byl každý vzorek po dobu 60 sekund ponořen. Na povrchu by dle teorie měla vzniknout vrstva Si-H.

Vrstva SiO<sub>2</sub> se začíná tvořit v podstatě ihned po vypoštění z HF a kontaktu s kyslíkem. Tvorba kompletní oxidové vrstvy trvá v řádu desítek minut až hodin [22]. Byla tedy snaha o co nejrychlejší nanášení vrstvy GO ihned po odleptání – interval mezi odleptáním a nanášením GO byl přibližně 5 minut.

### 6.2.2 Nanášení vrstvy GO

Pro nanášení vrstvy GO je použit, stejně jako v kapitole 4, *spin coating*, protože je to rychlý způsob, kterým lze dosáhnout tenkých vrstev s dobrou rovnoměrností. GO byl před nanášením připraven ve formě disperze GO gelu s etanolem v koncentraci 45 mg/ml na obrázku 6.1 vlevo. Tato koncentrace byla zvolena jako střední cesta z možného výběru disperzí s různou koncentrací, které připravili kolegové z FJFI (příprava není triviální dle teorie v části 5.1.1).



**Obrázek 6.1.** Disperze GO v etanolu s koncentrací 45 mg/ml (vlevo) a připravené vzorky (vpravo). Levé trojice vzorků je P-Si1 a pravá P-Si2, odshora dvojice bez vrstvy GO, s vrstvou GO a s vrstvou GO po leptání HF.

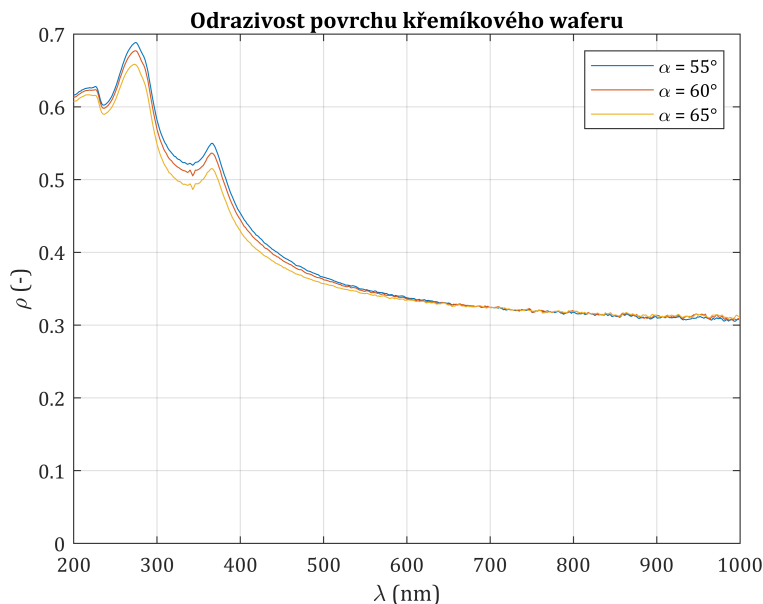
Připravené vzorky jsou na obrázku 6.1 vpravo. Vrstva GO není pouhým okem patrná (je na spodních čtyřech vzorcích), protože dle teorie má GO dobré optické vlastnosti a navíc je nanášen v tenké vrstvě.

## 6.3 Měření

V části měření byly použity přístroje a měřicí metody pro zjištění odrazivosti povrchu křemíku, zjištění závislosti povrchového napětí na intenzitě osvětlení pomocí Kelvinovy sondy a zjištění kvality povrchu vzorků před a po nanášení GO pomocí AFM. K tomu byla mimo jiné využita laboratoř na Katedře fyziky, kde mají Kelvinovu sondu a AFM.

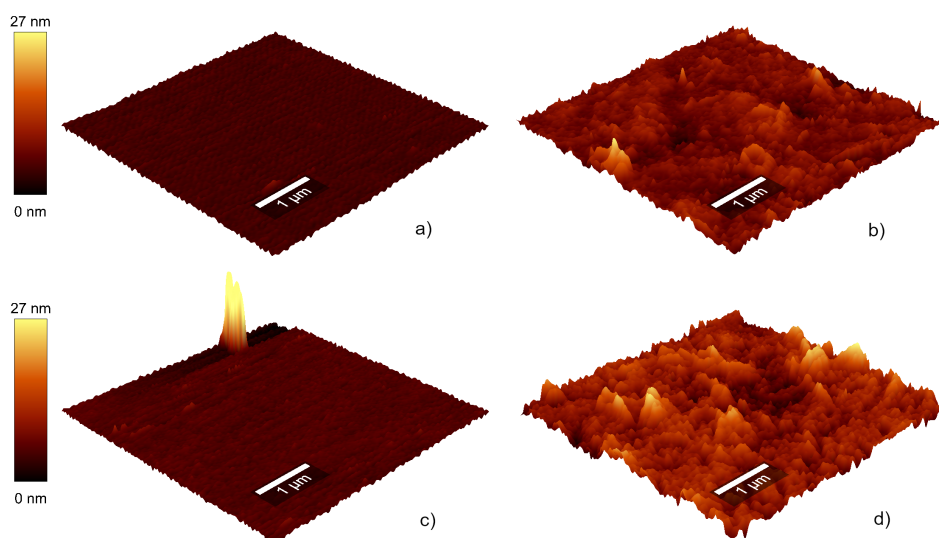
### 6.3.1 Měření povrchových vlastností elipsometrem a AFM

Pro další vyhodnocení bylo nutné určit odrazivost povrchu vzorků. To proběhlo elipsometrem, který změřil činitel odrazivosti  $\rho$  v měřitelném rozsahu 200-1000 nm pro úhly dopadu světla  $\alpha$  v rozsahu 55-65°. Volba těchto úhlů souvisí s polohou zdroje světla při měření Kelvinovou sondou v části 6.3.2. Ze spektrální závislosti  $\rho$  na obrázku 6.2 byla určena hodnota reflektivity  $R = 0,34$  v rozsahu 400-1000 nm pro úhel dopadu 65°. Tato hodnota bude později použita pro získání žádané závislosti dle 5.5.



**Obrázek 6.2.** Měření odrazivosti povrchu křemíku elipsometrem pod třemi úhly dopadu.

Pro zjištění kvality povrchu bylo provedeno měření pomocí AFM. Na obrázku 6.3 je znázorněna drsnost povrchu před a po nanesení GO. Z tohoto měření nelze určit tloušťku vrstvy, ale lze konstatovat, že GO byl nanesen a rozprostřen s dobrou kvalitou. V tabulce 6.2 jsou změřené hodnoty drsnosti povrchu, ze kterých vidíme, že drsnost stoupla téměř dvojnásobně.



**Obrázek 6.3.** Měření drsnosti povrchu vzorků s použitím AFM, a) P-Si2, b) P-Si2+GO, c) P-Si1, d) P-Si1+GO.



Vzorek	Drsnost (nm)
P-Si1	$5,2 \pm 0,7$
P-Si1+GO	$10,0 \pm 3,0$
P-Si2	$4,4 \pm 0,6$
P-Si2+GO	$8,0 \pm 2,0$

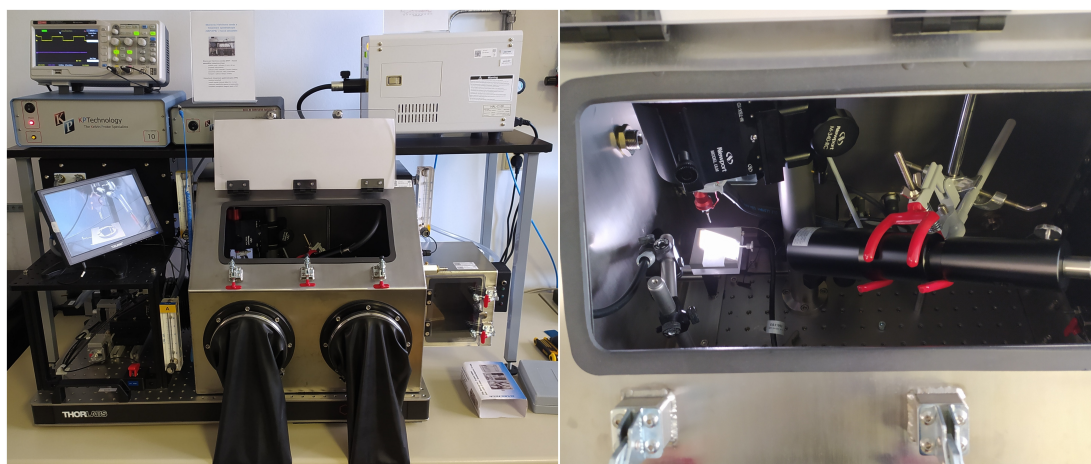
**Tabulka 6.2.** Drsnost povrchu vzorků měřená AFM před a po nanesení GO (bez leptání oxidu) u stejného vzorku.

