

Prof. dr hab. Dariusz Wasik
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski
ul. Pasteura 5,
02-093 Warszawa

Warszawa, 28 lipca 2020 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Gwóźdź zatytułowanej:
„Optymalizacja ogniw fotowoltaicznych ZnO-Si”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pani mgr inż. Katarzyny Gwóźdź jest pracą doświadczalną, poświęconą badaniom własności elektrycznych, pojemnościowych i optycznych fotoogniw bazujących na tlenku cynku wyhodowanym na podłożu krzemowym, których celem było zwiększenie ich sprawności. Praca jest napisana w języku polskim, liczy 119 stron, składa się z dziesięciu rozdziałów, w tym obszernego wstępu teoretycznego, zwięzłego podsumowania i wniosków końcowych oraz dwóch dodatków. Pracę zamyka obszerny, bo liczący 179 pozycji spis literatury.

Rozprawa doktorska mgr inż. Gwóźdź jest w pełni oryginalna, a jej tematyka wpisuje się w ważny nurt badań podstawowych oraz wdrożeniowych ogniw fotowoltaicznych. Optymalizacja baterii słonecznych jest jednym z podstawowych wyzwań współczesnej nauki, a uzyskiwanie tzw. zielonej energii jednym z naszych podstawowych obowiązków mających na celu ochronę naszej Planety. Doktorantka stosując różne techniki eksperymentalne: spektroskopię głębokich poziomów defektowych (DLTS oraz wysokorozdzielczą spektroskopię Laplace’a DLTS), pomiary optyczne, elektryczne i pojemnościowe, pomiary za pomocą mikroskopu sił atomowych i skaningowego mikroskopu elektronowego przeprowadziła szerokie badania podłoży krzemowych i złącz ZnO/Si oraz badania wydajności kwantowej fotoogniw ZnO-Si z użyciem efektów plazmonowych (dzięki obecności nanocząstek srebra i złota w ZnO/Si). W ramach rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyna Gwóźdź uzyskała bogaty, nowy materiał doświadczalny. Rezultaty te poszerzają wiedzę na temat defektów w podłożach krzemowych i złączach ZnO/Si a także na temat fotoogniw bazujących na tlenku cynku i krzemie. Są one ważne zarówno z punktu widzenia wiedzy dotyczącej tworzenia się defektów w badanych materiałach jak i ze względu na

zastosowania tlenku cynku hodowanym na podłożu krzemowym do produkcji przyrządów fotowoltaicznych. Otrzymane wyniki zostały opublikowane w 7 artykułach w czasopismach o zasięgu międzynarodowym w tym prestiżowych jak *Applied Physics Letters* czy *Journal of Applied Physics*. Ponadto, rezultaty rozprawy doktorskiej były prezentowane na licznych międzynarodowych konferencjach w tym jako prezentacje ustne. Godny podkreślenia jest cały dorobek naukowy mgr inż. Gwóźdź, która jest współautorem blisko 30 publikacji naukowych.

Rozprawę doktorską mgr inż. Katarzyny Gwóźdź oceniam bardzo wysoko pod względem merytorycznym. Uzyskane wyniki dotyczące zarówno defektów na złączu ZnO/Si oraz w poszczególnych warstwach ogni w jak i efektów plazmonowych związanych z obecnością w ogniach nanocząstek złota i srebra mogą się przyczynić do optymalizacji urządzeń fotowoltaicznych zbudowanych na bazie ZnO/Si. Tym samym cel pracy doktorskiej został w pełni zrealizowany, co wymagało od doktorantki zarówno szerokiej wiedzy teoretycznej jak i dużych zdolności fizyka eksperymentatora. Wyniki badań przedstawione są w Rozdziale 6 rozprawy doktorskiej.

Za najważniejsze osiągnięcia pracy doktorskiej uważam:

