

Uniwersytet Rzeszowski  
Kolegium Nauk Przyrodniczych  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Aleja Rejtana 16c  
35-959 Rzeszów  
za pośrednictwem:  
**Rady Doskonałości Naukowej**  
pl. Defilad 1  
00-901 Warszawa  
(Pałac Kultury i Nauki, p. XXIV, pok. 2401)

Grzegorz Wisz

(imię i nazwisko wnioskodawcy)

Uniwersytet Rzeszowski/ Instytut Inżynierii Materiałowej

(miejsce pracy)

## Wniosek

z dnia 24 marca 2023

o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie<sup>1</sup> inżynieria materiałowa.

Osiągnięcia stanowiące podstawę wszczęcia postępowania habilitacyjnego według art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) to cykl powiązanych tematycznie 15 artykułów naukowych oraz 2 patenty i osiągnięcie konstrukcyjno-technologiczne.

Tytuł osiągnięcia naukowego:

Kształtowanie warunków wzrostu oraz parametrów cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych na bazie tlenku tytanu, tlenku cynku i tlenku miedzi

Wniosuję – na podstawie art. 221 ust. 10 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 zm.) – aby komisja habilitacyjna podejmowała uchwałę w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w głosowaniu ~~tajnym~~/jawnym<sup>\*2</sup>

*Zostałem poinformowany, że:*

*Administratorem w odniesieniu do danych osobowych pozyskanych w ramach postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego jest Przewodniczący Rady Doskonałości Naukowej z siedzibą w Warszawie (pl. Defilad 1, XXIV piętro, 00-901 Warszawa).*

*Kontakt za pośrednictwem e-mail: [kancelaria@rdn.gov.pl](mailto:kancelaria@rdn.gov.pl), tel. 22 656 60 98 lub w siedzibie organu. Dane osobowe będą przetwarzane w oparciu o przesłankę wskazaną w art. 6 ust. 1 lit. c) Rozporządzenia UE 2016/679 z dnia z dnia 27 kwietnia 2016 r. w związku z art. 220 - 221 oraz art.*

*232 – 240 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, w celu przeprowadzenia postępowania o nadanie stopnia doktora habilitowanego oraz realizacji praw i obowiązków oraz środków odwoławczych przewidzianych w tym postępowaniu.*

*Szczegółowa informacja na temat przetwarzania danych osobowych w postępowaniu dostępna jest na stronie [www.rdn.gov.pl/klauzula-informacyjna-rodo.html](http://www.rdn.gov.pl/klauzula-informacyjna-rodo.html)*

.....  
Grzegorz Wisz  
(podpis wnioskodawcy)

<sup>1</sup> Klasyfikacja dziedzin i dyscyplin wg. rozporządzenia Ministra Edukacji i Nauki z dnia 11 października 2022 r. w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin w zakresie sztuki (Dz. U. z 2022 r. poz. 2202).

<sup>2</sup> \* Niepotrzebne skreślić.

Załączniki:

1. Dane wnioskodawcy,
2. Kopia dokumentu poświadczającego posiadanie stopnia doktora nauk fizycznych,
3. Autoreferat,
4. Wykaz osiągnięć naukowych stanowiących znaczny wkład w rozwój dyscypliny Inżynieria materiałowa.

Załącznik nr 3 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego na podstawie cyklu publikacji powiązanych tematycznie pt. *„Kształtowanie warunków wzrostu oraz parametrów cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych na bazie tlenku tytanu, tlenku cynku i tlenku miedzi”* oraz osiągnięcia projektowego związanego z wdrożeniem i uruchomieniem platformy do osadzania cienkich warstw.

Autoreferat  
Grzegorz Wisz

Rzeszów 2023

## Spis treści

|       |                                                                                                                                                                                                  |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej .....                                           | 3  |
| 2     | Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.....                                                                                                          | 4  |
| 3     | Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) .....                   | 4  |
| 3.1   | Tytuł osiągnięcia naukowego .....                                                                                                                                                                | 5  |
| 3.2   | Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych .....                                                                                                                                           | 5  |
| 3.3   | Patenty .....                                                                                                                                                                                    | 6  |
| 3.4   | Baza aparaturowa – platforma PVD .....                                                                                                                                                           | 7  |
| 3.5   | Omówienie wskazanych osiągnięć .....                                                                                                                                                             | 7  |
| 3.5.1 | Wprowadzenie .....                                                                                                                                                                               | 7  |
| 3.5.2 | Szczegółowe omówienie prac .....                                                                                                                                                                 | 8  |
| 3.5.3 | Omówienie patentów i zgłoszeń patentowych .....                                                                                                                                                  | 51 |
| 3.5.4 | Omówienie procesu projektowania i budowy bazy aparaturowej .....                                                                                                                                 | 52 |
| 3.5.5 | Podsumowanie .....                                                                                                                                                                               | 54 |
| 4     | Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej..... | 57 |
| 5     | Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.....                                                                                            | 59 |
| 5.1   | Osiągnięcia dydaktyczne .....                                                                                                                                                                    | 59 |
| 5.2   | Organizacyjne .....                                                                                                                                                                              | 59 |
| 5.3   | Popularyzujące .....                                                                                                                                                                             | 60 |
| 6     | Inne informacje ważne z punktu widzenia kariery zawodowej.....                                                                                                                                   | 61 |
|       | Literatura .....                                                                                                                                                                                 | 62 |

# Imię i Nazwisko

dr Grzegorz Wisz

Uniwersytet Rzeszowski

Kolegium Nauk Przyrodniczych

Instytut Inżynierii Materiałowej

## 1 Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

1989 | świadectwo dojrzałości - I Liceum Ogólnokształcącym im. Stanisława Konarskiego w Rzeszowie

1994 | dyplom magistra fizyki - Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Rzeszowie

1998 | studia podyplomowe Informatyka - Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Rzeszowie

2013 | studia podyplomowe Menadżer Innowacji i Transferu Wiedzy - Wyższa Szkoła Ekonomii i Innowacji w Lublinie

2003 | dyplom doktora nauk fizycznych w zakresie fizyki - Wydział Matematyczno-Przyrodniczy Uniwersytetu Rzeszowskiego

Tytuł rozprawy doktorskiej: *Warunki wzrostu i własności półprzewodnikowe cienkich warstw  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  otrzymywanych metodą ablacji laserowej*

Promotor: dr hab. Marian Kuźma

Recenzenci: prof. dr hab. Mikołaj Berczenko, prof. dr hab. Antoni Rogalski

W roku 1989 ukończyłem I Liceum Ogólnokształcącym im. Stanisława Konarskiego w Rzeszowie w klasie o profilu matematyczno - fizycznym. Po zdaniu egzaminu dojrzałości podjąłem studia na kierunku Fizyka w Wyższej Szkole Pedagogicznej w Rzeszowie. Studia ukończyłem w roku 1994 po przedstawieniu i obronie pracy magisterskiej napisanej pod kierunkiem prof. dra hab. Eugeniusza Szeregija na temat „Parametry struktury pasmowej roztworów stałych  $ZnCdHgTe$ ”. Po zatrudnieniu na stanowisku asystenta pracowałem w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Rzeszowie, zajmując się zagadnieniami związanymi z technologią osadzania cienkich warstw  $HgCdTe$ . W roku 1995 zostałem powołany na kierownika Pracowni Zastosowań Informatyki działającej w ramach Instytutu Fizyki. Fakt ten sprawił, że rozpocząłem studia podyplomowe z Informatyki kończąc je w roku 1998. Praca dyplomowa z zakresu Informatyki wiązała się z zagadnieniem znanym jako „Problem pięciu filozofów”.

Zebrany w trakcie pracy w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki materiał doświadczalny oraz wyniki prac naukowych opublikowane w latach 1996-1999 pozwoliły mi na otwarcie w roku 1999 przewodu doktorskiego, którego promotorem był dr hab. Marian Kuźma. W roku 2003 przedstawiłem rozprawę doktorską „Warunki wzrostu i własności półprzewodnikowe cienkich warstw  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  otrzymywanych metodą ablacji laserowej”, która została dopuszczona do publicznej obrony. Po publicznej obronie Rada Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Rzeszowskiego nadała mi w dniu 6 listopada 2003 roku stopień naukowy doktora nauk fizycznych w zakresie fizyki.

W latach 2012-2013 podjąłem studia podyplomowe w Wyższej Szkole Ekonomii i Innowacji w Lublinie z zakresu Menadżer Innowacji i Transferu Wiedzy. Studia ukończyłem z wynikiem bardzo dobrym z wyróżnieniem.

## 2 Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

1994 - 2001 Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Rzeszowie – Instytut Fizyki – asystent

2001 - 2004 Uniwersytet Rzeszowski – Instytut Fizyki - asystent

2004 - 2013 Uniwersytet Rzeszowski – Instytut Fizyki – adiunkt

2006 - 2008 Instytut Fizyki Półprzewodników Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie (ISP NASU) – zatrudnienie w projekcie „Organic-inorganic hybrid structures for solar energy” realizowanym przez ISP NASU na zlecenie Ministerstwa Edukacji i Nauki Ukrainy

2013 - 2015 Uniwersytet Rzeszowski – Wydział Matematyczno - Przyrodniczy - adiunkt

2015 - 2019 Uniwersytet Rzeszowski – Wydział Matematyczno - Przyrodniczy – starszy wykładowca - ½ etatu

2015- 2021 Uniwersytet Rzeszowski – Uniwersyteckie Centrum Transferu Technologii – Dyrektor – ½ etatu

2019 – 2019 Uniwersytet Rzeszowski – Wydział Matematyczno - Przyrodniczy – adiunkt w grupie dydaktycznej - ½ etatu

2019 – 2021 Uniwersytet Rzeszowski – Kolegium Nauk Przyrodniczych – Instytut Nauk Fizycznych – adiunkt w grupie dydaktycznej - ½ etatu

2021 – 2022 Uniwersytet Rzeszowski – Kolegium Nauk Przyrodniczych - Instytut Inżynierii Materiałowej – adiunkt w grupie dydaktycznej - pełny etat

2022 – Uniwersytet Rzeszowski – Kolegium Nauk Przyrodniczych - Instytut Inżynierii Materiałowej – adiunkt w grupie pracowników badawczo-dydaktycznych - pełny etat

2022 – 2022 Politechnika Rzeszowska – Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury – Zakład Projektowania Architektonicznego i Grafiki Inżynierskiej – adiunkt w grupie pracowników badawczych – ¼ etatu (zatrudnienie w okresie czerwiec – wrzesień 2022)

2022-2022 Agencja Rozwoju Regionalnego MARR S.A. – staż naukowy – zatrudnienie w okresie lipiec-grudzień 2022 w ramach projektu „Rozwój infrastruktury B+R Agencji Rozwoju Regionalnego MARR S.A. w zakresie inżynierii odwrotnej”

## 3 Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.)

Prezentowane osiągnięcia stanowiące podstawę wszczęcia postępowania habilitacyjnego według art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) to cykl powiązanych tematycznie 15 artykułów naukowych oraz 2 patenty

i osiągnięcie konstrukcyjno-technologiczne. Stanowią one znaczący wkład w rozwój dyscypliny inżynieria materiałowa w postaci:

- cyklu powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych poświęconych opracowaniu i kształtowaniu warunków wytwarzania cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych opartych o tlenki metali,
- dwóch patentów opisujących technologię wytwarzania cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych na bazie tlenku tytanu, tlenku cynku i tlenku miedzi,
- stworzenia profesjonalnej bazy aparaturowej obejmującej platformę PVD do wytwarzania cienkich warstw w warunkach wysokiej próżni.

### 3.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

**Kształtowanie warunków wzrostu oraz parametrów cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych na bazie tlenku tytanu, tlenku cynku i tlenku miedzi**

### 3.2 Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych

1. **G. Wisz**, Virt Ihor, Sagan P., Potera P., Yavorskyi R., *Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Layers Produced by Pulsed Laser Deposition Method*, Nanoscale Research Letters, 2017: Vol. 12, Article Number: 253 (7 s.), IF: 3.125, MNiSW: 35.000,
2. Sawicka-Chudy P., Głowa Ł., Górny Sz., **G. Wisz**, Rybak-Wilusz E., Sibiński M., Cholewa M., Potera P., *Numerical Simulation and Analysis of Experimental TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O Thin Film for Photovoltaic Structures*, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2018 : vol. 13, no. 5, p. 715-721, IF: 0.989, MNiSW: 15.000,
3. Sawicka-Chudy P., **G. Wisz**, Głowa Ł., Sibiński M., Potera P., Cholewa M., Adamiak S., Rybak-Wilusz E., Cieniek B., *TiO<sub>2</sub> Grown by Pulsed Laser Deposition and Reactive DC Direct Current Sputtering as an Intermediate Buffer Layer in Photovoltaic Structures*, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2018: vol. 13, no. 7, p. 995-1000, IF: 0.989, MNiSW: 15.000,
4. Sawicka-Chudy P., Sibiński M., **G. Wisz**, Rybak-Wilusz E., Cholewa M., *Numerical analysis and optimization of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, CuO/TiO<sub>2</sub>, heterojunction solar cells using SCAPS*, Journal of Physics. Conference Series 1033, 2018,
5. Sawicka-Chudy P., **G. Wisz**, Sibiński M., Cholewa M., Potera P., Głowa Ł., Pawełek R., *Optical and Structural Properties of Cu<sub>2</sub>O thin Film as Active Layer in Solar Cells Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering*, Archives of Metallurgy and Materials, 2019: Vol. 64, iss. 1, s. 243-250, IF: 0.586, MNiSW: 40.000,
6. Sawicka-Chudy P., **G. Wisz**, Głowa Ł., Sibiński M., Potera P., Cholewa M., Wielgosz M., Górny S., *Optical and structural properties of TiO<sub>2</sub> as intermediate buffer layer prepared by DC reactive magnetron sputtering for solar cells*, Optik, 2019: Vol. 181, s. 1122-1129, IF: 2.187, MNiSW: 40.000,
7. Sawicka-Chudy P., Sibiński M., Pawełek R., **G. Wisz**, Cieniek B., Potera P., Szczepan P., Adamiak S., Cholewa M., Głowa Ł., *Characteristics of TiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O thin films for application in PV devices*, AIP Advances, 2019: Vol. 9, IF: 1.337, MNiSW: 70.000,