### 6.3.2 Měření povrchového fotonapětí Kelvinovou sondou

Při měření Kelvinovou sondou byly vzorky umísťovány do boxu na obrázku 6.4, kde je na detailu vidět samotné uspořádání měření. Měřený kus byl vždy připevněn na nosiči a umístěn na XYZ polohovací motorické zařízení, kterým se vzorek řízeně přiblížil k sondě. Měřena byla hodnota  $WF$  v čase, kdy probíhalo rozsvícení a zhasínání celoplošného osvětlení vzorku vláknovým solárním simulátorem. Pro zvětšení rozsahu byly ke snížení intenzity použity optické filtry s hodnotami OD1 a OD2, které propustí  $10\times$ , respektive  $100\times$  méně světla. Hodnota intenzity záření  $I$  tedy mohla být v rozsahu  $2\text{-}1300\text{ W/m}^2$ , což jsou hodnoty kalibrované fotodiodou pro solární spektrum (zdroj světla sice přesně neodpovídá tomuto spektru, ale je mu velmi blízký v rozsahu  $400\text{-}1100\text{ nm}$  [82]). Z intenzity však je pro vyhodnocení nutné získat hodnoty zářivého toku  $\phi_0$ , který se vypočítal s uvažováním spektra AM1.5G podle vztahu

$$\phi_0 = \frac{I\lambda}{hc_0}, \quad (1)$$

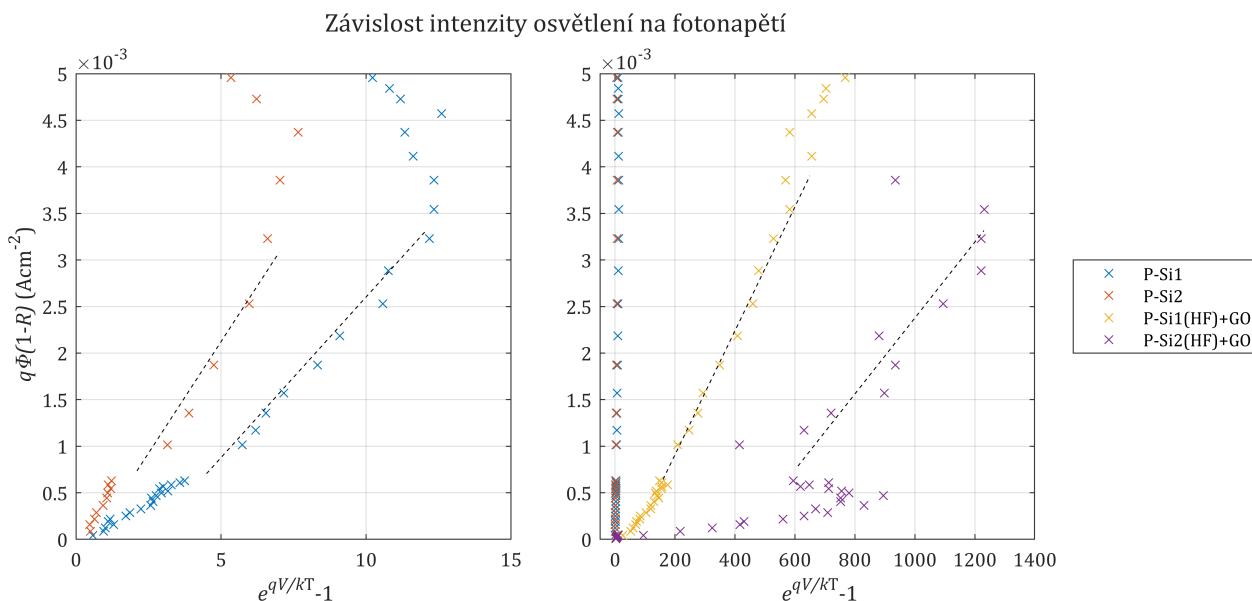
kde  $\lambda$  je vlnová délka,  $h$  je Planckova konstanta a  $c_0$  je rychlost šíření světla [11]. Vliv úhlu, pod kterým byl vzorek osvětlován, je ve vyhodnocení zahrnut reflektivitou  $R$  pod daným úhlem.



**Obrázek 6.4.** Uspořádání měření s Kelvinovou sondou. Vlevo celé pracoviště s boxem, kamerou, zdrojem světla, osciloskopem a ovládacími přístroji. Vpravo box se sondou, svazkovým světlem a uchycením vzorku.

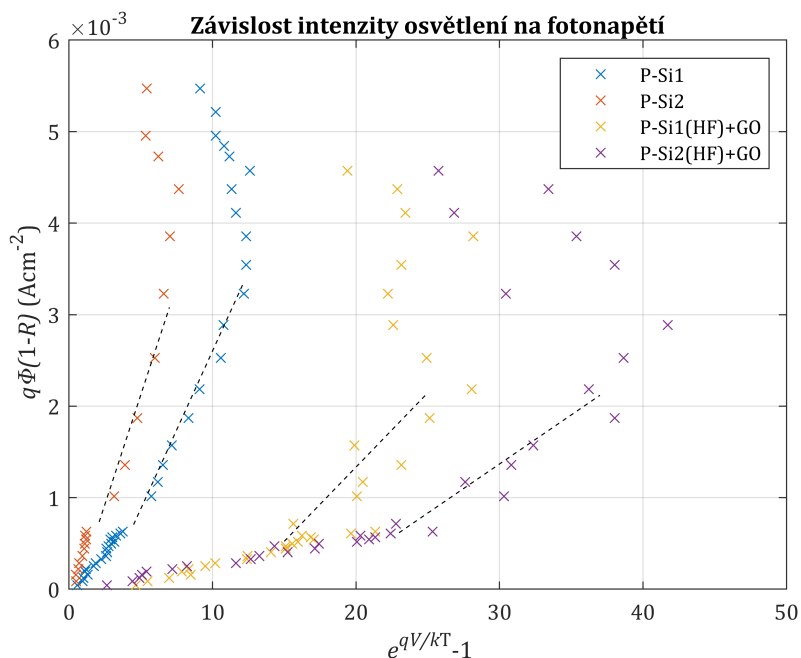
Z časového průběhu  $WF$  byly pro každou hodnotu intenzity určeny rozdíly  $WF$ , které odpovídají generovanému povrchovému fotonapětí  $V_{SPV}$  (řádově desítky až stovky mV). Hodnoty  $V_{SPV}$  byly poté podle postupu v části 5.5 dosazeny do vztahu ( $e^{\frac{qV_{SPV}}{kT}} - 1$ ), který

je nezávislou osou ve výsledném grafu (absolutní teplota byla 295,15 K). Na závislou osu byly použity hodnoty  $\phi_0$  upravené do tvaru  $q\phi_0(1-R)$ . Tím vznikne graf obdobný VA charakteristice.



**Obrázek 6.5.** Závislost intenzity osvětlení na fotonapětí. Vlevo vzorky bez GO, vpravo navíc vzorky s GO na odleptaném křemíku.

Vlevo na obrázku 6.5 je zobrazena výsledná závislost pro vzorky P-Si1 a P-Si2 bez vrstvy GO. Lineární část závislosti byla pro každý vzorek proložena přímkou, jejíž směrnice odpovídá hodnotě  $J_{0S}$ . Určení lineární části je k diskusi, ale při zvyšování intenzity osvětlení již nevrůstalo povrchové fotonapětí, proto byl vybrán daný úsek.



**Obrázek 6.6.** Závislost intenzity osvětlení na fotonapětí pro vzorky s GO na odleptaném křemíku po 2 týdnech od nanesení.

Při měření  $WF$  u vzorků s GO na neodleptaném křemíku docházelo při změnách osvětlení k velmi dlouhému ustalování a nebylo možné získat hodnoty  $V_{SPV}$ . Podobný

efekt byl popisován v publikaci [83], kde to přičítají změnám na povrchu s tenkou vrstvou organického materiálu (nebyl použit GO). Oproti tomu u vzorků s odleptanou vrstvou oxidu a naneseným GO došlo k výraznému zvýšení  $V_{SPV}$ , které bylo měřeno přibližně po třiceti minutách od leptání a nanesení vrstvy. Výsledné charakteristiky jsou vpravo na obrázku 6.5, kde jsou i pro měřítko znázorněny charakteristiky vzorků bez GO.

Měření stejných vzorků proběhlo ještě jednou po 2 týdnech od leptání a nanesení GO a závislost je zobrazena na obrázku 6.6. Bylo zjištěno, že pasivační efekt se poměrně výrazně snížil. Je otázkou, zda došlo k chemické změně povrchu křemíku oxidací a zda za dobrými výsledky z prvního měření stojí leptání HF, které na povrchu vytvoří Si-H skupiny. Je možné, že nebyla nanášena dostatečná vrstva GO, která by povrch úspěšně pasivovala. V publikaci [71] byla v čase pozorována hodnota  $\tau_{eff}$  u vzorků křemíku s GO a po přibližně 25 dnech klesla na polovinu a dále klesala. Možným řešením by mohlo být zapouzdření proti vlivům prostředí.

## 6.4 Vyhodnocení měření

Ze směrníc přímk pro proložení lineárních částí charakteristik se určily hodnoty  $J_{0S}$ , ze kterých se následně vypočítaly hodnoty  $S$ . Zjištěné velikosti  $J_{0S}$  a  $S$  jsou v tabulce 6.3. Hodnoty  $S$  byly vypočítány podle vztahů (4) a (6) v části 5.5 a podle popsaného postupu. Hodnota rezistivity waferu byla uvažována jako průměrná hodnota z uváděné rezistivity výrobcem – 5,5  $\Omega\cdot\text{cm}$  pro P-Si1 a 0,3  $\Omega\cdot\text{cm}$  pro P-Si2.

