Tanki filmovi amorfno-nanokristalnog silicija

Juraić, Krunoslav

Doctoral thesis / Disertacija

2012

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:463842

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Krunoslav Juraić

TANKI FILMOVI AMORFNO-NANOKRISTALNOG SILICIJA: STRUKTURNE I OPTIČKE OSOBINE

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2012.



UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Krunoslav Juraić

AMORPHOUS-NANOCRYSTALLINE SILICON THIN FILMS: STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2012.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Krunoslav Juraić

TANKI FILMOVI AMORFNO-NANOKRISTALNOG SILICIJA: STRUKTURNE I OPTIČKE OSOBINE

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Dr. sc. Davor Gracin

Zagreb, 2012.



UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Krunoslav Juraić

AMORPHOUS-NANOCRYSTALLINE SILICON THIN FILMS: STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Davor Gracin, Ph. D.

Zagreb, 2012.

Zahvale

Zahvaljujem se svima koji su omogućili da se ovaj rad napravi.

Mjerenja transmisijske elektronske mikroskopije visokog razlučivanja napravljena su na Institutu Jožef Stefan u Ljubljani (Slovenija). Stoga se zahvaljujem dr. Miranu Čehu voditelju laboratorija, Medeji Getz koja je pripremila uzorke za mikroskopiranje, te dr. Andreji Gajović i dr. Igoru Đerđu koji su snimili HRTEM slike.

Mjerenja GISAXS i GIWAXS su napravljena na SAXS i MCX linijama sinkrotrona Elettra u Basovizzi (Italija). Zahvaljujem se voditeljima tih eksperimentalnih linija: dr. Sigrid Bernstorf i dr. Andrea Lausi koji su mi omogućili ta mjerenja.

Mjerenja Ramanskom spektroskopijom su napravljena u Laboratoriju za molekulsku fiziku Zavoda za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković. Ramanske spektre je snimila dr. Andreja Gajović.

Zahvaljujem se i dr. Jordiju Parramonu koji je napravio mjerenja fototermičke otklonske spektroskopije.

Uzorke za optička mjerenja kao i sama optička mjerenja (indeks loma, koeficijent apsorpcije, debljina, spektralni odziv sunčevih ćelija) napravio sam osobno u Zavodu za fiziku materijala (Grupa za fotovoltaike) Instituta Ruđer Bošković.

Uzorke i mjerenja mikroskopijom atomskom silom napravio sam u Zavodu za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković (Tea Mišić).

Također zahvaljujem i mentoru dr. Davoru Gracinu koji je pomogao savjetima pri obradi i interpretaciji eksperimentalnih podataka, te uz čiju pomoć su pripremljeni uzorci.

Sadržaj

1. Uvod 1

2. TEORIJSKI KONCEPTI 6

2.1. Kristalni i amorfni silicij 6

2.1.1. Raspored atoma 6

2.1.2. Struktura elektronskih vrpci i gustoća elektronskih stanja 7

2.1.3. Optički svojstva kristalnih i amorfnih poluvodiča 12

2.1.4. Definicija energije optičkog procjepa 14

2.2. Optička svojstva amorfno-nanokristalnog silicija 15

2.3. Model prostornog zatočenja fonona 18

2.4. Optika tankih filmova 23

2.4.1. Refleksija/refrakcija na granici dva medija 23

2.4.2. Faktor transmisije tankog filma na prozirnoj debeloj podlozi 24

2.5. Raspršenja rendgenskih zraka uz vrlo mali upadni kut 27

2.5.1. Guinierova aproksimacija 32

2.5.2. Polidisperzna aproksimacija 33

2.5.3. Dubina prodiranja 33

3. EKSPERIMENTALNI DIO 36

3.1. Priprema uzoraka 36

3.2. Istraživanja strukture 41

3.2.1. Transmisijska elektronska mikroskopija visokog razlučivanja (HRTEM) 41

3.2.2. Mikroskopija atomskom silom (AFM) 42

3.2.3. Ramanova spektroskopija 42

3.2.4. Raspršenje i difrakcija rendgenskih zraka uz vrlo mali upadni kut 44

3.3. Istraživanje optičkih svojstava 47

3.3.1. Faktor transmisije 47

3.3.2. Prilagodba faktora transmisije PUMA programom 48

3.3.3. Fototermička otklonska spektroskopija (PDS) 51

3.3.4. Mjerenje spektralnog odziva sunčevih ćelija 54

4. Rezultati i rasprava 58

4.1. HRTEM – Raspodjela veličine nanokristala 58

4.2. Rezultati AFM mikroskopije 65

4.3. Rezultati Ramanove spektroskopije 67

4.4. GIWAXS rezultati 76

4.5. GISAXS rezultati 81

4.6. Rezultati mjerenja faktora transmisije (debljina, indeks loma, koeficijent apsorpcije) 89

4.7. Spektralni odziv sunčevih ćelija 98

5. Zaključci 102

6. Bibliografija 104

7. Životopis 110

8. Popis objavljenih CC radova 111

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Doktorska disertacija

Tanki filmovi amorfno-nanokristalnog silicija: strukturne i optičke osobine

Krunoslav Juraić
Institut „Ruđer Bošković“, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Istražene su strukturne i optičke osobine tankih filmova amorfno-nanokristalnog silicija debljine 100-400 nm pripremljenih kemijskom depozicijom pojačanom radiofrekventnim izbojem u plazmi iz smjese silana i vodika. Promjenom parametara depozicije u odnosu na pripremu slojeva amorfnog silicija što uključuje povišenu snagu izboja (100-180 W/m^2) i jako razrijeđenu smjesu silana sa vodikom (94-95 % udio vodika) dobiveni su slojevi a-nc-Si:H sa volumnim udjelom nanokristalne faze od potpuno amorfnog do 38 % udjela (Raman), sa raspodjelom veličine nanokristala čija se prosječna vrijednost kretala u rasponu od 2 do 9 nm i slijedila log-normalnu raspodjelu (HRTEM). Rast slojeva a-nc-Si:H određuju procesi depozicije i jetkanja tako da u početnoj fazi rasta nastaje potpuno amorfan sloj a s vremenom se kroz procese jetkanja stvaraju uređene jezgre iz kojih dalje rastu nanokristali. Tako su pripremljeni slojevi potpuno amorfni uz podlogu, a u smjeru prema površini udio i veličina nanokristala se povećava (GISAXS, GIWAXS). Sa povećanjem udjela nanokristala u amorfnoj matrici povećava se broj defekata na graničnim plohama nanokristala sa amorfnom matricom. Pokazano je da optička svojstva (koeficijent apsorpcije, širina optičkog procjepa) ovisi o volumnom udjelu i veličini nanokristala što je posljedica kvantnih efekata povezanih sa malim dimenzijama nanokristala. Kontroliranjem veličine i udjela nanokristala silicija uronjenih u amorfnu matricu, postignuta je varijacija u širini energijskog procjepa od vrijednosti karakteristične za amorfni silicij (1.7 eV) pa do 2.1 eV za uzorak sa najvećim udjelom nanokristala. Ugradnjom takvih slojeva u sunčeve ćelije postignut je plavi pomak maksimuma kvantne efikasnosti do $\Delta\lambda = 20\,nm$ u odnosu na amorfni silicij što je uz poboljšanu otpornost na degradaciju efikasnosti tijekom izlaganja svjetlu bitno za primjenu a-nc-Si:H u sunčevim ćelijama treće generacije.

Ključne riječi: amorfno-nanokristalni silicij, nanokristali, tanki filmovi, HRTEM, Raman, GIWAXS, GISAXS, PDS, optička svojstva, strukturna svojstva, sunčeve ćelije, kvantna efikasnost

Mentor: dr. sc. Davor Gracin

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Emil Babić, dr. sc. Eduard Tutiš, dr. sc. Davor Gracin, dr. sc. Mile Ivanda, prof. dr. sc. Antun Tonejc

Rad prihvaćen: srpanj, 2012.

Department of Physics
Faculty of Science
University of Zagreb

Doctoral thesis

Amorphous-nanocrystalline Silicon Thin Films: Structural and Optical properties

Krunoslav Juraić

"Ruđer Bošković" Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

Structural and optical properties of amorphous-nanocrystalline silicon thin films, 100-400 nm thick, prepared by plasma-enhanced chemical-vapor deposition using silane and hydrogen mixture were investigated. By using increased discharge power (100-180 W/m^2) and highly diluted mixture of silane and hydrogen (94-95% hydrogen), nanocrystalline silicon thin films with crystallinity from completely amorphous up to 38% percent and wide log-normal size distribution of nanocrystals with average size 2-9 nm were obtained. Thin film growth appears to be governed both by deposition and plasma etching forming completely amorphous layer in the beginning stages of deposition. During the etching process ordered centers for nanocrystals formation are formed. In that way the samples are completely amorphous close to substrate, and the crystallinity and size of nanocrystals are larger close to the surface. Defects density (mainly dangling bonds that are mostly concentrated at grain boundaries) increased with the volume contribution of nanocrystals. Optical properties (absorption coefficient and optical band gap) are highly correlated to the size and crystallinity of nanocrystals. That is result of quantum size effect. By varying size and volume fraction of silicon nanocrystals incorporated in amorphous matrix it were obtained samples with increased optical bandgap from 1.7 eV (value characteristic for a-Si:H) up to 2.1 eV for the most crystalline sample. Those samples are incorporated in *p-i-n* structure of thin film solar cells. It results in the blue shift of up to 20 nm in the quantum efficiency maximum, compared to the value characteristic for completely amorphous silicon.

Keywords: amorphous-nanocrystalline silicon, nanocrystals, thin films, HRTEM, Raman, GIXRD, GISAXS, PDS, optical properties, structural properties, solar cell quantum efficiency

Supervisor: Ph. D. Davor Gracin

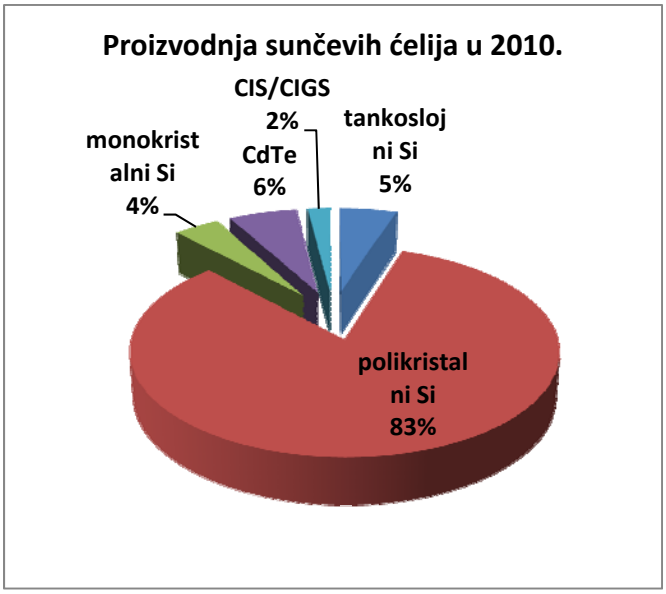
Reviewers: Professor Emil Babić, Ph. D. Eduard Tutiš, Ph. D. Davor Gracin, Ph. D. Mile Ivanda, Professor Antun Tonejc

Thesis accepted: srpanj, 2012.

1. Uvod

Posljednjih desetljeća, kao alternativa nafti, ugljenu, plinu i nuklearnoj energiji, zbog rasta cijena i problema globalnog zatopljenja, sve veću pažnju privlače obnovljivi izvori energije. Pored iskorištavanja hidroenergije i energije vjetra čiji su izvori prije svega geografski ograničeni, ističe se iskorištavanja energije Sunca koje predstavlja neograničen izvor energije. Jedino što ograničava masovnu upotrebu sunčevih ćelija za fotonaponsku pretvorbu energije Sunca predstavlja cijena tako dobivene energije.

Središnje mjesto kao materijal za fotonaponsku pretvorbu zauzima silicij. Prve visokoefikasne sunčeve ćelije (sunčeve ćelije prve generacije) napravljene su od kristalnog silicija, te se danas većina komercijalno dostupnih sunčevih ćelija proizvodi od pločica vrlo čistog monokristalnog ili polikristalnog silicija (u 2011. je kristalni Si činio 86% prodanih i ugrađenih fotonaponskih sunčevih ćelija) [1]. Očekuje se da se taj trend nastavi i u idućim godinama.



Slika 1 *Udio pojedinih tehnologija u ukupnoj proizvodnji sunčevih ćelija u 2010 godini [1].*

Današnje sunčeve ćelije kristalnog silicija imaju efikasnost 15-20%. S obzirom na visoke troškove proizvodnje pločica kristalnog silicija koje su osnova za sunčeve ćelije prve generacije karakterizira ih slaba ekonomska isplativost.

80-tih godina prošlog stoljeća kao alternativa su se pojavile sunčeve ćelije druge generacije koje se odnose na tankoslojne sunčeve ćelije amorfnog silicija. Amorfni silicij se odlikuje za

red veličine većom apsorpcijom u vidljivom dijelu spektra u odnosu na kristalni silicij [2]. Stoga je potreban znatno tanji sloj amorfnog silicija za apsorpciju iste količine sunčeve energije u odnosu na sloj monokristalnog ili polikristalnog silicija. Tako je debljina intrinsičnog sloja u sunčevoj ćeliji amorfnog silicija manja od 0.5 μm [2], dok je sloj silicija u polikristalnoj sunčevoj ćeliji debeo i do nekoliko stotina μm [3]. Potreba za znatno tanjim slojem materijala, značajno pojeftinjuje postupak proizvodnje. Pored toga postupci pripreme dozvoljavaju nanošenje slojeva amorfnog silicija na podlogu velike površine (m^2) što je znatno više u odnosu na kristalni silicij (100 cm^2). S druge strane, pored niske efikasnosti (< 10 %), uz tankoslojne sunčeve ćelije amorfnog silicija vezan je i još uvijek neriješeni problem degradacije tj. smanjenje efikasnosti tijekom izlaganja sunčevom svjetlu (Staebler-Wronski efekt) [4].

Posljednjih godina proučavaju se tzv. nanostrukturirani materijali čijom bi se upotrebom dalje unaprijedile karakteristike tankoslojnih sunčevih ćelija. Ta nova generacija sunčevih ćelija još se naziva sunčeve ćelije „treće generacije“ [5]. Jedan od pristupa tom problemu je konstruiranje višestrukih sunčevih ćelija gdje bi pojedini intrinsični slojevi imali prilagođene širine optičkih procjepa, kako bi se što učinkovitije pokrio cijeli sunčev spektar [6]. Za to su pogodni materijali koji imaju mogućnost variranja širine energijskog procjepa. Primjer su materijali koji u svojoj strukturi u amorfnu matricu imaju uronjene nanokristale poluvodičkih elemenata kao što su Si, Ge, te CdSe, SiGe, SiC [6, 7]. Optička svojstva takvih sustava ovise o veličini nanokristala, što je u literaturi poznato pod nazivom efekt kvantnog zatočenja (“quantum confinement effect”) [8].

U tu grupu nanostrukturiranih materijala ubraja se i amorfno-nanokristalni silicij (a-nc-Si:H). Strukturu a-nc-Si:H karakterizira da su nanokristali silicija uronjeni u matricu amorfnog silicija (a-Si:H). Veličina nanokristala karakteristična za a-nc-Si:H manja je od 20 nm. Ako se radi o većim nanokristalima (> 20 nm) govorimo o mikrokristalnom siliciju. Treba napomenuti da neki autori i materijal koji sadrži vrlo male nanokristale (< 20 nm) nazivaju mikrokristalni silicij [2]. Istovremena prisutnost kristalnog i amorfnog silicija u strukturi a-nc-Si:H daju mu s jedne strane veliku apsorpciju u vidljivom dijelu spektra karakterističnu za amorfni silicij, a s druge strane dobra električna svojstva i otpornost na degradaciju karakteristična za kristalni silicij.

Do danas je a-nc-Si:H uspješno pripravljen sa nekoliko različitih metoda priprave koje se mogu svrstati u dvije grupe [9]. Prva grupa metoda kreće od potpuno amorfnog silicija, te se

postupkom rekristalizacije dobivaju nanokristali. Kod druge grupe metoda nanokristali se stvaraju tijekom samog postupka depozicije slojeva. U tu grupu spadaju metode poput magnetronskog rasprašenja [10] i metoda kemijske depozicije iz smjese plinova silana i vodika, potpomognute radiofrekventnim izbojem u plazmi (PECVD) [11]. U ovom radu korištena je PECVD metoda iz razloga što se ona već dugi niz godina koristi u proizvodnji tankoslojnih sunčevih ćelija amorfnog silicija [11]. Promjenom parametara depozicije (povećanjem snage izboja i stupnja razrjeđenja silana sa vodikom) dobiva se sloj amorfnog silicija sa ugrađenim nanokristalima. Na taj način se rezultati ovog rada mogu vrlo jednostavno primijeniti u postojećem proizvodnom procesu tankoslojnih sunčevih ćelija.

Tema ovog rada su tanki filmovi a-nc-Si:H pripravljeni PECVD metodom na niskoj temperaturi koristeći smjesu silana i vodika kao radni plin. Bit će prezentirani rezultati strukturnih istraživanja i istraživanja optičkih svojstava, a sve u svrhu primjene u sunčevim ćelijama treće generacije.

Teza ima tri glavna doprinosa. Prvi dio se odnosi na eksperimentalno određivanje strukturnih i optičkih osobina tankih filmova amorfno-nanokristalnog silicija. Pri tome treba razlikovati:

- eksperimentalni dio koji se odnosi na izgradnju i sastavljanje eksperimentalnih postava za optička mjerenje: mjerenje faktora transmisije, te mjerenje spektralnog odziva sunčevih ćelija u Zavodu za fiziku materijala na IRB-u
- rendgenska mjerenja (GISAXS i GIWAXS) mjerenja koja su napravljena na SAXS i MCX liniji sinkrotrona Eletttra
- obrada dobivenih eksperimentalnih rezultata iz drugih laboratorija: HRTEM (M. Čeh, A.Gajović, I. Djerdj, Institut Jožef Štefan), Raman (Andreja Gajović, Institut Ruđer Bošković, ZFM), fototermička otklonska spektroskopija (Jordi Parramon, Institut Ruđer Bošković, ZLAIR).

Drugi dio odnosi se na povezivanje strukturnih osobina (volumni udjel i raspodjela veličine nanokristala) sa parametrima depozicije, te povezivanje optičkih svojstava (koeficijent apsorpcije, indeks loma, širina optičkog procjepa) sa strukturnim osobinama a-nc-Si:H tankih filmova. Krajnji cilj je primjena u uređajima za fotonaponsku konverziju za što je potrebno poznavati strukturu i optičke osobine takvog materijala. Pored toga za primjenu u sunčevim ćelijama treće generacije važna je i mogućnost kontroliranja i variranja optičkih svojstava, a što se može postići kontroliranjem strukturnih karakteristika.

Ovaj rad bi trebao pridonijeti boljem razumijevanju strukture tankih filmova a-nc-Si:H, razumijevanju veze optičkih i strukturnih osobina, te prezentirati mogućnost primjene u sunčevim ćelijama treće generacije. Također bi trebao odgovoriti na pitanje da li je moguće i u kojoj mjeri variranjem parametara depozicije, odnosno strukturnih elementa a-nc-Si:H (volumni udjel i raspodjelu veličine nanokristala) utjecati na optička svojstva (širina optičkog procjepa, stanja u procjepu, indeks loma), te kako se to odražava na mogućnost primjene u sunčevim ćelijama tj. na spektralne karakteristike realnih sunčevih ćelija sa takvim slojevima u svojoj strukturi.

Rad je organiziran na sljedeći način:

- U drugom poglavlju su ukratko opisani teorijski koncepti korišteni pri interpretaciji eksperimentalnih rezultata. Uspoređena je struktura monokristalnog i amorfnog silicija (raspored atoma, uređenje, gustoća elektronskih stanja), te optička svojstva koja su posljedica razlike u stupnju uređenja monokristalnog i amorfnog silicija. Ukratko su opisani i teorijski koncepti koji su korišteni pri interpretaciji eksperimentalnih rezultata vezanih uz strukturna i optička svojstava amorfno-nanokristalnog silicija. Naglasak je stavljen na teorijske koncepte koji se tiču utjecaja smanjenih dimenzija nanokristala na optička svojstva amorfno-nanokristalnog silicija.
- Treće poglavlje sadrži eksperimentalni dio rada. Opisane su pojedine eksperimentalne tehnike i konkretni eksperimentalni postavi korišteni za karakteriziranje uzoraka tankih filmova amorfno-nanokristalnog silicija. Za istraživanje strukture: transmisijska elektronska mikroskopija visokog razlučivanja (HRTEM), Ramanova spektroskopija, raspršenje rendgenskih zraka pod velikim kutom uz vrlo mali upadni kut (GIWAXS), raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutom uz vrlo mali upadni kut (GISAXS), a za istraživanje optičkih svojstava a-nc-Si:H: mjerenje faktora transmisije u vidljivom i bliskom infracrvenom dijelu spektra, fototermička otklonska spektroskopija (PDS) i mjerenje kvantne efikasnosti sunčevih ćelija. Ukratko je predstavljena i metoda priprave uzoraka primjenom izboja u plazmi smjese plinova silana i vodika.
- U četvrtom poglavlju su predstavljeni i diskutirani rezultati mjerenja i primjene teorijskih modela pri interpretaciji eksperimentalnih podataka. Za opis rezultata Ramanske spektroskopije je korišten tzv. model zatočenja fonona, a rezultati mjerenja optičkom spektroskopijom su razmotreni u okviru aproksimacije efektivnog medija. Također su uspoređeni i korelirani rezultati dobiveni različitim eksperimentalnim tehnikama. Na kraju poglavlja su prezentirani rezultati primijene a-nc-Si:H slojeva u

tankoslojnim sunčevim ćelijama mjerenjem kvantne efikasnosti sunčevih ćelija (fotonaponskih modula).

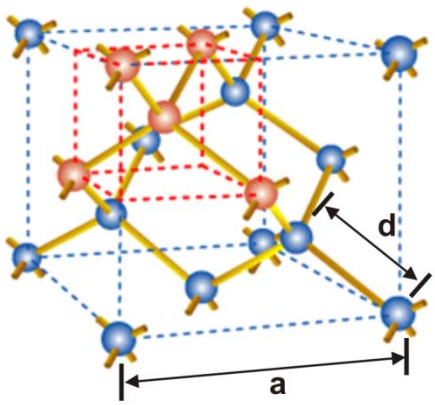
- U posljednjem petom poglavlju su sažeto izneseni zaključci.

2. TEORIJSKI KONCEPTI

2.1. Kristalni i amorfni silicij

2.1.1. Raspored atoma

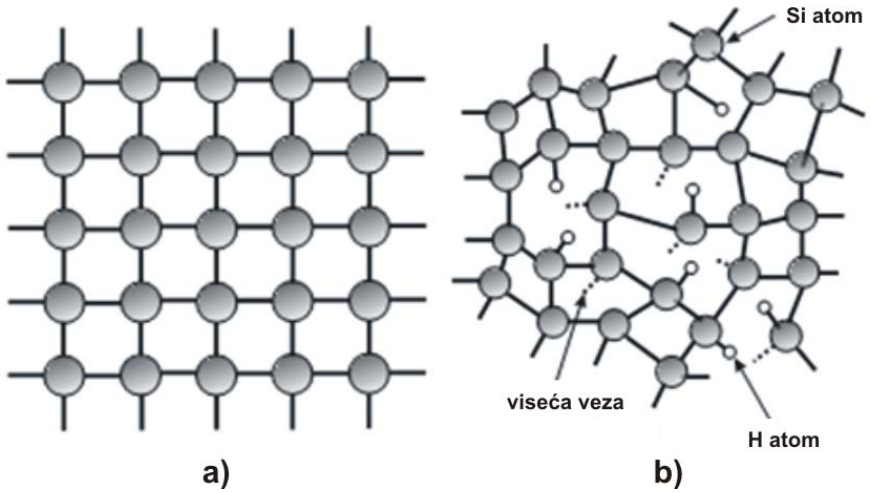
Silicij je poluvodički materijal četvrte grupe elemenata (četverovalentan). Kristalni silicij ima tetraedarsku dijamantnu strukturu. Svaki atom silicija ima 4 susjeda sa vezama prema susjednim atomima usmjerenim prema vrhovima tetraedra (slika 2).



Slika 2 *Shematski prikaz rasporeda atoma u strukturi kristalnog silicija* ($a = 0.543\,nm$, $d_{Si-Si} = 0.234\,nm$). *Crveno su označeni jedan atom silicija i četiri njegova najbliža susjeda raspoređenih u vrhove tetraedra.*

Za razliku od kristalnog silicija gdje su atomi raspoređeni u pravilnu periodičnu strukturu (slika 3a), kod amorfnog silicija izostaje uređenje dugog dosega (slika 3b). No ipak je i u amorfnom siliciju prisutno uređenje kratkog dosega. Atomska struktura amorfnog silicija se općenito opisuje kao kemijski uređena, kontinuirana, nasumična mreža („continuous random network" - CRN) . Neuređenost u strukturi se manifestira kroz varijacije u duljini Si-Si veza i kutu među vezama. Varijacija u kutu ima široku raspodjelu i može doseći i do 10º u odnosu na vrijednost od 109º karakterističnu za kristalni silicij. Prosječna duljina Si-Si veza u amorfnom siliciju je za oko 1.9% veća nego u slučaju kristalnog silicija. Naprezanje uslijed deformacija Si-Si veza može uzrokovati njihovo pucanje uz nastajanje tzv. visećih veza („dangling bond"), shematski prikazano na slici 3b. Čisti amorfni silicij može sadržavati

veliku koncentraciju visećih veza i do $10^{19}\,cm^{-3}$. Elektronski energetski nivoi koji odgovaraju visećim vezama leže u energijskom procjepu između valentne i vodljive vrpce. Ta stanja u procjepu imaju dramatične posljedice na optička i elektronička svojstva amorfnog silicija. No njihov broj se može smanjiti za nekoliko redova veličine, ugradnjom vodika tijekom pripreme amorfnog silicija. Na taj način dobije se legura silicija sa vodikom a-Si:H. Vodik ne samo da zasićuje viseće veze već i smanjuje stupanj strukturnog nereda, te na taj način proširuje energijski procjep i sudjeluje u metastabilnoj degradaciji tijekom izlaganja svjetlu.

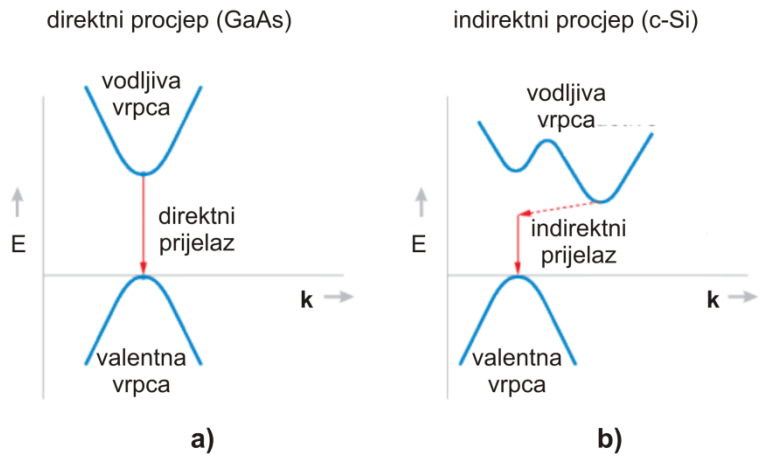


Slika 3 *Shematski prikaz rasporeda atoma za slučaj kristalnog silicija (a) i amorfnog silicija (b). Isprekidanim linijama su naznačene viseće veze, a malim kružićima vodikovi atomi.*

2.1.2. Struktura elektronskih vrpci i gustoća elektronskih stanja

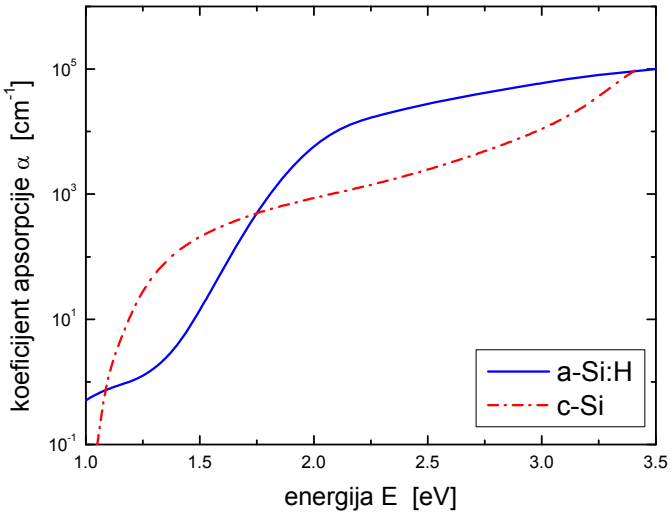
Strukturu elektronskih vrpci kristalnog silicija karakterizira činjenica da se dno vodljive vrpce ne nalazi iznad maksimuma valentne vrpce (već na 85% udaljenosti od središte prema rubu Brilluinove zone u smjeru [100]) kao što je skicirano na slici 4b. Dakle, kristalni silicij ima indirektan energijski procjep širine 1.12 eV.

Nasuprot tome, amorfnom silicij se zbog izostanka uređenja dugog dosega ponaša kao poluvodič sa direktnim prijelazima (slika 4a) sa širinom energijskog procjepa oko $E = 1.7\,\mathrm{eV}$.



Slika 4 *Pojednostavljeni prikaz strukture vrpci poluvodiča sa direktnim (a) i indirektnim (b) prijelazima.*

Posljedica toga je i mnogo veća apsorpcija vidljivog dijela spektra amorfnom siliciju u odnosu na kristalni silicij (slika 5), a samim tim je potreban i znatno tanji sloj materijala za apsorpciju istog iznosa intenziteta upadnog svjetla. Tako je za sunčeve ćelije amorfnog silicija potrebna debljina aktivnog intrinsičnog sloja manja od 0.5 μm, dok je u slučaju kristalnog silicija potreban sloj debljine 200 μm.



Slika 5 *Usporedba koeficijenta apsorpcije kristalnog i amorfnog silicija u vidljivom dijelu spektra.*

Za amorfni silicij zbog neuređenosti strukture valni vektor **k** više nije pogodan za definiciju elektronskih stanja kao što je to slučaj za kristalni silicij. Stoga se za opis elektronskih stanja

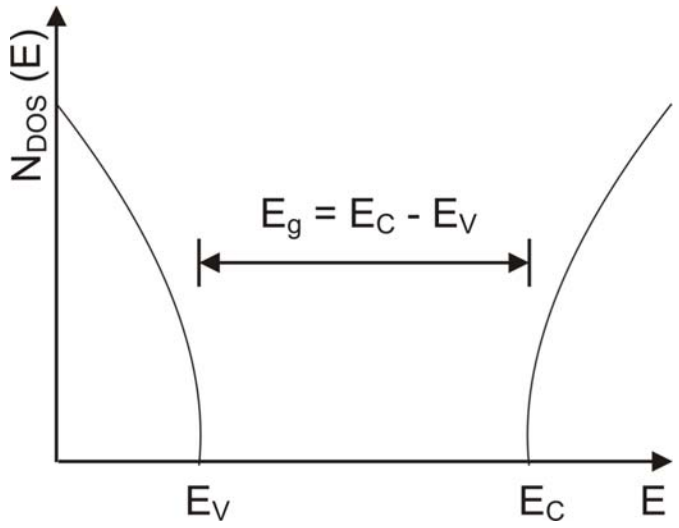
koristi gustoća elektronskih stanja $g(E)$. Gustoća elektronskih stanja („density of state“, DOS) je skalarna funkcija koja se definira kao broj elektronskih stanja po jediničnom volumenu i jediničnom intervalu energije ($E + \Delta E$) za energiju E.

Za kristalni silicij gustoća stanja na rubovima valentne i vodljive vrpce ima dobro definirane rubove i paraboličnog je oblika [2]:

$$N_{DOS}(E) = \begin{cases} N_V^0 (E_V - E)^{1/2} & N_V^0 = \dfrac{1}{2\pi^2}\left(\dfrac{2m_h^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \qquad E < E_V \\ 0 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad E_V < E < E_C \\ N_C^0 (E - E_C)^{1/2} & N_C^0 = \dfrac{1}{2\pi^2}\left(\dfrac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \qquad E > E_C \end{cases} \tag{1.1}$$

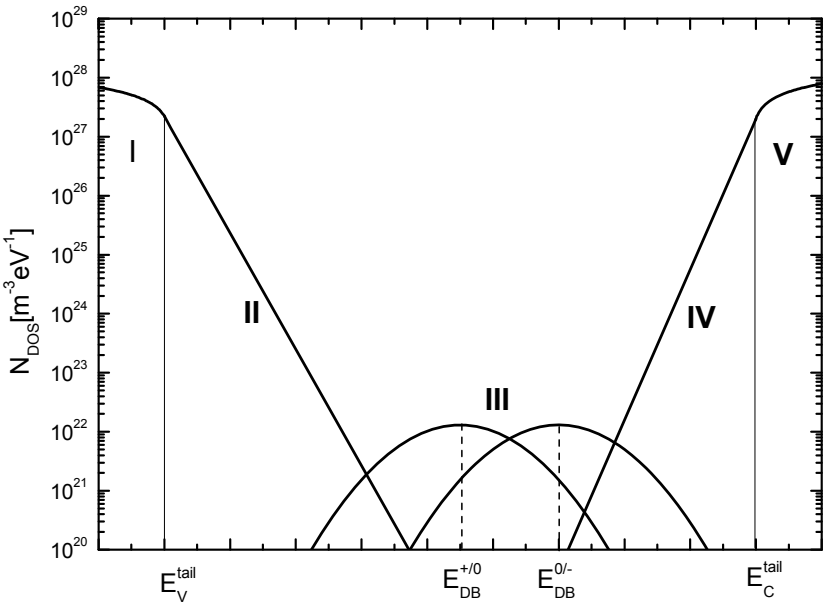
gdje su m_e^* i m_h^* efektivne mase elektrona (šupljina), a energije E_C i E_V definiraju energijski procjep (slika 6):

$$E_g = E_C - E_V \tag{1.2}$$



Slika 6 *Shematski prikaz gustoće stanja kristalnog silicij. Naznačeni su rubovi valentne (E_V) i vodljive vrpce (E_C) te širina energijskog procjepa E_g.*

S druge strane za amorfni silicij gustoća stanja je nešto drugačija (slika 7). Za razliku od kristalnog silicija koji ima dobro definirane rubove valentne i vodljive vrpce kao posljedicu dugodosežnog uređenja kristala, amorfni silicij, zbog izostanka dugodosežnog uređenja ima i stanja u tzv. repovima , kao i u samom procjepu [2].



Slika 7 *Shematski dijagram gustoće stanja amorfnog silicija. Označena su područja proširenih stanja („extended states") (I i V), područja stanja u repovima („tail state regions") (II i IV), te područje stanja u procjepu („midgap state region") (III). Gustoća stanja je dana u logaritamskoj skali [2].*

Područje I, V odgovara proširenim stanjima. Nositelji naboja u tim stanjima imaju konačnu pokretljivost. Oni su slobodni nositelji naboja i njihove valne funkcije nisu lokalizirane. U tom području gustoća stanja može se opisati izrazima (1.1) kao i za kristalni silicij [2]:

$$N_{VB} = N_V^0 \left(E - E_V\right)^{1/2} \qquad E < E_V^{tail} \tag{1.3}$$

$$N_{CB} = N_C^0 \left(E - E_C\right)^{1/2} \qquad E > E_C^{tail} \tag{1.4}$$

gdje je N_{VB} gustoća stanja u valentnoj, N_{CB} gustoća stanja u vodljivoj vrpci, N_V^0 i N_C^0 su definirani kao u izrazu (1.1), a E_V^{tail} i E_C^{tail} granične energije između područja I i II, odnosno IV i V.

U području II, IV (repovi vrpci), stanja su lokalizirana i nositelji naboja u tim stanjima imaju malu vjerojatnost za napuštanje tih stanja s obzirom na malu vrijednost mobilnosti. Gustoća stanja eksponencijalno trne kako se ide dublje u procjep. Za valentnu vrpcu gustoća stanja je danas sa [2]:

$$N_{VBT}\left(E\right)=N_V^{tail}\exp\left(-\left(\frac{E-E_V^{tail}}{E_{V0}^{tail}}\right)\right)\qquad E>E_V^{tail} \tag{1.5}$$

dok je za vodljivu vrpcu dana sa [2]:

$$N_{CBT}\left(E\right)=N_C^{tail}\exp\left(-\left(\frac{E_C^{tail}-E}{E_{C0}^{tail}}\right)\right)\qquad E<E_C^{tail} \tag{1.6}$$

gdje su E_{V0}^{tail} i E_{C0}^{tail} karakteristične energije koje određuju kako brzo trne funkcija gustoće stanja kako se ide dublje u procjep, a E_V^{tail} i E_C^{tail} granične energije između paraboličnih i eksponencijalnih područja za valentnu odnosno vodljivu vrpcu. Treba napomenuti da u općenitom slučaju energije $\left(E_C,E_V\right)$ ne moraju biti jednake energijama $\left(E_C^{tail},E_V^{tail}\right)$.

Područje III odgovara stanjima u procjepu koja su posljedica strukturnih i koordinacijskih defekata tzv. visećih veza. Ta stanja imaju značajnu ulogu u procesima električnog transporta. Najčešće se u skladu sa eksperimentalnim rezultatima ta stanja u procjepu predstavljaju funkcijama Gaussovog oblika [2]. Prema tom modelu viseće veze mogu biti u tri stanja: pozitivnom (D^+), negativnom (D^-) i neutralnom (D^0), te stvaraju dva tipa nivoa u procjepu: donorska stanja ($DB^{+/0}$) i akceptorska stanja ($DB^{0/-}$) prezentirana sa $E^{+/0}$ i $E^{0/-}$ nivoima. Pripadne gustoće stanja su dane izrazima [2]:

$$N_{DB^{0/-}}\left(E\right)=\frac{N_{DB}^{tot}}{\sigma_{DB}\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{\left(E-E_{DB}^{0/-}\right)^2}{2\sigma_{DB}^2}\right] \tag{1.7}$$

$$N_{DB^{+/0}}\left(E\right)=\frac{N_{DB}^{tot}}{\sigma_{DB}\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{\left(E-E_{DB}^{+/0}\right)^2}{2\sigma_{DB}^2}\right] \tag{1.8}$$

gdje je N_{DB}^{tot} ukupna gustoća visećih veza, $E_{DB}^{+/0}$ i $E_{DB}^{0/-}$ energije maksimuma normalne raspodjele gustoće stanja za donorska stanja $DB^{+/0}$ i akceptorska stanja $DB^{0/-}$, σ_{DB} standardna devijacija pripadne raspodjele gustoće stanja.

