



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Instytut Inżynierii Materiałowej

Rozprawa doktorska

Wytwarzanie i charakterystyka struktur półprzewodnikowych na bazie
tlenku miedzi (I) do zastosowań fotowoltaicznych

mgr inż. Mateusz Pławecki

Promotor: dr hab. Małgorzata Karolus, prof. UŚ

Chorzów, 2024

Ku Pamięci

Niniejszą rozprawę doktorską dedykuję pamięci mojego Promotora,
dr. hab. Edwarda Rówińskiego, prof. UŚ, który odszedł od nas w trakcie jej powstawania.

Dr. hab. Edward Rówiński, prof. UŚ był nie tylko wybitnym naukowcem, ale również inspirującym mentorem, którego wiedza, mądrość i pasja naukowa były dla mnie nieocenionym źródłem wsparcia.

Jego zaangażowanie i oddanie pracy naukowej pozostaną dla mnie wzorem do naśladowania.

Niech spoczywa w pokoju.

Podziękowania

Chciałbym wyrazić moje najgłębsze podziękowania mojej Promotorce, dr. hab. Małgorzacie Karolus, prof. UŚ, za jej nieocenioną pomoc, wsparcie i zaangażowanie podczas tworzenia niniejszej rozprawy doktorskiej.

Jej ogromna wiedza, doświadczenie oraz nieustająca motywacja były dla mnie nieocenionym źródłem inspiracji i wsparcia.

Dziękuję za cierpliwość, wyrozumiałość i liczne cenne uwagi, które przyczyniły się do rozwoju moich umiejętności badawczych oraz do ostatecznego kształtu tej pracy.

Jestem niezwykle wdzięczny za wszystkie rady, które pomogły mi przezwyciężyć napotkane trudności.

Z wyrazami szacunku i wdzięczności,

Mateusz Pławecki

Spis treści

Spis treści.....	4
Abstrakt	7
Wstęp	7
Słownik skrótów	11
I. Część teoretyczna	13
1. Ogniwa fotowoltaiczne	13
2. Wydajność ogniwa fotowoltaicznego	13
3. Materiały półprzewodnikowe - klasyfikacja.....	15
4. Mechanizm przewodnictwa w materiałach	16
5. Niedoskonałości w ogniwach	17
5.1 Defekty punktowe.....	17
5.2 Defekty liniowe	18
6. Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca.....	18
7. Rekombinacja nośników ładunków elektrycznych	20
7.1 Rekombinacja międzypasmowa	20
7.2 Rekombinacja przez centra lokalne.....	20
7.3 Rekombinacja powierzchniowa	21
8. Charakterystyka warstw i powłok typu <i>p</i> (Cu_2O) oraz <i>n</i> TiO_2 , ZnO , CeO_2	21
8.1 Tlenek Cynku - ZnO	21
8.2 Tlenek miedzi (I) - Cu_2O	23
8.3 Dwutlenek tytanu - TiO_2	25
8.4 Perowskity.....	27
8.5 Dioda Schottky'ego.	28
9. Mechanizm osadzania warstw	30
9.1 Model Stranskiego-Krastanova (SK).....	30
9.2 Model Volmera-Webera (VW)	31

9.3	Warstwy epitaksjalne.....	31
10.	Metoda elektroforetycznego osadzania – EPD	32
11.	Badania teoretyczne ogniw fotowoltaicznych.	33
11.1	Rezystancja statyczna	35
11.2	Rezystancja dynamiczna	35
11.2	Badania teoretyczne ogniw fotowoltaicznych w ujęciu kwantowym	37
12.	Kryteria wydajności ogniw fotowoltaicznych.....	39
12.1	1. Kryterium wydajności kwantowej.....	39
12.2	2. Kryterium rezystancji.	39
12.3	3. Kryterium grubości.....	39
12.4	4. Kryterium gęstości prądu zwarcia.....	40
13.	Charakterystyka i parametry ogniw fotowoltaicznych w postaci złącza <i>p-n</i>	41
14.	Perowskity jako materiały funkcjonalne w fotowoltaice	43
II.	Część Eksperymentalna.....	45
1.	Tematyka, cel i zakres pracy.....	45
2.	Metodyka badań	46
2.1	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)	46
2.2	Spektroskopia Auger’a	46
2.3	Rentgenowska analiza strukturalna (RAS)	46
2.4	Metoda Laue’go	47
2.5	Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	47
2.6	Mikroskopia sił atomowych (AFM)	47
2.7	Badania profilografometryczne	48
2.8	Pomiar grubość warstw	48
2.9	Badania właściwości elektrokinetycznych CeO ₂	48
2.10	Właściwości optoelektryczne.....	49
2.11	Charakterystyki prądowo – napięciowe	49

3.	Materiał badań	50
3.1	Podłoże NiTi	51
3.2	Monokrystaliczna i polikrystaliczna miedź	52
3.3	FTO	54
3.4	Grubości warstw i powłok.....	56
4.	Warstwy i powłoki półprzewodnikowe.....	60
4.1	Warstwa dwutlenku tytanu TiO_2	60
4.2	Powłoki tlenku ceru (IV) - CeO_2	64
4.3	Warstwy ZnO	71
4.4	Warstwy Cu_2O	79
4.5	Perowskit - $CH_3NH_3PbI_3$	96
5.	Właściwości optyczne otrzymanych warstw.....	105
5.1	Cu_2O	105
5.2	ZnO	109
5.3	Tlenek Ceru IV – CeO_2	111
5.4	$CH_3NH_3PbI_3$	112
6.	Rodzaje wytworzonych ogniw słonecznych	115
6.1	Dioda Schottky'ego– Cu_2O/Cu	115
6.2	Heterozłączone ogniwa słoneczne Cu_2O/ZnO	120
6.3	Heterozłączone ogniwa słoneczne Cu_2O/TiO_2	124
6.4	Ogniwo PSC - $Cu_2O/CH_3NH_3PbI_3/CeO_2$	126
III.	Dyskusja wyników	131
IV.	Wnioski.....	141
	Bibliografia	143
	SPIS RYSUNKÓW.....	153
	SPIS TABEL	158
	Dorobek Literaturowy	159

Abstrakt

Celem pracy było opracowanie warunków wytwarzania oraz charakterystyka wielofunkcyjnych struktur złożonych z warstw tlenku miedzi (I) typu p w połączeniu z innymi półprzewodnikami typu n m.in. TiO_2 , CeO_2 , ZnO w celu utworzenia funkcjonalnego ogniwa fotowoltaicznego. W celu ustalenia optymalnych parametrów osadzania i ich wpływu na sprawność ogniw fotowoltaicznych tj. grubość, chropowatość, wytworzono warstwy półprzewodnikowe (Cu_2O , ZnO , TiO_2 , CeO_2 , perowskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) różnymi metodami (elektroosadzanie, elektroforeza, pasywacja, powlekanie wirowe) na różnych podłożach (monokrystaliczna miedź $\text{Cu}(100)$ i $\text{Cu}(011)$, polikrystaliczna miedź, NiTi , FTO). W efekcie otrzymano i scharakteryzowano ogniwa słoneczne $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ na podłożu NiTi oraz ogniwo III generacji na bazie perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, otrzymanego metodą powlekania wirowego. W pracy prowadzono również badania teoretyczne i zaproponowano model dwudiodowy do pomiaru sprawności cienkowarstwowych ogniw II generacji. Wykazano, że jest możliwe otrzymanie ogniw fotowoltaicznych bazujących na tlenku miedzi (I): Warstwy tlenku miedzi (I) osadzone na metalicznym podłożu $\text{Cu}/\text{Cu}(100)/\text{Cu}(001)$ tworzą diodę Schottky'ego. Wykazano możliwość zastosowania ogniwa o odwróconej strukturze typu: $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Najlepsze wartości parametrów sprawności wykazały ogniwa skonstruowane na bazie materiału o strukturze perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ wynoszące odpowiednio: 4.1 % oraz 6.4 %.

Wstęp

Dzisiejszy świat stoi przed bardzo dużym problemem związanym z zapotrzebowaniem na czystą energią elektryczną, gdyż dynamiczny rozwój technologii, który rozpoczął się w XX wieku i trwa do tej pory, stwarza jej duże zapotrzebowanie. Rozwój technologii fotowoltaicznych (PV) w ostatnich latach zyskał na znaczeniu z uwagi na wzrost świadomości ekologicznej oraz konieczność pozyskiwania odnawialnych źródeł energii [1]. W miarę jak zapotrzebowanie na energię słoneczną rośnie, naukowcy i inżynierowie dążą do opracowywania bardziej wydajnych i ekonomicznych rozwiązań [2] [3]. Od początku XXI wieku rynek fotowoltaiczny przekształcił się z obszaru niemalże niszowego, w dojrzały przemysł o globalnym zasięgu [4]. Pierwsza generacja ogniw słonecznych, zwanych również ogniwami krzemowymi, dominuje obecnie na rynku, stanowiąc ponad 85 % jego udziałów [5]. Mimo tego, że ogniwa pierwszej generacji osiągają rekordowe sprawności na poziomie 26 %, to jednak jest to ich graniczna sprawność [6] [7].

Druga generacja materiałów fotowoltaicznych opiera się na cienkowarstwowych półprzewodnikach, takich jak krzem amorficzny, tellurek kadmu czy siarczek miedzi i indu [8]. Pomimo niższych sprawności, od 6 do 12%, w porównaniu do ogniw konwencjonalnych, koszt ich produkcji jest znacząco mniejszy, co przekłada się na możliwość obniżenia kosztu ich wytworzenia [9].

Trzecia generacja ogniw fotowoltaicznych obejmuje zaawansowane technologie, które mają potencjał osiągnięcia wyższych sprawności przy jednoczesnym obniżeniu kosztów produkcji, w porównaniu z pierwszą i drugą generacją ogniw [10]. Technologie te są obecnie intensywnie badane, a ich pełny potencjał może zostać zrealizowany w przyszłości [11].

Trzecia generacja ogniw fotowoltaicznych obejmuje szereg różnych typów ogniw, takich jak:

Ogniwa barwnikowe - DSSC wykorzystują barwnik jako absorber światła i półprzewodnikowy elektrolit jako przewodnik jonowy [12]. Barwniki te są zwykle oparte na cząstkach nanokrystalicznych tlenku tytanu (TiO_2) [13]. Ogniwa DSSC charakteryzują się niższymi kosztami produkcji i lepszym wykorzystaniem energii słonecznej, szczególnie w warunkach słabego oświetlenia. Ich sprawność przetwarzania energii osiąga obecnie wartości około 11-14 % [14].

- Ogniwa perowskitowe - Ogniwa te są oparte na perowskitach, które są kryształami o strukturze ABX_3 , gdzie A i B to kationy, a X to anion [15]. Perowskity, takie jak $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, mają wysoki współczynnik absorpcji światła, co pozwala na wykorzystanie cienkich warstw materiału do efektywnego absorbowania energii słonecznej [16]. Ogniwa perowskitowe są tanie i łatwe w produkcji, a ich sprawność wzrosła gwałtownie w ciągu ostatnich lat, osiągając wartości powyżej 25 % [17].
- Ogniwa organiczne - Ogniwa te wykorzystują cząsteczki organiczne, takie jak polimery czy małe cząsteczki, jako materiały aktywne do absorpcji światła i generowania ładunków [18]. Ogniwa organiczne charakteryzują się niższymi kosztami produkcji, elastycznością oraz potencjalną możliwością drukowania na dużą skalę [19]. Sprawność tych ogniw wynosi obecnie około 15 % [20].
- Ogniwa tandemowe (wielozłączowe) - Ogniwa te składają się z kilku warstw półprzewodników o różnych szerokościach pasma wzbronionego, co pozwala na lepsze wykorzystanie spektrum światła słonecznego [21]. W rezultacie, sprawność ogniwa tandemowego może przekraczać wartość 30 %, a nawet teoretycznie osiągnąć wartości

rzędu 50 % [22]. Ogniwa tandemowe są obecnie stosowane w przemyśle lotniczym i kosmicznym, ale mają również potencjał w zastosowaniach naziemnych [23].

Warto zauważyć, że trzecia generacja ogniw fotowoltaicznych jest nadal przedmiotem intensywnych badań, a wiele z tych technologii nie jest jeszcze w pełni komercjalizowana [24]. Ich wpływ na przemysł fotowoltaiczny w przyszłości zależy będzie od tego, czy uda się przewyższyć obecne wyzwania technologiczne i wprowadzać te technologie na dużą skalę [25]. Z tych powodów w niniejszej pracy została podjęta tematyka możliwości stworzenia funkcjonalnego ogniwa słonecznego trzeciej generacji na bazie tlenku miedzi (I), w połączeniu z wybranymi półprzewodnikami m.in. dwutlenkiem tytanu, tlenkiem cynku, tlenkiem ceru (IV) oraz wprowadzenie dodatkowej warstwy absorbującej z perowskitem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [26]. Na wstępie podjęto działanie, na podstawie dostępnej wiedzy z literatury, aby ustalić czym jest funkcjonalne ogniwo fotowoltaiczne. Aby ogniwo słoneczne było funkcjonalne, musi spełniać kilka kluczowych wymagań, takich jak: wysoka wydajność, trwałość, niezawodność, niski koszt produkcji oraz wykazywać stosunkowo prosty proces technologiczny [27]. Wydajność ogniwa słonecznego odnosi się do ilości energii słonecznej, którą można przekształcić w energię elektryczną. Wyższa wydajność oznacza, że ogniwo słoneczne może przekształcić więcej energii słonecznej w energię elektryczną [5]. Ogniwa słoneczne powinny wytrzymywać różne warunki atmosferyczne oraz być odporne na korozję, aby mogły działać przez wiele lat [28]. Koszt ogniwa słonecznego jest również ważnym czynnikiem. Tańsze ogniwa słoneczne mogą być atrakcyjne cenowo, ale mogą mieć również niższą wydajność lub krótszy okres żywotności. Ogniwa słoneczne powinny być przyjazne dla środowiska, zarówno podczas procesu produkcji, jak i po zakończeniu okresu żywotności. Kluczem do osiągnięcia tych wymagań jest ciągłe zgłębianie wiedzy i rozwijanie technologii produkcji ogniw słonecznych [29]. Technologie te obejmują różne rodzaje ogniw, takie jak monokrystaliczne, polikrystaliczne oraz ogniwa cienkowarstwowe. Z punktu widzenia inżynierii materiałowej, ogniwo o wysokiej wydajności to produkt optymalizacji wielu różnych czynników, zarówno na poziomie materiałów, jak i sposobu projektowania i zarządzania produktem. Wysokowydajne ogniwa słoneczne są efektem połączenia takich czynników jak: odpowiedni materiał półprzewodnikowy, stabilna struktura ogniwa, odporność na rekombinację, oraz poprawne dopasowanie do spektrum słonecznego [30]. Materiały półprzewodnikowe mają różne zdolności do absorbowania i konwersji energii słonecznej, wynika to bezpośrednio z ich właściwości, takich jak m.in. szerokość przerwy energetycznej [31]. Struktura ogniwa, w tym grubość warstw półprzewodnikowych, struktura heterozłączowa i jakość warstw półprzewodnikowych, ma kluczowe znaczenie dla wydajności. Ogniwo musi być zaprojektowane

tak, aby efektywnie zbierać nośniki ładunku i minimalizować straty związane z rekombinacją [32], na przykład poprzez użycie struktur złącza *p-n* lub heterozłącza, które pomagają kierować nośniki ładunku w odpowiednie miejsca. Z tego powodu warstwy półprzewodnikowe typu *p* -Cu₂O oraz typu - *n* ZnO, TiO₂, CeO₂ zostały wytworzone różnymi metodami m.in. poprzez elektrodopozycję (Cu₂O, ZnO), technikę elektroforezy (CeO₂) oraz pasywację stopu NiTi (TiO₂). Dodatkowo została także wytworzona warstwa aktywna perowskitu CH₃NH₃PbI₃ metodą powlekania wirowego. W celu charakterystyki właściwości materiałów półprzewodnikowych zostały one poddane badaniom spektroskopowym, rentgenowskim, mikrostrukturalnym, optycznym oraz profilometrycznym. Zbadano ich właściwości w zależności od metody otrzymywania, wpływu podłoża na strukturę materiału, parametrów wytwarzania na strukturę, a także ich wzajemne oddziaływania w przypadku złączy *p-n*. Wybrany materiałem stanowiącym główną warstwę półprzewodnika typu *p*, był tlenek miedzi (I). Cu₂O został wytworzony przy pomocy elektrochemicznego osadzania. Jest on bardzo atrakcyjnym materiałem dla ogniw solarnych i innych zastosowań fotowoltaicznych [33] [34]. Jego teoretyczna sprawność wynosi około 20%. Natomiast brak potwierdzenia w literaturze, że udało się uzyskać więcej niż 4 % sprawności [35] [36]. Jego właściwości, takie jak odpowiednia przerwa energetyczna, duża absorpcja optyczna i wysoka ruchliwość nośników, czynią go idealnym kandydatem dla tej roli. Ponadto, metoda elektrodopozycji pozwala na kontrolę składu chemicznego i struktury pasmowej Cu₂O [37], co jest kluczowe dla optymalizacji jego wydajności.

Tlenek miedzi (I) (Cu₂O) należy do grupy materiałów półprzewodnikowych typu *p*, które wykazują obiecujące właściwości absorpcyjne, ma przerwę energetyczną wynoszącą około 2.0 eV co oznacza, że może on absorbować znaczną część widzialnego światła słonecznego, a co za tym idzie jest potencjalnie bardzo skuteczny w przekształcaniu energii słonecznej w energię elektryczną [38]. Jego atuty to m.in. niski koszt i dostępność. Miedź jest jednym z najpowszechniej występujących metali na Ziemi, co sprawia, że tlenek miedzi (I) jest tańszy i łatwiejszy do uzyskania niż wiele innych materiałów półprzewodnikowych używanych w technologii fotowoltaicznej [39]. Kolejnym jego atutem jest to, że nie jest toksyczny, w przeciwieństwie do innych materiałów półprzewodnikowych, takich jak np. tellurek kadmu, co czyni go bardziej atrakcyjnym z punktu widzenia ochrony środowiska i zdrowia ludzi.

Słownik skrótów

AFM - (Atomic Force Microscope) Mikroskopia sił atomowych

BSCF - $\text{Ba}_{0.5} \text{Sr}_{0.5} \text{Co}_{0.8} \text{Fe}_{0.2} \text{O}_3$

CeO_2 - tlenek ceru (IV)

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ - perowskit metylamonu ołowianego

CVD – (Chemical Vapor Deposition) Chemiczne osadzanie z fazy gazowej

$\text{Cu}(100)$ - monokryształ miedzi o orientacji (100)

$\text{Cu}(011)$ - monokryształ miedzi o orientacji (011)

Cu_2O - tlenek miedzi (I)

DLS – (Dynamic Light Scattering) Dynamiczne rozpraszanie światła

DSSC – (Dye-Sensitized Solar Cells) ogniwa barwnikowe

ETL - (Electron Transport Layer) - Warstwa transportowa elektronów

HTL - (Hole Transport Layer) - Warstwa transportowa dziur

HOMO – (Highest Occupied Molecular Orbital) - najwyższy zajęty orbital molekularny

LUMO - (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) - najniższy niewypełniony orbital molekularny

EDS - (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) Analiza energetyczna rozproszenia

EFG – (Epitaxial Film Growth) Epitaksjalna technika wzrostu warstw

EPD - (Electrophoretic Deposition) Metoda osadzania elektroforetycznego

FTO – (Fluorine-Doped Tin Oxide) - tlenek cyny domieszkowany fluorem

ICDD PDF - International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File

ITO - (Indium Tin Oxide) tlenek indowo-cynowy

$\lambda \text{K}\alpha$ – długość fali rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego

LDV – (Laser Doppler Velocimetry) Laserowa prędkość dopplerowska

LSCF - $\text{La}_{0.6} \text{Sr}_{0.4} \text{Fe}_{0.6} \text{Co}_{0.4} \text{O}_3$

LNC - $\text{La}_2 \text{Ni}_{0,9} \text{Co}_{0,1} \text{O}_4$

MBE – (Molecular Beam Epitaxy) Molekularny strumień epitaksji

NiTi - stop niklu z tytanem

PV – (Photovoltaics) fotowoltaika

R_a - średnia arytmetyczna rzędnych profilu, średnia chropowatość

RAS - Rentgenowska Analiza Strukturalna

R_q - średnie kwadratowe odchylenie profilu

R_t - całkowita wysokość profilu

R_z - największa wysokość profilu

S_a - średnie arytmetyczne odchylenie wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia

S_q - średnie kwadratowe odchylenie wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia

SEM – (Scanning Electron Microscope) Skaningowa mikroskopia elektronowa

SK - Model Stranskiego-Krastanova

Spiro-OMeTAD - $\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$

TiO_2 - dwutlenek tytanu

UV-VIS – Spektroskopia świetlna w zakresie widzialnym

VW: Model Volmera-Webera

XPS – (X-ray Photoelectron Spectroscopy) Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

XRD – (X-ray Diffraction) Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

XRT – (X-ray Topography) Topografia rentgenowska)

ZnO - tlenek cynku

2θ - kąt dyfrakcji

λ - długość fali

I. Część teoretyczna

1. Ogniwa fotowoltaiczne

Ogniwa fotowoltaiczne, zwane również ogniwami słonecznymi lub ogniwami fotoelektrycznymi, przekształcają energię słoneczną bezpośrednio w energię elektryczną za pomocą efektu fotowoltaicznego [40]. Efekt fotowoltaiczny to zjawisko, w którym foton (cząstka światła) padając na materiał półprzewodnikowy, wzbudza elektron do stanu wyższej energii, tworząc parę dziura-elektron. Ta różnica energii może być wykorzystana do generowania prądu elektrycznego [28] [41] [42]. Schematycznie przebieg takiego procesu można przedstawić następująco:

1. Absorpcja fotonów: Promieniowanie słoneczne składa się z fotonów, czyli cząstek światła. Fotony padając na powierzchnię ogniwa słonecznego, mogą być pochłonięte przez atomy materiału półprzewodnikowego.
2. Tworzenie par elektron-dziura: Foton zostaje pochłonięty, jego energia jest przekazywana elektronowi w materiale półprzewodnikowym. Jeśli energia ta jest wystarczająco duża, elektron zostaje wyrwany z wiązania z atomem, tworząc parę elektron-dziura. Elektron staje się swobodnym nośnikiem ładunku, a dziura to brakujący elektron w strukturze atomowej półprzewodnika.
3. Separacja ładunków: W ogniwie słonecznym istnieje złącze $p-n$, które utworzone jest przez łączenie półprzewodnika typu p (dopowanego materiałem trójwartościowym) z półprzewodnikiem typu n (dopowanym materiałem pięciowartościowym). Na tym złączeniu $p-n$ powstaje pole elektryczne, które oddziela swobodne elektrony od dziur.
4. Generowanie prądu: swobodne elektrony poruszają się w kierunku warstwy n , a dziury w kierunku warstwy p , powoduje to przepływ prądu elektrycznego. Prąd ten jest zbierany przez elektrody na górze i na dole ogniwa słonecznego, a następnie przekazywany do obwodu zewnętrznego.

Różne materiały półprzewodnikowe mogą być używane do tworzenia ogniw fotowoltaicznych, w tym krzem, arsenek galu, tellurek kadmu, tlenek miedzi (I) oraz perowskity. Wybór materiału zależy od wielu czynników, takich jak koszt, efektywność, trwałość i wpływ na środowisko. W ostatnich latach dużo uwagi poświęcono ogniwom na bazie tlenku miedzi (I) i perowskitów ze względu na ich obiecujące właściwości i potencjalne korzyści środowiskowe.

2. Wydajność ogniwa fotowoltaicznego

Wydajność ogniwa fotowoltaicznego określa, jak dużą część energii słonecznej może ono przekształcić w energię elektryczną. Zależy ona od wielu czynników, w tym od typu materiału

półprzewodnikowego, struktury ogniwa, jakości materiału i warunków oświetlenia. Obecnie najbardziej efektywne ogniwa fotowoltaiczne osiągają wydajność do 50 %, choć teoretyczne limity wydajności są znacznie wyższe [3].

Napięcie obwodu otwartego (V_{oc}) to maksymalne napięcie, które ogniwo słoneczne może wytworzyć, gdy nie ma przepływu prądu (obwód jest otwarty). V_{oc} zależy głównie od temperatury ogniwa oraz od materiału, z którego jest wykonane [43].

Prąd zwarcia (I_{sc}) to maksymalny prąd, który może przepłynąć przez ogniwo słoneczne, gdy obwód jest zwarty (napięcie wynosi 0). I_{sc} jest proporcjonalny do natężenia światła padającego na ogniwo.

Współczynnik wypełnienia (FF, Fill Factor) to stosunek mocy elektrycznej, która jest generowana przez ogniwo słoneczne przy maksymalnym punkcie mocy (MPP) do mocy teoretycznej obliczonej na podstawie napięcia obwodu otwartego i prądu zwarcia. Wysoki FF oznacza, że ogniwo słoneczne jest zdolne do efektywnego przekształcania energii świetlnej w energię elektryczną.

Sprawność ogniwa słonecznego η - to stosunek energii elektrycznej wyprodukowanej przez ogniwo do energii świetlnej padającej na jego powierzchnię. Sprawność zależy od różnych czynników, takich jak materiał, struktura ogniwa, temperatury pracy czy jakość powłoki antyrefleksyjnej [44].

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{I_V} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{FF \cdot J_{ZW} \cdot U_{OC}}{I_V} \quad (2)$$

$$FF = \frac{J_{MPP} \cdot U_{MPP}}{J_{ZW} \cdot U_{OC}} \quad (3)$$

gdzie:

I_V - powierzchniowa gęstość mocy padającego strumienia fotonów na ogniwo [W_M^2],

J_{ZW} - gęstość prądu elektrycznego ogniwa fotowoltaicznego w czasie zwarcia [A/m^2]

U_{OC} - napięcie elektryczne obwodu otwartego [V]

J_{MPP} - ekstremum (maksimum lub minimum) gęstości prądu elektrycznego w punkcie MPP odczytanej z krzywej mocy elektrycznej-napięcia [A/m^2]

U_{MPP} - ekstremum napięcia elektrycznego w punkcie MPP odczytanej z krzywej mocy elektrycznej-napięcia [V]

3. Materiały półprzewodnikowe - klasyfikacja

Przewodniki, izolatory i półprzewodniki to trzy podstawowe klasyfikacje. Każda z tych kategorii ma różne właściwości elektryczne, które są związane z ich strukturą atomową i poziomem zajętości pasm elektronowych [45]. Materiały ze względu na ich zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego dzielimy na:

Przewodniki: Przewodniki są materiałami, które mają wysoką konduktywność elektryczną. W przewodnikach elektrony w pasmach walencyjnych są luźno związane z atomami, co umożliwia im swobodne poruszanie się w sieci krystalicznej. Głównym czynnikiem przyczyniającym się do ich wysokiej konduktywności jest duża liczba swobodnych elektronów. Przykłady przewodników to metale, takie jak miedź (Cu), srebro (Ag) czy złoto (Au).

Konduktywność elektryczna (σ) przewodników jest opisana równaniem:

$$\sigma = nq\mu \quad (4)$$

gdzie:

σ - konduktywność [S/m],

n - koncentracja swobodnych nośników ładunku [liczba nośników /m³],

q - ładunek nośnika (wartość bezwzględna ładunku elektronu),

μ - ruchliwość nośników [m²/Vs].

Izolatory: Izolatory są materiałami, które mają bardzo niską konduktywność elektryczną. W izolatorach pasma walencyjne są w pełni wypełnione elektronami. Przerwa energetyczna między pasmem walencyjnym, a przewodnictwa jest duża. W rezultacie elektrony nie mogą swobodnie poruszać się w sieci krystalicznej izolatora, ponieważ izolatory mają bardzo małą liczbę swobodnych nośników ładunku. Ich konduktywność jest praktycznie zerowa.

Półprzewodniki: Półprzewodniki są materiałami, które charakteryzują się konduktywnością pomiędzy przewodnikami a izolatorami. Półprzewodniki mają przerwy energetyczne w pasmach walencyjnych, które są mniejsze niż w izolatorach, ale większe niż w przewodnikach. To sprawia,

że półprzewodniki mają zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego w odpowiednich warunkach [30].

Konduktywność półprzewodników zależy od kilku czynników, takich jak temperatura, domieszkowanie czy ilość nośników [46].

W przypadku półprzewodników koncentracja nośników może być kontrolowana poprzez domieszkowanie, co umożliwia ich zastosowanie w elektronice, takiej jak tranzystory czy układy scalone [47].

Podsumowując, przewodniki, izolatory i półprzewodniki są klasyfikowane na podstawie ich zdolności do przewodzenia prądu elektrycznego. Przewodniki mają wysoką konduktywność, izolatory mają bardzo niską konduktywność, a półprzewodniki wykazują wartości pośrednie [48].

4. Mechanizm przewodnictwa w materiałach

Przewodnictwo elektronowe i dziurowe jest zasadniczym mechanizmem przewodzenia prądu elektrycznego w materiałach. Oba te mechanizmy są charakterystyczne dla półprzewodników. W przewodnikach metalicznych dominuje przewodnictwo elektronowe, a w izolatorach praktycznie brak przewodzenia [49].

Przewodnictwo elektronowe, występuje, gdy elektrony w materiale mają wystarczającą ilość energii, aby przeskoczyć z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. W paśmie przewodnictwa elektrony mogą swobodnie poruszać się przez sieć krystaliczną, przyczyniając się do przewodzenia prądu elektrycznego. W półprzewodnikach, pasmo przewodnictwa jest częściowo zapełnione elektronami [50].

Proces przewodzenia elektronowego polega na tym, że elektrony są pobudzane do wyższego stanu energetycznego, na przykład poprzez dostarczenie energii termicznej lub promieniowania elektromagnetycznego. W wyniku tego elektron przeskakuje do pasma przewodnictwa, pozostawiając w paśmie walencyjnym lukę zwaną dziurą. Elektrony w paśmie przewodnictwa poruszają się swobodnie, przyczyniając się do przepływu prądu [51].

Przewodnictwo dziurowe występuje, gdy prąd elektryczny jest przewodzony w paśmie walencyjnym przez luki, które są nazywane dziurami. Dziura jest pojęciem używanym do opisu braku elektronów w paśmie walencyjnym. Dziury w półprzewodnikach są generowane, gdy elektron w paśmie walencyjnym zostaje wzbudzony do pasma przewodnictwa [52].

Podobnie jak elektrony w przewodnictwie elektronowym, dziury mogą przemieszczać się wzdłuż sieci krystalicznej półprzewodnika. Dziury są traktowane jako nośniki o dodatnim ładunku elektrycznym. Przewodnictwo dziurowe jest szczególnie istotne w przypadku półprzewodników typu p , gdzie dziury są dominującymi nośnikami ładunku [53].

W półprzewodnikach przewodnictwo elektronowe i dziurowe są ze sobą powiązane. Elektrony i dziury mogą rekombinować, czyli łączyć się ze sobą, tworząc neutralne pary. Ten proces rekombinacji jest istotny w półprzewodnikach z punktu widzenia wydajności i kontroli przewodzenia [27].

W praktyce, w większości półprzewodników występuje jednoczesne przewodzenie elektronowe i dziurowe, a ich względny udział zależy od wielu czynników, takich jak temperatura, domieszkowania i polaryzacja materiału [54] [55].

5. Niedoskonałości w ogniwach

W warunkach rzeczywistych sieć krystaliczna nie jest pozbawiona wad – występują w niej niedoskonałości oraz defekty, które wpływają na właściwości elektryczne tych materiałów [53].

5.1 Defekty punktowe

Defekty punktowe są jednym z rodzajów niedoskonałości i wynikają z wprowadzenia domieszek do sieci krystalicznej. Domieszki o podobnym promieniu atomowym/jonowym do atomu/ionu sieci macierzystej mogą zajmować ich pozycje węzłowe. Jeśli jednak promień atomowy/ionowy domieszki jest znacznie mniejszy od promienia atomu/ionu sieci macierzystej, może zajmować pozycję międzywęzłową. Defekty Schottky'ego są związane z występowaniem luk (pustych miejsc) w węzłach sieci krystalicznej. Defekty Frenkla wynikają z przemieszczenia atomu sieciowego w pobliże swojego węzła, tworząc luki i zajmując pozycje międzywęzłowe [54] [55].

Defekty Schottky'ego i Frenkla mogą występować również w kryształach będących w stanie równowagi termodynamicznej, gdzie ich powstawanie związane jest z fluktuacjami atomów w sieci krystalicznej. Koncentracja defektów zależy od temperatury i energii tworzenia. Duża koncentracja luk może prowadzić do powstania kryształów niestechiometrycznych, zwanych bertolidami, które zawierają nadmiarowy atom metalu lub niemetalu [54] [55].

5.2 Defekty liniowe

Defekty liniowe dotyczą linii defektów, takich jak dyslokacje liniowe i dyslokacje śrubowe. Dyslokacje liniowe występują w postaci braku rzędu atomów w sieci krystalicznej, podczas gdy dyslokacje śrubowe objawiają się przemieszczeniem części kryształu wokół osi.

Deformacje powierzchni odgrywają istotną rolę w fizyce półprzewodników. Połamanie kryształu prowadzi do powstania powierzchni o dużej energii swobodnej, ale w celu obniżenia energii powierzchniowej dochodzi do rekonstrukcji powierzchni, co prowadzi do zmiany położenia atomów i deformacji struktury powierzchniowej [56].

Właściwości optyczne półprzewodników zależą od absorpcji światła, która z kolei zależy od długości fali światła. Występują absorpcja samoistna, gdzie dochodzi do wygenerowania pary elektron-dziura, oraz absorpcja niesamoistna, która związana jest z obsadzeniem poziomów donorowych i akceptorowych. Analizując zjawisko absorpcji można obliczyć szerokość przerwy energetycznej. Przerwa energetyczna może mieć postać prostej lub pośredniej w zależności od oddziaływań elektronów z fononami, czyli kwantami energii drgań sieci krystalicznej [57].

6. Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca

W fizyce półprzewodników, obsadzanie poziomów energetycznych przez elektrony odgrywa kluczową rolę w konfiguracji elektronowej i właściwościach elektrycznych tych materiałów. Aby dokładnie opisać ten proces, stosuje się funkcję rozkładu Fermiego-Diraca, która opisuje prawdopodobieństwo obsadzenia danego poziomu energetycznego przez elektron w określonym stanie termodynamicznym [58] [59].

Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca, oznaczana jako $f(E)$, opisuje prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w stanie o energii E . Jest zdefiniowana przez równanie [54]:

$$f(E) = 1 / (1 + \exp ((E - E_F) / (kT))) \quad (5)$$

gdzie:

E_F - energia poziomu Fermiego, która może być również traktowana jako równowaga potencjału chemicznego elektronów w półprzewodniku.

k - stała Boltzmannna [1.38×10^{-23} J/K].

T - temperatura bezwzględna [K]

Poziom Fermiego, zgodnie z zasadami termodynamiki statystycznej, można traktować jako poziom równy potencjałowi chemicznemu elektronów w równowadze termodynamicznej. W przypadku półprzewodników, poziom Fermiego znajduje się wewnątrz przerwy energetycznej i zależy od temperatury oraz stężenia domieszek [60].

Położenie poziomu Fermiego w półprzewodniku samoistnym można obliczyć za pomocą równania:

$$E_F = E_C + E_V/2 + (3/4) kT \ln(m_p/m_n) \quad (6)$$

gdzie:

E_C - energia krawędzi pasma przewodnictwa.

E_V - energia krawędzi pasma walencyjnego.

m_p i m_n - odpowiednio masa efektywna dziur i elektronów.

Równanie to pokazuje, że poziom Fermiego przy temperaturze zerowej znajduje się w połowie przerwy energetycznej półprzewodnika samoistnego. W przypadku półprzewodników domieszkowanych, poziom Fermiego może przesunąć się w kierunku pasma przewodnictwa lub pasma walencyjnego w zależności od stężenia domieszek [57].

Poziom Fermiego ma istotne znaczenie dla zachowania elektronów w półprzewodnikach. Przy niskich temperaturach, gdy funkcja rozkładu Fermiego-Diraca dla danego poziomu energetycznego jest bliska jedności, większość poziomów energetycznych poniżej poziomu Fermiego jest obsadzona, podczas gdy powyżej poziomu Fermiego jest nieobsadzona. W wyższych temperaturach, prawdopodobieństwo obsadzenia poziomów energetycznych zmniejsza się, a większa liczba poziomów staje się dostępna dla obsadzenia przez elektrony [61].

Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca jest istotna dla opisu różnych procesów w półprzewodnikach, takich jak przewodnictwo elektryczne, absorpcja światła czy generacja nośników ładunku. Na podstawie tej funkcji można również analizować zależność położenia poziomu Fermiego od temperatury i stężenia domieszek w półprzewodnikach [62].

Wnioski płynące z analizy funkcji rozkładu Fermiego-Diraca są niezwykle istotne dla projektowania i zrozumienia zachowania elektronowego w półprzewodnikach. Dają one możliwość analizy i przewidywania właściwości elektrycznych oraz optycznych tych materiałów, co jest niezbędne w rozwijaniu nowych technologii półprzewodnikowych.

Podsumowując, funkcja rozkładu Fermiego-Diraca jest nieodłącznym narzędziem w analizie obsadzania poziomów energetycznych przez elektrony w półprzewodnikach. Opisuje ona

prawdopodobieństwo obsadzenia danego poziomu w zależności od energii, temperatury i położenia poziomu Fermiego. Ta funkcja ma fundamentalne znaczenie dla zrozumienia zachowania elektronów w półprzewodnikach i ma szerokie zastosowanie w dziedzinie elektroniki i optyki [27].

7. Rekombinacja nośników ładunków elektrycznych

W materiale półprzewodnikowym, procesy generacji i rekombinacji nośników ładunków są kluczowe dla jego działania. Podczas generacji dochodzi do tworzenia par elektron-dziura, podczas gdy w procesie rekombinacji nośniki te ponownie łączą się, emitując energię w różnej postaci [63].

7.1 Rekombinacja międzypasmowa

Jednym z mechanizmów rekombinacji jest rekombinacja międzypasmowa, która polega na łączeniu się elektronu z pasma przewodnictwa (CB) z dziurą w paśmie walencyjnym (VB). Proces ten jest prosty, jednak ze względu na konieczność zachowania zasad energii i pędu, jego prawdopodobieństwo jest niskie. Wyróżnia się trzy podtypy rekombinacji międzypasmowej [64] [65]:

1. Rekombinacja promienista: W tym przypadku elektron powracający do pasma VB emituje foton. Jest to zjawisko często wykorzystywane w diodach elektroluminescencyjnych (LED) oraz laserach.
2. Rekombinacja bezpromienista: W takim przypadku energia elektronu powracającego do VB jest przekształcana na drgania sieci krystalicznej. Energia jest zamieniana na ciepło.
3. Rekombinacja zderzeniowa (Auger): Ten rodzaj rekombinacji ma miejsce, gdy trzy nośniki ładunków (elektron, dziura oraz elektron lub dziura) zderzają się ze sobą. W wyniku tego procesu para elektron-dziura łączy się, a energia zostaje przekazana trzeciemu składnikowi, który może przechodzić na wyższy poziom energetyczny w danym paśmie.

7.2 Rekombinacja przez centra lokalne.

W materiałach półprzewodnikowych występują różne niedoskonałości, takie jak centra lokalne w przerwach energetycznych. Rekombinacja przez te centra jest bardziej prawdopodobna niż rekombinacja międzypasmowa. Istnieje również klasa centrów pułapkowych, które mają większe prawdopodobieństwo termicznego wzbudzenia elektronu niż rekombinacji elektronu z dziurą. W rezultacie proces rekombinacji przez centra lokalne zachodzi w dwóch etapach:

najpierw dziura zostaje wychwycona przez centrum lokalne, a następnie elektron z pasma CB łączy się z tym centrum.

7.3 Rekombinacja powierzchniowa

Rekombinacja powierzchniowa odbywa się poprzez stany powierzchniowe, które biorą udział w procesach generacji i rekombinacji. Ilość tych stanów zależy od obecności domieszek lub defektów strukturalnych. Pod wpływem pola elektrycznego elektrony z pasma CB zbliżają się do powierzchni półprzewodnika, podobnie jak dziury w paśmie VB. Powierzchniowe stany rekombinacyjne wychwytyją ładunki, a następnie łączą elektron z dziurą, emitując energię.

Podsumowując rekombinacja nośników ładunków elektrycznych to istotny proces w materiałach półprzewodnikowych. W zależności od mechanizmu, rekombinacja może przebiegać międzypasmowo, przez centra lokalne lub na powierzchni. Zrozumienie tych mechanizmów jest kluczowe dla projektowania i optymalizacji materiałów półprzewodnikowych wykorzystywanych w różnych aplikacjach elektronicznych i optoelektronicznych.

8. Charakterystyka warstw i powłok typu *p* (Cu_2O) oraz *n* (TiO_2 , ZnO , CeO_2)

8.1 Tlenek Cynku - ZnO

W ostatnich latach, tlenek cynku (ZnO) zyskał znaczne zainteresowanie w dziedzinie technologii fotowoltaicznej zwłaszcza jako składnik bazowy ogniw słonecznych opartych na nanokryształach (QDSSC). Tlenek ten pełni zarówno rolę akceptora dziur, jak i szkieletu całego ogniwa, co ma istotne znaczenie dla jego działania [66].

Tlenek cynku jest półprzewodnikiem typu *n*. W półprzewodnikach typu *n*, przewodnictwo elektryczne jest zdominowane przez nośniki ładunku ujemnego, czyli elektrony. W przypadku tlenku cynku, obecność defektów sieci krystalicznej powoduje obecność dodatkowych elektronów, które są odpowiedzialne za przewodnictwo elektryczne. ZnO charakteryzuje się prostą szeroką przerwą energetyczną (3.37 eV) i relatywnie wysoką energią wiązania ekscytonu (60 MeV) w temperaturze pokojowej [66]. Tlenek cynku jest materiałem o różnorodnych możliwościach nanostrukturalnych, umożliwiającym tworzenie nanodrutów, nanogrzebieni, nanosfer, nanowłókien i nanotetrapodów. Szczególne zainteresowanie budzi ZnO w postaci nanodrutów, a zwłaszcza w formie warstw składających się z nanodrutów zorientowanych prostopadle do przewodzącego podłoża [66] [67] [68].

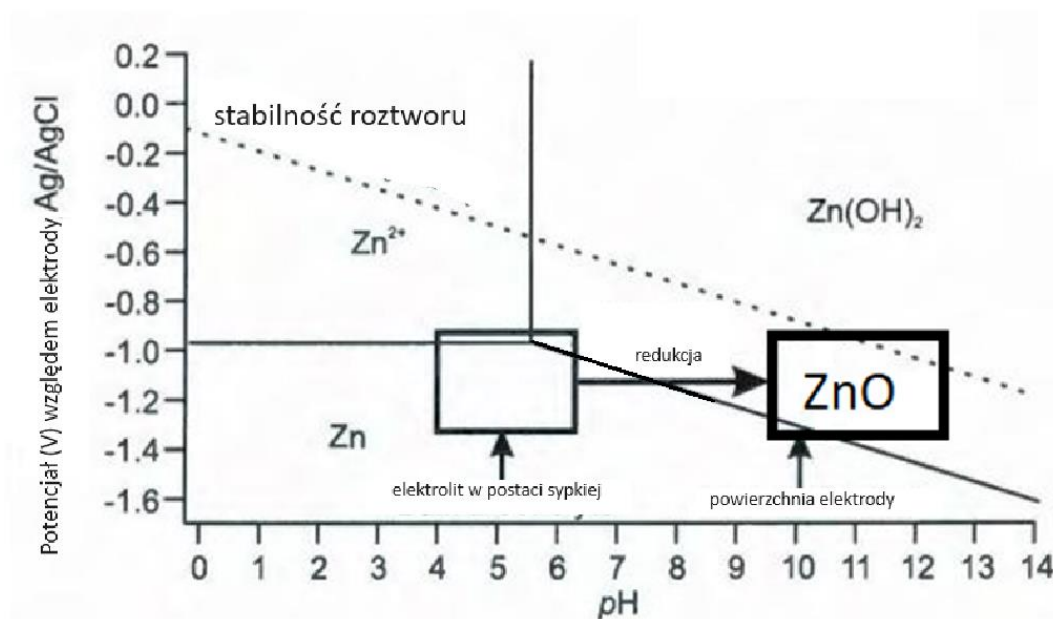
Materiał ten ma wiele zastosowań m.in. w laserach, urządzeniach elektroluminescencyjnych, sensorach, układach fotokatalitycznych oraz ogniwach słonecznych trzeciej generacji [69]. W przypadku ogniw słonecznych, ZnO jest zwykle osadzany na powierzchni płytki szklanej pokrytej przewodzącym transparentnym tlenkiem SnO₂ domieszkowanym fluorem (FTO), lub tlenkiem indowo-cynowym (ITO) [69].

Wśród składników ogniw słonecznych, chociaż ZnO wykazuje obiecujące właściwości, najczęściej stosowanym materiałem jest TiO₂ [70] [71], przede wszystkim ze względu na większą stabilność chemiczną. Dwutlenek tytanu ma podobne do ZnO właściwości, takie jak wielkość przerwy energetycznej (3.2 eV) oraz podobny układ pasm energetycznych. Co więcej, TiO₂ charakteryzuje się wyższą przenikalnością elektryczną, co umożliwia lepsze zatrzymanie elektronów i hamowanie procesu rekombinacji [72].

Z drugiej strony, ZnO posiada szereg zalet w porównaniu do TiO₂, takich jak prosta przerwa energetyczna oraz duża ruchliwość elektronów 200 cm²/Vs dla ZnO [73] [74]. W celu wytworzenia powłoki ZnO, stosuje się różne metody m.in. elektroosadzanie. Elektrolityczne osadzanie tlenku cynku, znane również jako elektroosadzanie cynku to proces chemiczny, w którym cynk jest redukowany z roztworu elektrolitu cynkowego i tworzy tlenek cynku na metalowej powierzchni. Proces ten polega na umieszczeniu metalowej elektrody (np. żelaznej lub stalowej) w elektrolicie cynkowym i przepuszczeniu przez niego prądu elektrycznego. Reakcja elektrochemiczna zachodzi na elektrodzie, gdzie jony cynku (Zn²⁺) redukują się do atomów cynku, a następnie reagują z cząstkami tlenu z elektrody lub z atmosfery, tworząc tlenek cynku. Warstwa tlenku cynku jest stopniowo budowana podczas procesu elektroosadzania, w zależności od czasu i natężenia prądu [75] [76] [77].

Wpływ pH na osadzanie ZnO: Kiedy mówimy o osadzaniu ZnO, kluczowe jest zrozumienie wpływu pH na proces. Typy struktur Zn(OH)₂ takie jak α-, β-, γ-, δ-, ε- Zn(OH)₂ są stabilne przy różnych wartościach pH. Struktura ε- Zn(OH)₂ jest najbardziej trwała, co oznacza, że jest najmniej podatna na zmiany zewnętrzne. Kiedy przyglądamy się diagramowi stabilności ZnO i Zn(OH)₂ w zależności od pH (Rysunek 1), można zauważyć, że te formy są termodynamicznie stabilne (są w stanie osiągnąć stan równowagi) dla pH w zakresie od 8 do 13 przy stężeniu Zn (II) wynoszącym 10⁻⁴ M. Poza tym zakresem, przy niższych wartościach pH, cynk występuje w formach Zn²⁺ i Zn(OH)⁺, a przy wyższych wartościach pH, występuje jako Zn(OH)₄²⁻. Jest to istotne dla zrozumienia, w jaki sposób pH wpływa na osadzanie i stabilność różnych form ZnO [78] [79] [80].

ZnO może krystalizować w różnych odmianach, najczęściej występującą i najbardziej stabilną formą jest wurcyt. To jest struktura krystalograficzna z układu heksagonalnego, gdzie jony Zn^{2+} i O^{2-} są uporządkowane w określony sposób. Szczególnie ważny jest fakt, że ZnO wykazuje polaryzujące płaszczyzny (001) oraz (000), a także niepolarne płaszczyzny. Kierunek, w którym kryształ rośnie, ma znaczenie dla jego właściwości - istnieją trzy możliwe kierunki wzrostu kryształu: $\langle 210 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ oraz $\langle 001 \rangle$. Szybkość wzrost wzdłuż tych różnych kierunków zależy od warunków, takich jak pH, obecność ligandów i stężenie jonów Zn^{2+} [81] [82].



Rysunek 1. Zależność potencjału osadzania od pH dla ZnO oraz $Zn(OH)_2$ [83]

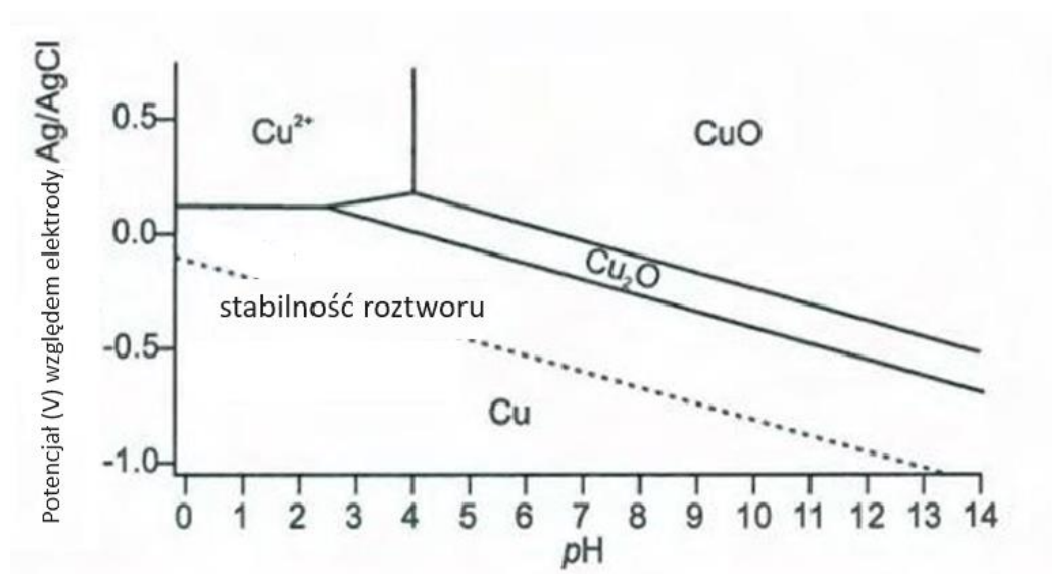
8.2 Tlenek miedzi (I) - Cu_2O

Tlenek miedzi (I) (Cu_2O) jest obiecującym kandydatem na materiał wszystkich funkcjonalnych ogniw słonecznych jako aktywna warstwa typu p , ze względu na jego właściwości fotoelektryczne, takie jak odpowiednia przerwa energetyczna wynosząca 2,1 eV, duża absorpcja optyczna i wysoka ruchliwość nośników oraz cechy przyjazne dla środowiska, takie jak brak toksyczności, dostępność i niski koszt materiału. W kontekście ogniw solarnych najintensywniej badane są struktury diodowe $p-Cu_2O/n-ZnO$ i proponowane są różne metody tworzenia warstwy Cu_2O . Jedną z metod jest termiczna oksydacja czystej blachy miedzianej przy wyższej temperaturze powyżej $1010\text{ }^\circ\text{C}$, która może wytworzyć warstwę Cu_2O o najwyższej jakości [78] [79] [81] [82].

W naturze można spotkać trzy stabilne formy polimorficzne tlenku miedzi: tlenek miedzi (I) – Cu_2O , tlenek miedzi (II) – CuO oraz kompozyt obu – Cu_4O_3 ($2\text{CuO}\cdot\text{Cu}_2\text{O}$). Ta ostatnia odmiana, odkryta w 1870 roku [84], jest najmniej zbadana wśród tlenków miedzi. CuO to substancja o czarnym odcieniu, krystalizująca w układzie jednoskośnym, podczas gdy Cu_2O o barwie fioletowej krystalizuje w układzie regularnym [85].

Oba tlenki miedzi, (I) oraz (II), są półprzewodnikami typu p , choć w obu przypadkach stwierdzono również przewodnictwo typu n . Przewodnictwo typu n dla Cu_2O uzyskano kontrolując warunki syntezy solwotermalnej [86] lub elektrochemicznego osadzania [42] [87], podczas gdy dla CuO poprzez domieszkowanie [56]. Cu_2O charakteryzuje się bezpośrednią przerwą energetyczną (2.17 eV) [88] [89]. Zastosowania tlenków miedzi obejmują ogniwa fotowoltaiczne [90] [91], diody elektroluminescencyjne [92], systemy fotokatalityczne do degradacji zanieczyszczeń organicznych [93] oraz do rozkładu wody na tlen i wodór [42]. Tlenki miedzi są również powszechnie wykorzystywane w elektrochemii do produkcji czujników gazowych i biosensorów, baterii litowych, jak również urządzeń elektrochromatycznych [90]. Dodatki tlenków miedzi są używane do produkcji smarów oraz powłok antybiotycznych [90].

Elektroosadzanie tlenku miedzi (I) (Cu_2O) to technika, która wykorzystuje właściwości miedzi, metalu towarzyszącego ludzkości od czasów prehistorycznych [37]. Miedź jest materiałem, który utlenia się w temperaturze pokojowej, tworząc powłokę Cu_2O , w której miedź występuje na (I) stopniu utlenienia. Technika elektroosadzania pozwala na kontrolę składu chemicznego i struktury pasmowej Cu_2O . Przykładowo, techniki takie jak spektroskopia fotoelektronów i elektronów Auger mogą dostarczyć informacji nie tylko o składzie chemicznym powierzchni Cu_2O , ale także umożliwić wyznaczanie parametrów elektronowej struktury pasmowej. Wyniki badań metodą Hartee-Focka i teorią funkcjonału gęstości pokazały, że Cu_2O ma efektywną masę elektronu i dziury skoncentrowaną w środku strefy Brillouina, a energia oddziaływania dla fazy Cu_2O wynosi 6,0 kcal/mol. Proces elektroosadzania Cu_2O opiera się na przemianach chemicznych, które zachodzą na granicy elektroda/elektrolit pod wpływem przepływu prądu elektrycznego przez elektrolit. Podstawową aparaturą wykorzystywaną do elektroosadzania jest elektrolizer, który składa się z dwóch elektrod (katody i anody) połączonych ze źródłem prądu i zanurzonych w elektrolicie [89] [94] [95] [96] [97] [98] [99].



Rysunek 2. Zależność potencjału osadzenia od pH dla Cu_2O [83]

8.3 Dwutlenek tytanu - TiO_2

Dwutlenek tytanu (TiO_2), znany również jako tlenek tytanu (IV), odgrywa kluczową rolę w przemyśle fotowoltaicznym, przyczyniając się do ewolucji technologii związanej z energią słoneczną. Korzystając z unikalnych właściwości fizykochemicznych TiO_2 można wytworzyć wydajne, ekonomiczne i przyjazne dla środowiska systemy fotowoltaiczne [100].

Czysty tlenek tytanu (IV) (TiO_2), powszechnie znany jako dwutlenek tytanu, jest półprzewodnikiem typu n . Posiada różnicę energii między pasmem walencyjnym, a pasmem przewodnictwa wynoszącą 3 eV, co odpowiada długości fali około 413 nm [101] [102] [103]. Ta szczególna cecha przemawia za TiO_2 jako kluczowym materiałem w technologiach półprzewodnikowych i fotowoltaicznych [100] [104]. Dwutlenek tytanu występuje w trzech głównych postaciach polimorficznych: anatazu, rutylu i brukitu, a także w fazie amorficznej [105]. Rutyl jest najbardziej stabilnym termodynamicznie polimorfem dwutlenku tytanu, krystalizuje w układzie tetragonalnym i należy do grupy przestrzennej $P4_2/mnm$. Charakteryzuje się on szczególną strukturą krystaliczną, w której długości wiązań tytan-tlen są porównywalne do tych w anatazie, ale kąty pomiędzy wiązaniami są mniej zdeformowane. Ta różnica wynika z odmiennego układu oktaedrów $[\text{TiO}_6]$ w obu polimorfach [106]. Mimo, że anataz posiada luźniejszą strukturę, przejście z fazy anatazu do rutylu jest nieodwracalne i zazwyczaj następuje w temperaturze około 600° Celsjusza.

