



Warszawa, dnia 31. sierpnia 2020 r.

Prof. dr hab. Grzegorz Karczewski
Instytut Fizyki
Polska Akademia Nauk
Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Katarzyny Gwóźdź
pod tytułem
”Optymalizacja ogniw fotowoltaicznych ZnO-Si”

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny **Gwóźdź** składa się z dziesięciu rozdziałów, w tym obszernej bibliografii zawierającej aż 179 pozycji literaturowych, oraz dwóch dodatków przedstawiających wykorzystywane przez autorkę urządzenia pomiarowe (dodatek A) oraz opis dotychczasowego dorobku i osiągnięć naukowych autorki (dodatek B).

Ponieważ dwie pierwsze części wyróżnione jako samodzielne rozdziały to „Spis treści” oraz „Wykaz oznaczeń”, analizę rozprawy mgr Katarzyny **Gwóźdź** zaczynam od rozdziału trzeciego, który poświęcony jest przedstawieniu celu i motywacji tej rozprawy. Jak pisze autorka, celem rozprawy jest optymalizacja ogniw fotowoltaicznych ZnO-Si. Jako motywację badań w tym kierunku mgr Gwóźdź wymienia oczywistą potrzebę rozwoju tzw. zielonej energetyki, czyli pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych, w tym przypadku z promieniowania słonecznego.

Rozdział 4 zatytułowany „Wstęp teoretyczny” jest bardzo obszerny liczy on bowiem aż 38 stron. Autorka porusza w nim kilka tematów istotnych z punktu widzenia przeprowadzonych badań. Pierwszym z nich jest ogólny wstęp do fizyki półprzewodników ukierunkowany przede wszystkim na fizykę układów złączowych: złączy metal-półprzewodnik, złączy p-n oraz heterozłączy. Przy okazji autorka opisuje mechanizm tworzenia kontaktu omowego i prostującego, Ta część pracy napisana została na podstawie klasycznych podręczników, głównie tych autorstwa C. Kittla, S.M, Sze oraz D.A. Neamena. Na podstawie literatury autorka omawia również podstawowe zagadnienia związane z obecnością głębokich stanów defektowych w półprzewodnikach, przy czym szczególną uwagę poświęca efektowi Poola-Frenkla.

W drugiej części rozdziału 4 autorka opisuje zjawiska fizyczne związane z efektem fotowoltaicznym oraz z działaniem ogniw słonecznych. Opis ten rozpoczyna od ogólnego przedstawienia zjawiska absorpcji światła w półprzewodnikach, skupiając się na różnicach pomiędzy absorpcją w przypadku prostej i skośnej przerwy wzbronionej. Następnie opisane jest widmo słoneczne, sposób jego przybliżenia przez promieniowanie ciała doskonale czarnego oraz bazujące na tym przybliżeniu sposoby standaryzowania pomiarów fotowoltaicznych. Kolejny podrozdział poświęcony jest efektowi fotowoltaicznemu. Część trzecią rozdziału 4 stanowi krótki wstęp do plazmoniki. Autorka opisuje oddziaływanie światła z metalami, propagację i relacje dyspersji plazmonów powierzchniowych oraz dotychczasowe próby zastosowania plazmoniki w urządzeniach fotowoltaicznych. W ostatniej części rozdziału 4 przedstawione są bardzo podstawowe informacje o badanych w materiałach, czyli tlenku cynku oraz krzemie, oraz o sposobach wytwarzania tych materiałów.

Rozdział piąty to opis metod pomiarowych zastosowanych w relacjonowanych pracach badawczych. Jako metodę charakteryzacji morfologii powierzchni badanych materiałów autorka przedstawiła metodę mikroskopii sil atomowych. Trochę to dziwne, ponieważ w rozprawie przedstawiony jest tylko jeden rysunek AFM, natomiast kilka skaningowej mikroskopii elektronowej. Metody tej autorka jednak nie opisała. Jako podstawowe metody służące bezpośrednio do charakteryzacji komórek słonecznych opisane zostały pomiary charakterystyk I-V bez i z oświetleniem symulatorem słonecznym, spektralne pomiary wydajności kwantowej oraz pomiary pojemnościowe. Jako narzędzie badania głębokich stanów elektronowych autorka przedstawiła metodę niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów pułapkowych (DLTS) oraz jej modyfikację opartą na analizie transformaty Laplace'a tzw. Laplace LTDLTS.