2.1.3. Optički svojstva kristalnih i amorfnih poluvodiča

Optička svojstva tj. odgovor sustava (materijala) na pobudu elektromagnetskim zračenjem opisuju se preko dielektrične funkcije. Dielektrična funkcija je kompleksna veličina koja ovisi o energiji odnosno valnoj duljini:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\,\varepsilon_2 \tag{1.9}$$

gdje je ε_1 realni dio dielektrične funkcije, a ε_2 imaginarni dio dielektrične funkcije.

Umjesto dielektrične funkcije najčešće se optička svojstva izražavaju kompleksnim indeksom loma $\tilde{n} = n - ik$ koji je povezan sa dielektričnom funkcijom preko izraza [12]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= n^2 - k^2 & \varepsilon_2 &= 2nk \\ n &= \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^{\,2} + \varepsilon_2^{\,2}}}{2}} & k &= \sqrt{\frac{-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^{\,2} + \varepsilon_2^{\,2}}}{2}} \end{aligned} \tag{1.10}$$

Dakle, indeks loma opisuje kako se svjetlost širi kroz materijal. Realni dio indeksa loma, n, se definira kao omjer brzine svjetlosti u vakuumu i brzine svjetlosti u danom materijalu. Koeficijent ekstinkcije, k, je mjera koliko se svjetla apsorbira u materijalu.

Također imaginarni dio indeksa loma (koeficijent ekstinkcije) povezan je sa koeficijentom apsorpcije $\alpha(E)$ [12]:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{1.11}$$

gdje je λ valna duljina EM zračenja. Ako zraka svjetla intenziteta I_0 ulazi u materijal koeficijenta apsorpcije α, onda se intenzitet svjetla eksponencijalno smanjuje sa prijeđenom udaljenošću (Beer-Lambertov zakon) [13]:

$$I(x) = I_0\, e^{-\alpha x} \tag{1.12}$$

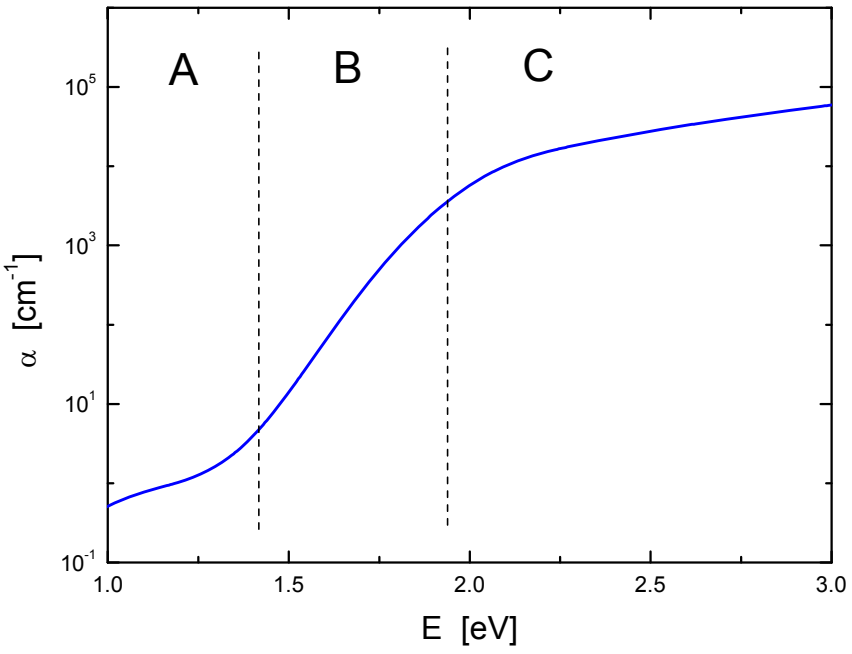
gdje je I_0 početni intenzitet $I_0 = I(x = 0)$, a x je udaljenost koju prevali svjetlost.

Spektralna ovisnost koeficijenta apsorpcije usko je povezan sa distribucijom stanja u valentnoj i vodljivoj vrpci, odnosno stanjima u procjepu. Za kristalni silicij, kao i općenito za poluvodiče sa indirektnim optičkim prijelazom koeficijent apsorpcije ima kvadratnu ovisnost o energiji [13] :

$$\alpha(E) \propto \left(E - E_g\right)^2 \tag{1.13}$$

gdje je E_g širina energijskog procjepa i za kristalni silicij ima vrijednost $E_g = 1.12$ eV .

Za spektralnu ovisnost koeficijenta apsorpcije amorfnog silicija karakteristična su tri područja označena slovima A, B, C na slici 8.



Slika 8 *Koeficijent apsorpcije amorfnog silicija. Naznačena su tri karakteristična područja apsorpcije.*

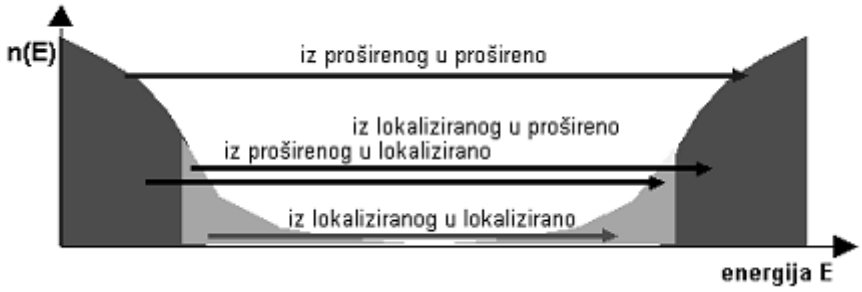
Područje C je područje jake apsorpcije, te se još naziva Taucovo područje. U tom području koeficijent apsorpcije ima sljedeću ovisnost o energiji [11]:

$$\alpha(E) \propto \frac{\left(E - E_g\right)^2}{E} \tag{1.14}$$

gdje je E_g širina optičkog procjepa. Koeficijent apsorpcije u ovom području posljedica je elektronskih prijelaza iz proširenih stanja valentne vrpce u proširena stanja vodljive vrpce (slika 9). Područje B na slici 8 odgovara prijelazima iz stanja u repu vodljive vrpce u proširena stanja valentne vrpce (slika 9) i još se naziva Urbachovo područje. Za to područje karakteristična je eksponencijalna ovisnosti koeficijenta apsorpcije o energiji:

$$\alpha(E) = \alpha_0 e^{\frac{E}{E_U}} \tag{1.15}$$

gdje je α_0 konstanta, a E_U Urbachova energija. Eksperimentalno [10] je potvrđeno da se kod amorfnim materijala područje B, odnosno Urbachovo područje, proširuje s povećanjem stupnja termalnog i strukturnog neuređenja. Područje A na slici 8 posljedica je prijelaza povezanih sa stanjima u procjepu (visećim vezama). Vrijednost koeficijenta apsorpcije u ovom području varira od uzorka do uzorka i obično se povezuje s prisutnošću primjesnih atoma (njihovi nivoi nalaze se unutar energijskog procjepa).



Slika 9 *Shematski prikaz raspodjela gustoće elektronskih stanja amorfnog silicija i mogući optički prijelazi među njima.*

2.1.4. Definicija energije optičkog procjepa

Za kristalni silicij energijski procjep je definiran razlikom energija rubova valentne i vodljive vrpce $E_g = E_C - E_V$. U slučaju amorfnih poluvodiča, budući da postoje dodatna stanja u repovima valentne i vodljive vrpce, širina energijskog procjepa se definira na drugačiji način.

Najčešće se koristi tzv Taucova definicija širine optičkog procjepa prema kojoj je ovisnost koeficijenta apsorpcije dana izrazom [14, 15]:

$$\sqrt{\alpha(E)E} = B^{Tauc}\left(E - E_g^{Tauc}\right) \tag{1.16}$$

gdje je $\alpha(E)$ koeficijent apsorpcije, E energija, B^{Tauc} konstanta koja predstavlja nagib pravca ekstrapolacije, a E_g^{Tauc} širina optičkog energijskog procjepa.

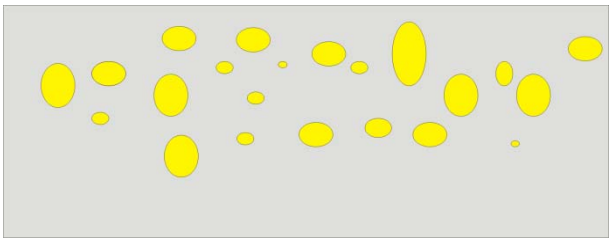
Vrlo često se koristi i tzv. Codyeva definicija [16]:

$$\sqrt{\alpha(E)/E} = B^{Cody}\left(E - E_g^{Cody}\right) \tag{1.17}$$

gdje je $\alpha(E)$ koeficijent apsorpcije, E energija, B^{Cody} konstanta koja predstavlja nagib pravca ekstrapolacije, a E_g^{Cody} širina optičkog energijskog procjepa.

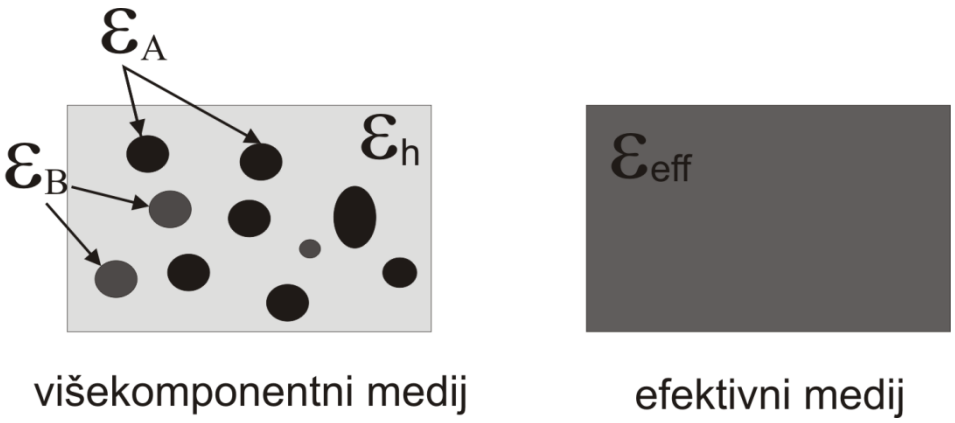
2.2. Optička svojstva amorfno-nanokristalnog silicija

Kako je navedeno u uvodu strukturu amorfno nanokristalnog silicija karakterizira matrica amorfnog silicija u koju su uronjeni nanokristali silicija (slika 10).



Slika 10 *Shematski prikaz strukture amorfno-nanokristalnog silicija: amorfna matrica u koju su uronjeni nanokristali silicija.*

Optička svojstva takovog materijala moguće je modelirati u okviru aproksimacije efektivnog medija (slika 11).



Slika 11 *Shematski prikaz osnovnog principa aproksimacije efektivnog medija. Cijeli materijal se efektivno može gledati kao homogeni materijal sa nekom efektivnom dielektričnom funkcijom* ε_{eff} *koja ima određenu funkcionalnu ovisnost o dielektričnim funkcijama pojedinih komponenti:* ε_h, ε_A, ε_B, ...

Aproksimacija efektivnog medija pretpostavlja da se dielektrična funkcija višekomponentnog materijala može izraziti preko dielektričnih funkcija pojedinih komponenti. U najjednostavnijem slučaju aproksimacija efektivnog medija svodi se na linearnu superpoziciju koeficijenata apsorpcije pojedinih komponenti sa volumnim udjelima kao težinama [17]:

$$\alpha_{eff} = f_h\alpha_h + f_A\alpha_A + f_B\alpha_B + ... \tag{1.18}$$

gdje je α_{eff} koeficijent apsorpcije efektivnog medija, α_h, α_A, α_B koeficijenti apsorpcije pojedinih komponenti, a f_h, f_A, f_B volumni udjeli pojedinih komponenti pri čemu vrijedi $f_h + f_A + f_B + ... = 1$. Tako se koeficijent apsorpcije amorfno-nanokristalnog silicija može izračunati koristeći poznate koeficijente apsorpcije potpuno amorfnog silicija i monokristalnog silicija uzeti iz literature ili određeni eksperimentalno.

Na osnovu toga je za očekivati da će amorfno-nanokristalni silicij imati širinu energijskog procjepa koja će po vrijednosti biti između vrijednosti karakterističnih za kristalni silicij (1.1 eV) i potpuno amorfni silicij (1.7 eV). No eksperimentalno je opaženo da a-nc-Si:H može imati i veću vrijednosti širine energijskog procjepa što će biti prezentirano i u ovom radu. Do toga dolazi kada je veličina nanokristala uronjenih u amorfnu matricu vrlo mala, usporediva sa Bohrovim radijusom ekscitona za dani materijal (za silicij je $R_{Bohr} \approx 5\,nm$). Za nanokristale tih dimenzija još se koristi naziv kvantne točke. Kvantne točke (poluvodički nanokristali) su strukture u kojima je gibanje nositelja naboja (elektrona i šupljina) ograničeno u sva tri

prostorna smjera i to područje zatočenja je reda veličine ili manje od Bohrovog radijusa ekscitona za dani materijal. To ograničenje gibanja je poznato pod nazivom kvantno zatočenje („quantum confinement"). Apsorpcijom elektromagnetskog zračenja u poluvodiču se stvaraju parovi elektron-šupljina. Elektron i šupljina posredstvom Coulombove sile stvaraju tzv. eksciton, vezano stanje elektrona i šupljine. Eksciton se vrlo dobro može aproksimirati česticom efektivne mase μ koja je zatočena u beskonačnoj pravokutnoj potencijalnoj jami. Energija takvih čestica je kvantizirana.

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 R^2}{2\mu a^2}, \quad R = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}, \quad n_i = 1, 2, 3, \ldots \tag{1.19}$$

gdje je *a* širina potencijalne jame (veličina nanokristala). Eksciton može imati samo diskretne vrijednosti energije.

Energija ekscitona predstavlja optički energijski procjep poluvodiča sa kvantnim točkama. Tako se širina optičkog energijskog procjepa materijala koji se sastoji od kvantnih točaka u amorfnom poluvodiču može izraziti kao funkcija veličine kvantnih točaka [18]:

$$E_g^{\ opt} = E_{g,bulk}^{opt} + \frac{C}{D^2} \tag{1.20}$$

gdje je $E_{g,bulk}^{opt}$ širina energijskog procjepa u masivnom poluvodiču, D veličina nanokristala, a C je konstanta karakteristična za razmatrani materijal.

Budući da uzorci a-nc-Si:H razmatrani u ovom radu imaju relativno široku raspodjelu veličine nanokristala (0 – 30 nm) pri razmatranju koeficijenta apsorpcije u okviru aproksimacije efektivnog medija bit će pretpostavljeno da se nanokristali mogu s obzirom na veličinu podijeliti u „male" i „velike". Za „velike" nanokristale (D > 5nm) bit će pretpostavljeno da imaju koeficijent apsorpcije kao i monokristalni silicij, dok će za „male" nanokristale biti pretpostavljeno da uslijed efekta kvantnog zatočenja imaju izmijenjeni koeficijent apsorpcije. Uz tu pretpostavku koeficijent apsorpcije a-nc-Si:H se prema izrazu (1.18) može izraziti preko doprinosa tri komponente: matrice amorfnog silicija, „velikih" nanokristala i „malih" nanokristala.

$$\alpha_{mjereno} = f_{a-Si}\ \alpha_{a-Si} + f_{veliki\ NC}\ \alpha_{c-Si} + f_{mali\ NC}\ \alpha_{nc-Si} \tag{1.21}$$

gdje su f_{a-Si}, $f_{veliki\ NC}$ i $f_{mali\ NC}$ volumni udijeli amorfne faze, „velikih“ i „malih“ nanokristala, a α_{a-Si}, α_{c-Si} i α_{nc-Si} su koeficijenti apsorpcije amorfnog silicija, kristalnog silicija i nanokristalnog silicija odnosno „malih“ nanokristala. Pri tome vrijedi $f_{a-Si} + f_{veliki\ NC} + f_{mali\ NC} = 1$. Izraz (1.21) bit će iskorišten za računanje koeficijenta apsorpcije „malih“ nanokristala silicija iz eksperimentalno određenog koeficijenta apsorpcije a-nc-Si:H tankih filmova.

2.3. Model prostornog zatočenja fonona

Veličina nanokristala utječe i na Ramanove spektre. Eksperimentalno je opaženo da se u slučaju nanokristalnih materijala maksimumi u Ramanovim spektrima pomiču prema manjim frekvencijama. Taj pomak je veći što su nanokristali manjih dimenzija. Prvi teorijski model koji je objašnjavao vezu pomaka i veličine nanokristala predložili su Richter, Wang i Ley [19] pod nazivom model prostornog zatočenja fonona („Phonon confinement model” - PCM). Kasnije se pojavilo nekoliko inačica i poopćenja osnovnog modela: Campbell [20] i Fauchet [21] (CF model) kako bi u obzir uzeli i doprinos fonona dalje od središta Brillouin-ove zone. Model je prvotno bio namijenjen opisu Ramanovih spektara nanokristalnog silicija. Kasnije je njegova primjena proširena i na druge poluvodičke materijala (GaAs, SiC i drugi).

Model prostornog zatočenja fonona polazi od činjenice da granična ploha nanokristala predstavlja barijeru za daljnje širenje fonona, odnosno da su valne funkcije fonona ograničene unutar nanokristala, te da trnu na granicama nanokristala. Valna funkcija ograničenog fonona je tako dana kao superpozicija ravnih valova valnog vektora **q**. Tako je Ramanov maksimum konstruiran kao superpozicija Lorentzijana sa širinom kao u beskonačnom kristalu i središtem u $\omega(\mathbf{q})$ [19]:

$$I(\omega, L) = \int_{BZ} \frac{\left|C(\mathbf{q}, L)^2\right|}{\left[\omega - \omega(\mathbf{q})\right]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} d^3\mathbf{q} \qquad (1.22)$$

gdje je $C(\mathbf{q},L)$ Fourierov transformat funkcije prostornog ograničenja fonona, Γ_0 prirodna širina danog Ramanovog moda, $\omega(\mathbf{q})$ disperzijska relacija fonona. Integrira se preko cijele Brillouinove zone. Kako se povećava veličina nanokristala ($L \to \infty$) tako funkcija $C(\mathbf{q},L) = \delta(\mathbf{q})$ teži δ funkciji, a $I(\omega)$ postaje Lorentzijan sa središtem u $\omega(0)$ (Ramanova frekvencija) sa poluširinom Γ_0.

Uz pretpostavku sfernog oblika Brilluinove zone, i aproksimaciju izotropnosti disperzijske relacije $\omega(q)$ integral u izrazu (1.22) se može svesti na jednodimenzionalni. Npr. za kvantne točke $d^3q \propto q^2 dq$, za cilindrične nanožice za koje je dužina višestruko veća od promjera $d^3q \propto q\,dq$. Također se u literaturi vrlo često valni vektor q izražava u jedinicama $2\pi/a_0$ (a_0 je parametar jedinične ćelije, za silicij je to $a_0 = 0.543nm$). Uzevši to u obzir granice integracije prelaze u [0,1] a izraz (1.22) prelazi u oblik:

$$I(\omega,L) = \int_0^1 \frac{\left|C(q,L)^2\right| q^2 dq}{\left[\omega - \omega(q)\right]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} \tag{1.23}$$

Funkcija ograničenja fonona korištena u ovom radu eksponencijalnog je oblika i dana je sa izrazom [20]:

$$\left|C(q,L)\right| = \frac{L^6}{16(2\pi)^2 \alpha^3} e^{-\frac{q^2L^2}{2\alpha}} \tag{1.24}$$

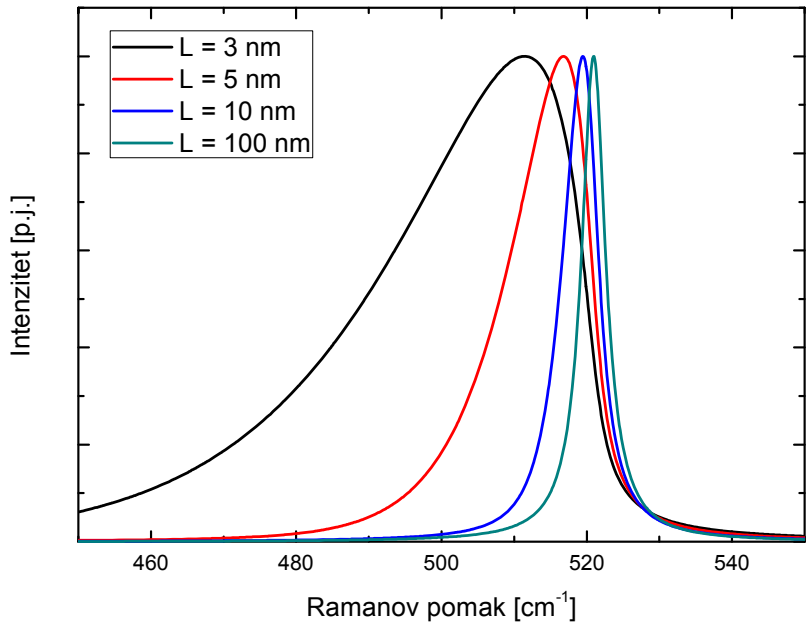
gdje je L veličina nanokristala, a $\alpha = 8\pi^2$.

Za disperzijsku relaciju optičkih fonona kristalnog silicija korišten je analitički izraz [22]:

$$\omega^2(q) = C + D\cos\left(\frac{a\,q}{4}\right) \tag{1.25}$$

gdje je $C = 1.714 \times 10^5$ cm^{-2} i $D = 1.000 \times 10^5$ cm^{-2}, te a= $0.543\,nm$ parametar rešetke za kristalni silicij.

Na slici 12 prikazana je simulacija Ramanskog spektra u okviru PCM modela za različite veličine nanokristala. Model predviđa asimetričan maksimum čiji položaj se sa smanjenjem veličine pomiče prema manjim frekvencijama, te se istovremeno povećava poluširina maksimuma. Na taj način je dobivena ovisnost pomaka maksimuma o veličini nanokristala (slika 13).

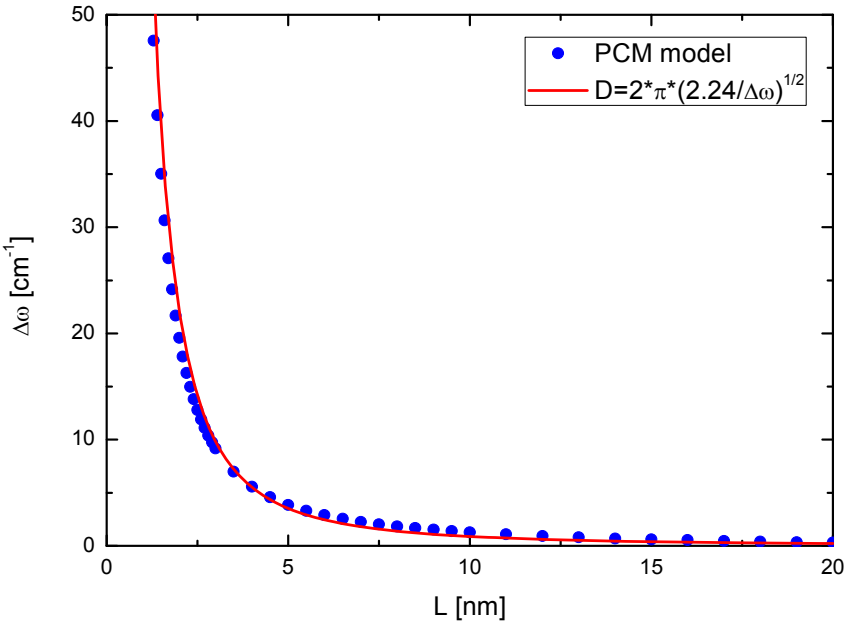


Slika 12 *Ramanovi spektri izračunati koristeći izraz* (1.23) *kao funkcija veličine nanokristala L = 3,5,10,100 nm. Intenziteti su normirani na maksimalnu vrijednost.*

Kako frekvencija maksimuma ovisi o veličini nanokristala prikazano je na slici 13. Na slici 13 naznačena je i funkcionalna ovisnost pomaka o veličini nanokristala dana jednostavnim analitičkim izrazom [23]:

$$L = 2\pi\sqrt{\frac{B}{\Delta\omega}} \tag{1.26}$$

gdje je L veličina nanokristala u nanometrima, $\Delta\omega$ pomak (u cm^{-1}) položaja maksimuma nc-Si TO moda u odnosu na položaj maksimuma makroskopskog c-Si kristala za koji se obično uzima vrijednost $\omega_{TO}(c-Si) = 520.8\,cm^{-1}$ [24]. B je konstanta koja ima vrijednost $B = 2.24\ nm^2 cm^{-1}$ [25].



Slika 13 *Ovisnost pomaka TO Ramanovog maksimuma u ovisnosti o veličini nanokristala. Plavi kružići su rezultat PCM modela, dok linija odgovara analitičkom izrazu* (1.26).

Za zrna veća od 10-15 nanometara taj pomak je relativno mali dok za izrazito male nanokristale pomak poprima znatne vrijednosti. Zbog toga se ovim modelom preciznije mogu procijeniti veličine nanokristala u intervalu 1-10 nm.

Zbog svoje jednostavnosti formula (1.26) se vrlo često koristi za određivanje veličine nanokristala samo iz pomaka Ramanovog maksimuma u odnosu na makroskopski kristal.

U stvarnom materijalu nisu svi nanokristali jednako veliki, što je i slučaj za a-nc-Si:H. Stoga će u ovom radu osnovni PCM model (1.23) biti poopćen kako bi se uzela u obzir raspodjela veličine nanokristala. U konkretnom slučaju tankih filmova amorfno-nanokristalnog silicija bit će korištena log-normalna raspodjela veličine. Ramanov intenzitet sa uključenom raspodjelom veličine dobije se integracijom preko cijele raspodjele veličine [26]:

$$I\left(\omega, L_0, L_\sigma\right) = \int_0^\infty I\left(\omega, L\right) P\left(L, L_0, L_\sigma\right) dL \tag{1.27}$$

gdje su L_0 i L_σ parametri log-normalne raspodjele dane sa izrazom:

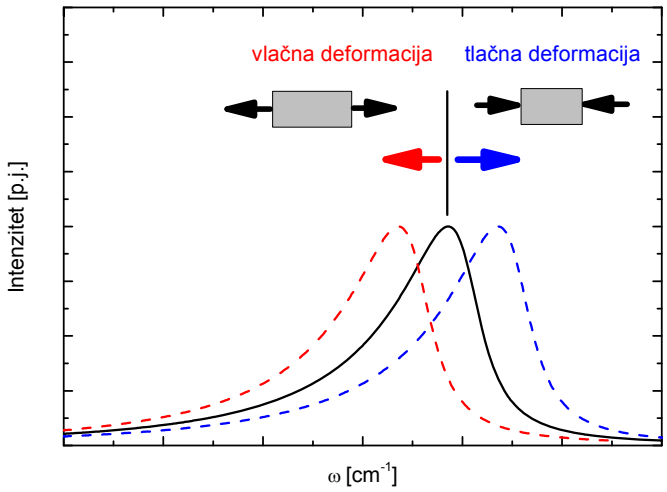
$$P(L, L_0, L_\sigma) = \frac{1}{L\, L_\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln L - L_0)^2}{2 L_\sigma^2}} \tag{1.28}$$

gdje je L veličina nanokristala, L_0 i L_σ parametri log-normalne raspodjele.

Na poziciju c-Si TO maksimuma, pored veličine nanokristala utječe i naprezanje u materijalu i to u skladu sa izrazom [24, 27]:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = -3\gamma \frac{a_{nc} - a_0}{a_0} \tag{1.29}$$

gdje je $\Delta\omega = \omega_{nc} - \omega_0$ pomak maksimuma u frekvenciji u odnosu na položaj maksimuma prirodne Ramanove linije kristalnog silicija ω_0, $\gamma \approx 1$ je tzv. Grüneisenova konstanta, a $(a_{nc} - a_0)/a_0$ deformacija prisutna u tankom filmu. a_{nc} i a_0 parametri rešetke nanokristalnog silicij, odnosno makroskopskog kristala silicija.



Slika 14 *Shematski prikaz utjecaja naprezanja na Ramanov spektar. Tlačna naprezanje pomiče Ramanov maksimum prema većim frekvencijama (plavo), a vlačno naprezanje prema manjim frekvencijama (crveno). Crnom linijom naznačen je Ramanov maksimum bez utjecaja naprezanja.*

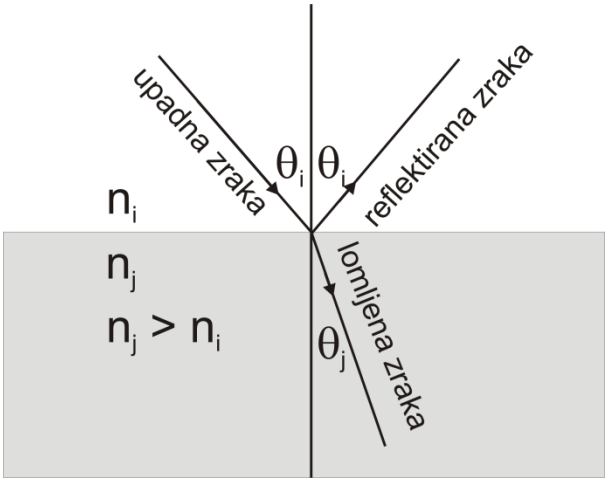
Vlačno naprezanje („tensile strain“) uzrokuje crveni pomak („red shift”), tj. pomak prema manjim energijama (manjim valnim brojevima) u Ramanove spektru (slika 14). Plavi pomak

(„blue shift"), tj. pomak prema većim energijama (većim valnim brojevima) posljedica je tlačnog naprezanja („compressive strain") (slika 14). Tako da nije sasvim jednostavno razlučiti crveni pomak uzrokovan malim veličinama nanokristala i recimo plavi pomak uzrokovan sa tlačnim naprezanjem.

2.4. Optika tankih filmova

2.4.1. Refleksija/refrakcija na granici dva medija

Kada elektromagnetski val pada na granicu dva medija različitog indeksa loma dolazi do refleksije odnosno loma na granici dva sredstva. Ti procesi shematski su prikazani na slici 15.



Slika 15 *Shematski prikaz refrakcije-refleksije na granici dva medija (i,j) indeksa loma* n_i *i* n_j. *Svjetlost (s ili p polarizirana) pada pod kutom* θ_i *na granicu medija, reflektira se pod istim kutom, a lomi pod kutom* θ_j.

Relativne amplitude reflektiranog tj. lomljenog vala dane su sa Fresnelovim koeficijentima [12]:

$$
\begin{aligned}
t_{ij}^{s} &= \frac{2\sin\theta_j\cos\theta_i}{\sin\left(\theta_i+\theta_j\right)} = \frac{2n_i\cos\theta_i}{n_i\cos\theta_i+n_j\cos\theta_j} \\
r_{ij}^{s} &= -\frac{\sin\left(\theta_i-\theta_j\right)}{\sin\left(\theta_i+\theta_j\right)} = \frac{n_i\cos\theta_i-n_j\cos\theta_j}{n_i\cos\theta_i+n_j\cos\theta_j} \\
t_{ij}^{p} &= \frac{2\sin\theta_j\cos\theta_i}{\sin\left(\theta_i+\theta_j\right)\cos\left(\theta_i+\theta_j\right)} = \frac{2n_i\cos\theta_i}{n_j\cos\theta_i+n_i\cos\theta_j} \\
r_{ij}^{p} &= \frac{\tan\left(\theta_i-\theta_j\right)}{\tan\left(\theta_i+\theta_j\right)} = \frac{n_j\cos\theta_i-n_i\cos\theta_j}{n_j\cos\theta_i+n_i\cos\theta_j}
\end{aligned}
\tag{1.30}
$$

gdje indeksi s i p označavaju polarizaciju, a θ_i i θ_j su upadni kut i kut refrakcije. Indeksi loma mogu biti i kompleksni brojevi. Za s-polarizirani val vektor električnog polja je okomit na upadnu ravninu, a za p-polarizirani val se nalazi u upadnoj ravnini.

Kutovi loma su određeni Snellovim zakonom:

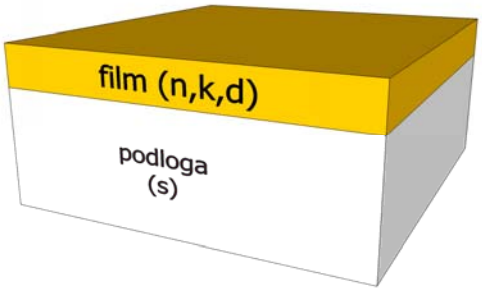
$$
n_j\sin\theta_j = n_i\sin\theta_i \tag{1.31}
$$

Ako imamo samo jednu graničnu plohu onda je faktor refleksije odnosno transmisije dan sa [12]:

$$
\begin{aligned}
R^s &= \left(r_1^{\,s}\right)^2 \quad R^p = \left(r_1^{\,p}\right)^2 \\
T^s &= \left(t_1^{\,s}\right)^2 \quad T^p = \left(t_1^{\,p}\right)^2
\end{aligned}
$$

2.4.2. Faktor transmisije tankog filma na prozirnoj debeloj podlozi

Najjednostavniji slučaj tankoslojnih struktura je sustav tankog filma na prozirnoj debeloj podlozi (slika 16). Tanki film debljine d, indeksa loma n i koeficijenta ekstinkcije k ograničen je s jedne strane sa vakuumom (zrakom) indeksa loma $n = 1$, a s druge strane prozirnom debelom podlogom indeksa loma s.



Slika 16 *Shematski prikaz sustava tankog filma debljine d, indeksa loma n i koeficijenta ekstinkcije k, na prozirnoj debeloj podlozi indeksa loma s.*

Za slučaj tankog filma debljine d, indeksa loma $n(\lambda)$ i koeficijenta ekstinkcije $k(\lambda)$ na prozirnoj debeloj podlozi indeksa loma $s(\lambda)$, spektralnu ovisnost faktora transmisije $T(\lambda)$ može se, uz pretpostavku da zraka svjetla pada okomito na površinu uzorka, izraziti u analitičkoj formi tzv. Swanepoelovim izrazom [28]:

$$T(\lambda) = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \tag{1.32}$$

gdje su:

$$\begin{aligned} A &= 16s\left(n^2 + k^2\right) \\ B &= \left[\left(n+1\right)^2 + k^2\right]\left[\left(n+1\right)\left(n+s^2\right) + k^2\right] \\ C &= \left[\left(n^2 - 1 + k^2\right)\left(n^2 - s^2 + k^2\right) - 2k^2\left(s^2 + 1\right)\right] 2\cos\varphi \\ &\quad -k\left[2\left(n^2 - s^2 + k^2\right) + \left(s^2 + 1\right)\left(n^2 - 1 + k^2\right)\right] 2\sin\varphi \\ D &= \left[\left(n-1\right)^2 + k^2\right]\left[\left(n-1\right)\left(n-s^2\right) + k^2\right] \end{aligned} \tag{1.33}$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad x = e^{-\alpha d} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{1.34}$$

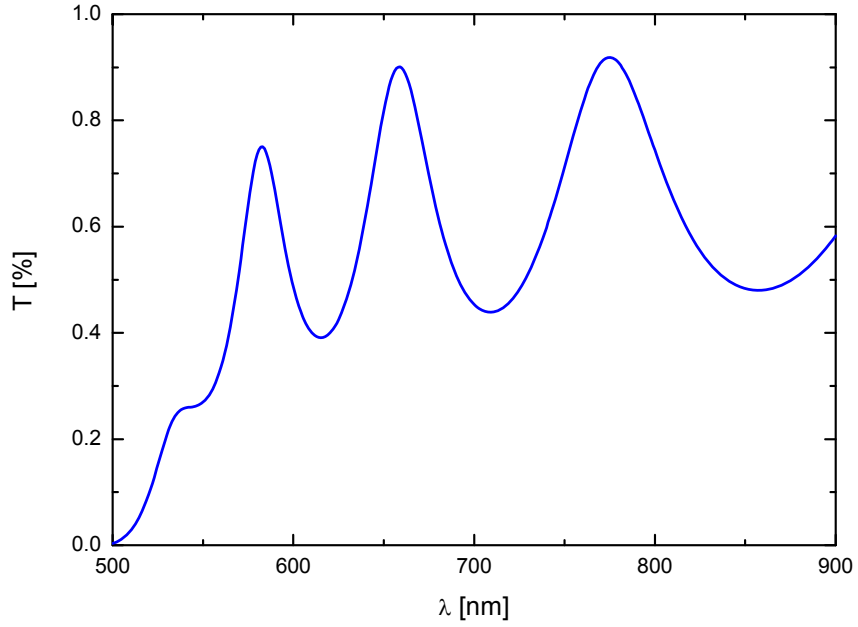
gdje je λ valna duljina, n indeks loma tankog filma, k koeficijent ekstinkcije tankog filma, d debljina filma, a s indeks loma podloge (stakla).

Na slici 17 prikazan je primjer faktora transmisije izračunat korištenjem formula (1.32) - (1.34) te vrijednosti indeksa loma i koeficijenta apsorpcije [28]:

$$n(\lambda) = \frac{n_1}{\lambda^2} + n_0 \tag{1.35}$$

$$\alpha(\lambda) = a_2 \cdot 10^{\frac{a_1}{\lambda^2} - a_0} \tag{1.36}$$

gdje su $n_0 = 2.6$, $n_1 = 3 \cdot 10^5\ nm^2$, $a_0 = 8$, $a_1 = 1.5 \cdot 10^6\ nm^2$, $a_2 = 1\ nm^{-1}$. Za debljinu sloja uzeto je $d_{film} = 500\ nm$, a za indeks loma staklene podloge $s = 1.51$.