Vzorek	$J_{0S}$ ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$S$ ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
P-Si1	$3,45 \cdot 10^{-4}$	$5,79 \cdot 10^{10}$
P-Si1(HF)+GO	$6,66 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^9$
P-Si1(HF)+GO + 14 dní	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^{10}$
P-Si2	$4,79 \cdot 10^{-4}$	$6,68 \cdot 10^{11}$
P-Si2(HF)+GO	$4,08 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{11}$
P-Si2(HF)+GO + 14 dní	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$4,41 \cdot 10^{11}$

**Tabulka 6.3.** Vypočítané hodnoty proudové hustoty povrchové rekombinace  $J_{0S}$  a rychlosti povrchové rekombinace  $S$ .

Získané hodnoty  $S$  v tabulce 6.3 jsou stále po nanesení GO vysoké. Aby byly porovnatelné s ostatními pasivačními vrstvami, musely bychom dosáhnout alespoň o 6 řádů nižších  $S$ . Výsledky a postup hodnocení budou dále zhodnoceny a diskutovány v kapitole 7.

# Kapitola 7

## Diskuze

V této kapitole bude provedena diskuze nad zvolenými postupy a jejich správností při zpracování praktických částí této práce. Dále bude diskutována správnost výsledků a potenciální budoucí použití zkoumaných mechanismů pro BIPV.

### 7.1 Diskuze k senzitivaci křemíku

V první části této práce, která zkoumala senzitivaci křemíku luminiscenčním organickým barvivem, bylo dosaženo výsledků, které potvrzují nezářivý přenos energie z molekul barviva do křemíku. V teoretické části byly podrobně popsány mechanismy tohoto principu, na které se v praktické části navázalo. Zvolené metody přípravy vzorků a měření ukázaly předpokládané výsledky.

Použitá **metoda přípravy vzorků**, kterou byl *spin coating*, vedla k vytvoření kvalitních povrchů s požadovaným a vhodným rozsahem tloušťek transparentní vrstvy PMMA. Přestože u větších vrstev měla tloušťka větší odchylku (až  $\pm 7$  nm), tak si myslím, že jinou metodou by se tak snadno nedosáhlo této kvality, a mírná nehomogenita tloušťky nemá zásadní vliv na vyhodnocení, protože měření bylo provedeno u většiny vzorků víckrát. Tato metoda nanášení byla navíc rychlá a mohla zaručit, že následná vrstva barviva je u všech připravených vzorků ve srovnatelné kvalitě. S uvedeným způsobem nanášení tenkých vrstev jsem se již setkal ve své bakalářské práci, která se věnovala jiné aplikaci luminiscenčních molekul, takže jsem ve svém působení navázal na tyto zkušenosti.

Vybraným luminiscenčním materiálem v této části práce bylo **organické barvivo** Lumogen Red 305 z důvodu vysoké hodnoty kvantového výtěžku 98 % a možnosti snadné depozice. Toto barvivo absorbuje i emituje ve viditelné části spektra a v této části také absorbuje křemík, takže výběr organického materiálu je vhodný. Koncentrace barviva byla dle předchozích zkušeností zvolena tak, aby míra absorpce byla vysoká a míra reabsorpce zanedbatelná. Zároveň při vyšších koncentracích dochází ke vzniku agregátů molekul, které by negativně ovlivnily dobu života fluorescence. Ke snížení reabsorpce přispívá také fakt, že při zmenšující se vzdálenosti klesá intenzita fluorescence vlivem nezářivého přenosu energie, a tím je minimalizována reabsorpce odražených fotonů od křemíku.

Mezi hlavní výhody a přínosy této části práce řadím použité **měřicí metody**. Díky spolupráci s MFF UK bylo možné vyzkoušet měření streak kamerou s výkonnými femtosekundovými lasery a porovnat výsledky s přístrojem PicoQuant. Protože u vzorků bez vrstvy PMMA bylo již dohasínání velmi rychlé, tak by nebylo téměř možné změřit dohasínání s technologií na FEL, a je velkou výhodou, že byla možnost měření streak kamerou, která navíc dokáže měřit najednou celé spektrum fluorescence. Při srovnání těchto dvou metod se ukázalo, že zjištěné hodnoty doby dohasínání jsou celkově vyšší u měření PicoQuantem než streak kamerou. Nemyslím si, že by takto velký rozdíl byl způsoben časovou degradací barviva (měření na MFF proběhlo přibližně o týden později). Rozdíl bude spíš způsoben celkovým uspořádáním systémů. Jedním z aspektů je

délka pulzu, která je na FEL 250 ps a na MFF 100 fs – při korektnějším vyhodnocení by měl být pulz v datech kompenzován, nicméně přesto si nemyslím, že by došlo k dramatickému přiblížení hodnot. Dalším možným vlivem je vlnová délka laseru, která je na FEL 443 nm a na MFF 400 nm. Fotony laseru u streak kamery mají tedy větší energii, takže bych očekával spíše vyšší doby dohasínání u této sady měření. Velkým rozdílem měření je také intenzita a energie laserového svazku, která je na FEL mnohonásobně menší než na MFF – nicméně opět by dávalo smysl, že doby dohasínání budou ze streak kamery větší než z PicoQuantu. Lze tedy konstatovat, že vlivů na výsledky bylo hodně a nemohu určit jeden, který by zjištěný rozdíl zcela odůvodnil.

Závěrem diskuze je **zhodnocení výsledků**. V grafu 4.7, kde je dohasínání fluorescence měřené PicoQuantem, je patrné, že křivky ne zcela přesně prokládají změřená data. Odchýlení je patrné zejména u konce dohasínání, kde může docházet k vlivu odrazů od stěn komory, a také může mít vliv délka a tvar laserového pulzu. Proto se domnívám, že prokladové přímky jsou dobře provedeny. Vyhodnocení doby života  $\tau$  jsem provedl váženým průměrem z časových konstant dvou exponenciál podle publikace [34], kde se též zabývali nezářivým přenosem energie, proto tento postup považuji za správný. Stejný postup byl aplikován i při vyhodnocení dat ze streak kamery a fitování na grafu 4.8 vypadá velmi dobře. Je nutné dodat, že zobrazení je v tomto případě v lineárních osách, aby byl průběh dohasínání více názorný a mohla být zhodnocena též intenzita fluorescenčního světla, která očividně s klesající tloušťkou transparentní vrstvy klesá.

Nečekaným jevem je však mírný posun fluorescenčních spekter k vyšším vlnovým délkám na obrázku 4.10 se snižující se tloušťkou transparentní vrstvy. Odůvodnit tento jev by bylo možné tím, že dochází k reabsorpci ve vrstvě luminoforů, avšak všechny vrstvy by měly mít stejné parametry. Tloušťka vrstvy barviva se dle tabulky 4.3 pohybuje v rozmezí přibližně 0,5-1,4 nm, a proto si nemyslím, že by mezi vzorky byla významně odlišná tloušťka této vrstvy. Pouze u odleptávaného vzorku PW2s8 tato tloušťka dosáhla 2,65 nm, přičemž by v této hodnotě neměla být vrstva  $\text{SiO}_2$ , nýbrž Si-H, a mohlo dojít vlivem odleptání k jinému chování povrchu, který na sobě mohl zanechat po nánášení větší vrstvu. Posun spekter u streak kamery může být také způsoben časovým vlivem změny nastavení, které se prý musí často kalibrovat a dochází i k několika nanometrovým posuvům výsledků během pár dní. Posun spektra při měření PicoQuantem u vzorku PW2s7 však není dobře odůvodnitelný. U tohoto vzorku sice chybí vrstva PMMA, ale to by nemělo ovlivnit tvar emisního spektra.

Ve výsledném grafu 4.11 závislosti doby života na vzdálenosti barviva a křemíku jsou zobrazeny dosažené výsledky. Rozsah vzdáleností úspěšně pokryl předpokládaný vliv mechanismů přenosu energie z obrázku 3.3. Vzdálenost jsem určil z měření tloušťky vrstev a byla uvažována jako tloušťka vrstev pod luminiscenčním barvivem. Pro odleptávaný vzorek byla vzdálenost uvažována nulová, protože blíž se již ke křemíku nelze dostat. Je otázkou, zda je tento postup korektní, nicméně tím, že se jedná o rozdíly v desetinách nanometrů, tak by úpravy měly minimální vliv na výsledek.

## 7.2 Diskuze k pasivaci křemíku GO

V druhé části práce, která se zabývala pasivací povrchu křemíku pomocí GO, bylo navázáno na odborné publikace. Samotná rešerše dosavadního stavu poznání byla poměrně obtížná, protože literatury o tomto tématu není mnoho, a v některých poznátcích se dokonce publikace rozcházejí. Konkrétně zmíním názor na princip pasivačního efektu GO, který někteří přisuzují zabudovanému zápornému náboji ve vrstvě GO. Oproti tomu existují i názory, že pasivace je způsobena chemicky přítomností oxidačních skupin,

nebo že dochází k redukci GO pod UV zářením, čímž se mění jeho vodivost. Já jsem se přiklonil k teorii se zabudovaným nábojem, která je dobře odůvodněná. Pro vyhodnocení jsem zvolil metodu, jejíž výsledky byly publikovány jako slibné, a byl záměr ji vyzkoušet na připravených vzorcích. Kombinací vybraných metod přípravy a vyhodnocení vznikl v této práci zcela nový přístup s použitím metody *spin coating* pro nanesení vrstev a Kelvinovy sondy pro charakterizaci pasivace při celoplošném osvětlování vzorků širokospektrálním zdrojem světla.

