



Uniwersytet Warszawski

Wydział Fizyki

ul. Pasteura 7, 02-093 Warszawa

tel.: (22) 55 46 827, fax.: (22) 55 46 882

e-mail: sekretariat@igf.fuw.edu.pl

www.igf.fuw.edu.pl

Prof. dr hab. Tomasz Szoplik

tszoplik@mimuw.edu.pl

Tel: 22 55 46 822

Warszawa, 12 marca 2016

Recenzja

pracy doktorskiej

"Otrzymywanie i charakteryzacja ogniw fotowoltaicznych zawierających cienkie warstwy oraz nanosłupki tlenku cynku"

mgra Rafała Adama Pietruszki

Rozprawa doktorska jest poświęcona fotowoltaicznym zastosowaniom tlenku cynku, który jest szerokopasmowym półprzewodnikiem typu n z grupy II-VI z prostą przerwą 3,37 eV w temperaturze pokojowej. Autor rozprawy badał przezroczyste i przewodzące prąd cienkie warstwy tlenku cynku oraz tlenku cynku domieszkowanego atomami aluminium (transparent conductive oxide – TCO). Cienkie warstwy ZnO wytwarzał metodą osadzania warstw atomowych (atomic layer deposition – ALD). Warstwy obu typów łączył z organicznym materiałem aktywnym jako absorberem światła. Tlenek cynku domieszkowany Al służył jako przezroczysta elektroda górna (anoda) zwana AZO (aluminum zinc oxide) stosowana zamiast ITO (indium tin oxide). Dla poniesienia wydajności badanych ogniw domieszkował warstwę ZnO magnezem jak również wprowadzał między podkład a ośrodek aktywny warstwę nanosłupków ZnO.

Praca powstała pod kierunkiem profesora Marka Godlewskiego w Oddziale Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokopasmowych Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Promotorem pomocniczym był dr Bartłomiej S. Witkowski – pracownik tego samego Oddziału..

Praca doktorska pana Rafała Pietruszki zawiera wyniki opublikowane w latach 2012-15 w 4 artykułach w krajowych pismach naukowych i 9 artykułach w pismach z listy filadelfijskiej (w tym trzech w czasopiśmie Solar Energy Materials & Solar Cells, które ma 5-cio letni impact factor równy 5,755. W 4 ważnych artykułach był pierwszym autorem. Ponieważ są to bardzo świeże prace, to trudno na razie mówić o ich cytowalności.

Dzięki pracy w zespole prof. Godlewskiego był w latach 2013-15 współautorem 13 referatów zaproszonych a ponadto 10 prezentacji ustnych i 23 plakatów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Jest współtwórcą 3 zgłoszeń patentowych złożonych w Urzędzie Patentowym RP oraz jednego międzynarodowego zgłoszenia patentowego za pośrednictwem Patent Cooperation Treaty (PCT).

Struktura rozprawy różni się nieco od konwencjonalnej. Praca zawiera wstęp ogólny i następnie 4 wstępy do rozdziałów 3-6. Co więcej, te rozdziały 3-6 mają jeszcze osobne podsumowania. Mimo powtórzeń taki układ sprzyja przejrzystości.

W rozprawie Autor nie przedstawia, zgodnie ze zwyczajem akademickim, dowiedzionych w dysertacji tez. Zamiast tego rozprawę zaczyna od przedstawienia osiągniętych celów pracy. Mianowicie udało mu się rozszerzyć dotychczasowe możliwości wytwarzania przezroczystych i przewodzących prąd cienkich warstw ZnO i ZnO:Al

o następujące elementy:

- wykorzystanie warstw ZnO:Al w ogniwach fotowoltaicznych z organicznym materiałem aktywnym,
- zastosowanie niskooporowych warstw ZnO:Al jako tunelowych kontaktów w ogniwach drugiej generacji,
- znalezienie nowej architektury krzemowych ogniw fotowoltaicznych ZnO/Si,
- opracowanie nowej architektury ogniw fotowoltaicznych zawierających nanosłupki ZnO,
- zastąpienie pasty srebrnej jako materiał kontaktowy przez aluminium,
- domieszkowanie warstw ZnO magnezem w celu ograniczenia nieciągłości pasma przewodnictwa w złączu n-Zn/p-Si.