8. Sawicka-Chudy P., Starowicz Z., **G. Wisz**, Yavorskyi R., Zapukhlyak Z., Bester M., Głowa Ł., Sibiński M., Cholewa M., *Simulation of TiO<sub>2</sub>/CuO solar cells with SCAPS-1D software*, Materials Research Express, 2019: vol. 6, no. 8, Article Number: 085918, IF: 1.929, MNiSW: 70.000,
9. Sawicka-Chudy P., **G. Wisz**, Sibiński M., Starowicz Z., Głowa Ł., Szczerba M., Cholewa M., *Performance improvement of TiO<sub>2</sub>/CuO by increasing oxygen flow rates and substrate temperature using DC reactive magnetron sputtering method*, Optik, 2020: Vol. 206, IF: 2.187, MNiSW: 40.000,
10. **G. Wisz**, P. Sawicka-Chudy, R. Yavorskyi, P. Potera, M. Bester, Ł. Głowa, *TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O heterojunctions for photovoltaic cells application produced by reactive magnetron sputtering*, Materials Today: Proceedings 2021:35, p. 552–557,
11. **G. Wisz**, P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, Z. Starowicz, D. Płoch, A. Góral, M. Bester, M. Cholewa, J. Woźny, A. Sosna-Głębska, *Solar cells based on copper oxide and titanium dioxide prepared by reactive direct-current magnetron sputtering*, Opto-Electronics Review, 2021, vol. 29, iss. 3, p. 97-104, IF: 2.489, MEiN: 100.000,
12. **G. Wisz**, P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, D. Płoch, M. Bester, M. Cholewa, J. Woźny, R. Yavorskyi, L. Nykyruy and M. Ruszała. "TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O Photovoltaic Nanostructures Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering" Nanomaterials, 2022, 12, no. 8: 1328. IF: 5.076, MEiN: 100.00,
13. **G. Wisz**, P. Sawicka-Chudy, A. Wal, P. Potera, M. Bester, D. Płoch, M. Sibiński, M. Cholewa, M. Ruszała, *TiO<sub>2</sub>:ZnO/CuO thin film solar cells prepared via reactive direct-current (DC) magnetron sputtering*, Applied Materials Today, Volume 29, 2022, IF: 8,663; MEiN: 140.00,
14. **G. Wisz**, P. Potera, P. Sawicka-Chudy, K. Gwóźdź, *Optical Properties of ITO/Glass Substrates Modified by Silver Nanoparticles for PV Applications*. Coatings 2023, 13, 61, IF: 3,236; MEiN: 100.00,
15. **G. Wisz**, P. Sawicka-Chudy, A. Wal, M. Sibiński, P. Potera, R. Yavorskyi, L. Nykyruy, D. Płoch, M. Bester, M. Cholewa and O. M. Chernikova, *Structure Defects and Photovoltaic Properties of TiO<sub>2</sub>:ZnO/CuO Solar Cells Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering*. Appl. Sci. 2023, 13, 3613. IF: 2,838; MEiN: 100.00.

### 3.3 Patenty

1. MARIUSZ BESTER, **GRZEGORZ WISZ**, PAULINA SAWICKA-CHUDY, DARIUSZ PŁOCH, ŁUKASZ GŁOWA, MARIAN CHOLEWA, MIROSŁAW ŁABUZ *Ogniwo fotowoltaiczne oraz sposób wytwarzania ogniwa fotowoltaicznego*, P.434518 (2020), Pat.240428 2022
2. MARIUSZ BESTER, MARIAN CHOLEWA, PIOTR KRZEMIŃSKI, DARIUSZ PŁOCH, JOANNA RADOMSKA, PAULINA SAWICKA-CHUDY, ANDRZEJ WAL, **GRZEGORZ WISZ**, *Cienkowarstwowe ogniwo fotowoltaiczne TiO<sub>2</sub>:ZnO/CuO, target do wytwarzania warstwy TiO<sub>2</sub>:ZnO ogniwa fotowoltaicznego i sposób wytwarzania ogniwa fotowoltaicznego*, P.439864 (2021)
3. ANDRZEJ DZIEDZIC, WOJCIECH BOHNOWSKI, ŁUKASZ SZYLLER, STANISŁAW ADAMIAK, **GRZEGORZ WISZ**, JÓZEF CEBULSKI, *Sposób wytwarzania powłoki ditlenku tytanu modyfikowanego srebrem i azotem oraz powłoka wytworzona tym sposobem*, P.426051 (2018), Pat.240989 2022
4. STANISŁAW ADAMIAK, ANDRZEJ DZIEDZIC, ŁUKASZ SZYLER, **GRZEGORZ WISZ**, ANDRZEJ WAL, BARTOSZ ZDEB, ŁUKASZ GŁOWA, *Sposób wytwarzania multiwarstwowej powłoki Mo/Mo-Mo<sub>2</sub>N oraz powłoka wytworzona tym sposobem*, P.434263 (2021)

### 3.4 Baza aparaturowa – platforma PVD

W ramach mojej aktywności naukowej opracowałem także koncepcję funkcjonalną, byłem członkiem zespołu projektowego, przeprowadziłem wdrożenie, a obecnie jestem głównym operatorem modularnej platformy do osadzania cienkich warstw z komputerowym systemem kontroli i sterowania w Pracowni Technologii Pokryć Ochronnych Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej Uniwersytetu Rzeszowskiego.

### 3.5 Omówienie wskazanych osiągnięć

Prezentowane osiągnięcia naukowe są częścią prac zbiorowych, w których moim głównym wkładem było zaplanowanie eksperymentów, określenie warunków technologicznych, wytwarzanie docelowych cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych oraz udział w procesie badania i analizy ich właściwości. Mój wkład szczegółowo opisany jest w rozdziale 3.5.2 oraz w załączniku „Wykaz osiągnięć naukowych stanowiących znaczny wkład w rozwój dyscypliny Inżynieria materiałowa”. W odniesieniu do tworzenia infrastruktury oraz prezentowanej w ramach osiągnięć bazy aparaturowej byłem jedyną osobą odpowiedzialną za przygotowanie koncepcji i realizację wszystkich etapów projektu zakończonych wdrożeniem i uruchomieniem systemu PVD w Pracowni Technologii Pokryć Ochronnych. W dalszej części omówienia prace stanowiące cykl publikacji będą oznaczane symbolami [HX], gdzie X oznacza numer kolejnej pozycji. Pozostałe prace przywołane dla przedstawienia genezy oraz odpowiedniego osadzenia prezentowanych osiągnięć w szerszym kontekście oznaczane będą kolejnymi liczbami i zebrane w końcowym punkcie „Literatura”. We wprowadzeniu przedstawię dorobek powstały na początkowym etapie kariery naukowej, który miał znaczący wpływ na kształt prezentowanych osiągnięć.

#### 3.5.1 Wprowadzenie

Materiały półprzewodnikowe stanowią podstawę konstrukcyjną większości urządzeń elektronicznych. Inżynieria materiałowa daje podstawy technologiczne do tworzenia nowych materiałów, struktur, kompozytów a także kształtowania i poprawy ich parametrów. W początkowym okresie mojej aktywności naukowej zajmowałem się zagadnieniami inżynierii materiałowej związanej z kształtowaniem warunków wzrostu oraz wytwarzaniem i charakteryzacją cienkich warstw materiałów z grupy  $A_{II}B_{VI}$ . Szczególną uwagę koncentrowałem w tym obszarze na możliwości wykorzystania technologii impulsowego osadzania laserowego do wytworzenia cienkich warstw tellurku kadmowo - rtęciowego HgCdTe, mającego główne zastosowanie w matrycach detektorów podczerwieni. Istotnym elementem całego procesu była także modyfikacja powierzchni krzemu, stosowanego dla osadzanych warstw HgCdTe jako podłoże kompatybilne ze standardami urządzeń elektronicznych. Dla uzyskania poprawy między innymi warunków zarodkowania i wzrostu dokonywano anizotropowego trawienia powierzchni krzemu uzyskując powierzchnie o większym rozwinięciu i aktywności powierzchniowej. Istotną częścią mojej aktywności w tym okresie była także rozbudowa i modernizacja stanowiska do osadzania cienkich warstw metodą PLD. Proce te dotyczyły między innymi modyfikacji parametrów wiązki Lasera YAG:Nd3+ (skrócenie impulsu oraz generacja drugiej harmonicznej) rozbudowy układu o laser ekscymerowy i modernizacji układu próżniowego poprzez zastosowanie pompy turbomolekularnej. Szczegółowe rezultaty prac z tego zakresu zakończone moim doktoratem w roku 2003 przedstawiono między innymi w publikacjach [1-15]. Po obronie doktoratu rozpocząłem

poszukiwania nowych kierunków prowadzenia prac z zakresu inżynierii materiałowej zwracając szczególną uwagę na materiały znajdujące zastosowanie w fotowoltaice. Jednym z pierwszych kierunków w tym obszarze były prace, w których w naturalny sposób wykorzystałem dotychczasową wiedzę i doświadczenie wytwarzając struktury fotowoltaiczne CdS/CdTe [16]. Ze względu na ograniczenia kosztowe, środowiskowe i prawne uznałem jednak, że praktyczne wykorzystanie tego materiału w wielkoskalowej produkcji będzie problemowe i trudne, w związku z czym dalszą uwagę skierowałem w stronę materiałów organicznych i hybrydowych struktur organiczno-nieorganicznych. Proces nanoszenia warstw z wykorzystaniem laserowej ablacji tarczy okazał się jednak problematyczny, głównie ze względu na destrukcję struktury molekularnej stosowanego pentacenu. Analizując uzyskane wyniki, zaobserwowałem także, że podczas wzrostu warstwy organicznej często występuje proces samoorganizacji, w wyniku czego trudne jest uzyskanie oczekiwanej struktury i jakości materiału zapewniającej wymagane własności półprzewodnikowe. Kolejny problem jaki został zidentyfikowany i stanowił istotną barierę w skalowaniu oraz zastosowaniu w aplikacjach komercyjnych polegał na ograniczonej stabilności czasowej warstw. Rezultaty prac poświęconych wytwarzaniu i badaniu własności struktur organicznych oraz organiczno-nieorganicznych przedstawiłem między innymi w pracach [17-22]. Równolegle prowadziłem prace eksperymentalne poświęcone tlenkom metali o własnościach półprzewodnikowych. Uzyskane w tym obszarze wyniki zaprezentowane między innymi w pracach [23-27] wraz z analizą światowych trendów, doprowadziły do ukształtowania głównego nurtu moich aktualnych badań poświęconych kształtowaniu warunków wytwarzania i wzrostu oraz optymalizacji własności cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych na bazie tlenku tytanu, tlenku cynku oraz tlenku miedzi. Zasadniczą motywacją do podjęcia tego kierunku prac było między innymi wyznaczenie teoretycznej sprawności dla ogniw  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  przekraczającej 20%, dostępność oraz względnie niski koszt tytanu i miedzi, a także brak ich negatywnego wpływu na środowisko i organizmy żywe [28].

### 3.5.2 Szczegółowe omówienie prac

Podjęta przeze mnie problematyka i prezentowane osiągnięcia z obszaru technologii wytwarzania cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych we wskazanym w pkt 3.2 autoreferatu cyklu 15 publikacji powiązanych tematycznie wpisuje się w program badawczy Inżynierii materiałowej poświęcony tworzeniu i akumulacji nowej wiedzy, budowie nowoczesnego zaplecza laboratoryjnego, zmianom technologicznym, postępowi technicznemu oraz tworzeniu innowacji. Jest przy tym odpowiedzią na obecne globalne wyzwania technologiczne, środowiskowe i polityczne związane ze sposobem pozyskiwania energii dla rosnącej światowej gospodarki, która według prognoz powiększy się trzykrotnie do roku 2050. Rozwiązanie obecnego kryzysu energetyczno-środowiskowego jest jednym z kluczowych wyzwań współczesnego świata i wymaga przeniesienia punktu ciężkości w stronę odnawialnych źródeł energii. Jako główne źródło w tym obszarze wskazuje się energetykę solarną, która musi efektywnie i niezawodnie przetwarzać promieniowanie słoneczne na energię elektryczną w sposób opłacalny ekonomicznie i neutralny środowiskowo. Dodatkowo, ze względu na olbrzymią skalę zagadnienia, technologia musi do minimum ograniczać ilość komponentów oraz opierać się o materiały nie stanowiące zagrożenia dla środowiska i powszechnie dostępne w dużych ilościach. Międzynarodowa Agencja Energii Odnawialnej (IRENA) oszacowała, że globalna moc zainstalowana w PV do roku 2030 osiągnie wartość między 1760 a 2500 GW. W Polsce na koniec roku 2022 mieliśmy zainstalowane około 8 GW mocy w instalacjach PV. Przez ostatnie 2-3 dekady rynek fotowoltaiki zdominował krzem

krystaliczny (c-Si) którego udział wynosi około 90%. Ta generacja ogniw na dziś nie ma zbyt wielkiej rezerwy technologicznej ani ekonomicznej, gdyż osiągnięte sprawności są bliskie możliwemu maksimum, a koszty głównie zależą od stanowiących 50% ceny całego modułu kosztów płytek c-Si. Dodatkowe zapowiedzi Chin odpowiedzialnych za 97% światowej produkcji wafli krzemowych o zakazie eksportu technologii PV komplikują sytuację na globalnym rynku i stanowią poważne zagrożenie dla postępującej transformacji energetycznej. Zastąpienie ogniw c-Si ogniwami cienkowarstwowymi jest strategią pozwalającą na znaczne zmniejszenie ilości wykorzystywanego do produkcji modułów materiału oraz zmniejszenie ilości zużywanej energii w całym procesie. Obecne rozwiązania dostępne na rynku są zdominowane przez krzem amorficzny (a-Si), CdTe i CIGS (CuInGaSSe). Rozwiązania bazujące na krzemie amorficznym odniosły swój sukces komercyjny w latach osiemdziesiątych znajdując zastosowanie w małych urządzeniach elektronicznych takich jak zegarki czy kalkulatory. Niestety ta technologia cechuje się stosunkowo niewielką sprawnością. Znacznie większe efektywności konwersji energii uzyskuje się dla fotowoltaiki opartej o CdTe i CIGS. Obecnie najwyższe sprawności odnotowane dla jednozłączowych cienkowarstwowch ogniw słonecznych opartych na a-Si, CdTe i CIGS wynoszą odpowiednio 10,2%, 21,0% i 23,35%. Główne wady technologii fotowoltaicznej opartej na CdTe i CIGS to toksyczność kadmu a także stosunkowo mała dostępność telluru oraz indu, co sprawia, że mają one ograniczony potencjał środowiskowy i gospodarczy. Na rynku pojawia się także nowa generacja perowskitowych ogniw słonecznych. Niestety także i one dostarczają problemów związanych z ich stabilnością, powtarzalnością oraz toksycznością dla środowiska. Ze względu na wspomniane powyżej problemy ogniwa słoneczne na bazie tlenków metali cieszą się obecnie dużym zainteresowaniem wielu grup badawczych.