Zasadniczą część rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Gwoźdź stanowi rozdział 6, który poświęcony został szczegółowemu opisowi uzyskanych wyników doświadczalnych. Wyniki te dotyczą dwóch obszarów badań autorki. Po pierwsze, były to badania głębokich stanów elektronowych związanych z defektami sieci krystalicznej, natomiast drugim obszarem badań był wpływ efektów plazmonicznych na własności ogniw fotowoltaicznych ZnO-Si. Autorka rozpoczyna ten rozdział od opisu badań głębokich stanów defektowych w krzemie typu n domieszkowanym fosforem. Badane próbki zawierały różne koncentracje tlenu oraz węgla. Autorka przeprowadziła bardzo szczegółowe badania techniką DLTS oraz LTDLTS, w wyniku których mogła zidentyfikować stany elektronowe E65 i E75 jako dwie konfiguracje kompleksu tlenu, węgla i wodoru.

Następnym obiektem badań doktorantki były kompleksy złoto-wodór w krzemie.

Badane były próbki domieszkowane złotem zarówno typu p jak i n. W celu wytworzenia kompleksów złota z wodorem próbki te były uwodorniane. Pojawiające się w wyniku uwodornienia głębokie stany defektowe, oznaczone symbolami G1-G4, były obiektem pomiarów i analiz autorki, Podstawowym narzędziem badawczym, tak jak poprzednio, były techniki DLTS oraz LTDLTS. Na podstawie szczegółowej analizy autorka stwierdziła, że źródłem pułapek G1, G2 i G3 jest kompleks AuH, natomiast G4 kompleks AuH₂.

Badania tytułowych ogniw fotowoltaicznych ZnO-Si autorka zaczęła od badań podłoży krzemowych typu p, na których następnie hodowane były metodą hydrotermalną nano-słupki ZnO i wykonane były ogniwa fotowoltaiczne. W celu zbadania samych podłoży na płytkach Si wytworzone były złącza Schottkiego, które następnie autorka badała metodą DLTS. W ten sposób, w płytkach podłożowych Si stwierdzona została obecność trzech poziomów defektowych. Na podstawie wykresów Arrheniusa i danych literaturowych zidentyfikowane zostało mikroskopowe pochodzenie tych defektów. Wszystkie związane są z obecnością żelaza w krzemie a dwa z nich zidentyfikowane zostały jako kompleksy żelazo-bor.

Kolejnym krokiem w raportowanych badaniach były pomiary elektryczne i DLTS dwóch struktur zbudowanych z nano-słupków ZnO na podłożach Si typu p. W strukturach takich autorka zaobserwowała bardzo szerokie maksima, które zinterpretowała jako dwa stany defektowe, z których jeden powiązała ze znanym z literatury stanem związanym z wakansiem tlenowym a drugi niezidentyfikowanymi stanami powierzchniowymi na powierzchni ZnO/Si.

Ostania część rozprawy dotyczy badań efektów plazmowych i ich wpływu na działanie ogniw słonecznych ZnO/Si. W celu zbadania tych efektów, na nano-słupki ZnO naniesiono nano-cząstki metaliczne (ze srebra lub złota) o różnych rozmiarach (ok. 10, 20-30 oraz 50-60 nm). Autorka twierdzi, że nano-cząstki metaliczne zmieniły spektra transmisji i odbicie struktur ZnO/Si, co przełożyło się na zmiany spektralnego rozkładu sprawności ogniw fotowoltaicznych. W szczególności, zwiększona absorpcja związana z efektem plazmowym, spowodowała zwiększenie wydajności kwantowej w obszarze fal krótkich.

Siódmy rozdział rozprawy to podsumowanie rozprawy oraz wnioski końcowe.

Przechodząc do oceny rozprawy mgr Gwóźdź muszę stwierdzić, że mój stosunek do tej rozprawy jest ambiwalentny. Z jednej strony badania głębokich stanów elektronowych w krzemie przeprowadzone przez doktorantkę zasługują na najwyższą ocenę. Autorka pokazała, że bardzo sprawnie posługuje się metodą DLTS oraz Laplace DLTS. Z pomiarów tymi metodami potrafiła określić nie tylko podstawowe parametry stanów defektowych, takie jak energie aktywacji i przekroje czynne, ale również profile rozkładu defektów i zależności emisji od pola elektrycznego. Na duże uznanie zasługuje fakt, że szczegółowa analiza danych

pomiarowych doprowadziła autorkę do identyfikacji chemicznej natury badanych stanów. Biorąc pod uwagę fakt, że krzem jest materiałem dogłębnie przebadanym i znalezienie w nim czegoś nowego jest bardzo trudne, identyfikacja poziomów E65 i E75 jako kompleksów CHO o różnych konfiguracjach atomowych jest sporym osiągnięciem. Również identyfikacja kompleksów AuH i AuH₂ w krzemie typu p zasługuje na wysoką ocenę. O randze tych wyników i roli doktorantki w ich uzyskaniu najlepiej świadczy fakt, że zostały one opublikowane w Applied Physics Letters i Journal od Applied Physics, a pierwszą autorką w obu publikacjach jest mgr Katarzyna Gwóźdź.

