

**Recenzja rozprawy doktorskiej
pt. „Otrzymywanie i charakteryzacja ogniw fotowoltaicznych zawierających cienkie warstwy oraz nanosłupki tlenku cynku”**

autor rozprawy: mgr Rafał Adam Pietruszka

Zagadnienia dotyczące przetwarzania energii słonecznej na użyteczną energię elektryczną są przedmiotem zainteresowania i intensywnych badań naukowych mających na celu opracowanie konstrukcji i technologii taniego przetwornika energii, który zapewniałby bardzo mały wskaźnik kosztowności aplikacji jakim jest $W/\$$ - mówiący o cenie wytworzenia mocy użytecznej 1W. Fotowoltaika jest jednym z najszybciej rozwijających się nie konwencjonalnych źródeł energii, charakteryzująca się niskim współczynnikiem $W/\$$, długim czasem eksploatacji (ogniwa krzemowe około 30 lat) oraz małym kosztem i dostępnością materiałów do ich budowy. Zaliczana jest do energii czystych. Istotnym argumentem jest fakt nieograniczonego dostępu do źródła energii (słońce). Obecnie w ciągu 2 godzin do powierzchni ziemi dociera energia równoważna rocznemu zużyciu energii w świecie.

Należy również dodać, że zgodnie z prognozą dotycząca rozwoju konstrukcji, technologii i rynku fotowoltaicznego do roku 2050 fotowoltaika powinna zaspokoić potrzeby energetyczne na poziomie 30%. W Polsce w ubiegłym przyjęto ustawę dotyczącą odnawialnych źródeł energii. Ustawa reguluje nie tylko rynek producenta, ale również rynek konsumenta. W Niemczech taka sama ustawa przyjęta dużo wcześniej wpłynęła w znacznym stopniu na zakres prowadzonych badań, dotyczących fotowoltaiki oraz na gwałtowny wzrost udziału fotowoltaiki w produkcji energii elektrycznej. Dlatego uważam, że proponowana rozprawa doktorska mieści się w głównym nurcie badań dotyczących fotowoltaiki. Dotyczy analizy zjawisk fizycznych w nowej konstrukcji ogniw słonecznych związanych z układem heterostrukturą - nanodrutami AZO na podłożu krzemowym, inżynierią materiałową wytwarzania tych nanosłupków oraz analizą parametrów zaproponowanych rozwiązań struktur ogniw.

Przedstawiona praca ma charakter interdyscyplinarny.

Przedmiotem przedstawionej do recenzji pracy są badania dotyczące zastosowania warstw ZnO, tlenku cynku modyfikowanych glinem i nanosłupków ZnO otrzymywanych metodą hydrotermalną w konstrukcji nowych heterostruktur do konstrukcji fotoogniw słonecznych. Tlenek cynku jest przedmiotem zainteresowania wielu czołowych laboratoriów w świecie. To zainteresowanie wynika z jego właściwości elektrycznych oraz optycznych. Jest materiałem z szeroką

przerwą wzbronioną, co wpływa na jego właściwości optyczne (wysoka przezroczystość w zakresie promieniowania widzialnego). Rozwój technologii ZnO powinien mieć również istotne znaczenie dla rozwoju elektroniki transparentnej. Dużym zainteresowaniem cieszy się tlenek cynku z intencjonalnie wprowadzanymi atomami glinu Al. W szczególności w nowych aplikacjach związanych z zastosowaniem heterostruktur i struktur niskowymiarowych.

Swoje rozważania, rezultaty badań eksperymentalnych i wyniki ich analizy Autor przedstawił na 156 stronach wliczając w to wykaz literatury (wykaz zawiera 106 źródeł literaturowych umieszczonych w stopce strony, na której występuje odwołanie do danej pozycji), spis załączonych własnych publikacji naukowych (13 prac naukowych, w których autor siedmiokrotnie jest pierwszym autorem) i wykaz 4 zgłoszeń patentowych, w których jest współautorem. Przedstawiono również wykaz obrazujący udział w prezentacji wyników badań na konferencjach krajowych i zagranicznych, uwzględniając różne formy prezentacji.