Zrealizowane przeze mnie badania wnoszą znaczący wkład i przyczyniają się do rozwoju dyscypliny „Inżynieria materiałowa” pokazując potencjał oraz możliwości wykorzystania tlenków metali jako składowych cienkowarstwowch struktur fotowoltaicznych. W szczególności określają warunki wzrostu i parametry procesowe pozwalające na kształtowanie własności struktur fotowoltaicznych opartych na tlenkach tytanu, cynku i miedzi. Znajomość decydujących czynników wpływających na wzrost i kształtowanie struktury materiału oraz umiejętność ich kontroli ma kluczowe znaczenie z punktu widzenia możliwości praktycznej implementacji wyników dla uzyskania zakładanej specyfiki i funkcjonalności materiału. Tlenki cynku, tytanu i miedzi stanowią wyjątkową z punktu widzenia struktur fotowoltaicznych grupę półprzewodników ze względu na zakresy przerw wzbronionych ( $E_g$ ) występujących w ZnO (3,37 eV), TiO<sub>2</sub> (3,2 eV) oraz CuO (1,21-1,51 eV) i Cu<sub>2</sub>O (2,0-2,6 eV). ZnO i TiO<sub>2</sub> są przy tym półprzewodnikami typu n a CuO i Cu<sub>2</sub>O wykazują przewodnictwo typu p. Materiały te stanowią więc od strony teoretycznej dobrą bazę do próby stworzenia wydajnego złącza fotowoltaicznego p-n pracującego w pożądanym obszarze widma słonecznego. Równolegle prowadzone są aktualnie intensywne badania nad wykorzystaniem ich w różnych aplikacjach takich jak między innymi optyczna detekcja sygnałów, kataliza i fotokataliza, oczyszczanie środowiska, uzdatnianie wody, zwalczanie bakterii, detekcja gazów etc. Niestety fakt, iż tlenki te mogą krystalizować w różnych układach sprawia, że wykorzystanie ich w konkretnej aplikacji wymaga żmudnych prac eksperymentalnych pozwalających na ustalenie warunków wzrostu i parametrów technologicznych procesu zapewniających uzyskanie materiału o pożądanym własnościach. Poniżej szczegółowo zostaną omówione prace składające się na powiązany tematycznie cykl publikacji naukowych stanowiący jedno z trzech prezentowanych osiągnięć. Moim autorskim wkładem w każdą z prezentowanych prac eksperymentalnych było między innymi tworzenie bądź współtworzenie koncepcji i planu pracy, koordynacja i planowanie eksperymentów, dobór parametrów procesowych, wytwarzanie poszczególnych warstw i struktur z wykorzystaniem zbudowanej aparatury, a także udział w badaniach i analizie uzyskanych wyników, kształtowanie

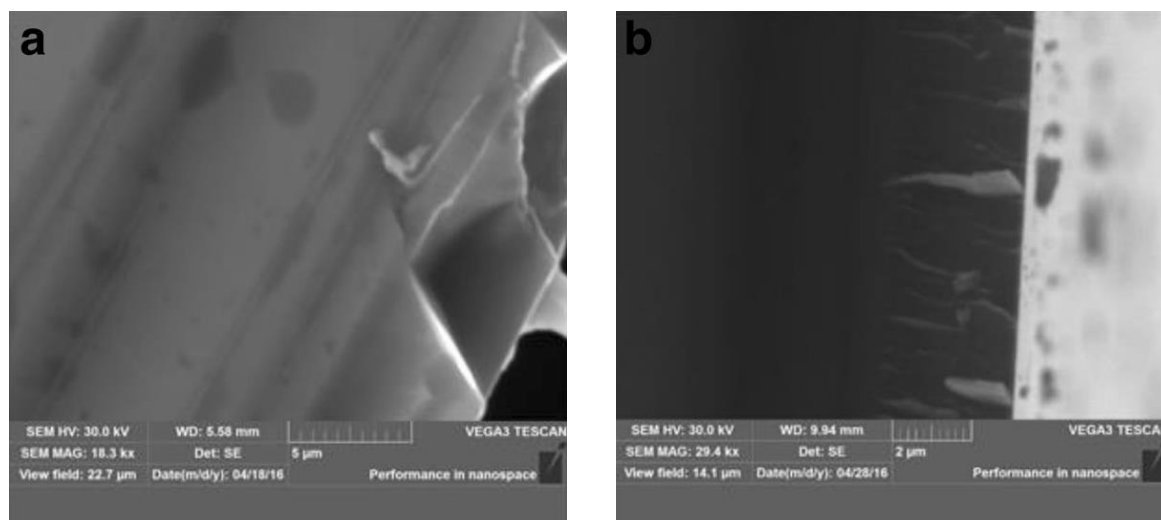
i optymalizacja warunków wzrostu oraz parametrów struktur fotowoltaicznych na bazie tlenku tytanu, tlenku cynku i tlenku miedzi. W pracach od H2 do H9 nie jestem pierwszym współautorem, ponieważ powstawały one w okresie przed otwarciem przewodu doktorskiego i w trakcie trwania przewodu doktorskiego Pani Pauliny Sawickiej-Chudy, w którym pełniłem funkcję promotora pomocniczego i zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami była ona w tym okresie pierwszym autorem wspomnianych prac. W odniesieniu do prac H2, H4 oraz H8 dotyczących modelowania numerycznego moim autorskim wkładem było dookreślenie założeń, warunków wejściowych oraz zakresów zmian parametrów, dla których prowadzono symulacje, a także udział w analizie, interpretacji i praktycznej weryfikacji uzyskanych wyników. W następnej kolejności zostaną omówione zgłoszone patenty oraz proces projektowania i budowy bazy aparaturowej.

### Omówienie prac

**[H1]** G. Wisz, Virt Ihor, Sagan P., Potera P., Yavorskyi R., *Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Layers Produced by Pulsed Laser Deposition Method*, Nanoscale Research Letters, 2017: Vol. 12, Article Number: 253 (7 s.)

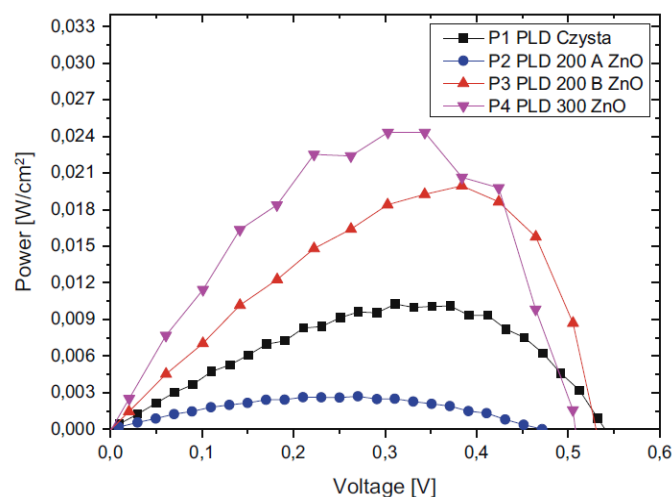
W pracy przedstawiono i opisano sposób wytwarzania cienkich warstw tlenku cynku ZnO znajdujących zastosowanie w cienkowarstwowych strukturach fotowoltaicznych. Wykorzystując metodę impulsowego osadzania laserowego PLD wytworzono kilka warstw dla różnych warunków procesowych. Analizowano własności otrzymanych warstw w zależności od energii wiązki laserowej, czasu osadzania oraz temperatury podłoża. Warstwy zostały wytworzone z wykorzystaniem II harmonicznej (532 nm) lasera YAG: Nd<sup>3+</sup> o czasie trwania impulsu 6 ns i fluencji 16J/cm<sup>2</sup>. Jako target użyto sprasowanego proszku ZnO, na którym ogniskowano promieniowanie wiązki laserowej. Proces prowadzono w warunkach wysokiej próżni rzędu 10<sup>-8</sup> mbar na podłożach o temperaturach z zakresu 20-400°C. Zaobserwowano zmianę sposobu wzrostu warstwy, który dla temperatury podłoża o wartości 200°C miał charakter planarny natomiast dla temperatury 300°C charakter kolumnowy z preferowanym kierunkiem wzrostu w kierunku osi c struktury heksagonalnej (Rys. 1).

Zmiana struktury warstwy pociąga za sobą zmianę jej właściwości optycznych i elektrycznych. W przypadku wzrostu kolumnowego zaobserwowano zwiększenie oporu wzdłużnego warstwy na skutek zwiększenia średniego dystansu pomiędzy kolumnami krystalicznymi powodującego zwiększenie barier potencjału na granicach ziaren.



Rysunek 1 Przekrój poprzeczny warstw ZnO otrzymanych na podłożach o temperaturze  $T_s$ : a 200°C, b 300°C

Otrzymane warstwy we wszystkich przypadkach były przezroczyste w zakresie widzialnym widma, wykazując średnią transmitancję pomiędzy 30 a 70%. Dla każdej warstwy zaobserwowano wyraźną krawędź absorpcji w okolicach 350 nm oraz wzrost wartości przerwy wzbronionej wraz ze wzrostem temperatury podłoża w zakresie 3.3 – 4.19 eV. Prezentowane warstwy ZnO zostały użyte między innymi do poprawy wydajności standardowych krystalicznych ogniw krzemowych co opisano szczegółowo w pracy [24]. W oparciu o analizy charakterystyk prądowo napięciowych dla ogniw krzemowych, na których od strony frontowej osadzono warstwy ZnO w temperaturach 200°C i 300°C, zaobserwowano wzrost sprawności fotowoltaicznej (Rys. 2).

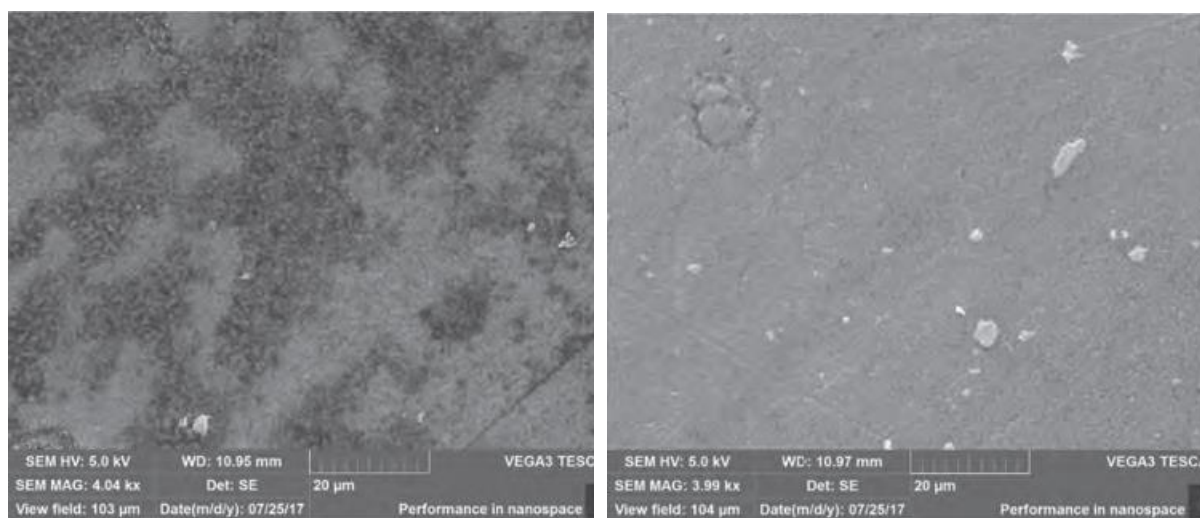


Rysunek 2 Zależność mocy ogniw c-Si z dodatkową warstwą ZnO (P2,P3,P4) w porównaniu z ogniwem bez warstwy (P1) [25].

W podsumowaniu pracy H1 stwierdzono, że zastosowanie metody impulsowego osadzania laserowego pozwala na uzyskanie warstw tlenku cynku o zadowalającej jakości, które mogą mieć zastosowanie w ogniwach fotowoltaicznych. Pokazano także silną zależność typu wzrostu i jakości struktury tlenku cynku od temperatury podłoża.