Aplikovaná **metoda přípravy vzorků** byla stejná jako v první části práce, protože se jevila jako snadná a úspěšná. Je otázkou, zda nanesené vrstvy byly dostatečně tlusté pro vytvoření pasivačního filmu GO, nicméně výběr metody pro nanesení tenké vrstvy je odůvodněn publikací, kde s tenkými organickými vrstvami dosáhli srovnatelného pasivačního efektu jako u běžně používaných metod. Navíc dle jiné publikace se již nad pět vrstev GO nezvyšuje pasivační schopnost. Během přípravy byl GO nanesen na křemík s vrstvou oxidu, a později i na křemík s odleptaným oxidem. Dle předpokladů mělo dojít v obou případech ke zmenšení  $S$ , ale ukázalo se, že s vrstvou oxidu nebylo měření úspěšné. Oproti tomu po odleptání byly zjištěny větší hodnoty povrchového fotonapětí, takže efekt pasivace se projevil. Nabízí se otázka, proč nebyl použit pro měření  $\tau_{\text{eff}}$  Sinton, který je na Katedře k dispozici. Měření Sintonem bylo vyzkoušeno (a proto je i v seznamu použitých přístrojů), ale vzorky měly nedostatečnou velikost pro spolehlivé měření hodnot. U vzorků s GO byl změřen pouze šum, proto jsem toto měření nezakomponoval ani do praktické části.

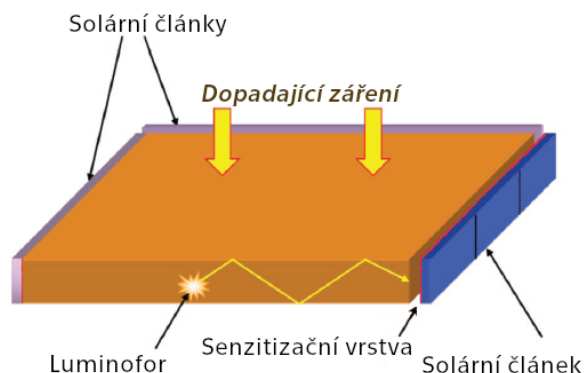
Tím se dostávám k tématu **měřicí metody**. Bylo navázáno na zmíněné publikace, které popsaly použití Kelvinovy sondy pro charakterizaci pasivačního efektu a měření hodnoty  $S$ . V našem případě však měření probíhalo při celoplošném osvětlení vzorků solárním simulátorem, a navíc pasivační vrstvou byl GO. V tomto uspořádání může být shledán nový přínos této části práce. Ukázalo se, že lze měřit povrchové fotonapětí a že lze sestrojít VA charakteristiky. Pro určení, zda byl postup zcela správný, by bylo vhodné změřit tímto způsobem také běžné pasivační materiály na křemíku, ale to by vyžadovalo delší a náročnější přípravu takových vrstev. Je nutné proto dosažené výsledky brát tak, že se jedná o pilotní verzi tohoto uspořádání na Katedře, která bude v budoucnu dále zkoumána. Možnou otázkou je, zda použití solárního simulátoru pro osvětlení celého vzorku má vliv na výsledky. Dochází tím k simulaci provozního stavu a generaci nosičů ve větší míře oproti bodovému laserovému paprsku. Kelvinova sonda však měří v jednom bodě a zjišťuje povrchové fotonapětí v závislosti na zářivém toku, takže nepřisuzuji této úpravě vliv na výsledky.

Co se týká **vyhodnocení měření**, na začátek zmíním měření odrazivosti povrchu, které bylo provedeno pouze pro křemík bez vrstvy GO. Lze předpokládat, že se optické parametry po nanesení mírně změní, ale tento vliv by měl být velmi malý, protože GO je pouze v tenké vrstvě. Úspěšně byly poté sestrojeny VA charakteristiky, u kterých je otázkou správné proložení lineární oblasti. Je dobře patrné, že po nanesení GO na odleptaný křemík dochází k pasivaci a směrnice přímky klesla. Nicméně stále jsou hodnoty  $J_{0S}$  a  $S$  příliš vysoké pro porovnání s jinými pasivačními metodami. Navíc dochází během času ke snížení pasivačního efektu. To může být způsobeno chemickou změnou na povrchu křemíku, nicméně nelze to přičíst vlivu odleptání a opětovnému vzniku oxidu (trvá v řádu hodin), protože by se VA charakteristiky vrátily do původního stavu, takže GO má určité pozitivní vliv na pasivaci. Teplotní závislost nebyla brána v úvahu, protože v laboratoři se teplota pohybovala v rozmezí 22-24 °C, což by nemělo zásadně ovlivnit výsledky. Námětem na zlepšení a pokračování této části práce je vytvoření větších vzorků, které by bylo možné měřit na Sintonu. Případně by bylo

zajímavé zkusit nanést větší vrstvu GO a pozorovat vliv tloušťky vrstvy na výslednou pasivaci. Měření Kelvinovou sondou a následné vyhodnocování je však poměrně časově náročné.

### 7.3 Použití v BIPV

Jedním z přínosů této práce je diskuze možného použití zkoumaných mechanismů a materiálů do BIPV. Jak již bylo popsáno v kapitole 2, v BIPV nacházejí uplatnění zejména tenkovrstvé technologie, organické články nebo c-Si články. Cílem je najít optimální poměr celkové účinnosti a transparentnosti ve viditelném spektru *APT*. Senzitivizací křemíku luminiscenčními molekulami lze část spektra absorbovat a účinně energeticky přenést ve formě generace nosičů náboje v křemíku, která probíhá v menší hloubce. Tím lze dosáhnout menší tloušťky samotného křemíku, nicméně pořád s tloušťkou několika mikrometrů nebude transparentní. Proto se nabízí například možnost kombinace s luminiscenčními solárními koncentrátory, u kterých by se nanasla luminiscenční vrstva na PV články. To je zobrazeno na obrázku 7.1. Takový systém by bylo teoreticky možné zabudovat do oken a ladit jeho *APT* koncentrací a výběrem luminiscenčních materiálů. Bylo by také zajímavé využít senzitivizaci u dalších technologiích kromě křemíku, čímž by opět mohlo dojít ke snížení potřebné tloušťky a zvýšení transparentnosti, ale to by vyžadovalo hlubší výzkum a nelze teď odhadovat, zda by to vedlo ke zlepšení parametrů. Nicméně princip senzitivizace najde uplatnění i v širším rozsahu mimo BIPV.



**Obrázek 7.1.** Návrh použití senzitivizace u luminiscenčních solárních koncentrátorech. Červeně znázorněna senzitivizační vrstva před PV články. [84] (upraveno)

Použití GO jako pasivační vrstvy je na počátku zkoumání. Dle některých publikací vykazuje dobré pasivační schopnosti ve spojení s dobrými optickými vlastnostmi, proto je jeho použití slibné. Nicméně je třeba pokračovat ve výzkumu a hledat řešení a vysvětlení pro jeho chování v čase a působení atmosférických vlivů. Mezi jeho další výhody patří snadná depozice, takže uplatnění pro BIPV, kdy u některých technologiích potřebujeme vytvářet různé rozměry, je teoreticky vysoké. Zajímavé by bylo pozorovat funkci GO s jinými technologiemi, ale nejprve musí být jeho vlastnosti popsány na známém a jednoduchém systému s monokrystalickým křemíkem. Celkově lze říct, že organické materiály se jeví jako potenciálně dobré alternativy k dnešním technologiím, ale je zapotřebí jim dále věnovat pozornost a zlepšovat jejich dlouhodobé chování.

# Kapitola 8

## Závěr

Tato práce je zaměřena na využití organických materiálů ve fotovoltaice. S použitím těchto materiálů může dojít ke zvýšení účinnosti PV systémů a ke snížení spotřeby křemíku. Mezi výhody organických materiálů patří snadná depozice nebo schopnost využívat difúzní světlo, pokud jsou využity jako vrstvy k absorpci světla. Práce se skládá z části, zabývající se stavem současného poznání v oblasti použití organických materiálů s křemíkem, teoretických a praktických částí k senzitivaci a pasivaci křemíku organickými materiály a diskuze k dosaženým výsledkům a možného využití prototypů s těmito technologiemi v BIPV.

Prvním cílem této práce byla **rešerše publikací** k problematice využití organických materiálů pro fotovoltaiku a jejich kombinace s křemíkem. V kapitole 2 jsem popsal princip generace nosičů náboje křemíkem a technologie s využitím organických materiálů pro absorpci světla. Zároveň byla nastíněna problematika témat související s hlavními částmi této práce – pasivace a senzitivace křemíku. K těmto mechanismům jsem popsal současný kontext. V rámci rešerše k pasivaci byly uvedeny současně používané pasivační metody. V kapitolách 3 a 5 jsem vysvětlil teoretické principy senzitivace a pasivace křemíku. Bylo navázáno na rešerši současného stavu poznání a uvedl jsem důležité publikace, které tato práce využívá. V těchto teoretických částech byly také popsány metody měření charakteristických vlastností a metody nanášení tenkých vrstev.

