

Warszawa, 11 kwietnia 2024

Prof. dr hab. Marek Godlewski
Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Macieja Krajewskiego
zatytułowanej:
Improved Light Management and Photogenerated Carrier
Collections Concepts for Third Generation Solar Cells

Praca napisana jest w języku angielskim, dlatego podaję tytuł w tym języku. Po przetłumaczeniu na język polski praca zatytułowana jest: „Koncepcje na poprawę zarządzania światłem oraz zbierania foto-wzbudzonych nośników ładunku w ogniwach słonecznych trzeciej generacji”. Promotorem rozprawy była dr hab. Aneta Drabińska, prof. UW, a promotorem pomocniczym dr Piotr Wróbel. Praca wykonana została na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.

Według autora rozprawy „Niniejsza praca poświęcona jest badaniom mającym na celu zwiększenie wydajności pracy ogniw słonecznych poprzez optymalizacje zarządzania fotonami oraz elektronami wewnątrz ogniwa fotowoltaicznego”. Uważam, że jest to bardzo niespójna praca doktorska. Zaczyna się od typowej pracy eksperymentalnej, a kończy modelowaniem konstrukcji elektrod metalicznych. To co łączy te dwie części to próba optymalizacji wydajności kolejnych generacji ogniw słonecznych, choć mam uzasadnione wątpliwości czy proponowane metalizacje rzeczywiście tym się skończą.

Praca zaczyna się od opisu metod wytwarzania przezroczystej elektrody na bazie ZnO odpowiednio modyfikowanym poprzez domieszkowanie glinem (warstwy AZO) lub przez wprowadzenie dodatkowo hafnu (warstwy HAZO). Te elektrody wytwarzane są w procesie Osadzania Warstw Atomowych (ALD od Atomic Layer Deposition). Elektrody te są intensywnie badane w celu zastąpienia zbyt drogich (ale ciągle najlepszych) elektrod na bazie tlenku indowu cynowego (ITO). Podsumowując wyniki dla warstw HAZO autor doktoratu stwierdza, że warstwy takie przewyższają wyniki otrzymywane dla „powszechnie

stosowanego (badanego?)” AZO. W dalszej części recenzji będę polemizował z tym stwierdzeniem.

W dalszej części doktoratu autor dyskutował możliwość poprawy właściwości elektrycznych elektrod poprzez wykonanie struktur laminarnych (wielowarstwowych) z zatopioną cienką warstwą metaliczną. To są głównie prace modelowe.

Kolejne części doświadczalne dotyczyły ogniw trzeciej generacji z warstwą perowskitu, a także metod obniżenia odbicia od ogniwa poprzez albo wykonanie złożonych warstw antyrefleksyjnych albo poprzez strukturyzację powierzchni. Ta część doktoratu robi znacznie lepsze wrażenie i zawiera ciekawe, oryginalne wyniki.

Końcowe części rozprawy dotyczą modelowania metalizacji z dosyć słabym przełożeniem na zastosowania praktyczne.

Poniżej dokładniej analizuję konstrukcję pracy.

Konstrukcja pracy

Rozdział pierwszy to fachowo napisane wprowadzenie do tematyki zalet ogniw fotowoltaicznych. Na podstawie tego rozdziału (choć zawiera tzw. wiedzę książkową) jestem przekonany, że doktorant w pełni opanował podstawy teoretyczne zjawiska konwersji energii w ogniwach i jest świadomy konieczności zablokowania niepokojących zmian klimatycznych. Stwierdzam więc, że autor rozprawy wykazuje bardzo dobre opanowanie podstaw teoretycznych zjawiska fotowoltaicznego.

Mam drobne uwagi do wyników pokazanych na rysunku 14-tym. Bardzo ostrożnie trzeba podchodzić do raportowanych rekordów wydajności poszczególnych typów ogniw. Najczęściej uzyskiwane są one dla bardzo małych ogniw i światła skupionego („wielu słońce”, spotkałem się nawet z określeniem „oświetlenie 1000 słońce”!). Na przykład w tym roku raportowano o rekordowej wydajności ogniwa perowskitowego dla ogniwa o standardowym rozmiarze (takim jak dla komercyjnych ogniw krzemowych), które wynosi około 12%!!!. Raportowane rekordowe wydajności dla ogniw perowskitowych (patrz rysunek 14) osiągnięto dla bardzo małych ogniw. A propos na dwóch kolejnych stronach raz jest mowa o prawie 24% rekordowej wydajności dla takich ogniw, a na kolejnej stronie (strona 22) o ponad 25% wydajności.