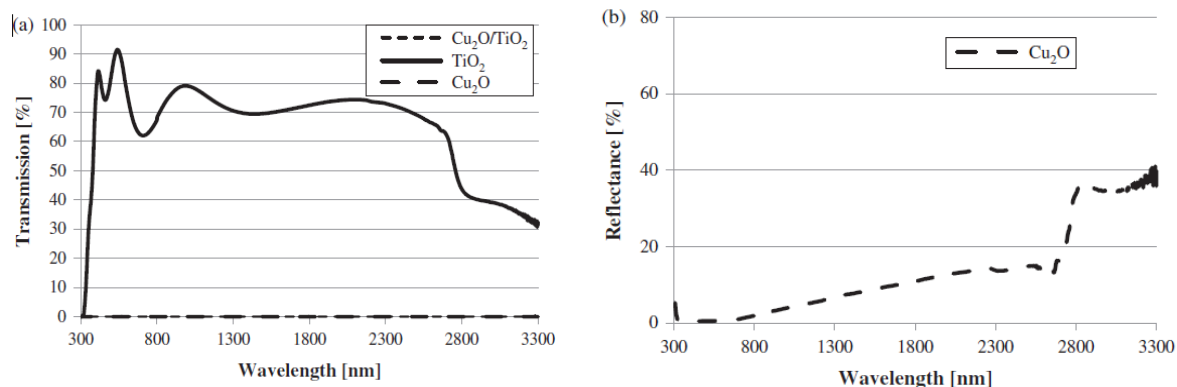
[H2] Sawicka-Chudy P., Głowa L., Górny Sz., **G. Wisz**, Rybak-Wilusz E., Sibiński M., Cholewa M., Potera P., *Numerical Simulation and Analysis of Experimental  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  Thin Film for Photovoltaic Structures*, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2018 : vol. 13, no. 5, p. 715-721

W pracy zaprezentowano wyniki badań teoretycznych oparte na modelowaniu numerycznym oraz wyniki prac eksperymentalnych dla wytworzonej struktury  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ . Modelowanie przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania SCAPS-1D dla pozbawionej defektów struktury n- $\text{TiO}_2$ /p- $\text{Cu}_2\text{O}$  o grubościach warstw 200 nm ( $\text{TiO}_2$ ) i 400 nm ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Charakterystyki prądowo napięciowe uzyskane dla warunków STC (300 K, 1000 W/m<sup>2</sup>, AM 1,5) pozwoliły na wyznaczenie teoretycznej sprawności  $\eta=7,71\%$  przy  $J_{\text{MPP}}=9,6 \text{ mA/cm}^2$  oraz  $V_{\text{MPP}}=0,8 \text{ V}$ . Równolegle na komercyjnym podłożu szklanym pokrytym przewodzącą warstwą ITO wytworzono realną strukturę  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  z wykorzystaniem techniki stałoprądowego reaktywnego rozpylania magnetronowego. W procesie użyto jednocalowych komercyjnych targetów Ti (czystość 99,999%) oraz Cu (czystość 99,9%) firmy Kurt Lesker. Warstwę  $\text{TiO}_2$  o grubości rzędu 200 nm osadzano przy parametrach: moc magnetronu  $P=110 \text{ W}$ , temperatura podłoża  $T=423 \text{ K}$ , ciśnienie w komorze  $p=2,41 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ , przepływ tlenu  $1,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ , przepływ argonu  $4,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ , czas osadzania  $t=20 \text{ min}$ . Warstwę  $\text{Cu}_2\text{O}$  o grubości rzędu 400 nm osadzano przy parametrach: moc magnetronu  $P=80 \text{ W}$ , temperatura podłoża  $T=423 \text{ K}$ , ciśnienie w komorze  $p=1,73 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ , przepływ tlenu  $3,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ , przepływ argonu  $2,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ , czas osadzania  $t=40 \text{ min}$ . Wytworzone warstwy  $\text{Cu}_2\text{O}$  charakteryzowały się niejednorodną strukturą (Rys. 3 a) ze sporą ilością defektów w postaci wytrąceń (Rys. 3 b).



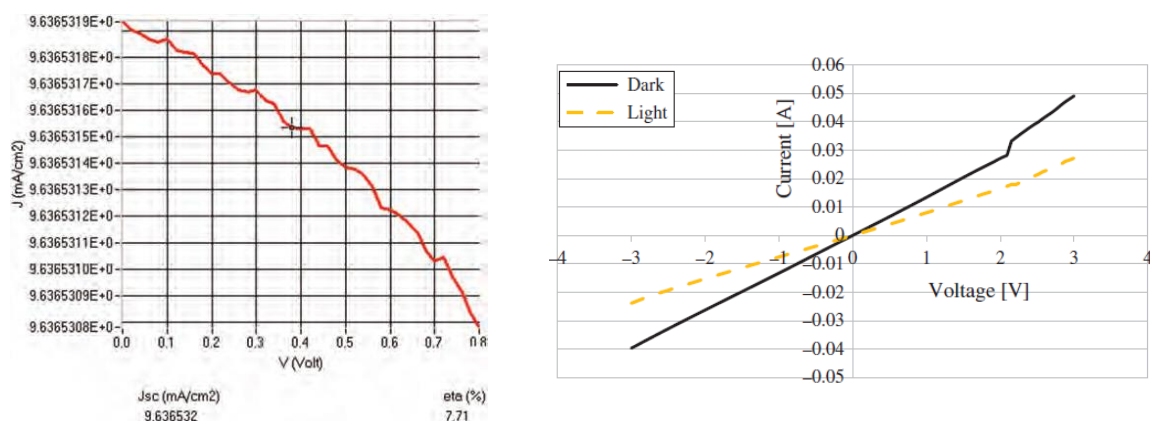
Rysunek 3 Morfologia powierzchni warstwy  $\text{Cu}_2\text{O}$

Uzyskane widmo transmisji dla tlenku tytanu i średnia optyczna transparentność na poziomie 70% w zakresie 800-2500 nm jest porównywalne z wartościami uzyskiwanymi przez innych autorów (Rys. 4a). Z kolei otrzymana warstwa  $\text{Cu}_2\text{O}$  nie przepuszczała promieniowania i wykazywała się niskim współczynnikiem odbicia w zakresie 800-2800 nm silnie absorbując promieniowanie o długościach fali poniżej 2800 nm (Rys. 4b).



Rysunek 4 Widmo transmisji dla warstw  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$  (a) oraz widmo odbicia dla warstwy  $\text{Cu}_2\text{O}$

Parametry fotowoltaiczne dla wytworzonej struktury znacząco odbiegają od tych uzyskanych w wyniku symulacji. Rzeczywista charakterystyka prądowo napięciowa wykazuje jedynie niewielką zmianę w przypadku oświetlenia struktury, ale nie pozwala zaobserwować charakterystycznego dla ogniwa fotowoltaicznego przesunięcia wykresu dla oświetlonego złącza i tym samym wyznaczyć jego sprawności (Rys. 5 b).



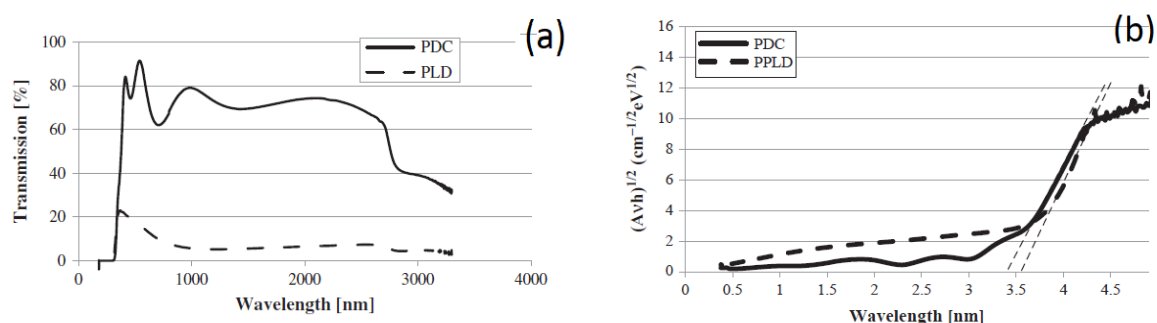
Rysunek 5 Charakterystyka J-V złącza  $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{O}$  wyznaczona w programie SCAPS-1D (a) oraz I-V złącza realnego (b)

Przeprowadzone i przedstawione w pracy [H2] modelowanie pokazuje spory potencjał struktur opartych na tlenku tytanu i tlenku miedzi i stanowi motywację do prowadzenia prac eksperymentalnych, które mogą przybliżyć realnie uzyskiwane sprawności do wartości teoretycznych.

[H3] Sawicka-Chudy P., **G. Wisz**, Głowa Ł., Sibiński M., Potera P., Cholewa M., Adamiak S., Rybak-Wilusz E., Cieniek B., *TiO<sub>2</sub> Grown by Pulsed Laser Deposition and Reactive DC Direct Current Sputtering as an Intermediate Buffer Layer in Photovoltaic Structures*, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2018: vol. 13, no. 7, p. 995-1000

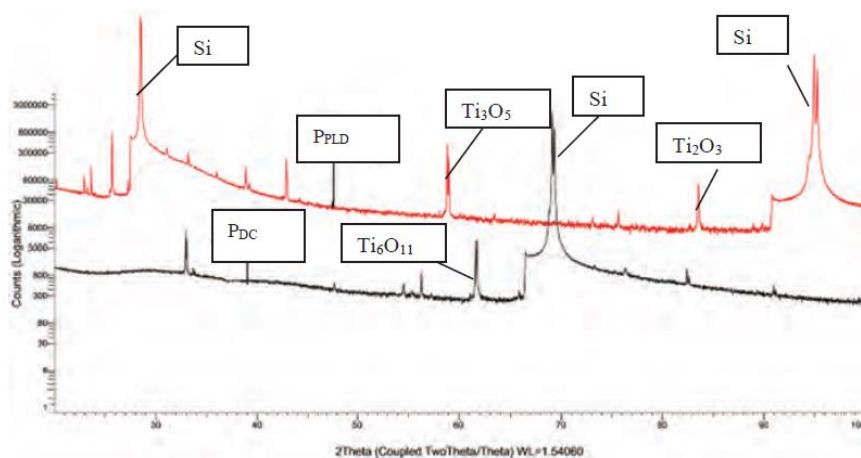
W pracy dokonano porównania własności warstw  $\text{TiO}_2$  wytworzonych metodą stałoprądowego reaktywnego rozpylania magnetronowego oraz impulsowego osadzania laserowego (PLD). Porównania dokonano w kontekście możliwości wykorzystania tych warstw w cienkowarstwowych strukturach fotowoltaicznych. Warstwy osadzone magnetronowo na podłożu szklanym i krzemowym o temperaturze  $150^\circ\text{C}$  wytwarzano rozpylając jednocalowy target Ti w próżni przy ciśnieniu  $2,41 \times 10^{-2}$

mbar w czasie 20 minut z nastawioną mocą magnetronu 110 W. Proces prowadzono przy przepływie argonu wynoszącym  $4 \text{ cm}^3/\text{s}$  oraz przepływie tlenu o wartości  $1,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ . Do osadzenia warstwy metodą PLD na podłożach krzemu i szkła pozostających w temperaturze otoczenia zastosowano drugą harmoniczną (532 nm) lasera Litron TRL 850 G-10 o częstotliwości 10 Hz i energii w impulsie 150 mJ, którą w próżni o wartości  $1,42 \times 10^{-7} \text{ mbar}$  rozpylano target  $\text{TiO}_2$ . Widma optyczne zmierzone dla warstw otrzymanych różnymi metodami wykazały zasadniczą różnicę. W obszarze 800-2500 nm warstwa uzyskana metodą rozpylania magnetronowego wykazuje średnią transmisję na poziomie 70 % a warstwa uzyskana metodą PLD 15%. W obu przypadkach warstwy stają się nieprzezroczyste dla długości fal poniżej 300 nm. Stwierdzono, że jedynie widmo dla warstwy  $\text{TiO}_2$  uzyskanej metodą rozpylania magnetronowego odpowiada wynikom wcześniej raportowanym w literaturze (Rys. 6 a). Wyznaczone w obu przypadkach przerwy wzbronione 3,4 eV dla osadzania magnetronowego oraz 3,6 eV dla laserowego wykazują wartości wyższe jak raportowane w literaturze dla fazy anatazu i rutylu i bliższe są wartościom dla fazy brukitu (Rys. 6 b).



Rysunek 6 Widmo transmisji (a), oraz zależność  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  od  $h\nu$  dla warstw  $\text{TiO}_2$  otrzymanych różnymi metodami (b)

Przeprowadzona analiza XRD także pokazuje różnice w strukturze dla warstw osadzonych różnymi metodami. W warstwach zidentyfikowano między innymi obecność  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$  (Rys. 7). Otrzymane warstwy charakteryzowały się wysokim stopniem krystalizacji, a wyznaczone rozmiary ziaren oscylowały pomiędzy 0,2 a 0,4  $\mu\text{m}$ .

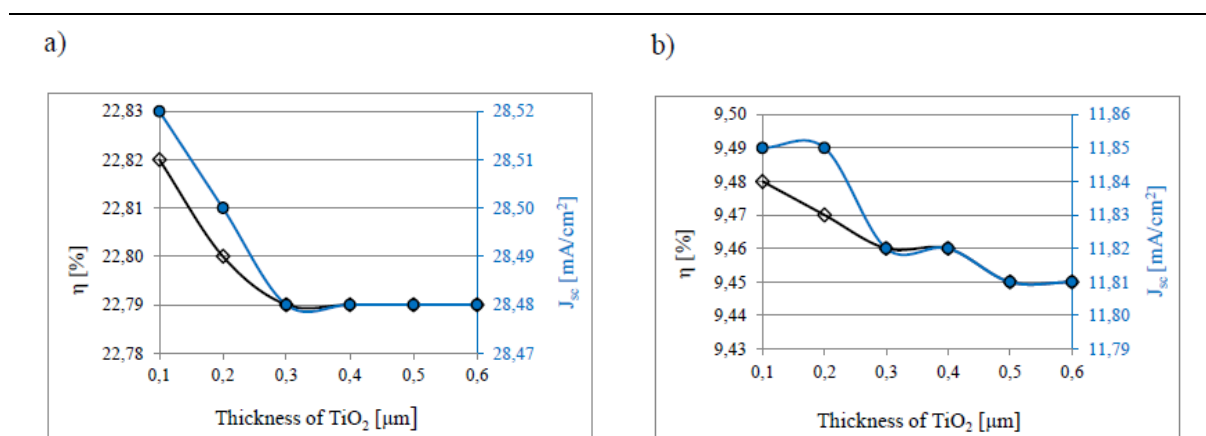


Rysunek 7 Widmo XRD dla warstw tlenku tytanu

Dyskusja przeprowadzona w pracy [H3] prowadzi do wniosku, że ze względu na własności optyczne do zastosowań w strukturach fotowoltaicznych w pierwszej kolejności powinny zostać wykorzystane warstwy otrzymane metodą reaktywnego stałoprądowego rozpylania magnetronowego. Dodatkowo warstwy uzyskane tą metodą charakteryzowały się mniejszą chropowatością, co także jest pożądaną cechą. Uwzględniając te wnioski w kolejnych badaniach koncentrowano się na doborze parametrów i kształtowaniu warunków wzrostu warstw tlenku tytanu wyłącznie z wykorzystaniem metody reaktywnego rozpylania magnetronowego. Wybór ten dodatkowo podyktowany był aspektami praktycznymi związanymi z ewentualnym skalowaniem technologii. Technologia impulsowego osadzania laserowego jest dużo bardziej kłopotliwa w przypadku zastosowania jej do dużych powierzchni. Między innymi z tego powodu rzadko jest stosowana jako standard przemysłowy.