Slika 17 *Faktor transmisije izračunat korištenjem formula (1.32) - (1.34) i disperzijskim relacijama indeksa loma i koeficijenta ekstinkcije iz [28].*

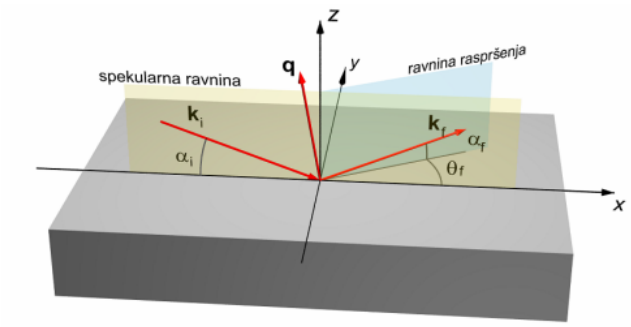
Interferentni minimumi i maksimumi u faktoru transmisije (slika 17) su posljedica višestrukih refleksija na graničnim plohama: zrak/film, film/podloga. Položaji minimuma i maksimuma se mogu iskoristit za procjenu debljine i indeksa loma sloja postupkom detaljno opisanim u [28].

2.5. Raspršenja rendgenskih zraka uz vrlo mali upadni kut

Shematski prikaz raspršenja rendgenskih zraka pod malim kutom prikazan je na slici 18. Upadno monokromatsko rendgensko zračenje valnog vektora $\mathbf{k_i}$ zatvara s površinom uzorka mali kut α_i. Raspršeno zračenje valnog vektora $\mathbf{k_f}$ definirano je izlaznim kutovima α_f i θ_f. U slučaju elastičnog raspršenja oba valna vektora su istog iznosa:

$$|\mathbf{k_i}| = |\mathbf{k_f}| = k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{1.37}$$

gdje je λ valna duljina zračenja.



Slika 18 *Shematski prikaz procesa raspršenja u refleksijskoj geometriji. Upadno i izlazno zračenje su opisani valnim vektorima* $\mathbf{k_i}$ *i* $\mathbf{k_f}$ *koji su određeni s upadnim kutom* α_i *i izlaznim kutovima* α_f *i* θ_f *[29].*

Za danu valnu duljinu proces raspršenja je opisan valnim vektorom raspršenja:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k_f} - \mathbf{k_i} \quad |\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta \tag{1.38}$$

gdje je θ kut raspršenja (kut između $\mathbf{k_i}$ i $\mathbf{k_f}$).

Pojedine komponente vektora raspršenja jesu:

$$q_x = k\left[\cos\left(\alpha_f\right)\cos\left(2\theta_f\right) - \cos\left(\alpha_i\right)\right]$$
$$q_y = k\left[\cos\left(\alpha_i\right)\sin\left(2\theta_i\right)\right] \tag{1.39}$$
$$q_z = k\left[\sin\left(\alpha_f\right) + \sin\left(\alpha_i\right)\right]$$

U području energija rendgenskog zračenja za većinu materijala indeks loma se može opisati kompleksnim izrazom [30]:

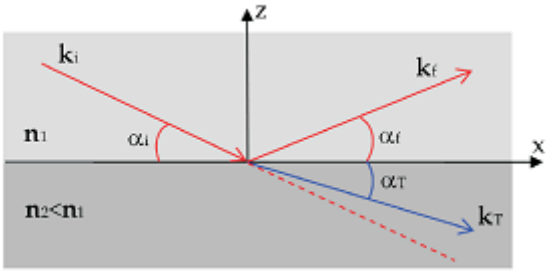
$$n = 1 - \delta + i\beta \tag{1.40}$$

gdje su δ i β realni i imaginarni dio indeksa loma. Za kristalni silicij vrijedi $n = 1 - 0.758 \cdot 10^{-5} + i \cdot 1.755 \cdot 10^{-7}$ pri energiji rendgenskog zračenja od 8 keV [29]. Može se primijetiti da je realni dio indeksa loma (disperzijski član) manji od jedan. Zbog toga se transmitirani val ispod površine lomi prema površini ($\alpha_f < \alpha_i$). To znači da postoji kritični upadni kut kod kojeg se transmitirani upadni val širi paralelno sa površinom tj. vrijedi $\cos\alpha_c = n$. Drugim riječima za upadne kutove manje od kritičnog kuta nastaje fenomen totalne vanjske refleksije.

Razvojem kosinus funkcije u red te zadržavanjem samo prvog člana (vrijedi ako je kritični kut mali) dobiva se:

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta} \tag{1.41}$$

Za silicij kritični kut ima vrijednost $\alpha_c = 0.223^\circ$ pri valnoj duljini $\lambda = 0.154\,nm$ (Cu K-α linija) . I dalje vrijede zakoni refleksije i refrakcije kao i u vidljivom dijelu spektra, samo sada se zraka lomi od okomice (slika 19).



Slika 19 *Shematski prikaz refleksije i transmisije ravnog vala na idealnoj ravnoj granici dva medija. Val koji pada na površinu pod kutom α_i dijelom se reflektira pod kutom $\alpha_f=\alpha_i$ a dijelom se transmitira preko granice pod kutom $\alpha_T<\alpha_i$ [29].*

Refrakcija (lom) rendgenskih zraka na granici zrak/film može se opisati Snell-Descartesovim zakonom:

$$\cos(\alpha_i) = n\cos(\alpha_t) \tag{1.42}$$

Kut refraktiranog zračenja α_T iz Snellovog zakona je približno:

$$\alpha_T = \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta + 2i\beta} \approx \sqrt{\alpha_i - \alpha_c} \tag{1.43}$$

gdje je α_i upadni kut, δ i β realni i imaginarni dio indeksa loma, a α_c kritični kut za totalnu refleksiju.

Zbog refrakcije potrebno je korigirati za taj efekt samo q_z komponentu valnog vektora i to prema izrazu [31]:

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda}\left(\sqrt{n^2 - \cos^2(\alpha_f)} + \sqrt{n^2 - \cos^2(\alpha_i)}\right) \tag{1.44}$$

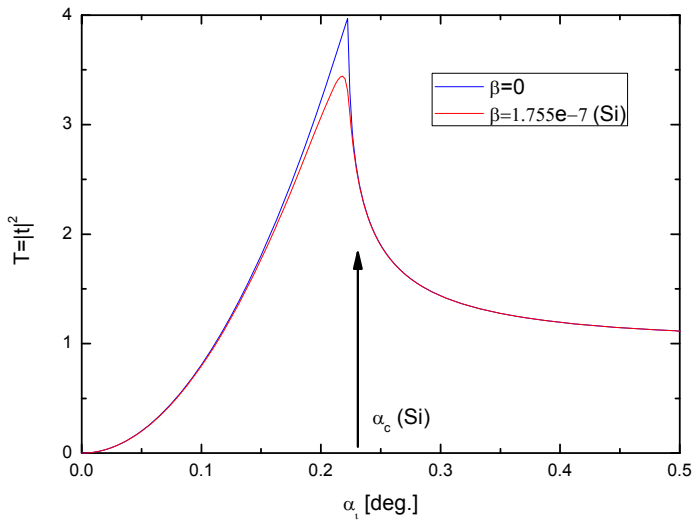
Amplitude reflektiranog i transmitiranog vala dane su Fresnelovim koeficijentima transmisije i refleksije [32]:

$$t = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} = \frac{2\sin(\alpha_i)}{\sin(\alpha_i) + \sqrt{n^2 - \cos^2(\alpha_i)}} = \frac{2\alpha_i}{\alpha_i + \sqrt{\alpha_i - 2\delta - 2i\beta}} \tag{1.45}$$

$$r = \frac{k_{i,z} - k_{T,z}}{k_{i,z} + k_{T,z}} \tag{1.46}$$

gdje su $k_{i,z}$ i $k_{T,z}$ z komponente upadnog i transmitiranog valnog vektora.

Na slici 20 prikazan je kvadrat koeficijenta transmisije za slučaj silicija sa uključenim apsorpcijskim doprinosom u indeksu loma (crvena linija) i zanemarenim apsorpcijskim doprinosom (plava linija).



Slika 20 *Transmisija rendgenskih zraka za granicu zrak/silicij bez apsorpcije (plavo) i sa apsorpcijom (crveno); strelicom je naznačen kritični kut na poziciji Yoneda maksimuma.*

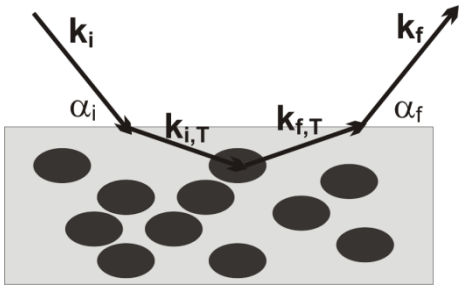
Zbog efekta refrakcije na granici zrak/uzorak potrebno je korigirati z-komponentu vektora raspršenja (q_z), tako da ona nakon refrakcije u uzorku ima vrijednost:

$$q_{z,T} = k\left(\sqrt{\sin\left(\alpha_f\right)^2 - 2\delta} + \sqrt{\sin\left(\alpha_i\right)^2 - 2\delta}\right) \tag{1.47}$$

Intenzitet raspršenog zračenja na nehomogenostima (npr. nanočesticama) u površinskom sloju materijala (slika 21) u okviru Bornove aproksimacije deformiranih valova (DWBA) dan je izrazom [33]:

$$I(\mathbf{q}) = A\left|t(\mathbf{k_i})t(\mathbf{k_f})\right|^2 \left\langle \left| \sum_j F_j(\mathbf{q_T}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R_j}} \right|^2 \right\rangle \tag{1.48}$$

gdje je A konstanta koja karakterizira intenzitet upadnog zračenja, $\mathbf{q_T}$ valni vektor raspršenja korigiran za efekte refrakcije, $\mathbf{k_i}$ i $\mathbf{k_f}$ valni vektori upadne i raspršene zrake, $t(\mathbf{k_i})$, $t(\mathbf{k_f})$ Fresnelovi koeficijenti transmisije, $F_j(\mathbf{q_T})$ je *form faktor* koji predstavlja Fourierov transformat oblika nanočestica. Sumira se po svim oblicima i veličinama čestica.



Slika 21 *Shematski prikaz raspršenja s čestica ispod površine, tj. fizički prikaz jednadžbe (1.48).*

Za izlazni kut oko kritičnog kuta α_C, difuzno raspršenje dominantno je određeno kvadratom iznosa Fresnelovog koeficijenta transmisije ($t(\mathbf{k_f})$), budući da on ima maksimum za $\alpha_f = \alpha_C$. Taj maksimum intenziteta difuzno raspršenog zračenja naziva se *Yoneda maksimum* [34].

U najjednostavnijem slučaju, čestice se promatraju kao nezavisne i monodisperzne. To znači da su čestice istog oblika i veličine, te dovoljno daleko jedna od druge tako da daju nezavisne doprinose raspršenom intenzitetu.

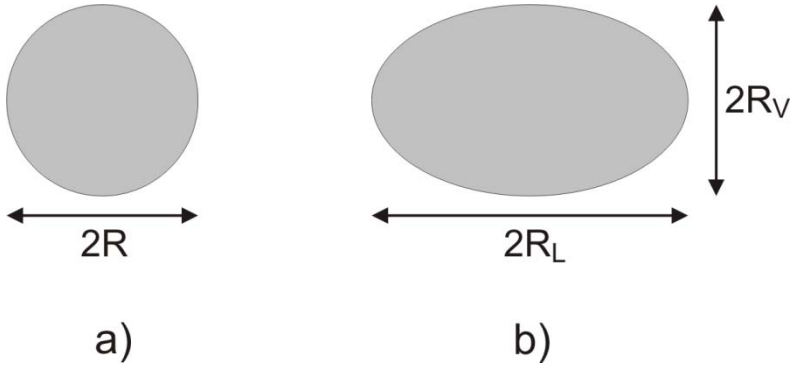
Form faktor se u nekim specijalnim slučajevima simetričnih čestica može izraziti analitički [35]. Npr. za čestice sfernog oblika (slika 22 a) form faktor je oblika:

$$F(q) = 4\pi R^3 \frac{\sin(qR) - qR\cos(qR)}{(qR)^3} \tag{1.49}$$

gdje je R polumjer čestica, a $q = \sqrt{q_x + q_y + q_z}$ apsolutna vrijednost valnog vektora raspršenja. Za čestice u obliku elipsoida (slika 22 b) form faktor je oblika:

$$F\left(q_x, q_y, q_z, R_L, R_V\right) = 4\pi {R_L}^2 R_V \frac{\sin\Phi - \Phi\cos\Phi}{\Phi^3} \quad , \quad \Phi = \sqrt{{R_L}^2\left({q_x}^2 + {q_y}^2\right) + {R_V}^2 {q_z}^2} \tag{1.50}$$

gdje su q_x, q_y komponente vektora raspršenja u ravnini paralelnoj sa površinom uzorka, dok je q_z komponenta vektora raspršenje okomita na ravninu paralelnu sa površinom uzorka, R_L i R_V polumjeri u smjeru paralelnom i okomitom sa površinom uzorka.



Slika 22 *Oblici čestica korišteni pri modeliranju GISAXS mjerenja. a) čestice sfernog oblika radijusa R i b) čestice eliptičnog oblika sa radijusima R_L u smjeru paralelnom sa površinom sloja i R_V u smjeru okomitom na površinu.*

2.5.1. Guinierova aproksimacija

Prema Guinierovoj (1939) aproksimaciji koja vrijedi za vrlo male q vrijednosti, bez obzira na oblik čestice, središnji dio form faktora je dan sa izrazom [36]:

$$I\left(q\right) = \left(\Delta n_e\right)^2 e^{-q^2 {R_g}^2/3} \tag{1.51}$$

gdje je Δn_e razlika u elektronskoj gustoći čestica i okolnog medija, R_g radijus giracije ili Guinierov radijus jedini slobodni parametar. Guinierov radijus je definiran kao korijen iz srednje kvadratne udaljenosti od centra gustoće koja raspršuje [29], a može ga se povezati s dimenzijama različitih oblika čestica. Npr. za sferu koja se najčešće koristi kao modelna čestica pri analizi spektara raspršenja vrijedi:

$$R_0 = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \tag{1.52}$$

gdje je R_0 radijus čestice sfernog oblika, a R_g pripadni radijus giracije. Guinierovom aproksimacijom se dobije gruba procjena srednje veličine čestica. Guinierova aproksimacija za intenzitet raspršenog zračenja valjana je za vrijednosti valnog vektora koje zadovoljavaju uvjet:

$$q \cdot R_g < 1 \tag{1.53}$$

2.5.2. Polidisperzna aproksimacija

Najčešće sve čestice u uzorku nisu identične veličine, već postoji neka raspodjela veličine čestica. Usrednjavanje po veličini se provodi integracijom konkretnog form faktora čestice preko broja čestica veličine $N(D)$.

Raspršeni intenzitet kao funkcija upadnog i izlaznog valnog vektora dan je formulom:

$$I^{dif}(k_i, k_f) = C\left|t(k_i)t(k_f)\right|^2 \cdot \int F(q_T, D)N(D)dD \tag{1.54}$$

gdje su k_i i k_f upadni i izlazni valni vektor, C konstanta, $t(k_i)$, $t(k_i)$ Fresnelovi koeficijenti za dane valne vektore, $F(q_T, D)$ form faktor za dani oblik čestica, q_T korigirana vrijednost vektora raspršenja dana izrazom (1.47), $N(D)$ raspodjela veličine čestica. Integracija ide preko cijele raspodjele veličine. Za raspodjelu veličine najčešće se koristi normalna ili log-normalna raspodjela.

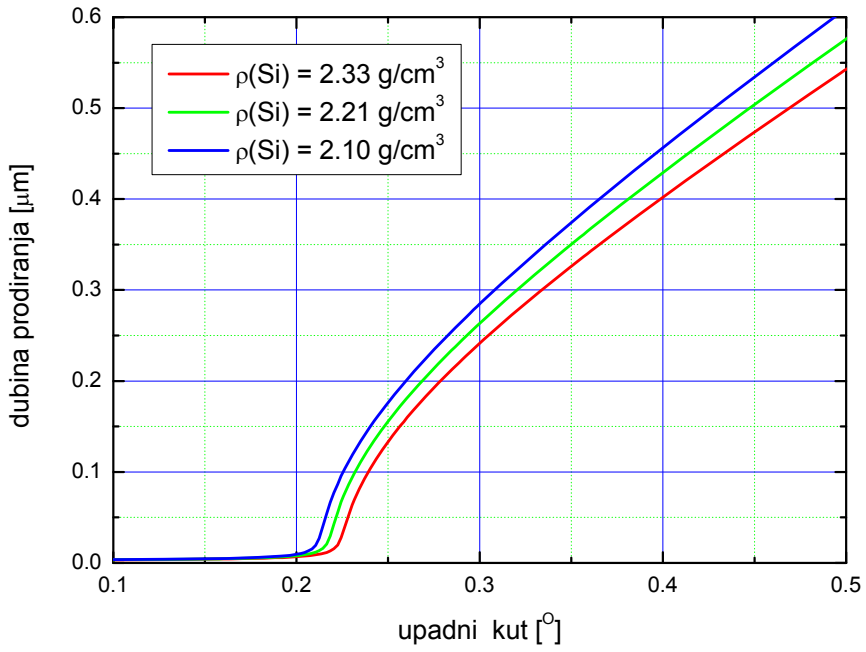
2.5.3. Dubina prodiranja

Sa promjenom upadnog kuta mijenja se i dubina prodiranja rendgenskog zračenja ispod površine uzorka. Dubina prodiranja se definira kao ona dubina (udaljenost od površine uzorka) kod koje intenzitet upadnog zračenja padne za faktor e i dan je kao funkcija upadnog

kuta, valne duljine, i indeksa loma (realnog i imaginarnog dijela) danog materijala prema izrazu [37]:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sqrt{2}\pi}\left[\sqrt{\sqrt{\left(\alpha_i - \alpha_c\right)^2 + 4\beta^2} - \alpha_i^2 + \alpha_c^2}\right]^{-1} \tag{1.55}$$

gdje je λ valna duljina upadnog rendgenskog zračenja, α_i upadni kut, $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ kritični kut za dani materijal a β imaginarni dio indeksa loma.



Slika 23 *Ovisnost dubine prodiranja o gustoći silicija za upadno rendgenskih zračenje energije 8 keV [38].*

Također ako se pogleda ovisnost dubine prodiranja o gustoći materijala na primjeru silicija (slika 23) može se vidjeti da se dubina prodiranja povećava sa smanjenjem gustoće materijala (amorfni silicij ima manju gustoću i veću dubinu prodiranja u odnosu na kristalni silicij). Također se vidi da se sa smanjenjem gustoće smanjuje i vrijednost kritičnog kuta.

Kako indeks loma ovisi o gustoći za silicij naznačeno je u tabeli 1. Također se vidi i da se kritični kut smanjuje sa smanjenjem gustoće.

Tabela 1 *Ovisnost realnog i imaginarnog dijela indeksa loma, te kritičnog kuta o gustoći silicija pri energiji upadnog zračenja od 8 keV[38].*

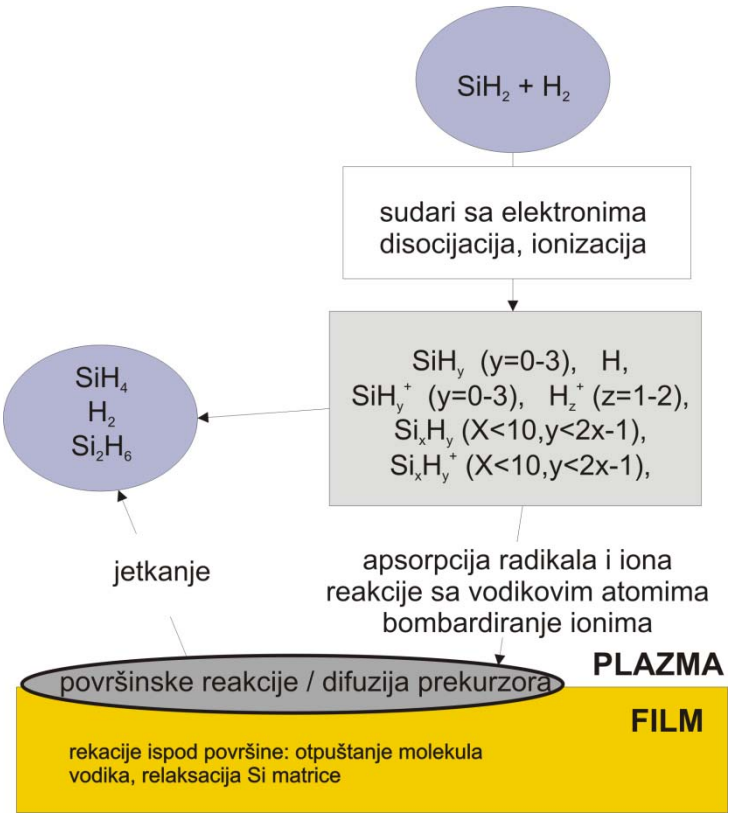
Gustoća [g/cm^3]	**δ**	**β**	**α_c[°]**
2.33	7.67E-06	1.77E-07	0.224
2.21	7.28E-06	1.68E-07	0.219
2.10	6.92E-06	1.60E-07	0.213

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema uzoraka

Uzorci su pripremljeni metodom plazmom pojačane kemijske depozicije iz plinske faze. („plasma enhanced chemical vapor deposition", PECVD) uz korištenje radio-frekventnog (RF) izboja (13.56 MHz) u smjesi plinova silana (SiH_4) i vodika (H_2) [39] u tvornici „Solarne ćelije" (Split). Pri tome je korištena jako razrijeđena smjesa silana i vodika (oko 5% SiH_4). Za usporedbu, kod pripreme slojeva potpuno amorfnog silicija koristi se smjesa silana i vodika sa malim udjelom vodika (oko 10% vodika).

Rast a-Si:H kao i a-nc-Si:H PECVD metodom može se opisati kao proces u nekoliko koraka (slika 24).



Slika 24 *Shematski prikaz procesa koji se odvijaju prilikom pripreme a-nc-Si:H uzoraka metodom PECVD [2]. Naznačeni su procesi koji se odvijaju u plazmi, na površini rastućeg sloja i neposredno ispod površine sloja.*

U početnom koraku dolazi do pobuđenja molekule SiH_4 u sudarima sa brzim elektronima, te njihovog razlaganja na radikale sa manjim brojem vodikovih atoma: SiH_3, SiH_2, SiH, Si, dok se molekule vodika razlažu na atomarni vodik. Novonastali radikali, vrlo su reaktivni i sudjeluju u sekundarnim reakcijama [40]:

$$SiH_x^+ + SiH_4 \rightarrow SiH_x + SiH_4^+$$
$$SiH_x^+ + SiH_4 \rightarrow SiH_3^+ + SiH_3$$
$$SiH + SiH_4 \rightarrow Si_2H_5$$
$$Si + SiH_4 \rightarrow SiH_3 + SiH$$
$$SiH_2 + SiH_4 \rightarrow Si_2H_6$$
$$SiH_2 + H_2 \rightarrow SiH_4$$
$$SiH_3 + SiH_4 \rightarrow SiH_4 + SiH_3$$
$$H + SiH_4 \rightarrow H_2 + SiH_3$$

Sekundarnim reakcijama u plazmi se postiže ravnotežno stanje koje je karakterizirano najvećom gustoćom SiH_3 radikala koji su dominantni gradivni elementi za rast sloja a-Si:H. Treći korak odnosi se na reakcije na površini sloja. SiH_3 radikali koji dolaze do površine sloja prekrivene vodikovim atomima , tijekom difuzije po površini sloja vežu vodikove atome sa površine formirajući molekulu SiH_4. Iza sebe na površini ostavljaju viseće veze silicija. Druga molekula SiH_3 difuzijom dolazi do slobodne viseće veze tvoreći čvrstu Si-Si vezu. Na taj način doprinosi rastu sloja a-Si:H.

Za rast nanokristalnog silicija važnu ulogu imaju atomi vodika koji bombardiraju površinu sloja. Kako bi se objasnili eksperimentalno opaženi rezultati vezani uz formiranje a-nc-Si:H sloja predložena su tri modela [40]: model površinske difuzije („surface diffusion model“), model jetkanja („etching model“), model kemijskog popuštanja („chemical annealing model“). Model površinske difuzije sličan je procesima opisanim kod formiranja sloja amorfnog silicija, gdje se SiH_3 radikali adsorbiraju pronalazeći energijski povoljna mjesta na površini sloja tvoreći čvrste Si-Si veze. Na taj način stvaraju uređenu strukturu (nukleus) gdje se onda epitaksijskim rastom formiraju kristali. Model jetkanjem polazi od činjenice da vodikovi atomi koji bombardiraju površinu sloja kidaju slabe Si-Si veze u amorfnoj strukturi, te na taj način odstranjuju sa površine Si atome koji su slabo vezani sa drugim Si atomima. Na oslobođena mjesta dolaze novi SiH_3 radikali tvoreći čvršću Si-Si vezu.

Treći model objašnjava eksperimentalno utvrđenu činjenicu da tijekom utjecaja vodikove plazme na površine Si sloja ne dolazi do značajnijeg smanjenja debljine sloja, što se teško može objasniti modelom jetkanja. Prema tom modelu vodikovi atomi koji se nakupljaju u

zoni rasta i ispod same površine uzrokuju kristalizaciju amorfne strukture bez značajnijeg izbacivanja Si atoma [40].

Dakle, formiranje a-nc-Si:H filma je određeno ravnotežom dva procesa: depozicije Si atoma i jetkanja površine što se može predočiti reakcijom [41]:

$$SiH_n\,(\text{plazma}) \underset{R_2}{\overset{R_1}{\rightleftarrows}} Si\,(\text{sloj}) + nH\,(\text{plazma}) \qquad (2.1)$$

gdje su R_1 i R_2 brzine depozicije, odnosno jetkanja. Tako veći udio vodika u smjesi radnih plinova povećavaj vrijednost R_2, tj. pospješuje jetkanje, a samim time i stvaranje nanokristala.

Fizikalne i kemijske interakcije u plazmi, kao i na površini rastućeg filma ovise o snazi i frekvenciji RF izboja, temperaturi podloge, tlaku i sastavu radnog plina, protoku plinova, geometriji elektroda itd. [2]. Vrijednosti parametara depozicije korištene kod pripreme uzoraka navedeni su u tabeli 2.

Tabela 2 *Parametri korišteni pri pripremi a-nc-Si:H uzoraka tankih filmova PECVD metodom.*

PARAMETAR	VRIJEDNOST
Frekvencija RF generatora	13.56 MHz
Snaga izboja	100 – 180 W/m^2
Temperatura podloge	180-200°C
Protok mješavine plinova	500 cm^3/min
Tlak u komori	~ 1 Torr
Omjer $SiH_4/(SiH_4+H_2)$	5-6%

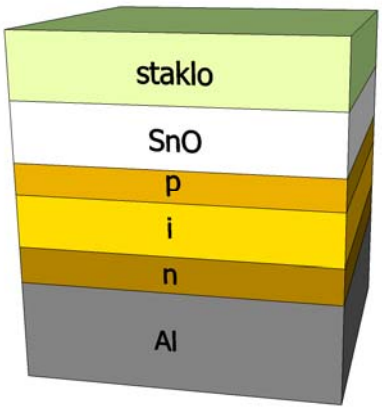
Promjenom parametara priprave (omjer protoka silana i vodika, te snagom izboja) moguće je dobiti uzorke različitog volumnog udjela nanokristalne faze kao i distribucije veličine nanokristala [42]. Kao podloga za a-nc-Si:H sloj je služilo čisto staklo, te staklo prekriveno prozirnim vodljivim slojem (kositreni oksid - SnO_x). Kod većine uzoraka tijekom depozicije mijenjani su parametri depozicije tako da početni dio sloja (uz podlogu) bude potpuno amorfan, a gornji dio sloja da bude amorfno nanokristaliničan (tabela 3). Pri tome je početni potpuno amorfni dio sloja uz samu podlogu za sve uzorke bio pripravljen pri istim uvjetima (koncentracija silana i snaga izboja) koji su navedeni za potpuno amorfni uzorak (U01).

Tabela 3 *Parametri depozicije (koncentracija silana i snaga izboja) a-nc-Si:H slojeva pojedinih uzoraka sa očekivanom strukturom. Za sve uzorke koji imaju i potpuno amorfni i a-nc-Si:H sloj početni amorfni dio sloja je napravljen pri uvjetima kao za uzorak U01.*

Uzorak	$X_{silan} = \frac{SiH_4}{SiH_4 + H_2}$ **[%]**	**P [W/m^2]**	**Očekivana struktura prema parametrima depozicije**
U01 (a-Si:H)	90	80	400-500 nm a-Si:H
U02	5.8	100 + 140	a-nc-Si 60nm
U03	6	180	a-Si 150nm + a-nc-Si 70nm
U04	6	100	a-Si 150nm + a-nc-Si 40nm
U05	6	100	a-Si 200nm + a-nc-Si <40nm
U06	6	180	a-Si 200nm + a-nc-Si >70nm
U07	6	100	a-Si 250nm + a-nc-Si <40nm
U08	6	180	a-Si 250nm + a-nc-Si >70nm
U09	5	130+100	a-Si 50nm + a-nc-Si 50nm
U10	5	130	a-Si 50nm + a-nc-Si 50nm
U11	5	150+130	a-Si 50nm + a-nc-Si 50nm
U12	5	180+150+130	a-Si 50nm + a-nc-Si 50nm
U13	5.5	140	a-Si 100nm + a-nc-Si 80nm
U14	5.5	150	a-Si 100nm + a-nc-Si 80nm

S obzirom da se radi o industrijskom sustavu za pripremu uzoraka, uzorci su pripremljeni na podlogama velike površine (30 x 90 cm). Optičkim mjerenjima ispitana je homogenost uzoraka na većem broju točaka. Analizom je utvrđeno da su značajnije nehomogenosti što se tiče debljine i optičkih konstanti prisutne samo u rubnom području širine 1-2 cm. Stoga su za strukturnu i optičku analizu uzeti samo mali dijelovi iz istog središnjeg dijela uzoraka kako bi se izbjegli rubni efekti.

Također su a-nc-Si:H slojevi ugrađeni u p-i-n strukturu sunčeve ćelije za potrebe mjerenja spektralnog odziva sunčevih ćelija i to kao njezin intrinsični sloj (slika 25).



Slika 25 *Shematski prikaz tankoslojne sunčeve ćelije sa a-nc-Si:H slojem ugrađenim u p-i-n strukturu sunčeve ćelije kao intrinsični sloj.*

Prozirni, vodljivi sloj kositrenog oksida (SnO_x) debljine 500-1000 nm je prednja elektroda, a aluminijski sloj na dnu je stražnja elektroda. Da bi se mogli međusobno uspoređivati a-nc-Si:H slojevi, p i n slojevi te prednja SnO_x elektroda i stražnja Al elektroda su bili identični za sve uzorke.

3.2. Istraživanja strukture

Pod pojmom strukture a-nc-Si:H će se u ovom radu podrazumijevati volumni udjel kristalne odnosno amorfne faze, raspodjele veličine nanokristala, oblik nanokristala, prisutnost naprezanja u materijalu, i homogenosti sloja. U ovom radu za karakterizaciju strukture a-nc-Si:H korišteno je nekoliko metoda: elektronska mikroskopija visokog razlučivanja („high-resolution transmission electron microscopy", HRTEM), raspršenje rendgenskih zraka pod velikim kutom uz vrlo mali upadni kut („grazing incidence wide angle x-ray scattering", GIWAXS), raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutom uz vrlo mali upadni kut („grazing incidence small angle x-ray scattering", GISAXS), Ramanova spektroskopija i mikroskopija atomskom silom („atomic force microscopy", AFM).

3.2.1. Transmisijska elektronska mikroskopija visokog razlučivanja (HRTEM)

HRTEM mjerenja su napravljena na Institutu Jožef Stefan u Ljubljani (Slovenija). Pri tome je korišten JEOL JEM-2010F skenirajući transmisijski elektronski mikroskop (STEM) opremljen objektivom ultra-visoke razlučivosti („ultra-high-resolution objective pole-piece") [23].

Za potrebe transmisijske elektronske mikroskopije potrebno je posebno pripremiti uzorke. Sama priprema je zahtjevna i dugotrajna, te također zahtijeva puno pažnje kako se ne bi tijekom pripreme promijenila svojstva uzorka zbog destruktivnosti metode pripreme. Najprije se uzorci prerežu okomito na film i postave u mm široki prsten tako da se površine filmova dodiruju na sredini prstena. Uzorak u prstenu se do debljine pogodne za mikroskopiranje stanjuje postupkom u nekoliko koraka koji uključuju [23]: mehaničko poliranje, postupka „dimplanja", te na kraju ionsko jetkanje koristeći 4-keV Ar^+ ione pod upadnim kutom od 12°.

S obzirom da je uzorke a-nc-Si:H pripravljene na staklenoj podlozi bilo vrlo teško ili gotovo nemoguće pripremiti za mikroskopiranje (tijekom pripreme su se slojevi a-nc-Si:H odljepljivali od staklene podloge), za HRTEM mjerenja su se koristili uzorci a-nc-Si:H pripremljeni na podlozi SnO_x + staklo pri identičnim uvjetima depozicije kao i u slučaju uzoraka na staklenoj podlozi.

3.2.2. Mikroskopija atomskom silom (AFM)

Mikroskopija atomskom silom („atomic force microscopy") pogodna je tehnika za proučavanje morfologije površine tankih filmova. Na taj način konkretno za slučaj a-nc-Si:H slojeva može se dobiti informacija o homogenosti površine uzorka kao i hrapavost.

AFM mjerenja su napravljena u Zavodu za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković koristeći mikroskop tipa Nanoscope Illa controller (Veeco Instruments, Santa Barbara, CA) u kontaktnom modu sa oštrim silicij-nitridnim tipom (NP-20, Veeco) konstante elastičnosti $k = 0.32\ N/m$.

3.2.3. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija vrlo je često korištena eksperimentalna tehnika za proučavanje strukture poluvodičkih materijala To je nedestruktivna tehnika, pogodna za istraživanje lokalnog rasporeda atoma, vibracijskih, rotacijskih i drugih niskofrekventnih modova sustava u nanostrukturiranim (niskodimenzijskim) materijalima [43]. Kao rezultat daje informaciju uprosječenu preko veće površine uzorka i određene dubine ispod površine uzorka. Ako se koristi μRaman moguće je sa mijenjanjem fokusa dobiti dubinsku rezoluciju. Pri tome uslijed apsorpcije probne laserske zrake može doći do neželjenog zagrijavanja filma što mijenja vibraciona stanja, a može doći i do strukturnih promjena u samom filmu. Zbog toga je za mjerenja tankih filmova a-nc-Si:H gustoća snage pobudne zrake odabrana ispod $100\ W/cm^2$.

Mjerenja Ramanove spektroskopije napravljena su u Laboratoriju za molekulsku fiziku Zavoda za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković. Korišten je kompjuterizirani trostruki monokromator DILOR Z24 sa argonskim laserom Coherent INNOVA 400 i linija na 514 nm. Da bi se smanjio doprinos parazitskih laserskih plazma linija korišten je pred-monokromator sa prizmom dvostrukog prolaza. Spektar je snimljen u vakuumu kako bi se izbjegao doprinos linija karakterističnih za rotacijske modove molekula zraka koje su superponirane na široke maksimume karakteristične za amorfni silicij (a-Si). Kako bi se spriječila kristalizacija uzorka uslijed zagrijavanja korištena je mala snaga laserskog zračenja od 150 mW. Zagrijavanje uzorka također neovisno o kristalizaciji pomiče spektar prema manjim frekvencijama. Iz istog razloga je i laserska zraka bila fokusirana astigmatičnom

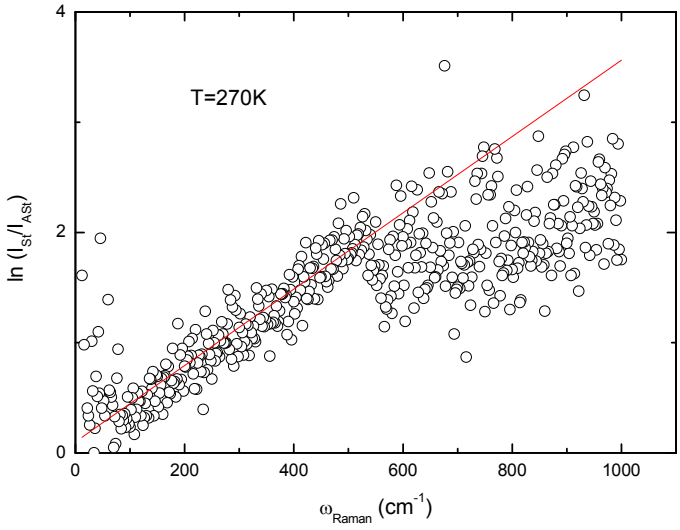
lećom na površinu $50\times3000\,\mu m$, što znači da je na površini uzorka gustoća snage laserske zrake bila $100\,W/cm^2$ ili manja [23].

Kako bi se provjerilo da tijekom eksperimenta nije došlo do značajnijeg zagrijavanja uzorka snopom laserske zrake snimljeni su Stokes i Antistokes dio Ramanovog spektra. Prema [44] Stokes i Antistokes intenziteti se odnose kao:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{(\nu_0 - \nu_1)^3}{(\nu_0 + \nu_1)^3} e^{\frac{h\nu_1}{kT}} \tag{2.2}$$

gdje je I_S i I_{AS} Stokes i Antistokes intenziteti za danu frekvenciju ν_1, ν_0 frekvencija pobudne laserske zrake. T je temperatura uzorka, h Planckova konstanta, k Boltzmanova konstanta.

Ako se nacrta graf $\log(I_S/I_{AS})$ u ovisnosti o frekvenciji onda je koeficijent smjera pravca regresije jednak $1.44K/T(K)$ gdje je $T(K)$ temperatura u kelvinima.