Temperatura ta może być różna w zależności od takich czynników jak pH roztworu, z którego powstał materiał, ciśnienie parcjale tlenu czy obecność innych jonów [106] [107].

W procesie krystalizacji anatazu mogą powstawać różne defekty strukturalne, anomalie mogą przyspieszać przejście z anatazu do rutylu. Ciekawe jest również to, że obecność brukitu w anatazie powoduje szybszą przemianę w rutyl, co jest związane z łatwiejszą przemianą z brukitu do rutylu [108] [109]. Dwutlenek tytanu otrzymywany w temperaturze pokojowej metodą zol-żel jest zazwyczaj amorficzny. Proces kalcynacji prowadzi do przemiany z fazy amorficznej do anatazu, a potem do rutylu. Jest to proces zależny od wielu czynników, takich jak metoda produkcji, temperatura kalcynacji czy grubość warstwy [110] [111]. Warto zwrócić uwagę na unikalne właściwości optyczne TiO_2 . Rutyl, posiadając bardzo wysoki współczynnik załamania światła równy 3.8, a anataz - w granicach 2.5-3.0, jest jednym z najważniejszych pigmentów białych wykorzystywanych w wielu sektorach przemysłu [112]. Jednym z głównych zastosowań TiO_2 w fotowoltaice jest wykorzystanie go jako półprzewodnikowego materiału fotoaktywnego w komórkach słonecznych typu DSSC. W tego typu ogniwach, nanostruktury TiO_2 pokryte są barwnikiem zdolnym do absorpcji światła słonecznego. Po absorpcji fotonów przez barwnik, elektrony są przenoszone do półprzewodnika TiO_2 , a stamtąd do zewnętrznego obwodu, generując prąd elektryczny. Zastosowanie TiO_2 w DSSC jest możliwe dzięki wyjątkowym właściwościom tego materiału, takim jak duża powierzchnia właściwa, dostępność różnych form polimorficznych (anataz, rutyl, brukit), oraz stabilność chemiczna [109] [113]. Dodatkowo, TiO_2 jest stosowany w nowych typach ogniw słonecznych, takich jak perowskitowe ogniwa fotowoltaiczne, które wykazują obiecujące wyniki pod względem wydajności. W tym przypadku TiO_2 pełni rolę warstwy transportowej elektronów (ETL), umożliwiając efektywny transfer elektronów z aktywnej warstwy perowskitowej do elektrody. Wyjątkowe właściwości fotochemiczne TiO_2 sprawiają, że jest on idealnym kandydatem do tworzenia fotokatalizatorów [111] [112] [114]. Mimo wielu zalet TiO_2 , istnieją również wyzwania związane z jego użyciem w technologii fotowoltaicznej, takie jak konieczność optymalizacji procesów syntezy i obróbki cieplnej, czy ograniczona absorpcja światła w zakresie widma słonecznego. Jednakże, te wyzwania są aktywnie badane przez naukowców, a postęp w tych dziedzinach może otworzyć nowe możliwości dla zastosowań TiO_2 w fotowoltaice [108] [115].

8.4 Perowskity

Efektywność konwersji energii słonecznej na energię elektryczną w ogniwach fotowoltaicznych jest uzależniona od zastosowanych materiałów [116] [117]. Perowskity stanowią klasę materiałów, których struktura jest opisana przez ogólny wzór ABX_3 . W tym wzorze A oznacza metal z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego lub metal przejściowy; B jest kationem o liczbie koordynacyjnej 6, a X to anion tlenkowy, siarczkowy lub halogenkowy [117] [118] [119] [120] [121] [122] [123]. Strukturę perowskitu można charakteryzować jako sieć ściennie centrowaną, w której kationy A i aniony X są ściśle upakowane wzdłuż linii. Wolne miejsca powstałe przez to upakowanie są wypełnione przez kationy B [117] [124]. Mimo że ogniwa na bazie perowskitów mogą osiągać sprawność do 48 %, ich praktyczne zastosowanie na skalę przemysłową jest ograniczone przez różne wyzwania [124]. Jednym z najistotniejszych jest problem stabilności takich ogniw, które obecnie mogą działać efektywnie tylko przez kilka miesięcy. Zmiana promieni kationów zajmujących pozycje A i B w strukturze perowskitowej prowadzi do zniekształceń strukturalnych. Stopień tych zniekształceń jest mierzony za pomocą współczynnika tolerancji Goldschmidta, który jest wyrażony następującym wzorem [120]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (7)$$

gdzie r_A , r_B i r_O oznaczają promienie odpowiednich jonów. Struktura perowskitowa jest stabilna, gdy wartość współczynnika tolerancji Goldschmidta jest pomiędzy 0.75 a 1. Niezbędnym warunkiem stabilności struktury perowskitu jest również elektryczna obojętność. Warto zauważyć, że struktury perowskitopodobne mogą być interpretowane jako fazy Ruddlesdena-Poppera, o generalnym wzorze $AO(ABO_3)_n$ lub $An+1BnO_3$ dla różnych wartości n . W tym kontekście n definiuje liczbę warstw perowskitowych ABO_3 , które są oddzielone warstwami AO o strukturze krystalicznej podobnej do chlorku sodu [123] [125].

W ostatnim czasie szczególne zainteresowanie badaczy stanowi perowskit $CH_3NH_3PbI_3$, metyloamonowy jodek ołowiu, który zdobył dużo uwagi w dziedzinie badań nad energią słoneczną z powodu swoich wyjątkowych właściwości optycznych i elektronicznych. Posiada strukturę perowskitu o grupie przestrzennej Pm-3m, charakteryzującej się oktaedrycznym rozmieszczeniem jodków wokół jądra ołowiu. Cząsteczki metyloamonu, $CH_3NH_3^+$, wypełniają przestrzenie w sieci krystalicznej, stabilizując strukturę. Posiada duży współczynnik absorpcji światła w zakresie widzialnym oraz bliskim podczerwieni, jego przerwa energetyczna wynosi ok. 1.55 eV [126] [127]. $CH_3NH_3PbI_3$ wykazuje długie czasy życia nośników ładunku i ich wysokie mobilności, co jest

korzystne dla wydajności konwersji energii słonecznej na elektryczną. Jednym z głównych wyzwań związanych z $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ jest jego stabilność. Materiał jest wrażliwy na wilgoć, ciepło oraz promieniowanie UV, co prowadzi do degradacji struktury perowskitu. Aplikację aktywnej warstwy perowskitowej można przeprowadzić w procesie jedno- lub dwustopniowym. W procesie jednoetapowym, prekursor (mieszanina $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ i PbI_2) jest zaaplikowany na podłożu, a następnie po podgrzaniu przekształca się w powłokę perowskitową. W dwuetapowym procesie, metalohalogenki (np. PbI_2) i składniki organiczne (takie jak $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) są nakładane warstwami w oddzielnych etapach [128].

8.5 Dioda Schottky'ego

Dioda Schottky'ego, znana także jako bariera Schottky'ego, jest specjalnym typem diody półprzewodnikowej, której cechą charakterystyczną jest złącze m - s (metal-półprzewodnik) zamiast złącza p - n , jak w tradycyjnych diodach półprzewodnikowych. Diody Schottky'ego są powszechnie stosowane w wielu aplikacjach elektronicznych, w tym w systemach fotowoltaicznych [129] [130].

a) *Struktura diody Schottky'ego*

Dioda Schottky'ego składa się ze złącza metal-półprzewodnik. Metal jest często wykonany z aluminium, platyny, molibdenu lub złota, podczas gdy półprzewodnik to zwykle krzem, german czy selenek galu. Złoto i platyna tworzą bariery Schottky'ego o wysokim napięciu, podczas gdy aluminium i molibden tworzą bariery o niższym napięciu [130]. Diody Schottky'ego charakteryzują się niskim napięciem progowym (0.2-0.3 V dla krzemu, 0.15-0.46 V dla germanu), co oznacza, że wymagają mniejszego napięcia do przewodzenia prądu [131]. Mają one również szybką przełączalność, co jest korzystne dla zastosowań, gdzie szybkość jest istotna, np. w układach komutacyjnych [129] [132] [133].

b) *Dioda Schottky'ego w systemach fotowoltaicznych*

W kontekście systemów fotowoltaicznych, diody Schottky'ego są często stosowane jako diody blokujące lub diody zwrotne. Zapobiegają one przepływowi prądu wstecznego z akumulatora do paneli fotowoltaicznych, gdy te ostatnie nie generują prądu (na przykład w nocy). Dioda Schottky'ego jest tu idealna z powodu niskiego spadku napięcia i szybkiego czasu przełączania [129] [130] [134] [29].

c) Zalety diody Schottky'ego

Zalety diody Schottky'ego obejmują niskie napięcie progowe, szybki czas przełączania i zdolność do obsługi dużych prądów. Jednak mają one również pewne wady. Są one stosunkowo drogie w porównaniu do standardowych diod, a ich zdolność do blokowania napięcia jest ograniczona. Ponadto, diody Schottky'ego są wrażliwe na wysoką temperaturę, co może powodować problemy w niektórych zastosowaniach.

Diody Schottky'ego są typem diody półprzewodnikowej złożonej ze złącza metal-półprzewodnik. W związku z tą unikalną strukturą, charakterystyka prądowo-napięciowej diody Schottky'ego jest inna niż charakterystyka prądowo-napięciowa tradycyjnej diody $p-n$ [40] [129] [130].

d) Rejon przewodzenia (Forward Bias)

Kiedy napięcie jest podawane do diody Schottky'ego w tzw. kierunku przewodzenia (czyli anoda jest na wyższym potencjale niż katoda), dioda zaczyna przewodzić prąd po przekroczeniu pewnego minimalnego napięcia, znanego jako napięcie progowe (V_{th}). Dla diod Schottky'ego, V_{th} jest zwykle niskie, rzędu 0.2 – 0.3 V dla diod na krzemie, a 0.15 – 0.46 V dla diod na germanie. Prąd przewodzenia rośnie wykładniczo ze wzrostem napięcia [129] [130].

e) Rejon zaporowy (Reverse Bias)

Kiedy napięcie jest podawane do diody Schottky'ego w kierunku zaporowym (anoda jest na niższym potencjale niż katoda), dioda nie przewodzi prądu, aż do momentu, kiedy napięcie osiągnie wartość napięcia przebiecia (zwanego także napięciem zaporowym). W tym punkcie, dioda zaczyna przewodzić prąd w kierunku odwrotnym, co jest niepożądane i może prowadzić do uszkodzenia diody [134].

f) Napięcie przebiecia

W diodach Schottky'ego, napięcie przebiecia jest zwykle niższe niż w tradycyjnych diodach $p-n$. Dioda może zostać uszkodzona, jeśli napięcie przebiecia jest przekroczone, co prowadzi do lawinowego przepływu prądu.

Podsumowując, dioda Schottky'ego ma unikalną charakterystykę prądowo-napięciową, wynikającą z jej struktury metal-półprzewodnik. Przy odpowiednim napięciu, dioda Schottky'ego przewodzi prąd z niskim napięciem progowym, co sprawia, że jest bardzo użyteczna w wielu zastosowaniach, takich jak systemy fotowoltaiczne [129] [130].

g) *Dioda Schottky'ego jako główne źródło efektu fotowoltaicznego*

Zgodnie z teorią dioda Schottky'ego, tak jak każde inne złącze półprzewodnikowe, powinna wykazywać efekt fotowoltaiczny, gdy na diodę Schottky'ego pada światło, powinno to generować pary elektron-dziura, które mogą przemieszczać się przez złącze, tworząc prąd [129] [130]. W praktyce, diody Schottky'ego nie są zwykle wykorzystywane jako elementy fotowoltaiczne, diody Schottky'ego mają niskie napięcie przepięcia, co może prowadzić do problemów z wydajnością w warunkach intensywnego oświetlenia, dodatkowo złącza diody Schottky'ego mają tendencję do posiadania większej gęstości stanów pułpkowych, co może ograniczać ich efektywność jako elementów fotowoltaicznych [135].

9. Mechanizm osadzania warstw

Elektroosadzanie to proces wykorzystywany do tworzenia powłok metalicznych na powierzchni innego materiału poprzez zastosowanie prądu elektrycznego. Jest to powszechnie stosowana technika w wielu dziedzinach, takich jak przemysł motoryzacyjny, elektronika, oraz biotechnologia [136] [137].

Podczas procesu elektroosadzania, dwie elektrody (katoda i anoda) są zanurzone w roztworze elektrolitu zawierającym jony metalu, które mają zostać osadzone. Kiedy przez elektrody przepływa prąd, jony metalu w elektrolicie zaczynają migrować do katody. Tam następuje redukcja jonów do postaci metalu, który osadza się na powierzchni katody, tworząc powłokę [138].

Mechanizmy wzrostu warstw mogą różnić się w zależności od warunków procesu, takich jak gęstość prądu, stężenie jonów metalu, temperatura, czas i inne. Można wyróżnić dwa główne modele opisujące proces wzrostu warstw podczas elektroosadzania [139]:

9.1 Model Stranskiego-Krastanova (SK)

W tym modelu wzrostu warstw tworzą się "wyspy" lub "klastry" metalu na powierzchni katody. Następnie te klastry rosną, aż do momentu, kiedy stykają się ze sobą, tworząc ciągłą warstwę. Ten proces jest zwany koalescencją [140]. Początkowe jony Cu^{2+} w roztworze elektrolitu są zredukowane na powierzchni katody do atomów Cu, które tworzą drobne "wyspy" miedzi. Te wyspy czy klastry, są początkowo odseparowane od siebie. Przykładowo, możemy zacząć od osadzania warstwy Cu_2O , która tworzy małe klastry na powierzchni katody. W miarę upływu czasu, te klastry rosną, tworząc coraz większe "wyspy" miedzi [140].

W końcu, kiedy klastry stają się wystarczająco duże, zaczynają stykać się ze sobą i łączyć, tworząc ciągłą warstwę miedzi na powierzchni katody. Ten proces jest nazywany koalescencją. W rezultacie otrzymujemy jednolitą powłokę Cu_2O na katodzie [140].

9.2 Model Volmera-Webera (VW)

W tym modelu wzrostu, atomy metalu osadzają się bezpośrednio na powierzchni katody, tworząc ciągłą warstwę od samego początku [140]. Atomy Cu zredukowane z jonów Cu^{2+} w roztworze elektrolitu od razu osadzają się na powierzchni katody, tworząc ciągłą warstwę miedzi. Nie ma etapu tworzenia wysp. Przy osadzaniu Cu_2O zgodnie z modelem VW, miedź zaczyna od razu tworzyć jednolitą warstwę na powierzchni katody. W miarę upływu czasu, ta warstwa staje się coraz grubsza, ale jest ona ciągła od początku do końca procesu [140].

Zależnie od warunków procesu, wzrost może odbywać się zgodnie z jednym z tych modeli, lub zgodnie z modelem pośrednim, który łączy aspekty obu modeli [140]. Mechanizmy te są również zgodne z prawami kinetyki chemicznej, zwłaszcza z równaniem Arrheniusa, które opisuje zależność między szybkością reakcji a temperaturą. W praktyce szybkość elektroosadzania zwykle zwiększa się z temperaturą do pewnego punktu, po którym może zacząć maleć z powodu zwiększonej dyfuzji i konwekcji.

W praktyce, które z tych modeli są najbardziej odpowiednie dla określonego procesu elektroosadzania, zależy od wielu czynników, takich jak gęstość prądu, stężenie jonów Cu^{2+} w roztworze elektrolitu, temperatura, i inne warunki procesu.

W rzeczywistości, wiele procesów elektroosadzania przebiega zgodnie z modelem pośrednim, który łączy aspekty obu modeli. Na przykład, może zacząć się od tworzenia klastrów miedzi zgodnie z modelem SK, a potem przejść do formowania ciągłej warstwy zgodnie z modelem VW, gdy klastry zaczynają się stykać i łączyć [140] [141].

9.3 Warstwy epitaksjalne

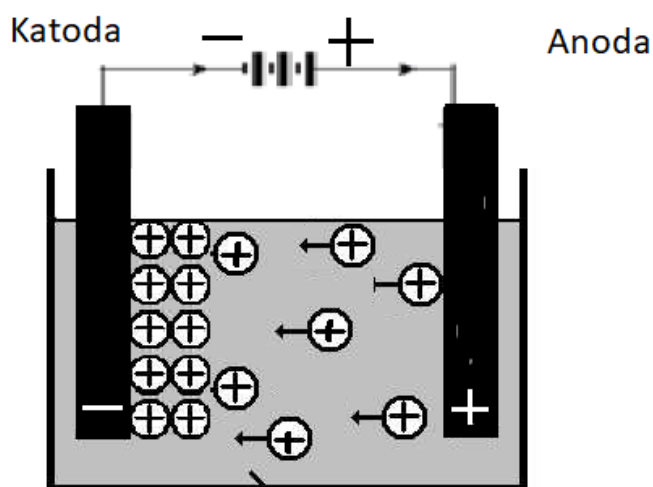
Epitaksja to proces tworzenia cienkiej, jednorodnej warstwy krystalicznej na powierzchni innego kryształu tak, aby układ atomów w osadzonej warstwie był kontynuacją układu atomów w podłożu. Jest to bardzo precyzyjny proces, który jest często stosowany w przemyśle półprzewodnikowym i optycznym, aby tworzyć cienkowarstwowe struktury z bardzo precyzyjną kontrolą nad ich właściwościami [139] [142].

Elektroosadzanie to technika, która jest powszechnie stosowana do tworzenia warstw metalicznych na powierzchniach, ale nie jest zazwyczaj używana do tworzenia warstw epitaksjalnych, ze względu na to, że elektroosadzanie nie daje tak precyzyjnej kontroli nad strukturą krystaliczną osadzonej warstwy, jak to jest wymagane dla epitaksji [143]. Istnieją badania nad użyciem elektroosadzania do tworzenia warstw epitaksjalnych, ale wymaga to bardzo precyzyjnej kontroli nad warunkami procesu, takimi jak gęstość prądu, stężenie jonów w elektrolicie, temperatura i czas osadzania. Dodatkowo, może to wymagać specjalnego przygotowania powierzchni podłoża, poprzez nałożenie warstwy wzorca o odpowiedniej strukturze krystalicznej [143].

10. Metoda elektroforetycznego osadzania – EPD

Metoda osadzania elektroforetycznego (EPD- *electrophoretic deposition*) jest procesem, w którym cząstki w roztworze są przyciągane i osadzone na elektrodzie pod wpływem pola elektrycznego. Metoda ta posiada wiele zalet, takich jak szybkość osadzania, niski koszt, prostota urządzenia, możliwość osadzania na różnych podłożach o skomplikowanych kształtach i morfologii, a także kontrolę grubości i morfologii powłoki poprzez parametry osadzania.

W EPD, ruch cząstek w roztworze pod wpływem pola elektrycznego odbywa się w wyniku elektroforezy, gdzie cząstki migrują w kierunku elektrody o przeciwnym ładunku. Osadzanie elektroforetyczne może być przeprowadzane przy stałym lub zmiennym napięciu, a parametry takie jak czas osadzania, wysokość napięcia/natężenie prądu mają wpływ na proces osadzania. [144] [145] [146] [147].



Rysunek 3. Metoda osadzania EPD (kataforeza)

Ważne czynniki wpływające na proces osadzania elektroforetycznego i jakość powłok to właściwości zawiesiny koloidalnej, takie jak dyspersja cząstek, ich rozmiar, potencjał zeta, stężenie cząstek w zawiesinie oraz przewodnictwo zawiesiny. Przygotowanie zawiesiny i podłoża również ma istotne znaczenie dla uzyskania pożądanych właściwości powłok. Elektroforetyczne osadzanie (EPD) jest szeroko stosowane do wytwarzania powłok tlenku ceru (CeO_2) ze względu na jego właściwości, takie jak wysoka przewodność, stabilność chemiczna i właściwości optyczne [144] [145] [146]. EPD znalazło zastosowanie w osadzaniu homogenicznych i gęstych powłok tlenku ceru dla ogniw paliwowych stało tlenkowych. EPD jest efektywną metodą wytwarzania powłok tlenku ceru o wysokiej przewodności [144] [145]. W literaturze przedstawiono również zastosowanie EPD do osadzania nanostrukturalnych warstw tlenku ceru dla ogniw paliwowych stało tlenkowych. EPD pozwala na kontrolę rozmiaru i morfologii cząstek w powłoce oraz na uzyskanie powłok o wysokiej przewodności i stabilności chemicznej [146].

Synteza cienkich warstw za pomocą elektrochemicznego (EPD) osadzania jest atrakcyjna, ze względu na niską temperaturę procesu, wysoką czystość osadu oraz kontrolę nad grubością powłoki. Katodowa elektrodepozycja (czyli elektrochemiczne metody generowania warstw bazowych) była pierwotnie stosowana do tworzenia warstw tlenku ceru [148] [149] [43] [150]. Niemniej jednak, tworzenie warstw CeO_2 za pomocą generacji warstw bazowych ma swoje ograniczenia, gdyż powstające powłoki mają tendencję do utraty konsystencji i słabego przylegania. Możliwość tworzenia cienkowarstwowych struktur tlenku ceru istnieje dzięki stabilizacji Ce^{3+} w roztworze z użyciem słabo powiązanego ligandu [43] [150]. Przy odpowiednio wysokim potencjale utleniania na powierzchni elektrody, można osiągnąć równowagę, gdzie Ce powoli uwalnia Ce^{3+} z kompleksu dla utleniania dostępnego na powierzchni. [151].

11. Badania teoretyczne ogniw fotowoltaicznych

Panele fotowoltaiczne są zwykle opisywane poprzez statyczne charakterystyki prądowo-napięciowe [33] [44] [152] [153] [154]. Jednak w aplikacjach podłączonych do sieci elementy statyczne dostarczają ograniczonych informacji oraz wymagają charakterystyki dynamicznej i stabilności [155]. Maksymalna moc elektryczna panelu fotowoltaicznego na ogół zmienia się w funkcji częstotliwości ze względu na poziom nasłonecznienia i temperaturę [153] [154] [37] [33]. Panele słoneczne osiągają optymalne parametry wtedy, gdy są ustawione prostopadle do kierunku promieniowania słonecznego za pomocą mechanizmu sterującego ich pozycie w sposób ciągły,

czyli trackera. Optymalna prędkość trackera maksymalnego punktu mocy powinna zostać zwiększona tak aby maksymalnie wykorzystać energię słoneczną.

W przypadku charakterystyki prądowo – napięciowej przy uwzględnieniu rezystancji statycznej i dynamicznej oraz współczynnika dyfuzji i relaksacji wciąż jest niewiele prac poświęconych temu zagadnieniu [156].

Teoretyczne podejście jest oparte na definicjach rezystancji statycznej i dynamicznej przy zastosowaniu modelu dwu-diodowego. Całkowite natężenie prądu elektrycznego ogniwa fotowoltaicznego jest wyrażone wzorem [33] [154] [153] [37]:

$$I = I_1 \cdot \{Exp[(U - IR_s)/(U_T \cdot n_1)] - 1\} - I_{sc} + \frac{U - IR_s}{R_p} \quad (8)$$

$$I_1 = S \cdot A_1^{**} \cdot T^2 \cdot Exp[-E_1^{SBH}/(k_B T)] \quad , \quad U_T = \frac{k_B T}{q} \quad (9)$$

gdzie:

I_1 - prąd nasycenia diody,

I_{sc} - prąd zwarcia,

q - ładunek,

$I_{sc} \approx I_{ph}$, I_{ph} - foto-prąd,

n_1 - współczynnik diodowy,

U - napięcie elektryczne (zewnętrzne),

T - temperatura w stopniach Kelwina,

U_T - napięcie elektryczne dla złącza zdefiniowane równaniem (9),

k_B - stała Boltzmanna,

A_1^{**} - stała Richardsona,

R_s - rezystancja szeregową,

E_1^{SBH} - potencjał bariery złącza,

R_p -rezystancja równoległa,

S - powierzchnia ogniwa fotowoltaicznego.

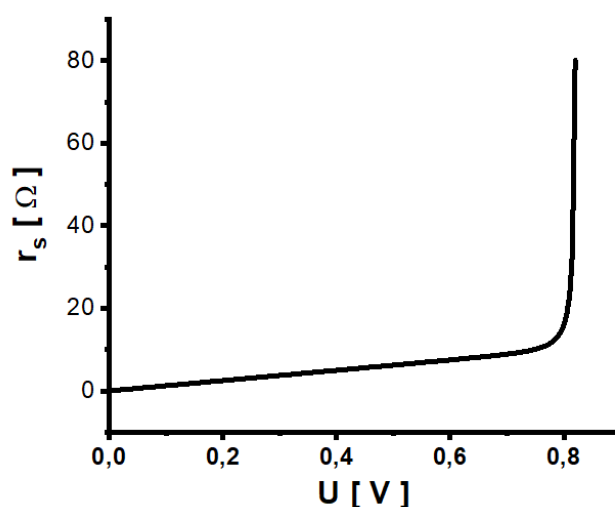
W równaniu (8) wielkość współczynnika diodowego zawiera się między wartością 1 (w przypadku prądu dyfuzyjnego, prawo Ficka) i 2 (w przypadku prądu rekombinacji, prawo Ohma) .

11.1 Rezystancja statyczna

Rezystancja statyczna dla ogniwa fotowoltaicznego jest określona wzorem:

$$r_s := \frac{U}{I} = \frac{U}{I_1 \cdot \{ \exp[(U - IR_s)/(U_T \cdot n_1)] - 1 \} - I_{sc} - \frac{IR_s + U}{R_p}} \quad (10)$$

Obliczanie rezystancji statycznej wg wzoru (10) pozwala wykreślić krzywą rezystancji w funkcji napięcia (Rysunek 4).



Rysunek 4. Zależność rezystancji statycznej w modelu dwu-diodowym dla ogniwa krzemowego

11.2 Rezystancja dynamiczna

Do obliczenia rezystancji dynamicznej jest wymagana znajomość funkcji odwrotnej do funkcji $I = I(U)$ z równania (7), którą oznaczono symbolem $I^{-1} = U(I)$. W przypadku przybliżenia, w którym zakłada się, że $U/R_p \rightarrow 0$, równanie (7) można zapisać jako:

$$\exp[(U - IR_s)/(U_T \cdot n_1)] = \frac{1}{I_1} \left(I + I_{sc} + \frac{IR_s}{R_p} \right) + 1 \quad (11)$$

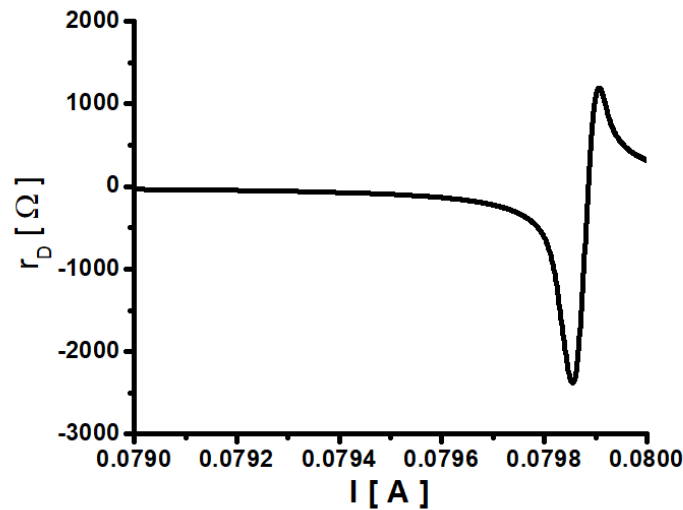
Z powyższego równania (11) obliczona funkcja odwrotna ma postać:

$$I^{-1} = U_T \cdot n_1 \ln \left[\frac{1}{I_1} \left(I + I_{sc} + \frac{IR_s}{R_p} \right) + 1 \right] + IR_s \quad (12)$$

Funkcja odwrotną wykorzystana jest do obliczenia rezystancji dynamicznej dla ogniwa fotowoltaicznego. Określona jest ona poprzez pochodną funkcji odwrotnej, dI^{-1}/dI , która wyraża się wzorem:

$$r_D := \frac{dI^{-1}}{dI} = \frac{dU(I)}{dI} = \frac{U_T \cdot n_1}{[I + I_{sc} + I \frac{R_s}{R_p} + I_1]} \left(1 + \frac{R_s}{R_p}\right) + R_s \quad (13)$$

Rezystancja dynamiczna jest określona równaniem (13) i umożliwia wykreślenie krzywej rezystancji dynamicznej w funkcji natężenia prądu (Rysunek 5). Rezystancja dynamiczna jest odwrotnie proporcjonalna do prądów I_{sc} , I_1 , temperatury T oraz wprost proporcjonalna do napięcia U_T . Ponadto prąd I_{sc} (równanie 14 i 15) jest również funkcją czasu i może być stosowany do badań symulacyjnych [33] [155] [156].



Rysunek 5. Zależność rezystancji dynamicznej w modelu dwu-diodowym dla ogniwa krzemowego

$$I_{sc} = C \cdot dU/dt + UdC/dt \quad (14)$$

$$I_{sc} = A_{sc} \left\{ 1 - \text{Exp}[(D_n \cdot \alpha^2 - \frac{1}{\tau}) \cdot t] + \frac{2}{\sqrt{\pi}} 1 - \text{Exp}[(D_n \cdot \alpha^2 - \frac{1}{\tau}) \cdot t] \int_0^{\sqrt{t}} \text{Exp}(-\eta^2) d\eta \right\} \quad (15)$$

gdzie:

C - pojemność,

τ - czas relaksacji (czas życia wzbudzenia nośników prądu),

A_{sc} - stała,

t - czas.

D_n - współczynnik dyfuzji,

α - współczynnik absorpcji,

Równania (14) i (15) określają dodatkowy wpływ dyfuzji i absorpcji oraz czasu relaksacji na wartość rezystancji dynamicznej. Ponadto, prąd popłynie przez ogniwo fotowoltaiczne, jeśli czas τ będzie określał przemieszczenie nośnika ładunku z objętości półprzewodnika do powierzchni. W przypadku polikrystalicznych materiałów czas τ jest opisany zależnością:

$$\tau = \frac{d^2}{\pi^2 D_n} \quad (16)$$

gdzie: d – średnica ziarna półprzewodnika.

Jeśli w powyższych wzorach (14) i (15) przyjmie się założenie, że n_1 określa liczbę ogniw fotowoltaicznych, to w tym przypadku wzory mogą być stosowane dla paneli fotowoltaicznych [156].

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono wykresy: zależności rezystancji statycznej od napięcia (Rysunek 4) i zależności rezystancji dynamicznej od prądu (Rysunek 5) przy zastosowaniu odpowiednio równań (10) i (13) i danych wejściowych: $J_1 = -5.49533 \times 10^{-11}$ A, $I_{sc} = -0.08$ A, $n_1 = 1.5$, $U_T = 0.026$ V, $R_S = 0.44 \Omega$ i $R_P = 276 \Omega$ [33] [156].

Badania teoretyczne PV pozwoliły na zdefiniowanie rezystancji statycznej i dynamicznej w modelu dwu-diodowym ogniwa fotowoltaicznego zbudowane na bazie półprzewodników. W przypadku budowy ogniw z polikrystalicznych materiałów rezystancja dynamiczna zależy od wielkości krystalitów. Wykazano, że krzywa rezystancji statycznej przebiega lawinowo w pobliżu napięcia maksymalnego, a w przypadku krzywej rezystancji dynamicznej zaobserwowano silne oscylacje w pobliżu maksymalnego prądu [33] [156].

11.2 Badania teoretyczne ogniw fotowoltaicznych w ujęciu kwantowym

Widmo promieniowania słonecznego oraz absorpcja fotonów światła w zakresie widzialnym ograniczają grupę materiałów półprzewodnikowych, z których można wyprodukować energię elektryczną w ogniwie fotowoltaicznym. Charakterystyka prądowo-napięciowa dla zmodyfikowanego modelu jednodiodowego, po uwzględnieniu pięciu parametrów swobodnych jest powszechnie stosowana przy projektowaniu systemów fotowoltaicznych [33] [154] [157] [158], jednakże model ten jest niekompletny. W niniejszym rozdziale zostanie zastosowany autorski model [33] uwzględniający efekty kwantowe (tj. całkowita wydajność kwantowa, funkcja gęstości strumienia padających fotonów, zjawisko fluorescencji, zjawisko absorpcji) w składowej gęstości prądu zwarcia do badania kształtu przebiegu charakterystyki

prądowo-napięciowej i mocowo-napięciowej dla oświetlonych ogniw fotowoltaicznych w postaci złącza typu *p-n* oraz *n-p*.

Teoretyczne podejście jest oparte na modelu przy uwzględnieniu efektów kwantowych w składowej gęstości prądu zwarcia. Całkowita gęstość prądu elektrycznego ogniwa fotowoltaicznego jest wyrażona wzorem [33]:

$$J(U) = J_1 \cdot (\text{Exp}\{q \cdot [U - J(U) \cdot R_{sh}^s \cdot S] / (k_B T \cdot n_1)\} - 1) + [U - J(U) \cdot R \cdot S / R_{sh}^{sh}] - J_{sc} \quad (17)$$

$$J_1 = A_1^{**} \cdot T^2 \cdot \text{Exp}[-E_1^{SBH} / (k_B T)] \quad (18)$$

$$J_{sc} = Q \cdot \{1 - [(1 - R) \cdot L + R]\} \cdot [1 - \text{Exp}(-\alpha \cdot d)] \cdot q \cdot n_{ph}(E_g) \quad (19)$$

$$L = 1 - \frac{\sqrt{n^2 - 1}}{n}, \quad R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \quad (20)$$

gdzie:

J_1 - gęstość nasycenia prądu diody,

E_1^{SBH} - potencjał bariery,

J_{sc} - gęstość prądu zwarcia,

Q - całkowita wydajność kwantowa,

S - powierzchnia aktywna ogniwa fotowoltaicznego,

$n_{ph}(E_g) = I_r / E_g$ - gęstość strumienia padających fotonów zdefiniowana jako stosunek gęstości mocy (nasłonecznienia) do energii fotonu E_g ,

U - napięcie elektryczne,

E_g - szerokość przerwy energetycznej,

q - ładunek elementarny,

α - współczynnik absorpcji,

n_1 - współczynnik diodowy,

d - grubość,

T - temperatura w stopniach Kelwina,

k_B - stała Boltzmanna.

R - współczynnik odbicia,

R_{sh}^{sh} - rezystancja równoległa (bocznikująca),

n - współczynnik załamania dla światła padającego prostopadle do powierzchni S ,
 $(1 - R) \cdot L$ - straty wywołane przez zjawisko fluorescencji [158].

R^s - rezystancja szeregową,

R - rezystancja zewnętrzna,

A_1^{**} - stała Richardsona,

12. Kryteria wydajności ogniw fotowoltaicznych

Przetwarzanie energii słonecznej w elektryczną sprawdza się w nowoczesnych technologiach i jest stosowane na skalę przemysłową [33] [154] [153] [152]. Z punktu widzenia naukowego głównym kryterium optymalizacyjnym jest sprawność ogniw fotowoltaicznych, z tego powodu zaproponowano poniższe konkretne kryteria.

12.1 1. Kryterium wydajności kwantowej

1. W przypadku najbardziej wydajnego ogniwa fotowoltaicznego przyjmuje się, że każdy padający foton o energii $E \geq E_g$ jest absorbowany i wzbudza jeden elektron do pasma przewodnictwa. Na tej podstawie jest oparte kryterium wydajności kwantowej, Q , które jest wyrażone relacją:

$$Q = \begin{cases} 1 & E \geq E_g \\ 0 & E < E_g \end{cases} \quad (21)$$

12.2 2. Kryterium rezystancji

Z równania (17) wynika, że dla ogniwa fotowoltaicznego, pomijana rezystancja boczniowa R_{sh} i szeregową R_s , powinny spełniać następujące warunki graniczne:

$$R_{sh} \rightarrow \infty \text{ i } R_s = 0. \quad (22)$$

12.3 3. Kryterium grubości

Dla rozróżnienia ogniwa objętościowego od warstwowego ważnym czynnikiem wpływającym na absorpcję fotonów jest określenie grubości warstw. W oparciu o granicę funkcji $Exp(-\alpha \cdot d)$ względem zmiennej niezależnej d oraz wykresy funkcji (Rysunek 6, Rysunek 7) wyznaczono przykładowe optymalne wartości:

$$\lim_{d \rightarrow \infty} Exp(-\alpha \cdot d) \rightarrow 0 \text{ lub } d \gg 1 \quad \text{dla ogniwa objętościowego} \quad (23)$$

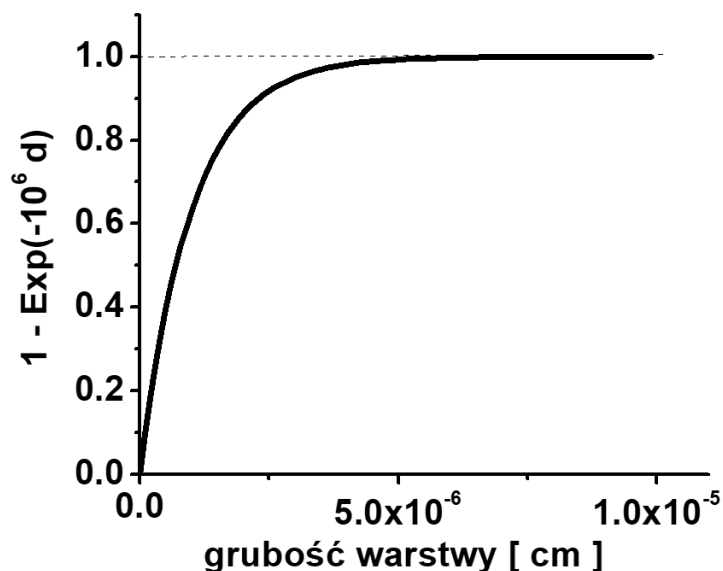
$$d \geq 5 \text{ mm} \quad \text{dla ogniwa warstwowego} \quad (24)$$

$$d \geq 50 \text{ nm} \quad \text{dla ogniwa cienkowarstwowego} \quad (25)$$

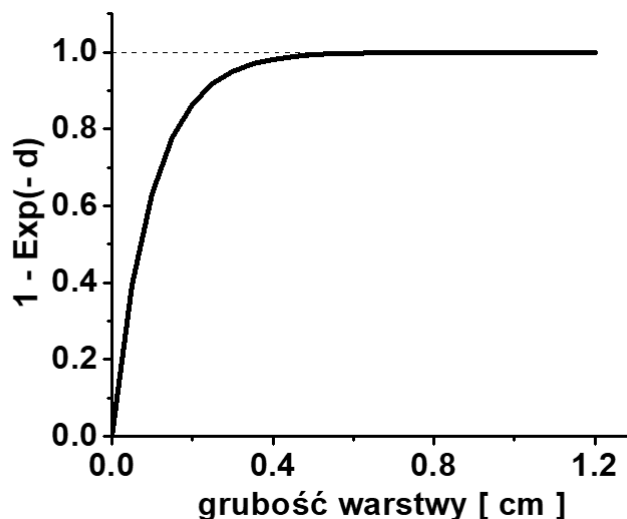
$$d \geq 50 \text{ nm} \text{ i } d \geq 5 \text{ mm} \quad \text{dla ogniw w postaci złącza typu p-n lub n-p} \quad (26)$$

Kryterium to obrazuje czynnik $[1 - Exp(-\alpha \cdot d)]$, który we wszystkich powyższych przypadkach wynosi 1 (Rysunek 6, Rysunek 7). Uzyskane wyniki pozwalają na określenie optymalnej grubości

warstw. W przypadku ogniwa objętościowego jest wyznaczony jakościowy warunek w postaci silnej nierówności, który można zredukować do ogniwa warstwowego przez słabą nierówność (Równanie 24). To dowodzi, że zachodzi tam zjawisko fotowoltaiczne, a pierwsza warstwa jest przezroczysta.



Rysunek 6. Zależność funkcji $1 - \text{Exp}(-\alpha * d)$ od grubości ogniwa cienkowarstwowego wynoszącej 10^{-6} cm



Rysunek 7. Zależność funkcji $1 - \text{Exp}(-\alpha * d)$ od grubości ogniwa warstwy wynoszącej 1 cm

12.4 4. Kryterium gęstości prądu zwarcia

Kryterium gęstości prądu zwarcia spełnia następujące zależności:

$$J_{sc} = J_{sc,p} \quad \text{dla ogniwa warstwowego typu p} \quad (27)$$

$$J_{sc} = J_{sc,n} \quad \text{dla ogniwa warstwowego typu } n \quad (28)$$

$$J_{sc,p} \ll J_{sc,n} \text{ i } J_{sc,n} \ll J_{zub} \Rightarrow J_{sc} = J_{zub} \quad \text{dla ogniwa typu } p-n \quad (29)$$

$$J_{sc,p} \gg J_{sc,n} \text{ i } J_{sc,p} \ll J_{zub} \Rightarrow J_{sc} = J_{zub} \quad \text{dla ogniwa typu } n-p \quad (30)$$

gdzie:

$J_{sc,p}$ - gęstość prądu zwarcia z obszaru typu p

$J_{sc,n}$ - gęstość prądu zwarcia z obszaru typu n

J_{zub} - gęstość prądu zwarcia z obszaru zubożonego, czyli $n - p$ (lub $p - n$).

Podstawiając $[1 - \text{Exp}(-\alpha \cdot d)] = 1$, $Q = 1$, $q = \pm e$ oraz wartość współczynnika załamania światła $n = 2.4$ (kryształ) do wzoru (3), otrzymujemy:

$$J_{sc} = \pm 0.54 \cdot e \cdot n_{ph}(E_g) \text{ [A/m}^2\text{]} \quad (31)$$

13. Charakterystyka i parametry ogniw fotowoltaicznych w postaci złącza $p-n$

Do analiz teoretycznych przyjęto przybliżenia podane w kryteriach (1-4) oraz szerokości przerwy energetycznej ($E_g = 1.2 \text{ eV}$, $E_g = 1.4 \text{ eV}$, $E_g = 1.6 \text{ eV}$), które są podane w dwóch pierwszych kolumnach tabeli (Tabela 1).

Dla stałych: $A_i^{**} = 1.20173 \times 10^6 \text{ A/(m}^2 \text{ K}^2)$, $T = 291.3\text{K}$, $kT \equiv k_B T_K = 0.0257\text{eV}$, $q = \pm e$, $E_i^{SBH} = E_g$, $n_i = 1$ oraz danych wejściowych z tabeli po podstawieniu do wzoru (17) otrzymuje się ostatecznie wzory na gęstość prądu dla ogniw typu $p - n$ oraz $n - p$.

$$J_a = \pm 5.41601 \times 10^{-10} \cdot \text{Exp}\left(\frac{U}{0,0257}\right) \mp 450 \text{ [A/m}^2\text{]} \quad \text{dla } E_g = 1.2 \text{ eV} \quad (32)$$

$$J_b = \pm 2.23795 \times 10^{-13} \cdot \text{Exp}\left(\frac{U}{0,0257}\right) \mp 385,6 \text{ [A/m}^2\text{]} \quad \text{dla } E_g = 1.4 \text{ eV} \quad (33)$$

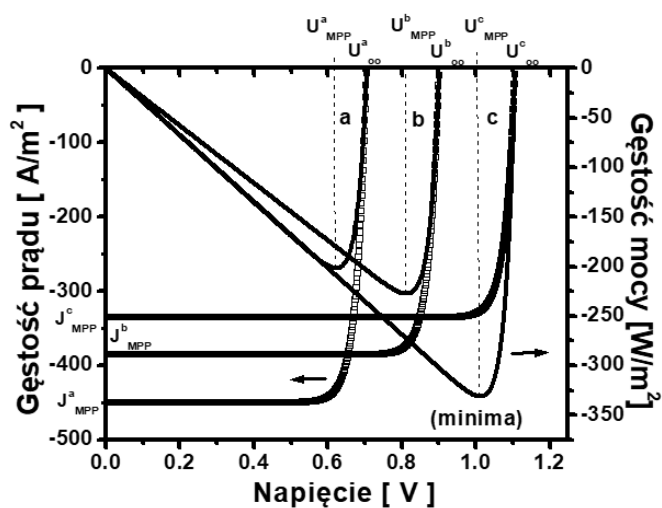
$$J_c = \pm 6.68 \times 10^{-17} \cdot \text{Exp}\left(\frac{U}{0,0257}\right) \mp 335,6 \text{ [A/m}^2\text{]} \quad \text{dla } E_g = 1.6 \text{ eV} \quad (34)$$

gdzie:

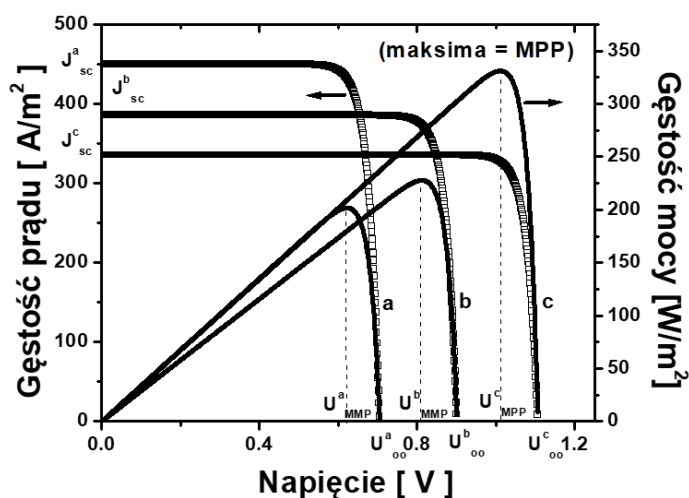
dolne indeksy a , b i c wskazują krzywe na rysunkach (Rysunek 6, Rysunek 7). Charakterystyki prądowo- napięciowe i mocowo-napięciowe (Rysunek 8, Rysunek 9) dla badanych ogniw o parametrach struktury elektronowej $E_g = 1.2$, 1.4 i 1.6 eV wykreślono na podstawie równań (Równanie 32-34).

Tabela 1. Teoretyczne i eksperymentalne parametry ogniwo fotowoltaicznych

E_g [eV]	$n_{ph}(E_g)$ [fotony/(s*m ²)]	J_{sc} [A/m ²]	J_{MPP} [A/m ²]	U_{MPP} [V]	P_{MPP} [WP/m ²]	FF	I_r [W/m ²]	η [%]
1.2	5.21×10^{21}	± 450.0	± 438	0.62	± 272	0.86	1000	27.0
1.4	4.46×10^{21}	± 385.6	± 373	0.81	± 302	0.87	1000	30.1
1.6	3.88×10^{21}	± 335.6	± 321	1.01	± 324	0.87	1000	32.4



Rysunek 8. Charakterystyki prądowo-napięciowe (punkty) i mocowo-napięciowa (linie) dla ogniwa fotowoltaicznego w postaci złącza p-n o szerokościach przerwy energetycznych dla krzywych a) $E_g=1.2\text{eV}$, b) $E_g=1.4\text{eV}$, c) $E_g=1.6\text{eV}$



Rysunek 9. Charakterystyki prądowo-napięciowe (punkty) i mocowo-napięciowa (linie) dla ogniwa fotowoltaicznego w postaci złącza n-p o szerokościach przerwy energetycznych dla krzywych a) $E_g=1,2\text{eV}$, b) $E_g=1.4\text{eV}$, c) $E_g=1.6\text{eV}$

Przeprowadzone symulacje wykazały, że krzywe prądowo-napięciowe i mocowo-napięciowe są zależne m.in. od szerokości przerwy energetycznej, bariery potencjału i współczynnika załamania oraz efektów kwantowych (tj. całkowita wydajność kwantowa, funkcja gęstości strumienia padających fotonów, zjawiska fluorescencji, zjawiska absorpcji). Powyższy formalizm można stosować do projektowania różnych ogniw fotowoltaicznych o prostej przerwie energetycznej m.in. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ lub skośnej (np. kryształ krzemu) jeśli prawdopodobieństwo wystąpienia konkurencyjnego procesu trójcząstkowego (elektron-foton-fonon) jest mniejsze od prawdopodobieństwa wystąpienia procesu dwucząstkowego (elektron-foton) [33] [152] [156].

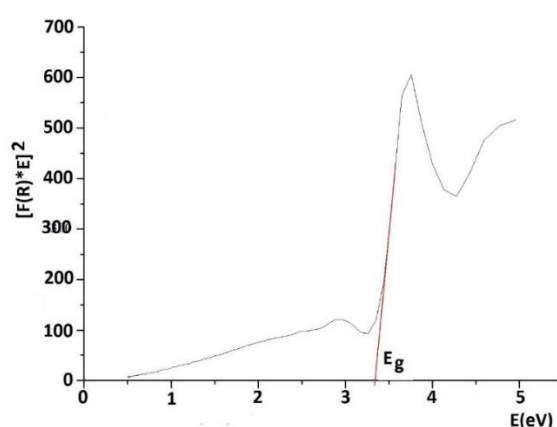
14. Perowskity jako materiały funkcjonalne w fotowoltaice

W obszarze fotowoltaiki, perowskity jako materiały funkcjonalne reagują na różne bodźce zewnętrzne, w tym na światło. W prezentowanym rozdziale opisano proces produkcji trzech tlenków o strukturze perowskitu poprzez spiekanie pastylek w formie wyprasek: $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ i $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_4$. Analiza optycznego współczynnika odbicia całkowitego i rozproszonego ujawniła, że zarówno pierwszy, jak i drugi z badanych materiałów pochłaniają fotony światła w spektrum ultrafioletowym, trzeci materiał pochłania fotony światła nie tylko w zakresie światła widzialnego, ale także w bliskiej podczerwieni. Takie wyniki wskazują na możliwość zastosowania perowskitu $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_4$ w technologii fotowoltaicznej.

Przedmiotem badań były perowskity typu: BSCF, LSCF i LNC. Pastylki z proszków perowskitowych BSCF, LSCF i LNC o średnicy 11.3 mm i grubości od 1 do 3 mm, zostały przygotowane przy zastosowaniu ciśnień od 1000 do 1500 MPa. Szczegółowy opis procesu technologicznego oraz charakterystyka wykorzystanych proszków perowskitowych jest przedstawiona w dedykowanym artykule [121]. W wyniku przeprowadzonego procesu spiekania wyprasek w temperaturze 1050°C , bez atmosfery ochronnej przez 3 godziny, otrzymano spieki materiału zbliżone do materiału litego.

Wykonano pomiary współczynnika odbicia całkowitego i rozproszonego dla badanych materiałów perowskitowych. W przypadku dozwolonych prostych przejść, granica absorpcji fotonów światła jest powiązana z ich energią kinetyczną, która jest przekazywana elektronom z pasma walencyjnego. Te elektrony, po otrzymaniu energii, przeskakują do niezajętego pasma przewodnictwa. Wykonane pomiary optyczne dla perowskitu BSCF przedstawiono na rysunku

(Rysunek 10). Na wykresie odcinek prostoliniowy krawędzi absorpcji fotonów przecina oś energii dla $E = E_g$ i wyznacza tym samym wartość szerokości przerwy energetycznej, która wynosi 3.34 eV. Rezultaty dla perowskitów LSCF i LNC podano w tabeli (Tabela 2). Zarówno dla BSCF, jak i LSCF, szerokości przerw energetycznych są podobne, co wskazuje na absorpcję fotonów o energii, gdzie reprezentuje długość fali elektromagnetycznej poniżej 400 nm, czyli w zakresie ultrafioletowym (Tabela 2). Szerokości przerw energetycznych dla LNC wynoszą 1.2 i 2.5 eV, co wskazuje na możliwość absorpcji fotonów w paśmie widzialnym i bliskiej podczerwieni. Te wyniki są zgodne z danymi dostępnymi w literaturze [122] [159]. Przedstawione wartości sugerują stabilność struktury typu perowskitu (Tabela 2).



Rysunek 10. Zależność kwadratu iloczynu funkcji Kubelka-Munke $F(R)$ i energii fotonów E w funkcji energii fotonów E dla perowskitu $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$

Tabela 2. Charakterystyka perowskitów proszkowych

Wzór chemiczny perowskitów	Stopień deformacji**t	E_g [eV]	Zakres długości fali [nm]
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	0.91	3.34	$\lambda \leq 371$
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,6}Co_{0,4}O_3$	0.87	3.16	$\lambda \leq 392$
$La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_4$	0.90		
$LaNi_{0,9}Co_{0,1}O_3$		2.50	$\lambda \leq 596$
LaO		1.20	$\lambda \leq 1033$

*względny błąd procentowy wynosił poniżej 2%.

**Stopień deformacji obliczony dla warstwy perowskitowej ($LaNi_{0,9}Co_{0,1}O_3$)

Perowskity BSCF i LSCF wykazują zdolność do absorpcji fotonów w zakresie ultrafioletowym, podczas gdy LNC - w zakresie światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni. Z analizowanych perowskitów, LNC, o strukturze krystalicznej typu chlorku sodu, wydaje się najbardziej obiecujący do zastosowań związanych z konwersją energii słonecznej na energię elektryczną [120] [121] [124].

II. Część Eksperymentalna

1. Tematyka, cel i zakres pracy

Temat:

Wytwarzanie i charakterystyka struktur półprzewodnikowych na bazie tlenku miedzi (I) do zastosowań fotowoltaicznych.

Teza pracy:

Poprzez warstwy absorbera, na bazie tlenku miedzi (I) (Cu_2O), można uzyskać funkcjonalne właściwości struktur półprzewodnikowych do zastosowań fotowoltaicznych

Cel pracy:

Celem pracy było opracowanie warunków wytwarzania wielofunkcyjnych struktur złożonych z warstw tlenku miedzi (I) typu p w połączeniu z innymi półprzewodnikami typu n m.in. TiO_2 , CeO_2 , ZnO w celu utworzenia funkcjonalnego ogniwa fotowoltaicznego

Dla potwierdzenia słuszności tezy i osiągnięcia założonego celu pracy wytypowano następujące zadania pracy:

- Charakterystyka półprzewodnikowych materiałów w stanie wyjściowym.
- Dobór optymalnych warunków wytwarzania poszczególnych warstw półprzewodnikowych TiO_2 , CeO_2 , ZnO , Cu_2O .
- Charakterystyka struktury, morfologii i topografii wytworzonych warstw i powłok.
- Zbadanie właściwości optycznych warstw i powłok oraz ich wpływu na absorpcję promieniowania świetlnego.
- Zbadanie możliwości połączenia technologii wytwarzania warstw półprzewodnikowych, metodą elektrolitycznego osadzania warstw, metodą powlekania wirowego, metodą elektroforetycznego osadzania.
- Zbadanie możliwości wytworzenia funkcjonalnego ogniwa słonecznego.
- Zbadanie wpływu grubości poszczególnych warstw półprzewodnikowych TiO_2 , CeO_2 , ZnO oraz Cu_2O na sprawność funkcjonalnego ogniwa słonecznego.

2. Metodyka badań

Do pełnej charakterystyki badanych podłoży warstw i powłok zastosowano szereg technik pomiarowych.