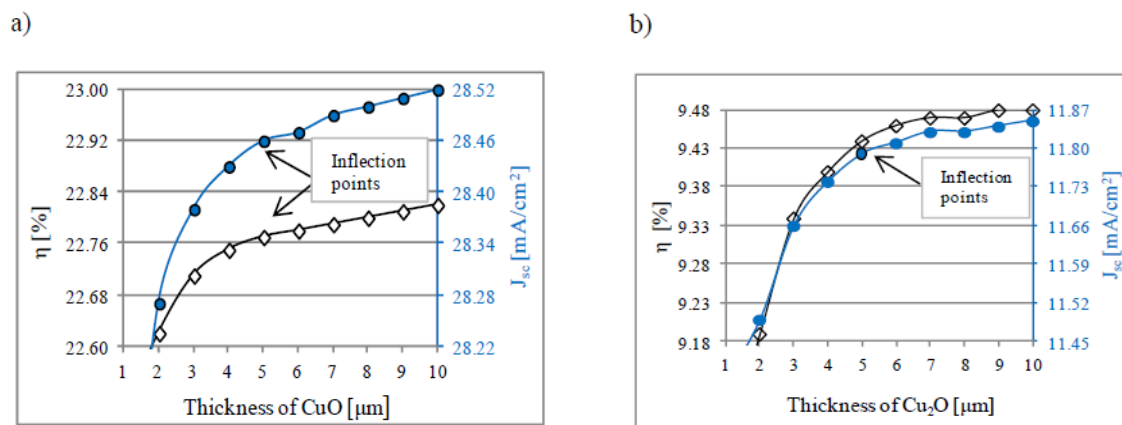
[H4 ] Sawicka-Chudy P., Sibiński M., **G. Wisz**, Rybak-Wilusz E., Cholewa M., *Numerical analysis and optimization of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ , heterojunction solar cells using SCAPS*, Journal of Physics. Conference Series 1033, 2018

W pracy zaprezentowano wyniki modelowania numerycznego i symulacji ukierunkowane na zweryfikowanie oraz porównanie limitów sprawności struktur fotowoltaicznych:  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  oraz  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ , a także odniesienie uzyskanych wyników do danych dostępnych w literaturze. Poszerzone badania teoretyczne przeprowadzone z wykorzystaniem oprogramowania SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) pozwoliły na określenie potencjału technologicznego struktur opartych na tlenku tytanu i tlenku miedzi oraz wyznaczenie kierunków dalszych prac eksperymentalnych, a także na wskazanie najistotniejszych parametrów mających wpływ na sprawność wytwarzanych ogniw. Wykorzystując dostępne dane literaturowe dotyczące poszczególnych parametrów niezbędnych do przeprowadzenia modelowania i symulacji wyznaczono zależność gęstości prądu zwarcia  $J_s$  oraz sprawności od grubości poszczególnych warstw pozbawionych defektów zmieniając je w zakresach 0,1 do 0,6  $\mu\text{m}$  dla  $\text{TiO}_2$  i 1,0 do 10,0  $\mu\text{m}$  dla  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{CuO}$ . Modelowanie pokazało, że zwiększanie grubości warstwy tlenku tytanu powyżej 0,3  $\mu\text{m}$  nie zmienia znacząco sprawności struktury  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  oraz  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  (Rys. 8 a,b).



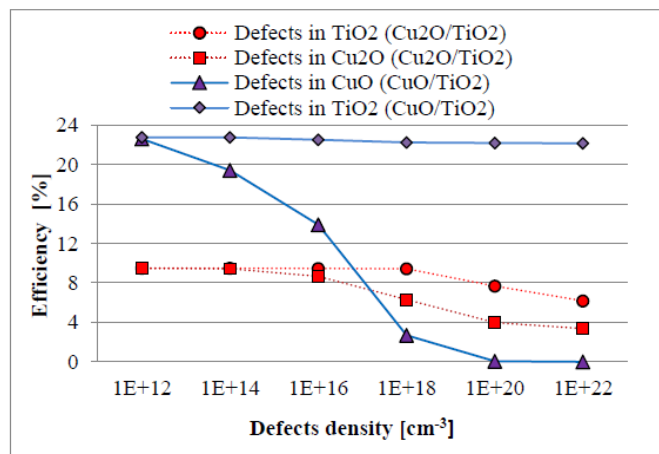
Rysunek 8 Zależność gęstości prądu zwarcia oraz sprawności konwersji od grubości warstwy tlenku tytanu dla struktury  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  (a) i  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  (b).

Wynik modelowania zależności gęstości prądu zwarcia  $J_s$  oraz sprawności od grubości warstw z tlenku miedzi wskazuje na początkowy wzrost wartości obu parametrów do momentu gdy, grubość warstwy absorbera dochodzi do 4  $\mu\text{m}$  po czym obserwujemy przegięcie i wypłaszczenie (Rys. 9).



Rysunek 9 Zależność gęstości prądu zwarcia oraz sprawności konwersji od grubości warstwy tlenku miedzi dla struktury CuO/TiO<sub>2</sub> (a) i Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> (b).

Przyjmując grubość warstwy tlenku tytanu na poziomie 0,3 μm oraz warstwy tlenku miedzi na poziomie 4 μm wyznaczono teoretyczne sprawności, które odpowiednio wyniosły: 22,65% dla struktury CuO/TiO<sub>2</sub> oraz 9,48% dla struktury Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>. Dalej rozważano wpływ defektów na sprawność modelowanych struktur. Zamodelowano wpływ gęstości defektów zarówno w tlenku tytanu jak i w tlenkach miedzi o wartościach z przedziału 1E+12 do 1E+22 cm<sup>-3</sup>. Z przeprowadzonej analizy widać wyraźnie, że dominujący wpływ na wydajność analizowanych struktur mają defekty występujące w absorberze p-CuO (Rys. 10).



Rysunek 10 Wydajność struktur fotowoltaicznych Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> i CuO/TiO<sub>2</sub> w funkcji gęstości defektów.

Wyniki przedstawione w pracy [H4] pokazały możliwość uzyskania wysokich sprawności cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi, których wartości oszacowano na poziomie 9% dla struktury TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O oraz 23 % dla struktury TiO<sub>2</sub>/CuO. Wskazują one tym samym na duży potencjał aplikacyjny rozważanych materiałów i były motywacją do prowadzenia dalszych prac eksperymentalnych poświęconych optymalizacji technologii wytwarzania pozwalającej na uzyskanie struktur o odpowiedniej jakości.

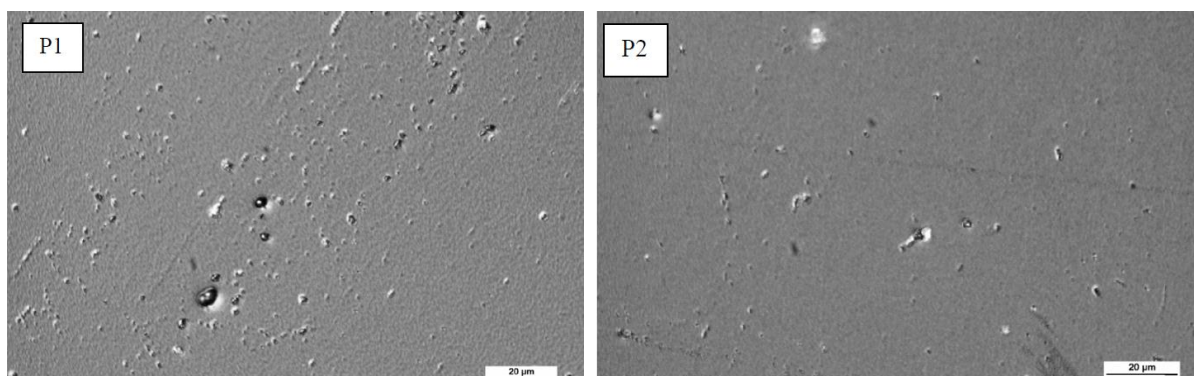
[H5] Sawicka-Chudy P., **G. Wisz**, Sibiński M., Cholewa M., Potera P., Głowa Ł., Pawełek R., *Optical and Structural Properties of Cu<sub>2</sub>O thin Film as Active Layer in Solar Cells Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering*, Archives of Metallurgy and Materials, 2019: Vol. 64, iss. 1, s. 243-250

W pracy przedstawiono sposób wytworzenia oraz własności warstw tlenku miedzi osadzonych na podłożu szklanym i krzemowym z wykorzystaniem stałoprądowego reaktywnego rozpylania magnetronowego. Wstępem do określenia parametrów procesowych była analiza dostępnych danych literaturowych odnoszących się do wytwarzania i własności warstw tlenku miedzi oraz wyniki wcześniejszych badań własnych. Przedmiotem rozważań omawianej pracy były dwie warstwy P1 i P2 osadzone w warunkach określonych parametrami zebranymi w tabeli 1. W procesie wykorzystano jednocalowy target firmy Kurt Lesker Cu (czystość 99,99%) oraz gazy Ar (czystość 99,9999%) i O<sub>2</sub> (czystość 99,999%).

Tabela 1 Parametry procesowe wykorzystane do wytworzenia warstw tlenku miedzi

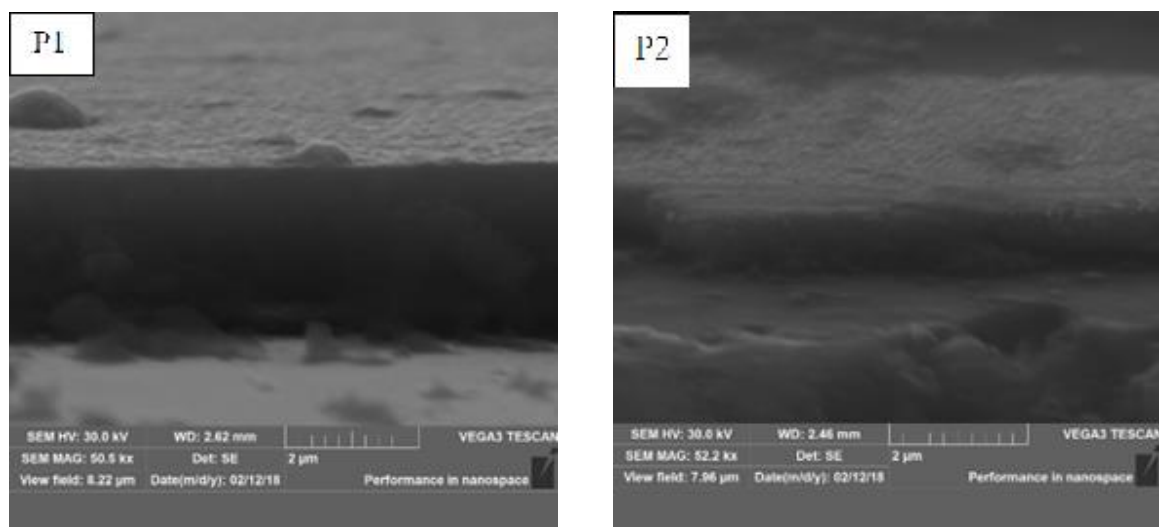
| Parameter/Sample                               | P1       | P2      |
|------------------------------------------------|----------|---------|
| Thickness of layer [nm]                        | ~2500    | ~1000   |
| Distance between the source and substrate [mm] | 38       | 58      |
| Pressure process [mbar]                        | 1.73 E-2 | 2.5 E-2 |
| Power [W]                                      | ~80      | ~70     |
| Time [min]                                     | 40       | 60      |
| Oxygen flow rates [cm <sup>3</sup> /s]         | 3        | 8       |
| Argon flow rates [cm <sup>3</sup> /s]          | 2        | 2       |
| Substrate temperature [K]                      | 473      | 473     |

W wyniku zaobserwowano między innymi, że zmniejszenie dystansu pomiędzy podłożem a targetem prowadzi do zwiększenia niejednorodności warstwy tlenku miedzi oraz liczby występujących w niej defektów punktowych (Rys. 11).



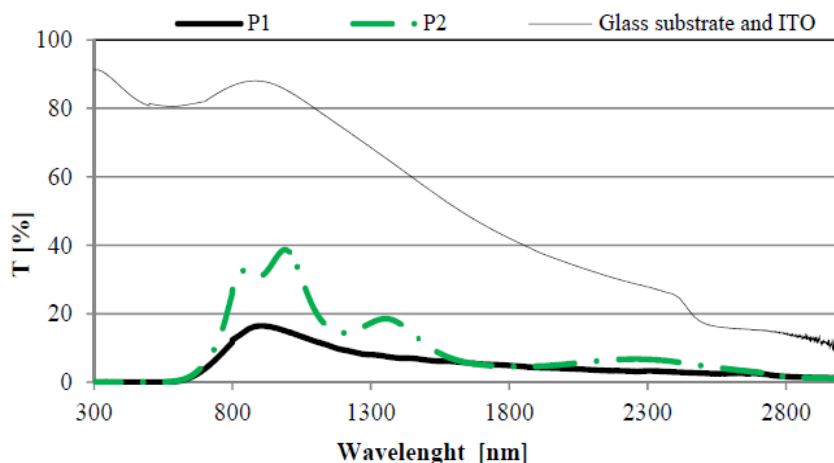
Rysunek 11 Morfologia powierzchni warstw tlenku miedzi dla warstw P1 i P2

Dodatkowo ustalono, że niższe ciśnienie w komorze wzrostu prowadzi do wykształcenia warstw o wyższym stopniu krystalizacji (Rys. 12). Analizowano także skład wytworzonych warstw ustalając, że dla próbki P1 jest bliski idealnemu składowi stechiometrycznemu odpowiadającemu Cu<sub>2</sub>O a dla próbki P2 składowi odpowiadającemu Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Tym samym pokazano znaczenie właściwego doboru stosunku wielkości strumieni O<sub>2</sub>:Ar dla uzyskania pożądanego składu i typu warstwy tlenku miedzi.



Rysunek 12 Przekrój poprzeczny warstw tlenku miedzi P1 i P2

Badania widm transmisji wykonane w przedziale 350 do 3000 nm wykazały wyraźne różnice własności optycznych warstw P1 i P2 w przedziale 500-1500 nm (Rys. 13). Różnice te wynikają między innymi z różnic w rozpraszaniu padającego promieniowania powodowanych różnymi rozmiarami krystalitów i koncentracją defektów. Wyznaczona przerwa wzbroniona dla warstwy P1 o wartości 2,04 eV jest porównywalna z wynikami uzyskanymi przez innych autorów dla tlenku miedzi wytwarzanego metodą rozpylania magnetronego.