Slika 26 *Omjer Stokes i Antistokes Ramanovog intenziteta za a-nc-Si:H uzorak. Crveni pravac odgovara omjeru Stokes/Antistokes intenziteta za temperaturu* $T = 270\,K$.

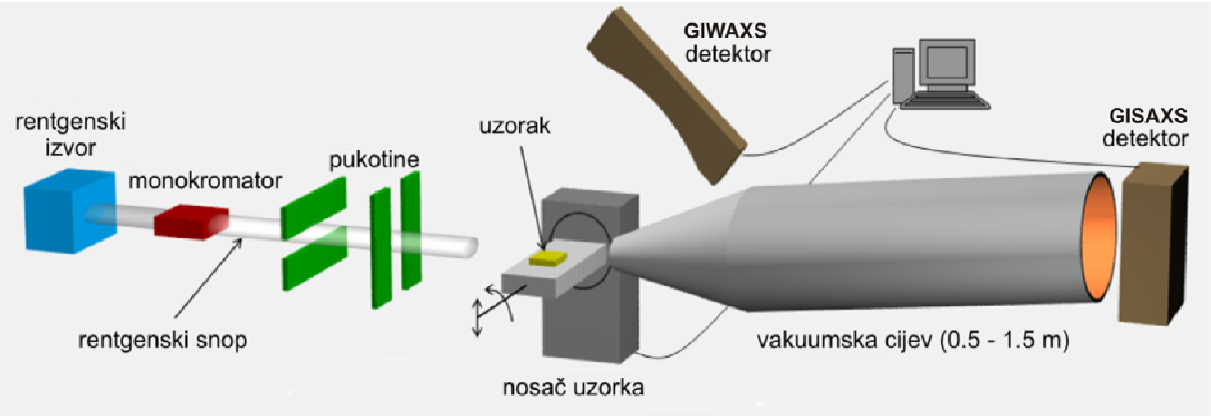
Za konkretni slučaj (slika 26) Ramanovog spektra a-nc-Si:H uz korištenje male snage lasera procijenjena vrijednost temperature je oko $T \approx 270\,\mathrm{K}$, tako da se može zaključiti da

primjenom ovih uvjeta snimanja Ramanovog spektara ne dolazi do značajnijeg zagrijavanja uzoraka.

3.2.4. Raspršenje i difrakcija rendgenskih zraka uz vrlo mali upadni kut

Za istraživanje strukture vrlo tankih uzoraka u formi tankog filma u posljednje vrijeme vrlo često korištena eksperimentalna tehnika je raspršenje rendgenskih zraka uz vrlo mali upadni kut („grazing incidence“). Radi se o upadnom kutu vrlo blizu kritičnog kuta za totalnu refleksiju za dani materijal. Za slučaj silicija kritični kut ima vrijednost $\alpha_C = 0.223^\circ$. Pri tom, s obzirom na kut otklona, razlikujemo dva tipa eksperimenta: raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutom („Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering“, GISAXS) i raspršenje rendgenskih zraka pod velikim kutom („Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering“, GIWAXS). Za GIWAXS tehniku se u literaturi također često koristi naziv GIXRD („Grazing Incidence X-ray Diffraction“). Rendgenska mjerenja su napravljena na sinkrotronu Elettra u Trstu (Italija) na dvije eksperimentalne linije.

Mjerenja raspršenja rendgenskih zraka pod malim kutom uz vrlo mali upadni kut (GISAXS) napravljena su na SAXS liniji sinkrotrona Elettra [45]. Eksperimentalni postav prikazan je na slici 27.



Slika 27 *Eksperimentalni postav za mjerenje raspršenja rendgenskih zraka pod malim kutom [29].*

U eksperimentu se koristilo upadno rendgensko zračenje energije $E = 8\,keV$ ($\lambda = 0.155\,nm$) dobiveno tzv. wigler magnetom i monokromatorom koji se sastoji od dva monokristala Si(111). Pomoću horizontalnih i vertikalnih pukotina moguće je regulirati dimenzije snopa tako da na mjestu uzorka presjek snopa bude manji od $5.4 \times 1.8 mm^2$ [27]. Uzorak se stavlja na poseban nosač koji na svojoj gornjoj strani ima ravnu površinu prilagođenu uzorcima u obliku tankih filmova. Nosač uzorka ima mogućnost rotacije oko osi okomite na ravninu u kojoj se nalazi upadni snop i okomica na površinu uzorka (spekularna ravnina). Na taj način moguće je mijenjati upadni kut rendgenskog zračenja. Rezolucija rotacije nosača tj. najmanji mogući pomak je 0.001°. Osim toga nosač uzorka ima mogućnost horizontalne i vertikalne translacije. Vertikalnom translacijom kompenzira se debljina uzorka. Ispred i iza uzorka nalazi se vakuumska cijev, kako bi se povećao omjer signal-šum izbjegavanjem raspršenja zračenja na zraku. U eksperimentu je moguće istovremeno koristiti dva detektora (slika 27): jedan za GISAXS a drugi za GIWAXS. Spektri GISAXS snimljeni su dvodimenzijskim CCD („charge-couple device“) detektorom od 1024 × 1024 piksela, svaki nominalne veličine 79 × 79 μm^2 i dinamičkog raspona od 12 bita tj. 4096 fotona po pikselu. GISAXS detektor se nalazio na udaljenosti 2 m od nosača s uzorkom u ravnini okomitoj na upadni snop rendgenskog zračenja. Zbog vrlo intenzivnog zračenja u spekularnoj ravnini, ispred detektora 2D CCD se postavlja aluminijski atenuator kako bi se detektor zaštitio od oštećenja i zasićenja prilikom prikupljanja relativno slabog difuznog raspršenja izvan spekularne ravnine. Također da bi se poboljšala statistika mjerenja vrši se usrednjavanje 64 uzastopna mjerenja raspršenja.

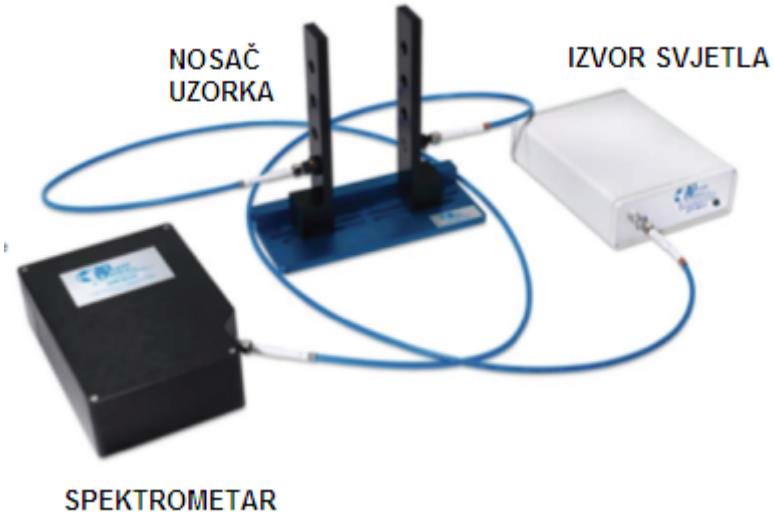
Prije kvantitativne obrade podataka potrebno je napraviti određene korekcije izmjerenih podataka. Kako bi se uklonio konstantni elektronički šum tzv. readout noise (oko 100 izbrojenih događaja („counts“), snimi se slika bez upadnog zračenja i oduzme od slike s uzorkom. Nadalje, potrebna je i korekcija kutnog odziva detektora budući da on nije konstantan po cijeloj površini detektora, što se napravi tako da se snimi fluorescentno zračenje željezne folije koje daje homogeno raspršenje na detektoru. Eksperimentalna slika se normira dobivenom slikom s željezne folije. Položaj direktnog snopa i kutna ili q(S) skala na detektoru se određuju snimanjem spektara dobivenih sa standardnih uzoraka (npr. „Ag-behenate“, „rat-tail“ i sl.) koji imaju više karakterističnih maksimuma čiji su kutni položaji unaprijed dobro poznati.

Preliminarna GIWAXS mjerenja su napravljena na SAXS liniji sikrotrona Elettra [45]. No budući da eksperimentalni postav nije bio prilagođen ovoj vrsti mjerenja (korišten ravni umjesto zakrivljenog detektora i td.) preciznija mjerenja su napravljena na MCX (Materials Characteriation by X-rays) liniji sinkrotrona Elettra [46]. Korištene su valne duljine rendgenskog zračenja od 0.155 nm kao i kod GISAXS mjerenja, te 0.077 nm. Upadni kut je variran u intervalu u blizini kritičnog kuta za kristalni silicij pri valnoj duljini 0.155 nm (0.210, 0.215, 0.220, 0.225, 0.250, 0.260) kako bi se dobio dubinski profil. Difraktogrami su snimani u kutnom intervalu od 10° - 80° sa korakom 0.05° kako bi se obuhvatili najintenzivniji difrakcijski maksimumi kristalnog silicija.

3.3. Istraživanje optičkih svojstava

3.3.1. Faktor transmisije

Eksperimentalni postav za mjerenje faktora transmisije prikazan je na slici 28.



Slika 28 *Eksperimentalni postav za mjerenje faktora transmisije. Naznačeni su osnovni dijelovi: spektrometar, nosač uzorka i izvor svjetla.*

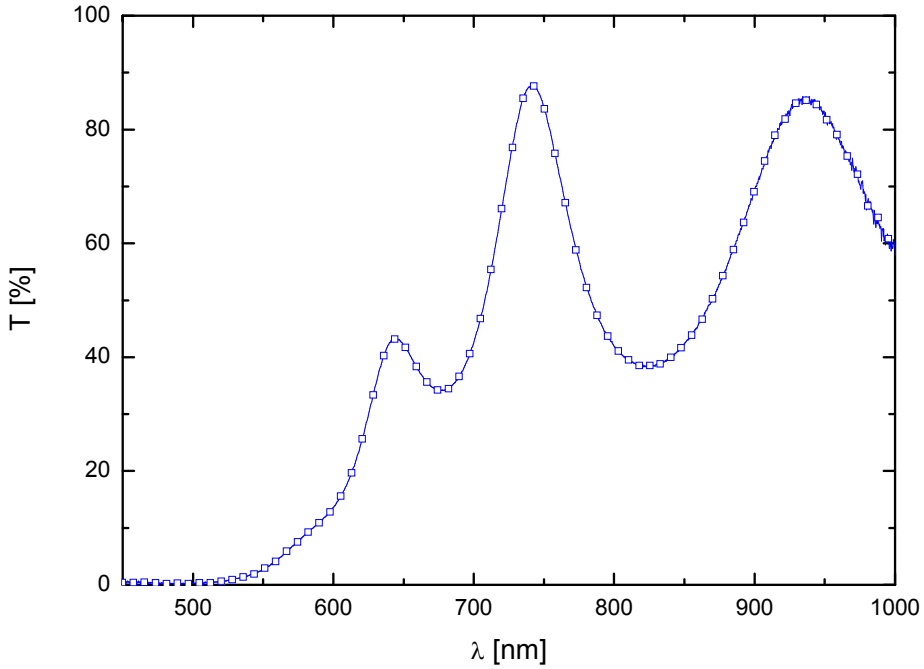
Kao izvor svjetla korištena je Xe svjetiljka snage 150W. Za detektiranje transmitiranog intenziteta svjetla korišten je spektrometar Ocean Optics HR4000. Leće za fokusiranje snopa na uzorak, odnosno za sakupljanje transmitiranog zračenja povezane su optičkim vlaknima sa izvorom svjetla odnosno spektrometrom. Transmitirano zračenje je detektirano u području valnih duljina od 300 nm do 1000 nm.

Faktor transmisije se može izračunati prema izrazu:

$$T(\lambda) = \frac{I_{SAMPLE}(\lambda) - I_{DARK}(\lambda)}{I_{REF}(\lambda) - I_{DARK}(\lambda)} \tag{2.3}$$

gdje je I_{SAMPLE} transmitirani intenzitet kroz uzorak, I_{DARK} detektirani intenzitet bez izvora, I_{REF} referentni intenzitet (intenzitet bez uzorka).

Na slici 29 prikazan je primjer snimljenog faktora transmisije a-nc-Si:H uzorka:



Slika 29 *Primjer mjerenja faktora transmisije a-nc-Si:H tankog filma na staklenoj podlozi.*

Na slici 29 se može uočiti područje jake apsorpcije ($\lambda < 700\,nm$) te područje u kojem je uzorak potpuno transparentan ($\lambda > 700\,nm$). S obzirom na glatke i planparalelne granične plohe filma kao posljedica višestrukih refleksija na graničnim plohama vidljivi su interferentni minimumi i maksimumi.

3.3.2. Prilagodba faktora transmisije PUMA programom

Kod većine programskih paketa koji se koriste za modeliranje i računanje optičkih svojstava (dielektričnih funkcija) tankih filmova ili višeslojnih struktura potrebno je pretpostaviti neki analitički oblik disperzijske relacije za dani materijal. Kako za a-nc-Si:H nije jednostavno odabrati prihvatljivi model pri računu optičkih konstanti a-nc-Si:H korišten je nešto drugačiji pristup integriran u programski paket PUMA [47, 48] gdje nije potrebno unaprijed pretpostaviti neki oblik disperzijske relacije već se račun provodi za svaku pojedinu eksperimentalnu točku uz poštivanje nekih fizikalnih ograničenja.

Algoritam se zasniva na uvođenju formulacije bez ograničenja („unconstrained formulation“) nelinearnog programskog modela („nonlinear programming model“) i rješavanja danog modela metodom koja se zasniva na uzastopnim pozivima minimizacijskog algoritma bez ograničenja („unconstrained minimization algorithm“).

Funkcija koja opisuje faktor transmisije danog sustava tankog filma na debeloj prozirnoj podlozi dana je Swanepoel izrazom (1.32). Program minimizira sumu kvadratnih odstupanja eksperimentalnih vrijednosti faktora transmisije od onih izračunatih korištenjem izraza (1.32) za određeni skup vrijednosti za *n*, *k*, *d* za pojedinu valnu duljinu λ:

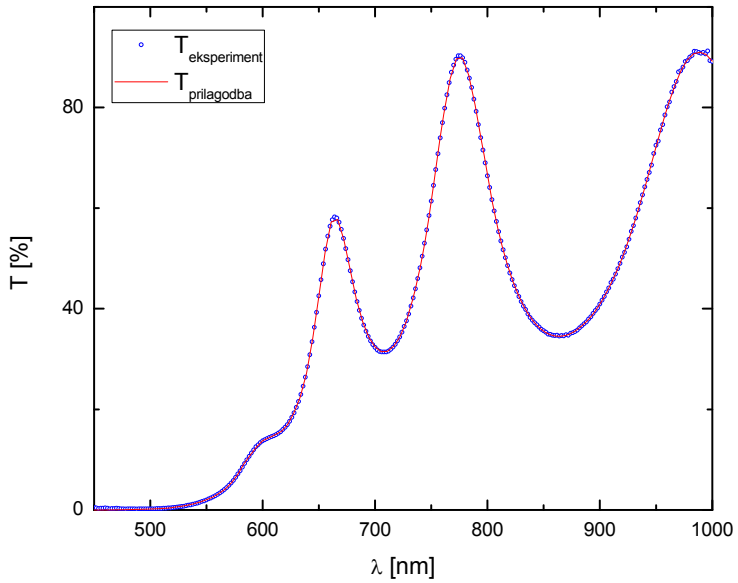
$$\text{Min} \quad \sum_{i=1}^{N}\left[T^{teorija}\left(s(\lambda_i),d,n(\lambda_i),k(\lambda_i)\right)-T^{eksperiment}\left(\lambda_i\right)\right]^2 \tag{2.4}$$

bez prethodnog definiranja određenog modela disperzijske relacije koja opisuje spektralnu ovisnost indeksa loma i koeficijenta apsorpcije, ali uz poštivanje određenih fizikalnih ograničenja na indeks loma n i koeficijent ekstinkcije k:

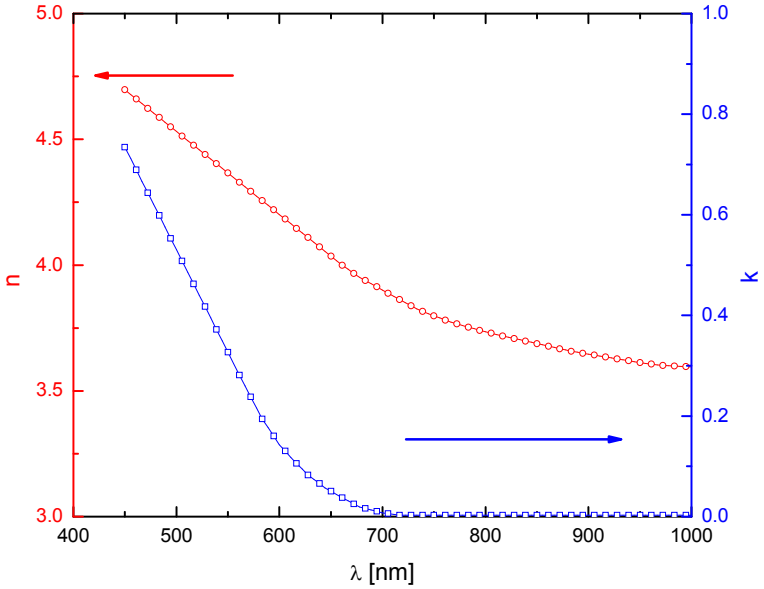
- $n(\lambda)\geq 1$ i $k(\lambda)\geq 0$ za sve $\lambda\in[\lambda_{\min},\lambda_{\max}]$
- $n(\lambda)$ i $k(\lambda)$ su padajuće funkcije od λ
- $n(\lambda)$ je konveksna funkcija
- Postoji $\lambda_{infl}\in[\lambda_{\min},\lambda_{\max}]$ takav da je $k(\lambda)$ konveksna funkcija za $\lambda\geq\lambda_{infl}$ i konkavna funkcija ako je $\lambda\leq\lambda_{infl}$

Da bi se došlo do konačnog rezultata prilagodbe eksperimentalnim rezultatima prilagodba se odvija u tri koraka. U prvom koraku tijekom prilagodbe je programu dopušteno variranje svih slobodnih parametara u širokom rasponu vrijednosti: debljine, indeksa loma i koeficijenta apsorpcije. U drugom koraku ograničava se variranje indeksa loma i koeficijenta ekstinkcije u uskom intervalu oko rezultata dobivenog u prethodnom koraku, a debljina se varira u finim koracima. Konačno u trećem koraku fiksira se vrijednost debljine, a fino podešavaju vrijednosti indeksa loma i koeficijenta ekstinkcije.

Na slici 30 je prikazan primjer prilagodbe eksperimentalnim rezultatima, dok su dobiveni rezultati za indeks loma i koeficijent ekstinkcije prikazani na slici 31.



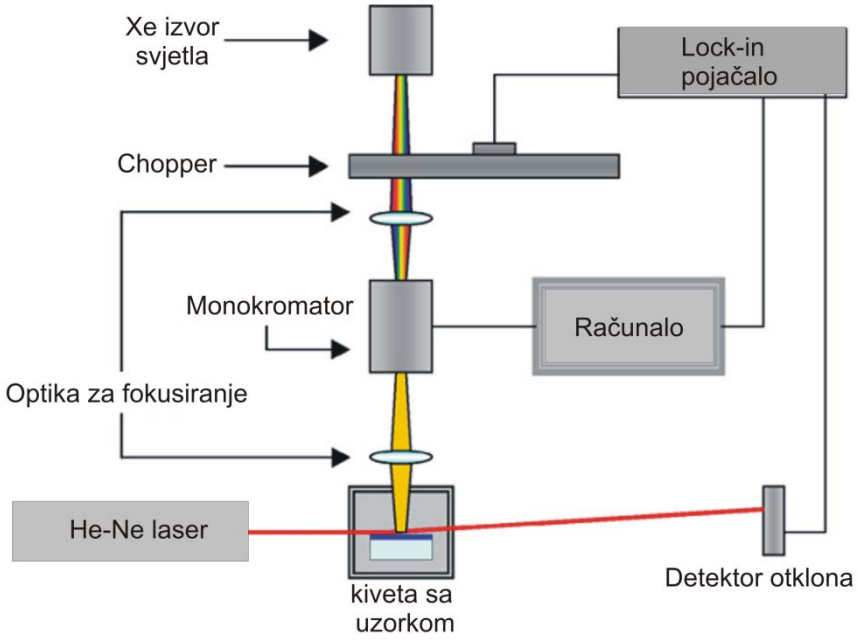
Slika 30 *Primjer prilagodbe faktora transmisije korištenjem PUMA programa. Linija predstavlja izračunati spektar, a točke izmjereni. Debljina mjerenog uzorka je bila* $d = 412$ *nm uz kvadratnu pogrešku u prilagodbi* $\varepsilon = 1.28 \cdot 10^{-4}$.



Slika 31 *Vrijednosti indeksa loma i koeficijenta ekstinkcije dobiveni prilagodbom faktora transmisije (slika 30).*

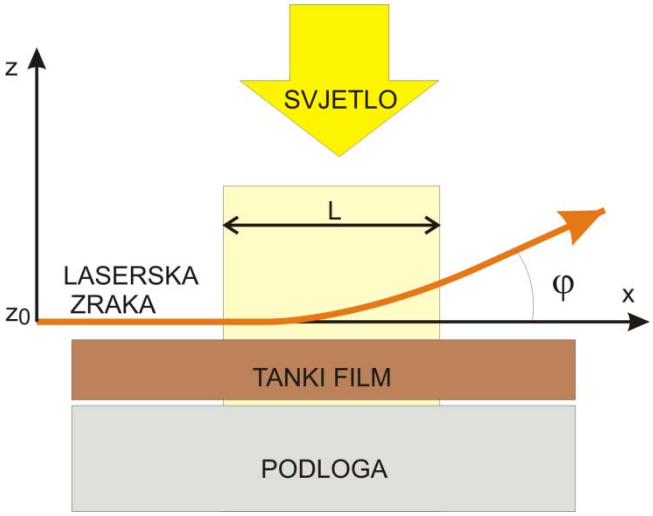
3.3.3. Fototermička otklonska spektroskopija (PDS)

S obzirom na veliku eksperimentalnu pogrešku pri određivanju koeficijenta apsorpcije iz mjerenja faktora transmisije u energijskom području slabe apsorpcije ($\alpha < 10^4 cm^{-1}$), u tom području koeficijent apsorpcije određen je tzv. fototermičkom otklonskom spektroskopijom („Photothermal Deflection Spectroscopy“ - PDS). Eksperimentalni postav je prikazan na slici 32.



Slika 32 *Eksperimentalni postav za PDS mjerenja [25].*

Metoda PDS zasniva se na tzv. mirage efektu [49, 50] prikazanom na slici 33. Pobudno EM zračenje određene valne duljine obasjava uzorak uronjen u tekućinu velikog temperaturnog gradijenta indeksa loma. Uslijed apsorpcije zračenja zagrijava se površinski sloj uzorka, a time i sama tekućina uz površinu. Na taj način stvara se gradijent temperature, a time i gradijent indeksa loma tekućine u blizini ozračene točke. Gradijent indeksa loma uzrokuje otklon laserske zrake koja prolazi kroz to područje paralelno s površinom tankog filma. Otklon se registrira detektorskim sustavom (pozicijski osjetljiva silicijska fotodioda).



Slika 33 *Otklon laserske zrake zbog prolaska kroz područje promjenjivog indeksa loma (ljubičasto) neposredno uz površinu uzorka.*

Pojednostavljeni model kojim se opisuje PDS eksperiment temelji se na sljedećim pretpostavkama:

- Područje promjenjivog indeksa loma je pravilnog oblika
- Osvjetljenje je homogeno
- Samo tanki film apsorbira svjetlost, dok nosiva podloga ne
- Debljina tankog filma je znatno manja od valne duljine toplinskog vala tj. temperatura je konstanta u tankom filmu.

Kut otklona laserske zrake φ u mediju promjenjivog indeksa loma dan je sa [51]:

$$\varphi = \left.\frac{dz}{ds}\right|_{x=L} = \frac{1}{n_0} L \frac{dn}{dz}(z_0) = \frac{1}{n_0} L \frac{dn}{dT}\frac{dT}{dz}(z_0) \tag{2.5}$$

gdje je L duljina područja interakcije laserske zrake sa probnom zrakom, n_0 indeks loma okolnog medija na sobnoj temperaturi, dn/dT promjena indeksa loma n_0 sa temperaturom, dT/dz gradijent temperature u smjeru okomitom na površinu uzorka.

Stoga je apsorbancija materijala proporcionalna otklonu laserske zrake:

$$\varphi = K\, I\, A \tag{2.6}$$

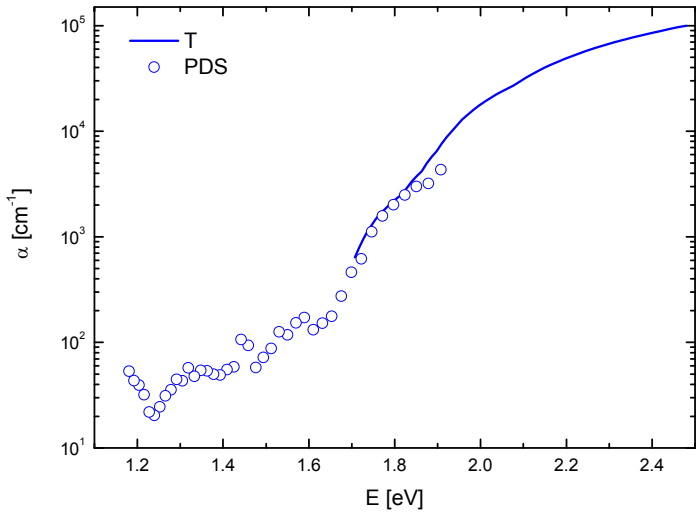
gdje je K konstanta povezana sa parametrima samog eksperimenta, I je intenzitet svjetla i A apsorbancija materijala.

Na osnovu toga, koeficijent apsorpcije razmatranog tankog filma dan je izrazom:

$$\alpha = \ln\left(1 - K\,\varphi\right) = \ln\left(1 - K\,I\,A\right) \tag{2.7}$$

S obzirom da je tipična vrijednost otklona laserske zrake φ manja od 10^{-4} u eksperimentalnom postavu se koristi detektor koji uključuje „lockin“ pojačalo povezano sa mehaničkim „chopperom“ koji omogućava periodično osvjetljavanje uzorka i sinkronu detekciju signala, čime se značajno snižava nivo šuma.

S obzirom da metoda PDS ne daje apsolutnu vrijednost koeficijenta apsorpcije, dobivene podatke je potrebno skalirati prema rezultatima dobivenim iz mjerenja faktora transmisije kao što je to prikazano na slici 34.



Slika 34 *Primjer skaliranja PDS rezultata za koeficijent apsorpcije na rezultat dobiven iz mjerenja faktora transmisije.*

3.3.4. Mjerenje spektralnog odziva sunčevih ćelija

Spektralni odziv sunčeve ćelije $SR(\lambda)$ je veličina koja pokazuje odgovor sunčeve ćelije na upadno elektromagnetsko zračenje određene valne duljine (energije) i dan je sa omjerom fotogenerirane struje $I_{SC}(\lambda)$ i snage upadnog monokromatskog svjetla $P(\lambda)$ spektralne gustoće (iznos snage po jedinici površine i valne duljine). Dakle, spektralni odziv govori koliko se struje u amperima dobije iz uređaja po jedinici snage upadnog svjetla valne duljine λ [11]:

$$SR(\lambda) = \frac{I_{SC}(\lambda)}{P(\lambda)} \tag{2.8}$$

Više fizikalnog značenja ima kvantna efikasnost („quantum efficiency") koja se može definirati kao omjer broja elektrona prikupljenih sa sunčeve ćelije, $N_e(E)$ i broja fotona određene energije koji padaju na ćeliju $N_{ph}(E)$ [11]:

$$QE(E) = \frac{N_e(E)}{N_{ph}(E)} \tag{2.9}$$

Broj prikupljenih elektrona dan je sa fotogeneriranom strujom:

$$N_e(\mathrm{E}) = \frac{I_{SC}(\mathrm{E}) \cdot t}{e} \tag{2.10}$$

gdje je t vrijeme, e naboj elektrona. S druge strane, broj fotona je dan sa:

$$N_{ph}(\lambda) = \frac{P(\lambda)t}{hc/\lambda} \tag{2.11}$$

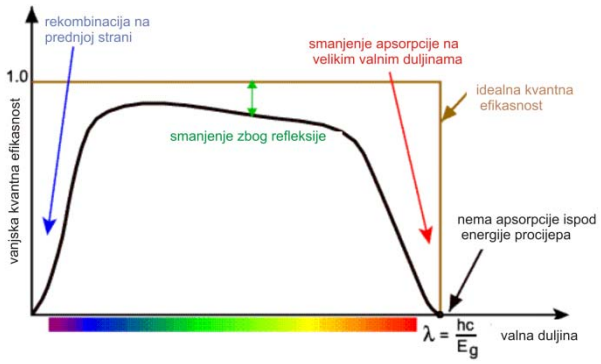
gdje je $P(\lambda)$ snaga elektromagnetskog zračenja valne duljine λ, h Planckova konstanta, a c brzina svjetlosti. Tako da se za kvantnu efikasnost konačno dobiva:

$$QE(\lambda) = \frac{hc}{e\lambda}\frac{I_{SC}(\lambda)}{P(\lambda)} \tag{2.12}$$

Na taj način se može mjerenjem spektralne ovisnosti fotogenerirane struje izračunati kvantna efikasnost. Veza između kvantne efikasnosti i spektralnog odziva sunčeve ćelije dana je sa izrazom:

$$QE(\lambda) = SR(\lambda)\frac{1241\ nm}{\lambda} \tag{2.13}$$

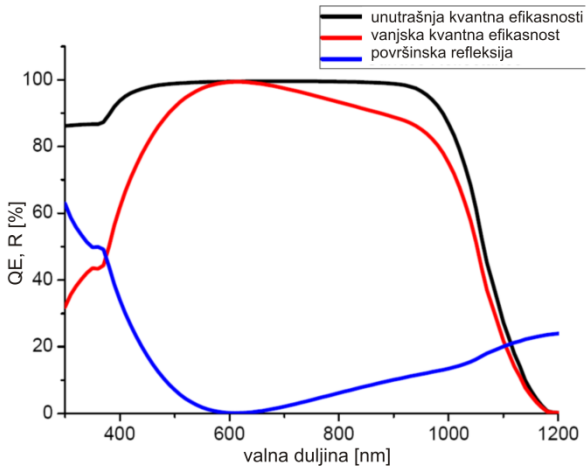
gdje je λ valna duljina izražena u nanometrima.



Slika 35 *Kvantna efikasnost Si sunčeve ćelije. Idealnu kvantnu efikasnost na manjim valnim duljinama umanjuje utjecaj površinske rekombinacije, a na većim valnim duljinama smanjena apsorpcija na velikim valnim duljinama (postojanje energijskog procjepa), te površinska pasivacija i mala vrijednost duljine difuzije [52].*

Idealna kvantna efikasnost sunčeve ćelije (slika 35) pravokutnog je oblika. Ako je foton određene valne duljine apsorbiran i stvoreni nositelji naboja sakupljeni na elektrodama, kvantna efikasnost je za tu određenu valnu duljinu jednaka jedinici. Za fotone sa energijom manjom od širine energijskog procjepa, idealna kvantna efikasnost je nula. Kvantna efikasnost realnih sunčevih ćelija smanjena je uslijed raznih rekombinacijskih procesa. Površinski pasivizacijski efekti utječu na nositelje naboja generirane uz površinu, a budući da se uz samu površinu apsorbira uglavnom plavo svjetlo, površinska rekombinacija smanjuje kvantnu efikasnost u plavom dijelu spektra. Slično, zeleno svjetlo se apsorbira u volumenu sunčeve ćelije i smanjuje efikasnost sunčeve ćelije u zelenom području.

Izrazom (2.12) je definirana tzv. vanjska kvantna efikasnost („external quantum efficiency“). Ako se uzmu u obzir gubici uzrokovani apsorpcijom u staklu i prednjoj elektrodi od kositrenog oksida, te refleksijom na graničnim plohama (zrak - staklo) dobije se unutrašnja kvantna efikasnost („internal quantum efficiency“) (slika 36).



Slika 36 *Usporedba unutrašnje i vanjske kvantne efikasnosti sunčeve ćelije, te doprinos refleksije na površini sunčeve ćelije ([53]).*

Mjerenje kvantne efikasnosti izvedeno je na modulima koji se sastoje od 29 serijski spojenih sunčevih ćelija.

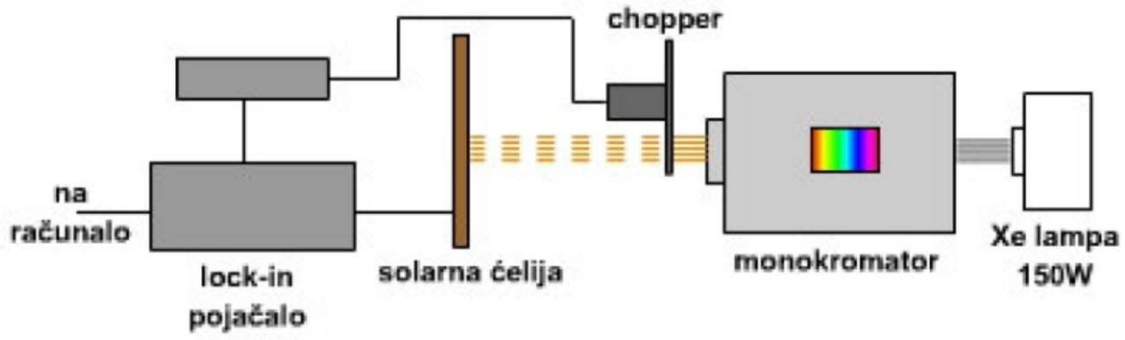


Slika 37 *Izgled fotonaponskog modula korištenog pri mjerenju spektralnog odziva sunčeve ćelije. Modul je sastavljen od 29 serijski spojenih a-nc-Si:H sunčevih ćelija.*

Kao intrinsični sloj upotrjebljeni su slojevi a-nc-Si:H karakterizirani u prethodnom poglavlju. SnO_x, p sloj i n sloj za sve ćelije su bili identični.

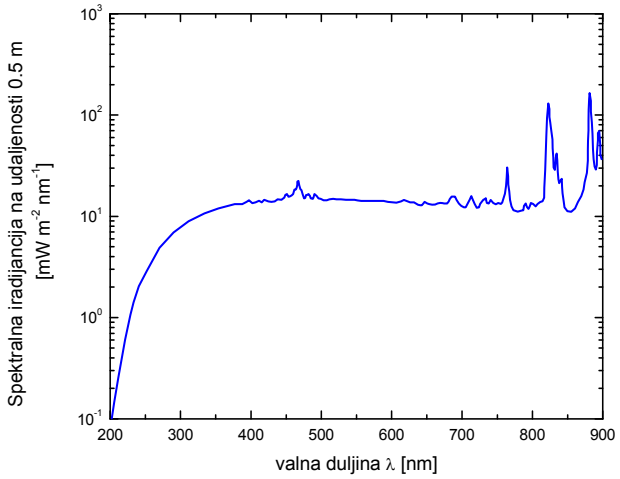
Upadnim monokromatskim svjetlom osvijetljena je samo jedna ćelija dok su ostale osvijetljene samo sa stražnje strane kako ne bi predstavljale dodatni otpor pri mjerenju.

Za mjerenje spektralnog odziva sunčevih ćelija korišten je eksperimentalni postav prikazan na slici 38.



Slika 38 *Eksperimentalni postav za mjerenje spektralnog odziva (kvantne efikasnosti) sunčevih ćelija.*

Kao izvor svjetla korišten je Xe izvor svjetla koja ima spektar pomaknut prema UV u odnosu na običnu W žarulju (slika 39). Svjetlo lampe je propuštano kroz monokromator pa je svjetlom određene valne duljine osvjetljavan dio sunčeve ćelije.



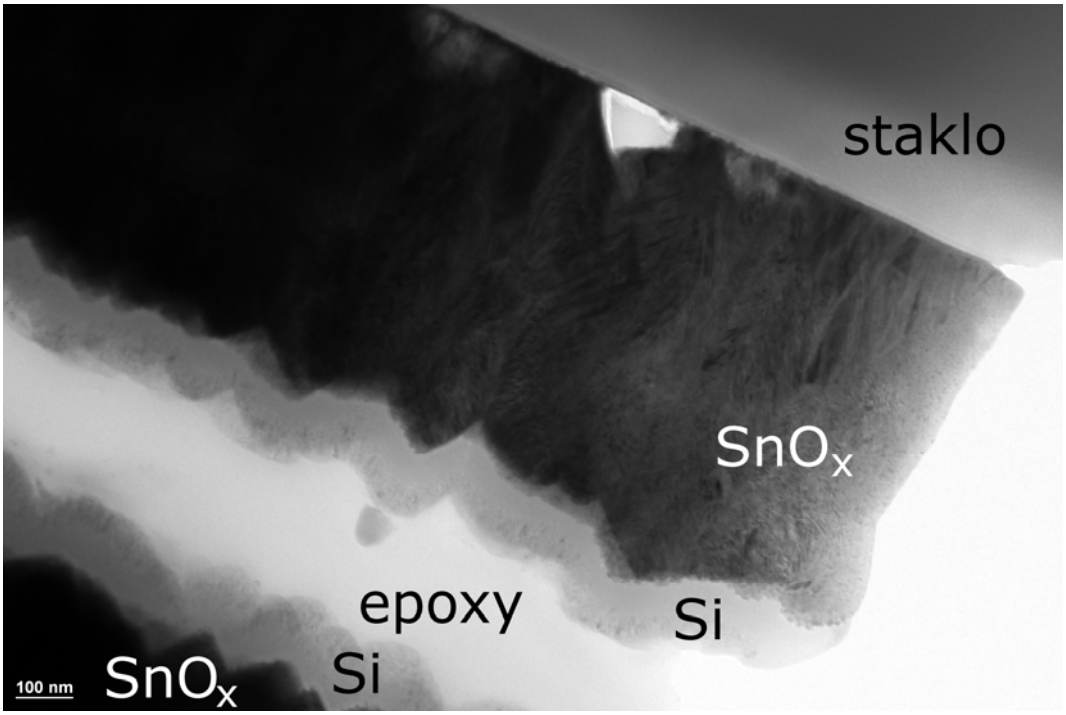
Slika 39 *Spektralna iradijancija Xe izvora svjetla korištena pri mjerenju spektralnog odziva sunčevih ćelija.*

Da bi se smanjio utjecaj okolnog svjetla za detekciju fotogenerirane struje koristi se „lockin“ pojačalo povezano sa „chooperom“ koji generira periodični upadni snop monokromatskog svjetla određene frekvencije. Dobivenu spektralnu raspodjelu fotogenerirane struje potrebno je normirati na spektralnu raspodjelu intenziteta (snage) upadnog svjetla.