2.1 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)

Badanie warstw i powłok za pomocą spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS) przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru PHI-5600, Physical Electronics. Zarejestrowano widma fotoelektronów z wybranych obszarów próbek, które były osadzone na podłożach Cu, NiTi i FTO. Stosowano stałą energię przejścia 23.5 eV i kąt padania 45°. Do pomiarów użyto monochromatycznego źródła wzbudzenia $K\alpha$ o energii 1487.5 eV. Widma fotoelektronów rejestrowano w zakresie energii wiązania od 0 do 1400 eV przez 30 min. W celu dokładniejszej analizy wykonano pomiar linii widmowych poszczególnych pierwiastków, wchodzących w skład warstw wierzchnich ($Cu\ 2p$, $Ce\ 3d$, $Ti\ 2p$, $Zn\ 2p$, $C\ 1s$ oraz odpowiadające im linie $O\ 1s$). Zastosowano trawienie jonami Ar^+ o energii 3 keV oraz 5 keV (natężenie prądu 200 nA). Pomiar odbywał się naprzemiennie z trawieniem jonami Ar^+ , czas trawienia wynosił 5 min dla energii 2 keV oraz 3 min dla energii 5 keV. Dane uzyskane na podstawie badań XPS wykorzystano do analizy ilościowej i jakościowej warstw i powłok. Poprzez trawienie próbek uzyskano gradientowy profil wglębny warstw i powłok.

2.2 Spektroskopia Auger'a

Badania przeprowadzono za pomocą spektrometru SEA 02. Wykorzystano technikę spektroskopii elektronów Augera, która polegała na analizie widm w układzie całkowym w zakresie energii kinetycznej od 100 do 800 eV, z krokiem 0.05 eV, oraz rozdzielczością $\Delta E/E$ wynoszącą około 0.5 %. Identyfikacja pierwiastków odbywała się na podstawie porównania wartości energii kinetycznych elektronów odczytanych ze spektrogramów Augera, a następnie porównania ich z danymi katalogowymi. Widma rejestrowano w układzie różniczkowym za pomocą programu komputerowego SKANP. Ilościowa analiza została przeprowadzona na podstawie pomiaru głównych linii Auger'a mierzoną metodą 'peak to peak' [160].

2.3 Rentgenowska analiza strukturalna (RAS)

Pomiary rentgenowskie wykonano za pomocą dyfraktometru X'Pert Pro Philips, wykorzystującego promieniowanie $CuK\alpha$ i specjalną przystawkę przeznaczoną do badania cienkowarstwowych

materiałów. Zarówno podłoża (NiTi, Cu, FTO), jak i warstwy oraz naniesione powłoki (Cu₂O, ZnO, CeO₂) zostały zbadane metodą Bragg-Brentano w zakresie kątowym 2 θ między 5 a 140°. Dla zbadania jednorodności nałożonych warstw i powłok zastosowano technikę pomiarową o stałym kącie padania (SKP), przy kącie padania wiązki pierwotnej α : 0.5 i 1.0 oraz 1.5° w zakresie kątowym 2 θ od 5 do 85°. Wielkość krystalitów została wyznaczona z szerokości refleksów dyfrakcyjnych za pomocą analizy Williamsona-Halla. Program komputerowy X'Pert HighScore Plus, zintegrowany z bazą danych ICDD PDF4+ 2016, posłużył do przeprowadzenia jakościowej i ilościowej analizy fazowej.

2.4 Metoda Laue'go

Badanie orientacji krystalograficznej materiału podłoża Cu wykonano za pomocą dyfraktometru XRT-100 firmy EFG International wykorzystującego rentgenowskie promieniowanie polichromatyczne. Przed rozpoczęciem badania ustalono parametry prądowo-napięciowe 40 kV i 70 mA. Pomiar wykonano w temperaturze pokojowej przez czas 30 minut. W celu odczytu danych zarejestrowanych na kliszy posłużono się skanerem laserowym. Analizy otrzymanych lauegramów dokonano za pomocą programu QLaue.

2.5 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Do analizy i oceny jakości powierzchni wytworzonych warstw oraz powłok zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM). Obserwacje przeprowadzono przy wykorzystaniu dwóch mikroskopów JEOL JSM - 6480 oraz TESCAN Mira 3 LMU. Oba mikroskopy były wyposażone w detektory elektronów wtórnych (SEI), elektronów odbitych (BSE) oraz detektory promieniowania rentgenowskiego EDS. W celu umożliwienia obrazowania powierzchnię napyłono 5 nm warstwą chromu lub węgla przy użyciu napyłarki Quorum Q150T ES. Do szacowania grubości wytworzonych warstw i powłok wykonano ich przekroje poprzeczne zainkludowane w odpowiedniej żywicy grafitowej.

2.6 Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Do zobrazowania powierzchni 3D został użyty mikroskop sił atomowych (AFM) firmy Hysitron. Pomiar wykonano w trybie bezkontaktowym bez atmosfery ochronnej. Wielkość badanego obszaru wynosiła 2 x 2 μ m oraz 5 x 5 μ m. Wyznaczone zostały parametry chropowatości m.in. R_a (średnia arytmetyczna rzędnych profilu, średnia chropowatość) i R_z (największa wysokość

profilu). Wartości wymienionych parametrów uśredniono z 5 pomiarów z losowych obszarów próbki.

2.7 Badania profilografometryczne

Badania zostały wykonane przy pomocy profilometru stykowego SurfTest SJ-500 firmy Mitutoyo, wyznaczono parametry chropowatości, R_a (średnia arytmetyczna rzędnych profilu), R_z (największa wysokość profilu) i R_t (całkowita wysokość profilu). S_a (średnia wysokość powierzchni): jest to średnia arytmetyczna modułów wszystkich odchyłeń wysokości powierzchni od średniego poziomu R_a (średnia chropowatość powierzchni). R_q (pierwiastek kwadratowy ze średniej kwadratów wszystkich odchyłeń wysokości powierzchni od średniej linii).

2.8 Pomiar grubość warstw

Pomiar grubości warstw i powłok wykonano na dwóch profilometrach, profilometr SurfTest SJ-500, firmy Mitutoyo oraz 201, firmy Elektroprigor AO. W celu zmierzenia grubości warstw i powłok zastosowano tzw. metodę skoku dwustopniowego (two-step method). Metoda ta jest wykorzystywana w profilometrii do pomiaru różnicy wysokości pomiędzy dwiema powierzchniami, co umożliwia oszacowanie grubości warstwy lub powłoki [161] [162] [163]. Warstwy oraz powłoki były osadzone na różnych podłożach, pomiary odbywały się od 24 do 48 godzin po wytworzeniu warstwy lub powłoki.

2.9 Badania właściwości elektrokinetycznych CeO_2

Badanie zawiesiny koloidalnej w procesie osadzania elektroforetycznego przeprowadzono z użyciem kilku specjalistycznych technik pomiarowych. Zastosowano Zetasizer Nano-ZS firmy Malvern do pomiarów wielkości cząstek oraz potencjału zeta. Wielkość cząstek określono za pomocą metody dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Analiza potencjału zeta pozwoliła ocenić efektywność rozproszenia cząstek w procesie osadzania elektroforetycznego. Do pomiaru prędkości i kierunku ruchu cząstek w zawiesinie wykorzystano metodę LDV (Laser Doppler Velocimetry). Metoda bazuje na efekcie Dopplera, który polega na zmianie częstotliwości światła odbitego lub rozproszonego od poruszającej się cząstki, dzięki czemu uzyskano szczegółowe informacje na temat dynamiki zawiesiny, co przyczyniło się do optymalizacji procesu osadzania elektroforetycznego.

2.10 Właściwości optoelektryczne

Właściwości optoelektryczne badano za pomocą fluorometru FluoroMax-4 Horiba, wyposażonego w zautomatyzowane polaryzatory. Wykorzystano ksenonową lampę łukową o mocy 150 W, o długościach fali 330 nm (do ekscytacji) i 500 nm (do emisji), analizowano spektra emisji i ekscytacji. Badania właściwości fotooptycznych przy użyciu spektroskopii UV-VIS cienkich warstw i powłok (ZnO, Cu₂O, CeO₂ oraz materiału o strukturze perowskitu CH₃NH₃PbI₃) na podłożu FTO przeprowadzono za pomocą spektrofotometru UV-1800. Próbki badano pod kątem transmitancji oraz absorbcancji. Próbkę odniesienia stanowiło podłoże FTO w stanie wyjściowym. Badania optyczne współczynnika odbicia całkowitego i rozproszonego dla badanych perowskitów wykonano na Spektrofotometrze Lambda 950 S, znajdującym się w Laboratorium Fotowoltaicznym Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

2.11 Charakterystyki prądowo – napięciowe

Charakterystyki prądowo – napięciowe zostały zmierzone przy użyciu dwóch mierników Keithley, serii 2400. Zastosowano metodę czteropunktową (metoda Van der Pauwa) w celu wyeliminowania wpływu rezystancji kontaktowej i przewodów. Źródłem światła była lampa wolframowa o mocy 75W wyposażona w filtr światła słonecznego. Pomiaru prowadzono w standardowych warunkach testowych (STC):

1. Natężenie promieniowania: 1000 W/m²
2. Temperatura ogniwa: 25°C
3. Spektrum światła: AM 1.5

Ogniwa słoneczne zostały zamaskowane metalową przysłoną, aby zdefiniować obszar aktywny o wymiarach 3 x 3 mm oraz 5 x 5 mm.

3. Materiał badań

W celu wytworzenia ogniw słonecznych II i III generacji, zostały wytworzone warstwy i powłoki na różnych podłożach, co stanowiło materiał badań. Kombinacje zastosowanych warstw i powłok na danych podłożach zostały zebrane w tabeli (Tabela 3). Przygotowano następujące warstwy i powłoki:

- I - warstwa Cu_2O – typu p
- II - warstwa TiO_2 - typu n
- III - warstwa ZnO – typu n
- IV - powłoka CeO_2 – typu n
- V - powłoka aktywna $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Metyloamoniowy jodek ołowiu)

Rodzaj materiału podłoża był następujący:

- A - NiTi
- B - FTO
- C - Cu
- D - Cu(100)
- E - Cu(011)

Tabela 3. Materiał badań – warstwy i powłoki naniesione na danym podłożu

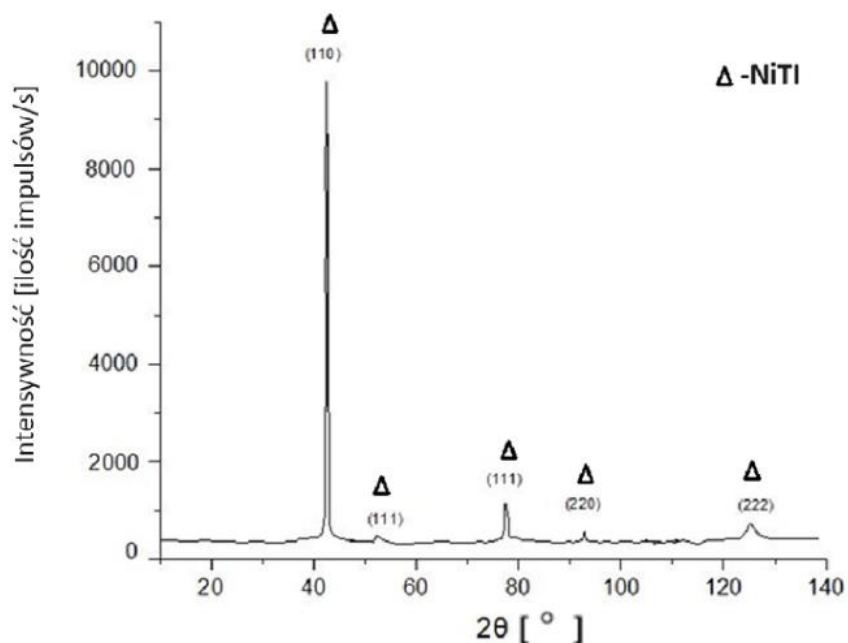
Podłoże	Typ warstwy lub powłoki				
A	I	II	-	-	-
B	I	-	III	IV	V
C	I	-	III	-	-
D	I	-	III	-	-
E	I	-	III	-	-

W badaniach uwzględniono różne typy warstw i powłok, w tym półprzewodniki typu *pin* oraz materiał o strukturze perowskitu, każde z podłoży zostało dobrane tak, aby umożliwić analizę wpływu materiału podłoża na właściwości warstw i powłok.

W niniejszej pracy skupiono się na analizie strukturalnej, morfologicznej oraz optycznej badanych warstw i powłok. Przedstawione wyniki mogą przyczynić się do lepszego zrozumienia mechanizmów rządzących interakcjami na granicy podłoże-warstwa (interfejs), co ma kluczowe znaczenie dla rozwoju nowych materiałów o zoptymalizowanych właściwościach użytkowych.

3.1 Podłoże NiTi

Do wytworzenia warstwy pasywowanej, a następnie osadzania warstw tlenku miedzi (I) użyto stopu NiTi, firmy Memry GmbH, składającego się z 50,6 % at. Ni oraz 49,4 % at. Ti. Próbkę o wymiarach 15 mm na 10 mm zostały wycięte z blachy o grubości 0.8 mm. Analiza rentgenowska (Rysunek 11) wykazała obecność fazy NiTi o strukturze typu B2 i grupie przestrzennej Pm3m (ICDD-PDF4 01-078-4618).



Rysunek 11. Dyfraktogram podłoża stopu NiTi w stanie wyjściowym

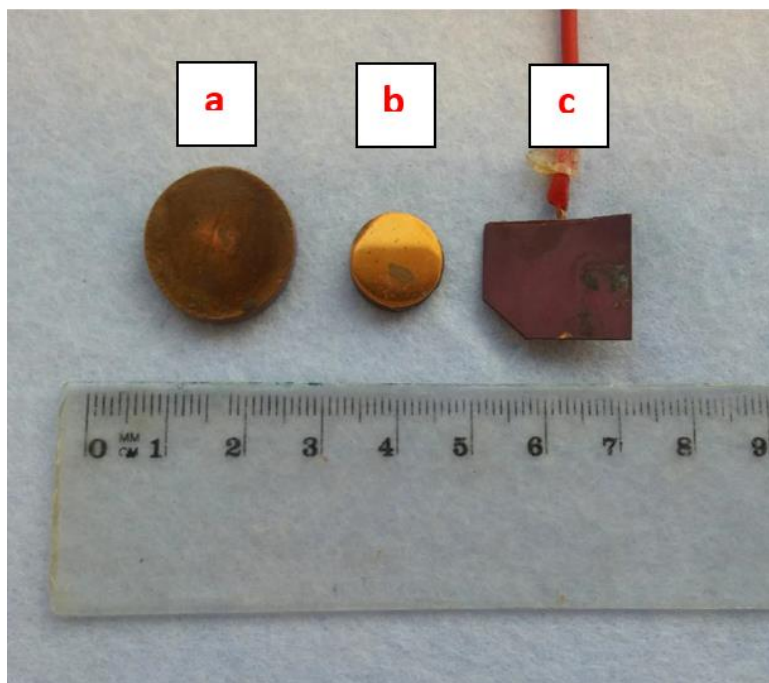
3.2 Monokrystaliczna i polikrystaliczna miedź

Podłoże z monokrystalicznej miedzi stanowiły pastylki o grubości 3 mm. Monokrystaliczną miedź otrzymano metodą Bridgmana w Instytucie Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego, następnie metodą elektroiskrową wycięto próbki w postaci krążków w taki sposób, aby ich powierzchnie były równoległe do następujących płaszczyzn krystalograficznych: (100) oraz (011).

Podłoże z polikrystalicznej miedzi stanowiła blacha techniczna o zawartości miedzi > 99 %. Próbki o wymiarach 15mm x 10 mm zostały wycięte z blachy o grubości 0.5 mm.

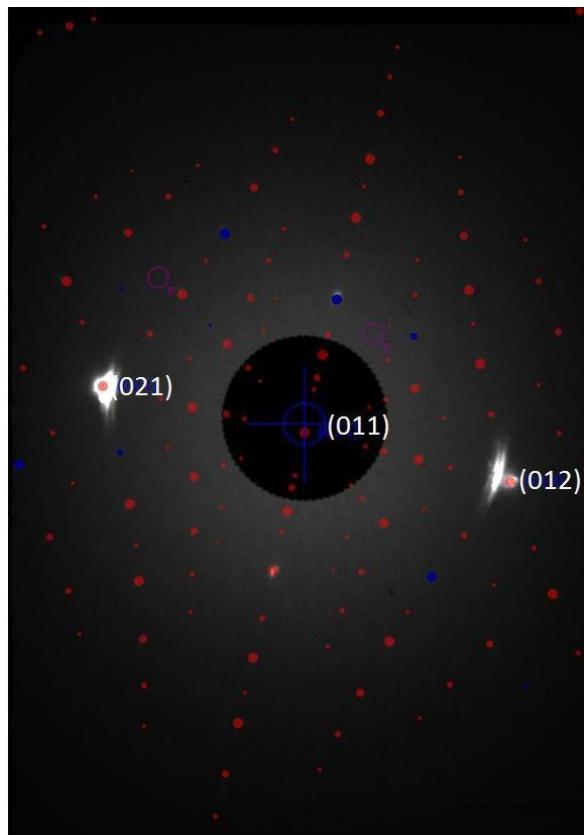
Do badań wykorzystano monokrystaliczne i polikrystaliczne podłoże o następujących wymiarach:

- Cu (011) o średnicy 12.85 ± 0.20 mm i grubości 3 ± 0.1 mm (Rysunek 12, Rysunek 13)
- Cu (100) o średnicy 17.64 ± 0.20 mm i grubości 3 ± 0.1 mm (Rysunek 12, Rysunek 14)
- Polikrystaliczna blacha miedziana (Rysunek 12)

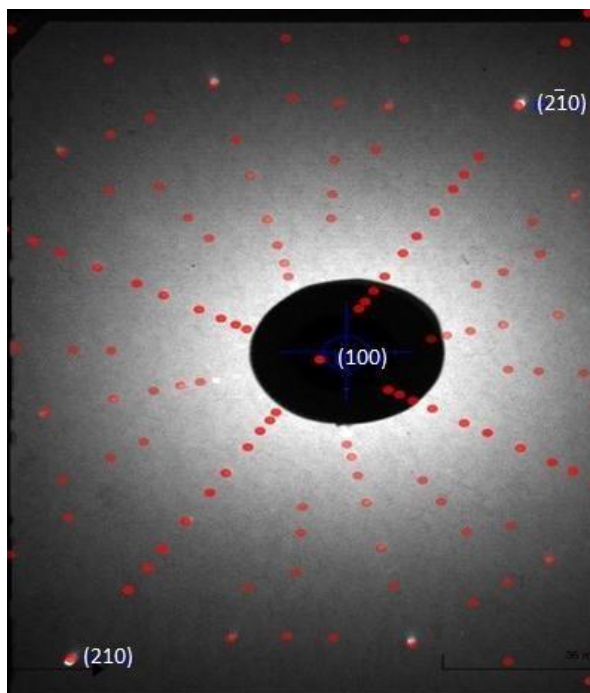


Rysunek 12. Podłoże do osadzanych warstw tlenku miedzi (I): a) Monokrystaliczna miedź (100), b) Monokrystaliczna miedź (011), c) polikrystaliczna blacha miedziana

Na rysunkach (Rysunek 13, Rysunek 14) przedstawiono dyfraktogram monokryształu miedzi otrzymany metodą Lauego dla kierunku (100) oraz (011).



Rysunek 13. Obraz dyfrakcyjny otrzymany metodą Laue'go dla podłoża Cu (011)



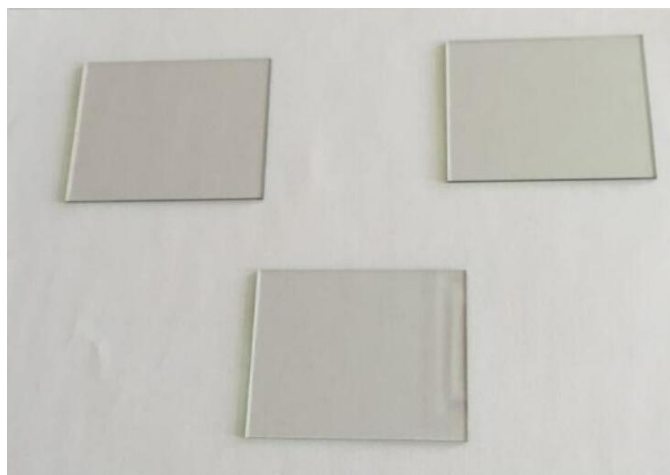
Rysunek 14. Obraz dyfrakcyjny otrzymany metodą Laue'go dla podłoża Cu (100).

W celu przygotowania podłoża do osadzania warstw i powłok monokrystaliczna miedź była wygrzewana w temperaturze 960 °C przez 100 godzin, następnie została poddana obróbce powierzchniowej poprzez szlifowane i polerowane, aż do uzyskania powierzchni gładkiej. W kolejnym etapie próbki przemywano wodą destylowaną. Następnie ich powierzchnie oczyszczono rozcieńczonym kwasem azotowym przez 30 sekund, kolejnym krokiem było płukanie wodą destylowaną oraz trawienie przez 10 sekund w rozcieńczonym kwasie solnym oraz oczyszczanie w kąpeli ultradźwiękowej. Na tak przygotowanych podłożach zostały elektrochemicznie osadzone poszczególne warstwy oraz powłoki.

3.3 FTO

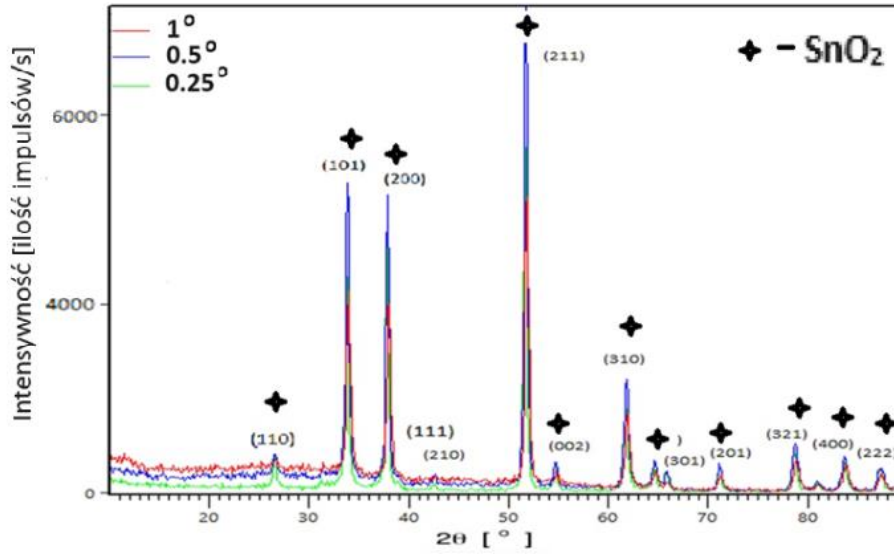
FTO (Fluorine Doped Tin Oxide SnO_2/F), szkło powleczone tlenkiem cyny domieszkowanym fluorowcami, stanowiło kolejne podłożę do otrzymywania warstw oraz powłok (Rysunek 15).

Szkoło z warstwą przewodzącą FTO TCO22-7, firmy Solaronix o wymiarach 20 mm x 20 mm oraz 2.2 mm grubości o rezystywności powierzchniowej rzędu $7 \Omega/\text{m}^2$.



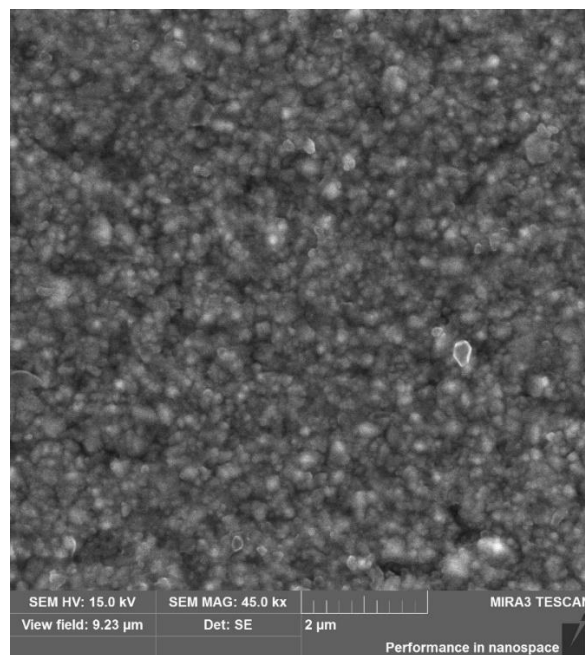
Rysunek 15. FTO TCO22-7, firmy Solaronix, w stanie wyjściowym

Analiza rentgenowska (Rysunek 16) wykazała, że SnO_2 ma jednorodną strukturę tetragonalną, o grupie przestrzennej $P4_2/\text{mm}$ (ICDD PDF4: 96-153-4786).



Rysunek 16. Dyfraktogram otrzymany w geometrii SKP (GIXD) dla podłoża FTO dla kątów $\alpha = 0.25^\circ$, 0.5° oraz 1°

Na kolejnym rysunku (Rysunek 17) przedstawiono mikrostrukturę SEM, otrzymaną dla szkła FTO.



Rysunek 17. Obraz mikrostruktury SEM podłoża FTO

3.4 Grubości warstw i powłok

W niniejszym rozdziale zostały zebrane wyniki analizy grubości wytworzonych warstw i powłok (Tabela 3) oraz przedstawiony został mechanizm ich wyznaczania.

a) prawa Faraday'a

W oparciu o prawa Faraday'a oszacowano grubość warstw tlenku miedzi (I) przy wykorzystaniu równania (35).

$$d = \frac{I \cdot t \cdot k}{\rho \cdot S} \quad (35)$$

gdzie:

I – natężenie prądu,

t – czas,

k – stała (równoważnik elektrochemiczny),

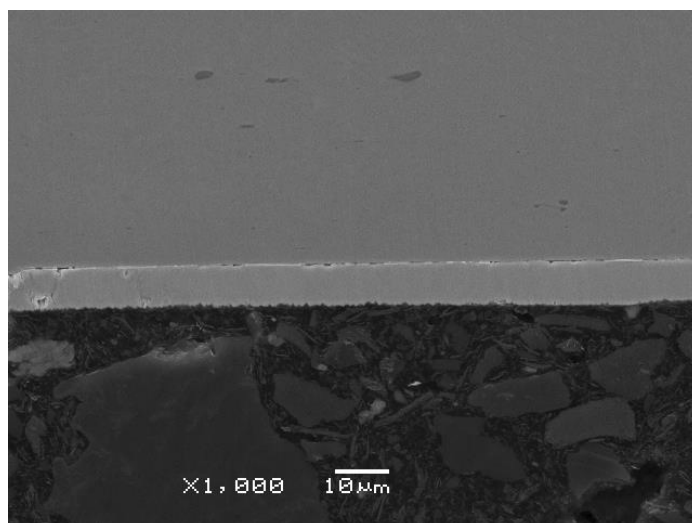
ρ – gęstość tlenku miedzi (I),

S – powierzchnia próbki,

d – grubość warstwy tlenku miedzi (I).

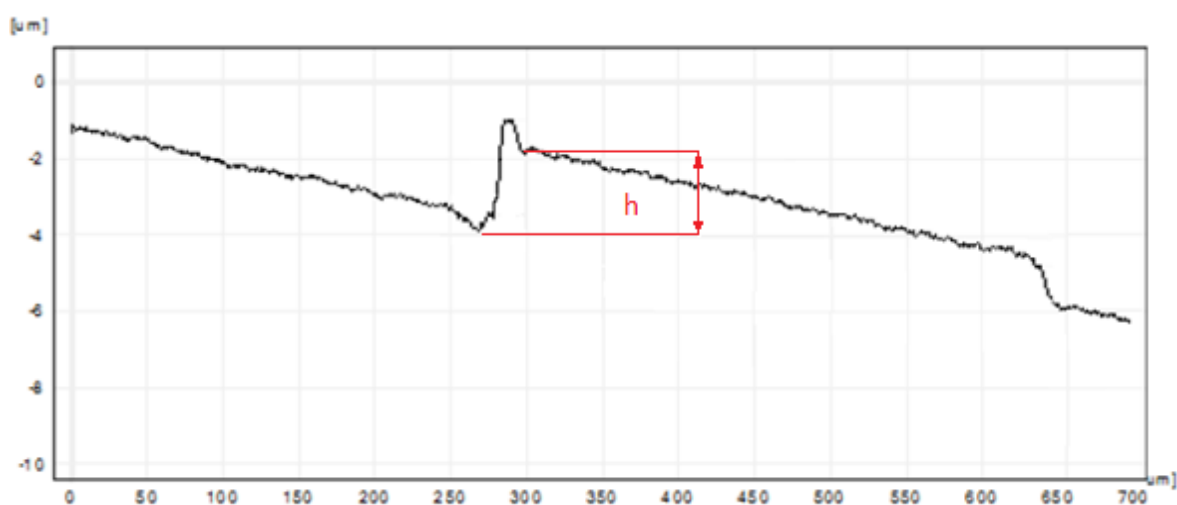
b) Badania profilometryczne

Dla potwierdzenia uzyskanych z prawa Faraday'a wartości, wykonano badanie przy użyciu profilometru. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli (Tabela 4). Grubości warstw szacowano także, przy pomocy analizy obrazów SEM otrzymanych dla przekrojów poprzecznych warstw (Rysunek 18).



Rysunek 18. Przekrój SEM warstwy Cu_2O o grubości 9650 nm na podłożu NiTi

Po analizie uzyskanych wyników, stwierdzono, że metoda pomiaru profilometrem jest najbardziej praktyczną metodą do wyznaczenia grubości warstw i powłok, dlatego została zastosowana do pomiaru grubości wszystkich wytworzonych warstw, pomijając warstwę TiO_2 , dla której grubość została wyznaczona z badań spektroskopowych AES (Tabela 4). Przykładowy pomiar warstwy Cu_2O pokazano na rysunku (Rysunek 19), wyznaczona grubość warstwy Cu_2O wynosi 2300 nm (tj. $2.3 \mu\text{m}$).



Rysunek 19. Przykładowy pomiar grubości warstwy Cu_2O – 2300 nm. Obliczenia grubości warstwy (d) na podstawie różnicy wysokości (Δh) dla metody dwustopniowej: $d = \Delta h$, Pomiar różnicy wysokości (Δh) za pomocą profilometru jest bezpośrednią miarą grubości warstwy

Tabela 4. Grubość wytworzonych warstw oraz powłok. Grubość warstwy dwutlenku tytanu została wyznaczona metodą spektroskopową, $\Delta = 0.5 \text{ nm}$

Typ warstwy lub powłoki	Grubość warstwy lub powłoki [nm] $\Delta = 50 \text{ nm}$	Rodzaj materiału podłoża
Cu ₂ O (tlenek miedzi (II))	9650	NiTi, FTO, Cu, Cu (100), Cu (011)
	4650	NiTi, FTO, Cu, Cu (100), Cu (011)
	2300	NiTi, FTO, Cu (011)
	650	NiTi, FTO, Cu (011), Cu (100)
	350	FTO, Cu (011)
	200	FTO
TiO ₂ (dwutlenek tytanu)*	3.5, 5.0	NiTi
ZnO (tlenek cynku)	150, 250, 630	FTO, Cu, Cu (011)
CeO ₂ (dwutlenek ceru)	250, 400, 600	FTO
CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (jodek metyloamoniowo- ołowiowy)	1200, 2300	FTO

c) Pomiary spektroskopowe AES warstwy TiO₂

Grubości warstw TiO₂ zostały wyznaczone na podstawie porównania natężeń głównych linii Auger tlenu oraz tytanu (O KVV, Ti LMM i Ti LMV) dla warstwy o znanej grubości zgodnie z równaniami (Równanie 36-38) [160]:

$$z = -z_o \ln \left(1 - \frac{I_o}{I_{Ti}} \right) \quad (36)$$

$$z_o = d_c \ln^{-1} \left(\frac{1}{1 - \frac{I_{Ti1}}{I_{Ti2}}} \right) \quad (37)$$

$$\frac{I_{N1}}{I_{Ni}} = \frac{S_N}{S_{Ni}} * \frac{1}{(0,7 * \lambda * I_{NiTi})^{-1}} \quad (38)$$

gdzie :

- z – grubość warstwy dwutlenku tytanu,
- z_0 - grubość wzorcowa warstwy zdefiniowana równaniem (37),
- I_O – natężenie głównej linii tlenu,
- I_{Ti} – natężenie głównej linii tytanu,
- d_c - parametr określający grubość znanej warstwy,
- I_{Ti1} - natężenie linii zarejestrowanej z powierzchni pokrytej jedną warstwą azotu,
- S_N - względny czynnik czułości pierwiastkowej dla tlenu,
- S_N - względny czynnik czułości pierwiastkowej dla tytanu,
- λ_{Ti} - głębokość wyjścia elektronów Auger dla atomów tytanu,

Na podstawie powyższego wzoru, w oparciu o eksperymentalne natężenia linii Auger’a tlenu i tytanu przy zastosowaniu parametrów podanych w tabeli (Tabela 5), wyliczono grubości warstw (Tabela 6).

Tabela 5. Wartości parametrów przyjęte do obliczania grubości warstw TiO_2

Parametr	Wartość
λ [nm]	5.65
$\cos \phi$	0.7
d_c [nm]	0.5
S_n	0.35
S_{ni}	0.27

Przeprowadzona ilościowa i jakościowa analiza chemiczna wykazała, że na powierzchni stopu NiTi tworzy się warstwa TiO_2 . Wyznaczona grubość warstwy pasywnej TiO_2 po czasie osadzania 30 i 60 min wynosi odpowiednio: 3.5 oraz 5 nm (Tabela 6).

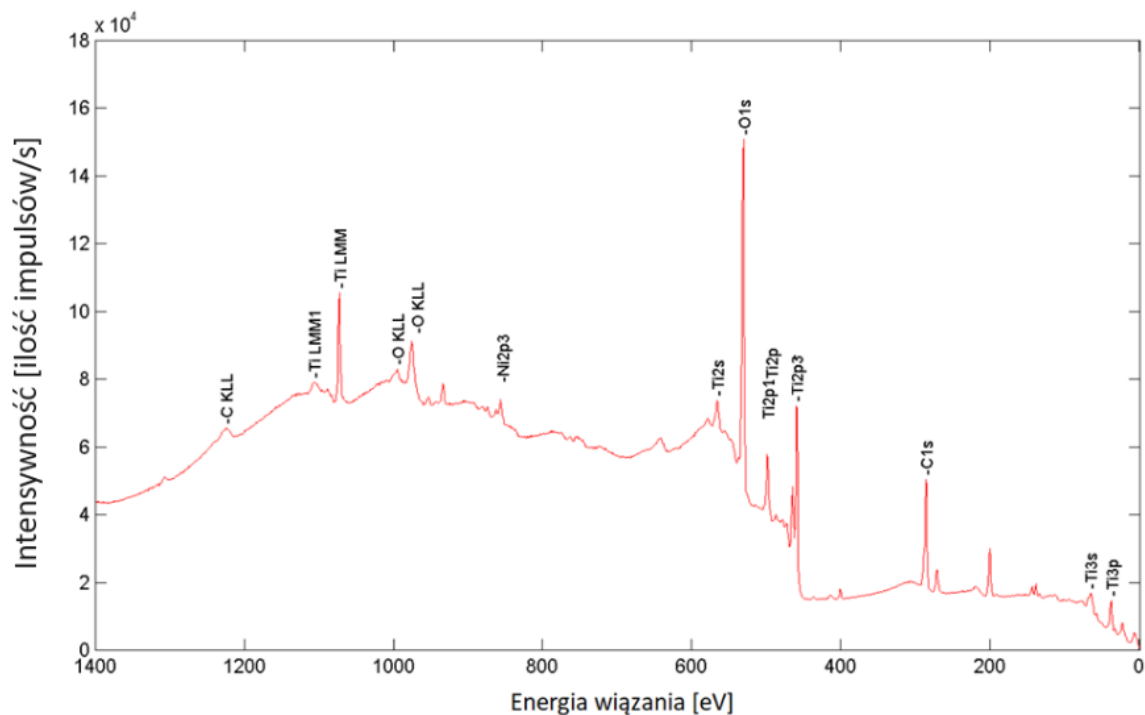
Tabela 6. Grubość warstwy TiO₂

Czas osadzania [min]	Grubość warstwy TiO ₂ [nm]
	$\Delta = 0.5 \text{ nm}$
30	3.5
60	5.0

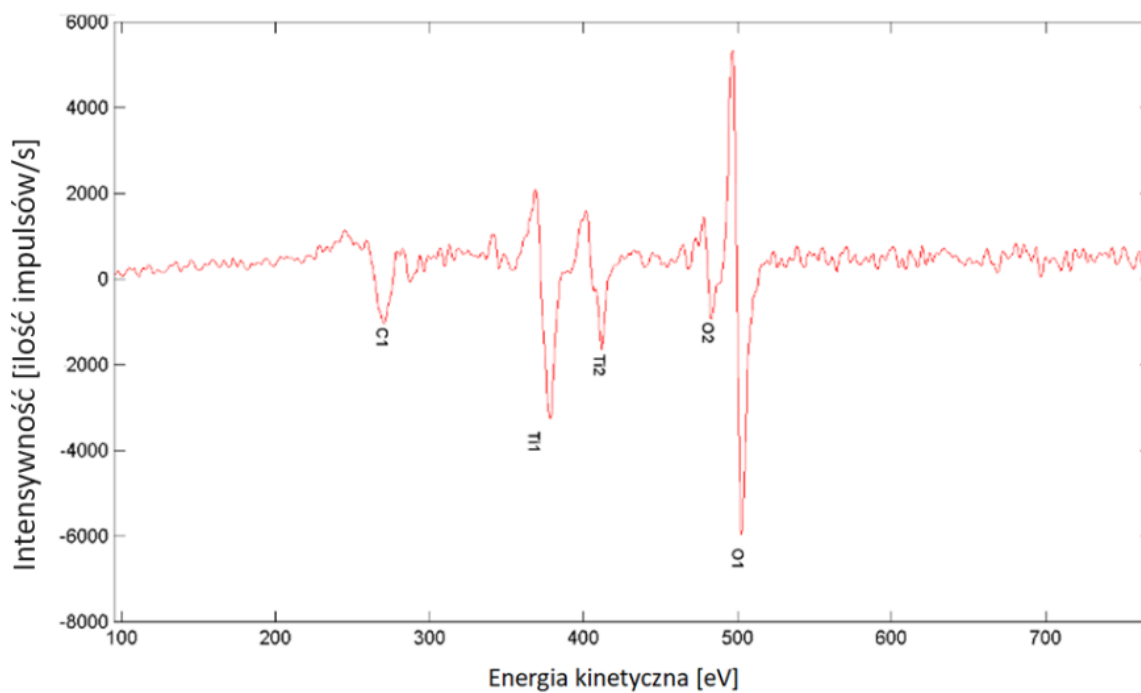
4. Warstwy i powłoki półprzewodnikowe

4.1 Warstwa dwutlenku tytanu TiO₂

Warstwa dwutlenku tytanu (TiO₂) została wytworzona podczas pasywacji stopu NiTi w autoklawie parowym w temperaturze 134 °C przez 30 oraz 60 minut. Badania literaturowe pokazały, że wytworzona warstwa dwutlenku tytanu w czasie 30 min wykazuje strukturę amorficzną o grubości 3 nm [126] [127]. Przykładowy spektrogram XPS (Rysunek 20) oraz spektrogram Auger'a (Rysunek 21) dla warstwy TiO₂ przedstawiono na rysunkach 20 i 21. Badania chropowatości warstw TiO₂ przy użyciu AFM (Rysunek 22) wykazały, że warstwa jest jednorodna. Na podstawie analizy intensywności głównych linii tytanu i tlenu (Tabela 7) stwierdzono, że stosunek ilości tlenu do tytanu wynosi 2:1 (Tabela 8), co potwierdza obecność dwutlenku tytanu. Grubość wytworzonych warstwy dwutlenku tytanu, została na podstawie badań spektroskopowych AES, oszacowana na 3.5 nm oraz 5 nm (Rysunek 22, Rysunek 23). Badania mikroskopowe SEM, potwierdziły, że wytworzona warstwa jest ciągła i jednorodna (Rysunek 25).



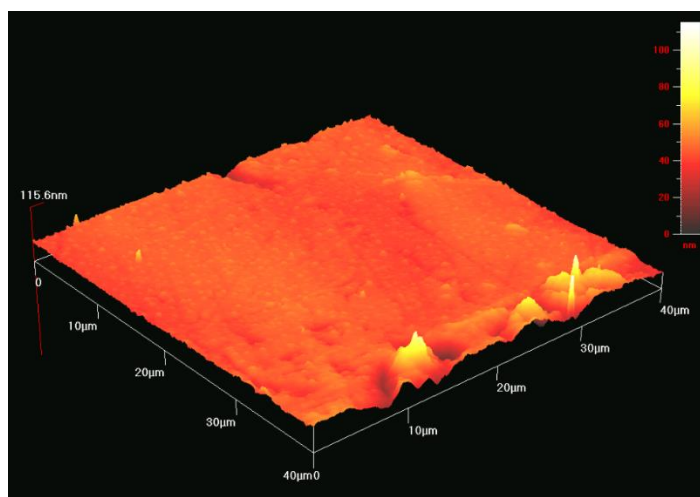
Rysunek 20. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy TiO_2



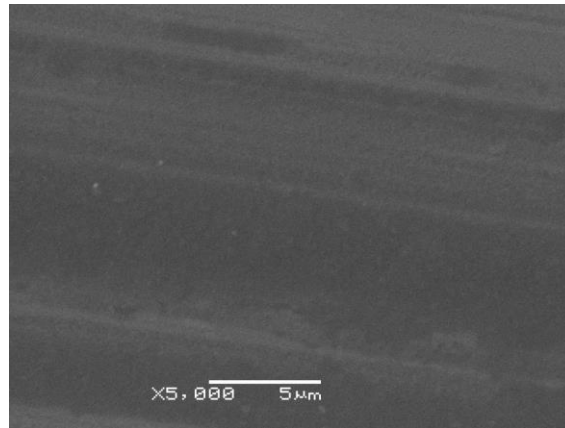
Rysunek 21. Przykładowy spektrogram Auger'a (AES) dla warstwy TiO_2

Przeprowadzona jakościowa analiza chemiczna warstwy wykazała obecność głównych pierwiastków Ti, Ni, C oraz O. Linie o największym natężeniu

pochodzą od tlenu i tytanu. Na przykładowym spektrogramie (Rysunek 20, Rysunek 21) zaobserwowano rozszczepienie linii Ti 2p, co świadczy o występowaniu związku chemicznego TiO_2 . Na zarejestrowanym spektrogramie widoczne są także przejścia Augera dla tlenu typu $O\ KVV$, tytanu - $Ti\ LMM$ i $Ti\ LMV$ oraz węgla - $C\ KVV$. Położenie pików w dublecie $Ti\ 2p_{1/2}$ i $Ti\ 2p_{3/2}$ dla dwóch pasywowanych warstw wynosi 463.5 eV oraz 457.8 eV dla warstwy o grubości 3.5 nm oraz 464.6 eV i 458.9 eV dla warstwy o grubości 5 nm. Odległość pików $Ti\ 2p_{1/2}$ i $Ti\ 2p_{3/2}$ wynosi 5.7 eV. Położenie pików $Ti\ 2p_{1/2}$ i $Ti\ 2p_{3/2}$ wskazuje na IV stopień utlenienia tytanu (Ti^{4+}) [164], natomiast wartość ich energii separacji świadczy o tym, że w badanej warstwie występuje TiO_2 [164] [165].



Rysunek 22. Przykładowy obraz 3D powierzchni 40 x 40 μm (AFM) warstwy TiO_2



Rysunek 23. Przykładowy obraz SEM mikrostruktury warstwy TiO_2

Tabela 7. Zestaw wzorcowych wartości energii kinetycznej elektronów Auger'a dla wybranych pierwiastków

Symbol Pierwiastka	E_{AES} [eV]
Ni	848
Ti	418
C	272
O	510

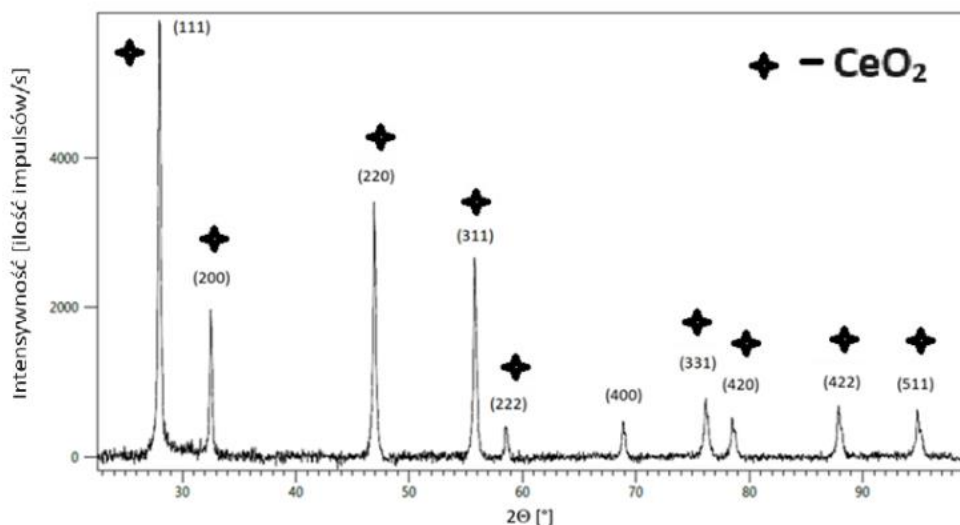
Tabela 8. Skład chemiczny warstwy dwutlenku tytanu wyznaczony z natężeń linii Auger

Symbol Pierwiastka	Zawartość [% at.] $\Delta = 0.1$
O	61.05
Ti	33.58
C	*0
Ni	5.57

*Węgiel występujący w postaci zanieczyszczenia nie został uwzględniony w obliczeniach

4.2 Powłoki tlenku ceru (IV) - CeO₂

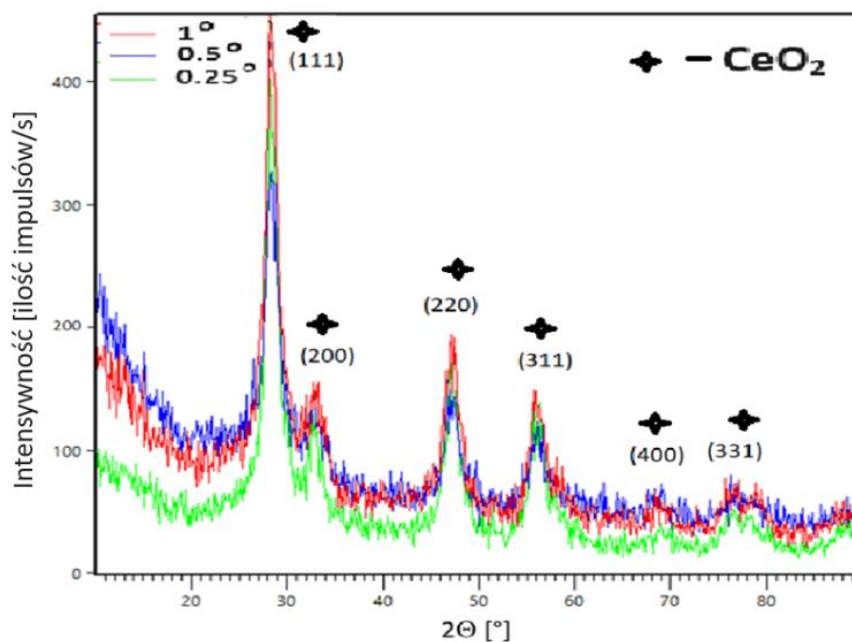
Powłoki tlenku ceru zostały naniesione metodą elektroforezy (EPD) korzystając z komercyjnego proszku: Cerium (IV) oxide, firmy Aldrich (1306-38-3) (Ceric oxide, Wzór chemiczny : CeO₂ masa cząsteczkowa : 172.11 g/mol). Analiza rentgenowska proszku w stanie wyjściowym wykazała obecność fazy CeO₂ z układu regularnego o grupie przestrzennej Fm3m (Rysunek 24). Analiza naniesionej warstwy potwierdziła obecność fazy CeO₂ (Rysunek 25) z układu regularnego o grupie przestrzennej Fm3m (ICDD-PDF4: 04-013-4461).



Rysunek 24. Przykładowy dyfraktogram wyjściowego proszku CeO₂ przed osadzeniem

W celu naniesienia powłok tlenku ceru (IV) (CeO₂) metodą elektroforezy (EPD), przygotowano roztwór koloidalny CeO₂ o stężeniu 0.1 % wagowym w etanolu o czystości 99.8 % oraz octanu sodu 0.1 % jako ligandu. Roztwór mieszano w mieszadło magnetyczny przez 20 min, następnie przez godzinę zastosowana kąpiel ultradźwiękowa. W celu wytworzenia powłok zastosowano parametry osadzania od 5 do 60 V oraz czas osadzania do 30 min.

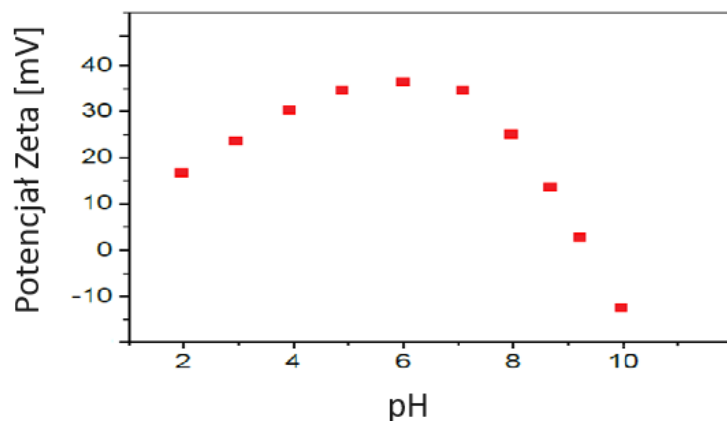
Analiza strukturalna naniesionej warstwy CeO₂ (Rysunek 25) potwierdziła obecność fazy z układu regularnego o grupie przestrzennej Fm3m (ICDD-PDF4: 04-013-4461).



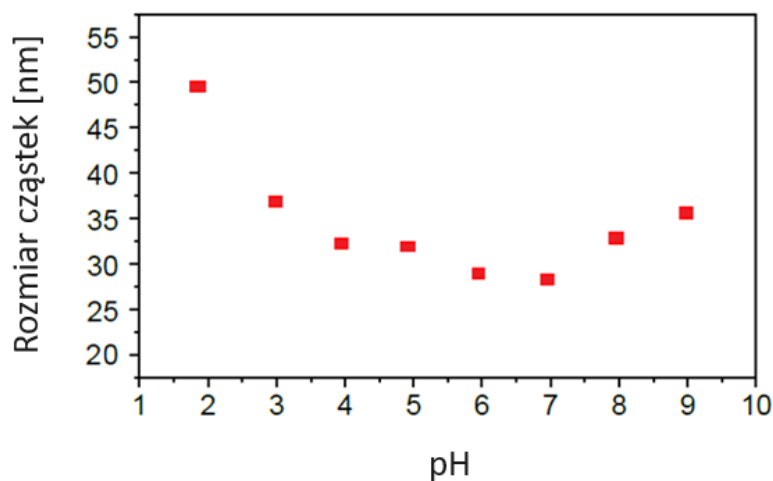
Rysunek 25. Dyfraktogram warstwy tlenku ceru IV (CeO_2) otrzymany w geometrii SKP (GIXD) dla kątów $\alpha = 0.25^\circ, 0.5^\circ$ oraz 1°

Do ustalenia odpowiednich parametrów tworzenia stabilnej i dobrze zdyspergowanej zawiesiny koloidalnej, przeprowadzono badania uwzględniające potencjał zeta (Rysunek 26), oraz rozmiary cząstek w zależności od pH przygotowanej mieszaniny (Rysunek 27). Zawiesina CeO_2 /etanol osiągała największą wartość potencjału zeta (34.0 ± 2.2 mV), przy wartości pH = 6. Wartość potencjału gwałtownie spadała ze wzrostem pH w stronę alkaliczną. W przypadku tlenku ceru IV punkt zerowego ładunku (PZC, czyli pH, przy którym ładunek powierzchni cząstki staje się neutralny) wynosi od 6.8 do 8.5 [166] [167].

Na podstawie analizy stabilności koloidalnej oraz pomiarów potencjału zeta (Rysunek 26, Rysunek 27) stwierdzono, że punkt izoelektryczny zawiesiny występował blisko pH = 7. W zawiesinie dominowały formy kationowe w ilości umożliwiającej realizację kataforezy.

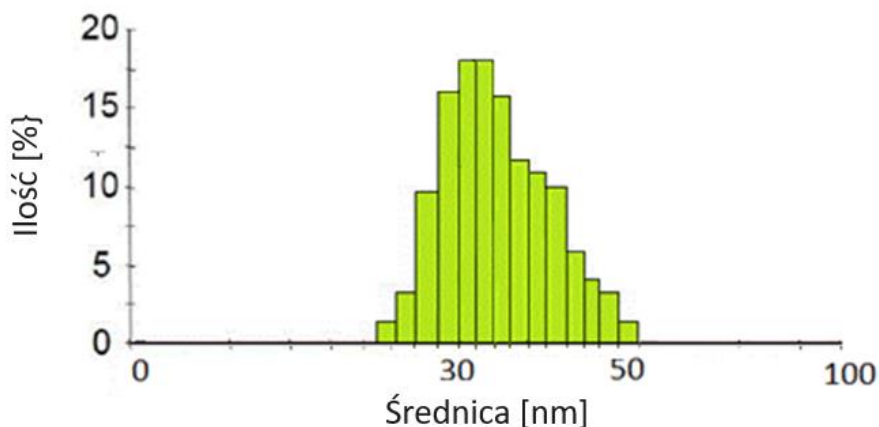


Rysunek 26. Zależność potencjału zeta od pH zawiesiny koloidalnej tlenku ceru (IV)



Rysunek 27. Zależność wielkości cząstek od pH zawiesiny koloidalnej tlenku ceru (IV)

Badania wykazały, że przy pH bliskim 7, cząstki CeO_2 mają najmniejszy rozmiar, średnia wielkość cząstek CeO_2 wynosiła 29 ± 0.2 nm (Rysunek 27, Rysunek 28). Jest to dowód na dobrą dyspersję zawiesiny. W miarę jak pH rosło, następował zauważalny wzrost wielkości cząstek w zawieszynie, który był spowodowany aglomeracją cząstek. Aglomeracja cząstek w zawieszynie koloidalnej jest niepożądanym zjawiskiem podczas elektroforetycznego osadzania, gdyż powoduje powstanie niejednorodnych powłok [168] [169].



Rysunek 28. Rozkład wielkości cząstek dla zawiesiny o pH = 7

W celu wytworzenia powłok zastosowano parametry osadzania od 1 min dla 5 V do 30 min dla 60 V, szczegółowe wartości osadzania przedstawiono w tabeli (Tabela 9).