W pierwszym rozdziale Autor opisuje wytwarzanie i testowanie prostego ogniwa w postaci diody p-n, gdzie na płytkę krzemową typu p osadzał warstwę ZnO i $Zn_{1-x}Mg_xO$ typu n i przykrywał całość przezroczystą elektrodą AZO. Pomiar charakterystyki prądowo-napięciowej wykonał na symulatorze Słońca (Photo Emission Tech) we współpracy z zespołem prof. Ewy Płaczek-Popko na Politechnice Wrocławskiej i zespołem prof. Agnieszki Iwan w Instytucie Elektrotechniki we Wrocławiu.

W drugim rozdziale Autor przedstawia metodę ALD sekwencyjnego osadzania warstw atomowych stosowaną w zespole prof. Godlewskiego od niemal 20 lat. Opisuje wykorzystaną w pracy aparaturę: reaktor ALD Ultratech/Savannah-100 firmy Cambridge NanoTech, napyłarkę z wiązką elektronową (PVD 75 Lesker), mikroskop sił atomowych (Veeco Bruker), skanujący mikroskop elektronowy (SU-70 Hitachi) i drobny sprzęt do pomiaru zjawiska Halla i transmisji przez badane warstwy.

Trzeci rozdział jest poświęcony wytwarzaniu przezroczystych cienkich warstw ZnO i ZnO:Al oraz optymalizacji ich przewodnictwa. Zaletą tlenku cynku i ZnO:Al w porównaniu z azotkiem galu GaN, który ma podobne właściwości optyczne, jest tania technologia wzrostu zarówno warstw jak i kryształów. Oba te materiały mają w zakresie widmowym 400-1000 nm transmisję na poziomie 80%, dużą koncentrację nośników od 10^{18} do 10^{20} cm^{-3} oraz niską rezystywność (oporność właściwą) rzędu 10^{-3} - 10^{-4} Ωcm .

Autor zbudował szereg ogniw słonecznych drugiej generacji z materiałów ZnO/ZnTe, ZnO/CdTe, ZnO/polimer organiczny i ZnO:Al/polimer organiczny P3HT zmieszany z fulerenem PCBM. Zaobserwowaną silną zależność oporności właściwej od temperatury osadzania zapewne słusznie łączy z krystalizacją tlenku, który przy niskich temperaturach ma większe ziarna. Domieszkowanie ZnO glinem pozwoliło osiągnąć oporność $1,2 \times 10^{-3}$ Ωcm nie gorszą niż w ITO i transmisję na poziomie 80-90% w zakresie widmowym 400-1000 nm. Autor stwierdził, że

wydajność zbudowanych ogniw przede wszystkim zależy od ruchliwości nośników, która dla warstw ZnO wynosi około $24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zaś dla warstw ZnO:Al wynosi $14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Ograniczenie drogi swobodnej do nanometrów zasugerowało Autorowi zmniejszenie grubości warstwy aktywnej ogniw do 100 nm ale również wprowadzenie nanosłupków ZnO pomiędzy podkład krzemowy typu p a warstwę ZnO:Al typu n, która służyła jako przezroczysta anoda. Warstwa nanosłupków ZnO rozprasza padające światło a wprowadzenie między słupki materiału aktywnego neutralizuje krótkość drogi swobodnej. Hydrotermalną technologię otrzymywania nanosłupków ZnO zespół prof. Godlewskiego opracował kilka lat temu. Te prace złożyły się na rozprawę doktorską promotora pomocniczego p. Bartłomieja Witkowskiego. Ostatnim ciekawym wynikiem opisanym w trzecim rozdziale jest wykonanie niskooporowego kontaktu omowego postaci struktury n-ZnO/p-ZnTe dla ogniw fotowoltaicznych CdTe/ZnTe.