4. Rezultati i rasprava

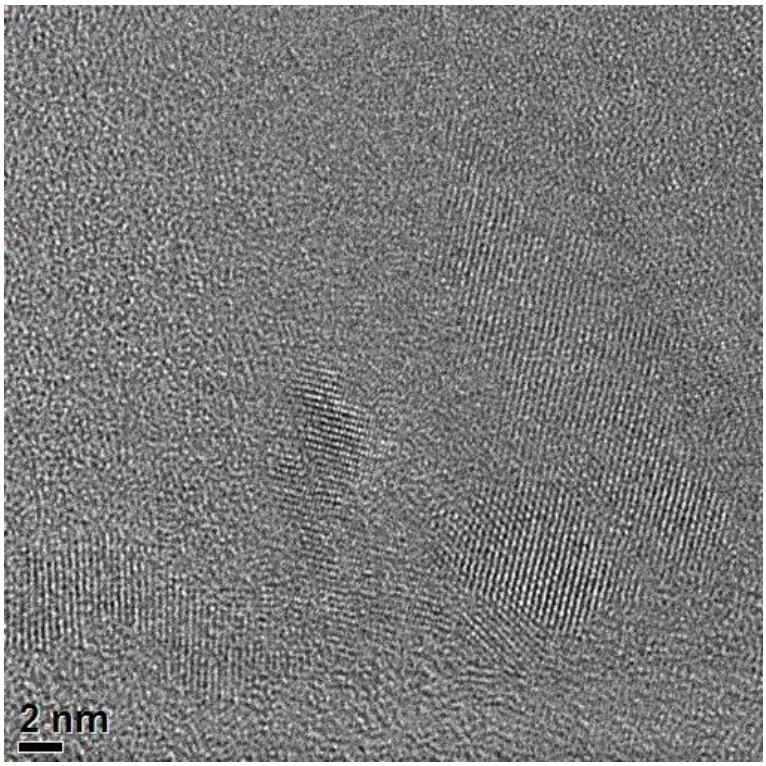
4.1. HRTEM – Raspodjela veličine nanokristala

Na slici 40 prikazana je TEM slika presjeka uzorka a-nc-Si:H pripravljenog na podlozi SnO_x + staklo. Dva komada uzorka su površinama okrenuti jedan prema drugome i međusobno slijepljeni epoksidnom smolom.



Slika 40 *TEM slika presjeka a-nc-Si:H uzorka sa označenim pojedinim slojevima: staklo, kositreni oksid, silicijski sloj i epoksidna smola („epoxy“) na dodiru između dva uzorka.*

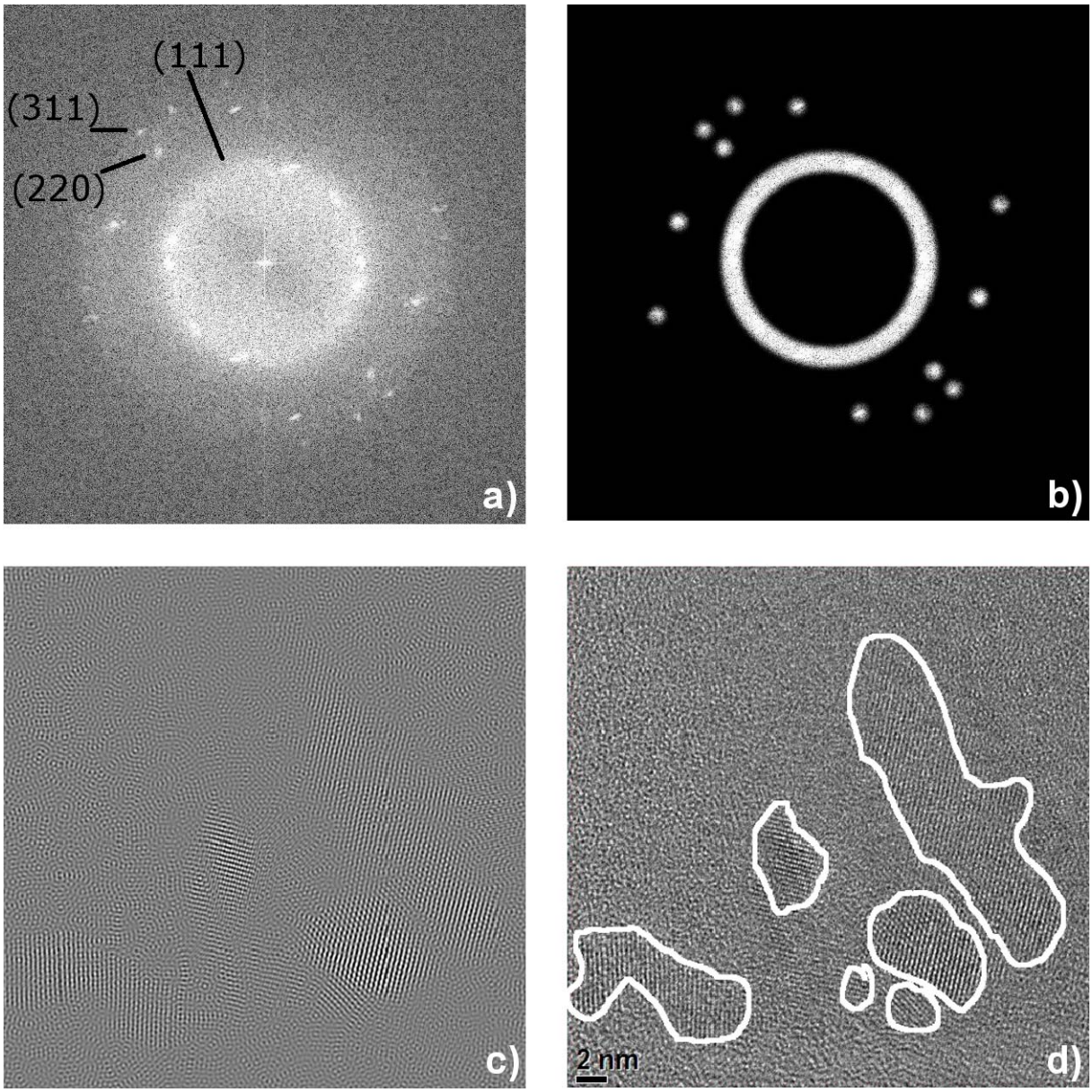
Na slici 40 se mogu vidjeti pojedini slojevi u strukturi uzorka: podloga od stakla, sloj prozirnog vodljivog oksida (SnO_x) i sloj a-nc-Si:H. Može se i procijeniti debljina pojedinih slojeva: SnO_x 500-1000 nm, silicij 100-150 nm. SnO_x sloj ima hrapavu površinu koju prati sloj silicija blago popunjavajući veće udubine u SnO_x sloju.



Slika 41 *Primjer uvećanog HRTEM mikrograma područja amorfno-nanokristalnog silicija sa jasno uočljivim uređenim područjima (nanokristalima) veličine nekoliko nanometara uronjenim u amorfnu matricu. (jedinična skala = 2 nm).*

Ako se pogleda uvećana slika samo sloja silicija (slika 41) mogu se vidjeti nanokristali uronjena u matricu amorfnog silicija.

Posebno su analizirane HRTEM slike nanokristalnih područja kako bi se odredila veličina pojedinačnih nanokristala. U svrhu postizanja što bolje uočljivosti nanokristala u eksperimentalnim HRTEM slikama napravljeno je filtriranje u recipročnom prostoru koristeći tzv. Braggovu masku na sljedeći način. Najprije je za HRTEM sliku (slika 41) izračunat Fourierov transformat (slika 42 a). Sa 2D FFT slike (slika 42 a) izolirani su samo maksimumi koji odgovaraju nanokristalnim područjima (svijetli prsten i pojedini točkasti maksimumi simetrično raspoređeni u odnosu na centar slike, slika 42 b). Ta izolirana područja, koja odgovaraju pojedinom skupu mrežnih ravnina smještena su na koncentričnim kružnicama polumjera jednakog recipročnim vrijednostima pripadnih međuravninskih razmaka. Kružnica najmanjeg polumjera odgovara skupu ravnina (111), a pojedini spotovi ravninama (220), te (311).



Slika 42 *Pojedini koraci 2D FFT analize sa svrhom određivanja granica uređenih područja: a) 2D FFT slike 41; b) korištena Braggova maska za filtriranje doprinosa samo uređenih domena (svjetla područja) c) rekonstruirana realna slika inverznom FFT transformacijom uz korištenje maske na slici c; d) označene granice nanokristala.*

Za ta izolirana područja sa slike 42 b napravljena je inverzna Fourierova transformacija (slika 42 c). Slika dobivena postupkom filtriranja dodana je originalnoj HRTEM slici (slika 42 d). Na taj način su jasnije istaknuta kristalna područja. Nakon što su određene granice pojedinačnih nanokristala izračunata je njihova površina. Iz poznate površine uređenih područja izračunata je njihova veličina kao promjer kruga jednake površine [54]. Gore opisan postupak u cijelosti je proveden koristeći besplatan program ImageJ [55].

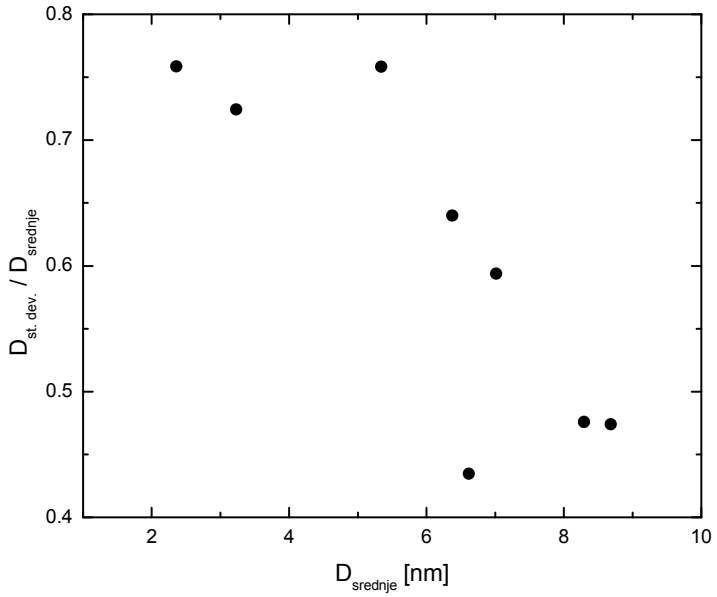
Iz HRTEM slika analiziranih uzoraka se vidi da su nanokristali međusobno odvojeni i prosječnih dimenzija ispod 10 nm. Ova činjenica omogućava da se njihov doprinos u vibracionim i optičkim svojstvima procjenjuje kao da su nezavisni objekti uronjeni u kontinuirani medij.

Dobiveni rezultati (minimalna i maksimalna vrijednost, srednja vrijednost, standardna devijacija) za pojedine uzorke sažeto su prikazani u tabeli 4. Izmjerene veličine nanokristala kreću se u rasponu od 1 nm pa sve do 30-tak nm, ovisno o uvjetima pripreme uzorka (omjer koncentracija radnih plinova: silana i vodika, te snage izboja). Dobivene su raspodjele sa srednjim vrijednostima veličine zrna za pojedine uzorke u rasponu od 2.4 nm do 8.7 nm. Također su dobivene i raspodjele različite širine (standardna devijacija 1.8 nm – 4.1 nm).

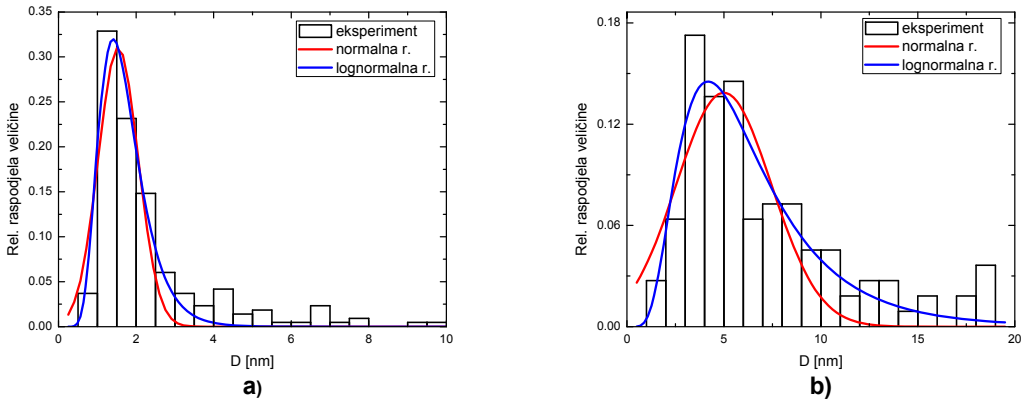
Tabela 4 *Statistički podaci za veličine uređenih područja dobivenih analizom HRTEM slika [56]: minimalna vrijednost D_{MIN}, maksimalna vrijednost D_{MAX}, srednja vrijednost $D_{SREDNJE}$, medijan $D_{MEDIJAN}$, standardna devijacija $D_{ST.\ DEV.}$ i ukupan broj detektiranih nanokristala.*

UZORAK	X_{silan} [%]	P [W/m^2]	D_{MIN} [nm]	D_{MAX} [nm]	$D_{SREDNJE}$ [nm]	$D_{MEDIJAN}$ [nm]	$D_{ST.\ DEV.}$ [nm]	N ukupno
U02	5.8	100 + 140	1.62	19.80	6.00	5.40	3.20	110
U03	6	180	0.75	15.75	3.23	2.25	2.34	244
U04	6	100	0.75	14.75	2.36	1.75	1.79	216
U06	6	180	1.25	22.25	5.34	3.75	4.05	184
U08	6	180	1.60	33.49	6.38	5.70	4.08	139
U09	5	130+100	1.56	18.85	7.01	5.54	4.16	110
U10	5	130	1.65	17.62	6.62	6.25	2.88	153
U11	5	150+130	1.97	19.11	8.29	7.48	3.95	53
U12	5	180+150+130	2.22	25.40	8.68	7.93	4.12	119

Ako se pogleda relativna širina raspodjele (omjer standardne devijacije i srednje vrijednosti) vidi se da povećanjem veličina nanokristala i pripadne raspodjele postaju relativno uže (slika 43).



Slika 43 *Omjer standardne devijacije i srednje vrijednosti veličine kao ocjena relativne širine raspodjele.*



Slika 44 *Primjeri prilagodbe eksperimentalnih podataka u obliku histograma normalnoj i log-normalnoj raspodjeli za različite uvjete pripreme: a) veća koncentracija silana i manja snaga izboja (X_{silan} = 6 %, P = 100 W/m^2); b) manja koncentracija silana i veća snaga izboja (X_{silan} = 5 %, P = 180 + 150 + 130 W/m^2).*

Također je napravljena prilagodba eksperimentalnih podataka u obliku histograma normalnoj i log-normalnoj raspodjeli (slika 44, tabela 5). U pravilu su raspodjele nesimetrične (šire su prema većim vrijednostima veličine), te stoga bolje slaganje sa eksperimentalnim podacima pokazuje prilagodba log-normalnoj raspodjeli. Činjenicu da je raspodjela veličine dobro

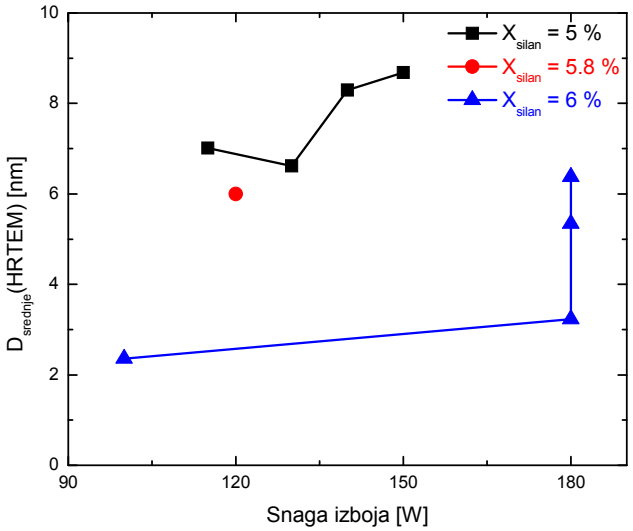
opisana log-normalnom raspodjelom u skladu je sa rezultatima teorijskih modela nasumičnog rasta i kristalizacije kao što je npr. Kolmogorov-Avrami-Mehl-Johnson model [31, 57].

Tabela 5 *Parametri distribucije veličine uređenih područja dobiveni prilagodbom eksperimentalnih rezultata normalnoj i log-normalnoj raspodijeli.*

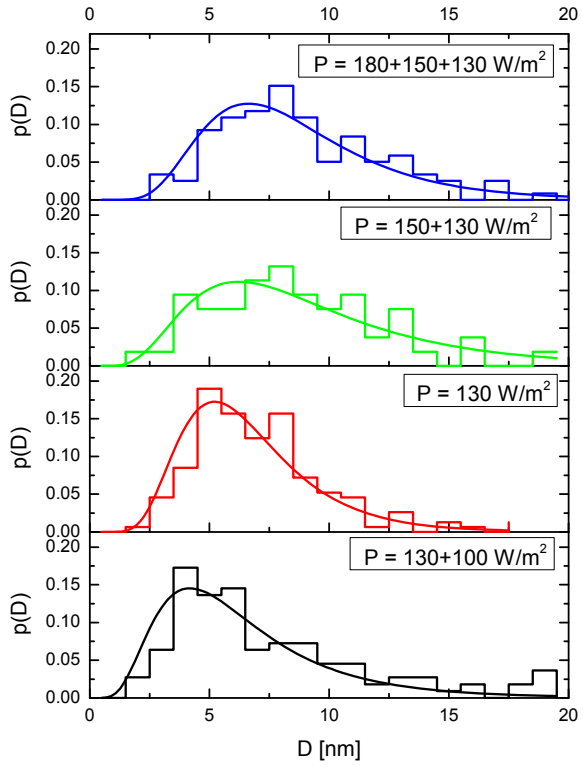
	NORMALNA RASPODJELA		**LOG-NORMALNA RASPODJELA**	
	$P(D)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}D_{\sigma n}}e^{-\frac{(D-D_{Cn})^2}{2D_{\sigma n}^2}}$		$P(D)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}D_{\sigma \ln}D}e^{-\frac{\left(\ln(D/D_{C\ln})\right)^2}{2D_{\sigma \ln}^2}}$	
IME UZORKA	$D_{c\,n}$ **[nm]**	$D_{\sigma\,n}$ **[nm]**	$D_{c\,\ln}$ **[nm]**	$D_{\sigma\,\ln}$ **[nm]**
U02	6.0±0.3	3.3±0.2	1.66±0.04	0.51±0.03
U03	3.2±0.2	2.3±0.1	0.98±0.04	0.59±0.03
U04	2.4±0.1	1.79±0.09	0.68±0.04	0.55±0.03
U06	5.3±0.3	4.0±0.2	1.42±0.05	0.71±0.04
U08	6.4±0.3	4.1±0.2	1.69±0.05	0.56±0.03
U09	7.0±0.4	4.2±0.3	1.79±0.05	0.58±0.04
U10	6.6±0.2	2.9±0.2	1.80±0.03	0.42±0.02
U11	8.3±0.5	3.9±0.4	2.00±0.07	0.51±0.05
U12	8.6±0.4	4.1±0.3	2.06±0.05	0.45±0.03

Za neke uzorke postoji određeno odstupanje od prilagodbe log-normalnoj raspodjeli za veće vrijednosti veličine nanokristala, što sugerira bimodalnu raspodjelu veličina (mali i veliki nanokristali). Slična interpretacija će se kasnije nametnuti i kod diskusije rezultata Ramanovog spektroskopije.

S obzirom na uvjete depozicije, za uzorke pripremljene pri većoj koncentraciji silana nanokristali uronjeni u amorfnu matricu znatno su manji, nego za uzorke pripremljene pri manjoj koncentraciji silana. Također veća snaga izboja kao rezultat daje veće nanokristale uronjene u amorfnu matricu (slika 45).



Slika 45 *Srednja vrijednost veličine nanokristala kao funkcija snage i koncentracije silana.*

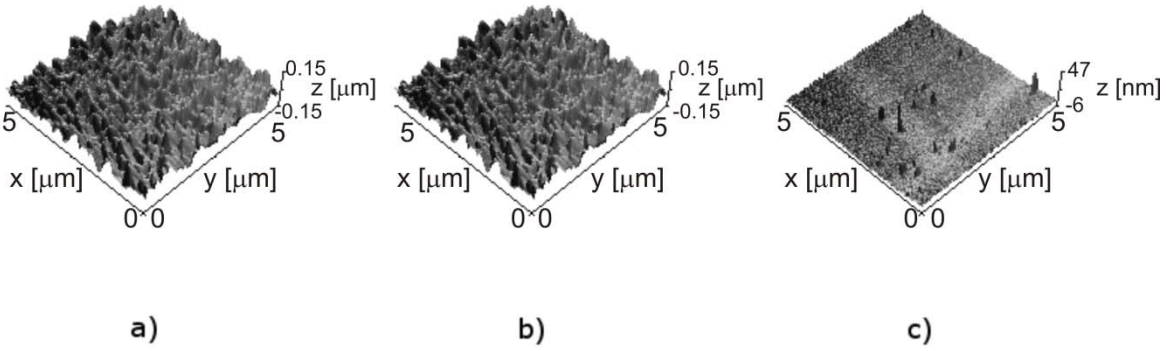


Slika 46 *Raspodjela veličine nanokristala u ovisnosti o snazi izboja za identičnu vrijednost koncentracije silana (X_{silan} = 5 %). Uz eksperimentalne podatke naznačena je i prilagodba log-normalnoj raspodjeli.*

Za istu smjesu plinova i konstantnu snagu izboja tijekom depozicije, veća snage rezultira većim nanokristalima i širom raspodjelom. Ukoliko se tijekom depozicije smanjuje snaga kao rezultat se dobiva proširena raspodjela veličine (što je gradijent smanjenja snage veći raspodjela veličine je šira) (slika 46). Uzorak pripremljen pri konstantnoj snazi izboja (P = 130 W/m^2) ima najužu raspodjelu veličine, dok uzorak sa promjenom snage izboja u tri koraka ima najširu raspodjelu veličine nanokristala.

4.2. Rezultati AFM mikroskopije

U svrhu provjere uniformnosti raspodjele veličine nanokristala i homogenosti slojeva napravljena su mjerenja površine uzoraka mikroskopijom atomskih sila (AFM). Na slici 47 za usporedbu su prikazane 3D AFM slike površine kositrenog oksida (a), sloja a-nc-Si:H na kositrenom oksidu (b) i a-nc-Si:H sloja na staklenoj podlozi (c).



Slika 47 *Trodimenzionalni prikaz površine SnO_x (a), a-nc-Si:H na SnO_x (b) i a-nc-Si:H (c) slojeva pripravljenog na podlozi od stakla i dobivenih AFM mikroskopom. Dimenzije skeniranog područja su $5\,\mu m \times 5\,\mu m$, dok je visina z kod slika a) i b) izražena u mikrometrima, a kod slike c) u nanometrima.*

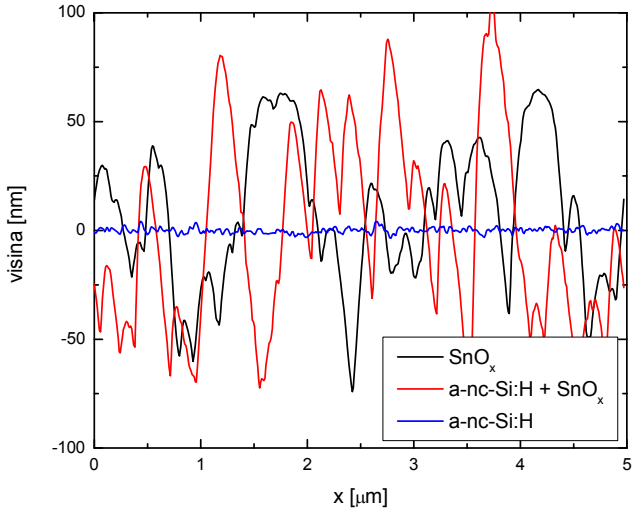
Vidi se da su zrna uniformno raspodijeljena cijelom površinom uzorka. Analizom AFM slika određena je hrapavost površine koja se definira prema izrazima [58]:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{MN}\sum_{j}^{N}\sum_{i}^{M}\left(Z\left(x_i, y_j\right) - \overline{Z}\right)^2} \tag{2.14}$$

$$R_a = \frac{1}{MN}\sum_{j}^{N}\sum_{i}^{M}\left|Z\left(x_i, y_j\right) - \overline{Z}\right| \tag{2.15}$$

gdje je $Z\left(x_i, y_j\right) - \overline{Z}$ relativna visina svake pojedine točke AFM slike u odnosu na prosječnu ravninu („mean surface“), a sume ide preko cijele pravokutne M×N mreže točaka.

Na slici 48 prikazani su 1D presjeci za slučaj SnO_x sloja na staklu, a-nc-Si:H + SnO_x slojeva na staklu te a-nc-Si:H sloja na staklu uzetih sa slike 47.



Slika 48 *1D presjeci uzeti sa 2D AFM slike. Za usporedbu su prikazani presjeci za SnO_x sloj na staklu (crna linija), a-nc-Si:H sloj na SnO_x i staklu (crvena linija) i a-nc-Si:H sloj na staklu (plava linija).*

Tabela 6 *Rezultati obrade (analize) AFM slika površine uzoraka (podaci dobiveni upotrebom WSXM 3.1 programa, [59]).* R_{RMS} *i* R_a *su definirani izrazima* (2.14) i *(2.15), a* Z_{max}-Z_{min} *predstavlja razliku u visini najviše i najniže točke na slici.*

UZORAK	R_{RMS} [nm]	R_a [nm]	Z_{max}-Z_{min} [nm]
a-nc-Si:H	2.1	1.5	53
SnO	40	33	301
a-nc-Si:H + SnO	42	33.3	308

U tabeli 6 su navedeni karakteristični rezultati dobiveni analizom AFM slika a-nc-Si:H sloja na staklenoj podlozi i SnO_x + staklo podlozi. Iz Tabele 6 se može vidjeti da a-nc-Si:H sloj pripravljen na staklu ima znatno manju (gotovo zanemarivu) hrapavost u odnosu na isti sloj pripravljen na kositrenom oksidu. Također se iz činjenice da SnO_x sloj i SnO_x sloj sa a-nc-Si:H imaju sličnu vrijednost hrapavosti površine, može zaključiti da a-nc-Si:H sloj „prati" neravnine na površini SnO sloja. Tu činjenicu potvrđuju i HRTEM slike uzoraka. Površinska hrapavost je povezana sa veličinama nanokristala, koja je za SnO_x sloj reda veličine 30-100 nm dok za a-nc-Si:H iznosi od nekoliko nanometara do desetak nanometara [60].

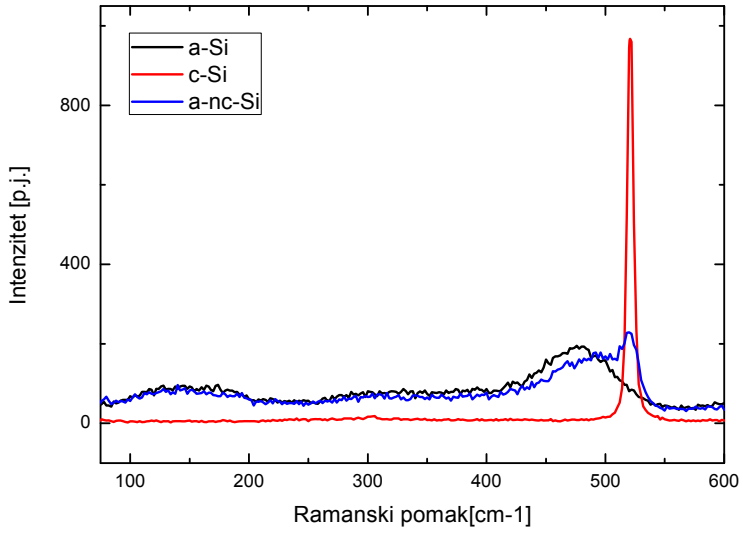
Ako se usporede ovi rezultati za hrapavost sa vrijednostima poznatim iz literature može se vidjeti da neki autori dobivaju nešto veće vrijednosti hrapavosti (7 nm) za uzorke a-nc-Si:H dobivene drugačijom metodom pripreme [61], a neki čak od 18 do 100 nm sa PECVD metodom [62, 63].

4.3. Rezultati Ramanove spektroskopije

Na slici 49 su za usporedbu prikazani Ramanovi spektri amorfnog, monokristalnog i amorfno-nanokristalnog silicija. Kristalni silicij ima jedan jasno izraženi uski maksimum na $\omega_{c-Si} \approx 521\,cm^{-1}$ koji odgovara transverzalno optičkim modovima titranja Si-Si veza u kristalnoj rešeci silicija, širine $\Delta\omega = 3.5 - 6\,cm^{-1}$ ovisno o optici koja je podešena na eksperimentalnom uređaju. Za razliku od kristalnog silicija, amorfni silicij nema tog jasno

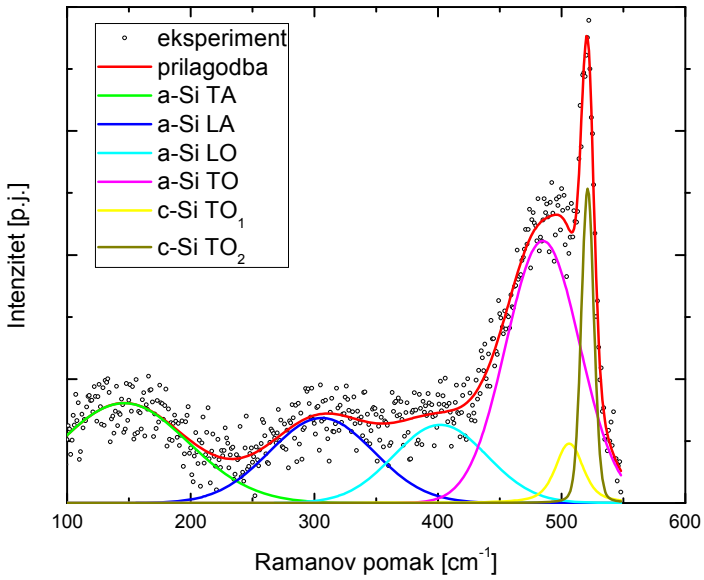
izraženog maksimuma na 521 cm^{-1} već samo široke maksimume u intervalu od 100 do 500 cm^{-1}.

Amorfno nanokristalni silicij koji se može predstaviti kao dvokomponentna struktura u Ramanovom spektru ima konvoluciju doprinosa te dvije komponente: amorfnog silicija i kristalnog silicija kao što je prikazano na slici 49.



Slika 49 *Usporedba Ramanovih spektara amorfnog, kristalnog i amorfno-nanokristalnog silicija.*

Na slici 50 je prikazan primjer eksperimentalno snimljenog Ramanovog spektra jednog od uzoraka a-nc-Si:H tankog filma sa doprinosima pojedinih modova titranja karakterističnim za amorfni silicij odnosno kristalni silicij. Prethodno je oduzet doprinos pozadine (laserske linije). Dekonvolucija se izvodi prilagodbom eksperimentalnog Ramanovog spektra sa 4 gausijana koji odgovaraju doprinosu modova titranja amorfnog silicija (tabela 7), a doprinos c-Si TO se računa kao razlika eksperimentalne krivulje i ukupnog doprinosa amorfnih modova ili se aproksimira sa dvije funkcije Voigtovog oblika sa maksimumima na oko 500-510 cm^{-1} i 520 cm^{-1}. Mod na 500-510 cm^{-1} u literaturi nema jednoznačnu interpretaciju. Neki autori ga interpretiraju kao doprinos granice zrna („grain boundaries") [64], no u ovom radu kao i većini drugih taj je maksimum pripisan malim kristalima [23, 65]. Aproksimacijom sa dvije Voightove funkcije postiže se asimetričnost kristalnog TO moda.



Slika 50 *Primjer dekonvolucije Ramanovog spektra a-nc-Si:H tankog filma. Prikazana su četiri karakteristična moda za amorfni silicij (transverzalni akustički, TA; longitudinalni akustički, LA; longitudinalni optički, LO; transverzalni optički, TO) i transverzalni optički mod za kristalni silicij (TO_1 i TO_2).*

Tabela 7 *Frekvencije Ramanovih modova titranja karakterističnih za amorfni i kristalni silicij [66]*

MATERIJAL	MOD TITRANJA	FREKVENCIJA
a-Si	TA	150 cm^{-1}
a-Si	LA	300 cm^{-1}
a-Si	LO	380 cm^{-1}
a-Si	TO	480 cm^{-1}
c-Si (nc-Si)	TO_1	500 - 510cm^{-1}
c-Si (nc-Si)	TO_2	520 cm^{-1} (510-521 cm^{-1})

Za nanokristalni silicij Ramanov TO maksimum je pomaknut prema manjim valnim brojevima u odnosu na kristalni silicij i linija je proširena, što se interpretira kao posljedica tzv. efekta prostornog zatočenja fonona. Također pozicija Ramanovog maksimum može biti izmijenjen uslijed prisutnosti deformacija u filmu („strain“), ili uslijed zagrijavanja uzorka povezanog sa djelovanjem lasera tijekom Ramanovog eksperimenta.

Omjer volumnih udjela kristalne i amorfne faze može se jednostavno procijeniti iz omjera površina ispod c-Si TO i a-Si TO modova titranja prema izrazu [66, 67]:

$$X_C = \frac{I_{TO}(c-Si)}{I_{TO}(c-Si)+\gamma \cdot I_{TO}(a-Si)} \tag{2.16}$$

gdje su $I_{TO}(c-Si)$ i $I_{TO}(a-Si)$ integrirani intenziteti transverzalnog optičkog moda za kristalni, odnosno amorfni silicij, a $\gamma = \Sigma_c / \Sigma_a$ omjer Ramanovih udarnih presjeka za nanokristalni silicij i amorfni silicij [68]. Dok se integralni intenziteti I_c i I_a mogu direktno izračunati iz eksperimentalnih Ramanovih spektara, vrijednost za parametar γ je još uvijek predmet rasprave. U literaturi se koriste vrijednosti od 0.88 do 0.1 [68]. Neki autori za koeficijent γ uvode ovisnosti o veličini nanokristala [69, 70]:

$$\gamma = 0.1 + \exp(-d/25) \tag{2.17}$$

gdje je d veličina nanokristala izražena u nanometrima dobivena nekom drugom eksperimentalnom tehnikom, najčešće difrakcijom rendgenskih zraka (XRD). Wei et al. [71] veličinu d naziva prosječnom udaljenošću defekata. Također Wei prema gornjem izrazu dobiva manje veličine nanokristala nego što se to dobije iz XRD mjerenja što objašnjava postojanjem naprezanja („tensile strain" koji uzrokuje crveni pomak) na granicama nanokristala.

Najčešće se pri obradi rezultata Ramanove spektroskopije često koristi vrijednost $\gamma = 1$, te se za dobivena vrijednosti X_c koristi naziv Ramanova kristaliničnost („Raman crystalinity factor") kako je to predloženo u literaturi. Tako da se izraz za X_C svodi na [24, 68]:

$$X_{C\,Raman} = \frac{I_{TO}(c-Si)}{I_{TO}(c-Si)+I_{TO}(a-Si)} \tag{2.18}$$

Zbog toga je za pretpostaviti da će Ramanova spektroskopija dati manje vrijednosti za kristaliničnost nego što to u stvarnosti jesu.

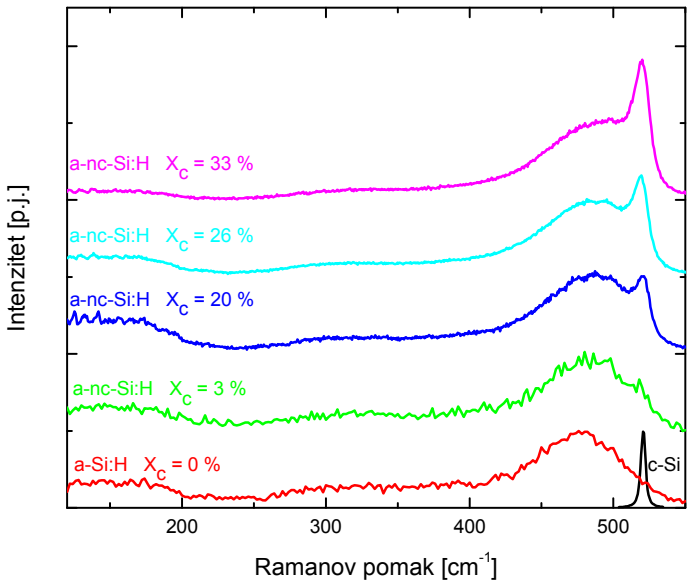
Dobiveni rezultati za kristaliničnost X_C izračunati prema izrazu (2.18) koji pretpostavlja konstantnu vrijednost težinskog faktora $\gamma \approx 1$, te prema izrazu (2.16) $X_{C\gamma}$ koji pretpostavlja

da taj težinski faktor eksponencijalno ovisi o veličini nanokristala D navedeni su u tabeli 8. Uzorak U01 nije naveden u tabeli 8 budući da je on potpuno amorfan i u Ramanovom spektru nije imao maksimume karakteristične za kristalni silicij.