Rozdział drugi dotyczy przezroczystych elektrod. Mam pytanie dotyczące rysunku 19 b. Oprócz spodziewanych interferencji zależnych od grubości warstwy ITO drastycznie zmienia się transmisja światła dla warstw ITO o grubości 500 i 1000 nm dla dłuższych

długości fal. Proszę o wyjaśnienie tego efektu. Czy są to konsekwencje zmiany przewodnictwa (koncentracji nośników prądu)?

Na stronie 27mej autor podkreśla ograniczenia wynikające z kosztów warstw ITO. Oczywiście chodzi tu o ograniczenia w dostępności indu. W chwili obecnej znacząca część indu wykorzystywana jest przy produkcji wyświetlaczy cienko-krystalicznych stosowanych w monitorach.

Autor rozprawy porównuje wyłącznie właściwości elektryczne i optyczne różnych materiałów testowanych na przezroczyste elektrody. Przy okazji mam pytanie, na podstawie jakich prac podano dane w Tabeli 1szej.? Chcę jednak podkreślić, że ITO jest najlepszą elektrodą przezroczystą do zastosowań fotowoltaicznych nie tylko ze względu na najlepsze właściwości elektryczne, czy też optyczne (w tym aspekcie warstwy AZO nie są gorsze - produkowane przez nas warstwy AZO były co najmniej konkurencyjne pod tym względem), ale ze względu na najlepsze właściwości między-powierzchni (interfejsu) na przykład ITO/krzem. W tym wypadku generowana jest najniższa koncentracja nośników 2D na złączu!

W części 2.2 autor opisuje stosowane metody limitowania odbicia z ogniw. Dyskutowany na rysunku 22b układ trzech warstw AZO/Ag/AZO ma (na podstawie naszych prac) istotne ograniczenie. W wyniku inter-dyfuzji tlenu do warstwy metalicznej oporność warstwy metalicznej (ale także AZO) zmieniają się w czasie. Na przykład, obserwowaliśmy, że srebro tworzy dobry kontakt typu Schottky'ego do ZnO lub AZO, który w wyniku wspomnianej inter-dyfuzji nie jest stabilny i zmienia się w czasie w kontakt omowy. Tym samym pokazywane na rysunkach 23 i 24 struktury metaliczne mogą mieć problemy ze stabilnością czasową.

Rozdział trzeci zawiera opis stosowanych technologii oraz metod strukturyzacji i metod pomiarowych. Opisując technologię ALD autor przedstawia koncepcję tzw. okna wzrostu (rysunek 30ty). To jest podstawowy parametr do wyznaczenia, przy optymalizacji procesu wzrostu w technologii ALD. Nie rozumiem więc dlaczego dyskutując optymalizację procesu osadzania warstw ALD (rozdział czwarty) autor rozprawy nie wyznacza okna wzrostu. To istotny błąd metodologiczny!

Generalnie rozdział czwarty czytałem z dużym zainteresowaniem, ponieważ w moim zespole badawczym w Instytucie Fizyki PAN od wielu lat pracowaliśmy nad technologią wytwarzania odpowiednich warstw (AZO lub ZnO:Ga (GZO)) do zastosowań jako przezroczyste elektrody. Muszę z przykrością stwierdzić, że przedstawione w doktoracie wyniki dla warstw AZO są rozczarowujące! Mimo licznych prób (100 procesów i 600

próbek) wytworzenia odpowiednich warstw uzyskane wyniki są gorsze od raportowanych w licznych publikacjach (szkoda, że nie cytowanych!). Dlatego bez szkody (a raczej z zyskiem) dla jakości doktoratu część dotyczącą warstw AZO można było istotnie skrócić lub nawet pominąć!

Opisując metodę wprowadzania glinu do ZnO (strona 45) autor podkreśla trudności w uzyskaniu jednorodnego rozkładu domieszki Al w warstwach AZO. Autor cytuje pracę 142, a pracę 143 dla struktury wielowarstwowej ZnO/HfO₂. A propos struktury wytwarzane w pracy 143 nie mają nic wspólnego z wytworzonymi przez doktoranta warstwami HAZO! Wytwarzane były dla testów nieliniowych struktur optycznych kontrolowanych przez przyłożenie pola elektrycznego. Wracając jednak do oceny złożonej pracy muszę z przykrością stwierdzić, że nie rozumiem zastosowanej w doktoracie polityki cytowania. Na przykład w pracach Grzegorza Łuki (patrz odpowiednia publikacja) opisane są warunki dla procesu ALD umożliwiającego wytworzenie jednorodnych warstw AZO. Podobne wyniki uzyskał później Rafał Pietruszka, a następnie Aleksandra Seweryn. Dlaczego te wyniki nie są cytowane?