1. Zidentyfikowanie w krzemie typu n dwóch pułapek nośników, nazwanych E65 i E75 i wyznaczenie ich energii aktywacji. Obie pułapki pochodzą od kompleksu węgiel – tlen – wodór, ale charakteryzuje je inna orientacja tlenu w kompleksie. Ponadto, w oparciu o pomiary szybkości emisji nośników w funkcji pola elektrycznego pokazano, że pułapki te są akceptoropodobne.
2. Wyniki badań efektów plazmonowych w fotoogniwach ZnO/Si, w których na nanosłupkach z tlenku cynku naniesiono nanocząstki złota lub srebra o różnych rozmiarach nanometrycznych - w szczególności na uznanie zasługuje pokazanie wzrostu wydajności kwantowej związanej z efektem plazmonowym. Wzrost ten silnie zależy od rodzaju metalu oraz rozmiarów nanocząstek, silniejszy jest dla nanocząstek złota, ale wyniki otrzymane dla próbek z nanocząstkami srebrna są również obiecujące. Rezultaty te wskazują, że wykorzystanie nanocząstek metalowych jest jedną z dróg prowadzących do optymalizacji fotoogniw bazujących na złączu ZnO/Si.
3. Zidentyfikowanie obecności dużej liczby stanów powierzchniowych w złączu ZnO/Si i powiązanie z tymi stanami zaobserwowanej pułapki nośników.

4. Zidentyfikowanie w krzemie pułapek związanych z kompleksem złota z jednym atomem wodoru AuH oraz pułapki związanej z kompleksem złota z dwoma atomami wodoru i wyznaczenie parametrów elektrycznych tych pułapek.

Na pierwszą część rozprawy składają się: Spis treści, Wykaz oznaczeń oraz Rozdział 3, który stanowi krótkie wprowadzenie do tematyki badawczej. W tej części doktorantka nakreśliła cel pracy, zwięźle uzasadniając powody podjęcia tematyki badawczej związanej z ogniwami fotowoltaicznymi.

Druga część pracy doktorskiej składa się z Rozdziału 4 oraz 5 i ma charakter opisowo-informacyjny. Rozdział 4 zawiera bardzo obszerny wstęp teoretyczny w którym doktorantka opisała: (1) podstawowe własności materiałów półprzewodnikowych skupiając uwagę na szczegółowym opisie złącz metal-półprzewodnik, złącz *p-n* i heterozłąc, (2) zjawiska fizyczne związane z efektem fotowoltaicznym oraz działaniem ogniwa słonecznego oraz (3) podstawowe informacje dotyczące plazmoniki a w szczególności możliwość użycia efektów plazmonowych w ogniwach fotowoltaicznych. Wstęp teoretyczny jest bardzo obszerny i zawiera wiele wzorów. Należy jednak podkreślić, że materiał teoretyczny doktorantka prezentuje w sposób logiczny i przystępny, nawiązując do tematyki pracy (część podawanych wzorów była użyta w dalszej części rozprawy do opracowania uzyskanych wyników), co świadczy o dużej wiedzy doktorantki i głębokim zrozumieniu zagadnień, którymi się zajmowała. Rozdział ten kończy zwięzły opis podstawowych własności badanych w pracy materiałów tj. tlenku cynku oraz krzemu. Rozdział 5 zawiera opis metod pomiarowych wykorzystanych w ramach rozprawy doktorskiej, szczególnie dużo miejsca poświęciła doktorantka opisowi głównej metody badawczej: spektroskopii głębokich poziomów pułapkowych (DLTS) z wykorzystaniem transformaty Laplace'a (LDLTS). Uzupełnieniem Rozdziału 5 jest Dodatek 1, który zawiera szczegółowe dane techniczne użytych przyrządów pomiarowych. Wyrażam uznanie dla mgr inż. Katarzyny Gwóźdź za bardzo dobre opanowanie wielu różnych technik pomiarowych.

Najważniejszą część rozprawy doktorskiej jest Rozdział 6 w którym doktorantka przedstawiła wyniki przeprowadzonych pomiarów oraz ich analizę. Rozdział ten składa się z trzech części, w których przedstawione są: (1) wyniki badań kompleksów z udziałem wodoru w krzemie typu *n* i typu *p*, (2) wyniki badań defektów występujących na złączu podłoże krzemowe – nanosłupki z tlenku cynku, oraz (3) wyniki pomiarów fotoogniw ZnO/Si zawierających nanocząstki metaliczne. Każda z tych części jest ważna z punktu widzenia optymalizacji ogniw fotowoltaicznych ZnO-Si i zawiera oryginalne i interesujące rezultaty.