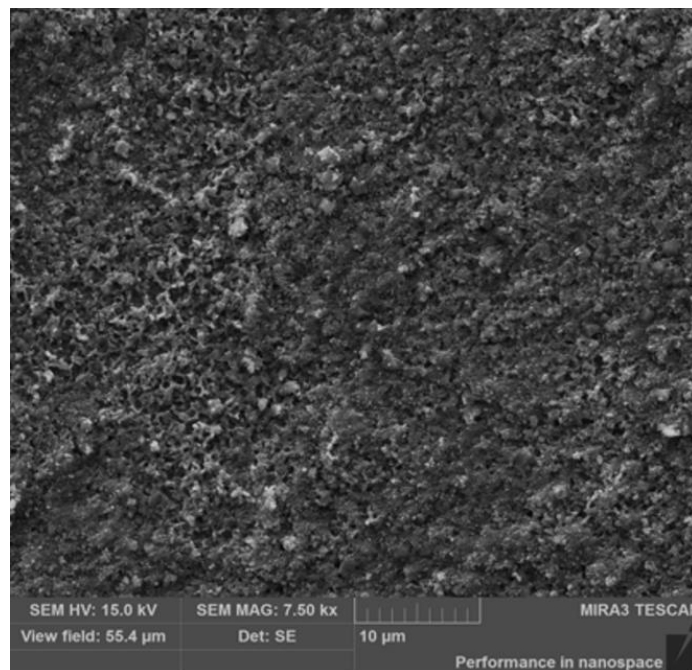
Tabela 9. Parametry osadzania powłok CeO₂.

Napięcie [V]	Czas [min]
5	1/5/10/30/60
10	1/5/10/30/60
20	1/5/10/30/60
30	5/10/30
60	5/10/30

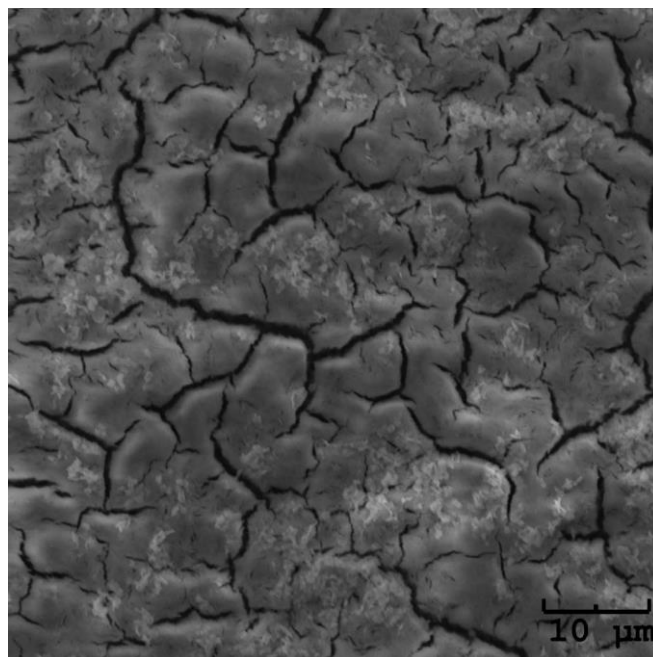
Obserwacje mikrostruktury SEM wykazały, że zarówno czas osadzania jak i zastosowane napięcie mają istotny wpływ na kształtowanie morfologii uzyskanych powłok. Powłoki wytworzone przy niskim napięciu i krótkim czasie osadzania (5V/1 min), (5V/5 min), (10V/1min), (10V/5min) charakteryzowały się nierównomiernym rozmieszczeniem niedużych skupisk cząstek. Wraz z wydłużaniem czasu osadzania i wzrostem napięcia wzrastała ilość oraz wielkość osadzonych aglomeratów. Zastosowanie warunków osadzania (20V/10 min)

skutkowało wytworzeniem zwartej i grubej powłoki (Rysunek 29). Powłoka była jednolita bez widocznych pęknięć. Podczas obserwacji mikroskopowych ustalono, że wydłużenie czasu osadzania przy zastosowaniu tego samego napięcia ma bezpośredni wpływ na zwiększenie ilości osadzonych cząstek i uformowanych z nich aglomeratów w odróżnieniu od zastosowania wyższego napięcia przy niezmiennym czasie osadzania. W przypadku powłok wytworzonych przy większym napięciu (60V/10 oraz 30 min) powłoka nie zachowała jednorodności i była popękana (Rysunek 30).

Obserwacje mikroskopowe powłok (Rysunek 29) pozwoliły na dobranie optymalnych warunków osadzania, tak by, osadzone powłoki były jednorodne, bez pęknięć, co pozwala na wykorzystanie technologii EPD w fotowoltaice.

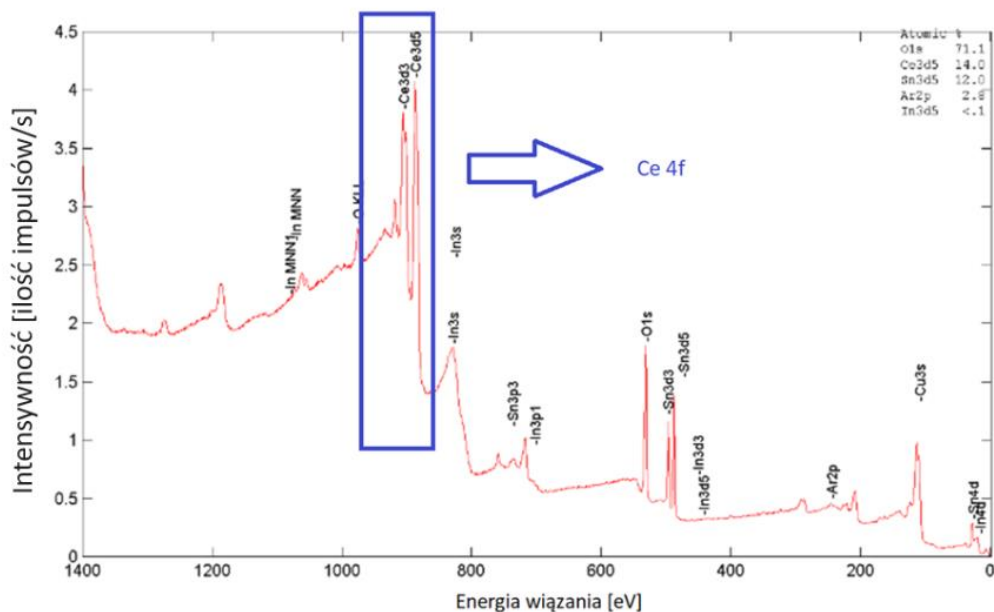


Rysunek 29. Obraz mikroskopowy osadzonej powłoki tlenku ceru (IV) na podłożu FTO (20V/10min)

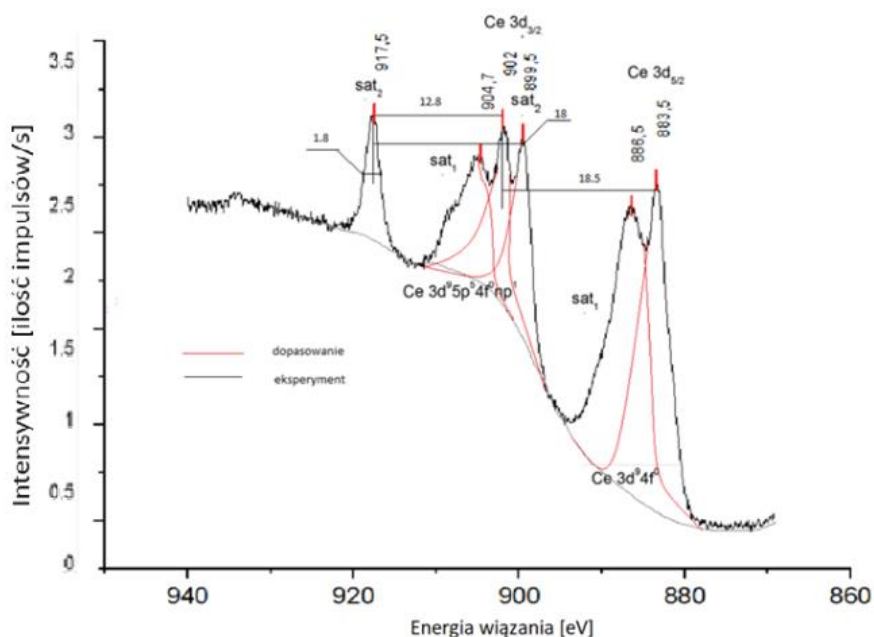


Rysunek 30. Mikrostruktura SEM powłoki tlenku ceru (IV) na podłożu FTO (60V/10 min)

Analizując spektrum XPS dla tlenku ceru (Rysunek 31), możemy ustalić położenie dwóch głównych pików Ce (870 - 925 eV), które reprezentują stany walencyjne +3 oraz +4 (Rysunek 32), są to charakterystyczne podwójne piki wynikające z oddziaływania spin-orbita dla elektronów 4*f*. Piki te są związane z obszarami energii wiązania fotoelektronów odpowiadających poziomom orbitalnym 4*f* ceru [148] [149].



Rysunek 31. Przykładowy spektrogram XPS otrzymanych powłok CeO₂ na podłożu FTO



Rysunek 32. Przykładowy spektrogram XPS głównych linii Ce 3d3/2, Ce 3d5/2 oraz Ce 4f

a) Stan walencyjny Ce (III) (tlenek ceru (III))

Piki odpowiadające temu stanowi walencyjnemu Ce (III) znajdują się zazwyczaj w zakresie około 885 eV dla $4f_{7/2}$ i około 905 eV dla $4f_{5/2}$. Pik reprezentuje satelity, dodatkowe piki obserwowane w widmach XPS, które pojawiają się jako słabsze sygnały na wyższych energiach wiążących w stosunku do głównych pików rdzeniowych, charakterystyczne dla Ce (III) powinny pojawić się w obszarze energii wiązania około 900-910 eV [148] [149] [43] [150]. W badanym materiale położenia pików leżą w dolnej granicy (886.5 oraz 904.5 eV), co jest potwierdzone w literaturze.

4.2.1.1 Stan walencyjny Ce (IV) (tlenek ceru (IV))

Piki odpowiadające stanowi walencyjnemu Ce (IV) znajdują się w zakresie około 880 eV dla $4f_{7/2}$ i około 900 eV dla $4f_{5/2}$ [148] [149] [43] [150]. W badanym materiale piki te mają obserwujemy w położeniach: 883.5 oraz 899.5 eV.

Kluczowym aspektem analizy XPS tlenku ceru jest określenie położenia tych pików i ich intensywności względem siebie. Stosunek intensywności pików Ce (III) do Ce(IV) może dostarczyć informacji o stopniu utlenienia ceru w próbce. Względna zmiana stosunku

intensywności pików może świadczyć o reakcjach redoks, które są istotne dla wielu zastosowań tlenku ceru, w tym również w technologii fotowoltaicznej [43] [150] [170].

Na podstawie analizy spektrogramu (Rysunek 32) stwierdzono, że w powłoce dominuje stan walencyjny Ce(IV) Stosunku tlenek ceru (IV) do tlenku ceru (III) wynosi 2:1.

Podsumowując wyniki badań dotyczące nanoszenia powłok tlenku ceru (IV) można stwierdzić, że:

- Powłoki tlenku ceru (IV) zostały naniesione poprzez zastosowanie techniki elektroforezy, z wykorzystaniem różnych parametrów osadzania.
- Wyniki mikroskopowe pokazały, że zarówno czas osadzania, jak i stosowane napięcie miały istotny wpływ na morfologię powłoki.
- Obserwacje mikrostruktury wykazały, że można uzyskać jednorodne powłoki bez pęknięć przy odpowiednio dobranych parametrach osadzania i napięcia.
- Analiza XPS tlenku ceru (IV) pozwoliła na zidentyfikowanie dwóch głównych stanów walencyjnych ceru: +3 oraz +4.
- W badanej powłoce dominował stan walencyjny Ce (IV), co potwierdziło skuteczność procesu nanoszenia powłoki [171].

Podsumowując, metoda EPD umożliwiła naniesienie powłok tlenku ceru (IV) o różnej grubości z zachowaniem ich jednorodności, które wykazują potencjalne zastosowanie w połączeniu z innymi warstwami w fotowoltaice.

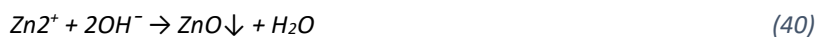
4.3 Warstwy ZnO

W celu przygotowania warstw tlenku cynku zastosowano mechanizm przemiany azotanu cynku ($ZnNO_3$) w tlenek cynku (ZnO) w procesie elektrochemicznym [172] [173]:

Efektom elektrowodotlenienia jonów azotanowych do azotynowych zachodzącej w przestrzeni przy katodowej jest generowanie jonów wodorotlenowych (39):



Jony cynku reagują z jonami wodorotlenowymi tworząc na powierzchni katody osad wodorotlenku cynku ($Zn(OH)_2$), który ulega dehydratacji i przemienia się w ZnO (6) [174], [175]:



Skład roboczego roztworu do nakładania warstw ZnO był następujący: azotan cynku ($Zn(NO_3)_2$) (0.05 mol/l), chlorek potasu (KCl) (0.1 mol/l), pH roztworu wynosiło 4.7 [176]. Jony azotanowe pośredniczyły w reakcji spełniając rolę prekursora grup OH^{-} , a obecność KCl wpływała na poprawę przewodnictwa elektrycznego roztworu [177] [178] [179].

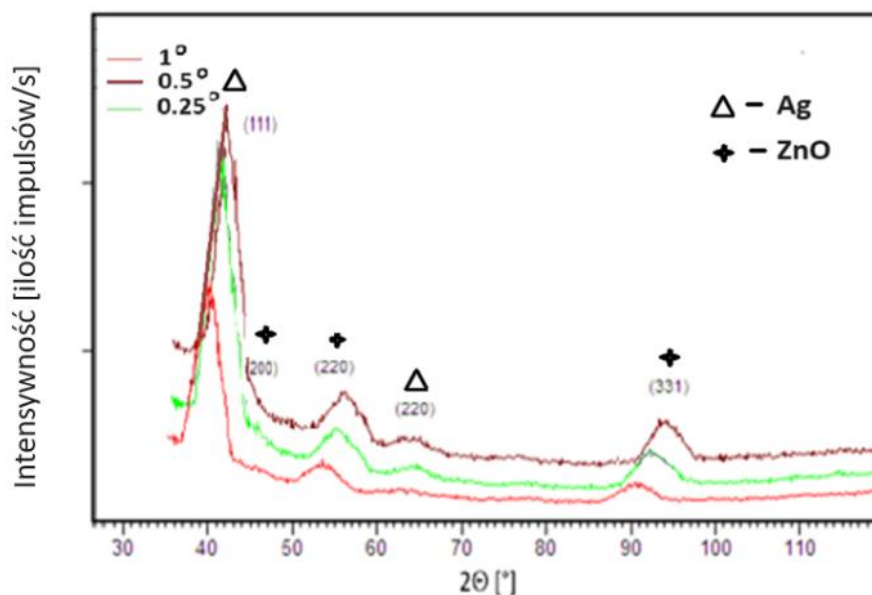
Osadzanie warstwy ZnO prowadzono w warunkach stała prądowych w zakresie od 2 do 5 mA (Tabela 10). Nakładanie warstw trwało od 15 do 60 minut. Temperaturę roztworu utrzymywano na poziomie stałym między 60 a 65° C [180]. Tylko w kilku przypadkach uzyskano warstwy ZnO o zwartej, jednolitej budowie tj. dla parametrów 2mA /30 min, 3mA /30 min oraz 5mA /15 min.

Wraz ze wzrostem czasu nakładania warstwy uwidaczniał się wyraźny brak przyczepności warstwy ZnO do podłoża.

Tabela 10. Wpływ parametrów osadzania na grubość warstw ZnO

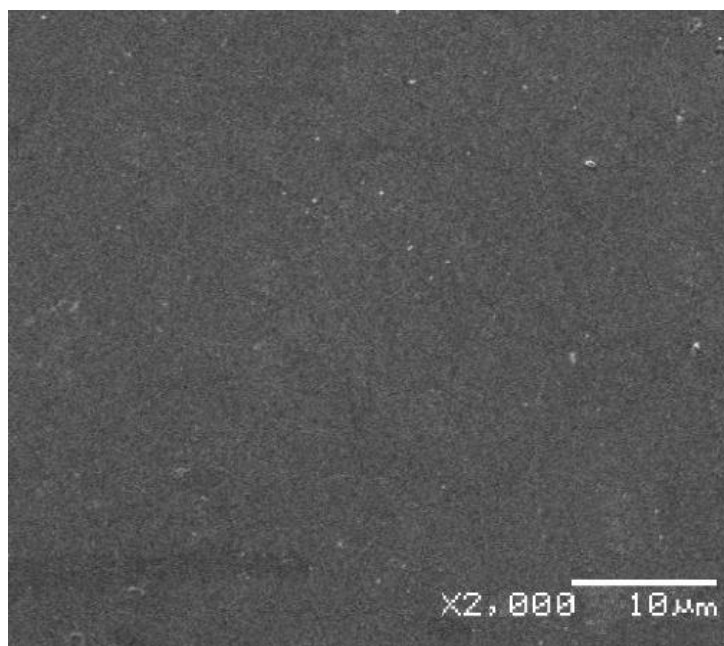
Parametry osadzania J [mA/cm ²] / Czas [min]	Grubość warstwy [nm] Δ= 50 nm	wielkość krystalitów [nm]
2 mA/ 15 min	Warstwa niejednorodna	-
2 mA/ 30 min	150 nm	25
2 mA / 60 min	Warstwa oderwana od podłoża	-
3 mA / 15 min	Warstwa niejednorodna	-
3 mA / 30 min	250 nm	25
3 mA / 60 min	Warstwa oderwana od podłoża	-
5 mA / 15 min	630	27
5 mA / 30 min	Warstwa niejednorodna – widoczne pęknięcia	-
5mA / 60 min	Warstwa oderwana od podłoża	-

Analiza rentgenowska badanych warstw (Rysunek 33) wykazała obecność fazy ZnO w postaci wurcytu z układu heksagonalnego o grupie przestrzennej $P6_3mc$ (ICDD-PDF4: 02-036-1451).

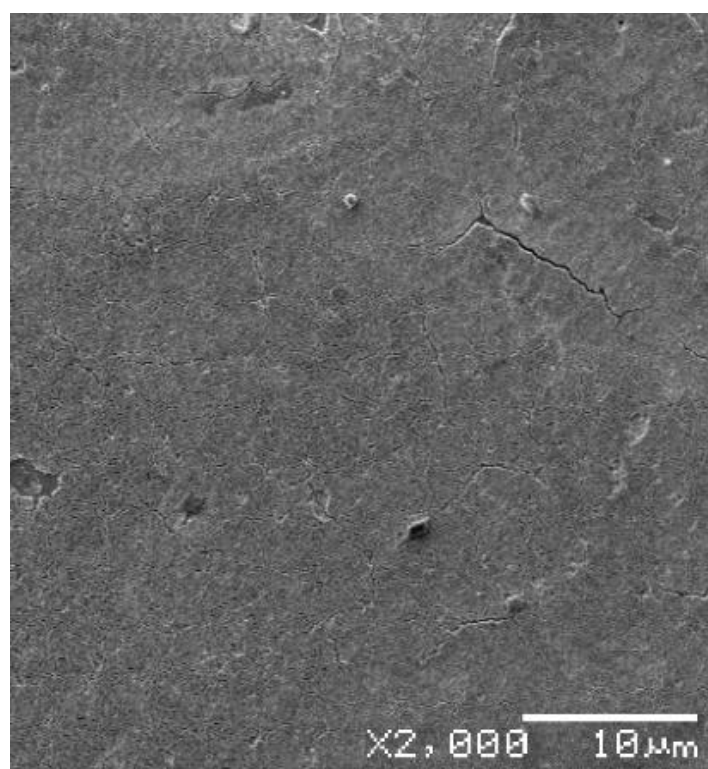


Rysunek 33. Dyfraktogram otrzymany w geometrii SKP (GIXD) dla warstwy ZnO (3mA/30 min) na podłożu Cu₂O/Cu(011) dla kątów $\alpha = 0.25^\circ, 0.5^\circ, 1^\circ$ oraz 1.5°

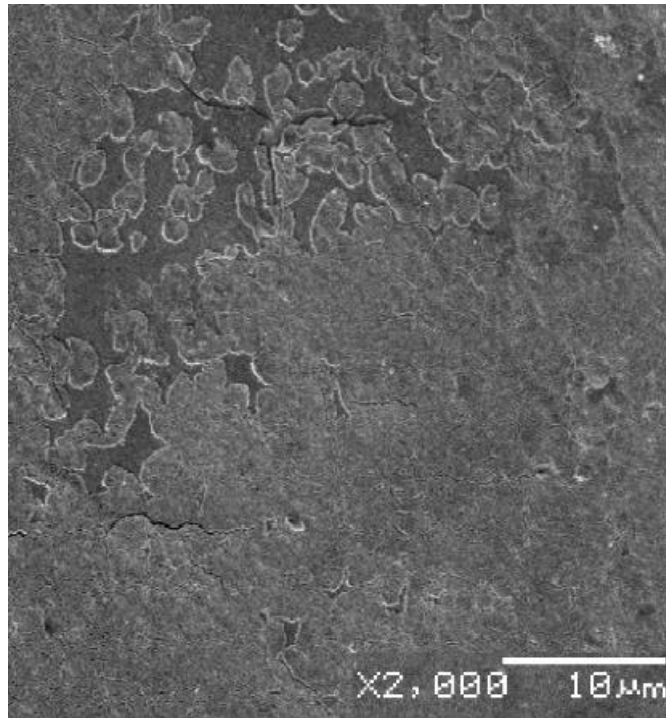
Na podstawie analizy mikrostruktury (Rysunek 34), ustalono, że warstwa staje się jednorodna przy natężeniu 2 mA oraz 30 minutach osadzania. Wielkość kryształitów wyznaczona z szerokości pików dyfrakcyjnych za pomocą analizy Williamsona-Halla, została oszacowana na 25 nm. Podobny wynik jest osiągnięty przy natężeniu 3 mA oraz 30 minutach osadzania, jednak warstwa jest grubsza (250 nm). W przypadku parametrów 3 mA oraz 15 min, warstwa jest niejednorodna (Rysunek 36). Dopiero zwiększenie natężenia do 5 mA pozwala na osiągnięcie jednorodnej warstwy po 15 minutach, z grubością warstwy 630 nm i nieznacznie większą wielkością kryształitów (27 nm). W przypadku parametrów 5 mA, 30 min warstwa jest popękana (Rysunek 35). Po 60 minutach osadzania przy dowolnym natężeniu prądu, warstwa odrywa się od podłoża.



Rysunek 34. Obraz mikrostruktury SEM jednorodnej warstwy ZnO (3mA / 30 min)

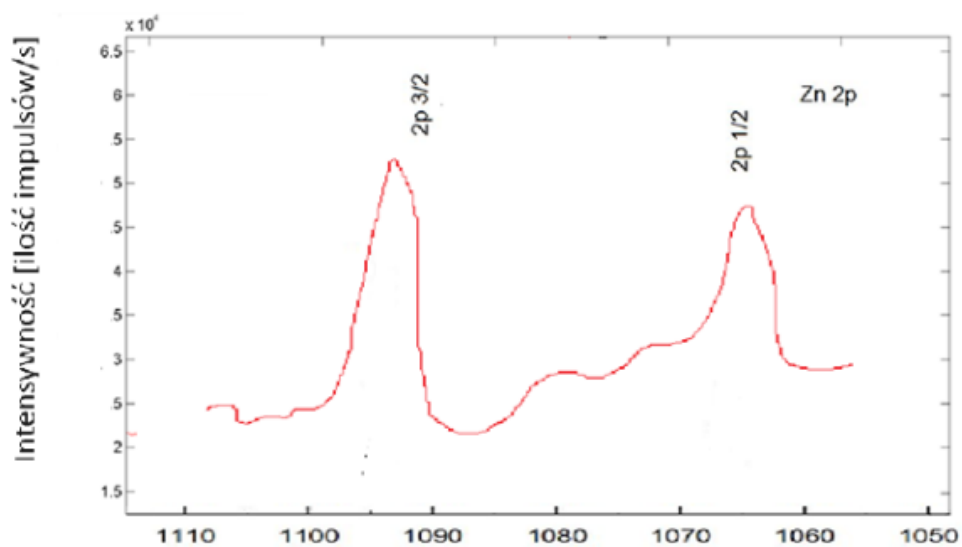


Rysunek 35. Obraz mikrostruktura SEM popękanej warstwy ZnO (5 mA / 30 min)

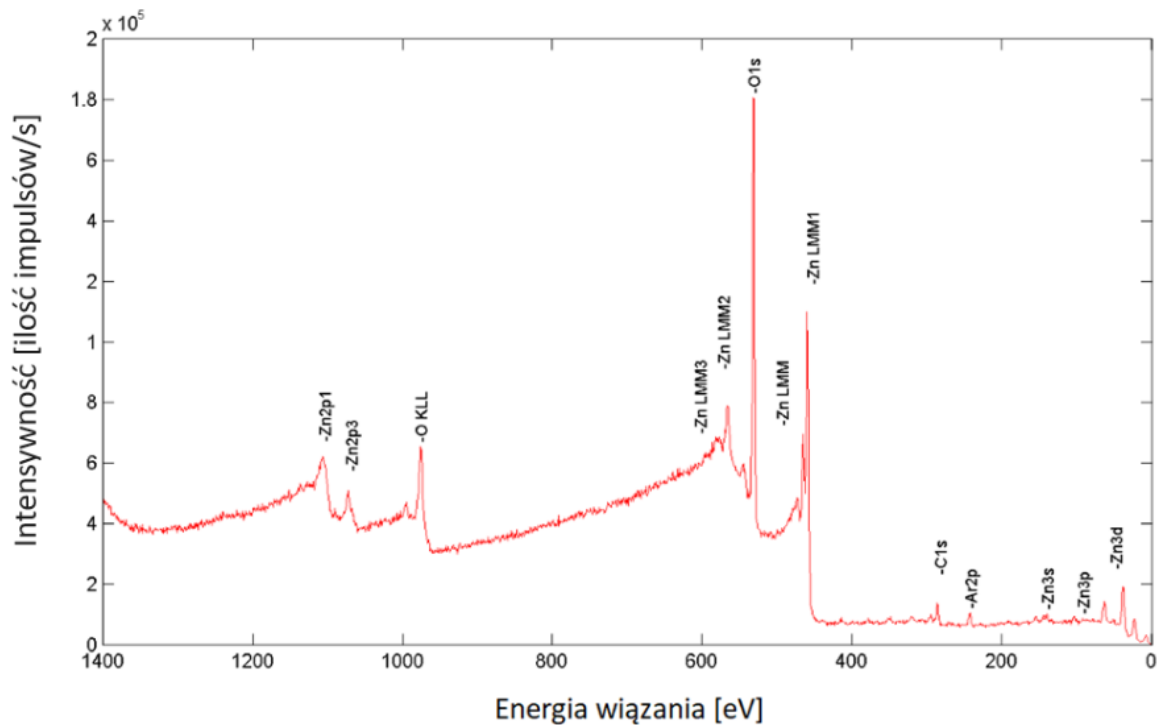


Rysunek 36. Obraz mikrostruktura SEM niejednorodnej warstwy ZnO (3mA / 15 min)

Analiza XPS wykazała występowanie głównych pików: Zn 2p oraz O 1s (Rysunek 37, Rysunek 38). W przypadku linii Zn 2p, występują dwa główne piki, które odpowiadają różnym stanom spinowym elektronów w orbicie 2p cynku. Piki te mają swoje maksima w okolicach 1095-1102 eV dla Zn 2p_{3/2} i w 1065-1070 eV dla Zn 2p_{1/2} (Rysunek 37). Różnica między tymi dwoma pikami, znanymi jako odległość spin-orbita, wynosi około 29 eV. Wartości te pokrywają się z wartościami teoretycznymi dla Zn 2p i wskazują na obecność związku ZnO [66].



Rysunek 37. Przykładowy spektrogram XPS głównej linii Zn 2p

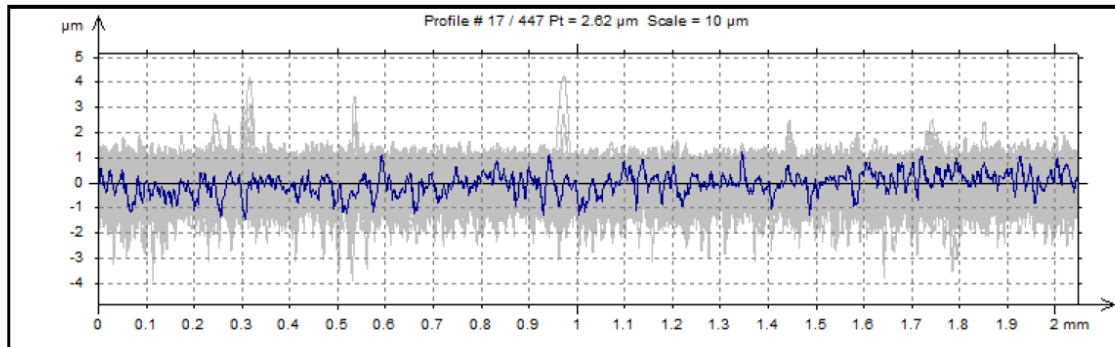


Rysunek 38. Przykładowy spektrogram XPS warstwy ZnO

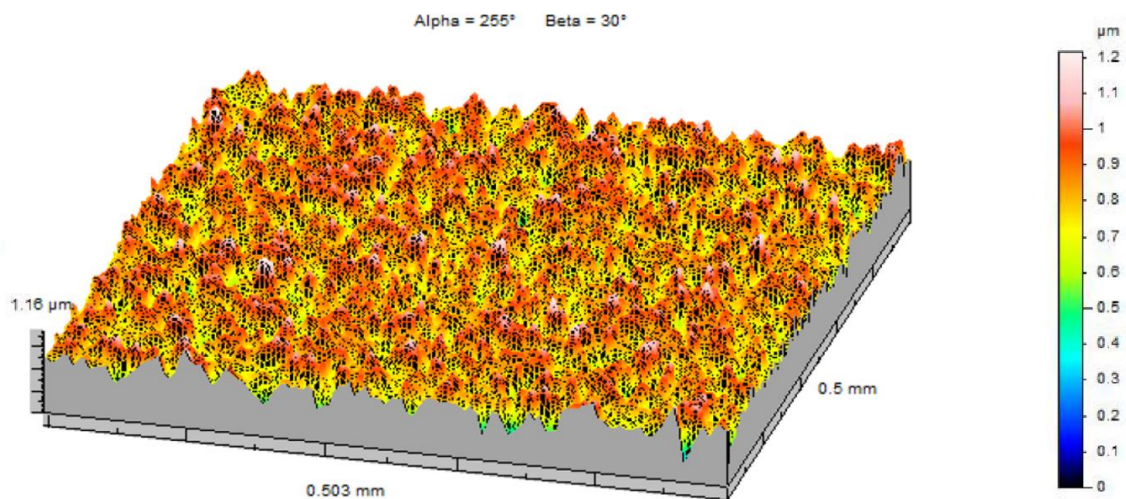
Wykonano pomiary chropowatości powierzchni warstwy ZnO na podłożu Cu (100) (Rysunek 39, Rysunek 40) oraz warstwy ZnO na podłożu Cu₂O/Cu(011) (Rysunek 41, Rysunek 42) w celu porównania wpływu podłoża na parametry chropowatości otrzymanych warstw. Parametry te są zdefiniowane następująco:

- S_a (średnia arytmetyczna wysokości): Jest to miara statystyczna chropowatości powierzchni oparta na średniej arytmetycznej wartości bezwzględnych odchyłek wysokości powierzchni zmierzonych od średniej płaszczyzny.
- S_q (średnia kwadratowa wysokości): Jest podobna do S_a , ale oparta na średniej kwadratowej wartości bezwzględnych odchyłek wysokości powierzchni.
- R_a (średnia arytmetyczna chropowatości): Jest to arytmetyczna średnia wartości bezwzględnych ordynat profilu chropowatości.
- R_q (średnia kwadratowa chropowatości): Jest to średnia kwadratowa ordynat profilu chropowatości.

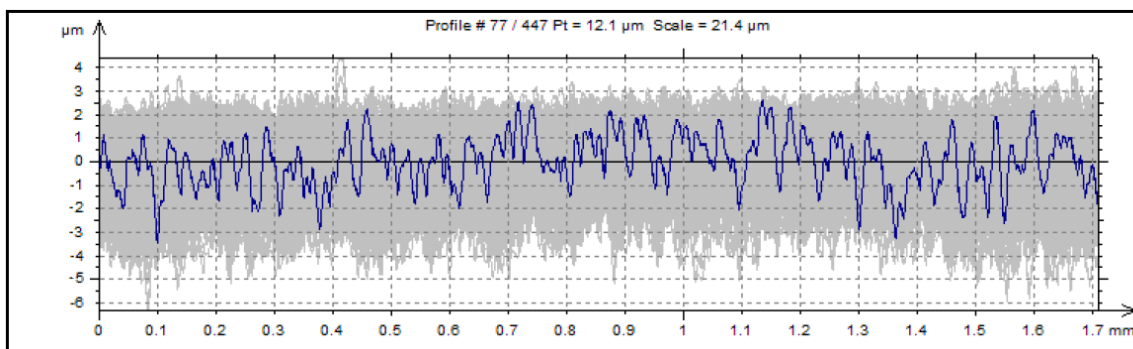
Uzyskane wartości parametrów chropowatości warstwy (Tabela 11), wskazują na zależność chropowatości warstwy od podłoża. Chropowatość warstwy zewnętrznej jest bezpośrednio zależna od chropowatości podłoża.



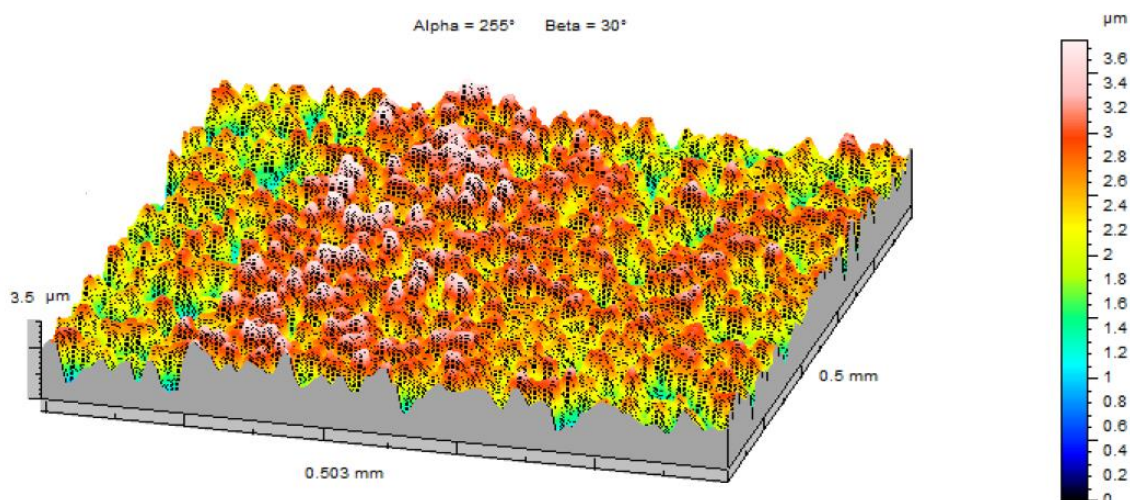
Rysunek 39. Profil chropowatości 2D dla warstwy ZnO na podłożu Cu (100)



Rysunek 40. Mapa chropowatości 3D AFM dla warstwy ZnO na podłożu Cu (100)



Rysunek 41. Profil chropowatości 2D dla warstwy ZnO na podłożu Cu₂O/Cu(011)



Rysunek 42. Mapa chropowatości 3D AFM dla ZnO na podłożu Cu₂O/Cu(011)

Tabela 11. Parametry chropowatości warstwy ZnO

Rodzaj podłoża	S _a [μm] $\Delta= 0.01$	S _q [μm] $\Delta= 0.01$	R _a [μm] $\Delta= 0.01$	R _q [μm] $\Delta= 0.01$
Cu (011)	0.67	0.72	0.78	0.79
Cu ₂ O/Cu (011)	1.10	1.14	1.21	1.16

Podsumowując wyniki badań dotyczące warstw ZnO:

- Proces elektrochemicznego osadzania tlenku cynku może być skutecznie kontrolowany przez zmianę parametrów osadzania. Intensywność prądu wpływała na grubość powstałej warstwy i wielkość krystalitów.

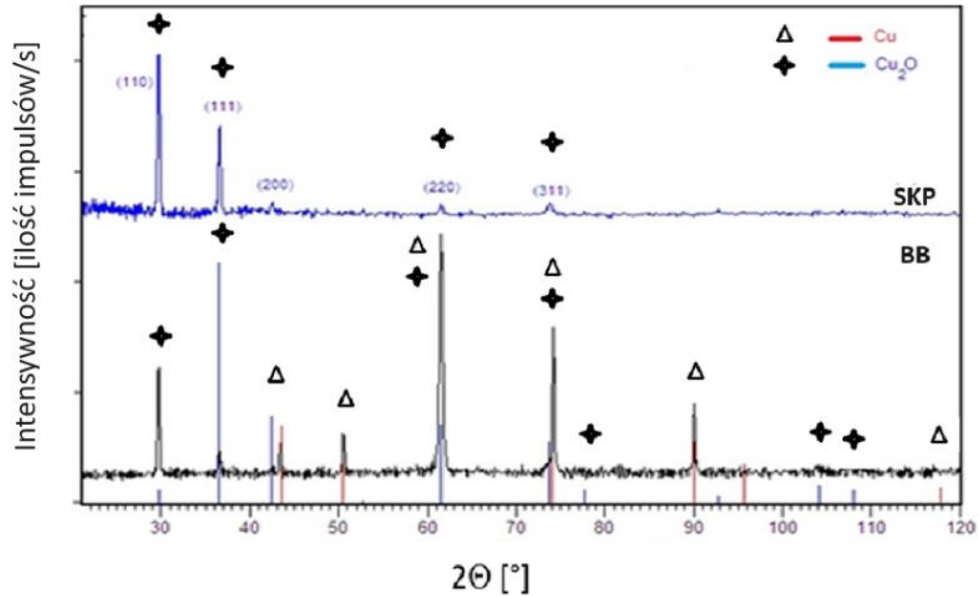
- Najgrubsza warstwa (630 nm) z największymi krystalitami (27 nm) została otrzymana przy największym natężeniu prądu (5mA) i najkrótszym czasie osadzania (15 minut).

Stwierdzono, że dłuższy czas osadzania (60 minut) często prowadzi do oderwania warstwy od podłoża. Istnieje pewien punkt nasycenia, po którym dalsze osadzanie prowadzi do oderwania się warstwy, może to wynikać z nadmiernego nagromadzenia naprężeń w warstwie, co również zostało zasygnalizowane w literaturze [181]. Zaobserwowano,

iż wzrost warstw przebiega zgodnie z teorią wzrostu Volmera-Webera. Analiza rentgenowska wykazała obecność fazy ZnO o strukturze heksagonalnej, grupie przestrzennej $P6_3mc$, a analiza XPS potwierdziła obecność tlenku cynku na podstawie charakterystycznych pików $Zn\ 2p$ i $O\ 1s$. Pomiar chropowatości powierzchni osadzonych warstw wykazały zależność między chropowatością warstwy, a rodzajem podłoża.

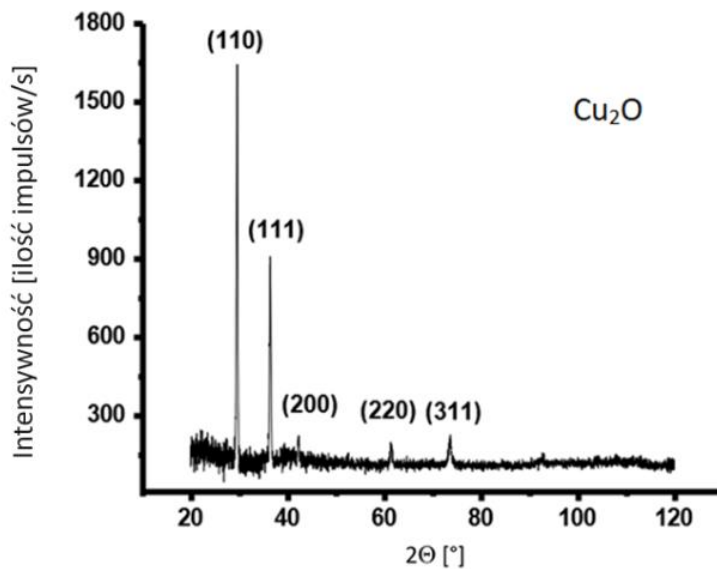
4.4 Warstwy Cu_2O

Warstwy tlenku miedzi (I) zostały osadzone elektrolitycznie na różnych podłożach w celu porównania ich mechanizmu wzrostu. Podłoża stanowiły kryształy miedzi $Cu\ (100)$, $Cu\ (011)$ oraz blacha z polikrystalicznej miedzi - Cu . Po ustaleniu optymalnych warunków otrzymywania warstw, zostały one osadzone na podłożu FTO i poddane dalszym badaniom spektroskopowym UV-VIS. Podłoża Cu zostały poddane obróbce powierzchniowej poprzez szlifowanie i polerowanie aż do uzyskania powierzchni gładkiej. Warstwy zostały otrzymane metodą elektrodpozycji. Siarczan (II) miedzi ($CuSO_4$, 0.4 mol L⁻¹, 97.5 %), kwas mlekowy (3 mol L⁻¹, Chempur) zostały rozpuszczone w wodzie destylowanej, pH roztworu ustalono na poziomie 12.5 poprzez dodanie NaOH, gdyż, pH poniżej 10 powoduje utworzenie warstwy CuO . Temperatura procesu osadzania wynosiła 70° C. Warstwy Cu_2O otrzymano w procesie elektrodpozycji w warunkach stałoprądowych tj. 3-20 mA/cm² przy czasie osadzania wynoszącym od 2 do 60 min (Tabela 12). Jakościowa i ilościowa analiza chemiczna warstw została przeprowadzona za pomocą techniki XPS i EDS. Wielkość kryształitów została wyznaczona z szerokości pików dyfrakcyjnych za pomocą analizy Williamsona-Halla (Tabela 12, Tabela 13, Tabela 14). Analiza rentgenowska (Rysunek 43) wykazała, obecność fazy Cu_2O w postaci kuprytu z układu regularnego i grupie przestrzennej $Pn3m$ (ICDD-PDF4: 00-005-0667).



Rysunek 43. Dyfraktogramy otrzymane dla warstwy Cu_2O na podłożu Cu otrzymane w pomiarach w geometrii SKP (górny rysunek) i Bragga-Brentano (dolny rysunek)

Analiza rentgenowska dyfraktogramów otrzymanych w geometrii SKP przy kącie $\alpha = 1^\circ$ (Rysunek 43, Rysunek 44) potwierdziła, obecność fazy Cu_2O w postaci kuprytu, co świadczy o jednorodności warstwy. Głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego w głąb warstwy przy pomiarach dla kąta $\alpha = 1^\circ$, została oszacowana z prawa Beer-Lamberta na $2 \mu\text{m}$.



Rysunek 44. Dyfraktogram otrzymany w geometrii SKP (GIXD) zarejestrowany dla warstwy tlenku miedzi (I) przy kącie $\alpha = 1^\circ$

Analiza parametrów osadzania warstw zebranych w tabeli (Tabela 12) pokazuje zależność grubości warstw i wielkości krystalitów od tychże parametrów. Warstwa o parametrach:

natężenie 20 mA i czas osadzania 20 minut, była niejednorodna. Stwierdzono, że zwiększenie wartości natężenia prądu i czasu osadzania powoduje, że proces przebiega zbyt gwałtownie i nie można uzyskać jednorodnej warstwy. Dla natężenia 20 mA i czasu 10 minut, warstwa miała grubość 9650 nm oraz krystality o wielkości 68 nm. Natężenie 10 mA przy różnych czasach osadzania (60, 40, 20, 10 i 5 minut) pozwoliło na otrzymanie warstw o różnych grubościach (odpowiednio 9650, 9650, 4650, 2300 i 650 nm), średnie wielkości krystalitów wynosiły odpowiednio 93, 76, 53 oraz 49 nm. Stwierdzono, że jest to optymalne natężenie prądu do otrzymywania warstw na podłożu polikrystalicznej miedzi - Cu. W przypadku natężenia 5 mA i różnych czasów osadzania (60, 40, 20, 10 i 5 minut), grubość warstw wynosiła odpowiednio 2300, 2300, 350 oraz 200 nm. Średnie wielkości krystalitów wynosiły 47 nm dla warstwy 2300. Zaobserwowano, że zwiększony czas osadzania warstwy (z 40 do 60 min) nie powodował przyrostu jej grubości. Dla natężenia 2 mA i czasów osadzania 10 oraz 20 min, grubość warstwy wynosiła 200 nm.

Tabela 12. Parametry osadzania warstw tlenku miedzi (I) dla podłoża polikrystalicznej miedzi

Parametry osadzania J [mA/cm ²] / czas [min]	Grubość warstwy [nm] Δ= 50nm	Wielkość krystalitów [nm]
20 mA / 20 min	Warstwa niejednorodna	-
20 mA / 10 min	9650	68
10 mA / 60 min	9650	93
10 mA / 40 min	9650	76
10 mA / 20 min	4650	53
10 mA / 10 min	2300	49
10 mA / 5 min	650	-
5 mA / 60 min	2300	48
5 mA / 40 min	2300	46
5 mA / 20 min	350	-
5 mA / 10 min	200	-
5 mA / 5 min	Warstwa niejednorodna	-
2 mA / 40 min	200	-
2 mA / 20 min	200	-
2 mA / 10 min	Warstwa niejednorodna	-

Tabela 13. Parametry osadzania warstw tlenku miedzi (I) dla podłoża Cu (011)

Parametry osadzania J [mA/cm ²] / czas [min]	Grubość warstwy [nm] Δ= 50nm	Wielkość krystalitów [nm]
10 mA / 40 min	9850	78
10 mA / 20 min	4550	51
10 mA / 10 min	2300	49
10 mA / 5 min	650	-
5 mA / 40 min	2250	47
5 mA / 20 min	300	-
5 mA / 10 min	200	-
2 mA / 20 min	200	-

Tabela 14. Parametry osadzania warstw tlenku miedzi (I) dla podłoża Cu (100)

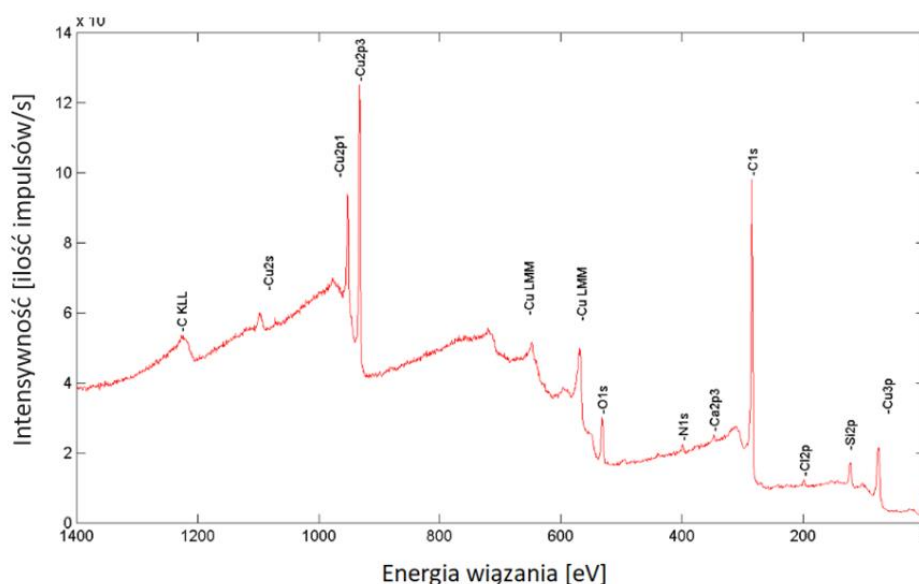
Parametry osadzania J [mA/cm ²] / czas [min]	Grubość warstwy [nm] Δ= 50nm	Wielkość krystalitów [nm]
10 mA / 10 min	2100	51
5 mA / 40 min	2050	48
5 mA / 20 min	350	-
5 mA / 10 min	200	-

Na podstawie analizy wyników otrzymanych dla warstw na różnych podłożach Cu (100, Cu (011) oraz Cu (Tabela 12, Tabela 13, Tabela 14) stwierdzono, że grubość warstwy i wielkość krystalitów zależą od natężenia prądu i czasu osadzania, natomiast nie zależą od rodzaju podłoża, na którym są osadzane. Warstwy stają się grubsze, a wielkość krystalitów rośnie przy zwiększonym natężeniu prądu i dłuższym czasie osadzania.

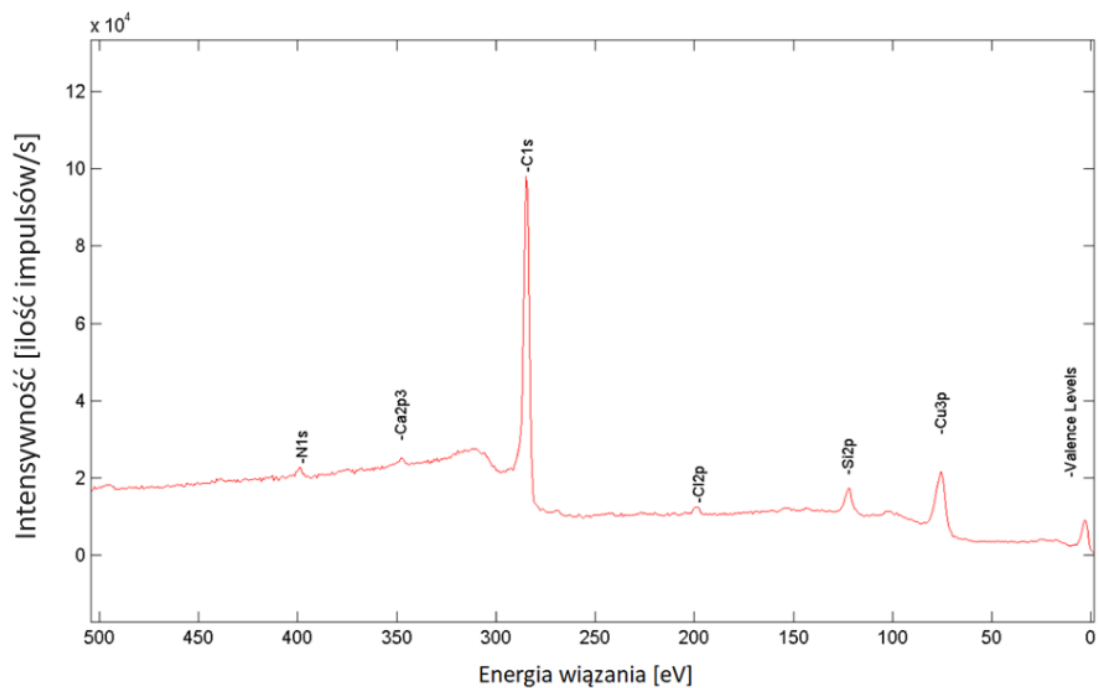
Analizując dane z dwóch tabel (Tabela 12, Tabela 13) możemy zauważyć, że wyniki są porównywalne, szczególnie dla warstw osadzanych przy natężeniu 10 mA. W przypadku osadzania przez 40, 20 i 10 minut, grubość warstwy oraz wielkość krystalitów są prawie takie same dla czasu osadzania 5 min. W przypadku natężenia 5 mA, wyniki także są spójne. Grubość warstwy dla czasu osadzania 40 minut jest taka sama, podobnie jak wielkość krystalitów. Podczas osadzania z parametrami 10 mA oraz 10 minut, warstwy na obu

podłożach są porównywalnej grubości (2300 nm dla Cu (011) i 2100 nm dla Cu (100)). Wielkość krystalitów jest nieco mniejsza na podłożu Cu (100) (51 nm) w porównaniu do Cu (011) (49 nm). Dla parametrów osadzania 5 mA, 40 minut, warstwa na podłożu Cu (011) jest nieco grubsza (2250 nm) niż na podłożu Cu (100) (2050 nm). Wielkość krystalitów jest podobna na obu podłożach. Dla parametrów osadzania 5 mA 20 i 10 minut, warstwy na obu podłożach mają podobną grubość. Dla parametrów osadzania 2 mA 20 minut, warstwy na obu podłożach są jednakowej grubości (200 nm).

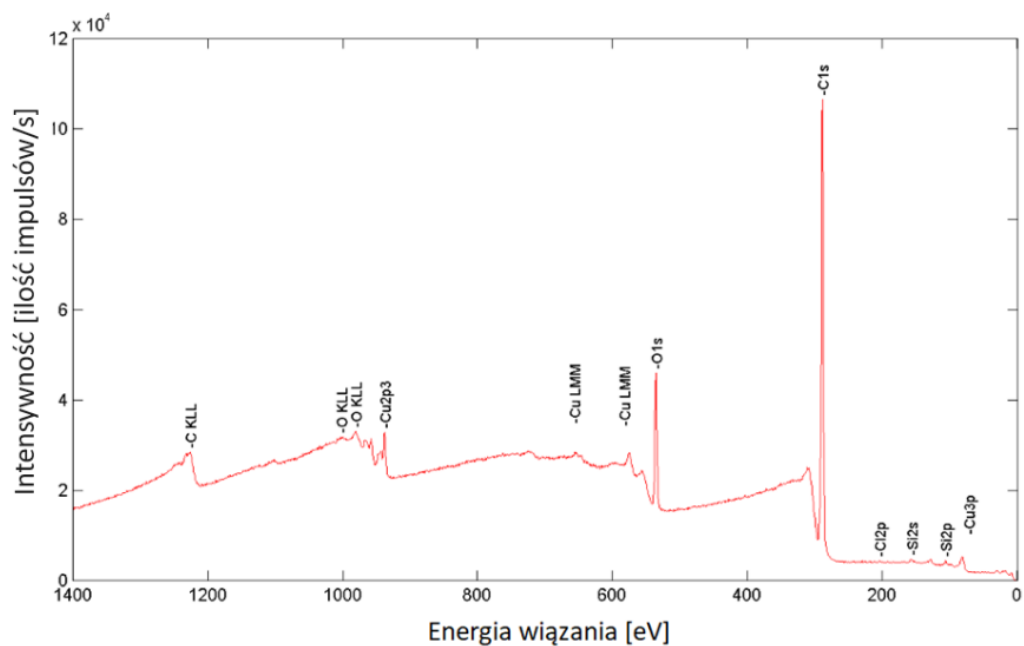
Na rysunkach (Rysunek 45 - Rysunek 55) przedstawiono serię eksperymentalnych spektrogramów XPS i elektronów Augera. Jakościowa analiza chemiczna widm wykazała obecność takich pierwiastków jak: Cu, O i C oraz pierwiastków pochodzących z podłoża: Ti oraz Cu. W oparciu o położenie linii spektralnej miedzi Cu 2p_{3/2} o energii wiązania mieszczącej się przedziale 931.2 – 932.7 eV zidentyfikowano związek chemiczny Cu₂O. Dodatkowo zaobserwowano rozszczepienie linii 2p na podłożu z miedzi. Fazę Cu₂O zidentyfikowano w badaniach rentgenowskich w geometrii SKP (Rysunek 44). Analiza danych (Tabela 15) ujawniła obecność tlenu w zakresie 32.5 – 34.3 % at. oraz miedzi na poziomie ok. 43.5 – 46.7 % at. dla warstwy Cu₂O na różnych podłożach kryształów miedzi. Na podłożu z miedzi polikrystalicznej zanotowano nieco inne stężenie tych pierwiastków: 33.7 % at. dla tlenu i 43.5 % at. dla miedzi.