Natomiast druga część rozprawy, dotycząca badań ogniw słonecznych ZnO/Si, budzi moje poważne wątpliwości i wymaga szczegółowych wyjaśnień. Chodzi tu przede wszystkim o tak podstawową sprawę jak lokalizacja złącza p-n w strukturach ogniw słonecznych badanych przez autorkę. Żeby rozstrzygnąć ten problem doktorantka przeprowadziła analizę charakterystyk pojemnościowo-napięciowych swoich złączy ZnO/Si. W Tabeli 6.7 przedstawione zostały wyniki tej analizy, z których wynika, że koncentracja donorów w ZnO jest niezwykle niska, rzędu 10^{15} cm^{-3} . Ponieważ ZnO otrzymywane różnymi metodami technologicznymi ma zazwyczaj bardzo duże koncentracje elektronów, tak niska koncentracja donorów jest dla mnie dużym zaskoczeniem. Uważam, że powinna również wzbudzić czujność autorki, tym bardziej, że praca [11] dotycząca podobnych złączy ZnO/Si podaje znacznie wyższe koncentracja elektronów w bardzo podobnych oraz pochodzących z tego samego źródła nano-słupkach ZnO. Autorka powinna krytycznie potraktować swoje wyniki i bardzo dokładnie zweryfikować je innymi metodami, np. pomiarami transportu elektronowego. Niestety nie zostało to zrobione, co uważam za błąd metodyczny. W rezultacie, tylko na podstawie analizy charakterystyk C-V doktorantka stwierdza: „koncentracja donorów w ZnO jest mniejsza niż koncentracja akceptorów w krzemie, dlatego obszar zubożony rozciąga się bardziej po stronie n-złącza ZnO/Si”. Jeśli, jak podejrzewam, rzeczywista koncentracja elektronów z ZnO jest o rzędy wielkości wyższa niż koncentracja dziur w krzemie to obszar ładunku przestrzennego w złączach ZnO/Si jest praktycznie całkowicie ulokowany po stronie materiału o mniejszym domieszkowaniu, czyli w krzemie. W przypadku takich, niesymetrycznych złączy do opisu charakterystyk C-V powinien być użyty wzór (6.21) (taki jak dla złączy Schottkiego) a nie wzór (6.12), który daje dobre wyniki tylko w przypadku niemal symetrycznych złączy p-n. (Przy okazji, w rozprawie wzór 6.12 podany jest z błędem). Wprawdzie ze wzoru 6.21 nie można wyznaczyć koncentracji donorów w ZnO, ale interpretacja wyników z charakterystyk C-V stanie się spójna z wynikami spektralnymi, które przedstawione są na rysunkach 6.31, 6.37 i 6.44. Rysunki te

pokazują spektra zewnętrznej wydajności kwantowej złączy ZnO/Si w różnych konfiguracjach. Wynika z nich jasno, że promieniowanie o energii większej niż przerwa energetyczna ZnO ($\lambda < 375$ nm) nie daje wkładu do sygnału fotowoltaicznego. Sygnał wzbudzany jest tylko promieniowaniem o energiach większych od energii przerwy energetycznej krzemu i, jak wspomniałem, mniejszych od energii przerwy energetycznej ZnO. Wskazuje to jednoznacznie, że materiałem fotoprzewodzącym w tych przyrządach jest krzem, natomiast ZnO pełni tu rolę tylko przezroczystego kontaktu przewodzącego. Wyniki spektralne uzyskane przez autorkę wskazują zatem jednoznacznie, że obszar zubożony tego złącza zlokalizowany jest całkowicie w podłożu Si oraz potwierdzają hipotezę, że koncentracja elektronów w ZnO jest znacznie wyższa niż dziur w Si.

Nie mogę zgodzić się z twierdzeniem doktorantki, że wzmocnienie sygnału w obszarze 400-600 nm to wkład do sygnału fotowoltaicznego pochodzący od ZnO. Pozorny wzrost sygnału w tym obszarze spektralnym jest raczej wynikiem absorpcji defektowej w ZnO, której szerokie pasmo zlokalizowane jest w obszarze 550-600 nm. Absorpcja defektowa nie przyczynia się do foto wzbudzenia mobilnych par elektron-dziura i, w rezultacie, osłabia sygnał fotowoltaiczny, co widoczne jest w spektrach EQE jako szerokie minimum w okolicy 550-600 nm. Występowanie takiej absorpcji defektowej bardzo zależy od jakości ZnO. Na przykład, na rysunku 6.44 przedstawione są spektra dwóch ogniw, które nie wykazują anomalii w obszarze 400-600 nm, co świadczy, że w tych przypadkach jakość nano-słupków była lepsza niż w pozostałych.