Druhým cílem byla **příprava vzorků** metodami nanášení tenkých vrstev. V kapitolách 4 a 6 jsem připravil sady vzorků s křemíkovými substráty a vrstvami organických sloučenin, které byly vytvořeny z roztoků. V praktické části senzitivace křemíku byly vytvořeny vzorky s organickým luminiscenčním barvivem Lumogen Red 305, které má vysokou hodnotu kvantového výtěžku. Vrstva barviva byla pomocí transparentní vrstvy s různou tloušťkou aplikovaná do různé vzdálenosti od křemíku v požadovaném rozsahu vzdáleností, aby bylo možné pozorovat přenos energie z barviva do křemíku – senzitivaci. V případě druhé praktické části jsem na dva křemíkové wafery nanášel disperzi GO na odleptávaný i neodleptávaný povrch. Následně byl pozorován pasivační vliv těchto vrstev.

Třetím cílem bylo **studium optických a povrchových vlastností** vytvořených vzorků. V kapitole 4 jsem spektroskopickými metodami charakterizoval dohasínání fluorescence u připravených vzorků. Výsledkem měření je graf 4.11, na kterém je znázorněno zkrácování doby života se zmenšující se vzdáleností luminoforů od křemíku. Doba života samotného barviva byla zjištěna 6,33 ns. Nejkratší doba života, kdy bylo barvivo naneseno po odleptání  $\text{SiO}_2$ , jsem změřil 0,059 ns. Vlivem zejména nezářivého přenosu energie tedy došlo ke zkrácení doby života o dva řády. Z naměřených hodnot nelze určit účinnost procesu, která v publikaci [34] dosahovala 90 %, ale můžeme odhadnout, že dosažené výsledky se nacházejí blízko této hodnoty. Díky senzitivaci je tedy možné prokazatelně použitím fluorescenčních materiálů snížit tloušťku křemíku, protože nebude potřebné pokrýt tak velkou absorpční hloubku, kterou křemík vyžaduje pro úspěšnou absorpci. Cena křemíku sice v současné době není vysoká, nicméně tento princip může v budoucnu nalézt uplatnění u nových technologií s tenkovrstvým křemíkem.



V kapitole 6 jsem Kelvinovou sondou měřil pasivační efekt vrstev GO na křemíku. Bylo zjištěno, že v tenké vrstvě GO na odleptaném křemíku dochází ke snížení rychlosti povrchové rekombinace, čímž lze dokázat, že GO je použitelný pro pasivaci. Nicméně nedošlo k dostatečně velkému snížení povrchové rekombinace na to, aby byly zjištěné výsledky porovnatelné se současně používanými pasivačními metodami. Nejlepší hodnoty  $S$  dosáhly  $1,12 \cdot 10^9 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , nicméně hodnoty u povrchů z  $\text{SiN}_x$  nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dosahují o 6 a více řádů menších hodnot (podle úrovně dopování). Tuto část práce považuji za start zkoumání GO na FEL pro jeho pasivační schopnosti, které se i podle publikací jeví jako zajímavé. Mezi výhody této vrstvy patří její snadná depozice, nicméně velkou výzvou je zlepšení její dlouhodobé funkce.

Čtvrtým cílem byla **analýza a diskuze výsledků a návrh prototypů do BIPV**. To jsem učinil zejména v kapitole 7, kde bylo postupování v praktických částech podrobně diskutováno. Zároveň byly navrženy způsoby využití zkoumaných principů do BIPV. Pro senzitivizaci se jedná například o kombinaci s luminiscenčními solárními koncentrátory a pro pasivaci GO se jedná o možné široké použití, nicméně v tomto případě je výzkum použití GO pro pasivaci teprve na začátku. Použití popsaných principů má však samozřejmě i širší použití mimo BIPV v nových PV technologiích, které jsou založené například na tenkovrstvém křemíku.

Celkově lze říct, že tato práce přináší pohled na využití organických materiálů ve fotovoltaice a dopodrobna se zajímá o jejich potenciálně nové použití. V současné době je naprostá většina instalovaných fotovoltaických systémů realizována s c-Si moduly, protože ekonomika jejich výroby společně s jejich účinností nemá na trhu velkou konkurenci. Stále dochází k vylepšování technologie výroby těchto modulů a současné hodnoty účinnosti se pohybují mezi 21 a 24 %. Vývoj nových technologií však nepřestává a během posledních deseti let se značně posunul. Alternativní technologie mohou dosahovat teoreticky vyšších účinností a jejich výroba je energeticky méně náročná. Jejich budoucí použití navíc může být rozsáhlejší než u klasické technologie. Jedná se například o částečně transparentní moduly nebo flexibilní moduly. Oproti křemíkovým modulům lze například také jejich parametry a velikost vyrábět téměř na míru. Tato práce ukazuje směr, ve kterém je možné při studiu senzitivizace a pasivace pokračovat, a zároveň používá inovativní metody přípravy vzorků a měření jejich charakteristických parametrů. Práce čerpá ze zkušeností spojených s bakalářskou prací a magisterskými projekty. K jejímu psaní nebyl použit ChatGPT ani jiné obdobné technologie.

## Literatura

- [1] FRAUNHOFER INSTITUTE FOR SOLAR ENERGY SYSTEMS ISE. *Photovoltaics Report*. 2023. Dostupné na <https://www.ise.fraunhofer.de/en/publications/studies/photovoltaics-report.html>.
- [2] FRAUNHOFER INSTITUTE FOR SOLAR ENERGY SYSTEMS ISE. *Recent Facts About PV in Germany*. 2024. Dostupné na <https://www.ise.fraunhofer.de/en/publications/studies/recent-facts-about-pv-in-germany.html>.
- [3] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Renewables 2023* [IEA, Paris]. 2023. Dostupné na <https://www.iea.org/reports/renewables-2023>.
- [4] NREL. *Cell Efficiency*. 2024. Dostupné na <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [5] EHRLER, Bruno, Esther ALARCÓN-LLADÓ, Stefan W. TABERNIG, Tom VEEKEN, Erik C. GARNETT a Albert POLMAN. Photovoltaics Reaching for the Shockley–Queisser Limit. *ACS Energy Letters*. 2020, ročník 5, č. 9, s. 3029-3033. Dostupné na DOI 10.1021/acsenerylett.0c01790. Dostupné na <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c01790>.
- [6] NREL. Reference Air Mass 1.5 Spectra. Dostupné na <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>.
- [7] MCEVOY, Augustin, T. MARKVART a Luis CASTAÑER. *Practical Handbook of Photovoltaics*. Second Edition vyd. 2012. ISBN 978-0-12-385934-1. Dostupné na DOI 10.1016/C2011-0-05723-X. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123859341000015>.
- [8] FANG, Liping. *Enhancing light absorption in silicon solar cells by fluorescent molecules*. University of Southampton, 2014. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy. Dostupné na [https://eprints.soton.ac.uk/370511/1/Thesis\\_Liping\\_FANG.pdf](https://eprints.soton.ac.uk/370511/1/Thesis_Liping_FANG.pdf).
- [9] FV panely TOPCon – Nová éra efektivity solárních panelů. *TZBinfo*. GBC Solino s.r.o., 2024. Dostupné na <https://oze.tzb-info.cz/fotovoltaika/26388-fv-panely-topcon-nova-era-efektivita-solarnich-panelu>.
- [10] SCHINKE, Carsten, Christian PEEST, Jan SCHMIDT, Rolf BRENDEL, Malte Ruben VOGT, Ingo KRÖGER, Stefan WINTER, Alfred SCHIRMACHER, Siew LIM, Hieu NGUYEN a Daniel MACDONALD. Absorption coefficient of crystalline silicon – data. 2015.
- [11] C.B.HONSBURG a S.G.BOWDEN. Photovoltaics Education Website. 2019. Dostupné na <https://www.pveducation.org/>.
- [12] CUEVAS, Andrés a Daniel MACDONALD. Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers. *Solar Energy*. 2004, ročník 76, č. 1, s. 255-262. ISSN 0038-092X. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.solener.2003.07.033>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X03003505>. Solar World Congress 2001.