Rozdział czwarty opisuje nowatorskie doświadczenia z ogniwami o strukturze: przezroczysta anoda ZnO:Al na warstwie ZnO typu n o grubości 200 nm i rezystywności od 10^2 do $10^{-2} \Omega\text{cm}$ osadzonej na płytce krzemowej typu p z katodą z nanowarstwy złota o grubości 40 nm. Badanie rezystywności, koncentracji i ruchliwości nośników w zależności od temperatury wzrostu warstwy ZnO wykazało, że najlepsze parametry elektryczne ogniw Autor uzyskał gdy temperatura reaktora wynosiła 160°C . Taka temperatura wzrostu zapewniała wysoką sprawność. Ciekawy wynik przyniósł pomiar koncentracji i ruchliwości elektronów w warstwach ZnO w zależności od ich grubości. Największą ruchliwość $25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ Autor zaobserwował w warstwie o grubości 800 nm. W takim optymalnym ogniwie ZnO:Al/ZnO/Si wydajność wyniosła 6%, co jest najwyższą opisaną w literaturze wartością.

W piątym rozdziale Autor przedstawia modyfikację architektury badanych ogniw polegającą na wprowadzeniu warstwy nanosłupków ZnO pomiędzy podkład krzemowy typu p a warstwę ZnO:Al typu n. Autor opracował metodę otrzymywania heterozłączeń ZnO_{NR}/Si, w których struktura nanosłupków zwiększa absorpcję światła. Na zarodkach ZnO osadzonych na podkład Si w procesie ALD nanosłupki wytwarzał metodą hydrotermalną. Przez dobór pH roztworu (dodanie sody kaustycznej NaOH do wodnego roztworu octanu cynku (CH₃COO)₂Zn) kontrolował gęstość upakowania, szerokość i wysokość słupków oraz badał wpływ tych parametrów na wydajność ogniwa. Po procesie hydrotermalnym warstwy ZnO oraz ZnO:Al osadzał metodą ALD i analizował wpływ temperatury osadzania i grubości warstwy ZnO:Al na wydajność ogniw. Wykonał ogniwa fotowoltaiczne o strukturze Al/ZnO:Al/ZnO_{NR}/Si/Al i wydajności 10,9% oraz Al/ZnO:Al/ZnO/ZnO_{NR}/Si/Al z wydajnością 12,56%.

Kolejna modyfikacja struktury ogniw polegała na wprowadzeniu domieszki magnezu do warstwy ZnO. W roku 2013 Knutsen i inni w pracy teoretycznej zaproponowali domieszkę Mg jako sposób na ograniczenie nieciągłości pasma przewodnictwa w złączu n-Zn/p-Si przez podniesienie poziomu Fermiego w domieszkowanym tlenku. Pan Pietruszka zbadał ogniwo cienkowarstwowe Zn_{1-x}Mg_xO/Si a następnie ogniwo dodatkowo wyposażone w warstwę nanosłupków Al/ZnO:Al/Zn_{1-x}Mg_xO/ZnO_{NR}/Si/Al.

Podsumowując tę opinię, chcę wyrazić prawdziwe zadowolenie z wysokiego poziomu niniejszej rozprawy. Autor wykonał obszerny zestaw doświadczeń: wytworzył szereg ogniw o oryginalnej architekturze, zbadał ich właściwości optyczne, elektryczne i ostatecznie zmierzył ich wydajności. Szczególne znaczenie dla rozwoju fotowoltaiki mają wytworzone przez niego ogniwa planarne o strukturze Al/ZnO:Al/Zn_{1-x}Mg_xO/Si/Al o wydajności 10,5% oraz ogniwa z dodatkową warstwą nanosłupków tlenku cynku Al/ZnO:Al/Zn_{1-x}Mg_xO/ZnO_{NR}/Si/Al o wydajności 14%. Dlatego wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej magistra Rafała Adama Pietruszki.

Przedłożona mi do recenzji rozprawa spełnia wymagania ustawowe stawiane pracom na stopień doktora (art. 13, ust. 1 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 r., Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) i może być podstawą do ubiegania się o stopień doktora nauk technicznych. Proszę więc o dopuszczenie mgra Rafała Adama Pietruszki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Bruno Szopik