Praca składa się z 6 rozdziałów, wstępu i zakończenia. Na początku rozprawy zostały przedstawione cele proponowanych badań i cel główny, jakim było sprawdzenie możliwości zastosowania tlenku cynku w fotowoltaice. Pierwsze dwa rozdziały należy traktować jako wprowadzenie do tematyki rozprawy doktorskiej. W rozdziale pierwszym omówiono znaczenie konstrukcji ogniw słonecznych dla rozwoju źródeł energii odnawialnej, przeprowadzono analizę widma słonecznego, oraz skrótowo przedstawiono efekt fotowoltaiczny, w szczególności w wypadku zastosowania heterozłącza. Rozdział 2 dotyczy technologii techniką ALD. Przedstawiono podstawy osadzania warstw i heterostruktur, sekwencyjność sterowania procesem, stosowane reaktory, ogólny mechanizm wzrostu oraz stosowaną przez Autora metodologię badań. Badania mające na celu określenie zakresu stosowalności warstw ZnO i AZO omówiono w rozdziale 3. W pierwszej kolejności autor wykazał, że warstwy te swoimi właściwościami zbliżone są do warstw ITO, stosowanych do tej pory jako warstwy TCO, spełniające wymagania dla warstw transparentnych i jednocześnie do wytwarzania omówionych kontaktów do warstw p-ZnTe, jednej z warstw fotoogniwa ZnTe/n-CdTe. Rozdział 4 dotyczy optymalizacji konstrukcji ogniw ZnO – krzem oraz warunków ich wytwarzania. Przeprowadzono badania związane z wyznaczeniem położenia pasm energetycznych w wybranych konstrukcjach fotoogniw oraz ich wpływu na parametry użytkowe struktur fotowoltaicznych. Zmierzony współczynnik doskonałości złącza p-n na poziomie 1,03 do 1,6 potwierdza bardzo dobre właściwości złącza oraz dominację prądu dyfuzyjnego. Parametry fotoogniwa, w tym sprawność są rekordowe i osiąga wartość 6%.

Konsekwencją dalszych modyfikacji struktur ogniw było wprowadzenie do konstrukcji

struktury testowej obszaru zawierającego nanosłupki ZnO. Wyniki tych badań omówiono w rozdziale 5. Zgodnie z oczekiwaniami autora zastosowanie takiego rozwiązania struktury ogniwa ma istotne znaczenie dla zwiększenia sprawności wytworzonych ogniw. Jest to pierwsza próba zastosowania nanosłupków ZnO w konstrukcji ogniwa. Należy przypisać jej rolę analogiczną do warstw plazmonicznych czy kryształów fonicznych, zwiększających efektywność absorpcji. Sprawności testowych ogniw dochodziły do 12,5%. Dla zwiększenia sprawności ogniw Autor zaproponował zastosowanie magnezu, który w ocenie Autora modyfikuje strukturę energetyczną w heterozłączu n-ZnO/p-Si i w konsekwencji wpływa na zwiększenie potencjału na złączu, co bezpośrednio powoduje wzrost napięcia rozwarcia ogniwa. V_{oc} .

Główne oryginalne osiągnięcia Autora:

Jedną z zalet redakcyjnych przedstawionej rozprawy są podsumowania na końcu merytorycznych rozdziałów, w których Autor dość szczegółowo podsumowuje wyniki prowadzonych badań oraz prezentuje wnioski wynikające z badań. Są one prezentowane bardzo logicznie, udokumentowane wynikami badań oraz prezentowane prawidłowo na zawartych wykresach i w tabelach. Dlatego w tej części recenzji pragnę podkreślić, wg. mnie najważniejsze, oryginalne osiągnięcia, mające zasadnicze znaczenie dla dalszych badań i aplikacji w obszarze fotowoltaiki:

1. Wykazania, że zbudowane heterozłącza z zastosowaniem materiałów ZnO, AZO i ZnMgO w tym na podłożach krzemowych spełniają wymagania konstrukcyjne ogniw słonecznych. Dodatkowo przeanalizowano modele pasmowe takich heterozłączy wskazując ich zalety i wpływ na parametry użytkowe fotoogniw. Ważnym rezultatem tych badań była propozycja zastosowania związku trójskładnikowego ZnMgO w celu modyfikacji struktury energetycznej heterozłącza i otrzymania większego napięcia obwodu otwartego U_{oc} .
2. Zaproponowanie i praktyczne wykorzystanie nanosłupków ZnO_{NR} jako warstwy absorbera w strukturze fotoogniwa. W wielu laboratoriach prowadzone są badania dotyczące zwiększenia efektu wprowadzania światła do struktury, tzw. „light trappingu”. Testowane są rozwiązania bazujące na warstwach plazmonicznych lokalizowanych w obszarze emitera lub bezpośrednio o obszarze złącza. Innym rozwiązaniem jest stosowanie górnej warstwy wprowadzającej światło w postaci kryształu fonicznego. Propozycja autora jest nowatorskim, równoważnym rozwiązaniem w sensie zwiększenia sprawności wprowadzenia światła, a dodatkowo może znacznie obniżyć koszty wytwarzania ogniw. Dotyczy to również poszerzenia widma absorpcji światła słonecznego o widmo C-UV.
3. Propozycja konstrukcji i praktyczna realizacja struktur testowych fotoogniw w różnych układach materiałowych, w tym ZnO/Si, AZO/ZnO/ZnO_{NR}/Si z kontaktami z zastoso-

waniem glinu oraz AZO/ZnMgO/ZnO_{NR}/Si. Sprawności dla zaproponowanych struktur testowych fotoogniw wyniosły odpowiednio 10,5% bez warstwy absorbera bez nanosłupków ZnO oraz 14% z zastosowaniem takiego absorbera.

4. Na tym etapie dyskusyjny jest wniosek dotyczący wyeliminowania srebra z technologii struktur przyrządowych. Jest on na tym etapie badań zbyt daleko idący.

Osiągnięcia Autora w przedstawionym powyżej zakresie mają istotny wpływ na rozwój nauk fizycznych i nauk technicznych.

Uwagi dyskusyjne

➤ Nawiązując do stwierdzenia autora o przewadze techniki ALD nad MOVPE czy MBE muszą stwierdzić, że w moim przekonaniu techniki ALD i MOVPE są technikami bardzo zbliżonymi. Mając doświadczenia z podobną akademicką dyskusją dotyczącą porównania technik MBE i MOVPE uważam, że każda z nich ma swoje zalety i wady, a tylko obszar zastosowania i stopień opanowania technologii produkcyjnych decydują o ich stosowalności. Natomiast istota różnicy między tymi technikami, związanymi z procesami chemicznymi polega na tym, że w wypadku MOVPE podstawową reakcją chemiczną jest reakcja pirolizy, a w technice ALD mamy znaczny udział reakcji wymiany. Różnica między tymi technikami polega na sposobie prowadzenia procesu wytwarzania warstw i heterostruktur przy zastosowaniu źródeł grupy piątej w postaci związków wodorowych.

➤ Omawiając wyniki badań wytwarzanych warstw ZnO zawierających glin Autor stwierdza, że przyjęto zasadę stosowania raz na 24 sekwencje wprowadzania DEZn i wody, sekwencję wzrostu wprowadzając do reaktora źródło glinu w postaci TMAI. Po procesie wzrostu warstwy te poddawano wygrzewaniu w różnych temperaturach.

- Czy prowadzono badania mające na celu zbadanie rozkładu atomów glinu w warstwie AZO w kierunku wzrostu warstw i poprzecznie do kierunku wzrostu?
- Jaki może być mechanizm powodujący powstawanie warstwy AZO? Czy możemy w tym wypadku mówić o zjawisku interdyfuzji jakie ma miejsce w materiałach AIBVI (np. HgCdTe?)
- Porównując właściwości elektryczne warstw AZO (tab. 3.1.3) można stwierdzić, że praktycznie w procesie wygrzewania właściwości elektryczne zmieniają się w wąskim zakresie. Czy można stwierdzić, że z punktu technologii tych warstw najważniejsze są parametry wzrostu, a nie warunki termicznego wygrzewania?
- W pracy brak danych pomiarowych dotyczących zawartości atomów glinu w warstwach AZO. Z porównania ilości sekwencji wprowadzania poszczególnych źródeł wynikałoby, że zawartość atomów Al i Zn jest praktycznie porównywalna. Czy w takim wypadku możemy mówić o domieszkowaniu, czy mamy już do czynienia ze sto-

pem $Al_xZn_{1-x}O$?