Pripremljeni uzorci su imali kristaliničnost u rasponu od potpuno amorfnog do udjela od $X_{C\gamma} = 38\%$. Ako se uzme u obzir ovisnost parametra γ o veličini nanokristala, dobivaju se nešto veća kristaliničnosti nego u slučaju kada se pretpostavi da je $\gamma \approx 1$ (tabela 8). Ova razlika je to veća što su nanokristali veći. Povećanje volumnog udjela kristalne faze znači povećanje omjera integralnih površina kristalno-amorfno pa maksimum koji odgovara kristalnoj fazi raste u odnosu na preostali dio spektra što se jasno vidi na slici 51.

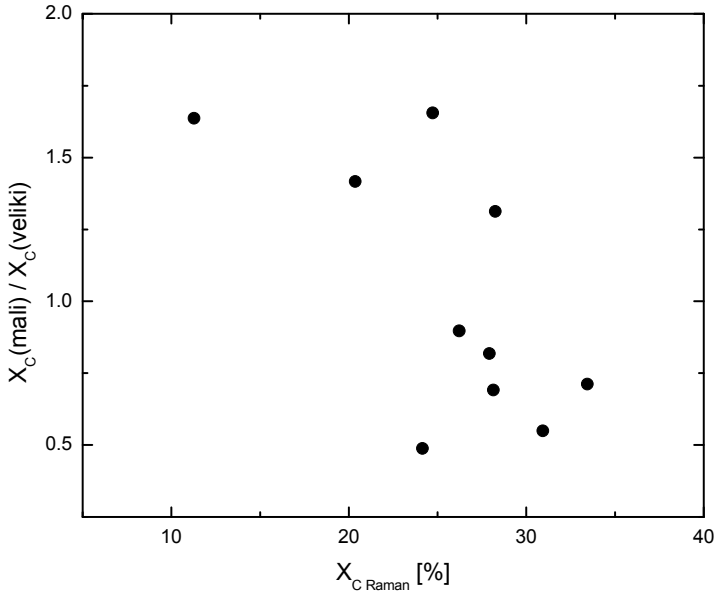
Tabela 8 *Rezultati dekonvolucije Ramanovih spektara: volumni udjel kristalne faze izračunat korištenjem izraza (2.18) koji zanemaruje ovisnost o veličini nanokristala, te izraza (2.16) gdje je uzeta u obzir veličina nanokristala određena obradom HRTEM slika, pozicije c-Si TO_1 i TO_2 maksimuma kao i pripadne (korelacijske udaljenosti) dobivene iz relacije (1.26) (Napomena: za uzorke U07, U13 i U14 nije poznata veličina nanokristala iz HRTEMA te zbog toga nije izračunata vrijednost $X_{c,\gamma}$)*

Uzorak	X_{silan} [%]	P [W/m^2]	X_c [%]	$X_{c\,\gamma}$ [%]	$\omega_{TO_1\,cSi}$ [cm^{-1}]	$\omega_{TO_2\,cSi}$ [cm^{-1}]
U02	5.8	100 + 140	26	26	506 ± 3	521.0 ± 0.3
U03	6	180	33	34	502 ± 4	520.2 ±0.2
U04	6	100	25	25	499 ± 6	519.7 ± 0.3
U06	6	180	31	33	510 ± 8	523.2 ± 0.9
U07	6	100	3		514 ± 15	521 ± 2
U08	6	180	28	31	509 ± 8	520.1 ± 0.2
U09	5	130+100	20	23	505 ± 4	520.8 ± 0.1
U10	5	130	28	31	505 ± 4	518.6 ± 0.1
U11	5	150+130	26	30	508 ± 3	519.4 ± 0.1
U12	5	180+150+130	33	38	509 ± 3	520.3 ± 0.1
U13	5.5	140	29 ± 9		514 ± 6	521.6 ± 0.6
U14	5.5	150	11 ± 7		503 ± 2	519.8 ± 0.3



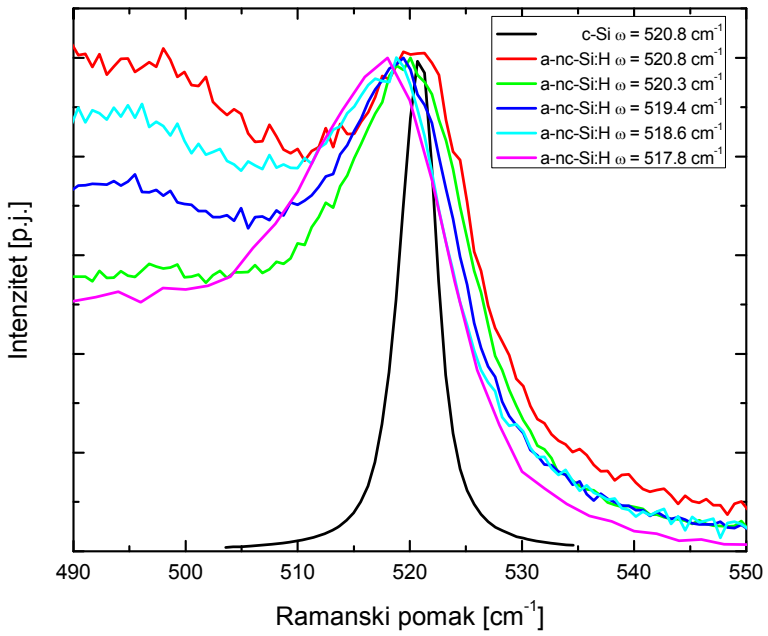
Slika 51 *Ramanovi spektri a-nc-Si:H sa različitim udjelima kristalne faze X_c. Za usporedbu su prikazani i Ramanovi spektri potpuno amorfnog i monokristalnog uzorka.*

Ako se pogleda odnos volumnih udjela malih i velikih nanokristala (slika 52) vidi se da se udjel malih nanokristala smanjuje sa ukupnim udjelom nanokristalne faze.



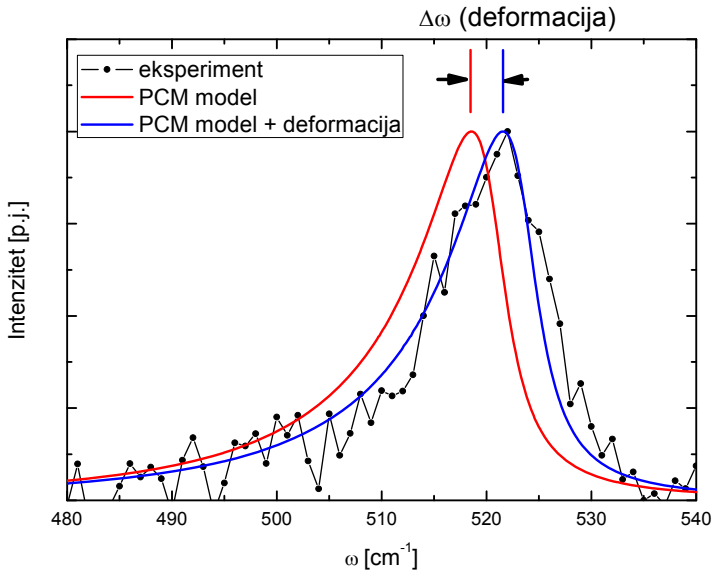
Slika 52 *Ovisnost omjera volumnih udjela malih i velikih nanokristala o ukupnom udjelu kristalne faze (kristaliničnosti).*

Također c-Si TO maksimum za pojedine a-nc-Si:H je proširen i pomaknut prema manjim frekvencijama u odnosu na monokristal silicija (slika 53), što je posljedica nanometarskih dimenzija nanokristala. No za neke uzorke (najizraženije je to za uzorak U06) TO maksimum je u odnosu na kristalni silicij pomaknut prema većim vrijednostima valnih brojeva (plavi pomak). To se može objasniti prisutnošću tlačnog naprezanja u uzorku. Zbog toga treba biti vrlo oprezan pri računanju veličine nanokristala samo iz pozicije TO c-Si maksimuma.



Slika 53 *Ramanovi spektri a-nc-Si:H uzoraka sa različitim vrijednostima pomaka c-Si TO maksimuma. Za usporedbu je prikazan i Ramanov spektar monokristalnog silicija (FWHW = 4 cm^{-1}).*

Koristeći vrijednosti veličine odnosno raspodjele veličine nanokristala dobivene iz obrade HRTEM slika izračunati su pripadni Ramanovi spektri koji proizlaze iz PCM modela i uspoređeni sa eksperimentalno dobivenim spektrima nanokristalnog silicija (bez amorfnog doprinosa) (slika 54).



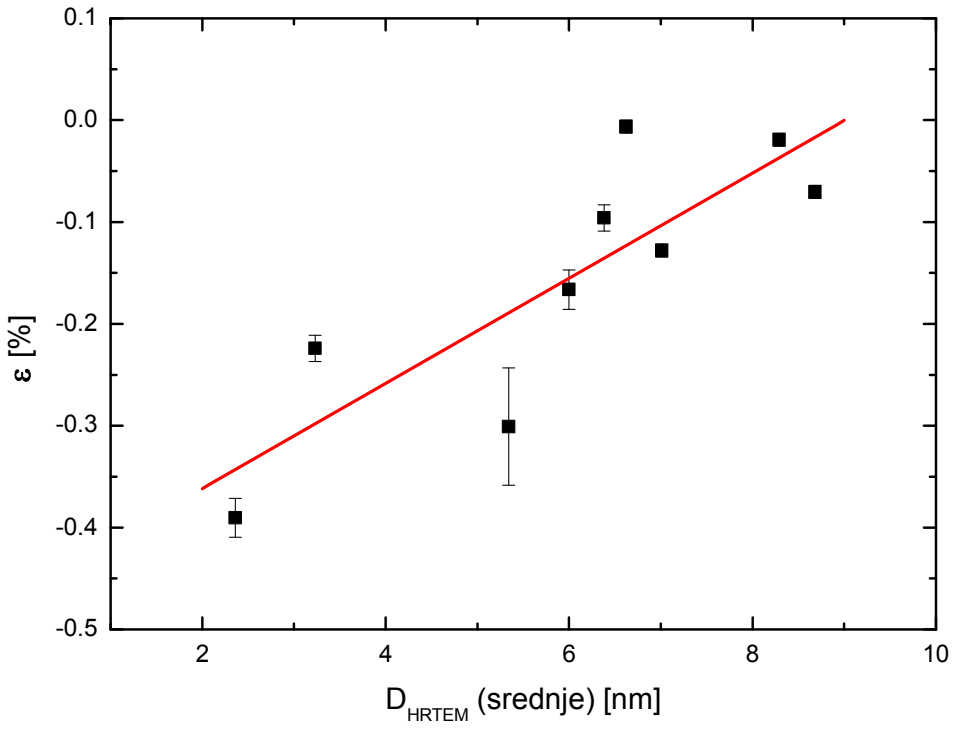
Slika 54 *Usporedba eksperimentalnog Ramanovog spektra (crna linija i kružići) sa rezultatima PCM modela (crvena linija) i sa uključenim doprinosom naprezanja (plava linija)*

Pomak maksimum iz PCM modela u odnosu na eksperimentalni maksimum iskorišten je za procjenu deformacije prisutne u tankim filmovima a-nc-Si:H koristeći izraz (1.29). Budući da su eksperimentalni maksimumi u pravilu pomaknuti prema većim frekvencijama u odnosu na rezultat PCM modela može se zaključiti da je u materijalu prisutno tlačno naprezanje (tabela 9, slika 55).

Tabela 9 *Rezultati računa doprinosa naprezanja* ε *pomaku Ramanovog maksimuma* $\Delta\omega_{strain}$.

Uzorak	X_{silan} [%]	P [W/m^2]	$\Delta\omega_{strain}$ [cm^{-1}]	ε [%]
U02	5.8	100 + 140	-2.6 ± 0.3	-0.17 ± 0.02
U03	6	180	-7.8 ± 0.2	-0.50 ±0.01
U04	6	100	-14.6 ± 0.3	-0.94 ± 0.02
U06	6	180	-5.5 ± 0.9	-0.35 ± 0.06
U08	6	180	-1.5 ± 0.2	-0.10 ± 0.01
U09	5	130+100	-1.9 ± 0.1	-0.13 ± 0.01
U10	5	130	-0.1 ± 0.1	-0.01 ± 0.01
U11	5	150+130	-0.3 ± 0.1	-0.02 ± 0.01
U12	5	180+150+130	-0.8 ± 0.1	-0.07 ± 0.01

Prisutnost tlačne deformacije karakteristična je za rast slojeva silicija PECVD metodom što je opaženo eksperimentalno u Ramanovim mjerenjima te mehaničkim mjerenjima zakrivljenosti površine uzorka [72-74]. To je i u skladu sa modelom rasta opisanim u poglavlju 3.1. Prisutnost tlačne deformacije se objašnjava kao posljedica bombardiranja površine sloja ionima tijekom depozicije. Deformacija je manja za uzorke sa manjom kristaliničnošću odnosno manjim nanokristalima koji se dobivaju pri manjoj snazi izboja i većoj koncentraciji silana u radnom plinu (slika 55). Maksimalna vrijednost deformacije izmjerena na uzorcima a-nc-Si:H iznosila je 0.1%, dok u literaturi izmjerene vrijednosti se kreći i preko 1%.

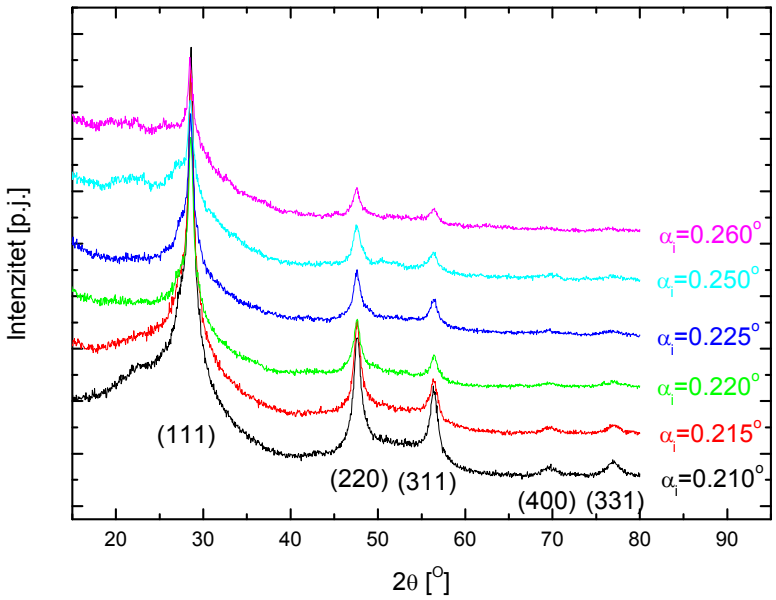


Slika 55 *Ovisnost deformacije o veličini nanokristala određenoj iz HRTEM mjerenja. Pravac je linearna prilagodba eksperimentalnim rezultatima.*

Posljedica prisutnosti tlačnog naprezanja je ljuštenje slojeva a-nc-Si:H sa površine podloge [75]. To je opaženo i za neke uzorke koji su tema ovog rada, budući da su se neposredno nakon depozicije odlijepili sa staklene podloge.

4.4. GIWAXS rezultati

Na slici 56 prikazan je primjer snimljenih GIWAXS difraktograma za jedan od uzoraka a-nc-Si:H za nekoliko vrijednosti upadnog kuta. Jasno se mogu uočiti pojedini difrakcijski maksimumi karakteristični za kristalni silicij koji su superponirani na široke maksimume koji odgovaraju doprinosu amorfnog silicija. Braggovi maksimumi za c-Si su prošireni prije svega uslijed malih dimenzija nanokristala.



Slika 56 *GIWAXS difraktogrami kao funkcija upadnog kuta za jedan od uzoraka a-nc-Si:H. Identificirane su i porodice ravnina koje odgovaraju pojedinim difrakcijskim maksimumima.*

c-Si za valnu duljinu $\lambda = 0.155\,nm$ ima difrakcijske maksimume na kutovima $2\theta = 28.6^{\circ}, 47.6, 56.5^{\circ}, 69.6^{\circ}, 76.9^{\circ}, 88.7^{\circ}$. Ti kutovi odgovaraju sljedećim porodicama ravnina (111), (220), (311), (400), (331), (422).

Prema [76] veliki pozadinski intenzitet na manjim kutovima je posljedica učinka raspršenja ("scattering effects") te doprinosa staklene podloge za veće vrijednosti upadnog kuta. Prije kvantitativne obrade rezultata potrebno je eksperimentalne podatke korigirati za efekt refrakcije povezan sa malim upadnim kutom („grazing angle"). Naime zbog tih doprinosa difrakcijski maksimumi su pomaknuti prema manjim kutovima i to u skladu sa relacijom [77]:

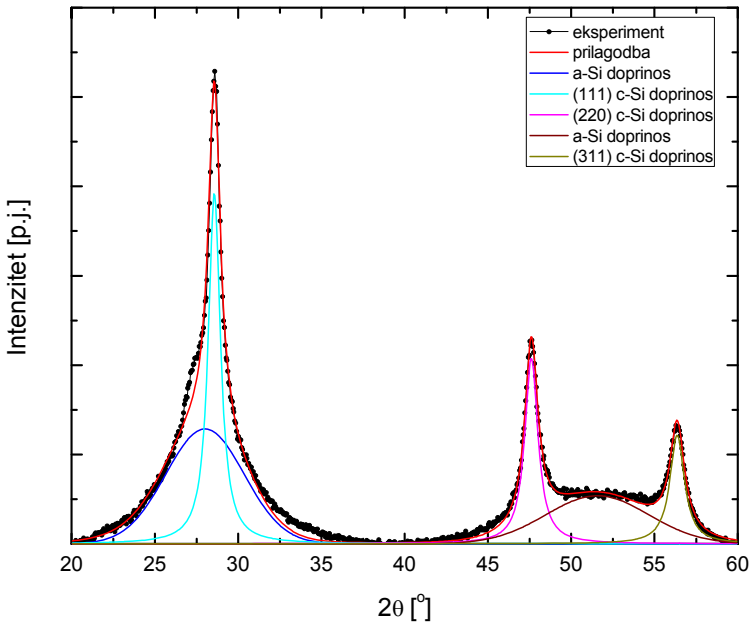
$$\Delta 2\theta = \alpha_i - \sqrt{\alpha_i^{\,2} - \alpha_c^{\,2}} \tag{2.19}$$

Gdje je $\Delta 2\theta$ pomak difrakcijskog maksimuma, α_i upadni kut, a α_c kritični kut za totalnu refleksiju silicija.

Kako bi se odredio volumni udio kristalne/amorfne faze napravljena je dekonvolucija pojedinih difrakcijskih maksimuma na kristalni odnosno amorfni doprinos. Kristalni doprinos predstavljen je Voightovim profilom, a prošireni doprinos amorfne silicijske matrice Gaussovom funkcijom (slika 57).

Volumni udio kristalne/amorfne faze može se odrediti iz omjera integralnih intenziteta ta dva doprinosa:

$$X_C = \frac{A(\text{c-Si})}{A(\text{c-Si}) + A(\text{a-Si})} \tag{2.20}$$



Slika 57 *Primjer dekonvolucije GIWAXS spektra na doprinose amorfne i kristalne faze za prva tri difrakcijska maksimuma: (111), (220) i (311).*

Eksperimentalno izmjereni Braggovi difrakcijski maksimumi imaju konačnu širinu koja je posljedica instrumentalnog profila, malih veličina nanokristala, i naprezanja u materijalu. Proširenje zbog instrumentalnog profila se može odrediti za dani instrument snimanjem spektra nekog od standardnih uzoraka (materijala) kao što je npr. LaB_6 ili polikristalni silicij za koji se precizno zna širina pojedinih difrakcijskih maksimuma. Instrumentalno proširenje je u slučaju upotrebe sinkrotronskog zračenja u usporedbi sa proširenjem zbog nanometarskih dimenzija aktualnih nanokristala (< 10 nm) zanemarivo.

Drugi doprinos je posljedica malih dimenzija kristalita. Kada se veličina kristalita smanji ispod 500 nm dolazi do proširenja difrakcijskih linija u odnosu na monokristalni silicij i to proširenje se može povezati sa prosječnom veličinom kristalita preko Sherrerove formule [78]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{2.21}$$

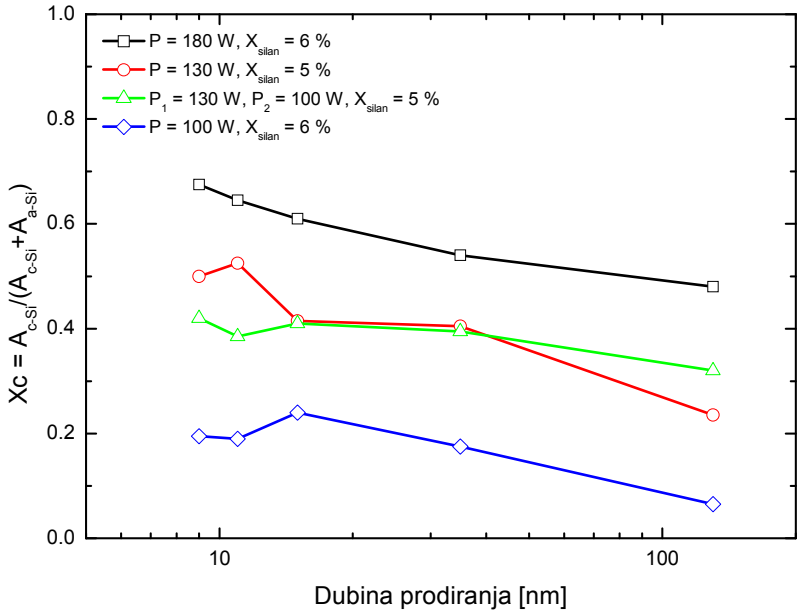
gdje je konstanta K Sherrerova konstanta koja ima vrijednost $K = 0.94$, λ valna duljina rendgenskog zračenja, β širina Braggovog maksimama na polovici visine, a θ Braggov kut.

Iako se na GIWAXS difraktogramima mogu uočiti i difrakcijski maksimumi pod većim kutom: (400), (331), pri kvantitativnoj analizi korištena su prva tri najintenzivnija maksimuma: (111), (220), (311), u svrhu određivanja kristaliničnost, te veličine nanokristala, budući da za maksimume višeg reda značajno raste omjer šum/signal.

Na slici 58 je prikazano kako kristaliničnost izračunata iz omjera površina difrakcijskih maksimuma (220) i (311) i pripadnih širokih amorfnih maksimuma ovisi o upadnom kutu odnosno dubini prodiranja rendgenskog zračenja energije $E = 8\ keV$ ispod površine uzorka koja je izračunata prema izrazu (1.55). Kristaliničnost je najveća za najmanju vrijednost upadnog kuta što ogovara površinskom sloju uzorka. Kristaliničnost se kontinuirano smanjuje kako se dubina prodiranja povećava tj. kako probna zraka prodire sve dublje prema podlozi. Ovo bi se moglo objasniti načinom rasta kristala koje počinje u ranoj fazi manjim jezgrama nukleacije koje u nastavku rasta čine preferirana mjesta za formiranje većih kristala (poglavlje 3.1). Za slučajeve kada je tijekom rasta smanjivana snaga izboja dobivena je uniformnija raspodjela kristaliničnosti po dubini. Ova činjenica dokazuje ispravnost modela rasta nanokristala koji pretpostavlja da je rastući film izložen jetkanju vodikovim radikalima koji se nalaze u plazmi [41, 79]. Ovo jetkanje je efikasnije za intenzivniji izboj i za amorfni dio

uzorka (Si-Si veze su zbog neuređenost strukture slabije u amorfnom nego kristalnom siliciju) [40]. Zbog toga smanjenje intenziteta izboja rezultira manje efikasnim jetkanjem površine filma i većim udjelom amorfne faze.

Također ako se pogleda ovisnost kristaliničnosti o snazi izboja, može se zaključiti da kristaliničnost raste sa povećanjem snage izboja, što je u skladu sa rezultatima dobivenim pomoću HRTEM-a i Ramanove spektroskopije.

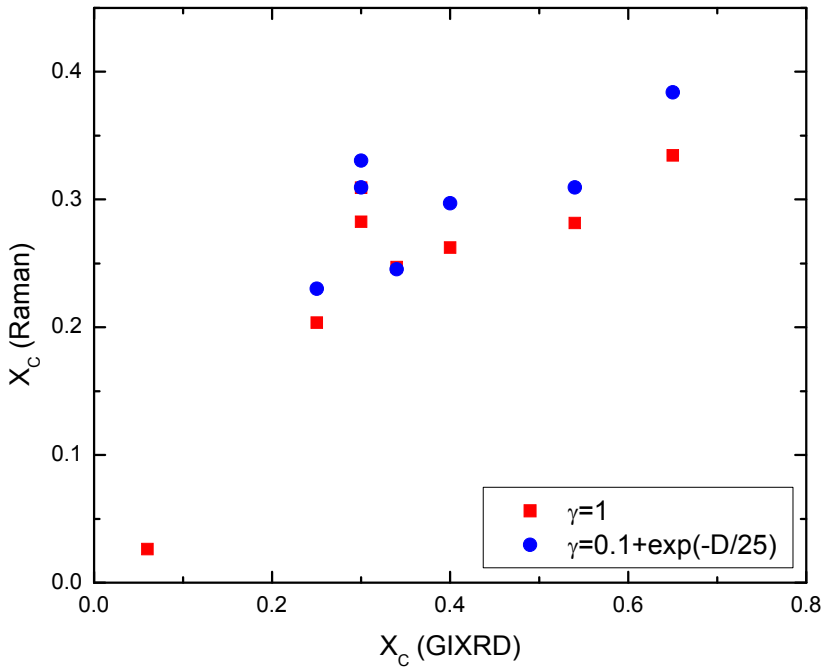


Slika 58 *Kristaliničnost dobivena za (220) i (311) difrakcijski maksimum kao funkcija dubine prodiranja za različite uvijete pripreme (snaga izboja P i koncentracija silana X_{silan}).*

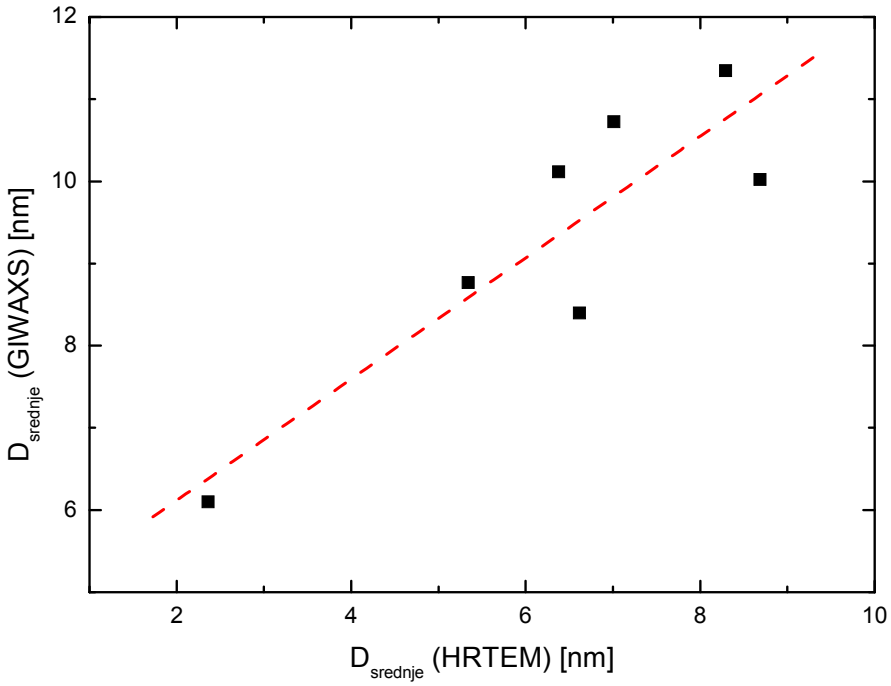
Ako se usporede prosječne vrijednosti kristaliničnosti (tabela 10) sa onima iz Ramanove spektroskopije (slika 59) vidi se da postoji dobra korelacija između rezultata dobivenih sa ove dvije tehnike. GIWAXS mjerenja daju kao rezultat veću vrijednost kristaliničnosti od Ramanove spektroskopije. Spomenuto odstupanje izraženije je za uzorke sa većim vrijednostima kristalne faze ($X_C(GIWAXS) > 40\%$), odnosno za uzorke pripremljene pri većoj snazi izboja. Slaganje je bolje ukoliko se za kristaliničnost uzme korigirana vrijednost $\gamma = 0.1 + \exp(-d/25)$ (plavi četverokuti) umjesto vrijednosti $\gamma = 1$.

Tabela 10 *Rezultati obrade GIWAXS difraktograma: kristaliničnost X_C, prosječna veličina nanokristala D.*

Uzorak	X_{silan} [%]	P [W/m^2]	X_C [%]	D [nm]
U04	6	100	34	6.1
U06	6	180	30	8.8
U07	6	100	6	10.3
U08	6	180	54	10.1
U09	5	130+100	24	10.7
U10	5	130	29	8.4
U11	5	150+130	40	11.3
U12	5	180+150+130	65	10.0



Slika 59 *Usporedba volumnog udjela kristalne faze dobivenog iz GIWAXS mjerenja i Ramanove spektroskopije izračunate prema izrazima* (2.16) i (2.18).



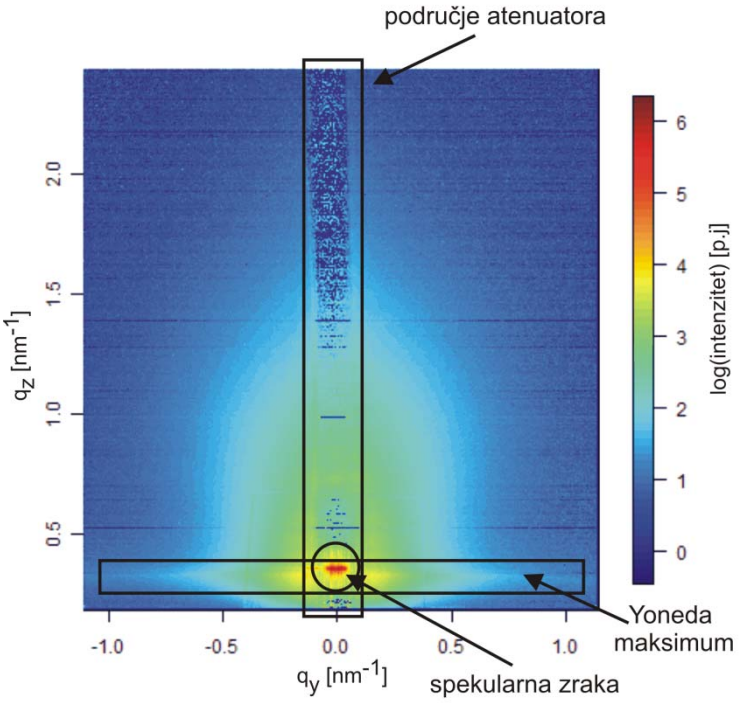
Slika 60 *Usporedba prosječne GIWAXS veličine nanokristala sa srednjom vrijednosti iz HRTEM mjerenja. Naznačen je i pravac linearne prilagodbe eksperimentalnim rezultatima.*

Srednja vrijednost veličine zrna dobivene iz širine difrakcijskih maksimuma uz korištenje Sherrerove relacije (2.21) prikazane su na slici 60 kao funkcija veličine nanokristala dobivenih analizom HRTEM mjerenja. Ovdje postoji kvalitativno slaganje no u usporedbi sa HRTEM mjerenjima GIWAXS vrijednosti veličine koje proizlaze iz Sherrerove relacije su u pravilu nešto veće.

4.5. GISAXS rezultati

Primjer obrađenog 2D GISAXS spektara (korigiran za odziv detektora i aluminijskog atenuatora) za jedan od uzoraka prikazan je na slici 61. Bojama je predstavljen intenzitet raspršenog zračenja (crveno je intenzivnije raspršenje) u ovisnosti o kutovima raspršenja. Oko spekularno reflektiranog snopa (zaokruženo na slici 61) vidi se radijalno raspoređeno difuzno

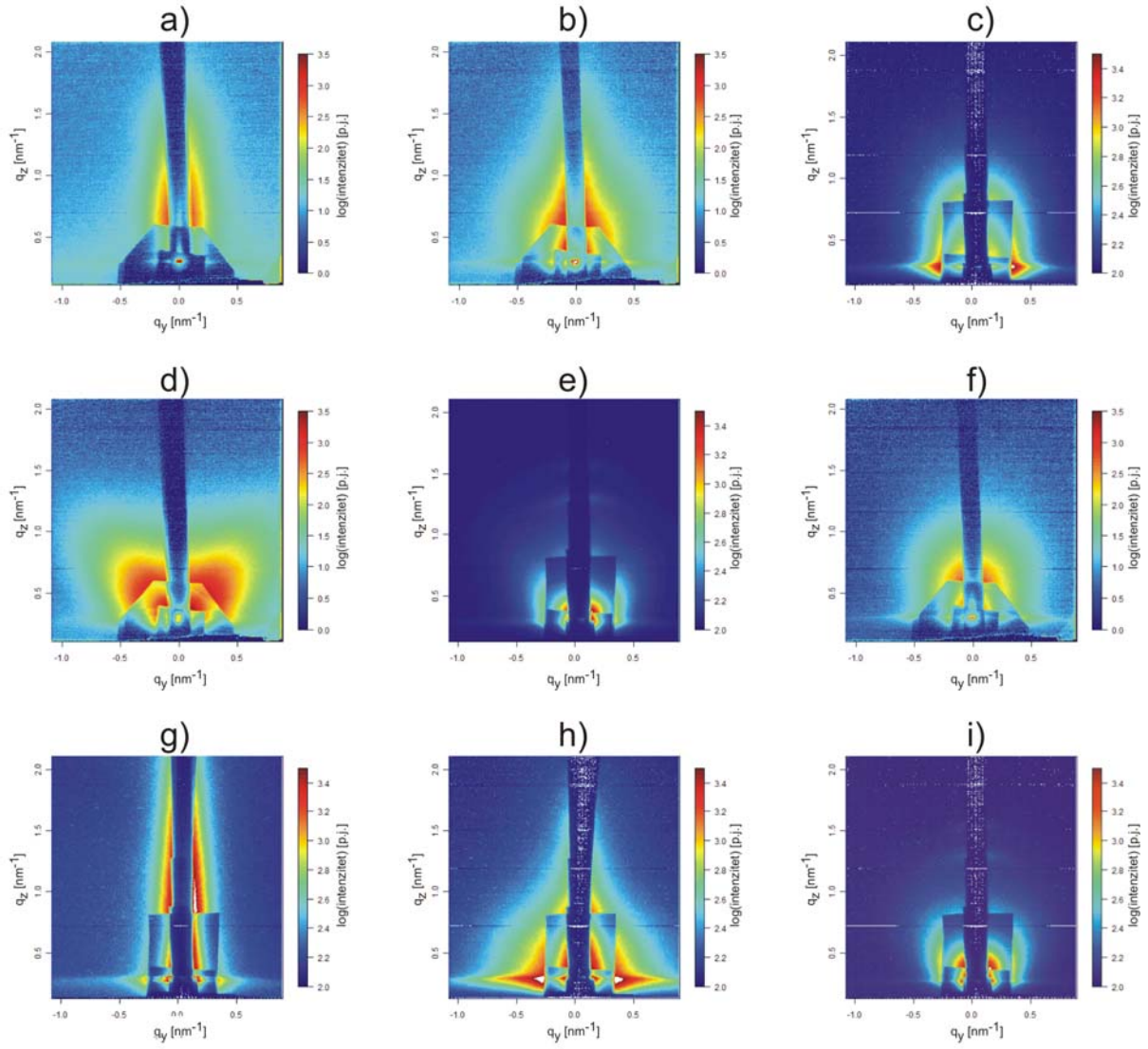
raspršeno zračenje. Također je istaknuto i područje Yoneda maksimuma koje se na nalazi na kutu $\alpha_i + \alpha_c$.



Slika 61 *Tipičan izgleda 2D GISAXS spektra tankog filma amorfno-nanokristalnog silicija za upadni kut* $\alpha_i = \alpha_c + 0.05^\circ$ *u ovisnosti o komponentama* q_y *i* q_z*. Naznačeno je područje aluminijskog atenuatora, Yoneda maksimuma i direktno reflektiranog snopa.*

Mogućnost kvalitativne ocjene načina rasta tankog filma iz plazme ilustrirana je na slici 62 na kojoj su prikazane 2D SAXS slike za uzorke a-nc-Si:H pripremljene uz različite uvjete (koncentracija silana, snaga izboja u plazmi), te na različitim podlogama. U prvom stupcu (slike a, d i g) prikazane su 2D GISAXS slike podloga na koje je nanesen sloj a-nc-Si:H: a) amorfni silicij na staklu, b) SnO_x sloj na staklu, i c) čisto staklo. U prvom retku su pored slike podloge prikazane slike a-nc-Si:H slojeva pripravljene na podlozi amorfnog silicija pri dvije različite snage izboja u plazmi: b) 100 W/m^2 i c) 150 W/m^2. Površina amorfnog silicija se može s obzirom na pripadnu 2D GISAXS sliku opisati sa česticama na površini koje su izdužene u smjeru paralelni sa površinom uzorka. Uzorak pripremljen pri maloj snazi izboja u plazmi (slika b) ima sličan oblik intenziteta GISAXS signala kao i podloga u smjeru okomitom na površinu uzorka , dok u smjeru paralelnom sa površinom uzorka veličina čestica (nehomogenosti) je nešto manja, a oblik je zaobljeniji. Uzorak pripravljen pri velikoj snazi izboja ima potpuno drugačiju strukturu površinskog sloja što ukazuje na snažne interakcije

plazme i površine uzorka tijekom depozicije. Nehomogenosti na površini se djelomično jetkaju plazmom i zbog toga imaju manje-više sferičan oblik. Također rastući sloj postaje djelomično nanokristaliničan i iako ti nanokristali ne moraju biti sfernog oblika, budući da su nasumično orijentirani, daju izotropni GISAXS signal koji je karakterističan za čestice sfernog oblika.