Badania krzemu, który służy jako podłoże do wytwarzania ogniw fotowoltaicznych poszerzyły wiedzę na temat defektów, które potencjalnie mogą mieć wpływ na właściwości przyrządów fotowoltaicznych. Za niewątpliwą sukces doktorantki uważam zidentyfikowanie dwóch nowych pułapek nośników w próbkach typu n jako związanych z obecnością kompleksu węgiel-tlen-wodór. Stwierdzono, że pułapki te różnią się orientacją tlenu w tym kompleksie. Wyznaczono parametry pułapek (energii aktywacji, przekroje czynne, stabilność termiczną – wiadomo, że wygrzewanie prowadzi do wychodzenia wodoru z próbki) oraz na podstawie pomiarów szybkości emisji od pola elektrycznego wywnioskowano, że pułapki mają charakter akceptoropodobny. Jeśli nadal istnieją badane próbki, to interesujące byłoby wykonanie na nich pomiarów absorpcji w podczerwieni w zakresie wektora falowego $2000\text{ cm}^{-1} - 3000\text{ cm}^{-1}$ w celu poszukiwań drgań (modów) lokalnych związanych z wodorem. Badania takie mogłyby potwierdzić proponowane modele mikroskopowe kompleksu. Drugi rodzaj badanych defektów to kompleksy związane z domieszkowaniem krzemu złotem. Dzięki wysokorozdzielczej spektroskopii LDLTS stwierdzono, że trzy rodzaje pułapek (oznaczonych jako G1, G2 i G3) są związane z tworzeniem kompleksu złoto-wodór, natomiast czwarta obserwowana pułapka związana jest z kompleksem w którym z atomem złota związane są dwa atomy wodoru. Ponadto, w podłożach krzemowych typu p potwierdzono istnienie pułapek (raportowanych już w literaturze) związanych z kompleksami z udziałem żelaza.

W kolejnej części Rozdziału 6 doktorantka przeprowadziła systematyczne badania defektów na złączu nanosłupki ZnO – podłoże krzemowe. Próbki zostały najpierw scharakteryzowane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz mikroskopu sił atomowych a następnie zbadane za pomocą pomiarów elektrycznych i pojemnościowych. Pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych w funkcji natężenia oświetlenia oraz dogłębna analiza wyników pomiarów DLTS pozwoliły na powiązanie zaobserwowanej pułapki P1 ze stanami powierzchniowymi na złączu ZnO/Si.

Trzecia część Rozdziału 6 dotyczy bezpośrednich badań własności optycznych i fotoelektrycznych fotoogniw ZnO/Si, a ich celem było określenie jaki wpływ na sprawność fotoogniw mają efekty plazmonowe związane z naniesieniem nanocząstek złota lub srebra na nanosłupki tlenku cynku. Otrzymane wyniki badań, w szczególności wnioski dotyczące optymalnych wielkości nanocząstek oraz rodzaju użytego materiału na sprawność ogniw fotowoltaicznych są niewątpliwym osiągnięciem doktorantki. Wyniki te dają asumpt do

dalszych poszukiwań wiodących do optymalizacji przyrządów fotowoltaicznych produkowanych na bazie tlenku cynku.

W Rozdziale 7 mgr inż. Katarzyna Gwóźdź zwięźle podsumowała uzyskane rezultaty i sformułowała wnioski końcowe.

Pod względem formy edytorskiej praca przygotowana jest bardzo starannie i przejrzysto. Poza nielicznymi drobnymi „literówkami” nie dostrzegam błędów. Układ rozprawy doktorskiej uważam za poprawny pomimo tego, że trochę zachwiana jest równowaga między „objętością” części opisowo-informacyjnej a prezentacją wyników pracy.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Gwóźdź prezentuje wysoki poziom naukowy. Zawiera bogaty i oryginalny materiał doświadczalny oraz zaawansowaną interpretację teoretyczną uzyskanych wyników. Doktorantka wykazała się zdolnościami fizyka eksperymentatora posługującego się profesjonalnie różnymi technikami doświadczalnymi. Otrzymane wyniki dotyczą ważnych zagadnień związanych z konstrukcją ogniw fotowoltaicznych na bazie tlenku cynku, istotnie poszerzają wiedzę i zrozumienie zjawisk fizycznych w nich występujących i wskazują jeden z kierunków badań wiodących do zwiększenia ich sprawności.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymogi formalne i zwyczajowe stawiane przez odnośne przepisy rozprawom doktorskim, a w szczególności stanowi oryginalne rozwiązanie przez doktorantkę zagadnienia naukowego oraz wykazuje jej ogólną wiedzę teoretyczną i umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Gwóźdź do publicznej obrony pracy.

Wnioskuję także o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Gwóźdź za zidentyfikowanie w n -typu krzemie pułapek nośników związanych z kompleksem węgiel-tlen-wodór i wyznaczenie ich parametrów elektrycznych, co zaowocowało publikacją w czasopiśmie *Applied Physics Letters*.

Dawid Jasik