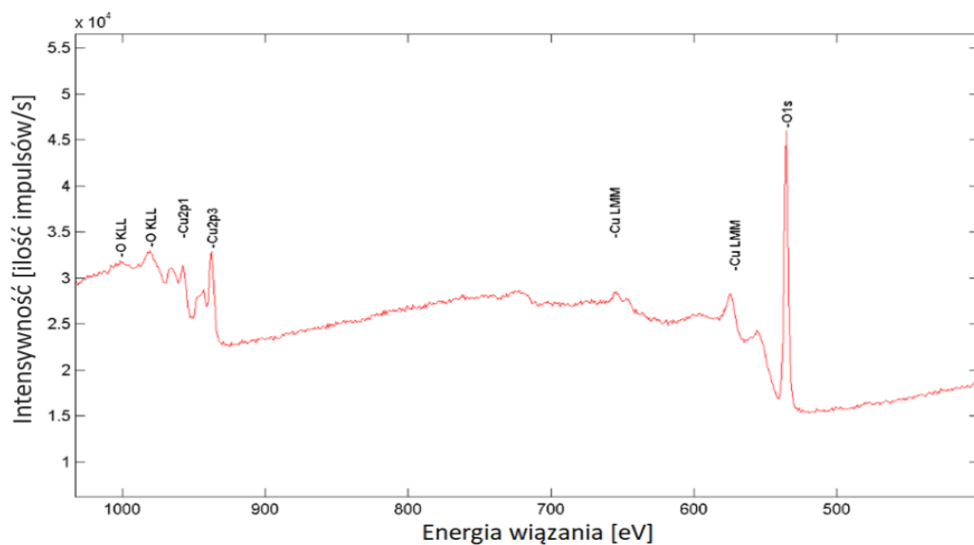
Rysunek 45. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy Cu₂O na podłożu monokrystału miedzi Cu (100)



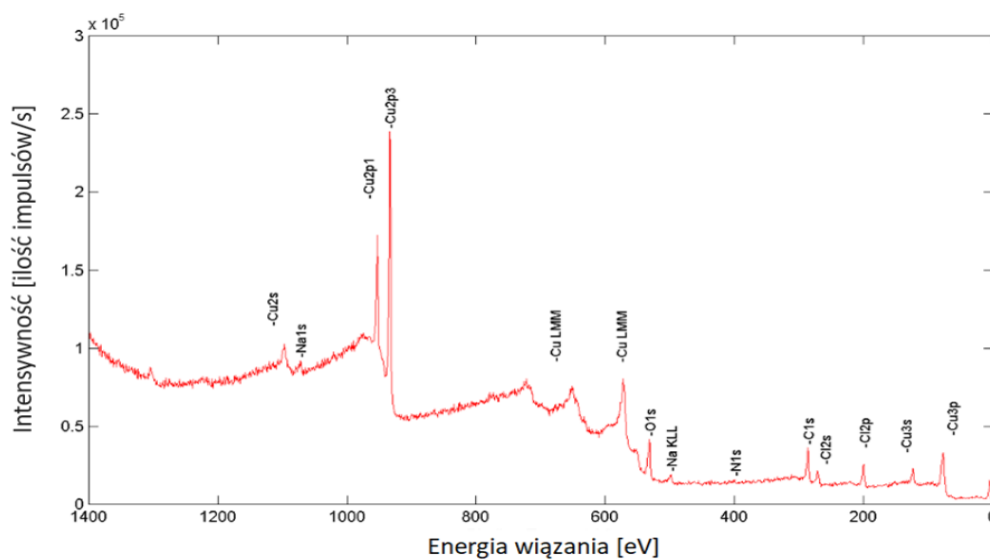
Rysunek 46. Przykładowy spektrogram XPS w przedziale energii od 0 do 500 eV dla warstwy Cu_2O na podłożu monokryształu miedzi Cu (100)



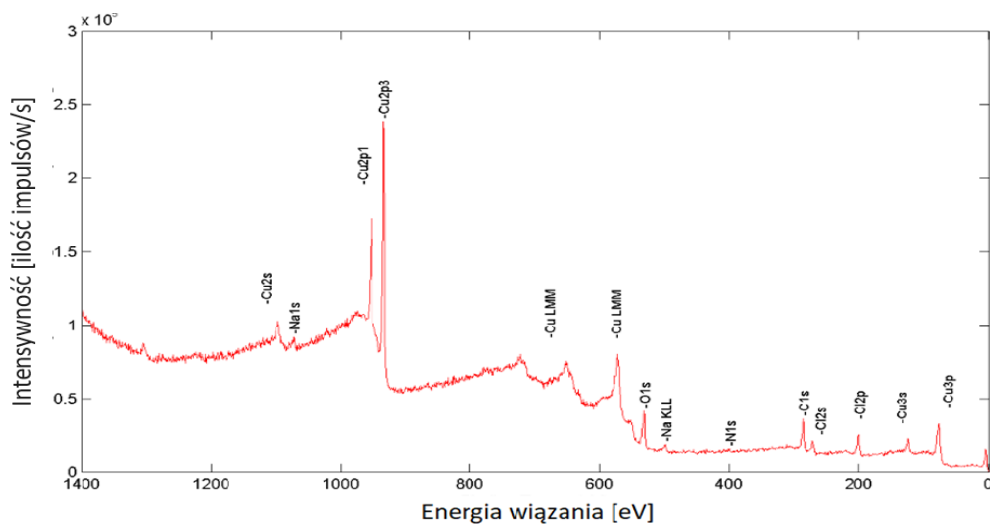
Rysunek 47. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy Cu_2O na podłożu monokryształu miedzi Cu (011)



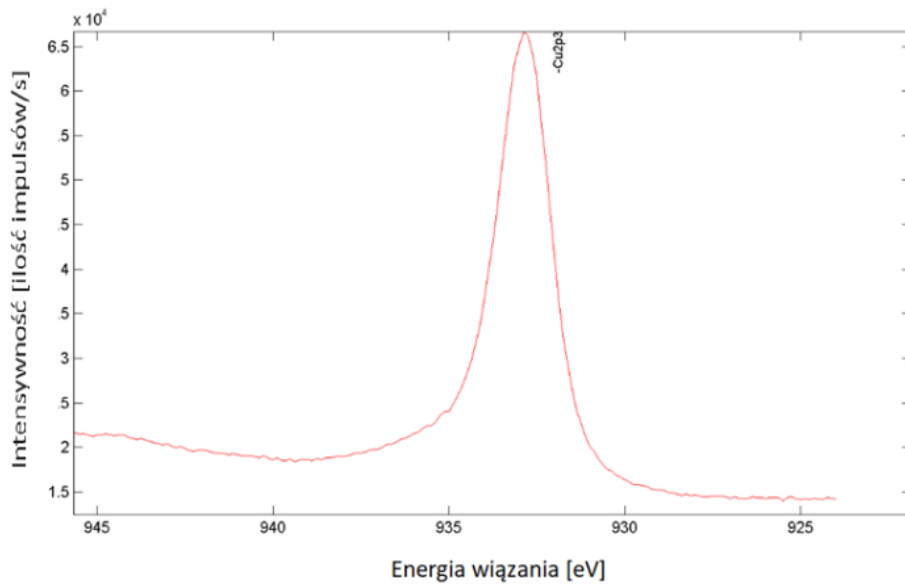
Rysunek 48. Linie spektralne Auger dla miedzi Cu LMM i fotoelektronów dla tlenu O 1s zarejestrowane w przedziale energii od 500 do 1000 eV z warstwy Cu₂O na podłożu Cu



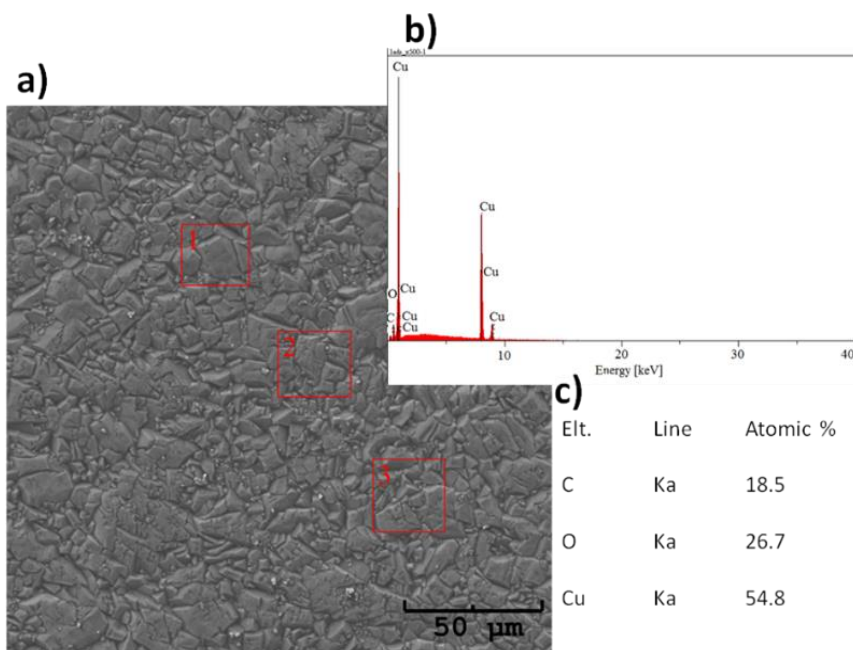
Rysunek 49. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy Cu₂O na podłożu NiTi



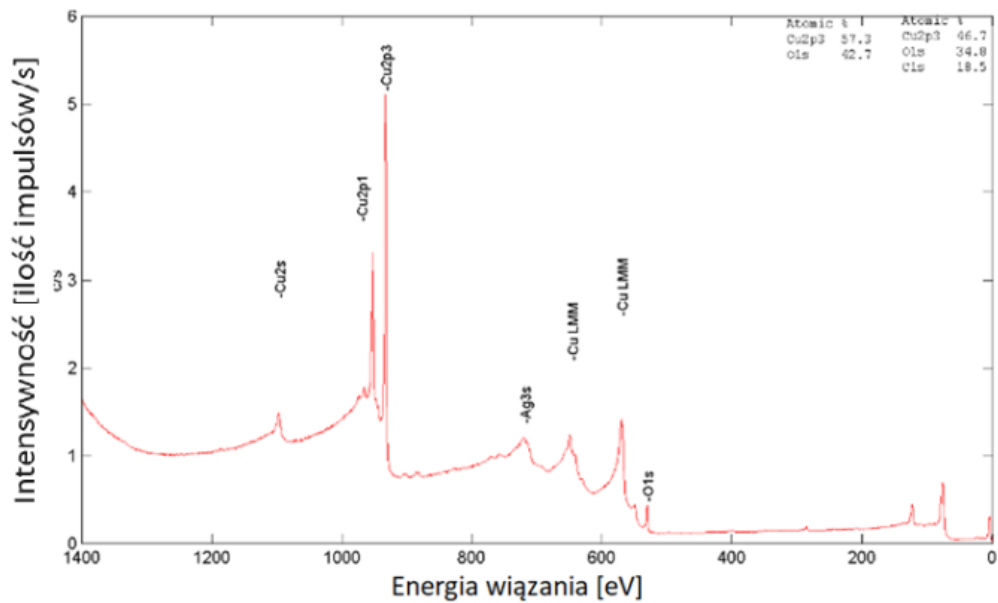
Rysunek 50. Profil linii tlenu O 2s dla warstwy Cu₂O na podłożu NiTi



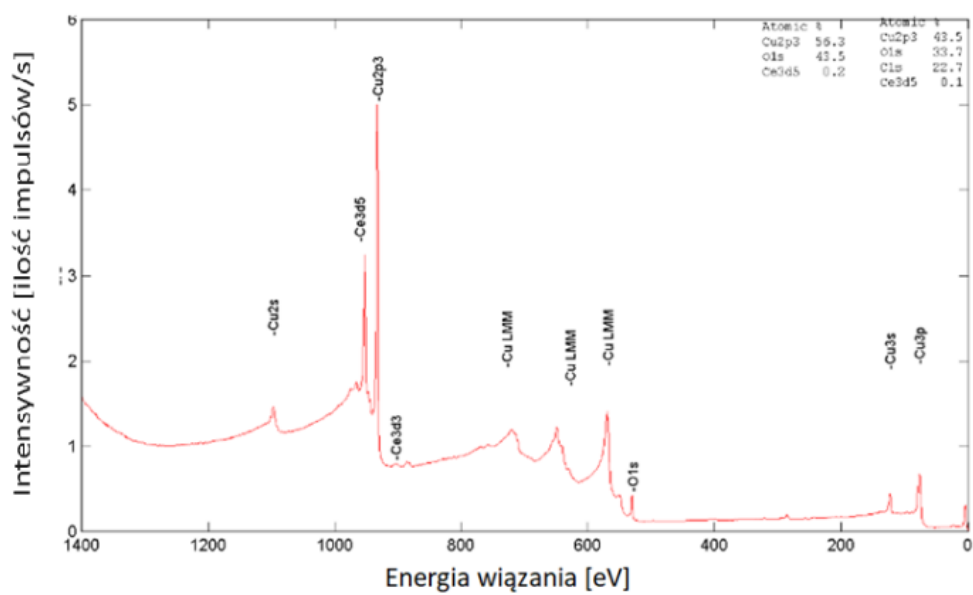
Rysunek 51. Profil linii miedzi Cu 2p dla warstwy Cu₂O na podłożu NiTi



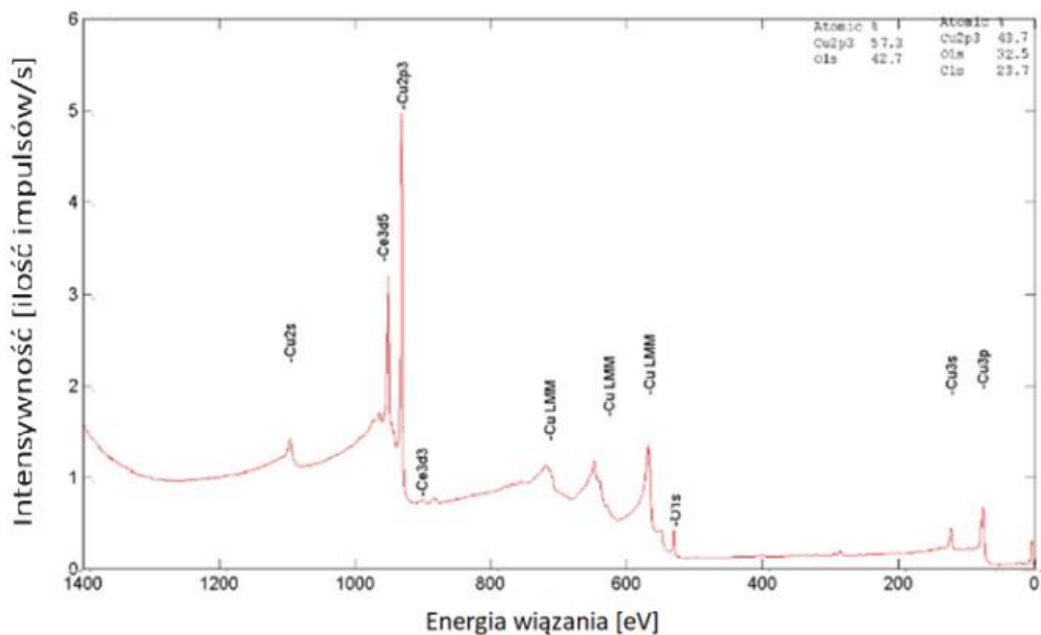
Rysunek 52. Obraz mikrostruktury (SEM) otrzymanej warstwy Cu₂O a) mikrostruktura, b) widma EDS, c) analiza chemiczna



Rysunek 53. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy Cu₂O Cu(100)



Rysunek 54. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy Cu₂O Cu(011)



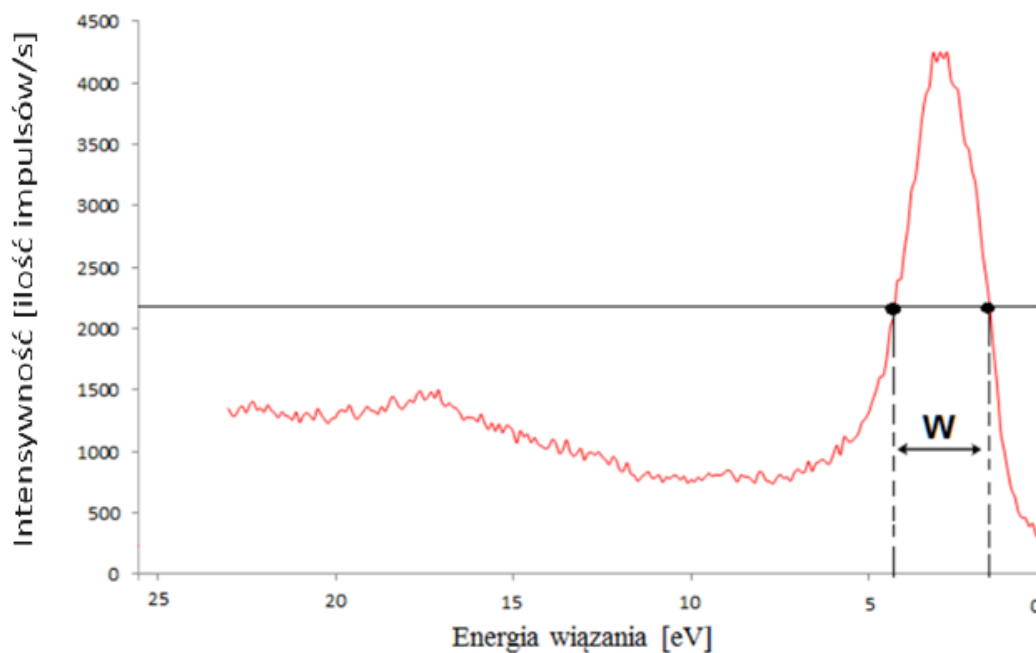
Rysunek 55. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy Cu_2O na podłożu Cu

Tabela 15. Skład chemiczny warstwy Cu_2O na różnych podłożach wyznaczony metodą XPS

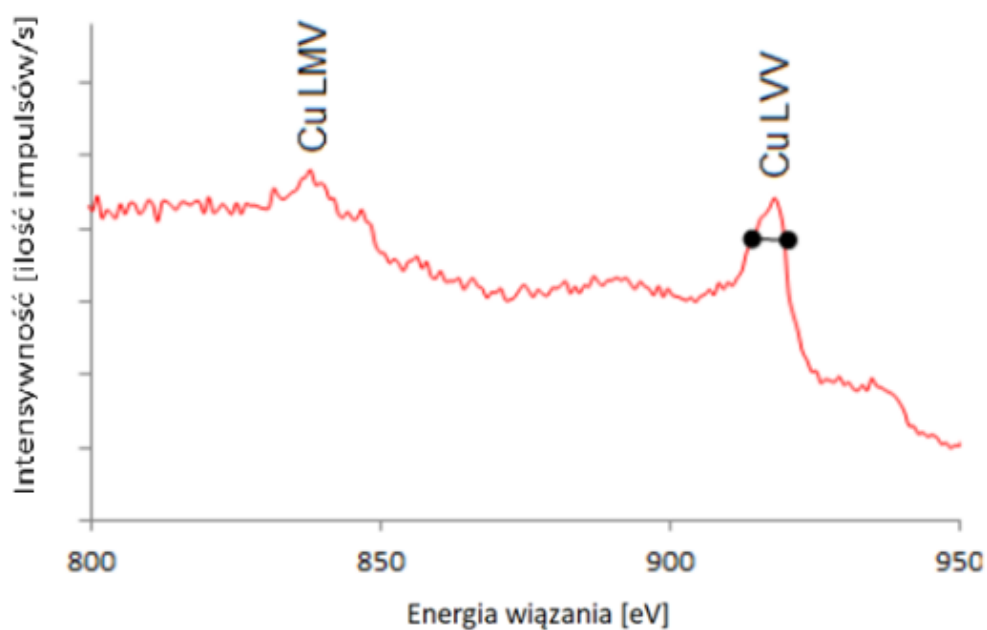
Podłoże	Zawartość pierwiastka [% at.] $\Delta = 0.1$		
	C	Cu	O
Monokryształ miedzi Cu (100)	23.7	43.7	32.5
Monokryształ miedzi Cu (011)	18.5	46.7	34.3
Miedź polikrystaliczna Cu	22.7	43.5	33.7

Na rysunkach (Rysunek 56, Rysunek 57) przedstawiono sposób wyznaczania szerokości pasma walencyjnego z widma fotoelektronów i elektronów Augera warstwy tlenku miedzi (I) osadzonej na podłożu z monokryształu miedzi Cu (011).

W przypadku związku Cu_2O szerokość tego pasma wynosi około 3 eV (litera „W”). Wartość ta została potwierdzona w spektroskopii AES. Wartości te były tożsame dla podłoża monokryształu miedzi Cu (100) oraz miedzi polikrystalicznej, a także NiTi.



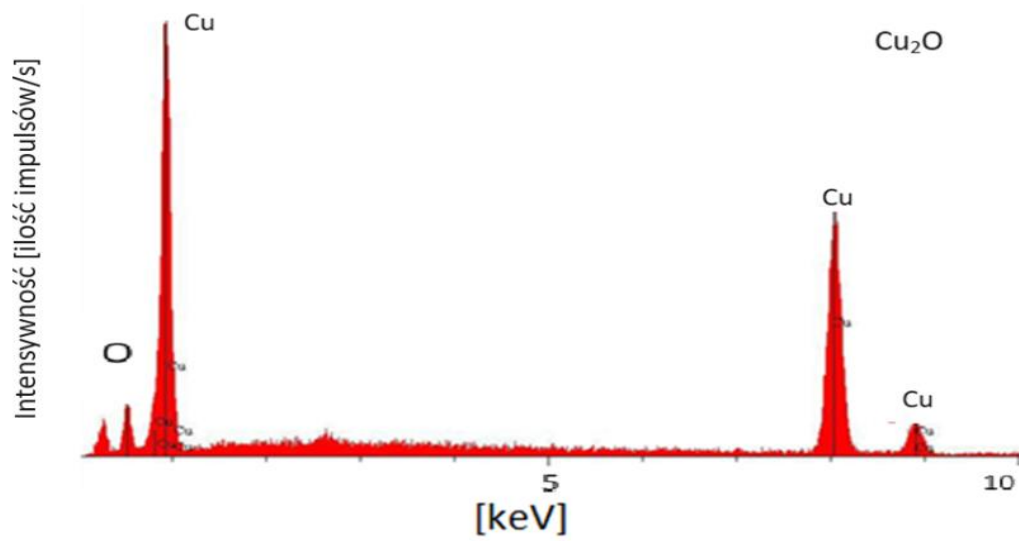
Rysunek 56. Przykładowy spektrogram XPS pasma walencyjnego warstwy tlenku miedzi (I) osadzonej na podłożu monokryształu miedzi Cu (011). W – szerokość pasma



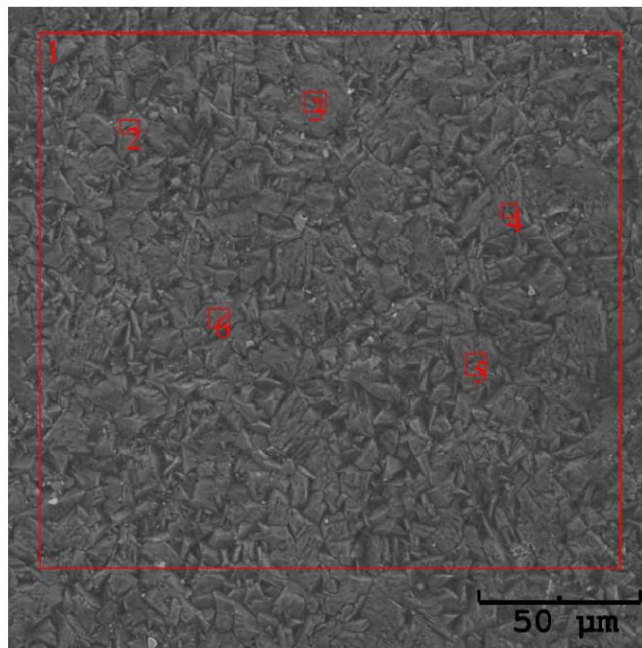
Rysunek 57. Metoda pomiaru szerokości pasma walencyjnego na podstawie głównej linii Augera. Odległość pomiędzy dwoma punktami na skali energii odpowiada podwojonej szerokości pasma walencyjnego

W oparciu o wybrane obszary i punkty na obrazach mikrostruktury SEM przeprowadzono jakościową i ilościową analizę EDS (Rysunek 58). Na rysunkach (Rysunek 59, Rysunek 60)

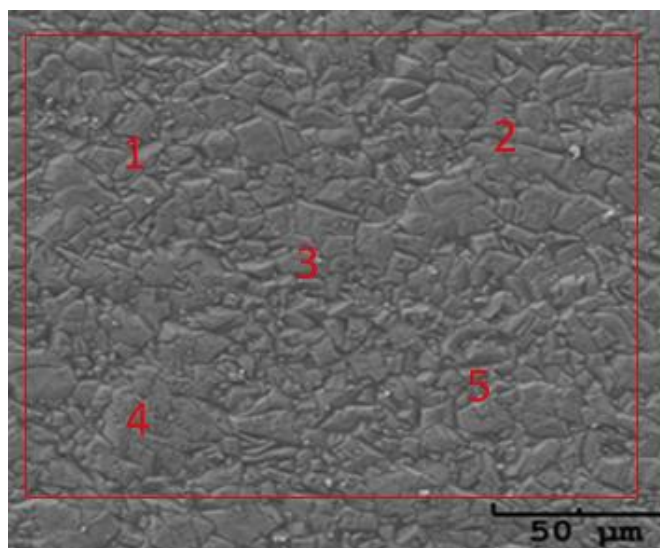
przedstawiono obrazy mikrostruktury SEM wraz z zaznaczonym analizowanym obszarem oraz wybranymi punktami pomiarowymi. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli (Tabela 16).



Rysunek 58. Przykładowe widmo EDS warstwy Cu_2O na podłożu monokrystalicznej miedzi (011)



Rysunek 59. Obraz mikrostruktury warstwy Cu_2O na podłożu monokrystalicznej miedzi (011) (1-6 wybrane punkty pomiarowe)



Rysunek 60. Obraz mikrostruktury warstwy Cu_2O na podłożu monokrystalicznej miedzi (100)

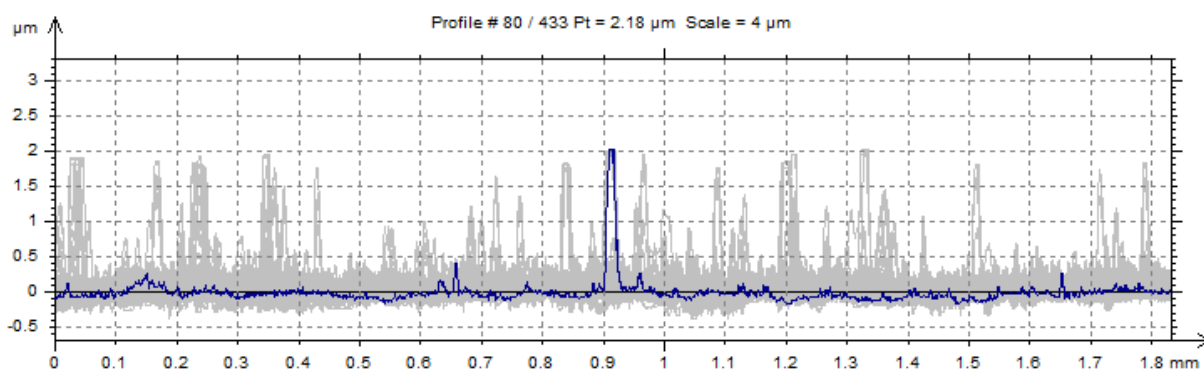
Tabela 16. Wyniki analizy EDS z wyszczególnieniem zawartości pierwiastków O i Cu dla warstw tlenku miedzi (I) uzyskanych na różnych podłożach

Podłoże	Nr pomiaru	Zawartość Cu [% at] $\Delta= 2$	Zawartość O [% at] $\Delta= 2$
Cu (100)	1	63	37
	2	63	37
	3	65	35
	4	67	33
	5	65	35
Cu (011)	1	62	38
	2	66	34
	3	65	35
	4	68	32
	5	65	35

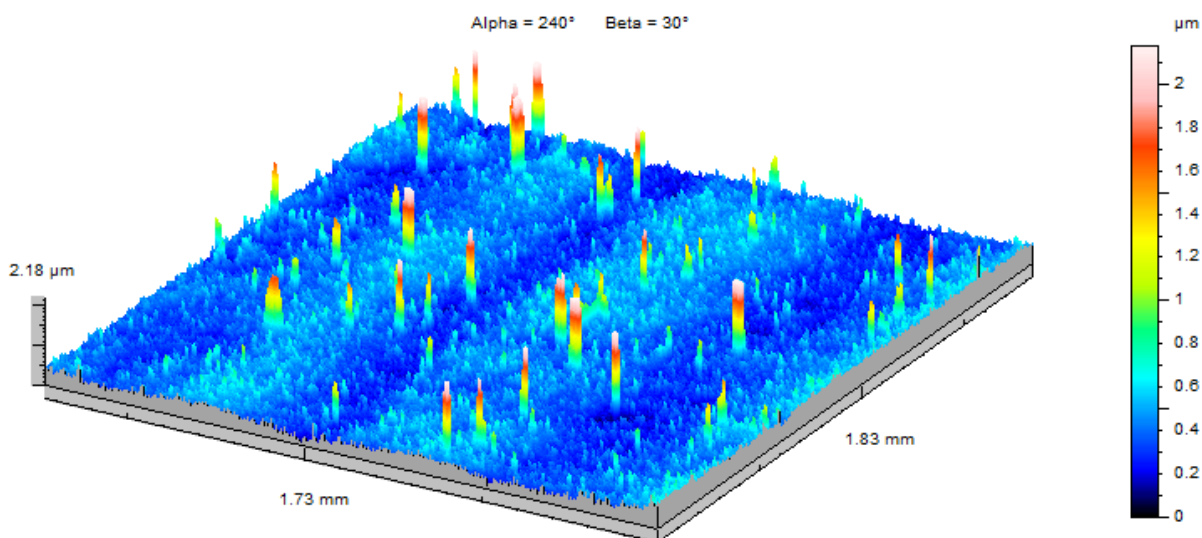
Na wszystkich podłożach monokrystalicznej miedzi Cu (100), Cu (011) stężenie miedzi waha się w przedziale 62 – 68 % at., natomiast zawartość tlenu wynosi 32 – 38 % at. co świadczy o różnicy rzędu 6 % at. w porównaniu do założonego składu.

Pomiary chropowatości powierzchni warstwy Cu_2O na trzech różnych podłożach pokazano

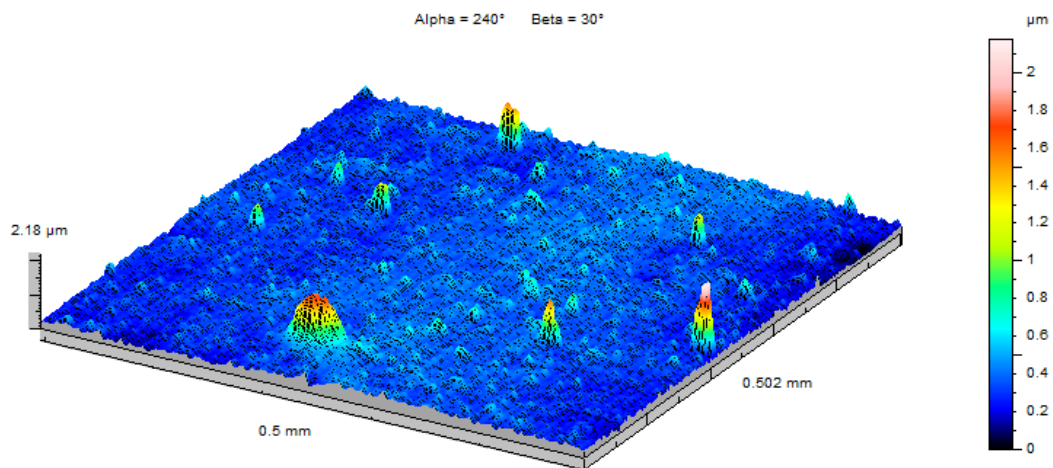
na rysunkach (Rysunek 61 - Rysunek 66). Uzyskane wartości parametrów chropowatości zebrano w tabeli (Tabela 17). Na monokrystalach miedzi Cu (100) oraz Cu (011) zmierzone wartości są bardzo zbliżone, w granicach niepewności pomiarowych – mniej niż 2 %, natomiast w przypadku podłoża z blachy polikrystalicznej Cu, zmierzone wartości są najwyższe. Wynika to z faktu, że blacha nie było poddana obróbce polerowania i szlifowania przed osadzeniem warstw. Wyznaczone parametry wskazują, że chropowatość powierzchni warstwy Cu_2O jest stała, niezależnie od rodzaju użytego podłoża (Tabela 17).



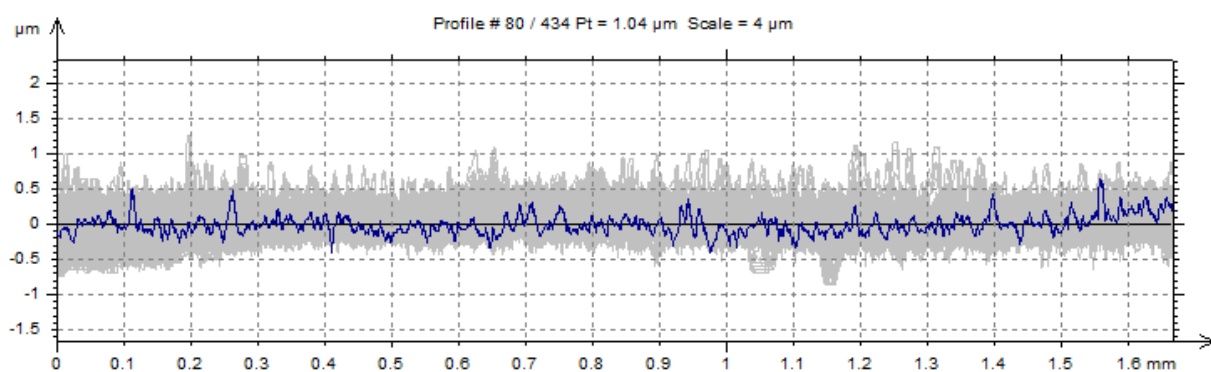
Rysunek 61. Profil chropowatości 2D dla warstwy Cu_2O na podłożu monokrystalicznej miedzi Cu (100)



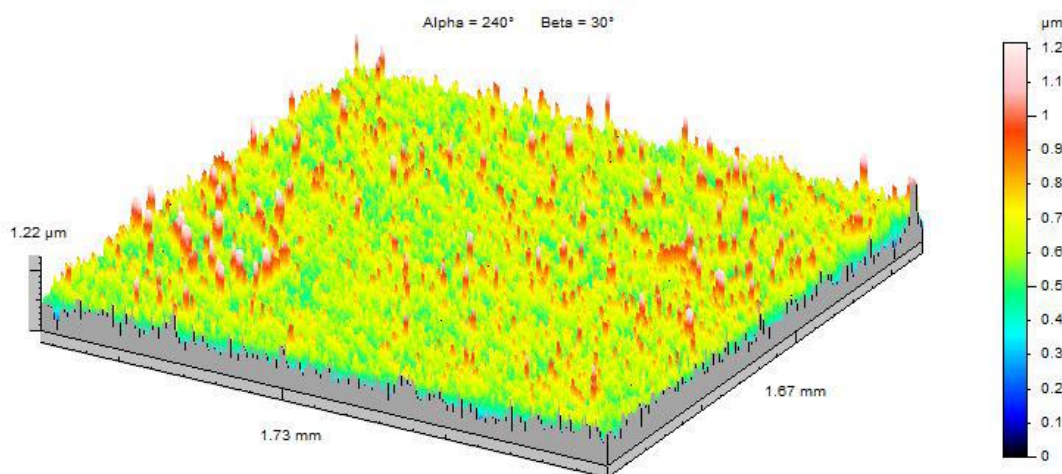
Rysunek 62. Mapa chropowatości 3D AFM dla warstwy Cu_2O na podłożu monokrystalicznej miedzi Cu (100)



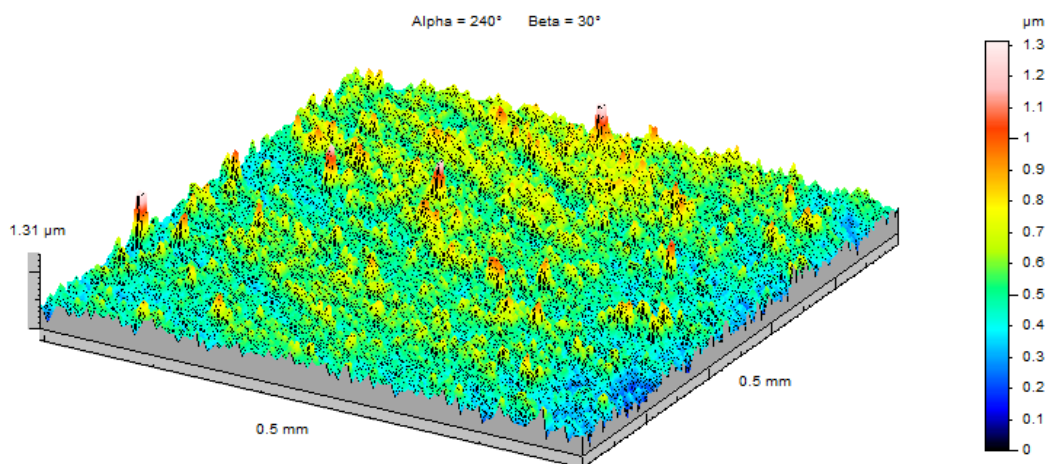
Rysunek 63. Mapa chropowatości 3D AFM dla warstwy Cu_2O na podłożu monokrystalicznej miedzi Cu (100) z obszaru 0.5 mm x 0.5 mm



Rysunek 64. Profil chropowatości 2D dla warstwy Cu_2O na podłożu monokrystalicznej miedzi Cu (011)



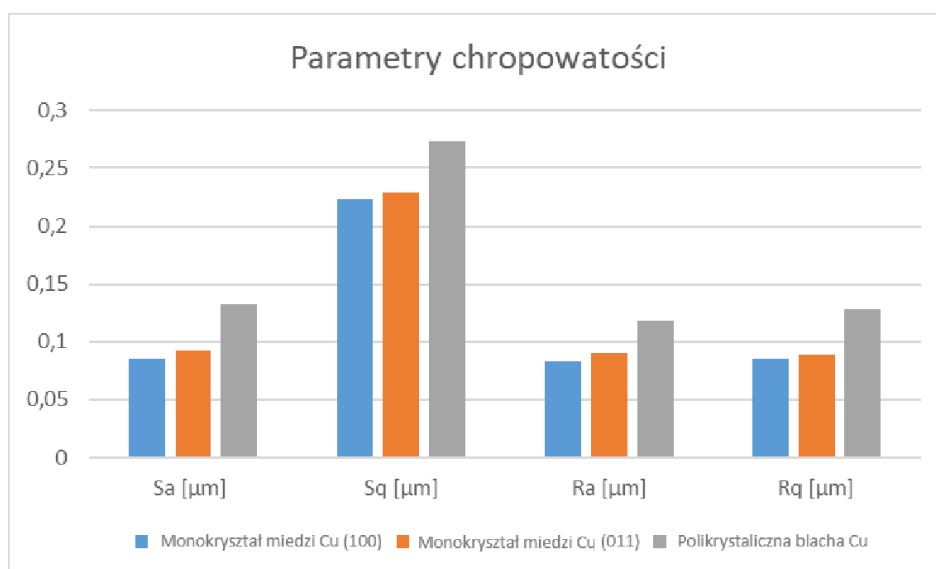
Rysunek 65. Mapa chropowatości 3D AFM dla warstwy Cu_2O na podłożu monokrystalicznej miedzi Cu (011)



Rysunek 66. Mapa chropowatości 3D AFM dla warstwy Cu_2O na podłożu monokrystalicznej miedzi Cu (011) z obszaru 0.5 mm x 0.5 mm

Tabela 17. Parametry chropowatości zarejestrowane na różnych podłożach Cu.

Rodzaj podłoża	S_a [μm] $\Delta= 0.01$	S_q [μm] $\Delta= 0.01$	R_a [μm] $\Delta= 0.01$	R_q [μm] $\Delta= 0.01$
Monokrystal miedzi Cu (100)	0.09	0.22	0.08	0.09
Monokrystal miedzi Cu (011)	0.09	0.23	0.09	0.09
Polikrystaliczna blacha Cu	0.13	0.27	0.10	0.10



Rysunek 67. Wpływ podłoża na parametry chropowatości otrzymanych warstw

Podsumowując, warstwy tlenku miedzi (I) (Cu_2O) zostały osadzone na różnych podłożach, monokrystalach miedzi Cu (100), Cu (011) i blachach z polikrystalicznej miedzi (Cu). Proces

elektroosadzania odbywał się przy różnych natężeniach i czasach osadzania. Stwierdzono, że zbyt wysokie natężenie prądu oraz zbyt długi czas osadzania prowadzi do powstania niejednorodnej warstwy. Pomiary chropowatości wykazały, że niższe natężenie prądu i krótszy czas osadzania sprzyjają uzyskaniu jednorodnych warstw, podczas gdy wyższe natężenie i dłuższy czas osadzania prowadzą do wzrostu chropowatości i powstawania defektów powierzchniowych. Analiza rentgenowska wykazała obecność fazy kuprytu Cu_2O z układu regularnego o grupie przestrzennej $\text{Pn}3\text{m}$. Przeprowadzone badania spektroskopowe XPS i analiza EDS wykazały obecność pierwiastków takich jak Cu, O, C oraz pierwiastków pochodzących z podłoża: Ti oraz Cu. W badaniach XPS oraz XRD potwierdzono występowanie związku Cu_2O , a analiza ilościowa wykazała obecność tlenu w zakresie 32.5 – 34.3 % at oraz miedzi na poziomie ok. 43.5 – 46.7 % at. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że grubość warstwy i wielkość krystalitów zależą od natężenia prądu i czasu osadzania, natomiast nie zależą od podłoża na którym są osadzane. Stwierdzono, że warstwy stają się grubsze, a wielkość krystalitów rośnie przy zwiększonym natężeniu prądu i dłuższym czasie osadzania. Parametry struktury elektronowej, takie jak szerokość pasma walencyjnego, były na poziomie około 3 eV, co jest zgodne z danymi literaturowymi. Grubość warstwy Cu_2O wahała się w zakresie 0.2 μm – 10 μm . Warunki elektrochemicznego osadzania mają bezpośredni wpływ na grubość powstałej warstwy Cu_2O , jednakże nie można uzyskać warstwy jednorodnej o większej grubości niż 10 μm . Elektrochemicznie osadzone warstwy Cu_2O w temperaturze 70° C charakteryzują się strukturą polikrystaliczną, niezależnie od podłoża warstwy. Pomiary chropowatości warstw są bardzo zbliżone, wyniki w granicach niepewności pomiarowych – mniej niż 2%, natomiast w przypadku blachy polikrystalicznej Cu, zmierzone wartości są najwyższe. Wyznaczone parametry wskazują, że chropowatość powierzchni warstwy nie zależy od materiału podłoża, na którym są osadzane, zależy natomiast od chropowatości podłoża. Mechanizm wzrostu warstw został określony jako połączenie mechanizmu Volmera-Webera oraz mechanizmu Franka-van der Merwea - wzrost warstwowy z tworzeniem wysp w późniejszych etapach. Mimo precyzyjnej kontroli parametrów osadzania nie udało się uzyskać wzrostu epitaksjalnego warstwy.

4.5 Perowskit - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Powłoka perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ została przygotowana metodą powlekania wirowego (*spin coating*) na podłożu FTO. W celu przygotowania powłoki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sporządzono roztwór z 1,3 M jodku metyloamonu ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) oraz 1,3 M jodku ołowiu (II) (PbI_2) w mieszaninie dimetyloformamidu (DMF) i dimetylosulfotlenku (DMSO) w stosunku 4:1. Przed i po naniesieniu powłoki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, przygotowano warstwę ETL (Electron Transport Layer), która odpowiada za transport elektronów oraz HTL (Hole Transport Layer) warstwa, która ułatwia transport dziur. W celu naniesienia powłoki ETL zastosowano następujące kroki: nanocząsteczki SnO_2 , (Sigma-Aldrich) o zawartości 15 % mas. rozcieńczono w wodzie destylowanej w stosunku 4:1, przefiltrowano bezpośrednio przed użyciem, a następnie, za pomocą pipety naniesiono 50 μl zawiesiny i odwirowano z prędkością 3000 obrotów/min, po odwirowaniu wygrzano warstwę przez 30 min w temp 150 °C. W celu naniesienia powłoki HTL zastosowano następujące kroki: 85 mg/ml sublimowanego Spiro-OMeTAD, (Sigma-Aldrich) (<99,5 %) rozpuszczono w chlorobenzenie i pozostawiono do całkowitego rozpuszczenia na 2 godziny, a następnie za pomocą pipety naniesiono 25 μl zawiesiny i odwirowano z prędkością 4000 obrotów/min, po odwirowaniu pozostawiono powłokę na 24 godziny w zacienionym miejscu.

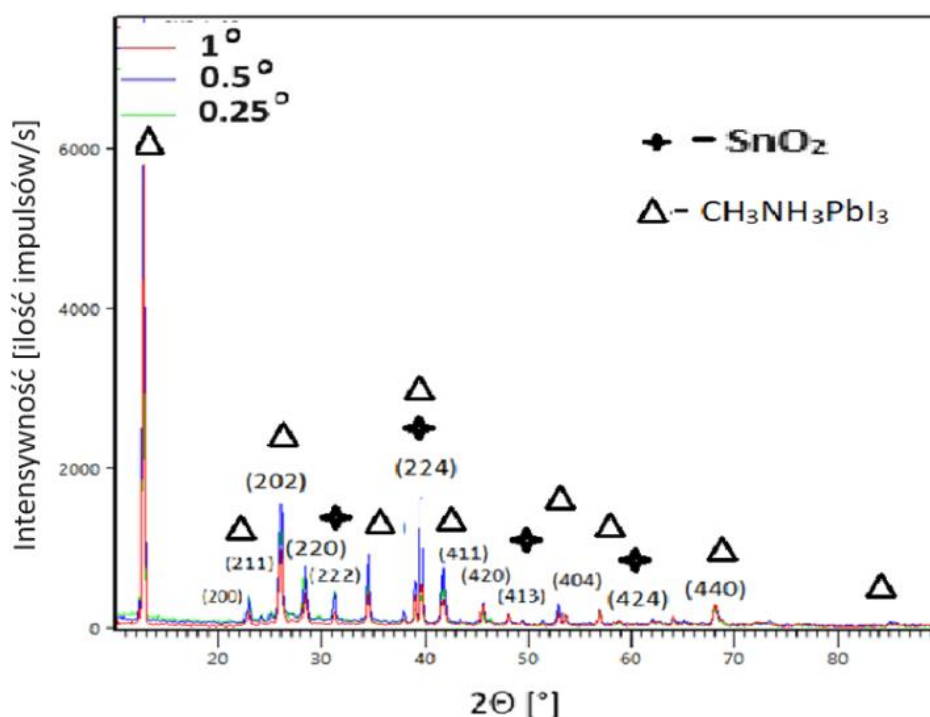
Obydwie warstwy, ETL i HTL, są kluczowe dla funkcjonowania i wydajności urządzeń fotowoltaicznych, działając odpowiednio jako kanały dla elektronów i dziur, ograniczając rekombinację w obszarze aktywnym, co jest niezbędne dla generacji prądu w ogniwach fotowoltaicznych.

Roztwór perowskitu naniesiono za pomocą pipety na oczyszczonej powierzchni FTO z powłoką ETL, wygrzaną w temp ok. 100°C przez 15 min. Początkowo prędkość powleczaczka wynosiła 1000 obrotów/minutę w czasie 10 sekund, a następnie została zwiększona do 4000 obrotów/minutę, proces był kontynuowany przez 20 sekund. Kolejnym krokiem było wygrzanie otrzymanej powłoki w 180 °C w piecu w warunkach atmosfery normalnej przez godzinę. Parametry i poszczególne kroki procesu osadzania przedstawiono w tabeli (Tabela 18).

Tabela 18. Parametry procesu powlekania wirowego perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

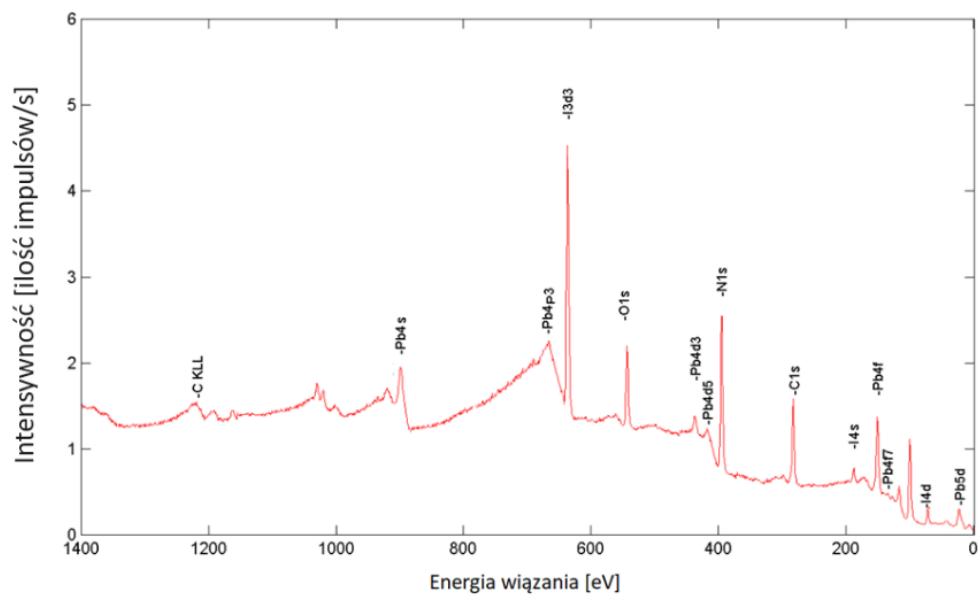
Krok procesu	Temperatura/ obroty	Czas
Naniesienie powłoki ETL (SnO_2)	3000 obrotów/min	30 sekund
Wygrzanie FTO z ETL	100°C	15 minut
Naniesienie powłoki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	1000 obrotów/min	10 sekund
Ujednoczenie powłoki	4000 obrotów/min	20 sekund
Wygrzanie otrzymanej powłoki	180 °C	60 minut
Naniesienie powłoki HTL (Spiro-OMeTAD)	4000 obrotów/ min	30 sekund

Analiza rentgenowska (Rysunek 68) wykazała, że perowskit posiada strukturę tetragonalną o grupie przestrzennej $I4/mcm$ (ICDD-PDF4: 01-085-5508). Uzyskano powłoki o dwóch grubościach 1200 oraz 2300 nm.

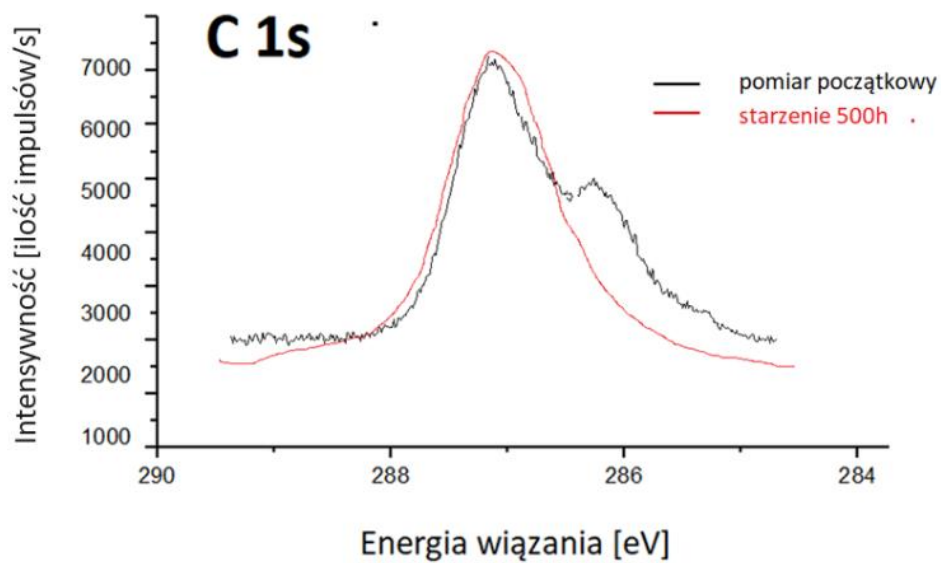


Rysunek 68. Dyfraktogramy otrzymane w geometrii SKP (GIXD) dla $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na podłożu FTO dla kątów $\alpha = 0.25^\circ, 0.5^\circ$ oraz 1°

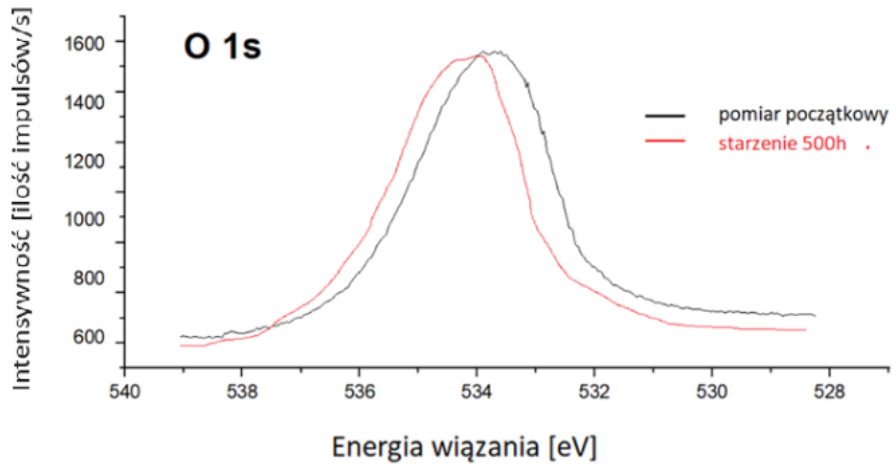
Analiza XPS (Rysunek 69, Rysunek 70) powłok perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pokazała zmiany wiązań chemicznych wynikające z dyfuzji jodu i cyny oraz dyfuzji cyny z podłoża FTO (SnO_2/F). Widma rdzeniowe $C 1s$, $N 1s$, $O 1s$, $Pb 4f$, $I 3d$ i ujawniły nowe obserwacje dotyczące migracji pierwiastków oraz zmian chemicznych, które zaszły w warstwie perowskitu. Pomiar XPS zostały powtórnie wykonane po czasie 500 godzin, próbki zostały wyjęte z komory próżniowej do atmosfery i były przechowywane w warunkach normalnych. Zmniejszenie intensywności pików węgla obserwowane na widmach $C 1s$ wskazuje na redukcję zawartości węgla w perowskicie (Rysunek 70). Obserwowano również przesunięcie pików $C 1s$ w kierunku wyższej energii wiązania w miarę starzenia próbki, co wskazuje na wzrost utlenionego węgla w perowskicie. Na widmach $O 1s$ zaobserwowano przesunięcie pików w stronę wyższej energii po 500 godzinach starzenia (Rysunek 71). Sugeruje to pojawienie się grupy karboksylowej. Widmo Pb pokazuje pik, który po 500 godzinach starzenia wykazuje wyraźne zwięźnienie (Rysunek 72), co wskazuje na formowanie PbO_2 . Sugeruje to, że ołów na powierzchni warstwy perowskitu uległ przemianie chemicznej. Widmo $N 1s$ warstwy perowskitu po 500 godzinach starzenia pokazuje poszerzenie pików (Rysunek 73), co sugeruje formowanie dwóch głównych składników o różnej strukturze chemicznej, czyli azotków metali i cyjanów. W przypadku $I 3d$ (Rysunek 74), zmniejszenie intensywności pików jodu może wskazywać na degradację materiału, gdzie jod może być uwalniany z kryształu perowskitu. Badania te pokazują, jak migracja pierwiastków i zmiany chemiczne wpływają na strukturę i skład warstwy perowskitu. Wyniki sugerują niestabilność otrzymanej struktury, co ma istotne znaczenie dla wydajności materiałów perowskitowych w ogniwach słonecznych. Wskazuje to na konieczność dalszych badań w celu zrozumienia wpływu wilgotności i czasu ekspozycji na te procesy.