Ponadto nie rozumiem dlaczego wytwarzane przez doktoranta warstwy wykazywały tak duży rozrzut parametrów elektrycznych (patrz dane pokazane na rysunku 46tym). Nigdy nie obserwowaliśmy takich rozrzutów parametrów (przy okazji zaznaczam, że część procesów wzrostu wykonywaliśmy na identycznym reaktorze ALD do stosowanego w doktoracie)

Mam dodatkowo szereg uwag/pytań dotyczących warunków przeprowadzenia procesu ALD. Zastosowane czasy impulsów DEZ są zaskakująco długie – nawet 500 ms. Nigdy nie stosowaliśmy takich czasów! Wystarczyły czasy rzędu 20-50 ms. Dla dłuższych czasów podawania tego prekursora nie było żadnego wpływu na tempo wzrostu i jakość warstw. Nie dziwi mnie więc stwierdzenie ze strony 73, które cytuję za autorem rozprawy “there is no visible correlation between the precursor dosing time and the electrical parameters, unlike for growths at different temperatures. For instance, there is no significant resistance minimum shift between 100 and 500 ms of DEZ precursor dosing time.” Stosowanie długich czasów podawania prekursora DEZ jest więc nie potrzebne i drogie!

Byłem bardzo zaskoczony, że w tekście rozprawy nie ma nic o optymalizacji czasu podawania prekursora tlenu (para wodna). Podane w Tabeli 3 dane nie można więc nazwać optymalnymi!!! Według naszych prac (patrz kilka publikacji, ponownie nie zauważonych

przez autora doktoratu) czas podawania prekursora tlenu jest równie ważny i wymaga dokładnej optymalizacji!

Muszę też z przykrością zaznaczyć, że podane na rysunku 49tym wyniki są powtórzeniem publikowanych przez nas prac o optymalnych warunkach otrzymywania metalicznych warstw AZO!

Druga część rozdziału 4tego jest na szczęście interesująca. Dlatego też, jak już pisałem część o AZO mogła być bardzo skrócona lub nawet pominięta. Autor dyskutuje konsekwencje wprowadzania Hf do warstw ZnO:Al (warstwy HAZO). Nie wiem czy rzeczywiście Hf jest podwójnym donorem w sieci ZnO (spodziewałbym się znacznego wzrostu koncentracji elektronowej), ale to podejście jest interesujące. Cytowana tutaj praca 183 dotyczy innych warstw ZnO:Al,F, a nie ZnO:Al,Hf. Podana więc w pracy Kanga i współautorów interpretacja, że fluor pasywuje (raczej wypełnia) luki tlenowe nie może być zastosowana do wyjaśnienia roli Hf w ZnO. Fluor rzeczywiście może w sieci ZnO wbudowywać się w miejsce tlenu, zapelniając luki tlenowe, lub jako domieszka donorowa pasywować luki cynkowe, tworząc kompleksy neutralne. Z kolei Hf powinien wbudowywać się w miejsce cynku, a więc ewentualnie likwidować luki cynkowe, których, na podstawie naszych prac, nie ma dużo w warstwach wykonywanych w procesie ALD. Z kolei pasywacja luk tlenowych jest dziwna. Jak domieszka typu donorowego ma kompensować luki tlenowe, które w sieci ZnO są płytkimi donorami? Generalnie, podawane stwierdzenia budzą moje wątpliwości. W szczególności, że dla procesów ALD prowadzonych w relatywnie niskich temperaturach nie obserwowaliśmy wytwarzania wysokich koncentracji luk. Brak było odpowiednich pasm w fotoluminescencji. Ponadto zdziwiło mnie określenie „exceptionally low resistivity” ponieważ z naszych prac wynika, że zbliżone parametry elektryczne (a nawet lepsze) można osiągnąć dla warstw AZO bez ko-domieszkowania hafnem. Dlaczego więc warstwy HAZO są lepsze niż warstwy AZO wykonywane w doktoracie, nie wiem. Uzyskany wynik jest bardzo ciekawy i wymaga dalszych badań.

Na stronie 86tej pada stwierdzenie że w warstwach HAZO elektrony wykazują wyższą ruchliwość niż w AZO, ale to nie wynika z danych pokazanych na rysunku 60tym! Na tej stronie dyskutowana jest także zmiana koncentracji nośników (swobodnych elektronów) z $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, do $3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ i $3.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dla AZO 6% i HAZO 6%, odpowiednio. To oczywiście błąd! Podobny błąd występuje w Tabeli 4tej.