Podjęcie badań efektów plazmonych stanowi niewątpliwie ciekawą próbę polepszenia wydajność ogniw słonecznych ZnO/Si. Wyniki przedstawione w rozprawie dotyczą dwóch serii ogniw; pierwszej składającej się z ogniwa referencyjnego (bez nanocząstek metalicznych) i trzech ogniw z nano-cząstkami srebra o różnych rozmiarach, oraz drugiej składającej się z ogniwa referencyjnego (innego), ogniwa z nano-cząstkami srebra oraz ogniwa z nano-cząstkami złota. Zewnętrzna wydajność kwantowa próbek z pierwszej serii znacznie różni się od wydajności próbek z drugiej serii, czego najlepszym przykładem są obie próbki referencyjne, z których pierwsza ma $\eta = 0.60\%$ a druga $\eta = 4.45\%$. Świadczy to, że pokrycie nano-cząstkami metalicznymi odgrywa znacznie mniejszą rolę niż inne czynniki technologiczne, w szczególności jakość nano-słupków ZnO. Wydaje się to zrozumiałe ponieważ trudno oczekiwać żeby promieniowanie plazmonowe z nano-cząstek metalicznych umieszczonych na powierzchni nano-słupków, czyli w odległości ok. 800 nm, miało znaczący wpływ na wydajność fotowoltaiczną złączy p-n. Biorąc pod uwagę powyższe argumenty oraz bardzo małą statystykę zbadanych ogniw muszę stwierdzić, że


część rozprawy dotycząca efektów plazmonicznych nie mogła być i nie jest konkluzywna. Nie czynię z tego poważnego zarzutu, ponieważ jako doświadczony fizyk zdaję sobie jednak doskonale sprawę, że nie każdy pomiar, czy eksperyment prowadzi od nowu odkryć i odkrywczych konkluzji.

Mimo powyższy uwag krytycznych uważam, że rozprawa mgr Katarzyny Gwóźdź jest interesująca, dobrze napisana, starannie zredagowana, a przede wszystkim zawiera kilka cennych wyników. Na moje szczególne uznanie zasługuje fakt, że rozprawa ta jest jedną nielicznych rozpraw doktorskich w Polsce, które raportują badania związane z wytwarzaniem i badaniem ogniw słonecznych. Oceniam pracę doktorską mgr Gwóźdź pozytywnie doceniając jej osiągnięcia badawcze. Najważniejsze z nich można podsumować następująco:

1. Scharakteryzowanie i zidentyfikowanie natury mikroskopowej stanów elektronowych E65 i E75 w krzemie. Stwierdzenie, że te dwa stany elektronowe związane są z kompleksami COH o dwóch różnych konfiguracjach atomowych.
2. Zbadanie i scharakteryzowanie defektów związanych z atomami złota w krzemie domieszkowanym złotem.
3. Zidentyfikowanie głębokich stanów elektronowych jako związanych z kompleksem Fe-B w krzemie typu p.
4. Scharakteryzowanie elektryczne i przez pomiary DLTS złączy ZnO-Si.
5. Próba modyfikacji własności ogniw słonecznych ZnO-Si poprzez efekty plazmoniczne.

Przechodząc do oceny dotychczasowego dorobku naukowego mgr Katarzyny Gwóźdź i biorąc pod uwagę krótki staż pracy naukowej trzeba stwierdzić, że dorobek ten jest imponujący. Magistrantka jest autorką aż 27 publikacji naukowych, część z nich opublikowana została w bardzo dobrych czasopismach naukowych, oraz 15 referatach konferencyjnych. Jej prace cytowane były ok. 180 razy a jej współczynnik Hirsh równy jest 6. Ponadto była on wykonawcą w 4 projektach badawczych. Zdobyła doświadczenie międzynarodowe pracując naukowo w Dreźnie i Bradze. Za swoją działalność naukową mgr Katarzyn Gwóźdź została wyróżniona kilkoma prestiżowymi nagrodami. Jej

Reasumując stwierdzam, rozprawa spełnia wymagania Ustawy o stopniach i obrony i wnioskuję do Rady Naukowej Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie jej do publicznej obrony.


Grzegorz Karczewski