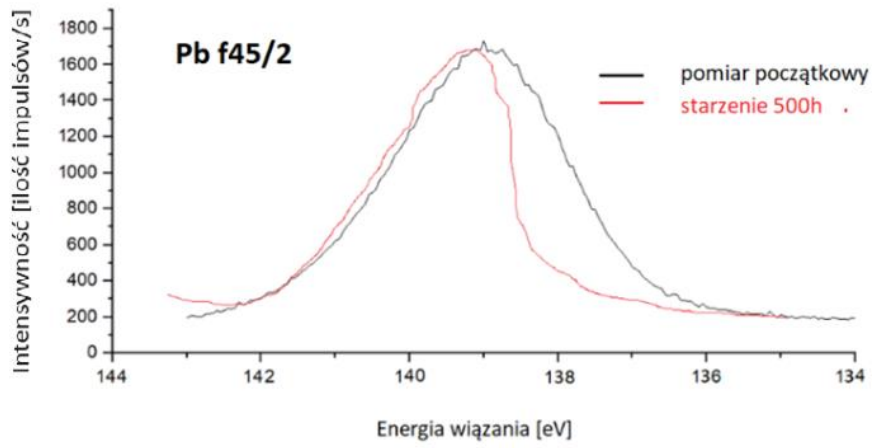
Rysunek 69. Przykładowy spektrogram XPS powłoki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na podłożu FTO



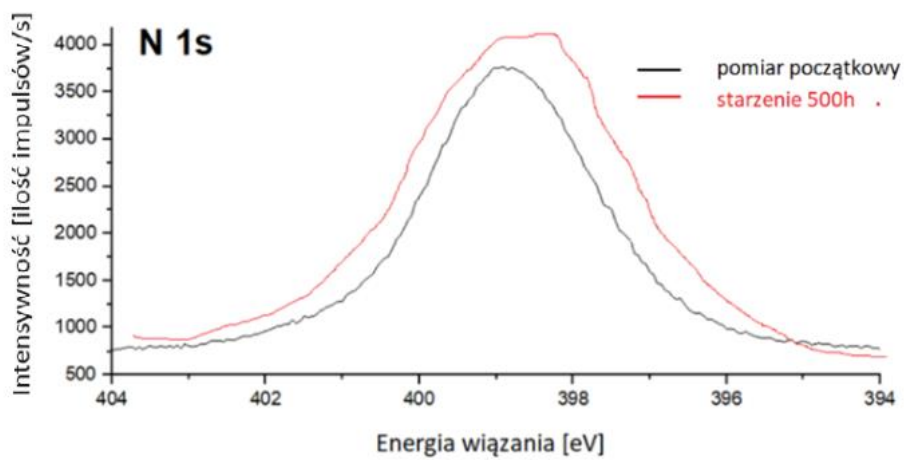
Rysunek 70. Profil XPS linii C 1s



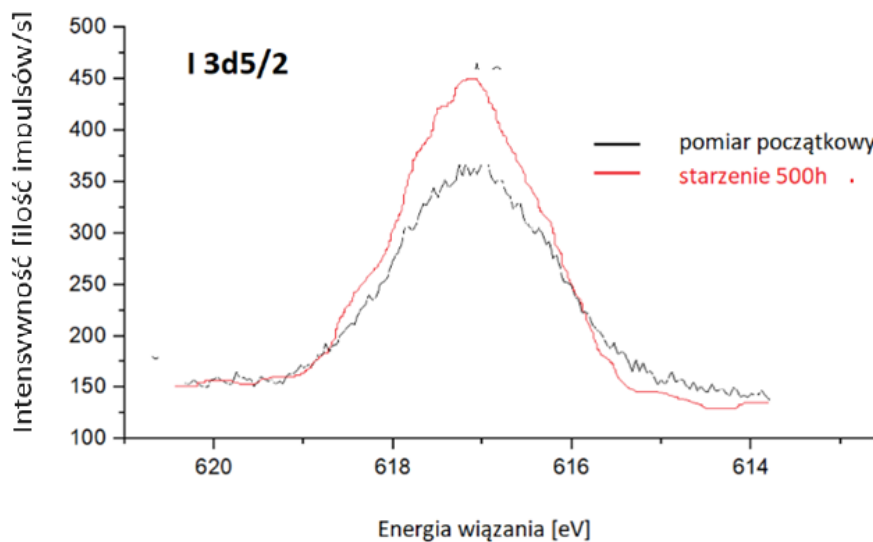
Rysunek 71. Profil XPS linii O 1s



Rysunek 72. Profil XPS linii Pb 4f5/2

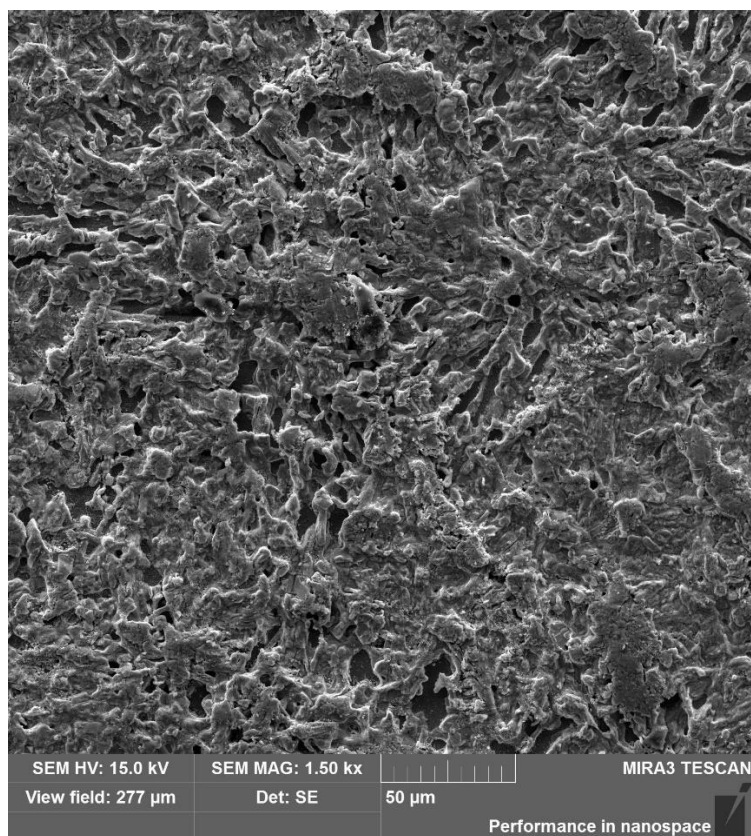


Rysunek 73. Profil XPS linii Azotu N 1s

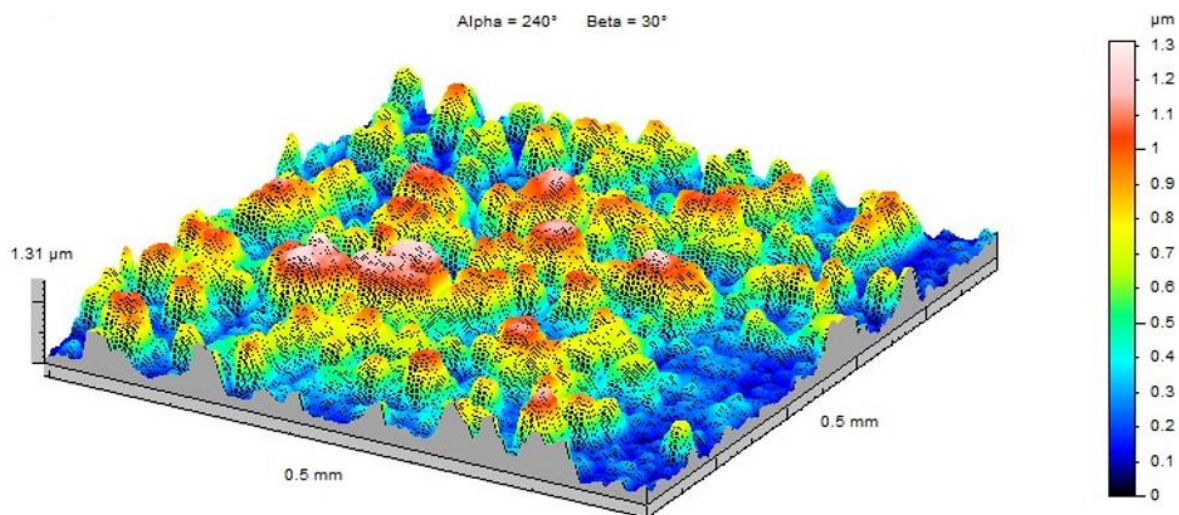


Rysunek 74. Profil XPS linii I 3d5/2

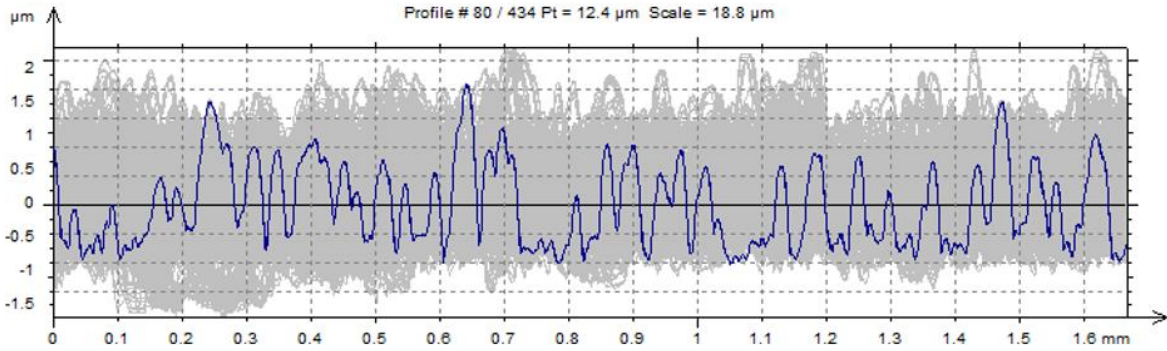
Na podstawie obserwacji mikrostruktury SEM powłoki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Rysunek 75) stwierdzono, bardzo rozwiniętą, niejednorodną powierzchnię powłoki, co potwierdziła analiza profilometryczna, która również wykazała znaczną chropowatość powierzchni (Tabela 19). Wartości parametrów S_a i S_q , wynoszą kolejno $0.2 \mu\text{m}$ i $0.31 \mu\text{m}$ dla podłoża FTO oraz $0.21 \mu\text{m}$ i $0.23 \mu\text{m}$ w przypadku podłoża CeO_2/FTO . Parametry podłoża CeO_2/FTO wskazują na mniej zróżnicowaną powierzchnię. Wartości R_a i R_q , potwierdzają tę zależność, wynoszą odpowiednio $0.17 \mu\text{m}$ i $0.18 \mu\text{m}$ dla podłoża FTO oraz $0.15 \mu\text{m}$ oraz $0.15 \mu\text{m}$ w przypadku CeO_2/FTO .



Rysunek 75. Obraz mikrostruktury SEM powłoki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na podłożu FTO przed wygrzaniem



Rysunek 76. Mapa chropowatości 3D AFM dla $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na podłożu FTO

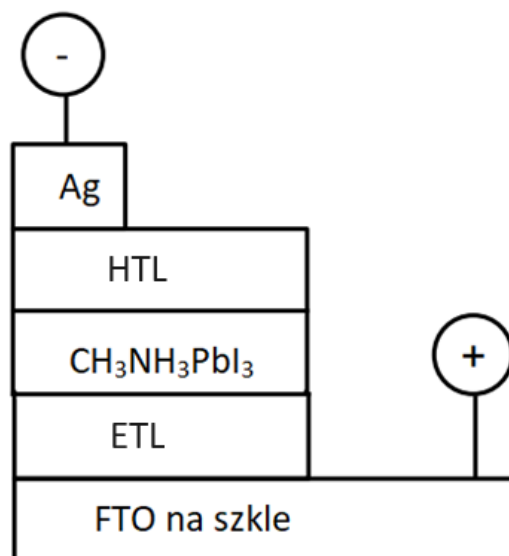


Rysunek 77. Profil chropowatości 2D dla $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na podłożu FTO

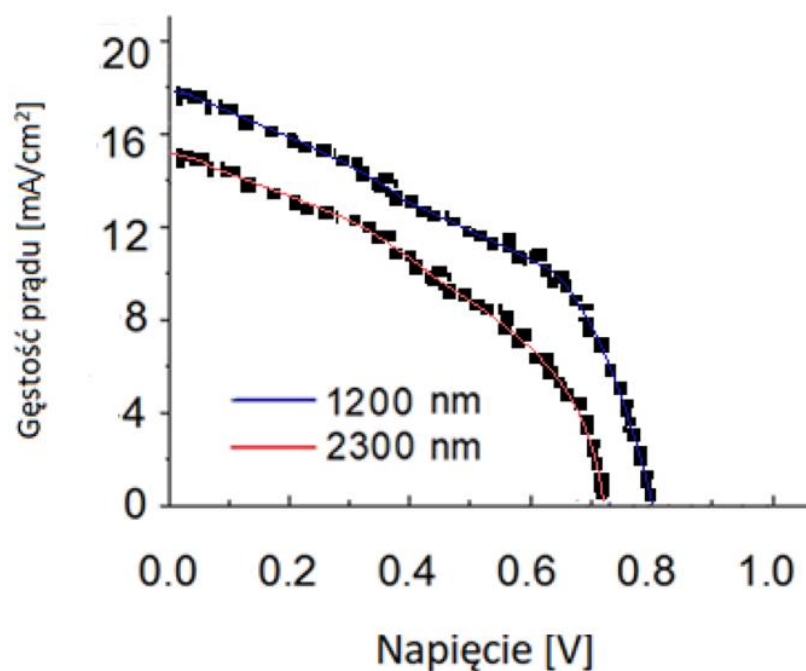
Tabela 19. Parametry chropowatości powłoki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ zarejestrowane dla powłok otrzymanych na różnych podłożach

Rodzaj podłoża	S_a [μm] $\Delta=0.01$	S_q [μm] $\Delta=0.01$	R_a [μm] $\Delta=0.01$	R_q [μm] $\Delta=0.01$
FTO	0.27	0.31	0.17	0.18
CeO_2/FTO	0.21	0.23	0.15	0.15

Po przeprowadzonych badaniach spektroskopowych i profilometrycznych, na warstwę perowskitu została naniesiona powłoka HTL oraz nadrukowana została elektroda Ag (Rysunek 78), co pozwoliło na pomiar charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa PSC (równania 1-3, strona 14) (Rysunek 79).



Rysunek 78. Schemat ogniwa PSC



Rysunek 79. Charakterystyka prądowo – napięciowa perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Na podstawie analizy charakterystyk prądowo – napięciowych (Rysunek 79) ustalono parametry ogniwa $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Tabela 20) zależne od grubości warstwy aktywnej. Dla ogniwa o grubości 1200 nm sprawność wynosi 6.42 %, natomiast dla ogniwa o grubości 2300 nm, sprawność ta spada do 4.13 %. Analiza parametrów wskazuje, że zwiększenie grubości warstwy aktywnej $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ z 1200 nm do 2300 nm powoduje spadek wszystkich parametrów ogniwa, napięcia obwodu otwartego, gęstości prądu zwarcia oraz sprawności. Wynika to z faktu zwiększenia strat i zjawiska rekombinacji.

Tabela 20. Charakterystyka ogniwa z perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Grubość warstwy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [nm]	Napięcie obwodu otwartego (U_{oc}) [V]	Gęstość prądu zwarcia (J_{sc}) [mA/cm ²]	Współczynnik wypełnienia (FF)	Sprawność ogniwa (η) [%]
1200	0.76 ± 0.09	17.37 ± 0.31	0.52 ± 0.03	6.42 ± 0.22
2300	0.66 ± 0.07	14.96 ± 0.27	0.49 ± 0.03	4.13 ± 0.29

5. Właściwości optyczne otrzymanych warstw

5.1 Cu₂O

W celu ustalenia optymalnych właściwości optycznych warstw Cu₂O o różnych grubościach, osadzonych na podłożu FTO dokonano pomiaru absorpcji oraz wyznaczono współczynnik absorpcji α warstwy Cu₂O. Współczynnik absorpcji α , jest miarą zdolności materiału do pochłaniania światła o określonej długości fali. Jest to parametr charakteryzujący materiał i zależy od natury chemicznej oraz struktury fizycznej materiału. Współczynnik absorpcji jest zdefiniowany jako stosunek mocy światła pochłoniętego przez materiał do mocy światła padającego na materiał, na jednostkę długości przebytej w materiale.

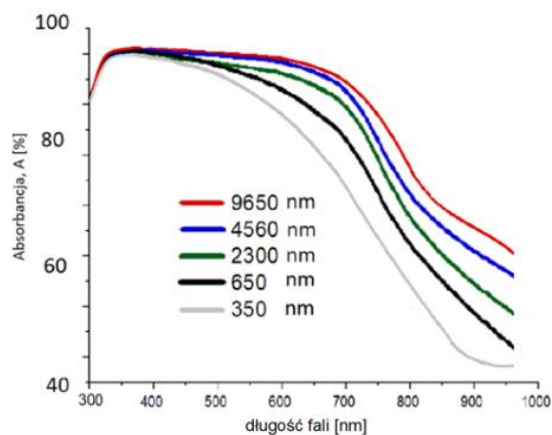
Absorbancja, (A), jest miarą ilości światła pochłoniętego przez próbkę, którą można zmierzyć eksperymentalnie. Absorbancja jest bezpośrednio związana z prawa Beer-Lamberta, które mówi, że absorbancja jest proporcjonalna do stężenia absorbującej substancji i długości drogi światła przez próbkę. Absorbancja nie ma jednostek i jest często wyrażana jako logarytm dziesiętny stosunku intensywności światła padającego (I_0) do intensywności światła przechodzącego przez próbkę (I) Współczynnik absorpcji odnosi się do właściwości wewnętrznych materiału, jak bardzo jest on "przezroczysty" dla światła o danej długości fali, podczas gdy absorbancja jest miarą ilości światła faktycznie pochłoniętego przez konkretną próbkę i zależy od stężenia substancji i grubości warstwy materiału, przez którą światło przechodzi.

Transmitancja, (T), to pojęcie używane w optyce i spektroskopii do opisanie frakcji światła, która jest przepuszczana przez próbkę. Jest to stosunek intensywności światła przechodzącego przez próbkę (I) do intensywności światła padającego na próbkę (I_0). Transmitancja jest zatem miarą tego, ile światła jest przepuszczone przez materiał.

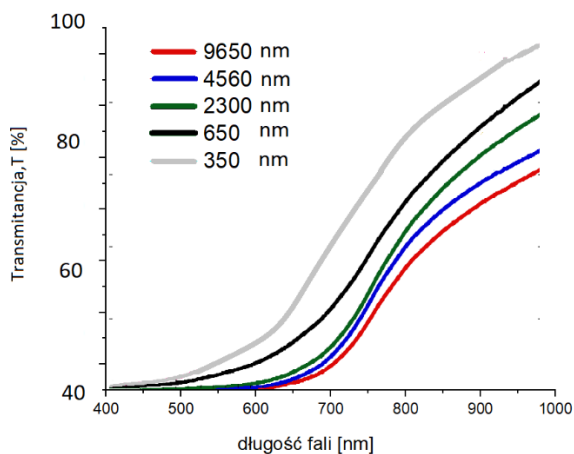
Stwierdzono, że osadzone warstwy Cu₂O charakteryzują się bardzo wysoką absorpcją optyczną w zakresie promieniowania widzialnego (Rysunek 80).

Wszystkie warstwy działały jako absorbaty w zakresie długości fal od około 420 do 800 nm, a stopień absorpcji wynosił od 65 do 98 % (Rysunek 80) Wartości absorpcji warstw gwałtownie

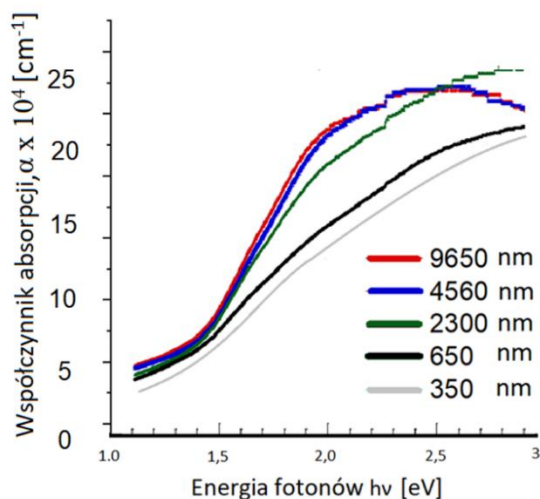
spadały przy długościach fal większych niż 700 nm. Transmitancja warstw wzrasta, w zakresie długości fal większych niż 500 nm, gwałtowny skok powyżej 700 nm (Rysunek 81).



Rysunek 80. Zależność absorbancji od długości fali dla warstw Cu_2O o różnych grubościach



Rysunek 81. Zależność transmitancji od długości fali dla warstw Cu_2O o różnych grubościach



Rysunek 82. Zależność współczynnika absorpcji od energii fotonów dla warstw Cu_2O o różnych grubościach

Na podstawie danych (Rysunek 80, Rysunek 81), uzyskano wykres zależności między energią fotonu, a współczynnikiem absorpcji (Rysunek 82). Energia fotonów została obliczona, według równania $E=hc/\lambda$, gdzie h to stała Plancka, c to prędkość światła, a λ to długość fali. Zależność ta wyrażona jest równaniem (41):

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)n \quad (41)$$

gdzie:

α -współczynnik absorpcji,

h - stała Plancka,

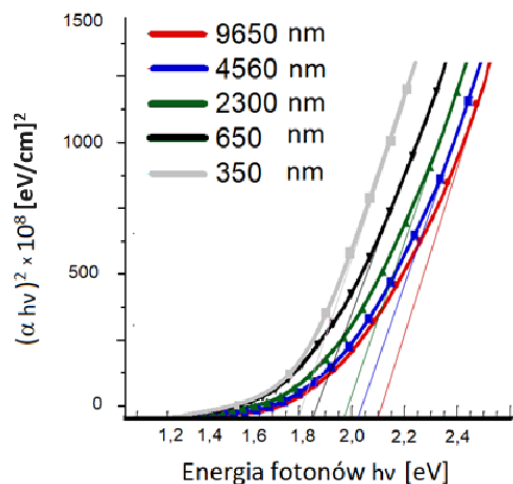
ν -częstotliwość fotonu,

A -stała proporcjonalności,

E_g - przerwa energetyczna,

n -wykładnik, którego wartość zależy od typu przejścia. Przejście jest dozwolone bezpośrednio, co oznacza, że $n = 1/2$.

Przy pomocy metody najmniejszych kwadratów, wykonana została ekstrapolacja linii trendu do osi odciętych ($h\nu$), co pozwoliło na wyznaczenie wartości przerwy energetycznej (E_g) (Rysunek 83). Wartości zostały przedstawione w tabeli (Tabela 21).



Rysunek 83. Schemat wyznaczania przerwy optycznej dla warstw Cu_2O o różnych grubościach

Tak wyznaczona przerwa jest przerwą energetyczną (E_g) (Tabela 21). Przerwa energetyczna (E_g) odnosi się do różnicy energii pomiędzy najwyższym wypełnionym stanem energetycznym w paśmie walencyjnym, a najniższym niezajętym stanem energetycznym w paśmie przewodnictwa. Przerwa optyczna, odnosi się do minimalnej energii, której foton musi dostarczyć, aby spowodować przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia. W półprzewodnikach bezpośrednich, przerwa optyczna i przerwa energetyczna są równoważne, ponieważ elektron może zostać przeniesiony z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia przez pojedynczy foton bez zmiany pędu [182]. Z tego powodu wyznaczona przerwa optyczna będzie określana jako przerwa energetyczna E_g .

Z uzyskanych danych wynika, że średnia przerwa energetyczna wynosi 1.92 eV (Tabela 21).

Tabela 21. Przerwa energetyczna wyznaczona dla warstw Cu_2O

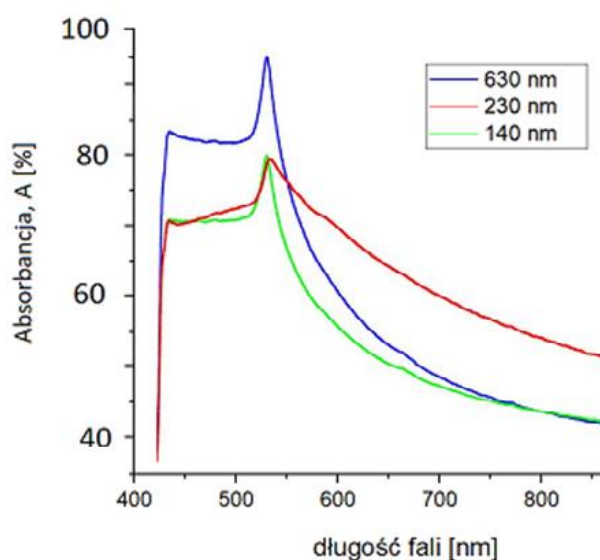
Nr pomiaru	Przerwa energetyczna E_g [eV] $\Delta= 0.05$
1	2.10
2	2.00
3	1.95
4	1.80
5	1.75
Średnia	1.92

Podsumowując wyniki analizy przerwy energetycznej warstwy Cu_2O , można stwierdzić, że wyznaczona przerwa energetyczna różni się w zależności od grubości warstwy. Teoretycznie, przerwa energetyczna jest właściwością materiału i nie powinna zależeć od jego rozmiarów, takich jak grubość warstwy. Różnice w wyznaczonych wartościach mogą wynikać m.in. z efektów kwantowych, takich jak kwantyzacja poziomów energetycznych, naprężeń w warstwie. Cienkie warstwy mogą być bardziej podatne na naprężenia wynikające z różnic

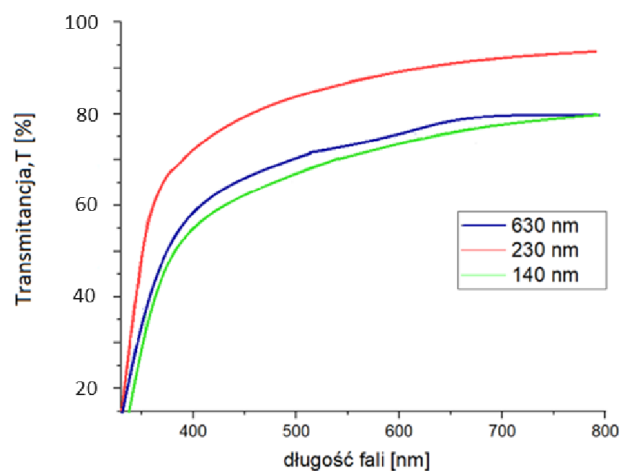
we współczynnikach rozszerzalności termicznej między warstwą, a podłożem oraz defektami i zanieczyszczeniami. W cienkich warstwach większy wpływ na właściwości materiału mogą mieć defekty powierzchniowe oraz zanieczyszczenia, które mogą wprowadzać dodatkowe stany w przerwie energetycznej.

5.2 ZnO

W celu wyznaczenia przerwy energetycznej tlenku cynku zostały przygotowane warstwy ZnO na podłożu FTO. Wszystkie warstwy działały jako materiały absorbujące w zakresie długości fal od około 420 do 800 nm, z wyraźnym maksimum absorpcji w okolicach 530 nm, gdzie absorpcja wynosiła od 70 do 96 % dla różnych grubości warstw (Rysunek 84). Wartości absorpcji warstw gwałtownie spadały przy długościach fal większych niż 540 nm. Transmitancja warstw jest zbliżona i wzrasta od 70 do 90 % w zakresie promieniowania widzialnego dla warstwy o grubości 230 nm oraz od 60 do 80 % dla pozostałych grubości warstw (Rysunek 85).

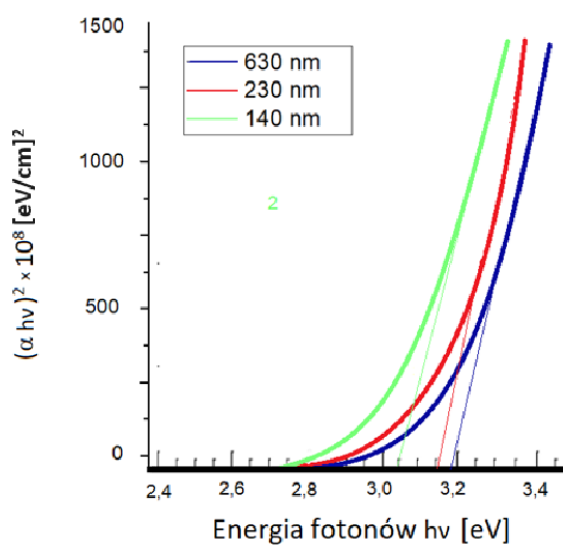


Rysunek 84. Zależność absorpcji od długości fali dla warstwy ZnO



Rysunek 85. Zależność transmitancji od długości fali dla warstwy ZnO

Na podstawie danych (Rysunek 84, Rysunek 85) zostały wyznaczone przerwy optyczne dla poszczególnych warstw (Rysunek 86).



Rysunek 86. Schemat wyznaczania przerwy optycznej dla różnych grubości warstw ZnO

Wyznaczona przerwa optyczna dla warstwy ZnO, jest równa jej przerwie energetycznej E_g [183]. Przerwa energetyczna została uśredniona i wynosi 3.12 eV (Tabela 22).

Tabela 22. Przerwa energetyczna wyznaczona dla warstw ZnO

Nr pomiaru	Przerwa energetyczna E_g [eV] $\Delta= 0.05$
1	3.20
2	3.15
3	3.00
Średnia	3.12

5.3 Tlenek Ceru IV – CeO₂

Do wyznaczenia przerwy energetycznej tlenku ceru (IV) (Rysunek 87) zastosowano równanie Kubelka-Munka. Równanie Kubelka-Munka jest używane w spektroskopii refleksyjnej do analizy materiałów m.in. sypkich, takich jak proszek CeO₂. Pozwala ono na przeliczenie danych refleksyjnych na funkcję, która jest proporcjonalna do współczynnika absorpcji materiału, ułatwiając tym samym analizę optyczną i wyznaczanie przerwy energetycznej .

Funkcja Kubelka-Munka $F(R)$ jest zdefiniowana jako: $F(R) = (1-R)^2/2R$, gdzie R - jest współczynnikiem refleksji próbki.

W kontekście wyznaczania przerwy energetycznej, równanie Kubelka-Munka może być stosowane do analizy spektralnej absorpcji w zakresie UV-Vis materiałów półprzewodnikowych. Przerwa energetyczna E_g może być wyznaczona poprzez analizę zależności między energią fotonów, a współczynnikiem absorpcji materiału (lub funkcją Kubelka-Munka dla materiałów rozproszonych), zwłaszcza w obszarze, gdzie absorpcja zaczyna gwałtownie wzrastać [184].

Dla półprzewodników, zależność między współczynnikiem absorpcji α , a energią fotonu $h\nu$ blisko krawędzi absorpcji, może być określona równaniem:

$$\alpha(h\nu)=A(h\nu-E_g)^n \quad (42)$$

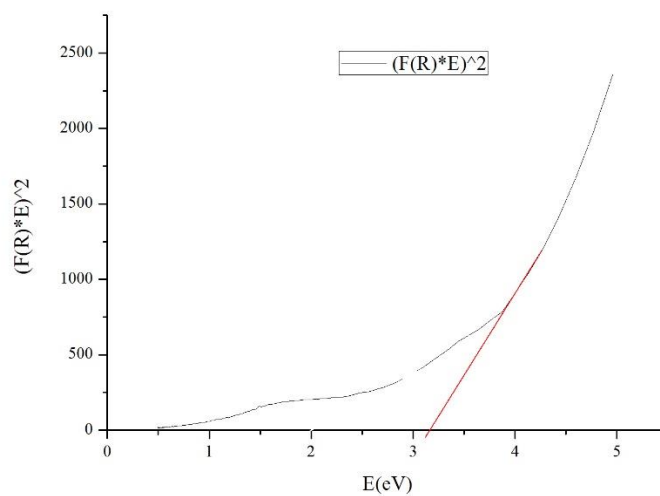
gdzie:

A - stała materiału,

E_g - przerwa energetyczna,

n - jest wykładnikiem zależnym od rodzaju przejścia elektronowego (np. $n = 1/2$ dla bezpośrednich przejść elektronowych, $n = 2$ dla pośrednich przejść elektronowych).

Korzystając z funkcji Kubelka-Munka $F(R)$ można, wykorzystując dane eksperymentalne, wyznaczyć przerwę energetyczną poprzez ekstrapolację zależności między $F(R)$ a $h\nu$ do punktu, gdzie $F(R)$ staje się równe zero (Rysunek 87). Tak wyznaczona przerwa energetyczna dla tlenku ceru wynosi 3.05 eV.

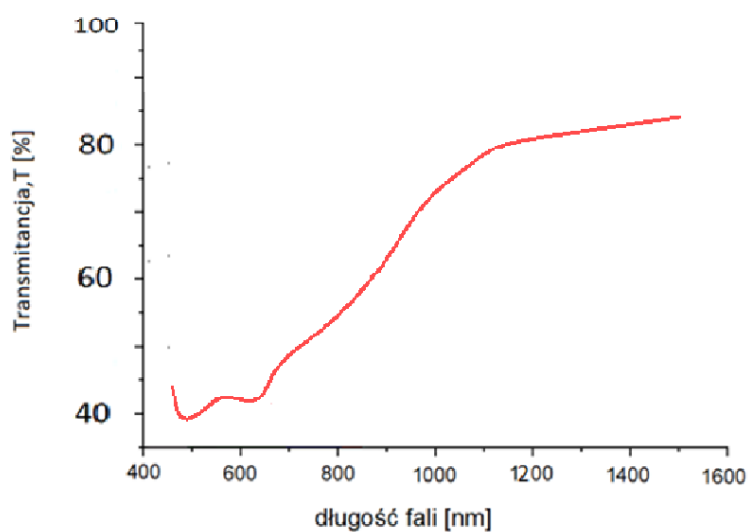


Rysunek 87. Zależność kwadratu iloczynu funkcji Kubelka-Munke $F(R)$ energii fotonów E , w funkcji energii fotonów E dla tlenku ceru (IV)

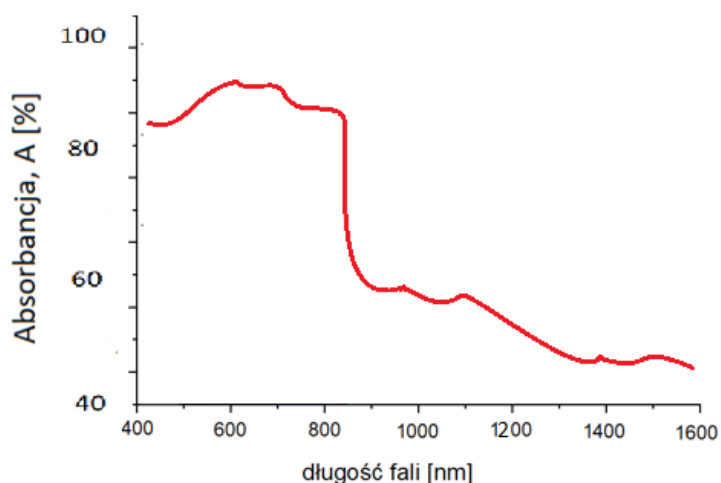
5.4 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

W celu wyznaczenia przerwy energetycznej dla perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ została przygotowana warstwa o grubość 2300 nm na podłożu FTO. Dla perowskitu obserwujemy wysoki współczynnik transmitancji od 40 do 75 % w zakresie długości fali od 400 do 1600 nm (Rysunek 88) oraz wysoki współczynnik absorpcji w zależności od energii fotonu wynoszący od 1 do 6 eV (Rysunek 90). Współczynnik absorpcji określa, jak daleko w głąb materiału może przejść światło o określonej długości fali lub energii, zanim zostanie pochłonięte. Absorpcja energii słonecznej dla perowskitu następuje w obszarze ultrafioletowym, widzialnym oraz podczerwieni w zakresie energii od 0.886 eV do 3.98 eV, co odpowiada długości fali od 380 nm do 1400 nm. Wynika z tego, że perowskit ma stosunkowo szeroki zakres absorpcji.

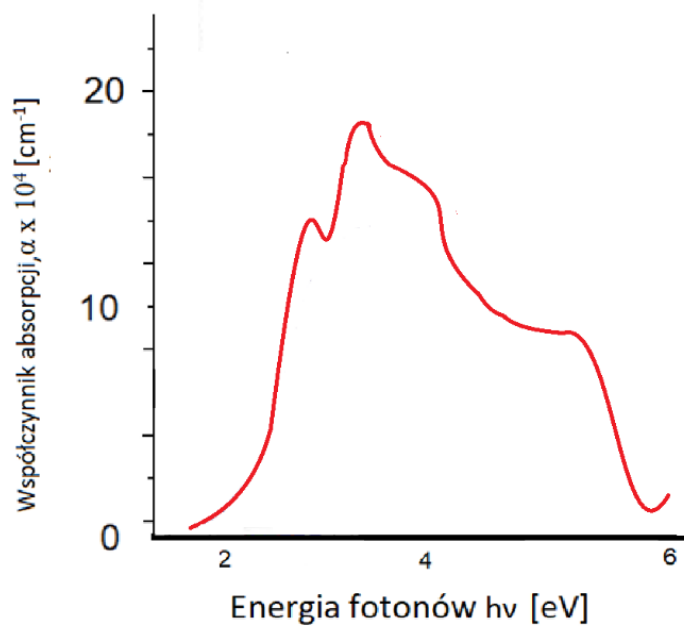
Wysoki współczynnik absorpcji $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ wskazuje, że warstwa absorbuje fotony o energii odpowiadającej energii przerwy energetycznej, która wzbudza elektrony z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na maksymalną absorpcję energii fotonów w zakresie od 1 do 5.5 eV, czyli w obszarze, w którym energia słoneczna jest wykorzystywana w ogniwie słonecznym. Przerwa energetyczna $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ została określona na 1.9 eV (Rysunek 91). Oznacza to, że tylko fotony o energii równej 1.9 eV będą absorbowane przez materiał. Fotony o wyższej lub niższej wartości energii niż przerwa pasmowa nie są wykorzystane.



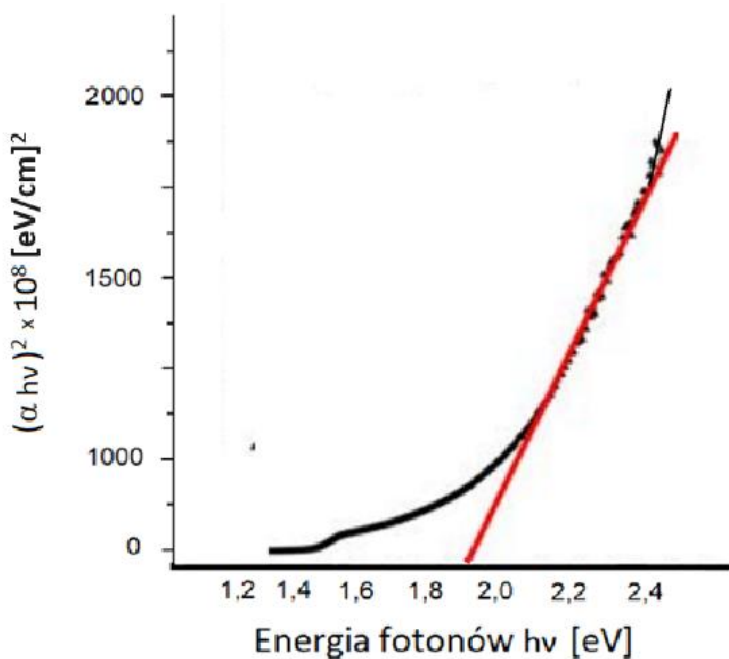
Rysunek 88. Zależność transmitancji od długości fali dla powłoki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$



Rysunek 89. Zależność absorbancji od długości fali dla powłoki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$



Rysunek 90. Współczynnik absorpcji $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ w zależności od energii fotonu (0 - 6 eV)



Rysunek 91. Przerwa optyczna $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Podsumowując otrzymane wyniki dotyczące właściwości optycznych warstw i powłok, przebadano absorpcję materiałów typu p - Cu_2O , oraz typu n - ZnO , CeO_2 , a także perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Zbadano absorpcję optyczną, transmitancję, a także wyznaczono przerwę optyczną dla różnych grubości warstw Cu_2O i ZnO . Przerwa energetyczna, która jest równa przerwie optycznej wynosi 1.92 eV dla Cu_2O oraz 3.12 eV dla ZnO . Warstwa Cu_2O wykazała bardzo wysoką absorpcję optyczną w zakresie promieniowania widzialnego (85 %) oraz możliwość wykorzystania jej jako materiał absorbujący w zakresie długości fal od 400 do 800 nm.

ZnO , podobnie jak Cu_2O , wykazało możliwość wykorzystania jako materiał absorbujący w zakresie długości fal od 420 do 800 nm.

Perowskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ charakteryzuje się absorpcją w zakresie długości fali od 380 do 1400 nm, a wyznaczona przerwa energetyczna wynosi 1.9 eV. W przypadku warstwy CeO_2 , wyznaczona, za pomocą równania Kubelka-Munka, przerwa energetyczna wynosi 3.05 eV. CeO_2 , ze względu na swoją dużą przerwę energetyczną (3.05 eV), podobnie jak ZnO będzie efektywnie absorbować tylko fale o długościach krótszych od 410 nm, czyli będzie absorbować światło ultrafioletowe (UV), ale będzie słabo absorbować światło widzialne i nie będzie absorbować światła podczerwonego.

Ze względu na tę właściwość, CeO_2 może być użyteczny w aplikacjach, które wymagają blokowania promieniowania UV, takich jak powłoki ochronne, filtry UV czy w technologii fotokatalizy, gdzie absorpcja UV może prowadzić do wygenerowania elektronów, które mogą przyspieszyć reakcje chemiczne.

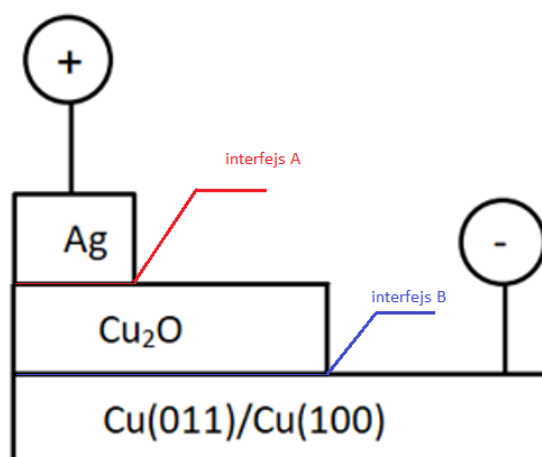
Dalsze badania nad właściwościami absorpcji optycznej CeO_2 powinny uwzględniać zakres promieniowania UV, aby lepiej zrozumieć jego skuteczność jako materiału blokującego UV.

6. Rodzaje wytworzonych ogniw słonecznych

6.1 Dioda Schottky'ego– $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$

W wyniku elektroosadzania warstw tlenku miedzi (I) na podłożach $\text{Cu}(100)$ oraz polikrystalicznej miedzi - Cu uzyskano funkcjonalne ogniwa słoneczne o bardzo niskiej sprawności. Strukturę ogniwa słonecznego stanowiło połączenie metal- półprzewodnik, czyli dioda Schottky'ego (Rysunek 92). Porównano ogniwo słoneczne $\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(100)$ oparte

na miedzi monokrystalicznej oraz ogniwo Ag/Cu₂O/Cu na oparte na miedzi polikrystalicznej. Warstwy Cu₂O ogniwa miały taką samą grubość i wynosiły 650 nm.



Rysunek 92. Schemat ogniwa Ag/Cu₂O/Cu(100)/Ag/Cu₂O/Cu

Wydajność ogniw słonecznych z barierą Schottky'ego Cu/Cu₂O pozostaje znacznie poniżej wartości teoretycznej. Uzyskane sprawności teoretyczne wynoszą kolejno 0.16 % oraz 0.41 %, a eksperymentalne 0.02 % w przypadku Ag/Cu₂O/Cu oraz 0.09 % w przypadku Ag/Cu₂O/Cu(100). Aby uzupełnić interfejsy pojedynczego ogniwa słonecznego, górna elektroda z pasty srebrnej (TAAB, S 270) została nadrukowana na warstwie Cu₂O. Warstwa Cu₂O służy jako wspólna warstwa aktywna dla dwóch elektrod.

Ogniwa słoneczne zostały przykryte metalową przesłoną 3 x 3 mm, w celu dostosowania obszaru aktywnego do powierzchni 0.09 cm². Teoretyczny model charakterystyki prądowo-napięciowej dla ogniwa słonecznego metal-półprzewodnik-nanostruktura-metal został wykorzystany do obliczeń (Równania 43-47). Dla uproszczenia obliczeń przyjęto uniwersalne podejście teoretyczne oparte na fotonice i stratach spowodowanych niepełnym załamaniem i odbiciem światła. Prąd ogniwa słonecznego metal-półprzewodnik-metal w funkcji napięcia można wyrazić następująco [37] [185] [186]:

$$I(U) = \sum_{i=1}^2 [I_i \cdot (\text{Exp} \left\{ \frac{q \cdot [U - I(U) \cdot R_i^s]}{k_B \cdot T \cdot n_i} \right\} - 1) + \frac{U - I(U) \cdot R_i^s}{R_i^{\text{sh}}}] - I_{\text{sc}} \quad (43)$$

$$I_i = A_i \cdot A_i^{**} \cdot T^2 \text{Exp}[-E_i^{\text{SBH}} / (k_B \cdot T)] \quad (44)$$

$$I_{sc} = Q \cdot \{1 - [(1 - R) \cdot L + R]\} \cdot [1 - \text{Exp}(-\alpha \cdot d)] \cdot q \cdot n_{ph}(E_g) \quad (45)$$

$$Q = Q_{cell} + Q_{col} \quad (46)$$

$$Q_{col} = (1 + L/2) \frac{(1-R)^2}{m}; \quad L = 1 - \frac{\sqrt{n^2-1}}{n}; \quad R = \frac{n-1}{n+1} \quad (47)$$

gdzie:

$I(U)$ - prąd całkowity,

U - napięcie,

I_{sc} - prąd zwarcia,

i - liczba interfejsów,

I_i - efektywny prąd nasycenia,

q - ładunek elementarny,

k_B - stała Boltzmana,

T - temperatura,

n_i - współczynnik doskonałości,

R_i^{sh} - opór równoległy,

R_i^s - opór szeregowy,

A_i - powierzchnia detektora,

A_i^{**} - stała Richardsona,

E_i^{SBH} - wysokość bariery Schottky'ego,

d - grubość warstwy absorpcyjnej,

$n_{ph}(E_g)$ - liczba fotonów na sekundę na jednostkę powierzchni pojedynczego złącza, których energia jest wystarczająca do wytworzenia par dziura-elektron w warstwie półprzewodnikowej.

Q - całkowita sprawność fotowoltaiczna,

Q_{cell} - sprawność zbierania zdefiniowana jako stosunek nośników przechodzących przez obwód do tych, które zostały wygenerowane w warstwie,

Q_{col} - sprawność kolektora (równanie 47),

R - współczynnik odbicia,

$1 - R$ - sprawność kolektora przez dwie płaszczyzny graniczne, która jest podana przez równanie,

$(1 - R) \cdot L$ - strata związana z procesem fluorescencji,

m - liczba części zawierających równą liczbę fotonów,

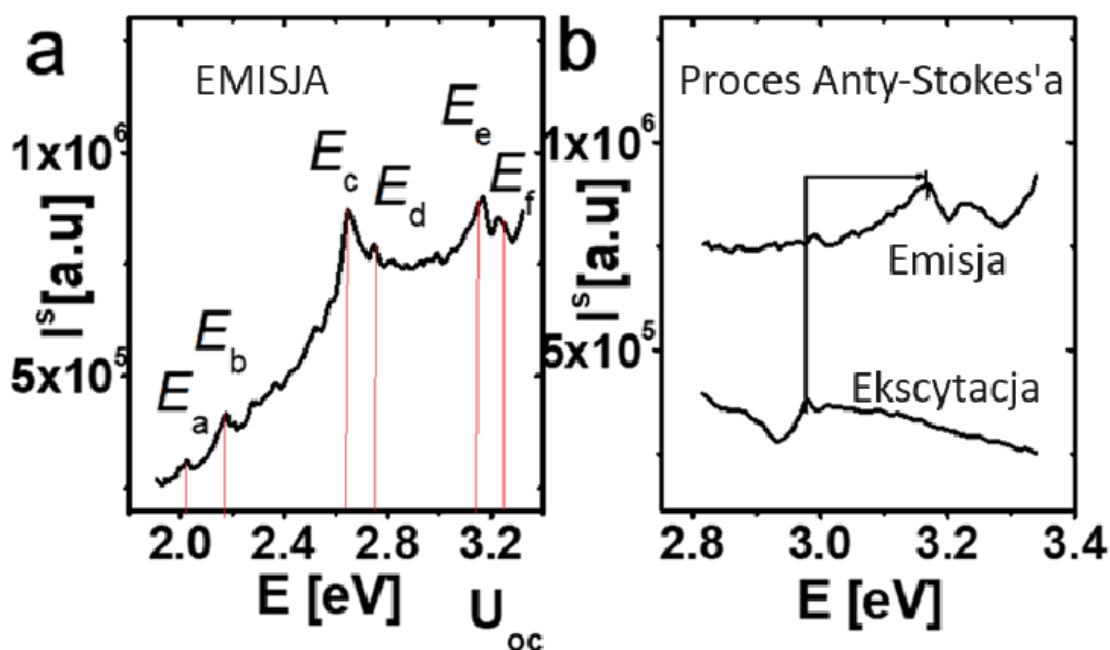
n - współczynnik załamania światła półprzewodnika,

α - stała absorpcji,

E_g - przerwa energetyczna,

Analizując widmo emisji interfejsu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(100)$ (Rysunek 93, Rysunek 94) obserwujemy dwa piki zlokalizowane odpowiednio przy $E_a \sim 2.03$ eV i $E_b \sim 2.17$ eV oraz cztery piki wokół

$E_c \sim 2.65$ eV, $E_d \sim 2.74$ eV, $E_e \sim 3.17$ eV i $E_f \sim 3.23$ eV. Różnica energii między pozycjami maksimum pasm emisji i widm wzbudzenia wynosi ~ 0.16 eV spowodowana jest procesem anti-Stokes'a. Wynik jest zgodny z rozważaniami teoretycznymi dla pików gęstości stanów dla Cu_2O [37] [185] [186]. Przesunięcie anti-Stokes'a może zostać wykorzystane jako wskaźnik absorpcji fononów przez niektóre elektrony przeniesione na najwyższy poziom. Przesunięcie anti-Stokes'a wynosi około 0.16 eV.

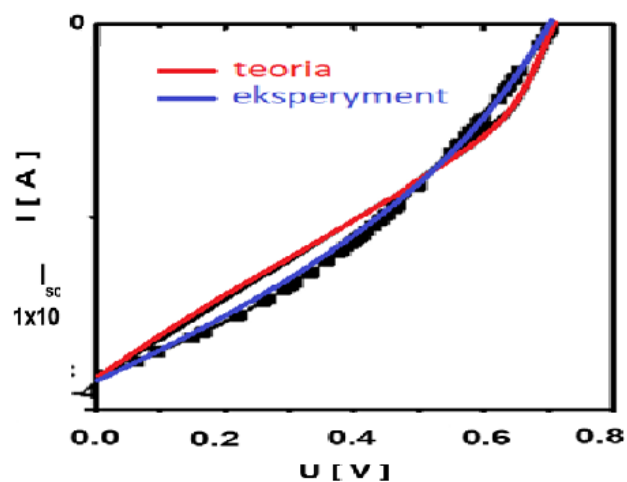


Rysunek 93. a) Widmo emisji fluorescencji i proces emisji anti-Stokes'a pomiędzy zaabsorbowanymi i wyemitowanymi fotonami interfejsu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(100)$, b) Widma emisji fluorescencji i wzbudzenia interfejsu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$

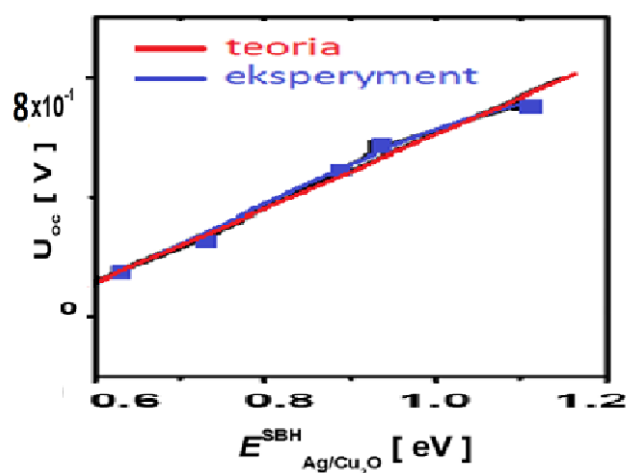
Parametry modelu zostały przedstawione w tabeli (Tabela 23). Analizując charakterystykę prądowo-napięciową oraz eksperymentalną charakterystykę prądowo-napięciową (Rysunek 94) wyznaczoną z przedstawionego modelu (równanie 43-47), można zaobserwować, że zależy ona liniowo od wysokości bariery Schottky'ego (Rysunek 95). Wynika to z faktu, że złącze prostownicze (homogeniczne) istnieje na interfejsie B - $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ w przypadku dolnej warstwy. W przypadku warstwy przedniej, niejednorodne (prostownicze) złącze istnieje na interfejsie A między warstwami srebra i Cu_2O (Rysunek 92). Z tego powodu wynik teoretyczny pokrywa się z krzywą eksperymentalną. Wyznaczone wartości parametrów ogniwa słonecznego, zostały zebrane w tabeli (Tabela 24). Współczynniki determinacji dla dopasowanych danych są znacznie większe niż 0.98.