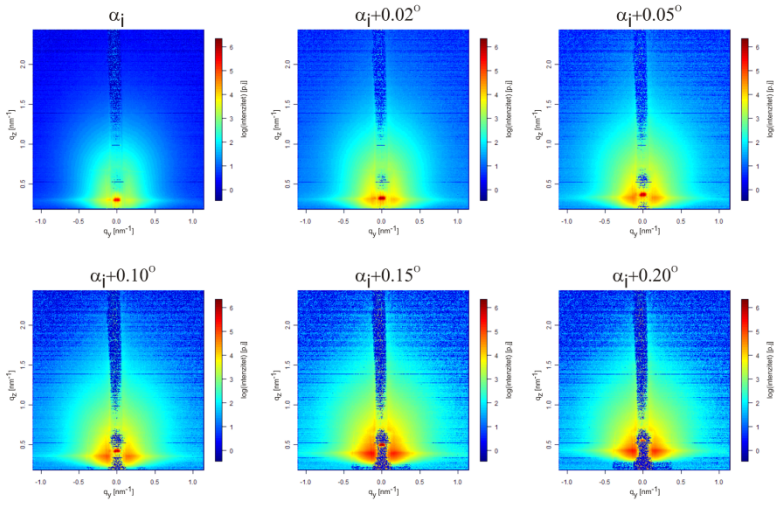


Slika 62 *2D GISAXS slike za a-nc-Si:H uzorke pripremljene na tri različite podloge: a) staklo+a-Si:H, d) staklo+SnO_x i g) staklo. Pri različitim uvjetima depozicije: tzv. „transport limited growth" (b, f, h), ili rast uz jaku interakciju plazme i površine uzorka (c, i). [39]. Sve GISAXS slike su snimljene pri upadnom kutu koji je jednak kritičnom kutu za totalnu vanjsku refleksiju ($\alpha_i = \alpha_c$).*

U drugom retku su GISAXS slike SnO_x podloge i Si uzoraka pripremljenih pri koncentraciji silana 24% i 14%. Na površini podloge se nalaze kristaliti koji u obliku piramida izviruju iz površine. GISAXS signal izraženiji je u smjerovima okomitim na plohe tih piramida. Sloj

amorfnog silicija izglađuje površinu SnO_x podloge na koju je nanesen, no još uvijek je na GISAXS slici vidljiv doprinos podloge (slika e). Sa daljnjim smanjenjem koncentracije silana, značajnije je izraženo jetkanje SnO_x površine na početku depozicije Si sloja. Zbog tog je kasnije manje izražen doprinos podloge ukupnom GISAXS signalu pa on postaje sličan signalu prikazanom na slici c. Za čisto staklo je karakteristična ravna površina sa vrlo blagim izbočinama i zbog toga je distribucija GISAXS signala usmjerena okomito na površinu uzorka u blizini spekularne ravnine. Depozicijom silicijskog sloja pri koncentraciji silana 7.4% na staklenu podlogu ona postaje manje hrapava i GISAXS signal postaje zaobljeniji. Sa daljnjim razrjeđenjem smjese radnih plinova, GISAXS signal opet poprima sferno simetričan oblik, što ukazuje na prisutnost snažne interakcije plazme i površine uzorka tijekom depozicije.

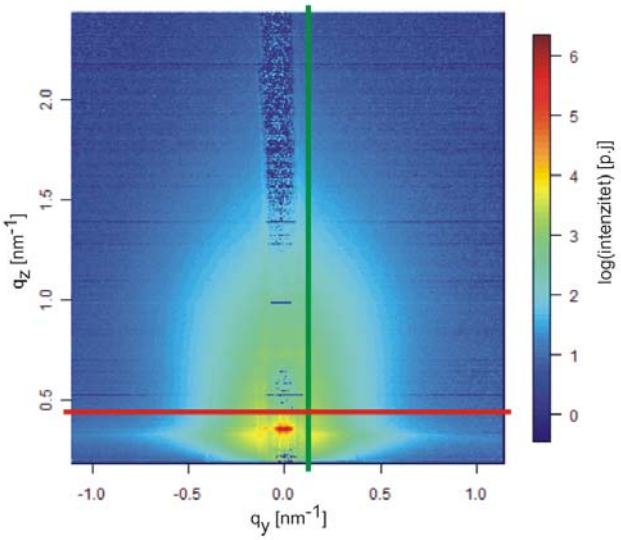
Ako se pogledaju 2D GISAXS slike kao funkcija upadnog kuta za uzorak pripravljen pri maloj koncentraciji silana $X_C = 5\%$ i snazi izboja $P = 130 + 100\, Wm^{-2}$ (slika 63), uz direktno reflektiranu zraku vidi se difuzno raspršeno zračenje čiji intenzitet brzo opada sa udaljenošću od spekularno reflektirane zrake, i taj pad je nešto strmiji u smjeru paralelnom sa površinom uzorka ($q_z = konst.$) Takva raspodjela intenziteta raspršenog zračenja oko spekularnog maksimuma sugerira da se radi o nehomogenostima u materijalu približno sferoidnog oblika izduženim u smjeru paralelno sa površinom tankog filma ili objektima nekog drugog oblika nasumično orijentiranim u odnosu na površinu uzorka, ali sa većom dimenzijom u smjeru paralelnom sa površinom uzorka.



Slika 63 *Izgled 2D GISAXS signala za različite vrijednosti upadnog kuta. Logaritamska vrijednost intenziteta raspršenog zračenja predočen je ljestvicom boja sa desne strane pripadne slike i izražena u proizvoljnim jedinicama.*

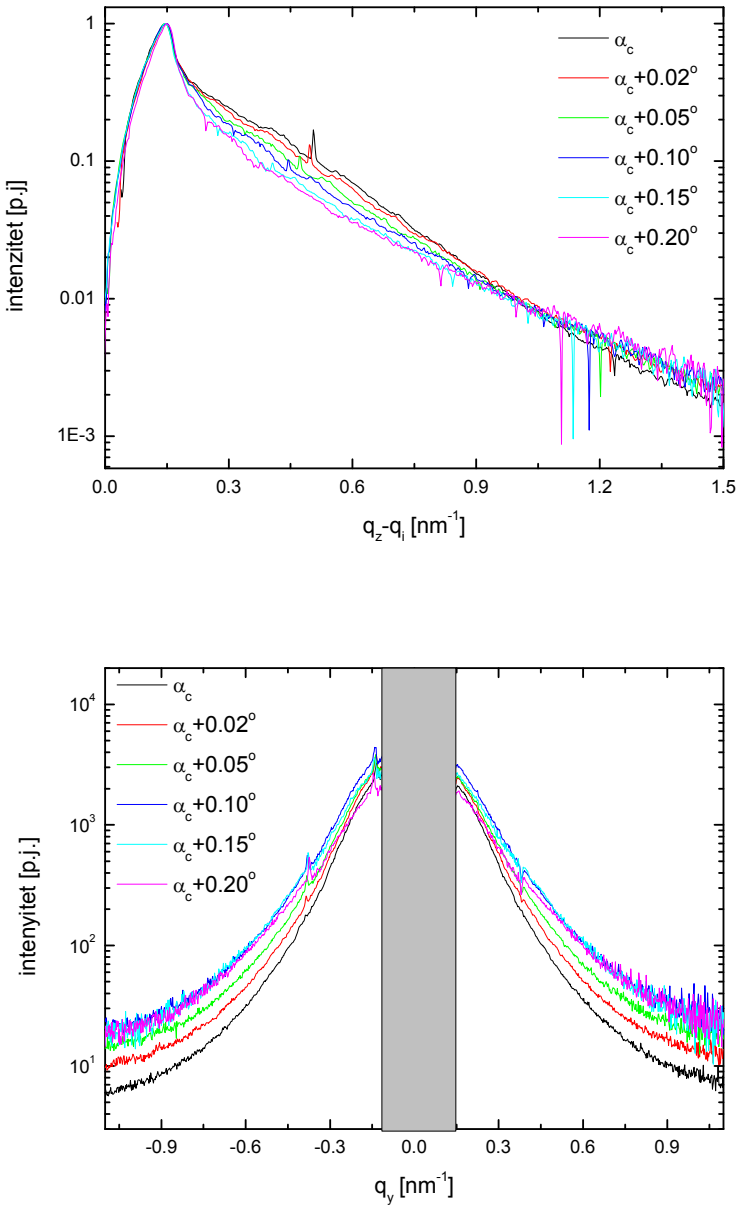
Sa povećanjem upadnog kuta povećava se doprinos koji potječe od raspršenja na staklenoj podlozi i koncentriran je u uskom području uz spekularnu ravninu.

Za potrebe kvantitativne analize naprave se jednodimenzionalni presjeci duž karakterističnih smjerova za dani spektar: najčešće jedan u vertikalnom ($q_y = konst.$) i jedan u horizontalnom ($q_z = konst.$) smjeru, kako je to naznačeno na slici 64.



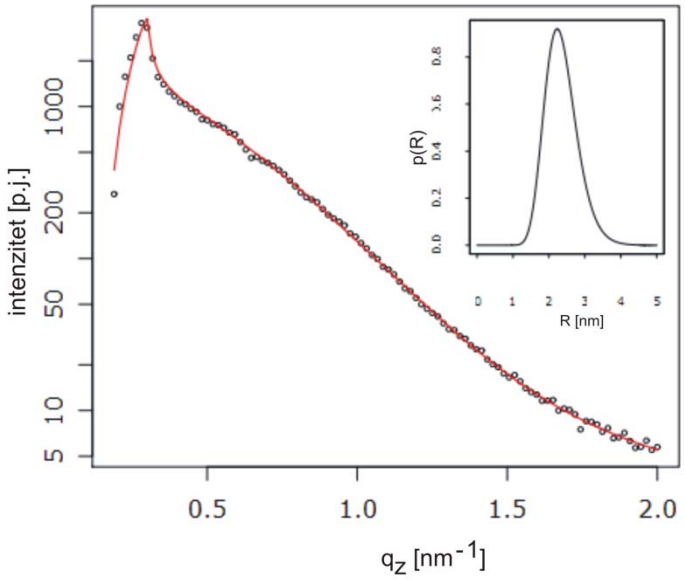
Slika 64 *a) 2D GISAXS slika sa naznačenim smjerovima duž kojih su napravljeni 1D presjeci. b) primjer dobivenih 1D presjeka. Intenzitet je dan u logaritamskoj skali s obzirom da intenzitet vrlo brzo opada sa udaljenošću od spekularne zrake.*

Kvantitativna analiza provedena je na vertikalnim ($q_y = konst.$) u blizini spekularne ravnine i horizontalnim ($q_z = konst.$) jednodimenzionalnim presjecima (slika 65) za različite vrijednosti upadnog kuta počevši od kritičnog kuta za totalnu vanjsku refleksiju.



Slika 65 *Vertikalni (q_y=konst.) i horizontalni (q_z=konst.) presjeci napravljeni za 2D spektre prikazane na slici 63. Sivom bojom naznačeno je područje aluminijskog atenuatora koji štiti detektor od intenzivnog spekularnog zračenja.*

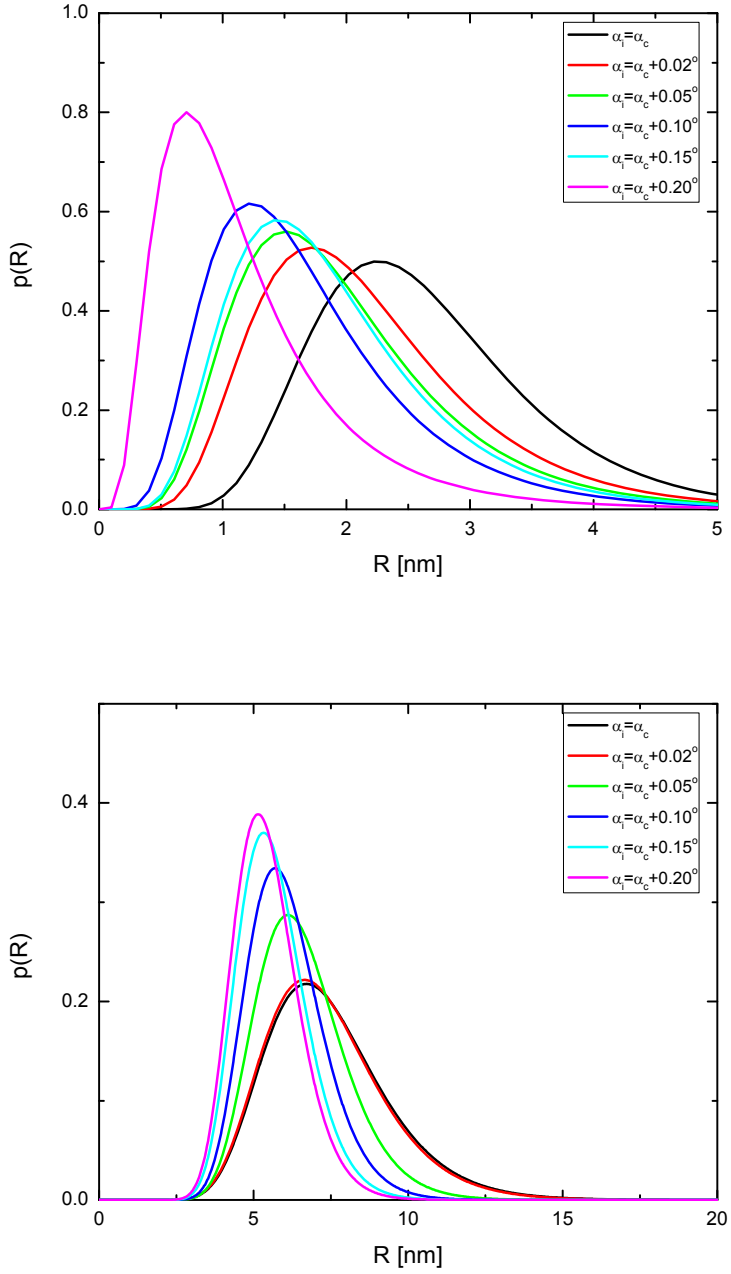
Za prilagodbu eksperimentalnim podacima korišten je model opisan u odjeljku 2.5.2. Pri tome je u jednadžbi (1.48) korišten form faktor za čestice sferoidnog oblika, te je za distribuciju veličine nehomogenosti korištena log-normalna raspodjela. Kao slobodni parametri prilagodbe odabrani su, faktor skaliranja intenziteta, vrijednost pozadinskog intenziteta konstantnog iznosa, upadni kut, te parametri log-normalne raspodjele. Primjer prilagodbe zajedno sa dobivenom raspodjelom nehomogenosti (umetak) prikazan je na slici 66.



Slika 66 *Primjer prilagodbe 1D raspodjele intenziteta relaciji (1.54). Za raspodjelu veličine pretpostavljena je log-normalna raspodjela. Raspodjela veličine dobivena prilagodbom prikazana je u umetku.*

Ako se pogleda raspodjela veličine nehomogenosti u materijalu kao funkcija upadnog kuta tj. dubine prodiranja u materijal vidi se da su dimenzije tih nehomogenost veće na samoj površini ili uz samu površinu tankog filma i da se smanjuju kako se ide prema podlozi. Slična ovisnost o upadnom kutu (dubini prodiranja) dobivena je i u slučaju GIWAXS mjerenja. Također sa povećanjem upadnog kuta raspodjela veličine postaje sve uža.

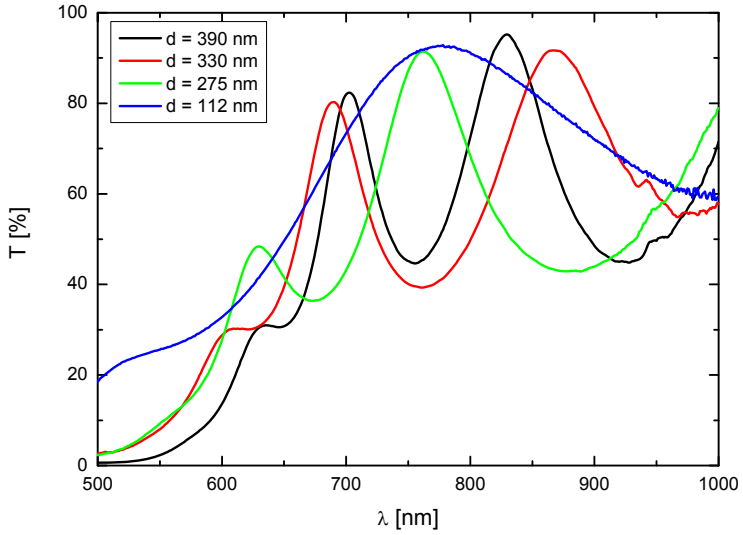
Također usporedba veličina dobivenih iz horizontalnih presjeka (paralelno sa površinom uzorka) i vertikalnih presjeka (okomito na površinu uzorka) sugerira da su te nehomogenosti u materijalu izdužene u smjeru paralelnom sa površinom. Glavni doprinos GISAXS signalu dolazi od površinskog sloja uzorka (najveća razlika u elektronskoj gustoći je na površini uzorka) gdje se nalaze najveći nanokristali. Veličine nehomogenosti u smjeru paralelnom sa površinom približno su jednake veličini velikih nanokristala koja je dobivena iz HRTEM mjerenja, dok je veličina nehomogenosti znatno manja u smjeru okomitom na površinu uzorka, što je u skladu sa činjenicom da nanokristali samo djelomično vire iznad površine tankog filma određujući njenu hrapavost. Nehomogenost na površini, zbog relativno velikog kontrasta u elektronskoj gustoći, daju najveći doprinos raspršenom signalu.



Slika 67 *Raspodjela veličine dobivena prilagodbom vertikalnih presjeka (q_y=konst.) (gore) i horizontalne presjeke (q_z=konst.) (dolje) za različite vrijednosti upadnog kuta odnosno dubine prodiranja.*

4.6. Rezultati mjerenja faktora transmisije (debljina, indeks loma, koeficijent apsorpcije)

Postupkom opisanim u poglavlju 3.3.2 iz izmjerenih faktora transmisije uzorka a-nc-Si:H (slika 68). Za usporedbu su prikazani faktori transmisije nekoliko uzoraka različitih debljina u rasponu od 190 nm do 390 nm. Uzorci veće debljine u skladu sa izrazom (1.32) imaju i veći broj interferentnih minimuma i maksimuma u danom području valnih duljina. Iz izmjerenih vrijednosti faktora transmisije izračunati su debljina, indeks loma i koeficijent apsorpcije slojeva a-nc-Si:H (poglavlje 3.3.2). Dobiveni rezultati sažeto su navedeni u tabeli 11.

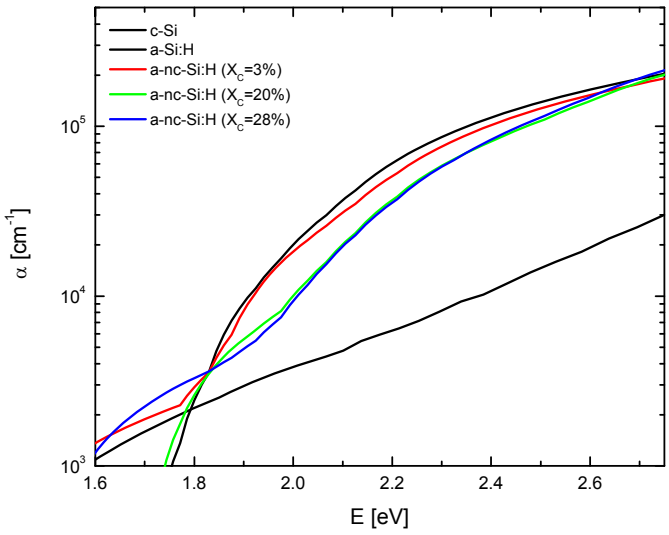


Slika 68 *Izmjereni faktori transmisije uzoraka a-nc-Si:H za različite vrijednosti debljine uzorka.*

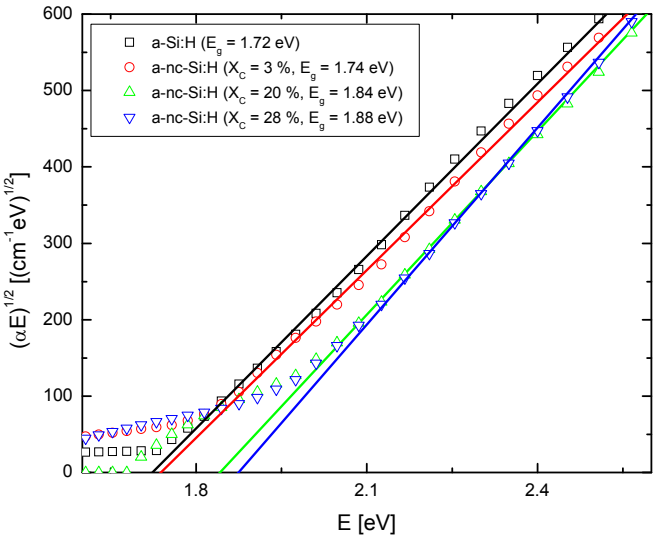
Dobivene vrijednosti za koeficijent apsorpcije u ovisnosti o energiji u usporedbi sa koeficijentom apsorpcije amorfnog i kristalnog silicija (slika 69) u području energija iznad vrijednosti energijskog procjepa nalaze se između vrijednosti karakterističnih za amorfni odnosno kristalni silicij. Vrlo su bliske vrijednostima za amorfni silicij i znatno veće u odnosu na kristalni silicij (red veličine), što je i razumljivo s obzirom na vrijednosti ukupne kristaliničnosti uzoraka (maksimalno do 40%). Za energije ispod energijskog procjepa koeficijent apsorpcije naglo pada ispod vrijednosti karakterističnih za kristalni silicij.

Tabela 11 *Rezultati analize izmjerenih faktora transmisije PUMA programom: d debljina,* $E_{g\,Tauc}$, $E_{g\,Cody}$ *Taucov i Codyev optički energijski procjep,* n_0 *indeks loma na beskonačnoj valnoj duljini.*

Uzorak	X_{silan} [%]	P [W/m^2]	d [nm]	$E_{g\,Tauc}$ [eV]	$E_{g\,Cody}$ [eV]	n_0
U01	90	80	390 ± 10	1.72 ± 0.02	1.69 ± 0.02	3.45 ± 0.05
U04	6	100	275 ± 10	1.81 ± 0.02	1.74 ± 0.02	3.13 ± 0.05
U05	6	100	110 ± 5	1.91 ± 0.03	1.53 ± 0.03	3.05 ± 0.05
U06	6	180	370 ± 10	1.79 ± 0.02	1.76 ± 0.03	3.31 ± 0.05
U07	6	100	370 ± 10	1.75 ± 0.02	1.69 ± 0.03	3.00 ± 0.05
U08	6	180	330 ± 10	1.82 ± 0.02	1.78 ± 0.05	3.26 ± 0.05
U09	5	130+100	112 ± 5	1.84 ± 0.02	1.76 ± 0.02	3.12 ± 0.05
U10	5	130	92 ± 5	1.88 ± 0.02	1.78 ± 0.01	2.60 ± 0.01
U11	5	150+130	106 ± 5	1.75 ± 0.02	1.63 ± 0.02	2.84 ± 0.02
U12	5	180+150+130	114 ± 5	1.90 ± 0.02	1.74 ± 0.06	2.73 ± 0.02



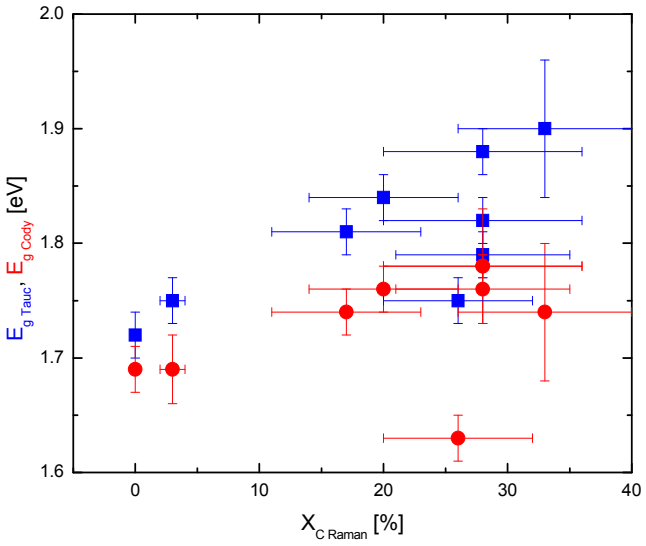
Slika 69 *Koeficijent apsorpcije a-nc-Si:H sa različitim volumnim udjelom nanokristalne faze, Za usporedbu su prikazani i koeficijenti apsorpcije potpuno amorfnog i monokristalnog silicija.*



Slika 70 *Tauc plot za dane uzorke a-nc-Si:H. Naznačene su i vrijednosti širine optičkog energijskog procjepa.*

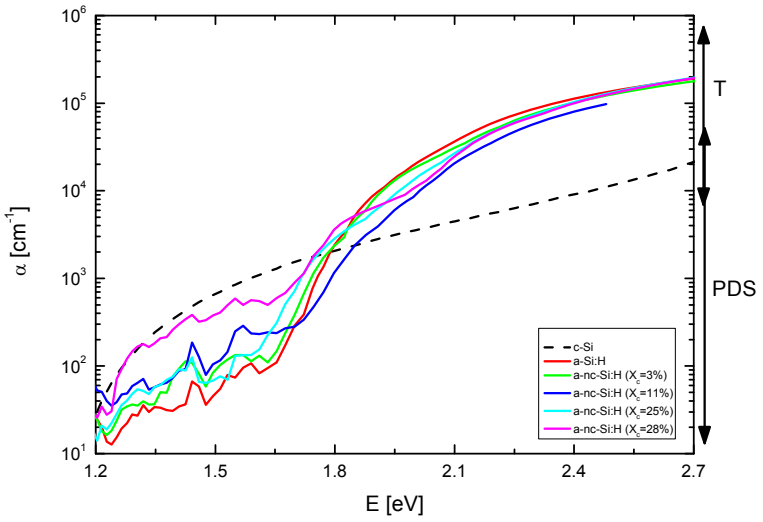
Crtanjem tzv. Taucovog grafa (slika 70) i prilagodbom linearnog dijela eksperimentalnih podataka uz korištenje izraza (1.16) izračunata je širina Taucovog energijskog procjepa. Na sličan način je uz korištenje izraza (1.17) određena vrijednosti Codyevog energijskog procjepa.

Sa povećanjem udjela nanokristalne faze povećava se i širina energijskog procjepa što bi značilo da nanokristalna faza ima veću širinu energijskog procjepa i od amorfnog i od kristalnog silicija. Kao što se vidi sa slike 71, porast optičkog procjepa sa porastom kristaliničnosti je evidentan i za Taucov (plave oznake) i za Codyev procjep, dakle neovisan o definiciji optičkog procjepa.

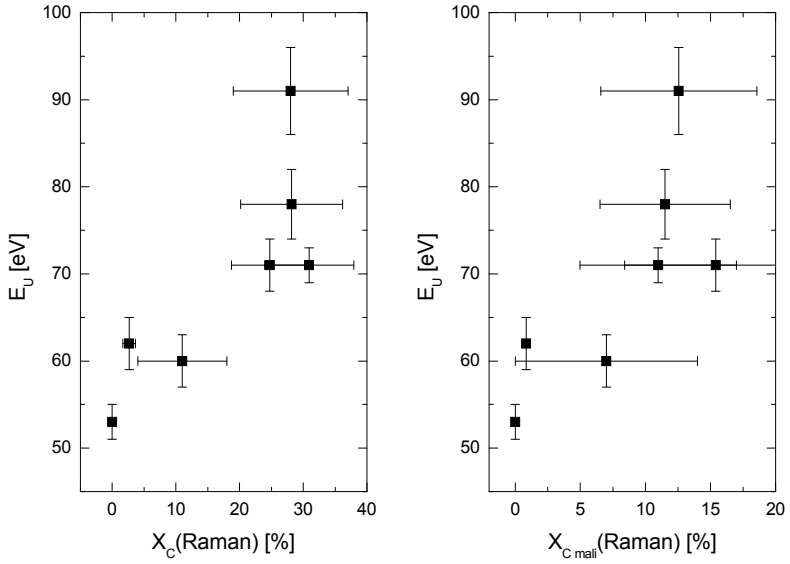


Slika 71 *Ovisnost širine energijskog procjepa o volumnom udjelu kristalne faze dobivenom iz mjerenja Ramanovom spektroskopijom. Naznačeni su rezultati za širinu procjepa koristeći Taucov i Codyev izraz.*

U području manjih vrijednosti energija (ispod energije optičkog procjepa) koeficijent apsorpcije je određen iz mjerenja fototermičkom otklonskom spektroskopijom i normiran na vrijednosti određene iz mjerenja faktora transmisije (slika 72). Kao što se može vidjeti sa slike 72 za vrijednosti energija ispod energijskog procjepa mogu se razlučiti dva područja. U prvom području koeficijent apsorpcije ima eksponencijalnu ovisnost o energiji. U tom tzv. Urbachovo područje spektralna ovisnost koeficijenta apsorpcije dana sa izrazom (1.15) karakterizirana je parametrom E_U koji se naziva Urbachova energija. Urbachova energija se interpretira kao širina područja lokaliziranih stanja (stanja u repovima) koja se protežu u zabranjenom području unutar energijskog procjepa. Veća energija E_U indicira veća odstupanja od srednje vrijednosti u materijalu. Povećanje kristaliničnosti u analiziranim uzorcima podrazumijeva porast broja nanokristala u materijalu, koji su različite veličine i orijentacije, kako je to pokazano rezultatima HRTEM-a i GISAXS-a. Zbog toga porast kristaliničnosti uzrokuje povećanje E_u, kao što je vidljivo iz slike 73.



Slika 72 *Koeficijent apsorpcije određen iz PDS mjerenja za različite vrijednosti kristaliničnosti. Za usporedbu je dodan i koeficijent apsorpcije kristalnog silicija.*



Slika 73 *Ovisnost Urbachove energije o ukupnoj Ramanovoj kristaliničnosti X_C, te o udjelu malih nanokristala $X_{C\ mali}$.*

Slično kao i kod usporedbe Urbachove energije sa ukupnim volumnim udjelom nanokristala, tako i za volumni udjel malih nanokristala vrijednost Urbachove energije raste sa povećanjem njihovog udjela. Sa povećanjem udjela malih nanokristala povećan je i omjer površina/volumen nanokristala, tako da do izražaja dolazi utjecaj defekata na graničnim

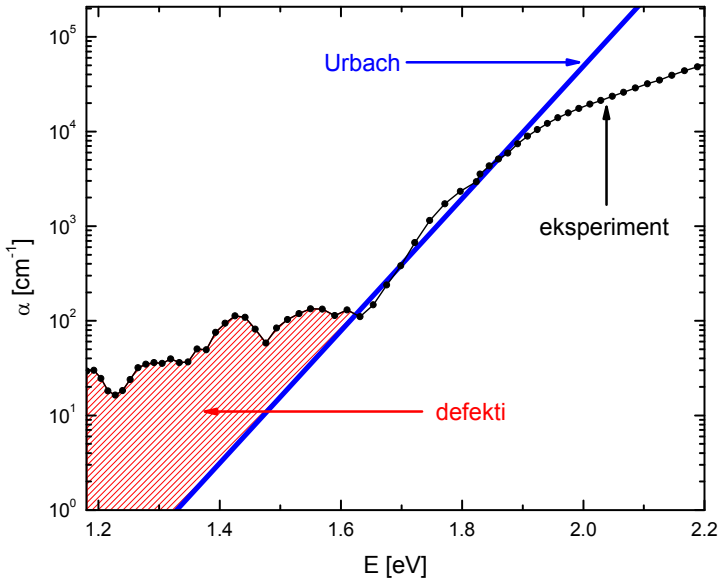
plohoma nanokristala sa amorfnom matricom. Odstupanje od Urbachovog izraza na manjim energijama se može povezati sa prisutnošću strukturnih defekata u obliku visećih veza („dangling bonds“) što je iskorišteno za procjenu broja defekata.

Gustoća defekata procijenjena je uz pretpostavku da se doprinos defekata apsorpciji može izračunati kao razlika mjerenog koeficijenta apsorpcije i apsorpcije povezane sa neuređenjem u materijalu (Urbachova apsorpcija) [80].

Pri tome je korišten izraz [81]:

$$N \propto \int_{E<E_g} \left[\alpha(E) - \alpha_{Urbach}(E)\right] dE \tag{2.22}$$

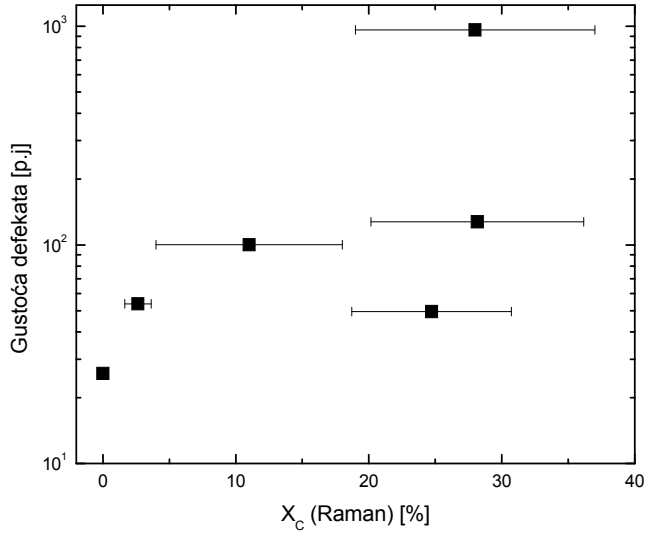
gdje je N gustoća defekata, $\alpha(E)$ izmjerena vrijednost koeficijenta apsorpcije, a $\alpha_{Urbach}(E)$ Urbachova apsorpcija dana izrazom (1.15). Integrira se preko energija manjih od širine optičkog procjepa E_g (slika 74).



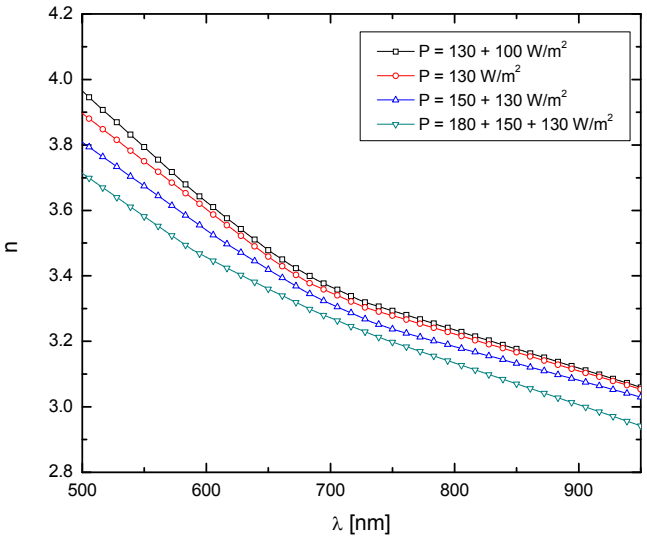
Slika 74 *Shematski prikaza doprinosa defekata ukupnom koeficijentu apsorpcije.*

Gustoća defekata se povećava sa porastom udjela nanokristalne faze (slika 75). To se može objasniti činjenicom da se sa povećanjem broja nanokristala uronjenih u amorfnu matricu

povećava i ukupna površina nanokristala, a time i broj površinskih defekata na graničnim plohama nanokristala i amorfne matrice.



Slika 75 *Gustoća defekata kao funkcija kristaliničnosti dobivene iz Ramanove spektroskopije određena prema izrazu (2.22).*

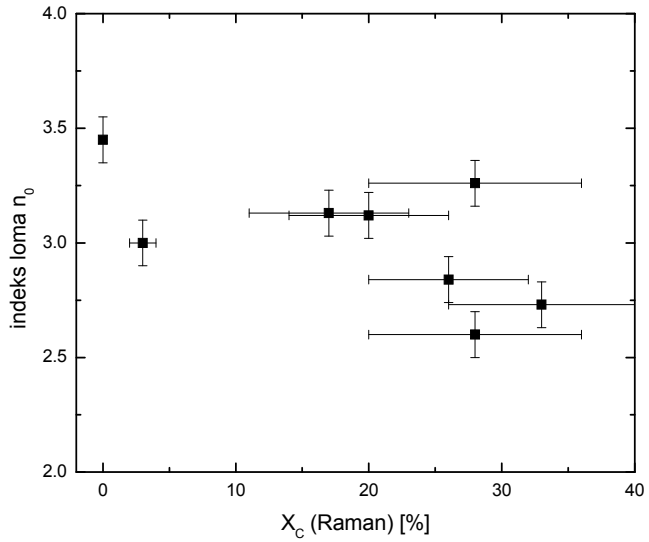


Slika 76 *Spektralan distribucija indeksa loma kao funkcija snage izboja pri konstantnoj koncentraciji silana (X_{silan} = 5 %).*

Spektralna ovisnost indeksa loma a-nc-Si:H uzoraka prikazana je na slici 76 kao funkcija snage izboja pri konstantnoj koncentraciji silana u radnom plinu i konstantnom tlaku. U vidljivom dijelu spektra indeks loma se smanjuje sa povećanjem valne duljine. Uzorci pripravljeni pri većoj snazi izboja u plazmi imaju manju vrijednost indeksa loma. S obzirom da je indeks loma izravno povezan sa gustoćom, ovaj rezultat upućuje na činjenicu da uzorci sa većim udjelom nanokristalne faze imaju manju gustoću.