- [13] LI, Xiao-Xia a Ji-Huan HE. A simplified formulation for calculation of minority-carrier effective lifetime. *Results in Physics*. 2018, ročník 11, s. 623-624. ISSN 2211-3797. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.10.008>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379718319089>.
- [14] SCHMIDT, Jan, Robby PEIBST a Rolf BRENDL. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: Present and future. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018, ročník 187, s. 39-54. ISSN 0927-0248. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.06.047>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702481830357X>.
- [15] ABERLE, Armin G. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2000, ročník 8, č. 5, s. 473-487. Dostupné na <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1099-159X%28200009/10%298%3A5%3C473%3A%3AAID-PIP337%3E3.0.CO%3B2-D>.
- [16] GLUNZ, Stefan W. a Frank FELDMANN. SiO<sub>2</sub> surface passivation layers – a key technology for silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018, ročník 185, s. 260-269. ISSN 0927-0248. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.04.029>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024818302046>.
- [17] LEE, Youngseok, Gong DAEYEONG, Nagarajan BALAJI, Youn-Jung LEE a Junsin YI. Stability of SiN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub> double stack antireflection coating for single crystalline silicon solar cells. *Nanoscale research letters*. 01, 2012, ročník 7, s. 50. Dostupné na DOI 10.1186/1556-276X-7-50.
- [18] VARSHNEY, Utkarshaa, Malcolm ABBOTT, Alison CIESLA, Daniel CHEN, Shaoyang LIU, Chandany SEN, Moonyong KIM, Stuart WENHAM, Bram HOEX a Catherine CHAN. Evaluating the Impact of SiN<sub>x</sub> Thickness on Lifetime Degradation in Silicon. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2019, ročník 9, č. 3, s. 601-607. Dostupné na DOI 10.1109/JPHOTOV.2019.2896671.
- [19] DINGEMANS, G., P. ENGELHART, R. SEGUIN, F. EINSELE, B. HOEX, M. C. M. van de SANDEN a W. M. M. KESSELS. Stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/a-SiN<sub>x</sub>:H stacks for surface passivation of crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*. 12, 2009, ročník 106, č. 11, s. 114907. ISSN 0021-8979. Dostupné na DOI 10.1063/1.3264572. Dostupné na <https://doi.org/10.1063/1.3264572>.
- [20] BANERJEE, Sudipta a Mukul DAS. A review of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as surface passivation material with relevant process technologies on c-Si solar cell. *Optical and Quantum Electronics*. 01, 2021, ročník 53. Dostupné na DOI 10.1007/s11082-020-02689-8.
- [21] ALDERMAN, Nicholas, Lefteris DANOS, Martin C. GROSSEL a Tom MARKVART. Kelvin probe studies of alkyl monolayers on silicon (111) for surface passivation. *RSC Adv*. The Royal Society of Chemistry, 2013, ročník 3, s. 20125-20131. Dostupné na DOI 10.1039/C3RA42526F. Dostupné na <http://dx.doi.org/10.1039/C3RA42526F>.
- [22] HIGASHI, G. S., R. S. BECKER, Y. J. CHABAL a A. J. BECKER. Comparison of Si(111) surfaces prepared using aqueous solutions of NH<sub>4</sub>F versus HF. *Applied Physics Letters*. 04, 1991, ročník 58, č. 15, s. 1656-1658. ISSN 0003-6951. Dostupné na DOI 10.1063/1.105155. Dostupné na <https://doi.org/10.1063/1.105155>.
- [23] HIGASHI, G. S., Y. J. CHABAL, G. W. TRUCKS a Krishnan RAGHAVACHARI. Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface. *Applied Physics Letters*. 02, 1990,

- ročník 56, č. 7, s. 656-658. ISSN 0003-6951. Dostupné na DOI 10.1063/1.102728. Dostupné na <https://doi.org/10.1063/1.102728>.
- [24] SUN, J a J J JASIENIAK. Semi-transparent solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*. IOP Publishing, feb, 2017, ročník 50, č. 9, s. 093001. Dostupné na DOI 10.1088/1361-6463/aa53d7. Dostupné na <https://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/aa53d7>.
- [25] KOEPPE, R., O. BOSSART, G. CALZAFERRI a N.S. SARICIFTCI. Advanced photon-harvesting concepts for low-energy gap organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007, ročník 91, č. 11, s. 986-995. ISSN 0927-0248. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.01.008>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024807000244>. Low Band Gap Polymer Materials for Organic Solar Cells.
- [26] SHARMA, Khushboo, Vinay SHARMA a Shyam Sunder SHARMA (DR. S. S SHARMA). Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Research Letters*. 12, 2018, ročník 13. Dostupné na DOI 10.1186/s11671-018-2760-6.
- [27] AGARWAL, Reema, Yogeshwari VYAS, Priyanka CHUNDAWAT, Dharmendra GEHLOT a Chetna AMETA. Outdoor Performance and Stability Assessment of Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). 12, 2021. Dostupné na DOI 10.5772/intechopen.98621.
- [28] YAN, Fadong, Jay NOBLE, Jorma PELTOLA, Stephen WICKS a Srimi BALASUBRAMANIAN. Semitransparent OPV modules pass environmental chamber test requirements. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 07, 2013, ročník 114, s. 214. Dostupné na DOI 10.1016/j.solmat.2012.09.031.
- [29] HÖSEL, M., Dechan ANGMO a Frederik KREBS. Organic solar cells (OSCs). *Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)Electronic Devices: Properties and Applications*. 12, 2013, s. 473-507. Dostupné na DOI 10.1533/9780857098764.3.473.
- [30] MA, Xiaoling a Fujun ZHANG. *Chapter Three - Ternary organic solar cells*. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102762-2.00003-3>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008102762200033>.
- [31] GENG, Shuang, Zheling ZHANG, Tianhuan HUANG, Hao GUAN, Ziliang CAO, Dongjie WANG, Qiaogan LIAO a Jian ZHANG. Two compatible non-fullerene acceptors towards efficient ternary organic photovoltaics. *Optical Materials*. 2023, ročník 141, s. 113890. ISSN 0925-3467. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113890>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346723004627>.
- [32] LI, Yongxi, Xia GUO, Zhengxing PENG, Boning QU, Hongping YAN, Harald ADE, Maojie ZHANG a Stephen R. FORREST. Color-neutral, semitransparent organic photovoltaics for power window applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2020, ročník 117, č. 35, s. 21147-21154. Dostupné na DOI 10.1073/pnas.2007799117. Dostupné na <https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.2007799117>.
- [33] STOICHKOV, Vasil, Dinesh KUMAR, Priyanka TYAGI a J. KETTLE. Multistress Testing of OPV Modules for Accurate Predictive Aging and Reliability Predictions. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 06, 2018, ročník PP, s. 1-8. Dostupné na DOI 10.1109/JPHOTOV.2018.2838438.

- [34] DANOS, Lefteris, Nathan R. HALCOVITCH, Ben WOOD, Henry BANKS, Michael P. COOGAN, Nicholas ALDERMAN, Liping FANG, Branislav DZURNAK a Tom MARKVART. Silicon photosensitisation using molecular layers. *Faraday Discuss.* The Royal Society of Chemistry, 2020, ročník 222, s. 405-423. Dostupné na DOI 10.1039/C9FD00095J. Dostupné na <http://dx.doi.org/10.1039/C9FD00095J>.
- [35] FANG, Liping, Kian S KIANG, Nicholas P ALDERMAN, Lefteris DANOS a Tom MARKVART. Photon tunneling into a single-mode planar silicon waveguide. *Opt. Express.* Optica Publishing Group, Nov, 2015, ročník 23, č. 24, s. A1528-A1532. Dostupné na DOI 10.1364/OE.23.0A1528. Dostupné na <https://opg.optica.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-23-24-A1528>.
- [36] LAKOWICZ, Joseph R. *Introduction to Fluorescence*. Boston, MA: Springer US, 2006. ISBN 978-0-387-46312-4. Dostupné na DOI 10.1007/978-0-387-46312-4\_1. Dostupné na [https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4_1).
- [37] POHL, Hartmut. *What is the difference between fluorescence, phosphorescence and luminescence?* Dostupné na <https://www.enzolifesciences.com/science-center/technotes/2019/december/what-is-the-difference-between-fluorescence-phosphorescence-and-luminescence?%2F>.
- [38] NOVOTNY, Lukas a Bert HECHT. *Principles of Nano-Optics*. 2 vyd. Cambridge University Press, 2012. ISBN 9780511794193. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1017/CBO9780511794193>.
- [39] VAN SARK, Wilfried G.J.H.M., Keith W.J. BARNHAM, Lenneke H. SLOOFF, Amanda J. CHATTEN, Andreas BÜCHTEMANN, Andreas MEYER, Sarah J. MCCORMACK, Rolf KOOLE, Daniel J. FARRELL, Rahul BOSE, Evert E. BENDE, Antonius R. BURGERS, Tristram BUDEL, Jana QUILITZ, Manus KENNEDY, Toby MEYER, C. De Mello DONEGÁ, Andries MEIJERINK a Daniel VANMAEKELBERGH. Luminescent Solar Concentrators - A review of recent results. *Opt. Express.* OSA, 2008, ročník 16, č. 26, s. 21773-21792. Dostupné na DOI 10.1364/OE.16.021773. Dostupné na <http://opg.optica.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-16-26-21773>.
- [40] CORSINI, Francesca, Elisavet TATSI, Alessia COLOMBO, Claudia DRAGONETTI, Chiara BOTTA, Stefano TURRI a Gianmarco GRIFFINI. Highly emissive fluorescent silica-based core/shell nanoparticles for efficient and stable luminescent solar concentrators. *Nano Energy*. 2021, ročník 80, s. 105-551. ISSN 2211-2855. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105551>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285520311253>.
- [41] ALBANI, Jihad René. Fluorescence Spectroscopy Principles. In: *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007. s. 88-114. ISBN 9780470692059. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1002/9780470692059.ch7>. Dostupné na <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470692059.ch7>.
- [42] TEWS, K.-H, O. INACKER a H. KUHN. Variation of the Luminescence Lifetime of a Molecule near an Interface between Differently Polarizable Dielectrics. *Nature*. 1970, ročník 228, s. 276-278. ISSN 1476-4687. Dostupné na DOI 10.1038/228276a0.
- [43] KUHN, Hans. Functionalized monolayer assembly manipulation. *Thin Solid Films*. 1983, ročník 99, č. 1, s. 1-16. ISSN 0040-6090. Dostupné na DOI [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90352-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90352-8). Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609083903528>. First International Conference on Langmuir-Blodgett Films, Durham, 1982.