Tabela 23. Parametry modelu ogniwa słonecznego metal-półprzewodnik-nanostruktura-metal dla warstwy $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(100)$

$i = 2 (= \text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu})$	$A_{\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}} = 10^{-6}$	$A_{\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}}^{**} = 1.2 \cdot 10^6 \text{Am}^{-2}\text{K}^{-2}$	$E_{\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{SBH}} = 1.1\text{eV}$
$k_B T = 0.026 \text{ eV}$	$A_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}}^{**} = 0.8 \cdot 10^6$	$E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}}^{\text{SBH}} = 1.4\text{eV}$	$E_g = 2.1\text{eV}$
$n_{\text{ph}}(E_g) = 5 \cdot 10^{21} \text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$	$n = 2.54$	$L = 0,08, m = 5$	$Q_{\text{col}} = 0.06$
$Q_{\text{cell}} = 0.22$	$Q = 0.28 [\text{cm}^{-1}]$	$n_{\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}} = 1.35$	$R_{\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{sh}} = 10\text{k}\Omega$
$R_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}}^{\text{sh}} = 44 \text{ k}\Omega$	$R_{\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{s}} = 50 \Omega$	$R_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}}^{\text{s}} = 100 \Omega$	$R = 0.43$



Rysunek 94. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa słonecznego $\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(100)$



Rysunek 95. Napięcie obwodu otwartego jako funkcja liniowa wysokości bariery Schottky'ego dla interfejsu $\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}$ ogniwa słonecznego $\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$

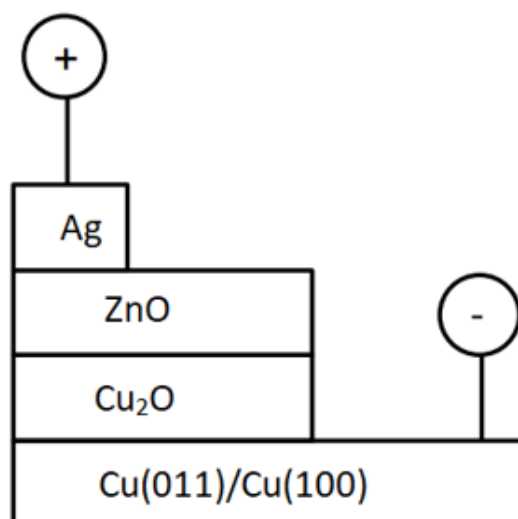
Uzyskana sprawność ogniwa wynosi 0.02 % w przypadku Ag/Cu₂O/Cu oraz 0.09 % w przypadku Ag/Cu₂O)/Cu(100). Wykazano, że ogniwo słoneczne Ag/Cu₂O)/Cu(100) oparte na miedzi monokrystalicznej ma lepsze parametry niż ogniwo słoneczne Ag/Cu₂O)/Cu oparte na miedzi polikrystalicznej.

Tabela 24. Parametry ogniw słonecznych dwóch urządzeń opartych na tych samych grubościach warstw Cu₂O

Struktura ogniwa	Napięcie obwodu otwartego [V]	Gęstość prądu zwarcia (J _{sc}) [uA/cm ²]	Współczynnik wypełnienia (FF)	Teoretyczna sprawność ogniwa (η) [%]	Eksperymentalna sprawność ogniwa (η) [%]
Ag/Cu ₂ O/Cu	0.26 ± 0.02	1.32 ± 0.13	0.47 ± 0.03	0.16 ± 0.01	0.02 ± 0.01
Ag/Cu ₂ O)/Cu(100)	0.71 ± 0.03	9.26 ± 0.23	0.42 ± 0.03	0.41 ± 0.01	0.09 ± 0.02

6.2 Heterozłączowe ogniwa słoneczne Cu₂O/ZnO

Heterozłączowe ogniwa słoneczne na bazie tlenku cynku oraz tlenku miedzi (I) zostały wytworzone metodami elektrodepozycji zgodnie z parametrami ustalonymi w poprzednich rozdziałach.



Rysunek 96. Schemat heterozłączowego ogniwa ZnO/Cu₂O

Warstwy ZnO i Cu₂O zostały wykorzystane odpowiednio jako półprzewodniki typu *n* i *p* do wytworzenia funkcjonalnych ogniw fotowoltaicznych opartych na strukturach heterozłącza Ag/ZnO/ Cu₂O /Cu(100) oraz Ag/ZnO/ Cu₂O /Cu (Rysunek 96). Rozmiary krystalitów ZnO i Cu₂O wynoszą odpowiednio 25.4 nm oraz 69 nm. Wydajność takich struktur można dostosowywać krok po kroku, stosując różne grubości warstw Cu₂O, aby osiągnąć wartości sprawności η do 0.11 %. Standardowy model diody i wysoka wydajność urządzenia wskazują na nowe spojrzenie i nowe możliwości projektowania dla wysokowydajnych ogniw słonecznych i pokazują, że typ struktury metal-półprzewodnik daje możliwość utworzenia funkcjonalnego ogniwa słonecznego. We wszystkich ogniwach grubość warstwy ZnO wynosiła 250 nm. Górne elektrody z pasty srebrnej (TAAB, S 270) zostały nadrukowane z tyłu ZnO, grubość warstwy półprzewodnika typu *p* – tlenku miedzi (I), zmieniała się od 350 nm do do 9650 nm (Tabela 4, str. 58).

W celu zoptymalizowania grubości ogniwa, konieczne jest określenie najbardziej efektywnej grubości warstwy Cu₂O (Rysunek 97). Zgodnie z równaniem diody, charakterystykę prądowo-napięciową oświetlonego ogniwa słonecznego można zapisać jako:

$$I(U) = I_0^{eff} \cdot \left[\text{Exp}\left(\frac{q \cdot U}{k_B \cdot T \cdot n^{eff}}\right) - 1 \right] - I_{sc} \quad (48)$$

gdzie:

$I(U)$ - całkowity prąd w temp pokojowej, n^{eff} - współczynnik dopasowania.

U - napięcie, q - ładunek elementarny,

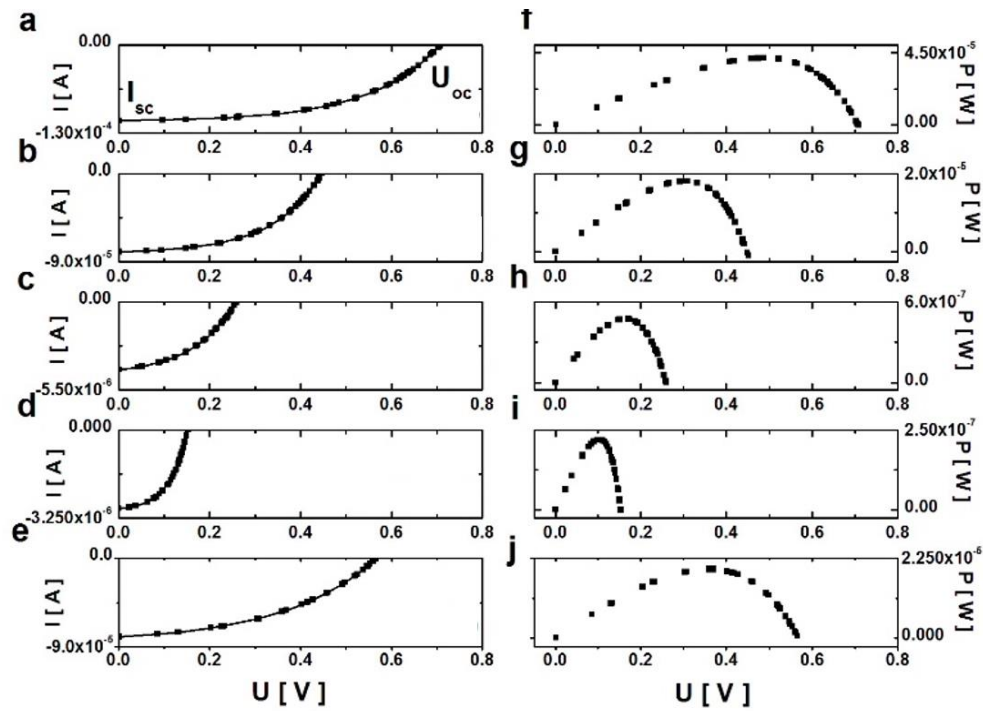
I_{sc} - prąd zwarcia, k_B - stała Boltzmanna,

I_0^{eff} - efektywny prąd ciemny, T - temperatura bezwzględna,

W równaniu powyższym wpływ prądów omowych i rekombinacyjnych jest uwzględniony w parametrach: I_0^{eff} and n^{eff} .

Eksperymentalne oraz teoretyczne krzywe zostały zebrane dla ogniw słonecznych Ag/ZnO/Cu₂O(d)/Cu(100) na rysunku (Rysunek 97). Wpływ grubości warstwy Cu₂O na kształt charakterystyk prądowo-napięciowych i mocowo-napięciowych został zbadany poprzez

analizę przesunięcia napięcia obwodu otwartego (U_{oc}). Charakterystyki prądowo-napięciowe warstw wykazują duże różnice. Przesunięcie wartości napięcia obwodu otwartego jest spowodowane różnicą grubości między warstwami Cu_2O . Wyznaczone parametry ogniw słonecznych podano w tabeli (Tabela 25).

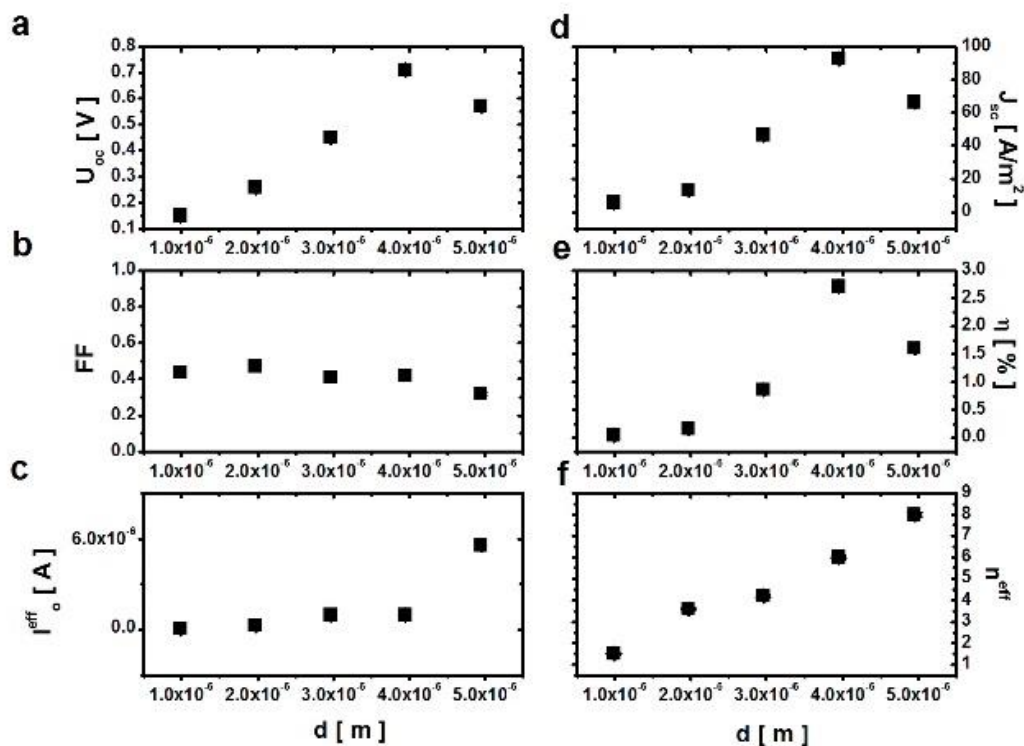


Rysunek 97. Charakterystyki prądowo-napięciowe ogniw słonecznych $Ag/ZnO/Cu_2O/Cu(100)$ w funkcji czasu elektroosadzania (a, b, c, d, e) oraz ich krzywe mocowo-napięcie (f, g, h, i, j). Grubość warstw Cu_2O wynosiła 9650 nm, 4650 nm, 2300 nm, 650 nm, 350 nm dla wykresów a, b, c, d, e oraz f, g, h, i, j. Krzywe eksperymentalne (linia przerywana) i teoretyczne (linia ciągła)

Tabela 25. Wyznaczone parametry ogniw słonecznych $Ag/ZnO/Cu_2O/Cu(100)$

Grubość warstwy Cu_2O [nm]	Napięcie obwodu otwartego (U_{oc}) [V]	Gęstość prądu zwarcia (J_{sc}) [$\mu A/cm^2$]	Współczynnik wypełnienia (FF)	Teoretyczna Sprawność ogniwa (η) [%]	Eksperymentalna Sprawność ogniwa (η) [%]
350	0.27 ± 0.03	23.10 ± 0.12	0.39 ± 0.03	0.04 ± 0.01	0.01 ± 0.02
650	0.25 ± 0.05	32.10 ± 0.15	0.42 ± 0.03	0.16 ± 0.01	0.02 ± 0.02
2300	0.23 ± 0.07	55.15 ± 0.24	0.41 ± 0.02	0.86 ± 0.01	0.05 ± 0.02
4650	0.51 ± 0.10	130.60 ± 0.31	0.43 ± 0.02	2.71 ± 0.01	0.11 ± 0.02
9650	0.43 ± 0.11	91.00 ± 0.29	0.41 ± 0.02	1.6 ± 0.01	0.07 ± 0.02

Analiza charakterystyk prądowo-napięciowych prowadzi do otrzymania różnych wartości efektywnych parametrów słonecznych (Rysunek 98). Na podstawie tego modelu można dopasować dane eksperymentalne do przebiegów teoretycznych i uzyskać wartości parametrów efektywnych (równanie 48, str. 121).

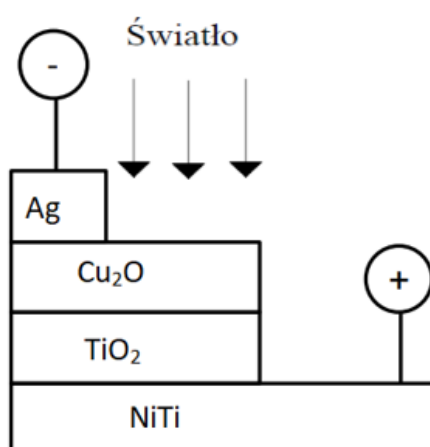


Rysunek 98. Parametry ogniwa słonecznego w funkcji grubości warstwy Cu_2O dla $\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$. a) Napięcie obwodu otwartego, b) Współczynnik wypełnienia (FF), c) Efektywny prąd nasycenia, d) Gęstość prądu zwarcia, e) Sprawność, f) Efektywny współczynnik idealności

Analiza wartości podanych w tabeli (Tabela 25) pokazuje, że wartości parametrów elektrycznych zależą od grubości warstwy Cu_2O (Rysunek 98). Dla typowego heterozłączonego ogniwa słonecznego na bazie $\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Cu}(100)$ optymalne wartości grubości warstwy Cu_2O wynoszą około 4650 nm. Teoretyczna wydajność ogniw słonecznych wynosi od 0.04 do 2.71 %, natomiast odpowiadające im wartości eksperymentalne wynoszą od 0.01 do 0.11 %. Wszystkie wartości parametrów ogniwa słonecznego zależą od grubości warstwy Cu_2O .

6.3 Heterozłączone ogniwa słoneczne $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

Heterozłączone ogniwa słoneczne o odwróconej strukturze (Rysunek 99) powstały w wyniku naniesienia warstw Cu_2O na pasywowane podłoże NiTi. Warstwy TiO_2 oraz Cu_2O zostały użyte odpowiednio jako półprzewodniki typu *n* i *p* do wytworzenia funkcjonalnych ogniw fotowoltaicznych opartych na strukturach heterozłącza NiTi/ TiO_2 / Cu_2O /Ag. Do wyznaczenia charakterystyk prądowo – napięciowych (Rysunek 99) został zastosowany model standardowy (Równania 1-3, str. 14.)



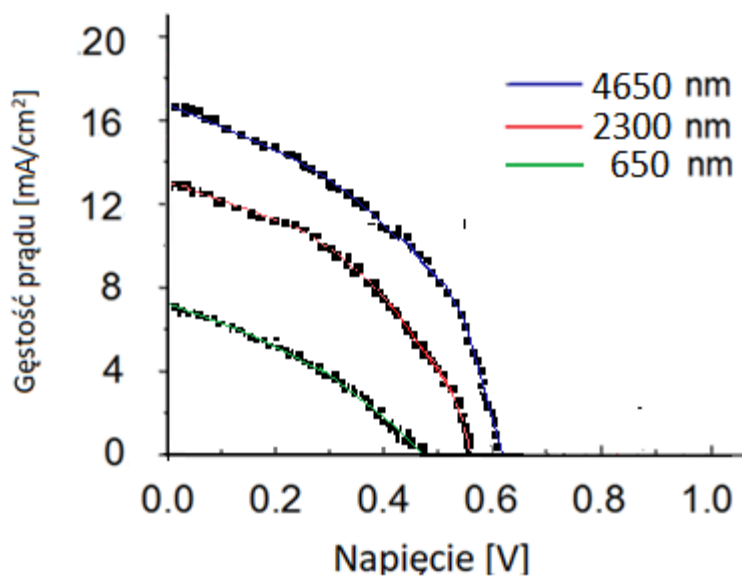
Rysunek 99. Schemat ogniwa $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

Dla wytworzonych ogniw słonecznych, grubość warstwy zmieniała się tylko w przypadku warstwy Cu_2O i wynosiła kolejno: 650 nm, 2300 nm oraz 4650 nm, a w przypadku warstwy dwutlenku tytanu była stała i jej grubość wynosiła 5 nm. Uzyskane charakterystyki prądowo – napięciowe przedstawiono na rysunku (Rysunek 100), a wyznaczone wartości parametrów ogniw słonecznych przedstawiono w tabeli (Tabela 26). W przypadku warstwy Cu_2O o grubości 9650 nm – nie udało się uzyskać charakterystyki prądowo – napięciowej. Wynika to z kilku czynników m.in. z efektywności transportu ładunku. W przypadku grubszej warstwy istnieje większe prawdopodobieństwo rekombinacji ładunku, występowania zjawisk powierzchniowych i objętościowych, grubsze warstwy mogą też wykazywać większą liczbę defektów wewnętrznych i niejednorodności, które negatywnie wpływają na transport ładunku. Kolejnym czynnikiem jest stres mechaniczny i naprężenia, oraz problemy

z jednorodnością warstw. Utrzymanie jednorodności i jakości grubszych warstw jest znacznie trudniejsze podczas procesu elektrodopozycji.

Istotnym czynnikiem jest także pokazana absorpcja oraz transmitancja zależna od grubości warstw Cu_2O (Rysunek 80, Rysunek 81, Str. 106). Transmitancja maleje wraz ze wzrostem grubości warstwy absorbującej, co wynika z podstawowych zasad interakcji światła z materiałem i jest opisana przez prawo Beer-Lamberta.

Podsumowując, ograniczenia w uzyskaniu charakterystyk prądowo-napięciowych dla grubszych warstw tlenku miedzi (I) mogą wynikać z kombinacji wyżej wymienionych czynników, które wpływają na efektywność zbierania i transportu ładunków w materiale.



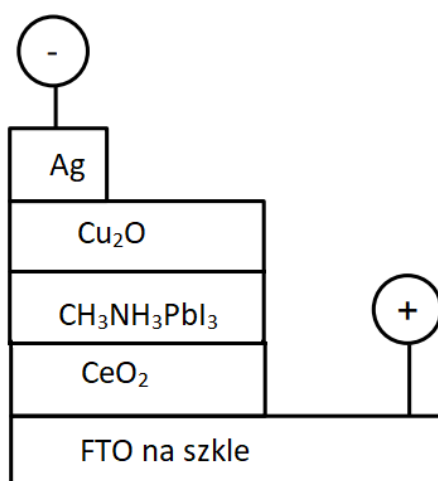
Rysunek 100. Charakterystyki prądowo - napięciowe dla warstw $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ o różnej grubości

Tabela 26. Parametry ogniw słonecznych TiO_2/Cu_2O . Grubość warstwy dwutlenku tytanu wynosiła 5nm

Grubość warstwy Cu_2O [nm]	Napięcie obwodu otwartego (U_{oc}) [V]	Gęstość prądu zwarcia (J_{sc}) [mA/cm ²]	Współczynnik wypełnienia (FF)	Sprawność ogniwa (η) [%]
650	$0.51 \pm 0,07$	67.53 ± 0.17	0.41 ± 0.02	0.12 ± 0.02
2300	$0.57 \pm 0,10$	103.62 ± 0.33	0.42 ± 0.02	0.20 ± 0.01
4650	$0.58 \pm 0,11$	107.01 ± 0.29	0.41 ± 0.02	0.23 ± 0.02
9650	-	-	-	-

6.4 Ogniwo PSC - $Cu_2O/CH_3NH_3PbI_3/CeO_2$

W niniejszym rozdziale została przedstawiona koncepcja ogniwa PSC (Perovskite Solar Cell - ogniwo słoneczne na bazie perowskitu (Rysunek 101).



Rysunek 101. Schemat ogniwa PSC

Przeprowadzone badania pokazały, iż powłokę tlenku ceru (IV) CeO_2 można zastosować w ogniwach fotowoltaicznych jako Elektron Transport Layer (ETL). Do najistotniejszych cech powalających na takie wykorzystanie należą m.in.:

1. **Wysoka przewodność elektronowa:** CeO_2 charakteryzuje się dobrą przewodnością elektronową dzięki obecności stanów walencyjnych ceru +4 oraz +3. Te właściwości mogą sprzyjać efektywnemu transportowi elektronów między warstwą aktywną a elektrodą.
2. **Stabilność chemiczna i termiczna:** Tlenek ceru (IV) jest znanym materiałem o wysokiej stabilności chemicznej i termicznej, co jest kluczowe dla trwałości ogniw fotowoltaicznych. Może to przyczynić się do poprawy niezawodności i żywotności urządzenia.
3. **Dobre właściwości interfejsu:** Badania pokazały, że możliwe jest uzyskanie jednorodnych powłok CeO_2 o kontrolowanej grubości i bez pęknięć, co jest istotne dla zapewnienia dobrego kontaktu między ETL, a warstwą aktywną. Dobre właściwości interfejsu mogą zmniejszyć straty związane z rekombinacją nośników ładunku na granicach warstw.
4. **Potencjał zeta i stabilność koloidalna:** Wartości potencjału zeta wskazują na dobrą stabilność koloidalną zawiesiny CeO_2 , co jest kluczowe dla procesu elektroforezy. Stabilna zawiesina umożliwia równomierne nanoszenie powłok, co przekłada się na wysoką jakość warstwy ETL.
5. **Regulacja właściwości optycznych i elektrycznych:** Analiza XPS potwierdziła obecność dominującego stanu walencyjnego Ce(IV) w powłoce, co może mieć wpływ na właściwości optyczne i elektryczne warstwy ETL. Możliwość dostosowania tych właściwości przez kontrolę składu chemicznego i parametrów procesu może być wykorzystana do optymalizacji efektywności ogniw.
6. **Odporność na aglomerację:** Wyniki badań sugerują, że przy optymalnych warunkach osadzania można uzyskać powłoki CeO_2 o małej średnicy cząstek i niskiej tendencji do aglomeracji. Jest to ważne dla zachowania wysokiej powierzchni aktywnej ETL i zapewnienia efektywnego transportu elektronów.
7. **Kompatybilność z innymi materiałami:** CeO_2 może być skutecznie naniesiony na różne podłoża, co pokazuje jego kompatybilność z innymi materiałami używanymi w ogniwach fotowoltaicznych. Ta cecha jest istotna w kontekście budowy wielowarstwowych struktur, gdzie harmonijna współpraca między poszczególnymi warstwami decyduje o wydajności całego urządzenia.

Podsumowując, tlenek ceru (IV) ze względu na swoje właściwości elektryczne, stabilność chemiczną i termiczną, a także zdolność do tworzenia jednorodnych i stabilnych powłok, jest obiecującym materiałem do zastosowania jako warstwa transportująca elektrony (ETL) w zaproponowanym ogniwie słonecznym.

Warstwę transportującą dziury (HTL) stanowi warstwa Cu_2O wytworzona metodą elektroosadzania. Na podstawie przeprowadzonych badań, można stwierdzić, że tlenek miedzi (II) (Cu_2O) ma kilka kluczowych cech, które czynią go doskonałym kandydatem na warstwę transportującą dziury (HTL):

1. **Optymalna szerokość przerwy energetycznej:** Cu_2O posiada szerokość przerwy energetycznej około 2 eV, co jest idealne do absorpcji światła w zakresie widzialnym. Ta właściwość umożliwia efektywną generację nośników ładunku (dziur) w warstwie aktywnej ogniwa słonecznego.
2. **Wysoka ruchliwość dziur:** Badania wskazują, że Cu_2O charakteryzuje się wysoką ruchliwością dziur, co jest niezbędne dla skutecznego transportu dziur do elektrody zbierającej. Wysoka ruchliwość dziur przekłada się na lepsze parametry prądowo-napięciowe ogniwa.
3. **Dobra adhezja do różnych podłoży:** Elektrolityczne osadzanie Cu_2O na różnych podłożach wykazuje dobrą adhezję, co jest kluczowe dla stabilności mechanicznej i elektrycznej interfejsów w ogniwie. Dobra adhezja zapewnia także minimalizację strat na interfejsach, co jest ważne dla efektywności ogniwa.
4. **Możliwość kontroli nad procesem osadzania:** Optymalne warunki elektrodepozycji, takie jak natężenie prądu i czas osadzania, umożliwiają kontrolę nad grubością warstw Cu_2O oraz wielkością krystalitów. Daje to możliwość dopasowania właściwości warstwy HTL do konkretnych wymagań ogniwa.
5. **Struktura krystaliczna sprzyjająca transportowi dziur:** Analiza rentgenowska potwierdziła obecność fazy Cu_2O w postaci kuprytu, która ma korzystną strukturę krystaliczną dla transportu dziur. Regularna struktura krystaliczna może przyczynić się do zmniejszenia miejsc rekombinacji nośników ładunku, co jest korzystne dla wydajności ogniwa.
6. **Zgodność z szerokim zakresem podłoży:** Cu_2O może być osadzany na różnorodnych podłożach, co umożliwia elastyczne projektowanie struktury ogniwa oraz integrację z innymi komponentami fotowoltaicznymi. Dzięki temu Cu_2O jest uniwersalnym materiałem HTL, który może być zastosowany w wielu typach ogniw fotowoltaicznych.

7. **Dobre właściwości optyczne:** Warstwy Cu_2O charakteryzują się wysoką absorpcją światła w zakresie widma od 400 do 800 nm, co jest korzystne dla zwiększenia ilości generowanych nośników ładunku w warstwie aktywnej.

Warstwę aktywną ogniwa stanowi perowskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ otrzymany metodą powlekania wirowego. W celu wytworzenia funkcjonalnego ogniwa zastosowano warstwy i powłoki o najmniejszej grubości, odpowiednio 200 nm oraz 250 nm dla CeO_2 , Cu_2O oraz 1200 nm dla $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Proces technologiczny otrzymania ogniwa PSC został opracowany, jednakże nie udało się otrzymać prawidłowych charakterystyk – prądowo napięciowych. Otrzymanie niesatysfakcjonujących charakterystyk prądowo-napięciowych w opracowanym ogniwie PSC może wynikać z wielu różnych przyczyn związanych zarówno z wyborem materiałów, jak i procesem technologicznym. Poniżej przedstawiono kilka potencjalnych wyjaśnień:

1. **Interfejsy między warstwami:** Nieodpowiednia jakość interfejsów między warstwami CeO_2 (Elektron Transport Layer - ETL), Cu_2O (Hole Transport Layer - HTL), a warstwą bazową $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ może prowadzić do słabej ekstrakcji i transportu nośników ładunku. Niedopasowanie energetyczne między poziomami pracy poszczególnych warstw może utrudniać przepływ elektronów i dziur, co wpływa na charakterystyki prądowo-napięciowe.
2. **Jakość warstwy perowskitowej:** Warstwa $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ może zawierać defekty strukturalne lub nie być jednorodna. Niejednorodności, pęknięcia lub porowatość mogą znacznie zwiększać rekombinację nośników ładunku, zmniejszając efektywność ogniwa.
3. **Grubość i jakość warstw CeO_2 i Cu_2O :** Choć dążenie do minimalizacji grubości warstw jest zrozumiałe z punktu widzenia zwiększenia efektywności i zmniejszenia kosztów produkcji, to jednak zbyt cienkie warstwy mogą nie zapewniać wystarczającej funkcjonalności ogniwa. Może to dotyczyć zarówno niepełnej pokrycia powierzchni, co prowadzi do bezpośredniego kontaktu perowskitu z przeciwną elektrodą, jak i nieefektywnego transportu nośników ładunku.
4. **Proces elektrodepozycji i EPD (Electrophoretic Deposition):** Chociaż obie metody są efektywne dla wielu zastosowań, mogą one również wprowadzać defekty, takie jak nierównomierna grubość, pory czy inne niejednorodności na powierzchni, które negatywnie wpływają na działanie ogniwa.
5. **Rekombinacja nośników ładunku:** Wszelkie niejednorodności w warstwach, nieoptymalne interfejsy oraz defekty mogą sprzyjać zwiększonej rekombinacji nośników ładunku, co bezpośrednio wpływa na obniżenie sprawności ogniwa.

6. **Stabilność materiałów:** Materiały użyte w ogniwie, zwłaszcza organiczno-nieorganiczny perowskit, mogą być niestabilne zarówno chemicznie, jak i fizycznie, co może wpływać na ich długoterminowe zachowanie i efektywność.
7. **Zgodność procesów:** Możliwe, że wybrane metody deponowania poszczególnych warstw nie są w pełni kompatybilne z materiałami lub między sobą, co może prowadzić do uszkodzeń lub niedoskonałości w ogniwie.

W przyszłości, w rozwiązaniu opisanych powyżej problemów może pomóc szeroko zakrojona analiza i charakterystyka interfejsów i warstw perowskitowych. Opracowanie optymalnych technologii i procesów nakładania warstw i powłok oraz analiza wpływu parametrów osadzania na grubość oraz właściwości optyczne warstw pozwoliłyby na znalezienie optymalnego balansu między efektywnością, a stabilnością ogniwa.

III. Dyskusja wyników

W niniejszej pracy podjęta została tematyka stworzenia funkcjonalnego ogniwa słonecznego na bazie tlenku miedzi (I). Podstawowymi kryteriami, jakie musi spełniać funkcjonalne ogniwo słoneczne są: wysoka efektywność energetyczna, długotrwałość, niezawodność, ekonomiczność produkcji oraz relatywna prostota procesu technologicznego. Efektywność ogniwa fotowoltaicznego mierzy się przez jego zdolność do konwersji energii słonecznej na energię elektryczną, gdzie wyższa efektywność oznacza zdolność do przetwarzania większej ilości energii słonecznej na energię elektryczną. Dodatkowo, ogniwa słoneczne powinny wykazywać odporność na zmienne warunki atmosferyczne i korozję, aby zapewnić długotrwałe działanie. Koszt produkcji stanowi także ważny czynnik, który wpływa na dostępność i szerokość zastosowań fotowoltaiki. Zrównoważone podejście do produkcji i eksploatacji ogniw słonecznych, z uwzględnieniem aspektów środowiskowych, to kolejny istotny element w projektowaniu nowoczesnych systemów fotowoltaicznych. Realizacja tych celów wymaga ciągłego rozwijania wiedzy technologicznej i inżynierskiej, skupiającej się na optymalizacji różnych czynników, takich jak wybór materiałów półprzewodnikowych, projektowanie struktury ogniwa, a także dopasowanie charakterystyk ogniwa do spektrum światła słonecznego.

W przypadku niniejszej pracy celem było wytworzenie struktur złożonych z warstw tlenku miedzi (I) oraz połączenie ich z innymi warstwami lub powłokami półprzewodnikowymi w taki sposób, aby uzyskać funkcjonalne ogniwa fotowoltaiczne.

Badania wytworzonej warstwy tlenku miedzi (I) Cu_2O wykazały, że osadzona warstwa, charakteryzuje się obecnością fazy kuprytu, należącego do układu regularnego o grupie przestrzennej $\text{Pn}3\text{m}$ oraz posiada bezpośrednią przerwę energetyczną, wynoszącą 1.9 eV. Analizując właściwości optyczne warstwy Cu_2O stwierdzono, że charakteryzuje się ona wysoką absorpcją światła w zakresie widma od 400 do 800 nm. W przypadku warstw o grubości powyżej 500 nm, stopień absorpcji wynosił od 80 do 95 % (Rysunek 80). Wartości absorpcji warstw gwałtownie spadały przy długościach fal większych niż 700 nm. Transmitancja warstw wzrasta, w zakresie długości fal większych niż 700 nm (Rysunek 80). Wartości te zostały wykorzystane do dokładnego obliczenia przerwy optycznej, która w przypadku półprzewodnika o bezpośredniej przerwie, takiej jaką posiada Cu_2O , jest miarą szerokości

przerwy energetycznej. Z uzyskanych danych (Tabela 21) wynika, że przerwa energetyczna Cu_2O wynosi 1.92 eV. Szerokość przerwy energetycznej ma bezpośredni wpływ na zdolność materiału do absorpcji fotonów i generacji nośników ładunku. W przypadku Cu_2O absorpcja fotonów występuje w zakresie widzialnego promieniowania świetlnego. Jednakże, jeśli chodzi o rekombinację nośników ładunku, która jest kluczowym aspektem w technologiach fotowoltaicznych, ona również zależy od właściwości optycznych danej warstwy. Efektywna absorpcja fotonów prowadzi do generacji nośników ładunku, ale jeśli proces rekombinacji jest zbyt szybki, nośniki ładunku nie zdążą zostać wykorzystane do generacji prądu zanim zredukują swoją energię przez rekombinację [30]. Z tego powodu, wysoka absorpcja fotonów, jaką wykazują Cu_2O musi być równoważona z efektywnym transportem nośników ładunku, tak aby zapobiec szybkiej rekombinacji i zwiększyć wydajność. W kontekście analizy warstwy Cu_2O , badania wykazały mniejszą przerwę energetyczną wynoszącą 1.92 eV w porównaniu do wartości 2.1 eV opisywaną w literaturze (Tabela 21). Może to wpływać na zwiększenie rekombinacji radiacyjnej oraz rekombinacji przez centra. Wynika z tego, że warstwa Cu_2O o takiej przerwie może być niepożądana, choć z drugiej strony zmniejszenie szerokości przerwy może powodować absorpcję fotonów o mniejszej energii (większa długości fali), co również może prowadzić do zwiększenia efektywności absorpcji w szerokim zakresie spektralnym. Pojawia się zatem pytanie, który proces jest procesem dominującym i determinującym właściwości warstwy Cu_2O .

Podsumowując, właściwości optyczne warstwy Cu_2O można powiedzieć, że charakteryzują się wysoką absorpcją fotonów i zmniejszoną szerokością przerwy energetycznej, co może mieć znaczący wpływ na proces rekombinacji i ogólną wydajność urządzeń fotowoltaicznych. Aby maksymalizować tę wydajność, konieczne jest zastosowanie strategii, która zrównoważy te właściwości z efektywnym transportem nośników ładunku, dla warstw Cu_2O o różnych grubościach.

Przerwa energetyczna (E_g) w pracy została określona jako przerwa optyczna (Tabela 21) i odnosi się do różnicy energii pomiędzy najwyższym wypełnionym stanem energetycznym w paśmie walencyjnym, a najniższym niezajętym stanem energetycznym w paśmie przewodnictwa. Przerwa optyczna określa minimalną energię, którą foton musi dostarczyć, aby spowodować przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia.

W półprzewodnikach bezpośrednich, przerwa optyczna i przerwa energetyczna są równoważne, ponieważ elektron może zostać przeniesiony z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia przez pojedynczy foton bez zmiany pędu. W związku z powyższym wyznaczona przerwa optyczna jest dalej określana jako przerwa energetyczna E_g . Tak wyznaczona średnia przerwa energetyczna wynosi 1.92 eV (Tabela 21).

Efektywność i rodzaj rekombinacji są związane z ilością defektów w materiale. Aby zminimalizować ich negatywny wpływ, należy wytworzyć warstwę o zmniejszonej ilości defektów oraz z mniejszą ilością naprężeń, które zależą od grubości warstwy. W tym celu proces otrzymania warstwy musi być starannie kontrolowany. Badania wykazały (Tabela 12), że zbyt wysokie natężenie prądu i długie czasy osadzania prowadzą do niejednorodności warstw. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że grubość warstwy i wielkość kryształitów zależą od natężenia prądu i czasu osadzania, tj. warstwy stają się grubsze, a wielkość kryształitów rośnie przy zwiększonym natężeniu prądu i dłuższym czasie osadzania. Natomiast grubość warstwy i wielkość kryształitów nie zależą od podłoża, na którym są osadzone (Tabela 13, Tabela 14). Niezależnie od podłoża, osadzone warstwy Cu_2O mają strukturę polikrystaliczną (Rysunek 59, Rysunek 60). Mechanizm wzrostu warstw określony został jako mechanizm Stranskiego-Krastanowa, w którym w początkowej fazie warstwa osadza się równomiernie na całej powierzchni, a w kolejnym etapie następuje rozrost niesymetryczny warstwy. Mechanizm ten może wynikać z obecności punktu krytycznego, dla którego zmieniają się charakterystyki napięciowe procesu osadzania. Mechanizm ten nie był badany w pracy, natomiast prace dostępne w literaturze wskazują, że warunki procesu stałoprądowego wymuszają zmianę potencjałów między elektrodami, co może istotnie zaburzyć proces osadzania [27]. Wykazano także, że w warunkach elektroosadzania nie można uzyskać warstwy grubszej niż 10 μm , a wydłużanie czasu osadzania powoduje jedynie rozrost kryształitów, przy równoczesnym zwiększeniu chropowatości powierzchni (Tabela 11). Stwierdzono również, że opisanymi technikami wytwarzania warstw półprzewodnikowych, nie można otrzymać ich epitaksjalnego wzrostu.

Dla wszystkich warstw i powłok przeprowadzona została analiza jakościowa XRD, analiza jakościowa i ilościowa EDS oraz analiza XPS. Analiza EDS wskazała możliwość obecności fazy Cu_2O , co ostatecznie zostało potwierdzone poprzez analizę XPS. Faza Cu_2O była obserwowana niezależnie od zastosowanych parametrów osadzania (Tabela 15, Tabela 16).

Kolejnym etapem pracy była charakterystyka warstw ZnO. Tlenek cynku należy do układu heksagonalnego o grupie przestrzennej $P6_3mc$. Charakteryzuje się bezpośrednią przerwą energetyczną wynoszącą 3.15 eV. Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość sterowania procesem elektrochemicznego osadzania tlenku cynku na różnych podłożach poprzez zmianę parametrów osadzania, takich jak natężenie prądu i czas osadzania. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że natężenie prądu wpływa na grubość powstałej warstwy i wielkość krystalitów. Największa grubość warstwy wynosiła 250 nm, wielkość krystalitów wynosiła 27 nm (Tabela 10). Krystality o wielkości 27 nm uzyskano przy najwyższym natężeniu prądu i najkrótszym czasie osadzania. Stwierdzono, że mechanizm wzrostu warstw jest zgodny z modelem Volmera-Webera. Kluczowym aspektem procesu było utrzymanie odpowiednich warunków osadzania, ponieważ dłuższy czas osadzania prowadził do oderwania warstwy od podłoża. Można sądzić, że jest określony punkt nasycenia, który jest skutkiem nagromadzenia naprężeń w warstwie, po przekroczeniu którego dalsze osadzanie nie jest korzystne, co znajduje potwierdzenie w literaturze [81] [43].

Analiza rentgenowska XRD wykazała obecność fazy tlenku cynku (ZnO) o strukturze heksagonalnej i grupie przestrzennej $P6_3mc$. Analiza XPS potwierdziła obecność fazy tlenku cynku (ZnO), a uzyskane wyniki wskazują na poprawność procesu elektrochemicznego osadzania.

Dodatkowo, pomiary chropowatości powierzchni sugerują, że charakterystyka podłoża wpływa na chropowatość powstałych warstw, co ma potencjalne znaczenie dla efektywności ogniw słonecznych. Analiza przeprowadzona na warstwach ZnO osadzonych na podłożu FTO pozwoliła na zrozumienie zachowania tlenku cynku jako materiału absorbującego w zakresie długości fal od około 420 do 800 nm. Wszystkie warstwy charakteryzowały się silną absorpcją w tym zakresie, z wyraźnym maksimum w okolicach 530 nm, co potwierdza potencjalną skuteczność tlenku cynku w zastosowaniach związanych z absorpcją światła. Przy długościach fal większych niż 540 nm, wartości absorpcji warstw ZnO gwałtownie spadały. Transmitacja warstw ZnO wynosiła od 60 do 90 % w zakresie długości fal od 420 do 800 nm (Rysunek 85).

Wykazano, że grubość warstwy wpływa na wartość przerwy energetycznej. Wynika z tego, że można modyfikować przerwę energetyczną ZnO poprzez kontrolowanie parametrów osadzania.

Transmitancja warstw również zależy od ich grubości, sugerując potencjalną zależność pomiędzy grubością warstwy, a jej zdolnością do przepuszczania światła.

Po dokładnej charakterystyce warstw półprzewodnikowych wykazano, że warstwy Cu₂O osadzone na polikrystalicznej i monokrystalicznej miedzi wykazują strukturę typu: Ag/Cu₂O/Cu(100) lub Ag/Cu₂O/Cu stanowiące połączenie metal-półprzewodnik i wykazują funkcjonalne właściwości ogniwa fotowoltaicznego o sprawności 0.02 oraz 0.09 % (Tabela 24). Takie połączenie to dioda Schottky'ego, która służy zwykle jako dioda bocznikująca - przewodzi prąd tylko w jednym kierunku. W przypadku diody Schottky'ego stwierdzono, że wartości sprawności ogniwa zależą od rodzaju materiału podłoża. Podłoże monokrystaliczne Cu(100) wykazało sprawność na wyższym poziomie - 0.09 % (Tabela 24).

Wydajność ogniw słonecznych opartych na złączu Schottky'ego. Teoretyczne wydajności wynoszą odpowiednio 0.16 % oraz 0.41 %, podczas gdy eksperymentalne osiągają tylko 0.02 % dla struktury Ag/Cu₂O/Cu oraz 0.09 % dla struktury Ag/Cu₂O/Cu(100).

W dalszym etapie badań została potwierdzona możliwość połączenia warstw półprzewodnikowych: tj. warstwy Cu₂O oraz ZnO, w celu utworzenie heterozłączonego ogniwa II generacji. Poprzez naniesie dwóch funkcjonalnych warstw półprzewodnikowych stanowiących ogniwo fotowoltaiczne, gdzie warstwy ZnO i Cu₂O zostały użyte odpowiednio jako półprzewodniki typu *n* i *p* do wytworzenia ogniw fotowoltaicznych opartych na strukturach heterozłącza Ag/ZnO/Cu₂O/Cu(100). Stwierdzono, że sprawność ogniwa zależy od grubości warstwy Cu₂O. Najlepszą sprawność ogniwa otrzymano dla warstwy o grubości 4650 nm i wynosi ona 0.11 %. (Tabela 26). Do symulacji sprawności wykorzystano teoretyczny model charakterystyki prądowo-napięciowej, który wskazał na najlepsze parametry ogniwa. Teoretyczna wydajność ogniw słonecznych mieści się w przedziale od 0.04% do 2.71%, podczas gdy odpowiadające im wartości eksperymentalne wynoszą od 0.01% do 0.11% (Tabela 26). Wszystkie parametry ogniwa słonecznego są ściśle zależne od grubości warstwy Cu₂O.

Różnica między teoretycznymi, a eksperymentalnymi wydajnościami zarówno w przypadku diody Schottky'ego, jak i ogniwa II generacji o strukturze Ag/ZnO/Cu₂O/Cu(100) może wynikać z kilku czynników. Po pierwsze, jakość materiału, w tym defekty krystaliczne i zanieczyszczenia warstwy Cu₂O. Po drugie, jakość kontaktu między warstwami, a podłożem może prowadzić do zwiększonego oporu i strat energii. Trzeci czynnik to obecność zanieczyszczeń w warstwach lub na powierzchniach złącz, co wpływa na właściwości elektryczne i optyczne ogniwa. Wreszcie, procesy rekombinacji nośników ładunku mogą obniżać wydajność ogniw poprzez zmniejszenie liczby nośników generowanych przez fotony. Aby poprawić wydajność ogniw słonecznych Cu/Cu₂O, można rozważyć lepszą kontrolę jakości materiału poprzez ulepszenie metod wytwarzania Cu₂O w celu minimalizacji defektów krystalicznych, takich jak epitaksja z fazy ciekłej (LPE) lub epitaksja z fazy gazowej (VPE). Techniki te mogą znacząco poprawić jednorodność i jakość warstw Cu₂O. Dodatkowo, należy zapewnić kontrolę parametrów procesów, takich jak temperatura i ciśnienie, co pomoże w minimalizacji defektów krystalicznych.

W kolejnym etapie badań opracowano funkcjonalne ogniwa słoneczne o odwróconej strukturze, które zostały wytworzone poprzez naniesienie warstw Cu₂O na pasywowane podłoże NiTi (Tabela 26). Warstwy TiO₂ i Cu₂O były zastosowane jako półprzewodniki typu *n* i *p*, co umożliwiło wytworzenie ogniw fotowoltaicznych na strukturach heterozłącza NiTi/TiO₂/Cu₂O/Ag. Zbadano wpływ grubości warstwy Cu₂O na parametry ogniwa, przy jednoczesnym utrzymaniu stałej grubości warstwy TiO₂. Zgodnie z uzyskanymi wynikami, stwierdzono, że zmiana grubości warstwy Cu₂O wpływa na parametry ogniw słonecznych. Zwiększenie grubości warstwy Cu₂O prowadzi do zwiększenia napięcia obwodu otwartego (U_{oc}), zwiększenia gęstości prądu zwarcia (J_{sc}) oraz zwiększenia sprawności ogniwa. Grubość 4650 nm dawała najlepsze rezultaty, z napięciem obwodu otwartego 0.58 V, gęstością prądu zwarcia 107.01 mA/cm² i sprawnością ogniwa wynoszącą 0.23 %. Zaobserwowano, iż przy grubości warstwy Cu₂O wynoszącej ok 10 μm, (Tabela 26) nie da się uzyskać charakterystyki prądowo – napięciowej ogniwa. W przypadku ogniwa Cu₂O/ZnO, nastąpił tylko spadek wydajności, przy tej samej grubości warstwy. Jedynym parametrem, który można w tym przypadku wyznaczyć jest wielkość krystalitów, która waha się od 86 do 93 nm (Tabela 12). Dane te pokazują, że optymalizacja grubości warstwy Cu₂O jest kluczowa dla poprawy

wydajności ogniw słonecznych, a przekroczenie optymalnej grubości może prowadzić do znacznego pogorszenia parametrów ogniwa.

Podsumowując zrealizowane w pracy badania i analizy można stwierdzić, że łącząc warstwy Cu_2O z innymi półprzewodnikami, udało się zrealizować postanowioną w pracy tezę oraz zrealizować poszczególne cele badawcze. Warstwy tlenku miedzi (I) zostały scharakteryzowane pod kątem struktury, morfologii oraz topografii powierzchni, a także właściwości optoelektrycznych. Reasumując – udało się uzyskać warstwy tlenku miedzi (I) jako funkcjonalne ogniwa fotowoltaiczne w połączeniu zarówno z półprzewodnikiem typu n - TiO_2 , jak i ZnO .

Kolejnym etapem badań było określenie możliwości użycia materiałów o strukturze perowskitu w postaci proszków do zastosowań fotowoltaicznych. Badano materiały BSCF, LSCF i LNC. Wyniki uzyskane w trakcie badania wykazały, że perowskity mają duże możliwości zastosowania w dziedzinie fotowoltaiki. Wszystkie trzy badane materiały, BSCF, LSCF i LNC, wykazały zdolność do absorpcji fotonów jednak w różnych spektrach. Perowskity BSCF i LSCF absorbują fotony w zakresie ultrafioletowym, natomiast LNC pochłania fotony w zakresie światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni. Powyższe wyniki mają kluczowe znaczenie, ponieważ fotowoltaika polega na przekształcaniu światła słonecznego w energię elektryczną. Częstotliwość fal elektromagnetycznych w świetle słonecznym obejmuje nie tylko światło widzialne, ale również ultrafiolet i bliską podczerwień. Zatem materiał, który jest zdolny do absorbowania fotonów w jak najszerszym zakresie spektrum światła, ma potencjał do zwiększenia efektywności konwersji energii słonecznej. Na podstawie przeprowadzonych badań można wywnioskować, że wszystkie trzy badane perowskity mają potencjał do zastosowania w technologii fotowoltaicznej. Szczególnie obiecujące wydaje się zastosowanie perowskitu LNC, ze względu na jego zdolność do absorbowania fotonów nie tylko w zakresie światła widzialnego, ale także w bliskiej podczerwieni. Możliwość pochłaniania fotonów w takim zakresie spektrum światła daje potencjał do zwiększenia efektywności konwersji energii słonecznej. Podkreśla to również znaczenie dalszych badań nad perowskitami jako materiałami funkcjonalnymi w technologii fotowoltaicznej. Wszystkie trzy perowskity, mimo różnych właściwości absorpcyjnych, wykazały się dużą stabilnością struktury, co jest kluczowym czynnikiem przy długotrwałym wykorzystaniu w technologiach fotowoltaicznych. Wymienione perowskity LSCF, LNC, BSCF miały postać proszków

o średnicy ziarna ok. 10 μm , wykonano badania spektroskopowe, oraz rentgenowskie w celu potwierdzenia ich struktury i właściwości. W ramach badań podjęto również próbę technologicznego osadzenia powłok z perowskitów metodą EPD. Metoda ta polega na osadzaniu cząstek na powierzchni elektrody pod wpływem pola elektrycznego. Jednakże, nie udało się uzyskać zadowalających rezultatów w zakresie jednolitości i stabilności powłok. Problemy te mogą wynikać z nieodpowiednich warunków osadzania lub konieczności modyfikacji właściwości proszków.

Próby optymalizacji procesu osadzania metodą EPD nie przyniosły oczekiwanych rezultatów, co uniemożliwiło dalszy rozwój tej technologii w obecnej formie. Z tego powodu, badania w tym kierunku nie były kontynuowane. W związku z tym, konieczne było znalezienie alternatywny do zastosowania metody EPD. Z tego powodu kolejnym materiałem badań w niniejszej pracy był proszek tlenku ceru (IV). Powłoki z tlenu ceru zostały naniesione, przy pomocy techniki EPD poprzez przygotowanie roztworu koloidalnego. Powłoki tlenku ceru (IV) (CeO_2) zostały naniesione przy pomocy elektroforezy, wykorzystując koloidalny CeO_2 o stężeniu wagowym 0.1% w etanolu o czystości 99.8 % oraz octanu sodu 0.1 % jako ligandu. Celem określenia odpowiednich paramentów otrzymania stabilnej i dobrze zdyspergowanej zawiesiny koloidalnej przeprowadzono analizę wpływu potencjału zeta (Rysunek 26), rozmiarów cząstek (Rysunek 27) oraz pH roztworu. Zawiesina CeO_2 /etanol osiągała największą wartość potencjału zeta (34.0 ± 2.2) mV, przy pH = 6. Wartość potencjału gwałtownie spadała przy zmianie pH roztworu w stronę alkaliczną. Na podstawie przeprowadzonych badań (Rysunek 27) stwierdzono, że punkt izoelektryczny zawiesiny występował blisko pH = 7. W zawieszynie takiej dominowały formy kationowe, co umożliwiło realizację kateforezy [166] [167]. Badania wykazały, że przy pH bliskim 7, cząstki CeO_2 miały najmniejszy rozmiar, wynoszący 30 nm (Rysunek 27). Aglomeracja cząstek w zawieszynie koloidalnej jest niepożądanym zjawiskiem podczas elektroforetycznego osadzania [168] [169]. Przeprowadzone badania wykazały, że zarówno czas osadzania jak i wykorzystane napięcie miały istotny wpływ na morfologię powłok. Zaobserwowano, że przy odpowiednio dobranych warunkach (20 V/10 min) można uzyskać zwartą, grubą i jednorodną powłokę bez widocznych pęknięć. Badanie spektrum XPS dla tlenku ceru pozwoliło na zidentyfikowanie dwóch głównych stanów walencyjnych ceru: +3 oraz +4. Z analizy wynikało, że w powłoce dominuje stan walencyjny Ce(IV) (tlenek ceru (IV)) do tlenku ceru (III) w stosunku 2:1.

Uzyskane wyniki pokazują, że EPD została skutecznie wykorzystana do nanoszenia powłok tlenku ceru (IV), co wskazuje na jej potencjalne zastosowanie w technologii fotowoltaicznej. Badania rentgenowskie i spektroskopowe wykazały, że proces elektroforezy w żadnym z przypadków nie doprowadził do zmian strukturalnych proszków wyjściowych.

W dalszym etapie badań, wytworzono ogniwa słoneczne na bazie warstwy aktywnej perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Badania nad materiałem o strukturze perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ obejmują kilka ważnych aspektów, począwszy od procesu syntezy, przez charakterystyki fizykochemiczne, a skończywszy na zastosowaniu w ogniwach fotowoltaicznych. Przygotowana warstwa perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na podłożu FTO została wykonana poprzez proces spin-coating, wykorzystując roztwór 1,3M jodku metyloamonu ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) oraz 1,3M jodku ołowiu (II) (PbI_2) w mieszaninie dimetyloformamidu (DMF) i dimetylosulfotlenku (DMSO). Dodatkowo, powłoki ETL i HTL zostały naniesione odpowiednio przed i po naniesieniu perowskitu.

Analiza rentgenowska potwierdziła, że struktura perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ jest tetragonalna. Z kolei analiza XPS pokazała, jak migracja pierwiastków i zmiany chemiczne wpływają na strukturę i skład warstwy perowskitu. W szczególności, po 500 godzinach, widoczne były wyraźne zmiany w składzie chemicznym warstwy perowskitu, z uwzględnieniem takich aspektów jak redukcja zawartości węgla, utlenianie węgla, pojawienie się grupy karboksylowej, formowanie PbO_2 oraz zmiany w strukturze chemicznej azotu, co wyraźnie wskazuje na degradację struktury materiału. W kontekście badania przerwy energetycznej perowskitu, wysoki współczynnik transmitancji oraz absorpcji w zakresie od 1 do 6 eV wskazuje, że perowskit jest skutecznym absorberem energii słonecznej.

Analiza mikrostruktury wykazała, że powierzchnia powłoki perowskitu jest niejednorodna, co było dodatkowo potwierdzone przez analizę profilometryczną. Wartości parametrów chropowatości wskazują na duże zróżnicowanie powierzchni podłoża.

Po naniesieniu powłoki HTL oraz nadruku elektrody Ag, przeprowadzono pomiar sprawności ogniwa. Uzyskano ogniwa PSC o sprawności 4.1 % dla warstwy aktywnej o grubość 2300 nm oraz 6.4 dla warstwy o grubości 1200 nm. Wyniki pokazały, że zwiększenie grubości warstwy aktywnej $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ z 1200 nm do 2300 nm powoduje spadek wszystkich parametrów ogniwa, co wynika ze zjawiska rekombinacji.

Podsumowując, przeprowadzone badania dostarczają wartościowych informacji na temat struktury, właściwości i potencjału zastosowania perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ w ogniwach fotowoltaicznych. Jednakże, zmiany chemiczne zachodzące w warstwie perowskitu, jak również niejednorodność powierzchni powłoki, wskazują na konieczność dalszych badań, szczególnie z punktu widzenia stabilności i efektywności tych materiałów w długim okresie czasu.

W kolejnym kroku podjęto próbę wykorzystania tlenku ceru (IV) jako warstwy transportującej elektrony (ETL) w połączeniu z perowskitem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ oraz warstwą Cu_2O , jako warstwę transportującą dziury (HTL). Warstwa tlenku ceru (IV) została użyta jako materiał, pochłaniający ultrafiolet w celu dodatkowej stabilizacji warstwy aktywnej perowskitu.

W celu wytworzenia ogniwa PSC zastosowano warstwy i powłoki o najmniejszej grubości, odpowiednio 200 nm oraz 250 nm dla CeO_2 i Cu_2O oraz 1200 nm dla $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Proces technologiczny otrzymywania warstw ogniwa PSC został opracowany, udało się otrzymać struktury $\text{FTO/CeO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$, nie udało się natomiast uzyskać funkcjonalnego ogniwa słonecznego, tj. nie otrzymano prawidłowych charakterystyk prądowo napięciowych. Zastosowane warstwy ETL i HTL nie spełniły swojej funkcji transportowej.