Prilagodbom Cauchyevoj disperzijskoj relaciji (2.23) izračunate su vrijednosti parametra n_0 koji ima značenje indeksa loma za beskonačnu valnu duljinu (slika 77).

$$n(\lambda) = \frac{n_4}{\lambda^4} + \frac{n_2}{\lambda^2} + n_0 \tag{2.23}$$

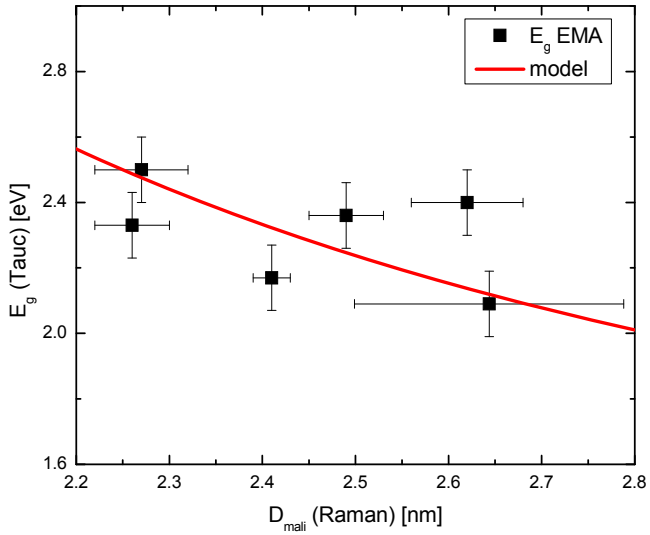


Slika 77 *Ovisnost indeksa loma (ekstrapolacija na beskonačnu valnu duljinu) u ovisnosti o kristaliničnost iz mjerenja Ramanovom spektroskopijom.*

Indeks loma a-nc-Si:H uzoraka je manji od indeksa loma potpuno amorfnog uzorka te se smanjuje sa volumnim udjelom nanokristalne faze što je povezano sa ugradnjom vodika na površini nanokristala.

Ako se pretpostavi da apsorpciji različito doprinose mali i veliki nanokristali, filmovi a-nc-Si:H se mogu modelirati kao smjesa tri faze: potpuno amorfne faze, malih nanokristala i velikih nanokristala. Koristeći pojednostavljeni izraz za aproksimaciju efektivnog medija (1.21) pri čemu je uzeto da je koeficijent apsorpcije velikih nanokristala jednak koeficijentu

apsorpcije kristalnog silicija, a za koeficijent apsorpcije amorfnog silicija su uzete vrijednosti dobivene u eksperimentu, izračunat je koeficijent apsorpcije malih nanokristala. Izračunate vrijednosti za širinu energijskog procjepa malih nanokristala prikazane su na slici 78 Za usporedbu je prikazan rezultat teorijskog modela dan izrazom (1.20). Širina optičkog energijskog procjepa se povećava sa smanjenjem nanokristala. Teorijski model predviđa proporcionalnost širine energijskog procjepa inverznoj vrijednosti kvadrata polumjera.



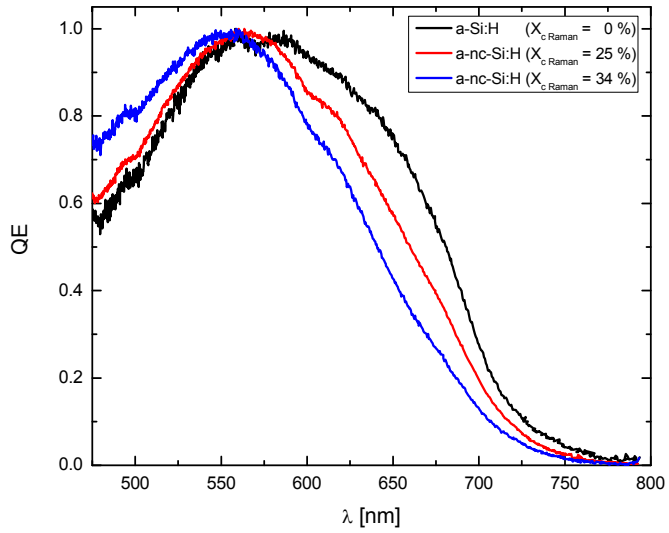
Slika 78 *Energija optičkog procjepa E_g u ovisnosti o srednjoj veličini malih nanokristala dobivenoj iz Ramanove spektroskopije Za usporedbu je prikazana prilagodba teorijskoj krivulja dana izrazom* (1.20) *(Uzeto je $E_{g\ bulk} = 1.12$ eV, $C = 1.75$ eV n m^2).*

Odstupanja od teorijskog modela moguća je posljedica ne uzimanja u obzir mogućeg pomaka energijskog procjepa uslijed povećanja/smanjenja ugradnje vodika u strukturu silicija. Također moguće je da na širinu procjepa utječe i činjenica da u računu nije uzeta u obzir raspodjela veličine nanokristala već je uzeta neka prosječna vrijednost.

4.7. Spektralni odziv sunčevih ćelija

Na slici 79 prikazana je izmjerena vanjska kvantna efikasnost sunčevih ćelija sa potpuno amorfnim intrinsičnim slojem i amorfno-nanokristalnim intrinsičnim slojem. Ako se pretpostavi da nanokristalni silicij ima jednak koeficijent apsorpcije kao i kristalni silicij, za očekivati je da se maksimum krivulje kvantne efikasnosti pomiče prema manjim vrijednostima energije (prema maksimumu za polikristalni silicij) kako se povećava udjel kristalne faze, no događa se upravo suprotno: maksimum se pomiče prema većim energijama (slika 80, lijevo).

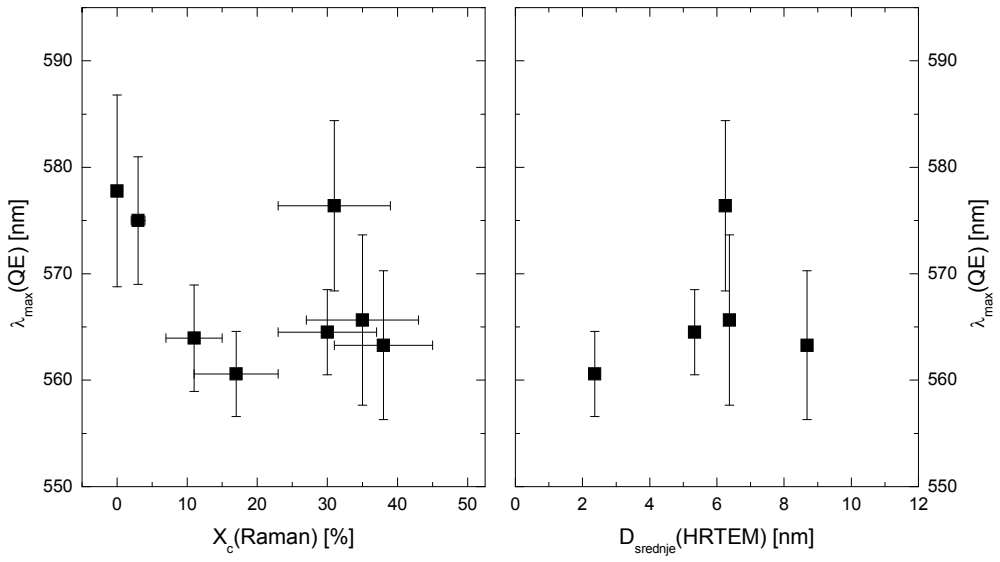
Rezultati su u skladu sa mjerenjima koeficijenta apsorpcije tj. optičkog energijskog procjepa. Sunčeva ćelija sa a-nc-Si:H intrinsičnim slojem koji ima najveću širinu optičkog energijskog procjepa ima i najveći plavi pomak maksimuma kvantne efikasnosti (prema manjim valnim duljinama, tj. većim energijama). To potvrđuje činjenica da nanokristalna faza ima potpuno različitu spektralnu distribuciju koeficijenta apsorpcije od one monokristalnog silicija što se može objasniti kvantnim efektima povezanim sa malim veličinama nanokristala.



Slika 79 *Izmjerena kvantna efikasnost sunčevih ćelija amorfnog i amorfno-nanokristaliničnog silicija za različite vrijednosti kristaliničnosti.*

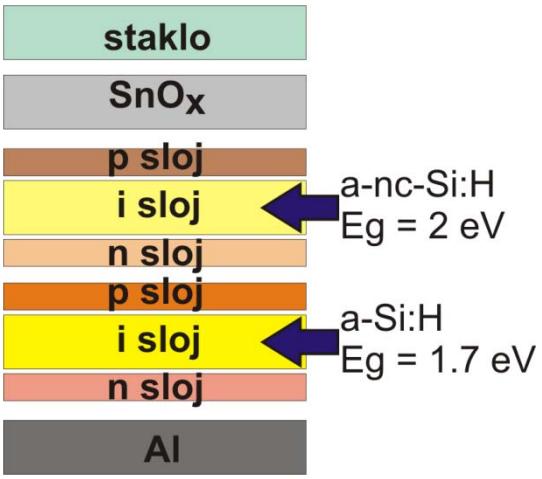
Na taj način (promjenom optičkih svojstava intrinsičnog sloja tj. širine optičkog energijskog procjepa) moguće je mijenjati spektralno područje u kojem je sunčeva ćelija najefikasnija.

Svi uzorci a-nc-Si:H imaju maksimum kvantne efikasnosti pomaknut prema manjim valnim duljinama (plavi pomak) u odnosu na čisti amorfni silicij i polikristalni silicij, ali taj pomak nije određen samo udjelom nanokristalne faze već i sa drugim parametrima kao što je veličina nanokristala, širina i oblik raspodjele veličine nanokristala i dr. (slika 80). Ova činjenica potvrđuje pretpostavku da nanokristali sudjeluju u fotonaponskoj pretvorbi što otvara široke mogućnosti upotrebe u formiranju sunčevih ćelija treće generacije, sto će biti predmet daljnjih istraživanja.



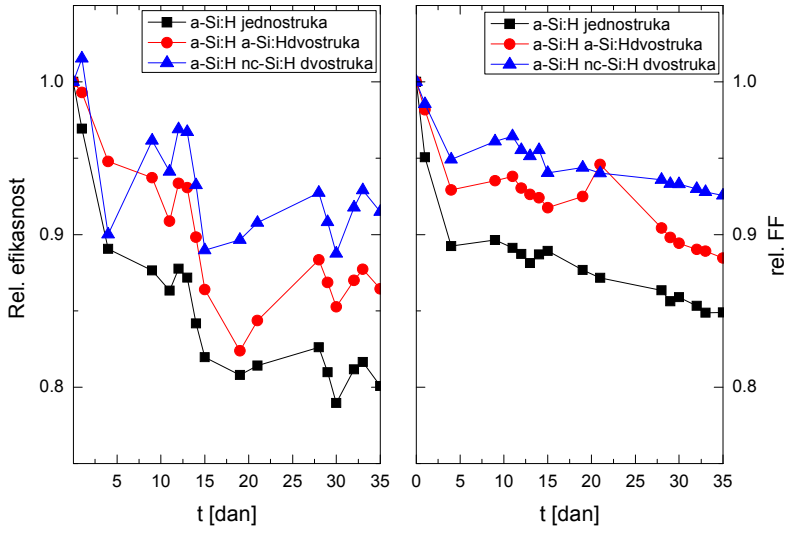
Slika 80 *Položaj maksimuma kvantne efikasnosti u ovisnosti o Ramanovoj kristaliničnosti (lijevo) i srednjoj vrijednosti veličine nanokristala (desno).*

Ta činjenica može se iskoristiti pri modeliranju (konstruiranje) višeslojnih sunčevih ćelija (tandem i sl.) tako da se p-i-n strukture sa padajućim vrijednostima širine energijskog procjepa slože jedna na drugu kao što je to prikazano na slici 81 za slučaj a-nc-Si:H / a-Si:H tandem sunčeve ćelije. Na taj način može se učinkovitije pokriti cijeli sunčev spektar.



Slika 81 *Struktura dvostruke sunčeve ćelije: gornja p-i-n struktura kao intrinsični sloj ima a-nc-Si:H sloj, dok donja p-i-n struktura ima kao intrinsični sloj a-Si:H.*

Pored toga sunčeve ćelije koje u svojoj strukturi imaju ugrađen nanokristalni silicij pokazale su bolju otpornost na degradaciju tijekom izlaganja svjetlu u odnosu na sunčevu ćeliju amorfni silicij. To je pokazano na primjeru promijene efikasnosti i „fill factora“ tijekom izlaganja sunčevom svjetlu jednostruke sunčeve ćelije amorfnog silicija, dvostruke sunčeve ćelije amorfnog silicija i dvostruke sunčeve ćelije a-nc-Si:H/a-Si:H.



Slika 82 *Usporedba degradacije efikasnosti η i „fill faktor“ FF tijekom izlaganja sunčevom svjetlu prvih 35 dana za standardnu a-Si:H sunčevu ćeliju, te a-Si:H/ a-Si:H i a-Si:H/nc-Si:H dvostruke sunčevu ćeliju.*

Efikasnost i „fill factor“ sunčeve ćelije definirani su izrazima [3]:

$$\eta = \frac{J_m U_m}{P_i} = \frac{(FF) J_{SC} U_{OP}}{P_i} \tag{2.24}$$

$$FF = \frac{J_{SC} U_{OP}}{J_m U_m} \tag{2.25}$$

gdje su J_m izlazna gustoća struje i U_m izlazni napon pri maksimalnoj izlaznoj snazi sunčeve ćelije, P_i snaga sučevog zračenja koje pada na sunčevu ćeliju, J_{SC} gustoća struje kratkog spoja, U_{OP} napon otvorenog kruga.

Do značajniji pada vrijednosti efikasnosti i „fill facktora“ za sva tri tipa sunčevih ćelija dolazi u prvih nekoliko dana izlaganja sunčevom svjetlu. Degradacija je najizraženija za jednostruku sunčevu ćeliju amorfnog silicija, dok je dvostruka sunčeva ćelija a-nc-Si:H/a-Si:H pokazala najbolju otpornost na degradaciju.

5. Zaključci

Na sustavu za pripremu tankih filmova amorfnog silicija sa vodikom PECVD metodom, uz izmijenjene parametre depozicije pripremljeni su slojevi amorfno-nanokristalnog silicija sa vodikom. Jako razrijeđena smjesa radnog plina silana sa vodikom (oko 95% vodika) i povišena snaga izboja u plazmi rezultirali su formiranjem slojeva čiju strukturu karakterizira formiranje nanokristala silicija u matrici amorfnog silicija. Debljina pripremljenih slojeva kretala se u rasponu od 100 nm do 400 nm.

Strukturna istraživanja su pokazala da se rast slojeva a-nc-Si:H može dobro opisati procesima depozicije i jetkanja. U početnom stadiju formiranja sloja na podlozi raste potpuno amorfni sloj silicija u kojem se onda procesima jetkanja sa površine uklanjaju slabo vezani atomi silicija, a zamjenjuju ih drugi atomi silicija koji se jače vežu na površinske atome. Na taj način nastaje uređena struktura i formiraju se jezgre iz kojih se formiraju nanokristali. Formirani slojevi su potpuno amorfni uz podlogu, a prema površini im se povećava udio i veličina nanokristala uronjenih u amorfnu matricu. Veličina formiranih nanokristala kretala se u rasponu od 1 nm do 30 nm sa prosječnom vrijednošću manjom od 10 nm i log-normalnom raspodjelom veličine, dok se kristaliničnost pripremljenih slojeva kretala u rasponu od potpuno amorfnog do udjela nanokristalne faze od 38 % za uzorke pripremljene pri najmanjoj koncentraciji silana u radnom plinu (5%) i najvećoj snazi izboja ($180 W/m^2$).

Posljedica ovakve strukture su optička svojstva koja su različita od svojstava amorfnog silicija i od makroskopskog kristala silicija. Koeficijent apsorpcije u vidljivom dijelu spektra je usporediv sa onim potpuno amorfnog silicija, a za red veličine ili dva veći od makroskopskog kristala silicija. Širina optičkog procjepa a-nc-Si:H slojeva je veća od onog u amorfnom (1.7 eV) i kristalnom siliciju (1.1 eV) i raste sa povećanjem udjela nanokristalne faze do vrijednosti 2.1 eV za uzorke sa najvećim udjelom kristalne faze (38%). Navedena optička svojstva dovedena su u vezu sa volumnim udjelom i veličinom nanokristala silicija vrlo malih dimenzija ($d < 5$ nm) uronjenih u matricu amorfnog silicija. Zbog malih dimenzija, nanokristali pokazuju efekte kvantnog ograničenja koji odgovaraju 3D kvantnim točkama, a očituju se u pomicanju širine energijskog procjepa prema većim energijama sa smanjenjem veličine nanokristala.

Na osnovu rezultata mjerenja koeficijent apsorpcije ispod energije optičkog procjepa pokazano je da se gustoća stanja u procjepu koja odgovaraju visećim vezama i defektima

povećava sa povećanjem udjela nanokristalne faze. To je u skladu sa činjenicom da je najveći dio takvih visećih veza i defekata smješten na površini nanokristala, a njihova ukupna površina se povećava sa brojem nanokristala.

Rezultati mjerenja kvantne efikasnosti sunčevih ćelija su u skladu sa pripadnom distribucijom koeficijenta apsorpcije. Tako je za uzorak sa najvećim udjelom nanokristalne faze (38 %) postignut je pomak valne duljine maksimuma kvantne efikasnosti od 20 nm u odnosu na amorfni silicij ($\lambda_{\max} = 580\,nm$). Plavi pomak maksimuma kvantne efikasnosti se može povezati sa povećanjem udjela i smanjenjem veličine nanokristala u strukturi intrinsičnog sloja sunčeve ćelije, što dokazuje da nanokristali učestvuju u generacijsko-rekombinacijskim procesima fotonaponske ćelije.

S obzirom da im je koeficijent apsorpcije komparabilan onom amorfnog silicija, da im se širina optičkog procjepa može varirati od 1.7 eV do 2.1 eV, da im je kvantna efikasnost pomaknutu prema manjim valnim duljinama u odnosu na amorfni i polikristalni silicij, slojeve a-nc-Si:H je moguće primijeniti u višestrukim sunčevim ćelijama treće generacije gdje bi se ugrađivali kao intrinsični sloj u prvoj p-i-n strukturu sa najširim energijskim procjepom.

6. Bibliografija

1. Mehta, S. *PV News Annual Data Collection Results: 2010 Cell, Module Production Explodes Past 20 GW*. 2011; Available from: http://www.greentechmedia.com/articles/read/pv-news-annual-data-collection-results-cell-and-module-production-explode-p/.

2. Schropp, R.E.I. and M. Zeman, *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modeling, Materials and Device Technology*. Electronic Materials: Science & Technology. 1998, New York: Springer. 232.

3. Goetzberger, A. and V.U. Hoffmann, *Photovoltaic Solar Energy Generation*. 2005: Springer.

4. Staebler, D.L. and C.R. Wronski, *Optically induced conductivity changes in discharge-produced hydrogenated amorphous silicon.* Journal of Applied Physics, 1980. **51**(6): p. 3262-3268.

5. Green, M.A., *Third generation photovoltaics : advanced solar energy conversion / Martin A. Green*. Springer series in photonics ; v 5. 2003, Berlin ; New York :: Springer.

6. Conibeer, G., et al., *Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells.* Thin Solid Films, 2008. **516**(20): p. 6748-6756.

7. Buljan, M., et al., *Grazing-incidence small-angle X-ray scattering: application to the study of quantum dot lattices.* Acta Crystallographica Section A, 2012. **68**(1): p. 124-138.

8. Belyakov, V.A., et al., *Silicon Nanocrystals: Fundamental Theory and Implications for Stimulated Emission.* Advances in Optical Technologies, 2008. **2008**: p. 32.

9. Achiq, A., et al., *Growth control and properties of microcrystallized silicon films deposited by hydrogen plasma sputtering.* Thin Solid Films, 1997. **296**(1–2): p. 15-18.

10. Bera, S.K. and et al., *Quantum size effect in silicon nanocrystals prepared by dc magnetron sputtering.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2001. **34**(3): p. 273.

11. Shroppp, R.E.I. and M. Zeman, *Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: modeling materials and device technology*. 1998, Boston/Dordrecht/London: Kluwer Academic Publishers.

12. Heavens, O.S., *Optical Properties of Thin Solid Films*. 1955: Dover Publications.

13. Sapoval, B. and C. Hermann, *Physics of Semiconductors*. 2003: Springer.

14. Sweenor, D.E., K. Stephen, and B.E. Foutz, *On defining the optical gap of an amorphous semiconductor: an empirical calibration for the case of hydrogenated amorphous silicon.* Solid State Communications, 1999. **110**(5): p. 281-286.

15. Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium.* physica status solidi (b), 1966. **15**(2): p. 627-637.

16. Cody, G.D., B.G. Brooks, and B. Abeles, *Optical absorption above the optical gap of amorphous silicon hydride.* Solar Energy Materials, 1982. **8**(1–3): p. 231-240.

17. Sancho-Parramon, J. and V. Janicki, *Effective medium theories for composite optical materials in spectral ranges of weak absorption: the case of Nb 2 O 5 –SiO 2 mixtures.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. **41**(21): p. 215304.

18. Park, N.-M., et al., *Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride.* Physical Review Letters, 2001. **86**(7): p. 1355.

19. Richter, H., Z.P. Wang, and L. Ley, *The one phonon Raman-spectrum in microcrystalline silicon.* Solid State Communications, 1981. **39**(5): p. 625-629.

20. Campbell, I.H. and P.M. Fauchet, *The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman-spectra of crystalline semiconductors.* Solid State Communications, 1986. **58**(10): p. 739-741.

21. Fauchet, P.M. and I.H. Campbell, *Raman spectroscopy of low-dimensional semiconductors.* Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 1988. **14**(4 supp 1): p. 79-101.

22. Zi, J., K.M. Zhang, and X.D. Xie, *Comparison of models for Raman spectra of Si nanocrystals.* Physical Review B, 1997. **55**(15): p. 9263-9266.

23. Gajovic, A., et al., *Correlating Raman-spectroscopy and high-resolution transmission-electron-microscopy studies of amorphous/nanocrystalline multilayered silicon thin films.* Thin Solid Films, 2009. **517**(18): p. 5453-5458.

24. Gullanar, M.H., et al., *Effect of phosphorus doping on the structural properties in nc-Si:H thin films.* Journal of Crystal Growth, 2003. **256**(3-4): p. 254-260.

25. Gracin, D., et al., *Analysis of amorphous-nano-crystalline multilayer structures by optical, photo-deflection and photo-current spectroscopy.* Micron, 2009. **40**(1): p. 56-60.

26. Bottani, C.E., et al., *Raman, optical-absorption, and transmission electron microscopy study of size effects in germanium quantum dots.* Applied Physics Letters, 1996. **69**(16): p. 2409-2411.

27. Gracin, D., et al., *Spectral response of amorphous-nano-crystalline silicon thin films.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(19-25): p. 2286-2290.

28. Swanepoel, R., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon.* Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1983. **16**(12): p. 1214.

29. Salamon, K., *Raspršenje x-zračenja s površina pri malom upadnom kutu: istraživanje nanostrukture i morfologije površinskih tankih heterogenih slojeva*, in *Prirodoslovno-matematički fakultet*. 2009, Sveučilište u Zagrebu: Zagreb. p. 93.

30. Parratt, L.G., *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays.* Physical Review, 1954. **95**(2): p. 359.

31. *GISAXS study of cavities and {113} defects induced by neon and helium implantation in silicon.* Journal of Applied Crystallography, 2007. **40**(s1): p. s350-s354.

32. Renaud, G., R. Lazzari, and F. Leroy, *Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering.* Surface Science Reports, 2009. **64**(8): p. 255-380.

33. Pietsch, U., V. Holy, and T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering*. 2004, New York: Springer-Verlag.

34. Yoneda, Y., *Anomalous Surface Reflection of X Rays.* Physical Review, 1963. **131**(5): p. 2010.

35. Lazzari, R., *IsGISAXS: a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands.* Journal of Applied Crystallography, 2002. **35**(4): p. 406-421.

36. Glater, O. and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, ed. O. Glater and O. Kratky. 1982, London: Academci Press.

37. Jackson, J.D., *Classical Electrodynamics*. 3rd edition ed. Vol. 2012. 1998.

38. Gullikson, E. *X-Ray Interactions With Matter*. 2010 [cited 2012; Available from: http://henke.lbl.gov/optical_constants/.

39. Gracin, D., et al., *The influence of substrate morphology on the growth of thin silicon films: A GISAXS study.* Thin Solid Films, 2007. **515**(14): p. 5615-5619.

40. Matsuda, A., *Thin-Film Silicon –Growth Process and Solar Cell Application&#8211.* Japanese Journal of Applied Physics. **43**(Copyright (C) 2004 The Japan Society of Applied Physics): p. 7909.

41. Tsai, C.C., et al., *Control of silicon network structure in plasma deposition.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1989. **114, Part 1**(0): p. 151-153.

42. Gracin, D., et al., *Study of amorphous nanocrystalline thin silicon films by grazing-incidence small-angle X-ray scattering.* Journal of Applied Crystallography, 2007. **40**: p. S373-S376.

43. Ali, A.M., *Enhancing optical properties of nanocrystalline silicon films with air exposure.* Materials Science in Semiconductor Processing, 2008. **11**(4): p. 137-145.

44. Kip, B.J. and R.J. Meier, *Determination of the Local Temperature at a Sample during Raman Experiments Using Stokes and Anti-Stokes Raman Bands.* Appl. Spectrosc., 1990. **44**(4): p. 707-711.

45. Amenitsch, H., S. Bernstorff, and P. Laggner, *High-flux beamline for small-angle x-ray scattering at ELETTRA.* Review of Scientific Instruments, 1995. **66**(2): p. 1624.

46. Lausi, A., et al., *The MCX project: a powder Diffraction beamline at ELETTRA.* Synchrotron Radiation in Natural Science, 2006. **5**(1-2): p. 5.

47. Birgin, E.G., I. Chambouleyron, and J.M. Martínez, *Estimation of the Optical Constants and the Thickness of Thin Films Using Unconstrained Optimization.* Journal of Computational Physics, 1999. **151**(2): p. 862-880.

48. Andrade, R., et al., *Estimation of the thickness and the optical parameters of several stacked thin films using optimization.* Appl. Opt., 2008. **47**(28): p. 5208-5220.

49. Vaněček, M., et al., *Direct measurement of the gap states and band tail absorption by constant photocurrent method in amorphous silicon.* Solid State Communications, 1981. **39**(11): p. 1199-1202.

50. Jackson, W.B., N.M. Johnson, and D.K. Biegelsen, *Density of gap states of silicon grain boundaries determined by optical absorption*. Vol. 43. 1983: AIP. 195-197.

51. Sell, J.A., *Photothermal investigations of solids and fluids*. 1989: Academic Press.

52. Education, P. 2011; Available from: http://pvcdrom.pveducation.org/CELLOPER/QUANTUM.HTM.

53. Wikipedia. *Quantum efficiency of a solar cell*. 2011 [cited 2011; Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Solarcelliqe.png.

54. Juraić, K., et al., *Structural analysis of amorphous-nanocrystalline silicon thin films by grazing incidence X-ray diffraction.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012(0).

55. ImageJ. *http://rsbweb.nih.gov/ij/*. 2011; Available from: http://rsbweb.nih.gov/ij/.

56. Gajovic, A., et al., *Nanostructure of thin silicon films by combining HRTEM, XRD and Raman spectroscopy measurements and the implication to the optical properties.* Applied Surface Science, 2008. **254**(9): p. 2748-2754.

57. Espiau de Lamaëstre, R. and H. Bernas, *Significance of lognormal nanocrystal size distributions.* Physical Review B, 2006. **73**(12): p. 125317.

58. El Feninat, F., et al., *Quantitative assessment of surface roughness as measured by AFM: application to polished human dentin.* Applied Surface Science, 2001. **183**(3–4): p. 205-215.

59. Electronica, N. *WSxM software*. 2010; Available from: http://www.nanotec.es/products/wsxm/index.php.

60. Djerdj, I., et al., *Structural analysis of monolayered and bilayered SnO2 thin films.* Surface and Coatings Technology, 2012(0).

61. Morales, M., et al., *Structural and microstructural characterization of nanocrystalline silicon thin films obtained by radio-frequency magnetron sputtering.* Journal of Applied Physics, 2005. **97**(3): p. 034307.

62. Vallat-Sauvain, E., et al., *Evolution of the microstructure in microcrystalline silicon prepared by very high frequency glow-discharge using hydrogen dilution.* Journal of Applied Physics, 2000. **87**(6): p. 3137-3142.

63. Fujiwara, H., M. Kondo, and A. Matsuda, *Real-time spectroscopic ellipsometry studies of the nucleation and grain growth processes in microcrystalline silicon thin films.* Physical Review B, 2001. **63**(11): p. 115306.

64. Binetti, S., et al., *Nanocrystalline silicon films grown by low energy plasma enhanced chemical vapor deposition for optoelectronic applications.* Thin Solid Films, 2005. **487**(1-2): p. 19-25.

65. Niikura, C., et al., *Microcrystalline silicon films deposited by hot-wire CVD for solar cells on low-temperature substrate.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001. **66**(1–4): p. 421-429.

66. Zhao, Z.X., et al., *Nanocrystalline silicon thin films deposited by high-frequency sputtering at low temperature.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005. **86**(1): p. 135-144.

67. Zhao, X., et al., *Formation and electronic states of Si nanocrystallites in amorphous Si.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **198-200**(Part 2): p. 847-852.

68. Droz, C., et al., *Relationship between Raman crystallinity and open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004. **81**(1): p. 61-71.

69. Anbarasan, P., et al., *Spectral and Morphological Studies of Nanocrystalline Silicon Thin Films Synthesized by PECVD for Solar Cells.* SILICON, 2010. **2**(1): p. 7-17.

70. He, Y., et al., *The structure and properties of nanosize crystalline silicon films.* Journal of Applied Physics, 1994. **75**(2): p. 797.

71. Wei, W., et al., *Raman spectra of intrinsic and doped hydrogenated nanocrystalline silicon films.* Vacuum, 2007. **81**(5): p. 656-662.

72. Wehrspohn, R.B., et al., *Relative importance of the Si--Si bond and Si--H bond for the stability of amorphous silicon thin film transistors.* Journal of Applied Physics, 2000. **87**(1): p. 144-154.

73. Wei, W., et al., *Structural effect on intrinsic stress in nanocrystalline Si:H films.* Vacuum, 2011. **86**(2): p. 151-155.

74. Christova, K., et al., *Structure-related strain and stress in thin hydrogenated microcrystalline silicon films.* Journal of Physics: Conference Series, 2010. **253**(1): p. 012056.

75. Feenstra, K.F., R.E.I. Schropp, and W.F. Van der Weg, *Deposition of amorphous silicon films by hot-wire chemical vapor deposition.* Journal of Applied Physics, 1999. **85**(9): p. 6843-6852.

76. Hao, X.J. and et al., *Effects of boron doping on the structural and optical properties of silicon nanocrystals in a silicon dioxide matrix.* Nanotechnology, 2008. **19**(42): p. 424019.

77. Quaas, M., C. Eggs, and H. Wulff, *Structural studies of ITO thin films with the Rietveld method.* Thin Solid Films, 1998. **332**(1-2): p. 277-281.

78. Cerqueira, M.F., J.A. Ferreira, and G.J. Adriaenssens, *Structural studies and influence of the structure on the electrical and optical properties of microcrystalline silicon thin films produced by RF sputtering.* Thin Solid Films, 2000. **370**(1-2): p. 128-136.

79. Matsuda, A., *Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas.* Thin Solid Films, 1999. **337**(1–2): p. 1-6.

80. Cavalcoli, D., M. Rossi, and A. Cavallini, *Defect states in nc-Si:H films investigated by surface photovoltage spectroscopy.* Journal of Applied Physics, 2011. **109**(5): p. 053719-6.

81. Jackson, W.B. and N.M. Amer, *Direct measurement of gap-state absorption in hydrogenated amorphous silicon by photothermal deflection spectroscopy.* Physical Review B, 1982. **25**(8): p. 5559-5562.

7. Životopis

Krunoslav Juraić

Rođen 19. prosinca 1977. u Pakracu, Hrvatska

Obrazovanje

- 2005 – 2012 Poslijediplomski studij fizike (Fizika čvrstog stanja), Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagreb
- 1996 – 2003 Fizka (dipl.inž fizike), Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagreb
- 1992 – 1996 Opća gimnazija, Daruvar

Radno iskustvo

- 2005 – Institut Ruđer Bošković, Zavod za fiziku materijala, asistent (znanstveni novak) (rad na znanstvenom projektu "Tanki filmovi legura silicija na prijelazu iz amorfne u uređenu strukturu".
- 2003– 2005 : Ruđer Bošković, Zavod za fiziku materijala, stručni suradnik na FW6 Europskom projektu: „Production process for industrial fabrication of Low Price Amorphous-Microcrystalline Silicon solar cells"

8. Popis objavljenih CC radova

1. Juraić, Krunoslav; Gracin, Davor; Djerdj, Igor; Lausi, Andrea; Čeh, Miran; Balzar, Davor, Structural Analysis of Amorphous-Nanocrystalline Silicon Thin Films by Grazing Incidence X-ray Diffraction, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 284 (2012) 78-82.

2. Turković, Aleksandra; Dubček, Pavo; Juraić, Krunoslav; Rakić, Mario; Bernstorff, Sigrid, SAXS/DSC/WAXD Study of γ -irradiated Polymer Electrolyte for Zn Rechargeable Nanostructured Galvanic Cells, Journal of inorganic and organometallic polymers and materials, 21 (2011) 706-710.

3. Juraić, Krunoslav; Gracin, Davor; Šantić, Branko; Meljanac, Daniel; Zorić, Nedeljko; Gajović, Andreja; Dubček, Pavo; Bernstorf, Sigrid; Čeh, Miran, GISAXS and WAXS analysis of amorphous-nanocrystalline silicon thin films, Nuclear instruments & methods in physics research. Section B: Beam interactions with materials and atoms, 268 (2010) 259-262.

4. Sancho-Parramon, Jordi; Janicki, Vesna; Dubček, Pavo; Karlušić, Marko; Gracin, Davor; Jakšić, Milko; Bernstorff, Sigrid; Meljanac, Daniel; Juraić, Krunoslav, Optical and structural properties of silver nanoparticles in glass matrix formed by thermal annealing of field assisted film dissolution, Optical materials, 32 (2010) 510-514.

5. Gajović, Andreja; Gracin, Davor; Juraić, Krunoslav; Sancho-Parramon, Jordi; Čeh, Miran, Correlating Raman-spectroscopy and high-resolution transmission-electron-microscopy studies of amorphous/nanocrystalline multilayered silicon thin films, Thin Solid Films, 517 (2009) 5453-5458.

6. Gracin, Davor; Etlinger, Božidar; Juraić, Krunoslav; Gajović, Andreja; Dubček, Pavo; Bernstorff, Sigrid, DC Conductivity of Amorphous-nanocrystalline Silicon Thin films, Vacuum, 84 (2009) 243-246.

7. Gracin, Davor; Sancho-Parramon, Jordi; Juraić, Krunoslav; Gajović, Andreja; Čeh, Miran, Analysis of amorphous-nanocrystalline multilayer structures by optical, photo-deflection and photocurrent spectroscopy, Micron, 40 (2009) 56-60.

8. Šantić, Branko; Gracin, Davor; Juraić, Krunoslav, Method for the measurement of the refractive index of thick solid and liquid layers, Applied optics, 48 (2009) 4430-4436.

9. Gajović, Andreja; Gracin, Davor; Djerdj, Igor; Tomašić, Nenad; Juraić, Krunoslav; Su, Dang Sheng, Nanostructure of thin silicon films by combining HRTEM, XRD and Raman spectroscopy measurements and the implication to the optical properties. Applied surface science, 254 (2008) 2748-2754.

10. Gracin, Davor; Gajović, Andreja; Juraić, Krunoslav; Čeh, Miran; Remes, Zdenek; Poruba, Aleš; Vanecek, Milan,Spectral response of amorphous-nanocrystalline silicon thin films, Journal of Non-Crystalline Solids, 354 (2008) 2286-2290.

11. Gracin, Davor; Juraić, Krunoslav; Gajović, Andreja; Dubček, Pavo; Devilee, Cecli; Muffler, Hans Joachim; Soppe, Wim, J.; Bernstorff, Sigrid, The structural ordering of thin silicon films at the amorphous to nano-crystalline phase transition by GISAXS and Raman spectroscopy, Renewable energy, 33 (2008) 326-330.

12. Gracin, Davor; Bernstorff, Sigrid; Dubček, Pavo; Gajović, Andreja; Juraić, Krunoslav, Study of amorphous nanocrystalline thin silicon films by grazing-incidence small-angle X-ray scattering, Journal of Applied Crystallography, 40 (2007) 373-376.

13. Gracin, Davor; Bernstorff, Sigrid; Dubček, Pavo; Gajović, Andreja; Juraić, Krunoslav, The influence of substrate morphology on growth of thin silicon films by GISAXS, Thin Solid Films, 515 (2007) 5615-5619.

14. Gracin, Davor; Etlinger, Božidar; Juraić, Krunoslav; Gajović, Andreja; Dubček, Pavo; Bernstorff, Sigrid,The DC conductivity and structural ordering of thin silicon films at the amorphous to nano-crystalline phase transition, Vacuum, 82 (2007) 205-208.

15. Gracin, Davor; Juraić, Krunoslav; Gajović, Andreja; Dubček, Pavo; Djerdj, Igor; Tomašić, Nenad; Krajinović, Sanja; Milun, Milorad; Bernstorff, Sigrid, The influence of post deposition plasma treatment on SnOx structural properties, Vacuum, 82 (2007) 266-269.

16. Gracin, Davor; Juraić, Krunoslav; Dubček, Pavo; Gajović, Andreja; Bernstorff, Sigrid, The Nano-structural Propeties of Hydrogenated a-Si and Si-C Thin Films Alloys by GISAXS and Vibrational Spectroscopy, Applied surface science, 252 (2006) 5598-5601 .

17. Gracin, Davor; Juraić, Krunoslav; Bogdanović Radović, Ivančica, Estimation of amorphous silicon thin films density by optical methods, Vacuum, 80 (2005) 146-150.

18. Gracin, Davor; Juraić, Krunoslav; Dubček, Pavo; Gajović, Andreja; Bernstorff, Sigrid, Analysis of the nano-structural properites of thin film Silicon-Carbon alloys, Vacuum, 80 (2005) 98-101.

19. Gracin, Davor; Dubček, Pavo; Zorc, Hrvoje; Juraić, Krunoslav. Mediun Range Ordering of Amorphous Silicon-Carbon Alloys Studied by GISAXS Spectroscopy and IBA, Thin Solid Films, 459 (2004) 216-219.