Rysunek 13 Widmo transmisji optycznej dla warstw P1 i P2 tlenku miedzi

Wyniki zaprezentowane w pracy [H5] pozwoliły na wskazanie parametrów takich jak moc magnetronu na poziomie 80 W oraz stosunek wielkości strumieni  $O_2:Ar$  na poziomie 3:2, dla których otrzymano warstwy tlenku miedzi o pożądanym składzie i jakości optycznej. Ustalono także szacunkowe prędkości wzrostu warstw, co w przyszłości pozwoli na kontrolowanie grubości warstw poprzez zastosowanie odpowiedniego czasu trwania procesu. Dodatkowo wskazano na konieczność zachowania właściwego dystansu zapewniającego optymalną gęstość i jednorodność strumienia plazmy padającego na powierzchnię podłoża – dla używanego systemu wykorzystującego jednocalowy magnetron jest to wartość rzędu 58 mm.

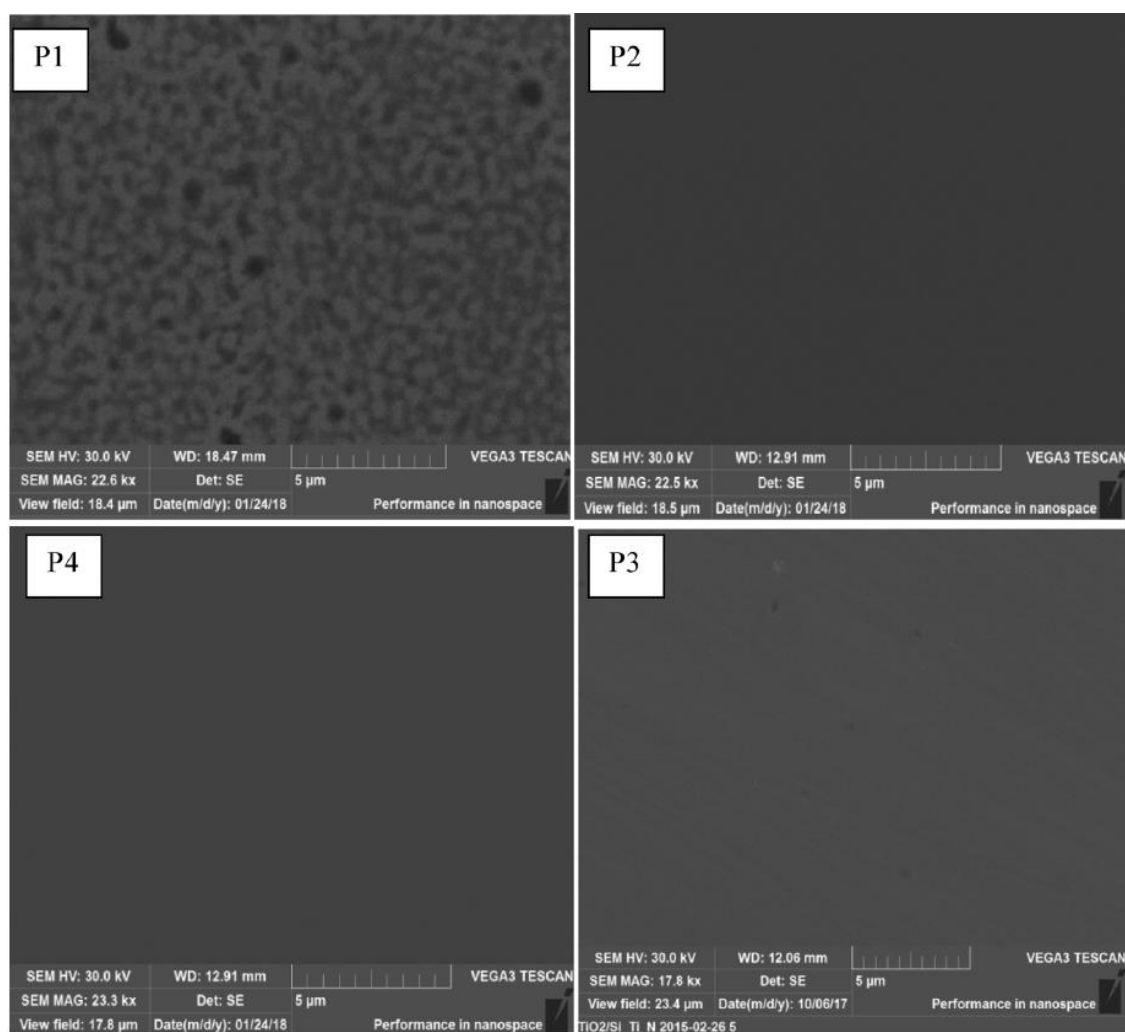
[H6] Sawicka-Chudy P., **G. Wisz**, Głowa Ł., Sibiński M., Potera P., Cholewa M., Wielgosz M., Górny S., *Optical and structural properties of TiO<sub>2</sub> as intermediate buffer layer prepared by DC reactive magnetron sputtering for solar cells*, Optik, 2019: Vol. 181, s. 1122-1129

W pracy przedstawiono z kolei sposób wytworzenia oraz własności warstw tlenku tytanu osadzonych na podłożu szklanym i krzemowym z wykorzystaniem stałoprądowego reaktywnego rozpylania magnetronowego. Jak poprzednio wstępem do określenia parametrów procesowych była analiza dostępnych danych literaturowych odnoszących się wytwarzania i własności warstw tlenku tytanu oraz wyniki wcześniejszych badań własnych. Przedmiotem rozważań omawianej pracy były cztery warstwy P1, P2, P3 oraz P4 osadzone w warunkach określonych parametrami zebranymi w tabeli 2. W procesie wykorzystano jednocalowy target firmy Kurt Lesker Ti (czystość 99,995%) oraz gazy Ar (czystość 99,9999%) i O<sub>2</sub> (czystość 99,999%).

*Tabela 2 Parametry procesowe wykorzystane do wytworzenia warstw TiO<sub>2</sub>*

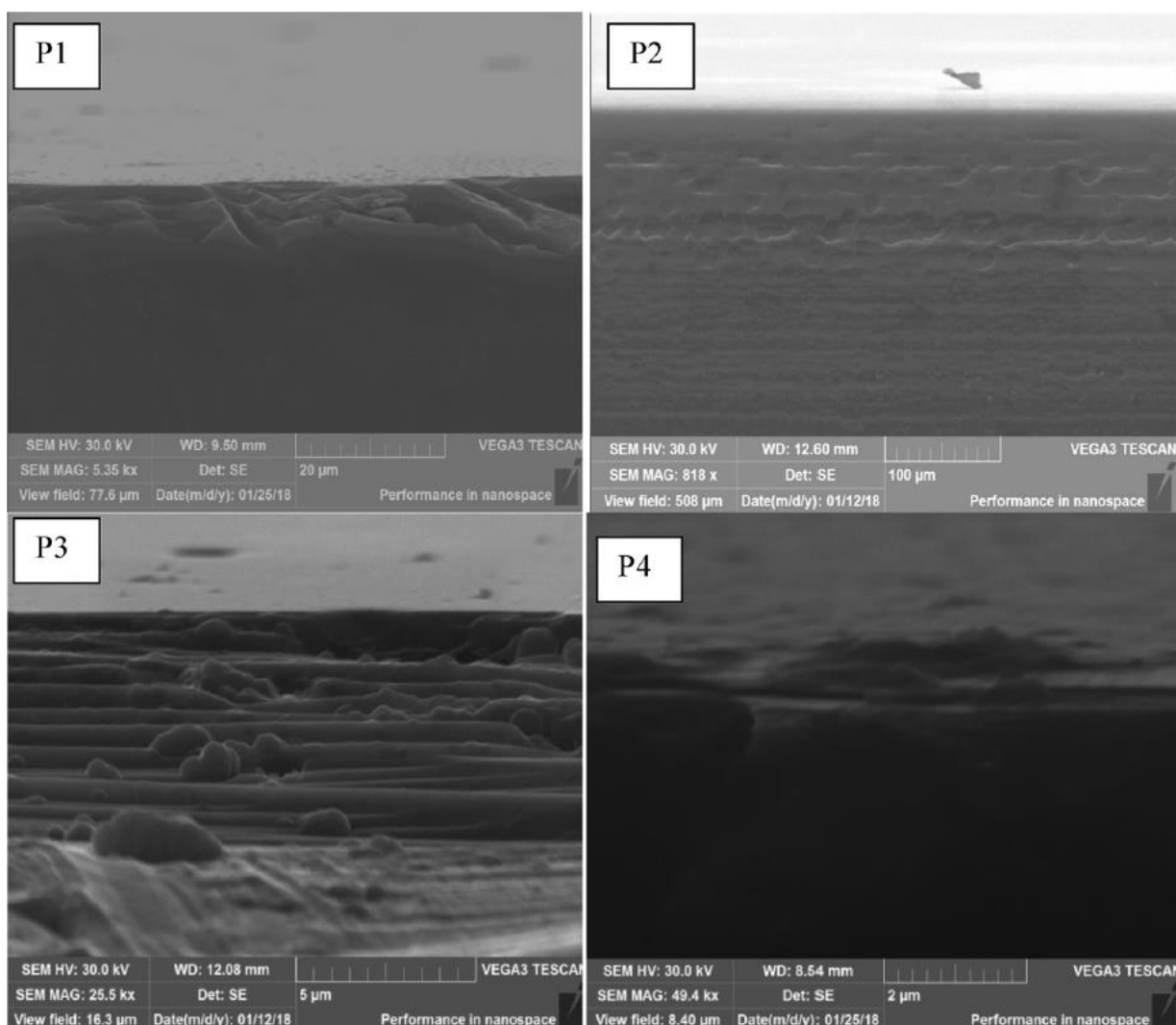
| Parameter/Sample                               | P1   | P2   | P3   | P4   |
|------------------------------------------------|------|------|------|------|
| Distance between the source and substrate [mm] | 45   | 53   | 58   | 53   |
| Pressure process [Pa]                          | 2,41 | 2,58 | 0,74 | 1,58 |
| Power [W]                                      | 110  | 120  | 120  | 120  |
| Time [min]                                     | 20   | 30   | 30   | 30   |
| Oxygen flow rates [cm <sup>3</sup> /s]         | 1,5  | 1,5  | 1,0  | 5,0  |
| Argon flow rates [cm <sup>3</sup> /s]          | 4,0  | 4,0  | 0,9  | 1,5  |
| Substrate temperature [K]                      | 423  | 473  | 473  | 293  |

Charakteryzacja warstw wykorzystująca skaningową mikroskopię elektronową (SEM) pokazała, że próbki P2, P3 oraz P4 charakteryzują się jednorodną, ciągłą i zwartą strukturą powierzchni podczas gdy warstwa P1 cechuje się gęsto upakowaną strukturą z widocznymi drobnymi ziarnami (Rys. 14).



Rysunek 14 Morfologia powierzchni warstw tlenku tytanu dla warstw P1, P2, P3 i P4.

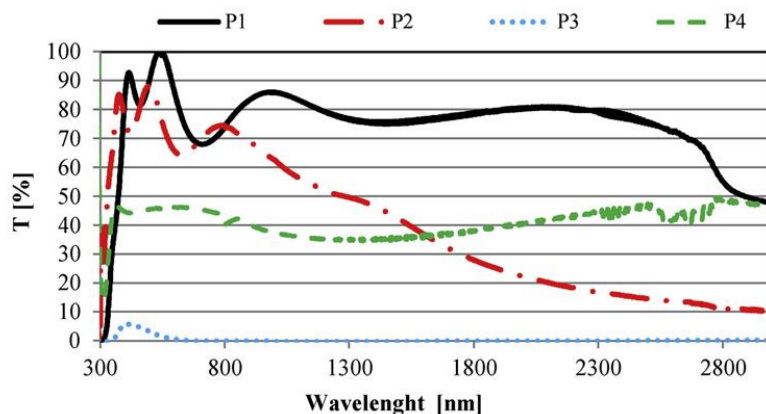
Dla warstwy P1 możemy wyróżnić wyraźne granice ziaren, które mają owalny i asymetryczny wydłużony kształt oraz wymiary rzędu 0,5-1,5  $\mu$ m. Już na podstawie tego badania można było stwierdzić, że między innymi niewielka zmiana mocy magnetronu i odległości podłoża od źródła zmienia charakter wzrostu warstwy. Dla lepszego poznania struktury wewnętrznej warstw wykorzystując obrazowanie SEM dokonano dalszej analizy poprzecznej przełomów próbek P1-P4 (Rys. 15).



Rysunek 15 Przekrój poprzeczny warstw tlenku tytanu dla próbek P1, P2, P3 i P4.

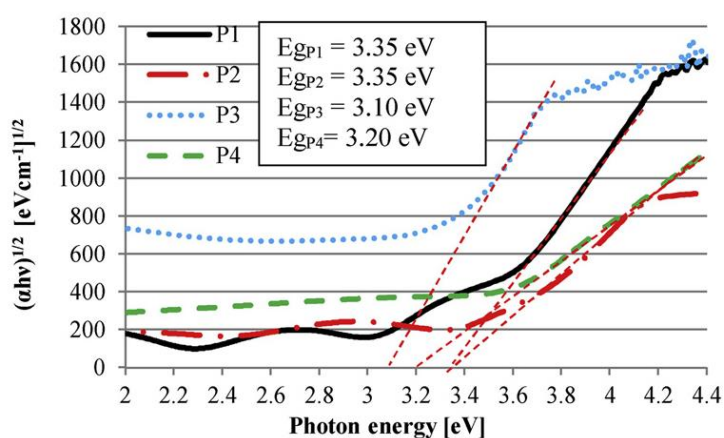
W przypadku warstw P2 i P4 zaobserwowano, że posiadają one wyraźną strukturę warstwową. Dodatkowo warstwa P2 posiada w strukturze regularnie rozmieszczone pory. Z kolei dla przypadku warstwy P1 zaobserwowano wzrost typu kolumnowego, który jest pożądanym z punktu widzenia możliwości zastosowania warstwy w strukturze fotowoltaicznej. Tego typu orientacja sprzyja zmniejszaniu ilości i wysokości poprzecznych barier potencjału w złączu PV a tym samym na zwiększeniu jego zdolności do transportu ładunku elektronowego i dziurowego.