- [44] CHANCE, R. R., A. PROCK a R. SILBEY. Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces. In: *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 1978. s. 1-65. ISBN 9780470142561. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1002/9780470142561.ch1>. Dostupné na <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470142561.ch1>.
- [45] HOLLAND, W. R. a D. G. HALL. Waveguide mode enhancement of molecular fluorescence. *Opt. Lett.* Optica Publishing Group, Aug, 1985, ročník 10, č. 8, s. 414–416. Dostupné na DOI 10.1364/OL.10.000414. Dostupné na <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?URI=ol-10-8-414>.
- [46] BARNES, W. L. Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density. *Journal of Modern Optics*. Taylor & Francis, 1998, ročník 45, č. 4, s. 661–699. Dostupné na DOI 10.1080/09500349808230614. Dostupné na <https://doi.org/10.1080/09500349808230614>.
- [47] FÖRSTER, Theodor. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss. Faraday Soc.* The Royal Society of Chemistry, 1959, ročník 27, s. 7-17. Dostupné na DOI 10.1039/DF9592700007. Dostupné na <http://dx.doi.org/10.1039/DF9592700007>.
- [48] DEXTER, D.L. Two ideas on energy transfer phenomena: Ion-pair effects involving the OH stretching mode, and sensitization of photovoltaic cells. *Journal of Luminescence*. 1979, ročník 18-19, s. 779-784. ISSN 0022-2313. Dostupné na DOI [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(79\)90235-7](https://doi.org/10.1016/0022-2313(79)90235-7). Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022231379902357>.
- [49] NGUYEN, H. M., O. SEITZ, D. AUREAU, A. SRA, N. NIJEM, Yu. N. GARTSTEIN, Y. J. CHABAL a A. V. MALKO. Spectroscopic evidence for nonradiative energy transfer between colloidal CdSe/ZnS nanocrystals and functionalized silicon substrates. *Applied Physics Letters*. 04, 2011, ročník 98, č. 16, s. 161904. ISSN 0003-6951. Dostupné na DOI 10.1063/1.3579545. Dostupné na <https://doi.org/10.1063/1.3579545>.
- [50] KULHÁNEK, Petr. *Hyperčočky*. Aldebaran, 2009. Dostupné na [https://www.aldebaran.cz/bulletin/2009\\_20\\_met.php](https://www.aldebaran.cz/bulletin/2009_20_met.php).
- [51] FANG, Liping, Lefteris DANOS, Tom MARKVART a Rui CHEN. Observation of energy transfer at optical frequency to an ultrathin silicon waveguide. *Opt. Lett.* Optica Publishing Group, Aug, 2020, ročník 45, č. 16, s. 4618-4621. Dostupné na DOI 10.1364/OL.396906. Dostupné na <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?URI=ol-45-16-4618>.
- [52] PICOQUANT GMBH. *Fluotime 200 (discontinued)*. Dostupné na <https://www.picoquant.com/products/category/fluorescence-spectrometers/fluotime-200-modular-fluorescence-lifetime-spectrometer>.
- [53] HAMAMATSU PHOTONICS. Guide to streak cameras. 2008. Dostupné na [https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99\\_SALES\\_LIBRARY/sys/SHSS0006E\\_STREAK.pdf](https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99_SALES_LIBRARY/sys/SHSS0006E_STREAK.pdf).
- [54] ABEGUNDE, Olayinka Oluwatosin, Esther Titilayo AKINLABI, Oluseyi Philip OLADIJO, Stephen AKINLABI a Albert Uchenna UDE. Overview of thin film deposition techniques. *AIMS Materials Science*. 2019, ročník 6, č. 2, s. 174-199. ISSN 2372-0484. Dostupné na DOI 10.3934/matricsci.2019.2.174. Dostupné na <https://www.aimspress.com/article/doi/10.3934/matricsci.2019.2.174>.

- [55] BABA, Akira, Futao KANEKO, Rigoberto ADVINCULA a Wolfgang KNOLL. *Functional Polymer Films: 2 Volume Set*. 2011. ISBN 9783527321902. Dostupné na DOI 10.1002/9783527638482.ch22.
- [56] KALIYARAJ SELVA KUMAR, Archana, Yifei ZHANG, Danlei LI a Richard G. COMPTON. A mini-review: How reliable is the drop casting technique?. *Electrochemistry Communications*. 2020, ročník 121, s. 106867. ISSN 1388-2481. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106867>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248120302186>.
- [57] KOPECKÝ, Dušan. Spin-coating - (SC). Laboratoř přípravy nano a mikromateriálů, 2015. Dostupné na <https://nano.vscht.cz/wp-content/uploads/navody/priprava/SC.pdf>.
- [58] OLIVEIRA, Osvaldo, Luciano CASELI a Katsuhiko ARIGA. The Past and the Future of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films. *Chemical reviews*. 02, 2022, ročník 122. Dostupné na DOI 10.1021/acs.chemrev.1c00754.
- [59] ROBERTS, Gareth Gwyn. *Langmuir-Blodgett Films*. Plenum, 1990.
- [60] VELÁZQUEZ, María Mercedes, Teresa ALEJO, David LÓPEZ-DÍAZ, Beatriz MARTÍN-GARCÍA a María Dolores MERCHÁN. Langmuir-Blodgett Methodology: A Versatile Technique to Build 2D Material Films. In: Pramoda Kumar NAYAK, editor. *Two-dimensional Materials*. Rijeka: IntechOpen, 2016. Dostupné na DOI 10.5772/63495. Dostupné na <https://doi.org/10.5772/63495>.
- [61] LAURÉN, Susanna. What is a Langmuir-Blodgett Film?. *Biolin Scientific*. 2022. Dostupné na <https://www.biolinscientific.com/blog/what-is-a-langmuir-blodgett-film>.
- [62] UNIVERSITY OF CAMBRIDGE: DEPARTMENT OF CHEMISTRY. *Procedure on handling and using Acid Piranha solution*. Dostupné na <https://www.ch.cam.ac.uk/sites/ch/files/users/meg27/DS0017C%20Acid%20Piranha%20Solution%200911.pdf>.
- [63] SCRIVEN, L. E. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proceedings*. Cambridge University Press, 1988, ročník 121, s. 717. Dostupné na DOI 10.1557/PROC-121-717.
- [64] HOUSECROFT, C.E. a A.G. SHARPE. *Inorganic Chemistry*. Pearson, 2012. Always learning. ISBN 9780273742760. Dostupné na <https://books.google.cz/books?id=eoW4ugAACAAJ>.
- [65] GEIM, A. a K.S. NOVOSELOV. The Rise of Graphene. *Nature materials*. 04, 2007, ročník 6, s. 183-91. Dostupné na DOI 10.1038/nmat1849.
- [66] ERICKSON, Kris, Rolf ERNI, Zonghoon LEE, Nasim ALEM, Will GANNETT a Alex ZETTL. Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *Advanced Materials*. 2010, ročník 22, č. 40, s. 4467-4472. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1002/adma.201000732>. Dostupné na <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201000732>.
- [67] BELLIER, Naline, Phornsawat BAIPAYWAD, Naeun RYU, Jae Young LEE a Hansoo PARK. Recent biomedical advancements in graphene oxide- and reduced graphene oxide-based nanocomposite nanocarriers. *Biomaterials Research*. 2022, ročník 26, č. 1, s. 65. Dostupné na DOI 10.1186/s40824-022-00313-2. Dostupné na <https://spj.science.org/doi/abs/10.1186/s40824-022-00313-2>.
- [68] MARCANO, Daniela C., Dmitry V. KOSYNKIN, Jacob M. BERLIN, Alexander SITNITSKII, Zhengzong SUN, Alexander SLESAREV, Lawrence B. ALEMANY, Wei LU