- Ta sama uwaga dotyczy warstw ZnO zawierających magnez.

Uwagi redakcyjne

- Dla czytelności pracy autor mógł zamieścić wykaz stosowanych skrótów i akronimów. Obecnie w literaturze źródłowej stosuje się tak dużą ilość skrótów i akronimów, co w konsekwencji utrudnia lekturę i dlatego dla ułatwienia wykaz ich wydaje się potrzebnym.
- W pracy występują drobne błędy edytorskie. Związane one są najczęściej z niedoskonałością korekty pracy za pomocą oprogramowania komputerowego, które w wielu wypadkach jest zawodne
- Autor kilka razy używa zamiennie określeń, które w rzeczywistości oznaczają zupełnie różne wielkości. Np. zamiennie używa rezystancja szeregową (wartość rezystancji w zastępczym układzie elektrycznym przyrządu – ogniwa) oraz rezystywność szeregową np. str. 29. W drugim wypadku rezystywność określa właściwość materiału.
- Zgodnie z zależnością prądową – napięciową złącza p-n ogniwo opisane jest przebiegiem tej charakterystyki w IV ćwiartce układu I-U. Oznacza to, że napięcia przyjmują wartość dodatnią, a prądy ogniwa mają wartość ujemną. Autor opisując charakterystyki I- U konsekwentnie oznacza wartość prądu jako dodatnią.

Dyskusja otrzymanych wyników badań eksperymentalnych nie budzi zastrzeżeń. Autor zaproponował prawidłową metodologię badań dotyczącą zastosowania warstw ZnO i AZO, rozwiązując krok po kroku problemy konstrukcyjne i technologiczne wybierając tylko niektóre parametry procesu technologicznego oraz analizując wybrane parametry opracowanych ogniw. Przedstawiona metodologia badań nie ma charakteru, jak czasami się zdarza, sprawozdania z prowadzonych badań, ale stanowi logiczną i konsekwentną próbę wykazania w kolejnych etapach badań słuszności założeń i osiągnięcie podstawowego celu, jakim było wykazanie możliwości zastosowania struktur z wykorzystaniem AZO i ZnO, w tym na podłożach krzemowych, nowych pod względem konstrukcyjnym i materiałowym ogniw słonecznych. Przedstawione wyniki badań i wnioski będące rezultatem realizacji poszczególnych zadań rozszerzają wiedzę na temat proponowanych rozwiązań. Przedstawione wyżej uwagi dyskusyjne nie wpływają na moją bardzo pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy.

Tym samym mogę stwierdzić, że Autor osiągnął proponowane cele rozprawy oraz rozwiązał przedstawione w rozprawie zadania szczegółowe. Ze względu na duże walory poznawcze i potencjalne możliwości aplikacyjne przedstawioną rozprawę uważam za bardzo dobrą.

Recenzent stwierdza, że rozprawa mgr Rafała Pietruszki stanowi oryginalny i samodzielny

dorobek Autora oraz spełnia z wyraźnym nadmiarem wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy.

Biorąc pod uwagę dorobek naukowy mgr Rafała Pietruszki i pozytywną ocenę Jego rozprawy doktorskiej stwierdzam, że w myśl ustawy z 14 marca 2003 r (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki mgr Rafał Pietruszka **spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora nauk fizycznych i wnioskuję o dopuszczenie do publicznej obrony przedstawionej rozprawy.**

Mając na uwadze poziom merytoryczny przedstawionej rozprawy doktorskiej, innowacyjność w zakresie opracowanych demonstratorów struktur ogniw słonecznych, wysoki poziom prezentacji osiągnięć naukowych autora oraz wykazanie, że przeprowadzone badania mają wyraźny aspekt praktyczny, wnioskuję o wyróżnienie przez Radę Naukową recenzowaną pracę.