Dla wszystkich próbek wykonano także badania widm transmisji w przedziale od 300 do 3000 nm (Rys. 16).



Rysunek 16 Widmo transmisji optycznej dla warstw P1, P2, P3 i P4 tlenku tytanu

Próbka P1 wykazywała w tym badaniu najwyższą transmisję (do ~100%). Średnia przezroczystość optyczna dla próbki P2 przy długościach fal z zakresu 400–1000 nm była większa niż 60%, podczas gdy dla próbki P3 osiągała wartość poniżej 10% w zakresie długości fal 300–500 nm. Z kolei dla próbki P4 przezroczystość w zakresie długości fal 400–2500 nm wyniosła 40%. W odniesieniu do warstw  $\text{TiO}_2$  rozpraszanie światła jest prawdopodobnie głównym mechanizmem wychwytywania światła ze względu na fakt, iż jest to materiał słabo absorbujący światło. Tym samym analizując widma transmisji możemy określić jakość struktury tego materiału.



Rysunek 17 Zależność  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  od  $h\nu$  dla warstw P1-P4

W oparciu o widma transmisji określono przerwy wzbronione dla każdej z wytworzonych warstw P1-P4 (Rys. 17). Dla próbki P4 uzyskano wartość rzędu 3,2 eV co odpowiada wartościom raportowanym w literaturze dla tlenku tytanu o strukturze anatazu, dla P3 3,1 eV raportowane dla struktury rutylu oraz P1 i P2 3,35 eV charakterystyczne dla tlenku tytanu o strukturze brukitu.

Wyniki zaprezentowane w pracy [H6] pozwoliły na wskazanie parametrów takich jak moc magnetronu na poziomie 110 W, temperaturę podłoża na poziomie 473 K oraz wartości i stosunek wielkości strumieni  $\text{O}_2:\text{Ar}$  na poziomie 1:2,7, dla których otrzymano kolumnowy wzrost warstwy tlenku tytanu charakteryzującej się wysokim współczynnikiem transmisji optycznej. Ustalono także szacunkowe prędkości wzrostu, co w przyszłości pozwoli na kontrolowanie grubości warstw poprzez zastosowanie

odpowiedniego czasu trwania procesu. Warunki wzrostu zaproponowane w omawianej pracy dla warstwy P1 będą stanowić punkt wyjścia do tworzenia docelowych struktur  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  w dalszym toku badań.

[H7] Sawicka-Chudy P., Sibiński M., Pawełek R., **G. Wisz**, Cieniek B., Potera P., Szczepan P., Adamiak S., Cholewa M., Głowa Ł., *Characteristics of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  thin films for application in PV devices*, AIP Advances, 2019: Vol. 9

W pracy przedstawiono kolejne wyniki prac eksperymentalnych poświęconych badaniu wpływu warunków wzrostu na własności warstw tlenku miedzi, tlenku tytanu oraz struktur  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  wytworzonych z uwzględnieniem wcześniejszych wyników oraz symulacji numerycznych. Analizie poddano dwie warstwy tlenku tytanu oznaczone jako A1 i A2, dwie warstwy tlenku miedzi oznaczone jako B1 i B2 oraz cztery struktury będące ich kombinacją oznaczone jako A1B1, A1B2, A2B1 oraz A2B2. Parametry procesowe przy jakich wytwarzano poszczególne warstwy z wykorzystaniem stałoprądowego reaktywnego rozpylania magnetronego zebrano w tabeli 3.

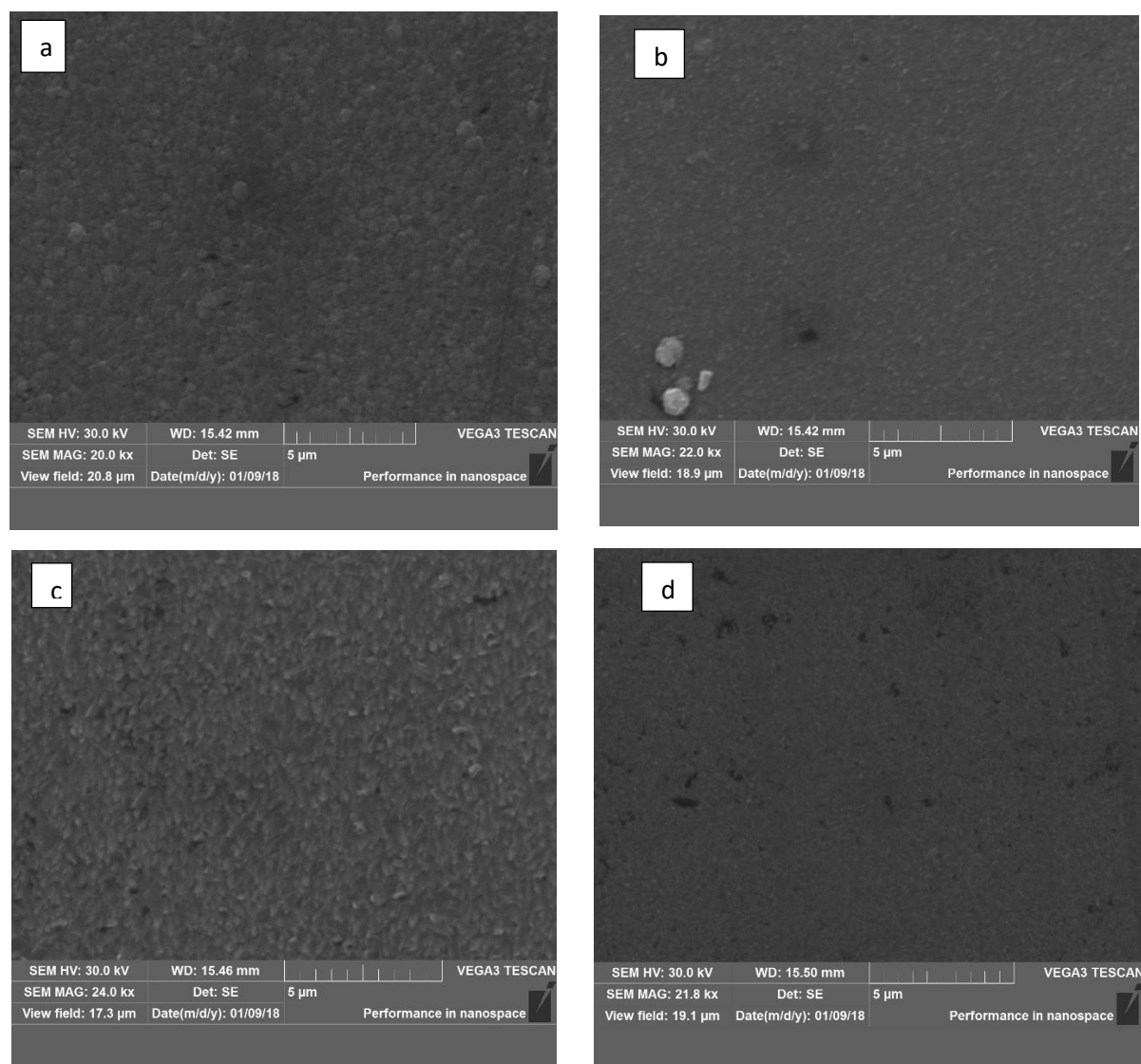
*Tabela 3 Parametry procesowe*

| Parameter                                          | A1             | A2             | B1                    | B2                    |
|----------------------------------------------------|----------------|----------------|-----------------------|-----------------------|
| Material                                           | $\text{TiO}_2$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Cu}_2\text{O}$ | $\text{Cu}_2\text{O}$ |
| Thickness of layer [nm]                            | ~200           | ~250           | ~1050                 | ~3500                 |
| Time [min]                                         | 30             | 30             | 40                    | 60                    |
| Power [W]                                          | 120            | 120            | 80                    | 70                    |
| Pressure process [Pa]                              | 2.58           | 7.36           | 1.73                  | 2.50                  |
| The distance between the source and substrate [mm] | 53             | 58             | 38                    | 58                    |
| Oxygen flow rates [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ]       | 1.5            | 1.0            | 3.0                   | 8.0                   |
| Argon flow rates [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ]        | 4.0            | 0.9            | 2.0                   | 2.0                   |
| Substrate temperature [K]                          | 423            | 473            | 473                   | 473                   |

W procesie wykorzystano komercyjne jednocalowe targety firmy Kurt Lesker Ti (czystość 99,995%), Cu (czystość 99,99%) oraz gazy Ar (czystość 99,9999%) i  $\text{O}_2$  (czystość 99,999%).

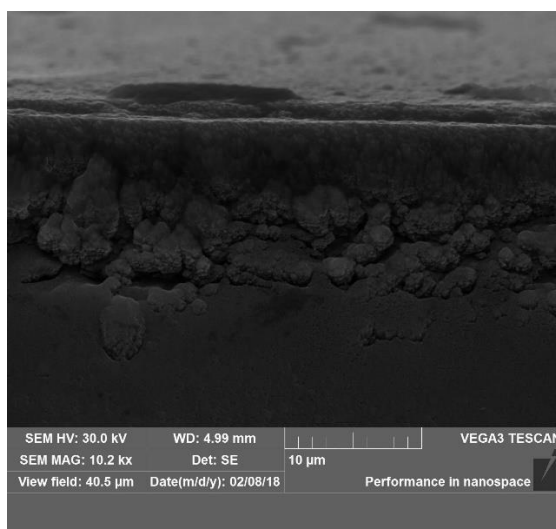
Dla wytworzonych warstw analizowano morfologię powierzchni, strukturę krystaliczną, widma optyczne oraz charakterystyki prądowo napięciowe dla ogniów. Obrazy morfologii powierzchni wierzchniej widocznej warstwy tlenku miedzi dla poszczególnych struktur A1B1, A1B2, A2B1 oraz A2B2 wykazują znaczne różnice (Rys. 18). Dla ogniwa A2B1 (Rys. 18 c) można zaobserwować powierzchnię świadczącą o kolumnowym charakterze wzrostu warstwy. Zauważono, że wzrost kolumnowy warstwy tlenku miedzi nie zależy jedynie od parametrów procesowych związanych z jej osadzaniem, ale wpływają na niego także własności powierzchniowe warstwy tlenku tytanu tworzące specyficzne warunki startowe inicjujące dany tryb wzrostu. Widać przy tym, że dla warstwy startowej A1 tlenku tytanu powierzchnia tlenku miedzi B1 wykazuje strukturę gruboziarnistą bez wyraźnej orientacji (Rys. 18 a), podczas gdy po zmianie parametrów warstwy startowej A2 tlenku tytanu dla warstwy B1 tlenku miedzi obserwujemy zorientowany wzrost kolumnowy (Rys. 18 c). Warstwa tlenku miedzi B2 charakteryzuje się nieorientowaną strukturą drobnoziarnistą (Rys. 18 c, d). Zmiana warstwy startowej tlenku tytanu z A1 na A2 prowadzi przy tym do pojawienia się większej ilości luk i defektów punktowych (Rys. 18 d). Tym samym ustalono, że na własności ogniwa  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  mają wpływ zarówno warunki procesowe w jakich

wytworzono poszczególne warstwy, jak i własności powierzchni tlenku tytanu warunkujące wytworzenie swoistego interfejsu na granicy tlenku tytanu i tlenku miedzi. Interfejs ten ma duże znaczenie dla inicjacji i trybu wzrostu warstwy tlenku miedzi. Między innymi ta obserwacja sprawiła, że w przyszłych pracach podejmowano próby zastosowania cienkiej przejściowej warstwy buforowej głównie z miedzi.



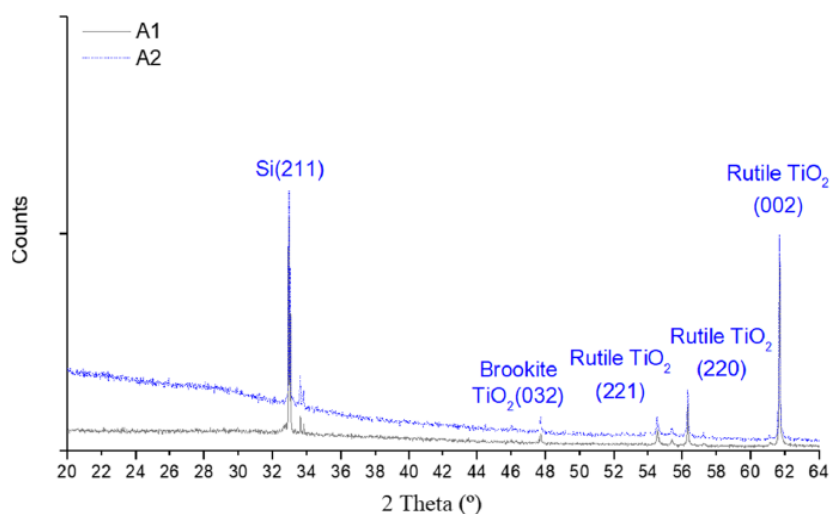
Rysunek 18 Morfologia powierzchni wierzchniej warstwy tlenku miedzi dla struktur A1B1 (a), A1B2 (b), A2B1(c) oraz A2B2 (d)

Analiza profilu bocznego próbki A2B1 potwierdza kolumnowy wzrost warstwy tlenku miedzi B1 w jej górnej części, podczas gdy dolna część warstwy charakteryzuje się gruboziarnistą strukturą polikrystaliczną (Rys.19).