W niniejszej pracy prowadzone były także analizy teoretyczne dotyczące krzemowych ogniw fotowoltaicznych. Zaprezentowane wyniki pokazują, jak dynamiczny model obwodu fotowoltaicznego, oparty na rezystancji dynamicznej, pozwala na bardziej dogłębne zrozumienie procesów zachodzących w takich urządzeniach. Analiza charakterystyk prądowo-napięciowych przy uwzględnieniu rezystancji statycznej i dynamicznej umożliwiła pełniejsze opisanie złożoności tych systemów, co jest rzadko uwzględniane w literaturze.

Przeprowadzono analizę charakterystyk rezystancji statycznej i dynamicznej, które są kluczowe dla optymalizacji wydajności paneli fotowoltaicznych. Teoria oparta na modelu dwu-diodowym pozwala na bardziej precyzyjne modelowanie zachowań ogniw fotowoltaicznych. W szczególności, model ten pozwolił na zrozumienie, jak charakterystyki tych urządzeń zmieniają się w zależności od nasłonecznienia i temperatury.

Badania teoretyczne ogniw fotowoltaicznych w ujęciu kwantowym pozwalają na dogłębne zrozumienie mechanizmów rządzących ich działaniem. Kryteria wydajności, takie jak wydajność kwantowa, a także uwzględnienie efektów kwantowych w składowej

gęstości prądu zwarcia pokazują, że model kwantowy daje dużo pełniejszy obraz procesów zachodzących w ogniwach fotowoltaicznych.

IV. Wnioski

Podsumowując wyniki niniejszej pracy dotyczące opracowania funkcjonalnego ogniwa słonecznego na bazie tlenku miedzi (I) można wskazać na elementy, które zostały zrealizowane:

1. **Optymalizacja procesów produkcji:** Badania pokazują, że różne metody produkcji warstw półprzewodnikowych mogą znacząco wpływać na właściwości i wydajność ogniw. Dalsze eksperymenty z parametrami elektrodepozycji i elektroforezy mogą pomóc w optymalizacji struktury i jakości warstw, co z kolei może poprawić charakterystyki prądowo-napięciowe ogniw.
2. **Zbadanie wpływu heterozłączy:** Konstrukcja ogniwa z zastosowaniem różnych kombinacji materiałów półprzewodnikowych typu n i p , takich jak TiO_2 , ZnO , i CeO_2 w połączeniu z Cu_2O , otwiera drogę do badań nad optymalnymi heterozłączami. Analiza tych złączy może dostarczyć wiedzy na temat efektywności separacji i transportu nośników ładunku.
3. **Zwiększenie stabilności materiałów:** Stabilność chemiczna i strukturalna warstw, zwłaszcza warstwy perowskitowej $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, jest kluczowa dla trwałości ogniw III generacji. Dalsze badania nad poprawą stabilności warstw, na przykład poprzez dodatkowe pasywacje powierzchniowe lub optymalizację składu chemicznego, mogą przyczynić się do zwiększenia żywotności ogniw.
4. **Analiza ekonomiczna produkcji ogniw:** Rozważenie kosztów produkcji i potencjalnych oszczędności wynikających z zastosowania nowych technologii produkcji może być kluczowe dla oceny opłacalności wdrażania ogniw na bazie Cu_2O w praktyce. Warto zbadać relację między kosztami, a efektywnością ogniw w kontekście ich komercjalizacji.
5. **Wpływ grubości warstwy aktywnej na wydajność ogniwa:** Badania wykazały, że zmiana grubości warstwy Cu_2O ma istotny wpływ na parametry ogniw. Dalsze eksploracje w tym zakresie mogą pozwolić na dokładniejsze zrozumienie zależności między grubością, a wydajnością, co może pomóc w dalszej optymalizacji struktury ogniw.

6. **Integracja z istniejącymi systemami energetycznymi:** Rozważenie sposobów integracji nowo opracowanych ogniw z istniejącymi systemami energetycznymi, w tym z sieciami inteligentnymi i magazynowaniem energii, może otworzyć nowe możliwości dla wykorzystania energii słonecznej.

Podsumowując, wyniki tej pracy dostarczają cennych wskazówek dotyczących kierunków dalszych badań i rozwoju ogniw słonecznych na bazie tlenku miedzi (I). Rozwijanie wiedzy na temat materiałów półprzewodnikowych, ich interakcji oraz procesów produkcji może przyczynić się do tworzenia coraz bardziej efektywnych i ekonomicznie opłacalnych rozwiązań w dziedzinie fotowoltaiki.

Do najważniejszych osiągnięć pracy można zaliczyć:

1. Wykazanie, iż jest możliwe otrzymanie funkcjonalnych ogniw fotowoltaicznych bazujących na tlenku miedzi (I):
 - a) Warstwa tlenku miedzi (I) osadzona na metalicznym podłożu Cu/Cu(100)/Cu(001) tworzy diodę Schottky'ego.
 - b) Uzyskano funkcjonalne ogniwo fotowoltaiczne o strukturze typu: Cu₂O/ZnO.
 - c) Wykazano możliwość zastosowania ogniwa o odwróconej strukturze typu: Cu₂O/ TiO₂.
 - d) Uzyskano możliwość połączenia metod wytwarzania w celu utworzenia ogniwa: Cu₂O/Ce₂O.
2. Najlepsze wartości parametrów sprawności wykazały ogniwa skonstruowane na bazie perowskitu CH₃ NH₃ PbI₃, wynoszące odpowiednio: 4.1 % oraz 6.4 %.
3. Zastosowanie modelu dwu-diodowego pozwala na lepsze zrozumienie pracy paneli fotowoltaicznych, zwłaszcza w kontekście dynamiki rezystancji statycznej i dynamicznej.

Bibliografia

- [1] D. Feldman i inni, „Q4 2018/Q1 2019 Solar Industry Update,” str. 3-45 *NREL*, 2019.
- [2] I. E. Agency, „Snapshot of Global PV 1992-2019,” 2020.
- [3] A. Shah, P. Torres i inni, „Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells,” *Science*, pp. vol. 285, no. 5428, s. 692-698, 1999.
- [4] W. Shockley i H. J. Queisser, „Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *Journal of Applied Physics*, s. 510-519, 2003.
- [5] M. Green, Y. Hishikawa i inni, „Solar cell efficiency tables (Version 53),” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, tom 27, s. 3-12, 2019..
- [6] S. Tripathi, K. Dubeys i A. Singh, „Modification of Structural Property of GaAs caused by Mn Ion Implantation.,” *Int. J. Chem. Phys. Sci. Spec. Issue ICPMCSC*, s. 24-29, 2015.
- [7] J. Perlin, *From Space to Earth: The Story of Solar Electricity*, Harvard University Press, s. 85-102, 1999.
- [8] R. Barkhouse, O. Gunawan i inni, „Device Characteristics of a 10.1% Hydrazine-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ Solar Cell,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, tom 20, s. 6-14, 2012.
- [9] P. Verlinden, „The Future of Photovoltaics,” *Renewable Energy*, tom 29, s. 1-9, 2004
- [10] K. Nazeeruddin i inni, „Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers,” *Journal of the American Chemical Society*, s. 835-847, 2005.
- [11] H. Snaith, „Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, tom 4, s. 327-332, 2012.
- [12] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez i inni, „A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics,” *Science*, tom 336, 2012.
- [13] M. Green, A. Ho-Baillie i inni, „The Emergence of Perovskite Solar Cells,” *Nature Photonics*, tom 8, s. 506-514, 2014.
- [14] A. Kojima, K. Teshima i inni, „Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells,” *Journal of the American Chemical Society*, tom 131, s. 150-151, 2009.
- [15] „Best Research-Cell Efficiencies,” *National Renewable Energy Laboratory*, s. 1-15 2020.
- [16] S. R. Forrest, „The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic,” *Nature*, tom 28, s. 11-18, 2004.
- [17] C. R. Wronski i B. v. Roedern, „Thin film solar cells: next generation photovoltaics and its applications,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, tom 37, 94-101, 2004.
- [18] A. Polman, M. Knight i inni, „Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges,” *Science*, tom 352, s. 307-318, 2016.
- [19] T. Buonassisi, A. Istratov i inni, „Impact of minor carrier lifetime on performance of multicrystalline Si solar cells,” *Journal of Applied Physics*, tom 97, s. 104-111, 2005.

- [20] H. Wang, Z. Chen i inni, „Investigation of the physical properties of Li-doped Cu₂O thin films,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, tom 14, s. 1132-1135, 2002.
- [21] B. G. Potter, J. L. Ballard i inni, „Optical and electrical properties of radio frequency magnetron sputtered copper(I) oxide films,” *Thin Solid Films*, tom 372, s. 250-256, 2000.
- [22] Y. Hu, H. Wu i inni, „Cuprous oxide (Cu₂O) as a photocatalyst: A short review,” *Science of the Total Environment*, tom 668, s. 414-430, 2019.
- [23] T. Maeda i Y. Saito, „Fabrication and characterization of Zn-doped p-type Cu₂O thin films by spray pyrolysis,” *Thin Solid Films*, tom 520, s. 76-81, 2012.
- [24] B. Yan, M. Al-Jassim i inni, „Effects of Na on the electrical and structural properties of Cu(In,Ga)Se₂ films and devices,” *Thin Solid Films*, tom 48, s. 558-562 2005.
- [25] M. Alonso, K. Wakita i inni, „Optical functions and electronic structure of CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, and CuGaS₂,” *Physical Review B*, tom 63, s 243, 2001.
- [26] P. Sinsersuksakul, L. Sun i inni, „Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells,” *Advanced Energy Materials*, tom 4, s 99-104, 2014.
- [27] B. Zeghbrock, Principles of Semiconductor Devices, University of Colorado, s. 123, 2017.
- [28] C. Battaglia, A. Cuevas i S. D. Wolf, „High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives,” *Energy Environ. Sci.* 9, s. 114, 2016.
- [29] D. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, Wiley, s. 210-230, 2006.
- [30] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, s. 98-120, 2005.
- [31] E. Traversa, „Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy.” s. 310-315, 2002.
- [32] D. Feldman i inni, „Q4 2018/Q1 2019 Solar Industry Update.” s. 15, 2019.
- [33] **M. Pławecki** i E. Rówiński, „Przemiana energii słonecznej w elektryczną przy zastosowaniu interfejsu solanka/półprzewodnik,” *Acta Physica Polonica A*, tom 130, s. 345-350 2016.
- [34] M. Pavan, S. Rühle. i inni, „TiO₂/Cu₂O all-oxide heterojunction solar cells produced by spray pyrolysis.” *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, s. 150-155, 2015.
- [35] P. Sawicka-Chudy i P. Starowicz, „Simulation of TiO₂/CuO solar cells with SCAPS-1D software,” *Materials Research Express*, s. 245-250, 2019.
- [36] P. Sawicka-Chudy i Wisz, „Performance improvement of TiO₂/CuO by increasing oxygen flow rates and substrate temperature using DC reactive magnetron sputtering method,” *Optik - International Journal for Light and Electron*, tom 6, s. 230-235, 2020.
- [37] **M. Pławecki** i E. Rówiński, „Zinc Oxide/Cuprous(I) Oxide-Based Solar Cells Prepared by Electrodeposition,” *ACTA PHYSICA POLONICA A*, s. 290-295, 2015.
- [38] A. Mittiga, F. Salza i inni, „Polycrystalline TCO/CdTe solar cells by magnetron sputtering,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, tom 56, s. 177-185, 1999.
- [39] A. Polman, M. Knight i inni, „Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges,” *Science*, tom 352, s. 307-310, 2016.
- [40] C. P. M. Bosi, „The Future of Photovoltaic Manufacturing in the United States,” National Academies Press, s.82-83, 2007

- [41] P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński i R. i. i. Pawełek, „Characteristics of TiO₂, Cu₂O, and TiO₂/Cu₂O thin films for application in PV devices.,” *AIP Adv*, s. 120-125 2019.
- [42] C. Fernando, P. d. Silva i inni, „Investigation of n-type Cu₂O layers prepared by a low cost chemical method for use in photo-voltaic thin film solar cells,” *Renew. Energy*, tom 26, s. 205-209, 2002.
- [43] M. Hasanpoor, Aliofkhaezai. Hosseinali, „Electrophoretic deposition of ZnO–CeO₂ mixed oxide nanoparticle,” *International journal of electrochemistry*, s. 145, 2016.
- [44] **M. Pławecki** i E. Rówiński, „Wpływ liczby i powierzchni ziaren oraz chropowatości na parametry elektryczne krzemowych ogniw fotowoltaicznych,” *Energetyka*, tom 3, s. 5-40. 2018.
- [45] N. Ashcroft i N. Mermin, *Solid State Physics*, New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [46] B. Meye, A. Polity i inni, „Ron ning, Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices.,” *Phys. Status Solidi* s. 234-240, 2012.
- [47] B. Streetman i S. Banerjee, *Solid State Electronic Devices*, Pearson Education, s. 80-95, 2005.
- [48] R. Pierret, *Advanced Semiconductor Fundamentals*, Prentice Hall, s. 100-115, 1996.
- [49] K. Ng i S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wileys & Sons, s. 200-225, 2007.
- [50] J. Blakemore, „Semiconducting and Other Major Properties of Gallium Arsenide,” *Journal of Applied Physics*, s. 123-130, 1982.
- [51] B. Zeghbrock, „Principles of Semiconductor Devices.,” *University of Colorado*, s. 45-60, 2017.
- [52] S. Banerjee, „Solid State Electronic Devices (5th ed.).,” *Solid State Electronic Device, 5th ed.* Prentice Hall, s. 90-105, 2000.
- [53] R. Tung, *Carrier Scattering in Metals and Semiconductors*, Elsevier, s. 55-75, 1992.
- [54] J. Chen i B. Huang, „Fermi level and its pinning position in MoS₂,” *Applied Physics Letters*, s. 133-137, 2014.
- [55] S. Kasap, *Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices*, Pearson Education, s. 150-170, 2006.
- [56] S. Baturay, A. Tombak i inni, „n-Type conductivity of CuO thin films by metal doping,” *Appl. Surf. Sci.*, tom 477, s. 100-105, 2017.
- [57] Y. An, A. Behnam i E. Pop, „Metal-semiconductor-metal photodetectors based on graphene/p-type silicon Schottky junctions,” *Appl. Phys. Lett.*, s. 110-115, 2013.
- [58] S. Banerjee i G. Streetman, „Solid State Electronic Devices,” *Pearson Education*, s. 180-195, 2005.
- [59] B. Stratham, „Physics of Semiconductor Devices,” *John Wiley & Sons*, s. 210-230, 2006.
- [60] S. Tripathi i K. Dubey, „Modification of Structural Property of GaAs caused by Mn Ion Implantation,” *Int. J. Chem. Phys. Sci.*, s. 101-110, 2015.
- [61] L. Valladare, D. Salinas i inni, „Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates,” *Thin Solid Film*, s. 3265-3270, 2012.

- [62] M. Balestrieri, „Transparent conductive oxides with photon converting properties in view of photovoltaic applications : the cases of rare earth-doped zinc oxide and cerium oxide,” *Université de Strasbourg*, s. 50-65, 2014.
- [63] M. Green, „Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications,” *Prentice-Hall*, s. 45-70, 1982.
- [64] B. Streetman, „Physics of Semiconductor Devices,” *John Wiley & Sons*, s. 123, 2006.
- [65] K. Laurent, B. Wang i inni, „Structural and optical properties of electrodeposited ZnO thin films,” *Thin Solid Films*, tom 517, 2008.
- [66] A. Karnowski, C. Pacholski i inni, „Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods” *Angewandte Chemie International Edition*, s. 80-84, 2002.
- [67] D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink i inni, „The Kinetics of the Radiative and Nonradiative Processes in Nanocrystalline ZnO Particles upon Photoexcitation., .,” *The Journal of Physical Chemistry B*, s. 355-361, 2000.
- [68] M. Skompska, K. Zarębska i inni, „Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates a review,” *Electrochimica Acta*, tom 127, s. 467-473, 2014.
- [69] P. Wisz, G. Głowa i inni, „Optical and structural properties of TiO₂ as intermediate buffer layer prepared by DC reactive magnetron sputtering for solar cells.”, *International Journal for Light and Electron Optics*, , s. 298-303, 2019.
- [70] J. Yates, L. Linsebigler i inni, „Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results,” *Chem. Rev.*, s. 735-758, 1995.
- [71] L. Wang, L. i inni, „Electrochemically Deposited Cu₂O on TiO₂ Nanorod Arrays for Photovoltaic Application.”, *Electrochemical and Solid- State Letters*, , s. H1-H4, 2012.
- [72] J. Brisco, S. Dunn i inne, „Extremely thin absorber solar cells based on nanostructured semiconductors,” *Materials Science and Technology*, tom 27, s. 1745-1751, 2011.
- [73] L. Chen i Y. L. C, „Preparation and Optoelectronic Characteristics of ZnO/CuO-Cu₂O Complex Inverse Heterostructure with GaP Buffer for Solar Cell Applications.”, *Solar Energy Materials*, s. 211-219, 2013
- [74] H. Zhang i .. Marks, „Fabrication of ZnO Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solutions.”, *Chemistry of Materials*, s. 342-349, 2005.
- [75] S. Annathurai, S. Chidambaram i inni, „Green Synthesis and Electrical Properties of p-CuO/n-ZnO Heterojunction Diodes,” *J. Inorg. Organomet. Polym.*, s. 1416-1423, 2019.
- [76] Y. Wahmane, H. Mouhib i inni, „ Comparison study between ZnO and TiO₂ in CuO based solar cell using SCAPS-1D.”. *Mater. Today Proc.*, s. 14-98, 2022.
- [77] T. Marks, H. Zhang i inni, „Fabrication of ZnO Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solutions,” *Chemistry of Materials*, tom 17, s. 128-134, 2005.
- [78] D. Look i D. Reynolds, „Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, tom 81, s. 1830-1832, 2002.
- [79] J. Smith, „Effect of potential on ZnO deposition rate.” , .,” *Journal of the Electrochemical Society*, s. 14-20, 2017.
- [80] C. Pacholski, A. Karnowski i inni, „Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods,” *Angewandte Chemie International Edition*, tom 41, s. 118-122, 2002.

- [81] A. Meijerink, D. Vanmaekelbergh i inni, „The Kinetics of the Radiative and Nonradiative Processes in Nanocrystalline ZnO Particles upon Photoexcitation,” *The Journal of Physical Chemistry B*, tom 104, s. 4355-4361, 2000,
- [82] S. Chatman, Electronic Properties of Electrodeposited Semiconductor Junctions,, Doctorate of Philosophy Department of Physics and Physical Oceanography Memorial University Newfoundland, s. 3-21, 2009.
- [83] B. Meyer, A. Polity i inni, „Ron ning, Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices,” *Phys. Status Solidi*, tom 249, s. 1487-1509, 2012,
- [84] J. Ghijsen, L. Tjeng i inni, „Electronic structure of Cu₂O and CuO,” *Phys. Rev. B*, tom 38, 1988.
- [85] L. Xiong, S. Huang i inni, „p-Type and n-type Cu₂O semiconductor thin films: Controllable preparation by simple solvothermal method and photoelectrochemical properties,” *Electrochim. Acta*, tom 56, s. 35-42, 2011.
- [86] C. McShane, K. Choi i inni, „Photocurrent Enhancement of n-Type Cu₂O Electrodes Achieved by Controlling Dendritic Branching Growth,” *J. Am. Chem. Soc.*, tom 131, 2009.
- [87] A. Ogwu i E. Bouquerel, „The influence of rf power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, tom 38, s. 266-271, 2005,
- [88] F. Koffyberg, F. Benko i inni, „A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO,” *J. Appl. Phys.*, tom 53, 1982.
- [89] K. Akimoto, S. Ishizuka i inni, „Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells,” *Sol. Energy.*, tom 80, s. 715-722, 2006,
- [90] M. Wei, H. Gong i inni, „Photovoltaic Efficiency Enhancement of Cu₂O Solar Cells Achieved by Controlling Homojunction Orientation and Surface Microstructure,” *J. Phys. Chem. C.*, tom 116, s. 510-517, 2012.
- [91] X. Ding, „Colloidal quantum-dot LEDs with a solution-processed copper oxide (CuO) hole injection layer,” *Org. Electron.*, tom 26, s. 1-8, 2015,
- [92] A. Raizada, D. Ganguly i inni, „A Highly Efficient Copper Oxide Nanopowder for Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Medium,” *J. Chem. Eng. Res.*, tom 2, s. 42-49, 2014.
- [93] S. Valladares, .L. Salinas i inni, „Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates,” *Thin Solid Film.*, 2012.
- [94] S. Noda, H. Shima i H. Akinaga, „Cu₂O/ZnO Heterojunction Solar Cells Fabricated by Magnetron-Sputter Deposition Method Films Using Sintered Ceramics Targets,” *Journal of Physics: Conference Series*, 2013.
- [95] E. Rokhmat i E. Wibowo, „Performance Improvement of TiO₂/ CuO Solar Cell by Growing Copper Particle Using Fix Current Electroplating Method,” *Procedia Engineering*, s. 63-68, 2017.
- [96] T. Oku, T. Yamada i inni, „Microstructures and Photovoltaic Properties of Zn(Al)O/Cu₂O-Based Solar Cells Prepared by Spin-Coating and Electrodeposition,” *Coatings*, s. 203-214, 2014.

- [97] T. Ghodselahi, M. Vesaghi i inni, „XPS study of the Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles,” *Applied Surface Science*, s. 121-125, 2008.
- [98] M. Aguirre, E. Zhou i inni, „Cu₂O/TiO₂ heterostructures for CO₂ reduction through a direct Z-scheme: Protecting Cu₂O from photocorrosion,” *Appl. Catal. B Environ.*, s. 485-493, 2017.
- [99] A. Racovita, „Titanium Dioxide: Structure, Impact, and Toxicity,” *Int J Environ Res Public Health*, s. 125-145, 2022.
- [100] K. Chopra, P. Paulson i inni, „Thin-film solar cells: an overview. Progress in photovoltaics: research and applications,” s. 69-92, 2004.
- [101] D. Young, S. Xiu i inni, „Films for Solar Cell Applications,” *Materials Letters*, s. 55-57, 2012.
- [102] B. Yan, D. Wan i inni, „Large polaron evolution in anatase TiO₂ due to carrier and temperature dependence of electron-phonon coupling,” *arXiv Prepr*, 2017.
- [103] A. Linsebigler, J. Yates i inni, „Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results,” *Chem. Rev.*, s. 735-758, 1995.
- [104] A. Elzatahry i D. Aldhayan, „Core-shell structured titanium dioxide nanomaterials for solar energy utilization,” *Chem. Rev.*, tom 47, s. 305-312, 2022.
- [105] D. Albu i inni, „Thin Film Fabrication by Pulsed Laser Deposition from TiO₂ Targets in O₂, N₂, He, or Ar for Dye-Sensitized Solar Cells.” *Coating*, s. 305-312, 2022.
- [106] J. Yan, G. Wu i inni, „Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: Anatase versus Rutile,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, tom 16, 2014.
- [107] K. Kant i S. Sharma, „Effects of brookite phase on the anatase-rutile transformation in titania nanoparticles,” *Journal of Materials Science*, tom 54, 2019.
- [108] H. Zhang i J. Banfield, „Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania,” *Journal of Materials Chemistry*, tom 8, 1998.
- [109] H. Kisch i S. Sakthivel, „Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide,” *Chemistry—A European Journal*, tom 9, s. 43-52, 2003.
- [110] A. Verma i A. Samanta, „Preparation of high surface area rutile TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity for hydrogen production from water splitting,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, tom 258, s. 15-22, 2013.
- [111] U. Diebold, „The surface science of titanium dioxide,” *Surface science reports*, tom 48, s. 53-79, 2003.
- [112] G. Liu i G. Yang, „TiO₂ nanostructures: recent advances in synthesis and gas sensing properties,” *Journal of Materials Chemistry A*, tom 2, s. 924-938, 2014.
- [113] M. Pawlik, „Krajowy park elektrowni - dylematy inwestycyjne,” *Energetyka*, tom 12, s. 24-29, 2018.
- [114] E. Rówiński i B. Bzowski, „Fotowoltaika AD 2017 - perowskity czy krzem?,” *Energetyka*, tom 12, s. 18-23, 2017.
- [115] T. Kijitani, S. Hosoya i inni, „Crystal Structure of Tetragonal Form of La₂NiO_{4+x},” *Journal of the Physical Society of Japan*, tom 58, s. 697-703, 1989.

- [116] N. Otsuka, C. Rao i inni, „Crystal Structure and Semiconductor-Metal Transition of the Quasi-Two-Dimensional Transition Metal Oxide La_2NiO_4 ,” *Journal of Solid State Chemistry*, tom 51, s. 121-128, 1984.
- [117] M. Pena i J. Fierro, „Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides,” *Chemical Reviews*, tom 101, s. 235-236, 2001.
- [118] M. Gromada, J. Świder i inni, „Zastosowanie materiałów perowskitowych wykonanych metodą reakcji w fazie stałej do wytwarzania membran separujących tlen z powietrza,” *Materiały Ceramiczne*, tom 64, s. 1981-2017, 2012.
- [119] V. Pardo, A. Botana i inni, „Enhanced thermoelectric response of hole-doped $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ by ab initio calculations,” *Physical Review B*, tom 86, s. 15-25, 2012.
- [120] P. Popper i S. Ruddlesden, „New compounds of the K_2NiF_4 type,” *Acta Crystallographica*, tom 10, s. 125-132 1957.
- [121] Y. Yang i Y. Jingbi, „Make perovskite solar cells stable,” *Nature*, tom 544, s. 155-156, 2017.
- [122] D. Ganguly, A. Raizada. i inni, „A Highly Efficient Copper Oxide Nanopowder for Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Medium.” *Chem. Eng. Res*, s. 129-133, 2014.
- [123] F. Matteocci i Y. Busby, „Interface and Composition Analysis on Perovskite Solar Cells,” *Applied Materials and Interfaces*, s. 25-34, 2014.
- [124] M. Nam-Gyu Park i inni, „Towards stable and commercially available perovskite solar cells,” *Nature Energy*, s 182-188, 2016.
- [125] M. Green i A. Ho-Baillie, „The emergence of perovskite solar cells,” *nature photonics*, s. 77-79, 2014.
- [126] A. Zekry i N. Allam, *Microelectronics: From Fundamentals to Applied Design*, Springer, s. 506-514, 2011.
- [127] A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*, McGraw-Hill Education, s. 110-145, 2003.
- [128] S. Behnam i E. Pop, „Metal-semiconductor-metal photodetectors based on graphene/p-type silicon Schottky junctions,” *Appl. Phys. Lett*, s. 98-125, 2013.
- [129] A. Cuevas i S. Wolf, „High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives,” *Energy Environ. Sci.* 9, s. 163-174, 2016.
- [130] A. Istratov, T. Buonassisi i inni, „Impact of minor carrier lifetime on performance of multicrystalline Si solar cells.” *Journal of Applied Physics*, s. 234-236, 2005.
- [131] A. Luque i S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley, s. 200-240, 2011.
- [132] C. Wang i Y. Xia, „Schottky Barrier Characteristics and Internal Gain Effect of Ni/Si-Cu₂O Schottky Diodes,” *Journal of Applied Physics*, tom 113, s. 332, 2013.
- [133] A. Brenner, „Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction,” *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, tom 39, s. 385-395, 1947.
- [134] J. Bockris i A. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Springer Science & Business Media, s. 320-345, 2000.
- [135] J. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, s. 85-110, 1974.

- [136] R. Cornell i U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley - VCH, s. 25-50, 2003.
- [137] Z. Hang i C. Thompson., „Grain growth and complex stress evolution during Volmer–Weber growth of polycrystalline thin films,” *Acta Mater*, s. 189-198, 2014..
- [138] H. Casey, *Epitaxy of Semiconductors: Introduction to Physical Principles*, Springer Verlag, s. 75-102, 2013.
- [139] W. Plieth, *Electrochemical Processes in Biotechnology*, Springer Science & Business Media, s. 120-135, 2001.
- [140] H. Oh, S. Park i inni, „Electrophoretic Deposition of Cerium Oxide Films for Solid Oxide Fuel Cells,” *Journal of Power Sources*, tom 131, s. 1-6, 2004.
- [141] M. Ramírez-Rico, A. Borgne i inni, „Electrophoretic Deposition of CeO₂ Coatings on Metallic Substrates,” *Journal of the European Ceramic Society*, tom 29, s. 711-718, 2009.
- [142] J. Wilson i D. Ivey, „Electrophoretic Deposition of Nanostructured Ceria Films for Solid Oxide Fuel Cells,” *Journal of the American Ceramic Society*, tom 88, s. 162-167, 2005.
- [143] K. Momma i F. Izumi, „VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data,” *Journal of Applied Crystallography*, s. 1272-1276, 2011.
- [144] E. Thompson, „In situ atomic force microscopy studies of the deposition of cerium oxide films on regularly corrugated surfaces,” *Journal of the Electrochemical Society*, tom 5, s. 912-917, 1999.
- [145] Y. Zhou i J. Switzer, „Growth of cerium (IV) oxide films by the electrochemical generation of base method,” *Journal of Alloys and Compounds*, tom 237, s. 1-7, 1996.
- [146] A. Wang i T. Golden, „Electrodeposition of Oriented Cerium Oxide Films,” *International journal of electrochemistry Volume*, s. 1-8, 2013.
- [147] Y. Teterin, A. Teterin i inni, „The XPS spectra of cerium compounds containing oxygen,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, s. 51-61, 1998.
- [148] E. Rówiński, „Observation and interpretation of the Auger spectrum from the chemisorptions during reactive implantation of nitrogen on the surface of a TiNi alloy.,” s. 112-118, 2001.
- [149] T. Hasegawa i S. Yamasaki, „Thickness measurement of thin films by two-step method using a surface profilometer,” *Thin Solid Films* 516, s. 7527-7530, 2008.
- [150] N. Anand i S. Singh, „Two-step method for measurement of thickness and refractive index of thin films using ellipsometry,” *Journal of Applied Physics*, s, 422, 2011.
- [151] D. Nečas. i P. Klapetek, „Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis,” *Central European Journal of Physics*, s. 181-188, 2012.
- [152] M. Tivanov, A. Fedotov i inni, „Effect of absorbing layer thickness on efficiency solar cells based on Cu(In,Ga)(S,Se)₂,” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, tom 87, s. 331-338, 2005.
- [153] **M. Pławecki** i E. Rówiński, „Wpływ energii kwantu i strumienia fotonów na gęstość mocy w ogniwach fotowoltaicznych,” *Energetyka*, tom 7, s. 37-44, 2018.
- [154] **M. Pławecki** i E. Rówiński, „Optymalizacja ustawień panelu fotowoltaicznego amorficznego w Katowicach,” *Energetyka*, tom 4, s. 22-29, 2018.

- [155] L. Qin i S. Xie, „ECCE Asia Downunder (ECCE Asia) IEEE,” s. 152-158, 2018.
- [156] P. Singh i M. Ravindra, „Temperature dependence of solar cell performance - An analysis,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, tom 101, s. 36-45, 2012.
- [157] J. Gray, *The Physics of the Solar Cell in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley, s. 45-78, 2003.
- [158] S. Kolsi, H. Same i inni, „An efficiency optimization of a polysilicon photovoltaic module using a 2-d analytical and a two diode i-v model for an illuminated solar cell,” *Lebanese Science Journal*, tom 11, s. 115-124, 2010.
- [159] S. Addalaa, L. Bouhdjera i inni, „Structural and optical properties of a NaCl single crystal doped with CuO nanocrystals,” *Chin. Phys. B*, tom 22, s. 33, 2013.
- [160] P. Stefanon i M. Shipochka, „XPS characterization of TiO₂ layers deposited on quartz,” *Journal of Physics: Conference Series 100*, s. 209, 2008.
- [161] A. Toptan, „Surface modification of NiTi alloy via anodization” - (Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2010),” *Journal of Materials Science*, s. 37-45, 2010.
- [162] J. Liu, D. Dreyer i inni, „Electrophoretic Deposition of Nanomaterials,” *Springer*, s. 65-75, 2011.
- [163] M. Rahaman, „Ceramic Processing and Sintering,” *Marcel Dekker*, s. 520-540, 2003.
- [164] A. Boccaccini i R. Zhitomirsky, „Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing,” *Materials Science*, s. 125-140, 2002.
- [165] P. Sarkar, „Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, 1996.
- [166] D. Perarnau, S. Abanades i inni, „Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTi_yO_z),” *Wiley Analytical Science Research Article*, s. 45-50, 2008.
- [167] S. Abanade, G. Flamant i inni, „Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTi_yO_z),” s. 105-110, 2008.
- [168] J. Smith, „Electrochemical synthesis of ZnO from Zinc Nitrate,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, s. 13-15, 2008.
- [169] D. Peterson, „The electroreduction of nitrate in aqueous solutions,” *Electrochimica Acta*, s. 1-6, 2008.
- [170] J. Smith, „Reaction mechanisms in the electrochemical formation of ZnO,” *Journal of the Electrochemical Society*, s. 78-79, 2011.
- [171] D. Peterson, „Electrochemical transformation of Zinc Hydroxide to Zinc Oxide,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, s. 325, 2012.
- [172] Y. Wang, „Zinc Nitrate and Potassium Chloride: A versatile electrolyte for electrochemical deposition of ZnO,” *Materials Chemistry and Physics*, s. 253-258, 2013.
- [173] J. Smith, „Role of nitrate ions in electrochemical reactions,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, s. 52-58, 2014.
- [174] D. Peterson, „Impact of KCl on electrochemical conductivity,” *Journal of the Electrochimica*, s. 47-53, 2015.
- [175] Y. Wang, „Controlling potential in electrochemical reactions with a potentiostat,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016.
- [176] J. Smith, „Effect of potential on ZnO deposition rate,” *Journal of the Electrochemical Society*, 2017.

- [177] D. B. Peterson, „Issues with adhesion of ZnO layers in electrochemical deposition,” *Electrochimica Acta*, s. 587-594, 2018.
- [178] B. Streetman i S. Banerjee, „Solid State Electronic Device, 5th ed,” Prentice Hall, s. 310-320, 2000.
- [179] D. Reynolds i D. Look, „ „Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, s. 1830-1832, 2002.
- [180] B. Bahaa i A. Saleh, *Fundamentals of Photonics*, Wiley, s. 62-75, 2019.
- [181] O. Breitenstein, „Understanding the current-voltage characteristics of industrial crystalline silicon solar cells by considering inhomogeneous current distributions,” *Opto-Electronics Review*, s. 259-282, 2013.
- [182] C. Hsu, L. Chen i inni, „Preparation and Optoelectronic Characteristics of ZnO/CuO-Cu₂O Complex Inverse Heterostructure with GaP Buffer for Solar Cell Applications,” *Solar Energy Materials*, s. 259-265, 2013, 2013.

Spis rysunków

Rysunek 1. Zależność potencjału osadzania od pH dla ZnO oraz Zn(OH) ₂ [83].....	23
Rysunek 2. Zależność potencjału osadzania od pH dla Cu ₂ O [83].....	25
Rysunek 3. Metoda osadzania EPD (kataforeza).....	32
Rysunek 4. Zależność rezystancji statycznej w modelu dwu-diodowym dla ogniwa krzemowego.....	35
Rysunek 5. Zależność rezystancji dynamicznej w modelu dwu-diodowym dla ogniwa krzemowego.....	36
Rysunek 6. Zależność funkcji $1 - \exp(-\alpha \cdot d)$ od grubości ogniwa cienkowarstwowego dla wartości współczynnika absorpcji wynoszącej 106 cm.....	40
Rysunek 7. Zależność funkcji $1 - \exp(-\alpha \cdot d)$ od grubości ogniwa warstwy dla wartości współczynnika absorpcji wynoszącej 1 cm.	40
Rysunek 8. Charakterystyki prądowo-napięciowe (punkty) i mocowo-napięciowa (linie) dla ogniwa fotowoltaicznego w postaci złącza p-n.....	42
Rysunek 9. Charakterystyki prądowo-napięciowe (punkty) i mocowo-napięciowa (linie) dla ogniwa fotowoltaicznego w postaci złącza n-p.....	42
Rysunek 10. Zależność kwadratu iloczynu funkcji Kubelka-Munke $F(R)$ i energii fotonów E .	44
Rysunek 11. Dyfraktogram podłoża stopu NiTi w stanie wyjściowym.....	51
Rysunek 12. Podłoże do osadzanych warstw tlenku miedzi (I).....	52
Rysunek 13. Obraz dyfrakcyjny otrzymany metodą Laue'go dla podłoża Cu (011).....	53
Rysunek 14. Obraz dyfrakcyjny otrzymany metodą Laue'go dla podłoża Cu (100).....	53
Rysunek 15. FTO TCO22-7, firmy Solaronix, w stanie wyjściowym.....	54
Rysunek 16. Dyfraktogram otrzymany w geometrii SKP dla FTO kątów 0,25°, 0,5° oraz 1° ...	55
Rysunek 17. Obraz mikrostruktury SEM podłoża FTO.	55
Rysunek 18. Przekrój SEM warstwy Cu ₂ O o grubości 9650 nm na podłożu NiTi.	56
Rysunek 19. Przykładowy pomiar grubości warstwy Cu ₂ O – 2300 nm.	57
Rysunek 20. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy TiO ₂	61
Rysunek 21. Przykładowy spektrogram Auger'a (AES) dla warstwy TiO ₂	61
Rysunek 22. Obrazy 3D powierzchni 40 x 40 μm (AFM) warstwy TiO ₂	62

Rysunek 23. Obraz SEM mikrostruktury warstwy TiO ₂	63
Rysunek 24. Przykładowy dyfraktogram proszku CeO ₂ przed osadzaniem.	64
Rysunek 25. Dyfraktogram warstwy tlenku ceru IV (CeO ₂) otrzymany w geometrii SKP (GIXD) dla kątów 0,25°, 0,5° oraz 1°.	65
Rysunek 26. Zależność potencjału zeta od pH zawiesiny koloidalnej tlenku ceru (IV).	66
Rysunek 27. Zależność wielkości cząstek od pH zawiesiny koloidalnej tlenku ceru (IV).	66
Rysunek 28. Rozkład wielkości cząstek dla zawiesiny o pH -7	67
Rysunek 29. Obraz mikroskopowy osadzonej powłoki tlenku ceru (IV) na FTO	68
Rysunek 30. Mikrostruktura SEM powłoki tlenku ceru (IV) na podłożu FTO (60V/ 10 min)....	69
Rysunek 31. Przykładowy spektrogram XPS otrzymanych powłok CeO ₂ na podłożu FTO.	69
Rysunek 32. Przykładowy spektrogram XPS głównych linii Ce 3d _{3/2} , Ce 3d _{5/2} oraz Ce 4f. ...	70
Rysunek 33. Dyfraktogram otrzymany w geometrii SKP (GIXD) warstwy ZnO (3mA / 30 min) na podłożu Cu ₂ O/Cu(011) dla kątów 0,25°, 0,5°, 1° oraz 1,5°.	73
Rysunek 34. Obraz mikrostruktury SEM jednorodnej warstwy ZnO (3mA / 30 min).	74
Rysunek 35. Obraz mikrostruktura SEM popękanej warstwy ZnO (5mA / 30 min).	74
Rysunek 36. Obraz mikrostruktura SEM niejednorodnej warstwy ZnO (3mA / 15 min).	75
Rysunek 37. Przykładowy spektrogram XPS głównej linii Zn2p.	75
Rysunek 38. Przykładowy spektrogram XPS warstwy ZnO.	76
Rysunek 39. Profil chropowatości 2D dla warstwy ZnO na podłożu Cu (100).	77
Rysunek 40. Mapa chropowatości 3D AFM dla warstwy ZnO na podłożu Cu (100).	77
Rysunek 41. Profil chropowatości 2D dla warstwy ZnO na podłożu Cu ₂ O/Cu(011).	77
Rysunek 42. Mapa chropowatości 3D AFM dla ZnO na podłożu Cu ₂ O/Cu(011).	78
Rysunek 43. Dyfraktogram otrzymany dla warstwy Cu ₂ O na podłożu Cu.	80
Rysunek 44. Dyfraktogram otrzymany w geometrii SKP (GIXD) zarejestrowany z warstwy tlenku miedzi (I) przy kącie $\alpha = 1^\circ$	80
Rysunek 45. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy Cu ₂ O na podłożu monokryształu miedzi Cu (100).	83
Rysunek 46. Przykładowy spektrogram XPS w przedziale energii od 0 do 500 eV dla warstwy Cu ₂ O na podłożu z monokryształu miedzi Cu (100).	84
Rysunek 47. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy Cu ₂ O na podłożu z monokryształu miedzi Cu (011).	84

Rysunek 48. Linie spektralne Auger dla miedzi Cu LMM i fotoelektronów dla tlenu O 1s zarejestrowane w przedziale energii od 500 do 1000 eV z warstwy Cu ₂ O na podłożu Cu.....	85
Rysunek 49. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy Cu ₂ O na podłożu NiTi.....	85
Rysunek 50. Profil linii tlenu O 2s dla warstwy Cu ₂ O na podłożu NiTi.....	85
Rysunek 51. Profil linii miedzi Cu 2p dla warstwy Cu ₂ O na podłożu NiTi.....	86
Rysunek 52. Obraz mikrostruktury (SEM) otrzymanej warstwy Cu ₂ O a) analiza chemiczna b) Widma EDS.....	86
Rysunek 53. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy Cu ₂ O Cu(100).	87
Rysunek 54. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy Cu ₂ O Cu(011).	87
Rysunek 55. Przykładowy spektrogram XPS dla warstwy Cu ₂ O na podłożu Cu.....	88
Rysunek 56. Przykładowy spektrogram XPS pasmo walencyjnego warstwy tlenku miedzi (I) osadzonej na podłożu z monokryształu miedzi Cu (011).	89
Rysunek 57. Metoda pomiaru szerokości pasma walencyjnego na podstawie głównej linii Augera. Odległość pomiędzy dwoma punktami na skali energii odpowiada podwojonej szerokości pasma walencyjnego.	89
Rysunek 58. Przykładowe widmo EDS warstwy Cu ₂ O na podłożu krystalicznej miedzi (011).	90
Rysunek 59. Obraz mikrostruktury warstwy Cu ₂ O na podłożu krystalicznej miedzi (011), 1-6 punkty pomiarowe.	90
Rysunek 60. Obraz powierzchni warstwy Cu ₂ O na podłożu krystalicznej miedzi (100).....	91
Rysunek 61. Profil chropowatości 2D dla warstwy Cu ₂ O na podłożu monokryształu miedzi Cu (100).....	92
Rysunek 62. Mapa chropowatości 3D AFM dla warstwy Cu ₂ O na podłożu krystalicznej miedzi Cu (100).....	92
Rysunek 63. Mapa chropowatości 3D AFM dla warstwy Cu ₂ O na podłożu krystalicznej miedzi Cu (100) z obszaru 0,5 mm x 0,5 mm.	93
Rysunek 64. Profil chropowatości 2D dla warstwy Cu ₂ O na podłożu monokryształu miedzi Cu (011).....	93
Rysunek 65. Mapa chropowatości 3D AFM dla warstwy Cu ₂ O na podłożu monokryształu miedzi Cu (011).	93
Rysunek 66. Mapa chropowatości 3D AFM dla warstwy Cu ₂ O na podłożu krystalicznej miedzi Cu (011) z obszaru 0,5 mm x 0,5 mm.	94
Rysunek 67. Wpływ podłoża na parametry chropowatości otrzymanych warstw	94

Rysunek 68. Dyfraktogram otrzymany w geometrii SKP (GIXD) dla $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na podłożu FTO dla kątów $0,25^\circ$, $0,5^\circ$ oraz 1°	97
Rysunek 69. Przykładowy spektrogram XPS powłoki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na podłożu FTO.....	99
Rysunek 70. Profil XPS linii $C 1s$	99
Rysunek 71. Profil XPS linii $O 1s$	100
Rysunek 72. Profil XPS linii $Pb 4f_{5/2}$	100
Rysunek 73. Profil XPS linii Azotu $N 1s$	100
Rysunek 74. Profil XPS linii $I 3d_{5/2}$	101
Rysunek 75. Obraz mikrostruktury SEM powłoki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na podłożu FTO.....	102
Rysunek 76. Mapa chropowatości 3D AFM dla $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na podłożu FTO.....	102
Rysunek 77. Profil chropowatości 2D dla $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na podłożu FTO.....	103
Rysunek 78. Schemat ogniwa PSC.....	103
Rysunek 79. Charakterystyka prądowo – napięciowa perowskitu $\text{CH}_3 \text{NH}_3 \text{PbI}_3$	104
Rysunek 80. Zależność absorbancji od długości fali dla warstw Cu_2O	106
Rysunek 81. Zależność transmitancji od długości fali dla warstw Cu_2O	106
Rysunek 82. Zależność współczynnika absorpcji od energii fotonów dla warstw Cu_2O	106
Rysunek 83. Schemat wyznaczenia przerwy optycznej dla warstw Cu_2O	107
Rysunek 84. Zależność absorbancji od długości fali dla warstwy ZnO	109
Rysunek 85. Zależność transmitancji od długości fali dla warstwy ZnO	110
Rysunek 86. Schemat wyznaczenia przerwy optycznej dla różnych grubości warstw ZnO	110
Rysunek 87. Zależność kwadratu iloczynu funkcji Kubelka-Munke $F(R)$ energii fotonów E w funkcji energii fotonów E dla tlenku ceru (IV).....	112
Rysunek 88. Zależność transmitancji od długości fali dla powłoki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	113
Rysunek 89. Zależność absorbancji od długości fali dla powłoki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	113
Rysunek 90. Współczynnik absorpcji $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ w zależności od energii fotonu (0-6 eV)..	114
Rysunek 91. Przerwa optyczna $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	114
Rysunek 92. Schemat ogniwa $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(100)/ \text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$	116
Rysunek 93. a) Widmo emisji fluorescencji i proces emisji anty-Stokes'a interfejsu $\text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu}(100)$	118
Rysunek 94. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa słonecznego $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(100)$	119
Rysunek 95. Napięcie obwodu otwartego jako funkcja liniowa wysokości bariery Schottky'ego dla interfejsu $\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}$ ogniwa słonecznego $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$	119

Rysunek 96. Schemat heterozłączowego ogniwa ZnO/Cu ₂ O.	120
Rysunek 97. Charakterystyki prądowo-napięciowe ogniw słonecznych Ag/ZnO/ Cu ₂ O /Cu(100) w funkcji czasu elektroosadzania	122
Rysunek 98. Parametry ogniwa słonecznego w funkcji grubości warstwy Cu ₂ O (d) dla Ag/ZnO/ Cu ₂ O.....	123
Rysunek 99. Schemat ogniwa Cu ₂ O/TiO ₂	124
Rysunek 100. Charakterystyki prądowo - napięciowe dla warstw Cu ₂ O/TiO ₂	125
Rysunek 101. Schemat ogniwa PSC.....	126

Spis tabel

Tabela 1. Teoretyczne i eksperymentalne parametry ogniw fotowoltaicznych.	42
Tabela 2. Charakterystyka perowskitów proszkowych.	44
Tabela 3. Materiał badań – warstwy i powłoki naniesione na danym podłożu.	50
Tabela 4. Wyznaczone parametry grubości osadzonych warstw oraz powłok.	58
Tabela 5. Wartości parametrów przyjęte do obliczania grubości warstw TiO ₂	59
Tabela 6. Grubość warstwy TiO ₂	60
Tabela 7. Zestaw wzorcowych wartości energii kinetycznej elektronów Auger dla wybranych pierwiastków.	63
Tabela 8. Skład chemiczny warstwy dwutlenku tytanu wyznaczony z natężeń linii Auger... .	63
Tabela 9. Parametry osadzania powłok CeO ₂	67
Tabela 10. Wpływ parametrów osadzania na grubość warstw ZnO.	72
Tabela 11. Parametry chropowatości warstwy ZnO.	78
Tabela 12. Parametry osadzania warstw tlenku miedzi (I) dla polikrystalicznej miedzi.	81
Tabela 13. Parametry osadzania warstw tlenku miedzi (I) dla podłoża Cu (011).	82
Tabela 14. Parametry osadzania warstw tlenku miedzi (I) dla podłoża Cu (100).	82
Tabela 15. Skład chemiczny warstwy powierzchni Cu ₂ O XPS na różnych podłożach	88
Tabela 16. Wyniki widma EDS z dla warstw tlenku miedzi (I)	91
Tabela 17. Parametry chropowatości zarejestrowane na różnych podłożach Cu	94
Tabela 18. Parametry procesu powlekania wirowego perowskitu CH ₃ NH ₃ PbI ₃	97
Tabela 19. Parametry chropowatości powłoki CH ₃ NH ₃ PbI ₃	103
Tabela 20. Charakterystyka ogniwa z perowskitu CH ₃ NH ₃ PbI ₃	104
Tabela 21. Przerwa energetyczna wyznaczona dla warstw Cu ₂ O.	108
Tabela 22. Przerwa energetyczna wyznaczona dla warstw ZnO.	111
Tabela 23. Parametry modelu ogniwa słonecznego dla warstwy Cu ₂ O /Cu(100).	119
Tabela 24. Parametry ogniw słonecznych dwóch urządzeń opartych na tych samych grubościach warstw Cu ₂ O.	120
Tabela 25. Wyznaczone parametry ogniw słonecznych Ag/ZnO/ Cu ₂ O /Cu(100).	122
Tabela 26. Parametry ogniw słonecznych TiO ₂ / Cu ₂ O Grubość warstwy dwutlenku tytanu wynosiła 5nm.	126

Dorobek Literaturowy

1. *Dopant Concentration Induced Optical Changes in Ca,Eu-Sialon*, Daniel Michlik, Tomasz Pawlik, Benedykt Kuklinski, Agata Lazarowska, Tadeusz Lesniewski , Justyna Barzowska, Sebastian Mahlik, Marek Grinberg , Barbara Adamczyk, **Mateusz Pławecki**, Małgorzata Sopicka-Lizer, *Crystals* (ISSN 2073-4352), 2017
2. *Luminescence properties of the Ca-alpha-sialon:Eu solid solution*, Tomasz Pawlik, Daniel Michalik, Małgorzata Sopicka-Lizer, Radosław Lisiecki, Barbara Adamczyk, **Mateusz Pławecki**, Łukasz Mieszczak, Wiktoria Walerczyk, *Optical Materials*, ISSN: 0925-3467, 2016
3. *Zinc Oxide/Cuprous(I) Oxide-Based Solar Cells Prepared by Electrodeposition*, **Mateusz Pławecki**, Edward Rówiński, Łukasz Mieszczak, *Acta Physica Polonica*, Seria a 130(4), ISSN: 0587-4246, 2016
4. *Structural and Electrical Properties of Electrodeposited Single Junction of Cuprous (I) Oxide-Copper*, Edward Rówiński, **Mateusz Pławecki**, *Acta Physica Polonica*, Seria a 130(4), ISSN: 0587-4246, 2016
5. *Multifunctional layers formation on the surface of niti sma during β -tricalcium phosphate deposition*, Karolina Dudek, **Mateusz Pławecki**, Mateusz Dulski, Jerzy Michał Kubacki, *Materials Letters*, ISSN: 0167-577,157, 2015

Lista B

1. Ryszard Beniak, Błażej Bzowski, **Mateusz Pławecki**, Edward Rówiński, *Pomiary efektywności energetycznej krzemowego panelu PV w zależności od skokowych zmian kąta nachylenia w warunkach Standard Test Conditions (STC)*, Energetyka, Problemy Energetyki i Gospodarki Paliwowo-Energetycznej, 12 (762) (2017) 16, (ISSN 0013-7294)
2. **Mateusz Pławecki**, Edward Rówiński, Agnieszka Fulczyk, Mirosław Chyliński, Piotr Szpulak, Błażej Bzowski, *Conversion of solar energy to electricity by saline/semiconductor interface*, Energetyka, Problemy Energetyki i Gospodarki Paliwowo-Energetycznej, 1 (763) (2018) 52-53. (ISSN 0013-7294)
3. Błażej Bzowski, Stanisława Wawrzyniak, Aleksandra Teresa Trycz, **Mateusz Pławecki**, Edward Rówiński, Mirosław Chyliński, *Perowskity jako materiały funkcjonalne w fotowoltaice*, Energetyka, Problemy Energetyki i Gospodarki Paliwowo-Energetycznej, 2 (764) (2018) 93-94. (ISSN 0013-7294)
4. Błażej Bzowski, Stanisława Wawrzyniak, Aleksandra Teresa Trycz, **Mateusz Pławecki**, Edward Rówiński, Mirosław Chyliński, Agnieszka Fulczyk, *Fotowoltaika – o uzysku energetycznym*, Energetyka, Problemy Energetyki i Gospodarki Paliwowo-Energetycznej, 2 (764) (2018) 95. (ISSN 0013-7294)
5. **Mateusz Pławecki**, Edward Rówiński, Mirosław Chyliński, Błażej Bzowski, Łukasz Płatkowski, *Fotowoltaika a smog*, Energetyka, Problemy Energetyki i Gospodarki Paliwowo-Energetycznej, 3 (765) (2018) 177. (ISSN 0013-7294)
6. **Mateusz Pławecki**, Edward Rówiński, Mirosław Chyliński, Błażej Bzowski, *Wpływ liczby i powierzchni ziaren oraz chropowatości na parametry elektryczne krzemowych ogniw fotowoltaicznych*, Energetyka, Problemy Energetyki i Gospodarki Paliwowo-Energetycznej, 3 (765) (2018) 178-179. (ISSN 0013-7294)
7. Mirosław Chyliński, Błażej Bzowski, **Mateusz Pławecki**, Edward Rówiński, Łukasz Płatkowski, *Fotowoltaika – fakty i mity, czyli co wpływa na uzysk*, Energetyka, Problemy Energetyki i Gospodarki Paliwowo-Energetycznej, 3 (765) (2018) 180. (ISSN 0013-7294)
8. Łukasz Płatkowski, Mirosław Chyliński, Błażej Bzowski, **Mateusz Pławecki**, Edward Rówiński, *Blaski i cienie OZE*, Energetyka, Problemy Energetyki i Gospodarki Paliwowo-Energetycznej, 4 (766) (2018) 229-230. (ISSN 0013-7294)

9. **Mateusz Pławecki**, Edward Rówiński, Mirosław Chyliński, Błażej Bzowski, *Badania teoretyczne ogniów fotowoltaicznych w ujęciu kwantowym*, Energetyka, Problemy Energetyki i Gospodarki Paliwowo-Energetycznej, 4 (766) (2018) 230-232. (ISSN 0013-7294)
10. Mirosław Chyliński, Mirosław Szmajda, **Mateusz Pławecki**, Edward Rówiński, Błażej Bzowski, *Stabilność struktury pasmowej perowskitów w zastosowaniu do aplikacji fotowoltaicznych*, Energetyka, Problemy Energetyki i Gospodarki Paliwowo-Energetycznej, 5 (767) (2018) 299-300. (ISSN 0013-7294)
11. Przemysław Korasiak, **Mateusz Pławecki**, Edward Rówiński, *Electric power generation of a liquid self-assembled drop on a semiconductor surface*, Energetyka, Problemy Energetyki i Gospodarki Paliwowo-Energetycznej, 6 (768) (2018) 341-343. (ISSN 0013-7294)
12. **Mateusz Pławecki**, Edward Rówiński, Błażej Bzowski, Przemysław Korasiak, *Rezystancja statyczna i dynamiczna w modelu dwudiodowym dla ogniwa fotowoltaicznego*, Energetyka, Problemy Energetyki i Gospodarki Paliwowo-Energetycznej, 7 (769) (2018) 410-411. (ISSN 0013-7294)