- a James M. TOUR. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*. 2010, ročník 4, č. 8, s. 4806-4814. Dostupné na DOI 10.1021/nn1006368. Dostupné na <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.
- [69] SMITH, Andrew T., Anna Marie LACHANCE, Songshan ZENG, Bin LIU a Luyi SUN. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*. 2019, ročník 1, č. 1, s. 31-47. ISSN 2589-9651. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589965119300042>.
- [70] SHANG, Jingzhi, Lin MA, Jiewei LI, Wei AI, Ting YU a Gagik GURZADYAN. The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide. *Scientific reports*. 11, 2012, ročník 2, s. 792. Dostupné na DOI 10.1038/srep00792.
- [71] VAQUEIRO-CONTRERAS, M., C. BARTLAM, R.S. BONILLA, V.P. MARKEVICH, M.P. HALSALL, A. VIJAYARAGHAVAN a A.R. PEAKER. Graphene oxide films for field effect surface passivation of silicon for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018, ročník 187, s. 189-193. ISSN 0927-0248. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.08.002>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024818304057>.
- [72] HSU, Wen-Tzu, Zong-Sian TSAI, Liang-Chun CHEN, Guan-Yu CHEN, Chun-Chieh LIN, Mei-Hsin CHEN, Jenn-Ming SONG a Chu LIN. Passivation ability of graphene oxide demonstrated by two-different-metal solar cells. *Nanoscale research letters*. 12, 2014, ročník 9, s. 2415. Dostupné na DOI 10.1186/1556-276X-9-696.
- [73] YANG, Lifei, Xuegong YU, Mingsheng XU, Hongzheng CHEN a Deren YANG. Interface Engineering for Efficient and Stable Chemical-Doping-Free Graphene-on-Silicon Solar Cell by Introducing a Graphene Oxide Interlayer. *J. Mater. Chem. A*. 07, 2014, ročník 2. Dostupné na DOI 10.1039/C4TA02216E.
- [74] JAAFAR, M., G. LÓPEZ-POLÍN, C. GÓMEZ-NAVARRO a J. GÓMEZ-HERRERO. Step like surface potential on few layered graphene oxide. *Applied Physics Letters*. 12, 2012, ročník 101, č. 26, s. 263109. ISSN 0003-6951. Dostupné na DOI 10.1063/1.4773357. Dostupné na <https://doi.org/10.1063/1.4773357>.
- [75] VAQUEIRO-CONTRERAS, M., A. S. WALTON, C. BARTLAM, C. BYRNE, R. S. BONILLA, V. P. MARKEVICH, M. P. HALSALL, A. VIJAYARAGHAVAN a A. R. PEAKER. The surface passivation mechanism of graphene oxide for crystalline silicon. In: *2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. 2019. s. 1931-1934. Dostupné na DOI 10.1109/PVSC40753.2019.8980620.
- [76] LI, Jun, Xiang QI, Guolin HAO, Kai HUANG a Jianxin ZHONG. Surface Potential of Graphene Oxide Investigated by Kelvin Probe Force Microscopy. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2015, ročník 23, č. 9, s. 777-781. Dostupné na DOI 10.1080/1536383X.2014.997353. Dostupné na <https://doi.org/10.1080/1536383X.2014.997353>.
- [77] Sinton WCT-120. *Sinton Instruments*. 2022. Dostupné na <https://www.sintoninstruments.com/products/wct-120/>.
- [78] WATANABE, D., A. EN, S. NAKAMURA, M. SUHARA a T. OKUMURA. Anomalously large band-bending for HF-treated p-Si surfaces. *Applied Surface Science*. 2003, ročník 216, č. 1, s. 24-29. ISSN 0169-4332. Dostupné na DOI [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00486-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00486-0). Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433203004860>.



- 
- [79] ALDERMAN, Nicholas, Mohd IBRAHIM, Lefteris DANOS, Martin GROSSEL a Tom MARKVART. Determination of surface recombination velocities of organic monolayers on silicon through Kelvin probe. *Applied Physics Letters*. 08, 2013, ročník 103. Dostupné na DOI 10.1063/1.4818768.
- [80] ALTERMATT, Pietro, Andreas SCHENK, Frank GEELHAAR a Gernot HEISER. Re-assessment of the intrinsic carrier density in crystalline silicon in view of band-gap narrowing. *Journal of Applied Physics - J APPL PHYS*. 02, 2003, ročník 93, s. 1598-1604. Dostupné na DOI 10.1063/1.1529297.
- [81] PV Lighthouse: Resistivity calculator. 2024. Dostupné na <https://www.pvlighthouse.com.au/resistivity>.
- [82] HAL C-100. *CREON*. 2017. Dostupné na <http://www.creon.com.tr/en/product-details/hal-c100/>.
- [83] SIEVAL, Alexander B., Carolien L. HUISMAN, Axel SCHÖNECKER, Frank M. SCHURMANS, Arvid S. H. van der HEIDE, Albert GOOSSENS, Wim C. SINKE, Han ZUILHOF a Ernst J. R. SUDHÖLTER. Silicon Surface Passivation by Organic Monolayers: Minority Charge Carrier Lifetime Measurements and Kelvin Probe Investigations. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003, ročník 107, č. 28, s. 6846-6852. Dostupné na DOI 10.1021/jp034314v. Dostupné na <https://doi.org/10.1021/jp034314v>.
- [84] RONCALI, Jean. Luminescent Solar Collectors. *Advanced Energy Materials*. 2020, ročník 10, č. 36, s. 40-47. Dostupné na DOI 10.1002/aenm.202001907. Dostupné na <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.202001907>.



# Příloha A

## Zkratky a symboly

$APT$	■ Transparentnost ve viditelném spektru (-)
$A_1, A_2$	■ Konstanty (-)
$c$	■ Látková koncentrace (M)
$C$	■ Ustálená hodnota pozadí (-)
$c_0$	■ Rychlost šíření světla ve vakuu ( $3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$E_C$	■ Minimum energie vodivostního pásu (eV)
$E_V$	■ Maximum energie valenčního pásu (eV)
$h$	■ Planckova konstanta ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ )
$I$	■ Intenzita záření ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$I_0$	■ Intenzita fluorescence v čase $t = 0$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$I_\lambda$	■ Spektrální intenzita záření ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\text{nm}^{-1}$ )
$I_{SS}$	■ Ustálená intenzita fluorescence ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$J_L$	■ Fotogenerovaná proudová hustota ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
$J_S$	■ Rekombinační proudová hustota ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
$J_{0S}$	■ Konstanta proudové hustoty povrchové rekombinace ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
$J_0$	■ Konstanta ustálené proudové hustoty materiálu ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
$k$	■ Boltzmannova konstanta ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$m_b$	■ Hmotnost barviva (mg)
$M_b$	■ Molární hmotnost barviva ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$m_P$	■ Hmotnost PMMA (mg)
$m_T$	■ Hmotnost toluenu (mg)
$n_i$	■ Intrinzická koncentrace nosičů náboje ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_\Delta$	■ Koncentrace minoritních nosičů náboje ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_S$	■ Koncentrace povrchových elektronů ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_0$	■ Ustálená koncentrace elektronů ( $\text{cm}^{-3}$ )
$q$	■ Elementární náboj ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )
$Q$	■ Kvantový výtěžek (-)
$\alpha$	■ Úhel dopadu ( $^\circ$ )
$\eta_c$	■ Účinnost kolekce (-)
$\lambda$	■ Vlnová délka (m)
$\phi_0$	■ Dopadající zářivý tok (W)
$\rho$	■ Činitel odrazivosti (-)
$\rho_T$	■ Hustota toluenu ( $867 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ )
$\tau$	■ Doba života fluorescence (ns)
$\tau_1, \tau_2$	■ Časové konstanty (s)
$\tau_b$	■ Doba života minoritních nosičů v objemu materiálu ( $\mu\text{s}$ )
$\tau_{\text{eff}}$	■ Celková doba života minoritních nosičů ( $\mu\text{s}$ )
$\tau_s$	■ Doba života minoritních nosičů na povrchu materiálu ( $\mu\text{s}$ )
$R$	■ Odrazivost povrchu (-)
$S$	■ Rychlost povrchové rekombinace ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$T$	■ Absolutní teplota (K)

$V$	■	Objem (ml)
$V_{\text{SPV}}$	■	Fotogenerované napětí na povrchu (mV)
$W$	■	Tloušťka waferu ( $\mu\text{m}$ )
$WF$	■	Work function (mV)
AFM	■	Mikroskopie atomárních sil
AM1.5G	■	Referenční solární spektrum
a-Si	■	Amorfní křemík
BIPV	■	Fotovoltaika integrovaná do budov
CCD	■	Zařízení pro snímání barevného obrazu citlivé na elektrický náboj
CIGS	■	Fotovoltaické tenkovrstvý článek na bázi mědi, india, gallia a selenu
c-Si	■	Krystalický křemík
CVD	■	Chemická depozice z plynné fáze
DSSC	■	Barvívem senzitivovaný solární článek
FRET	■	Försterův rezonanční přenos energie
FTIR	■	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GO	■	Grafen oxid
KPFM	■	Mikroskopie s Kelvinovou sondou
LB	■	Metoda Langmuira a Blodgettové
MCP	■	Mikrokanálová destička
NIR	■	Blízký infračervené oblasti
OPV	■	Organická fotovoltaika
PECVD	■	Chemická depozice z plynné fáze podporovaná plazmatem
PMMA	■	Polymethylmethakrylát
PV	■	Fotovoltaický
PVD	■	Fyzikální depozice z pevné fáze
QSSPC	■	Metoda měření kvazi-ustáleného stavu fotovodivosti
rGO	■	Redukovaný grafen oxid
$S_0$	■	Základní singletový stav
$S_1, S_2$	■	Excitovaný singletový stav
SPV	■	Povrchové fotonapětí
$T_1$	■	Excitovaný tripletový stav
TCO	■	Transparentní vodivý oxid
TCSPC	■	Časově korelované sčítání jednotlivých fotonů
TPC	■	Metoda měření tranzientní fotovodivosti
UV	■	Ultrafialový
VA	■	Volt-ampérový