Na stronie 89tej na rysunku 62gim pokazane jest dopasowanie do widm absorpcji (rozumiem, że otrzymanych z analizy widm transmisji) Obserwowane pasma absorpcji

krawędziowej wyglądają na krawędzie typu Urbacha (a stosowano analizę Tauca), stąd dane o zmianie przerwy wzbronionej należy traktować z dużą ostrożnością. Podobne wyniki dyskutował poprzednio na przykład Grzegorz Łuka. Wtedy zastawialiśmy się dlaczego dla AZO efekt Bursteina –Mossa jest tak nietypowo duży.

O ile wyniki pokazane w rozdziale czwartym były rozczarowujące, to znacznie lepsze wrażenie robi kolejny rozdział doktoratu. W rozdziale piątym autor dyskutuje modyfikacje górnej struktury ogniw perowskitowych z zastosowaniem metody nanoimprintingu (nanowytlaczania?). Badania przedstawione w tej części pracy dotyczą strukturyzowanej warstwy anty-odbiciowej umieszczanej na górze ogniwa, stosując technikę nanoimprintingu. To są ciekawe wyniki, w zasadzie możliwe „od ręki” do zastosowania w przemyśle, o ile w końcu dojdzie do komercjalizacji ogniw perowskitowych. Według autora doktoratu taka modyfikacja górnej części ogniwa znacząco poprawiła uzyskiwane wyniki – poprawiona została wydajność generacji prądu. To nowe i bardzo ciekawe wyniki badawcze!

Kolejna część pracy (rozdział szósty) dotyczy modelu ustrukturyzowanej elektrody wykorzystującej nanometryczną siatkę metaliczną umieszczoną w planarnej elektrodzie tlenkowej. Na podstawie modelowania określono spodziewany wpływ na właściwości optyczne takiej warstwy, co w przyszłości pozwoli na eksperymentalną weryfikację badań numerycznych. Przedstawiony model jest oryginalny i bardzo zaawansowany, choć słabo jest powiązany z wynikami pokazywanymi we wcześniejszych rozdziałach.

Jak już pisałem ta część doktoratu, choć zawiera złożone i ciekawe wyniki prac numerycznych, jest słabo powiązana z częścią doświadczalną doktoratu. Czytając tę część pracy miałem uzasadnione wątpliwości czy wprowadzenie „zatopionej” warstwy metalicznej do AZO poprawi parametry ogniwa. Wykonaliśmy mnóstwo podobnych prób i wyniki były w większości przypadków rozczarowujące.

Praca zakończona jest krótkim podsumowaniem uzyskanych wyników (rozdział siódmy).

W recenzji nie oceniam błędów językowych. Angielski nie jest moim językiem ojczystym. Dlatego też w tekście recenzji i poniżej wymieniam tylko kilka innych usterek:

- 1) Na stronie 28mej autor pisze “Equation (10) is commonly used in practical scenarios, especially in assessing photovoltaic performance and is adopted throughout this thesis”. Czy to jest dobry numer równania. Równanie 10 opisuje wzór na gęstość prądu.

- 2) Na stronie 32 użyto prawidłową nazwę prekursora cynku - diethylzinc, ale potem w tekście napisano diethylozinc (na przykład w tabeli 2 na stronie 71)
- 3) Należało się zdecydować czy pisać co-doping czy też codoping (patrz strona 79).
- 4) Strona 84 – “The absence of other peaks attributed to Al_2O_3 or Hf_2O phases, as well as not altering wurtzite structure indicates the successful incorporation of cations even for quite high concentration, reaching approximately 10%” - powinno być HfO_2

Podsumowanie

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, iż wymienione liczne uwagi dotyczące procesów ALD i właściwości warstw AZO nie obniżają znacząco wartości naukowej złożonego doktoratu. Uważam, że wyniki dotyczące warstw HAZO i modyfikowanych ogniw perowskitowych są interesujące i stanowią nową wiedzę. Dlatego moja ocena pracy jest pozytywna.

W recenzji nie ustosunkowałem się w szczegółach do części modelowej rozprawy, która bez wątpienia stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Uważam, że mgr M. Krajewski posiada znaczącą wiedzę teoretyczną i ta część doktoratu prezentuje wysoki poziom naukowy.

Podsumowując złożony doktorat wypełnia wymogi określone w art. 187 ust. 1 i ust. 2 Ustawy prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (z późn. zm.). Dlatego też wnioskuję o dopuszczenie pana mgr M. Krajewskiego do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