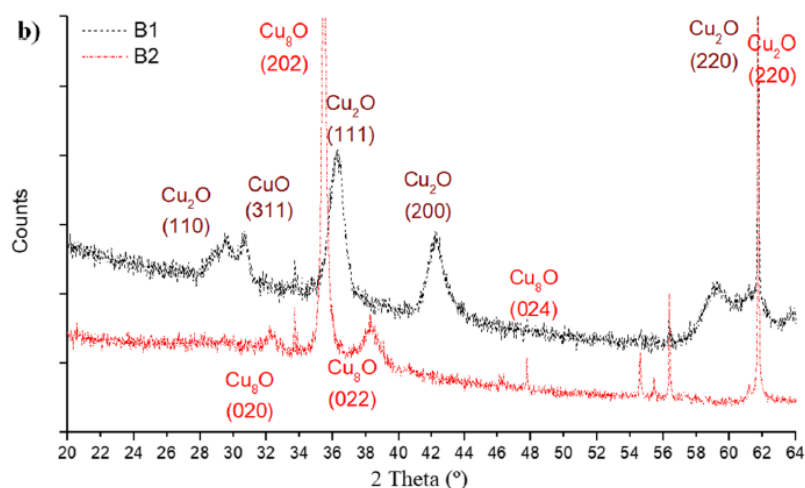
Rysunek 19 Przekrój poprzeczny struktury A2B1

Wykorzystując badania XRD dokonano także identyfikacji faz występujących w poszczególnych warstwach A1, A2, B1 oraz B2. Dla warstw A1 i A2 zaobserwowano cztery piki dyfrakcyjne zidentyfikowane jako odpowiadające brukitowi o orientacji (032) oraz rutylowi o orientacjach (002),(220) oraz (221) (Rys. 20).



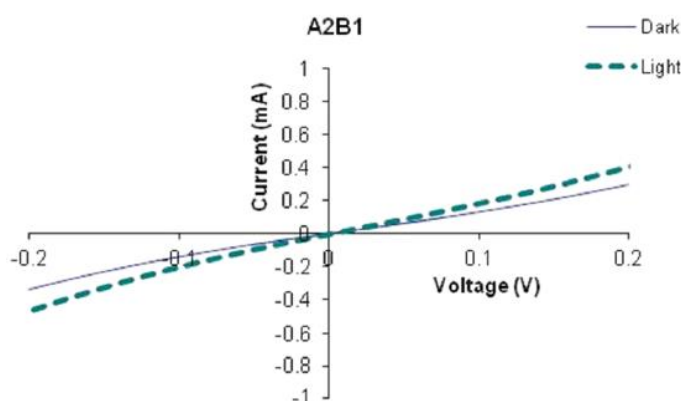
Rysunek 20 Widmo XRD dla warstw A1 i A2 tlenku tytanu

Dla warstwy B2 zaobserwowano z kolei pięć pików dyfrakcyjnych zidentyfikowanych jako odpowiadające  $\text{Cu}_3\text{O}$  o orientacji (020), (202), (022) i (024) oraz  $\text{Cu}_2\text{O}$  o orientacji (220) (Rys. 21). Pojawienie się fazy  $\text{Cu}_3\text{O}$  będącej siecią Cu z tlenem w położeniach międzywęzłowych obserwowali również inni badacze. Struktura ta opisywana jest czasami jako miedź z częściowo utlenioną powierzchnią. W rozważanych warunkach faza ta pojawiła się przy dużych wartościach strumienia tlenu (Tabela 3). Dla warstwy B1 zidentyfikowano głównie fazę  $\text{Cu}_2\text{O}$  o orientacjach (110), (111), (200) i (220) oraz  $\text{CuO}$  o orientacji (311) (Rys. 21).



Rysunek 21 Widmo XRD dla warstw B1 i B2 tlenku miedzi

Wyznaczone w oparciu o widma optyczne przerwy wzbronione dla tlenku tytanu wyniosły 3,5 eV dla warstwy A1 (brukit) oraz 3,1 eV dla warstwy A2 (rutyl). Dla tlenku miedzi dla warstwy B1 były to wartości 1,9 eV (CuO) oraz dla warstwy B2 2,3 eV (Cu<sub>2</sub>O). Wyznaczone przerwy wzbronione są zgodne z literaturą oraz przeprowadzoną analizą XRD.



Rysunek 22 Charakterystyka prądowo-napięciowa dla próbki A2B1

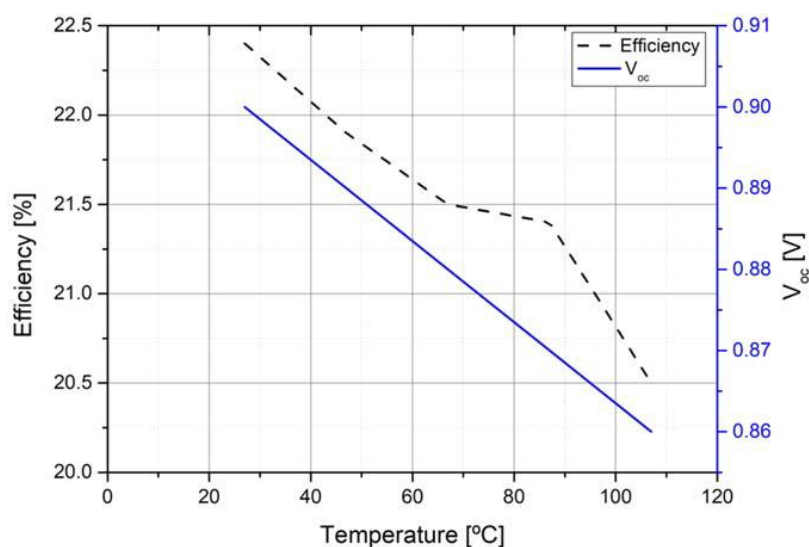
Dla wszystkich ogniw A1B1, A1B2, A2B1 oraz A2B2 wyznaczono charakterystyki prądowo napięciowe. Niewielką zmianę charakterystyki zaobserwowano jedynie w przypadku oświetlenia struktury A2B1. Zmiana ta była jednak stosunkowo niewielka co uniemożliwiało wyznaczenie parametrów  $U_{oc}$  oraz  $I_{sc}$ .

Wyniki uzyskane i zaprezentowane w pracy [H7] pokazały, że dla uzyskania efektu fotowoltaicznego w strukturach TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O niezbędny jest odpowiednio wysoki stopień krystalizacji obu warstw połączony z ukierunkowanym kolumnowym trybem wzrostu. Optymalizacja parametrów struktur fotowoltaicznych wymaga doboru warunków procesowych zapewniających zwiększenie rozmiarów ziaren tlenku tytanu i tlenku miedzi przy zachowaniu kolumnowego charakteru wzrostu warstw pozwalającego na zmniejszanie ilości defektów i poprawę własności transportowych. Praca zwraca także uwagę na bardzo

istotną rolę interfejsu pomiędzy warstwą tlenku tytanu i tlenku miedzi, który istotnie wpływa na mechanizmy wzrostu i tym samym własności absorbera (tlenku miedzi).

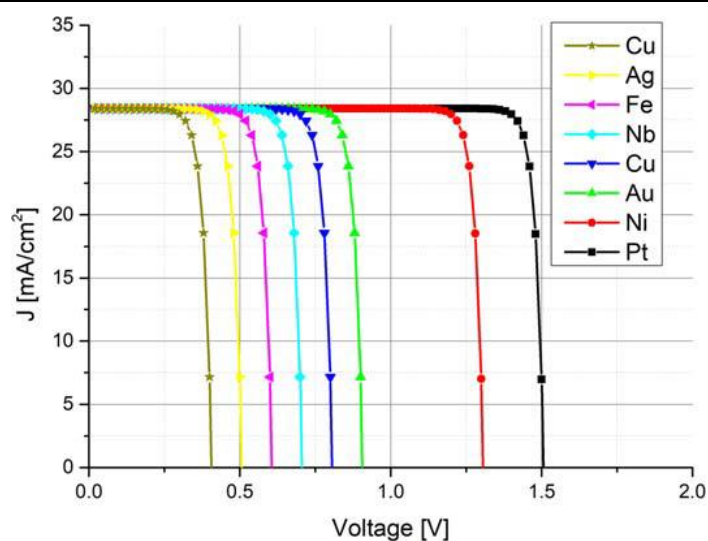
[H8] Sawicka-Chudy P., Starowicz Z., **G. Wisz**, Yavorskyi R., Zapukhlyak Z., Bester M., Głowa Ł., Sibiński M., Cholewa M., *Simulation of  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  solar cells with SCAPS-1D software*, Materials Research Express, 2019: vol. 6, no. 8, Article Number: 085918

Publikacja H8 jest kolejną po [H2] i [H4] pracą poświęconą analizie parametrów struktur fotowoltaicznych na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi w oparciu o modelowanie numeryczne z wykorzystaniem oprogramowania SCAPS-1D. Rozważano między innymi wpływ temperatury, gęstości stanów dla interfejsu, pracy wyjścia dla różnych metali, efektu pułapkowania elektronów i dziur na granicy warstw oraz gęstości stanów donorowych  $N_D$  dla tlenku tytanu i akceptorowych  $N_A$  dla tlenku miedzi. W pierwszej kolejności modelowanie przeprowadzono dla struktur  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  oraz  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  ustalając, że mogą one uzyskać maksymalne sprawności rzędu 13,7% oraz 22,4%. Ze względu na wyższe sprawności możliwe do uzyskania dla struktur  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  w dalszej części analizowano jedynie ten przypadek. Rozważając zmianę sprawności oraz napięcie układu otwartego  $V_{oc}$  dla struktury  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  w temperaturach z przedziału 24 – 110 °C ustalono, że parametry te maleją ze wzrostem temperatury. Efektywność spadła z 22,4% do 20,5% a napięcie  $V_{oc}$  z 0,9 V do 0,86 V (Rys. 23).



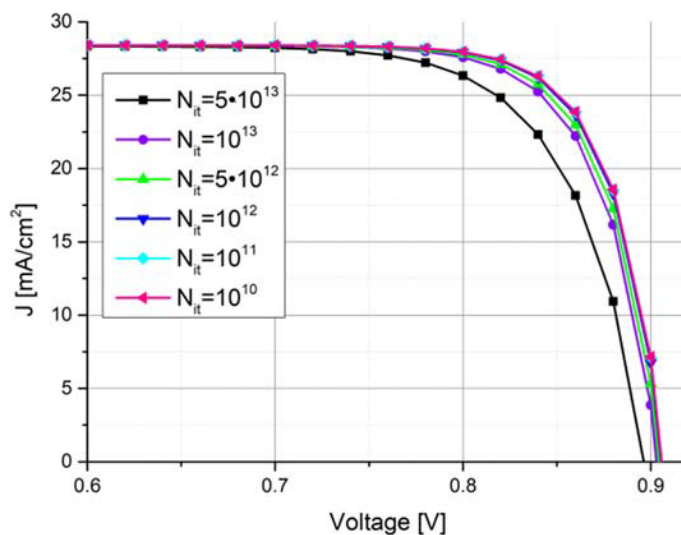
Rysunek 23 Zależność efektywności i napięcia  $U_{oc}$  od temperatury dla złącza  $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuO}$

Analizując zależność charakterystyk prądowo napięciowych od rodzaju materiału użytego jako kontakt przeprowadzono symulację z uwzględnieniem metali o różnych pracach wyjścia MWF – Au (5,1 eV), Ni (5,5 eV), Ag (4,7 eV), Fe (4,8 eV), Cu (4,6 eV), Pt (5,7 eV) oraz Nb (4,9 eV). Rysunek 24 prezentuje zależności gęstości prądów od napięcia uzyskane dla pozbawionych defektów struktur  $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuO}$  przy zastosowaniu różnych kontaktów. Stwierdzono, że materiały styków mają istotny wpływ na sprawność urządzenia. Najlepsze sprawności uzyskano dla przypadku zastosowania elektrod platynowych charakteryzujących się najwyższą pracą wyjścia. Zauważono, że wraz ze wzrostem pracy wyjścia metalu rośnie wartość napięcia układu otwartego, a tym samym sprawność ogniwa.



Rysunek 24 Charakterystyki złącza  $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuO}$  z uwzględnieniem kontaktów z metali o różnych pracach wyjścia w warunkach STC.

Aby przeanalizować wpływ gęstości stanów złącza na charakterystykę J–V przeprowadzono symulacje dla różnych wartości gęstości stanów  $N_{it}$ :  $10^{10}$ ,  $10^{11}$ ,  $10^{12}$ ,  $5 \cdot 10^{12}$ ,  $10^{13}$ ,  $5 \cdot 10^{13}$   $1/\text{cm}^2$  między warstwą  $p\text{-Cu}_2\text{O}$  i warstwą  $n\text{-TiO}_2$ . Na podstawie uzyskanych zależności stwierdzono, że wzrost gęstości stanów w analizowanych zakresach przekłada się na nieznaczne zmniejszenie parametrów  $V_{oc}$  i  $J_{sc}$  (Rys. 25).



Rysunek 25 Charakterystyki J–V dla oświetlonego złącza  $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuO}$  dla różnych gęstości stanów

W pracy analizowano także wpływ poziomu domieszkowania zarówno tlenku tytanu jak i tlenku miedzi na charakterystyki pojemnościowo napięciowe. Ustalono, że między innymi, że zwiększenie liczby domieszek akceptorowych  $N_A$  z  $10^{15}$   $1/\text{cm}^3$  do  $10^{18}$   $1/\text{cm}^3$  prowadzi do zwiększenia napięcia wbudowanego  $V_{bi}$  z 0,8 V do 0,9 V. Z kolei zwiększenie liczby domieszek donorowych  $N_D$  z  $10^{15}$   $1/\text{cm}^3$  do  $10^{18}$   $1/\text{cm}^3$  prowadzi do zwiększenia napięcia wbudowanego  $V_{bi}$  z 0,79 V do 0,82 V. Zestawiając wyniki symulacji dotyczące wpływu poziomu domieszkowania oraz pracy wyjścia metalu wywnioskowano, że

znaczący wpływ na wydajność struktury ma poziom domieszkowania absorbera oraz rodzaj tylnej elektrody.

Wyniki zaprezentowane w pracy [H8] wskazały, że zdecydowanie większą efektywność posiadają struktury  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (22,4%) w porównaniu ze strukturami  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  (13,7%). Pokazano, że wydajność ogniw  $\text{n-TiO}_2/\text{p-CuO}$  można zwiększyć poprzez zapewnienie optymalnej gęstości stanów i poziomu domieszkowania dla warstwy CuO typu p oraz zastosowanie tylnego kontaktu o wysokiej pracy wyjścia. Efekt ten może być uzyskany między innymi poprzez zmniejszenie liczby strukturalnych defektów materiałowych. Uzyskane wyniki zostaną uwzględnione w przyszłych pracach eksperymentalnych poświęconych zwiększaniu wydajności heterostruktur fotowoltaicznych na bazie CuO.

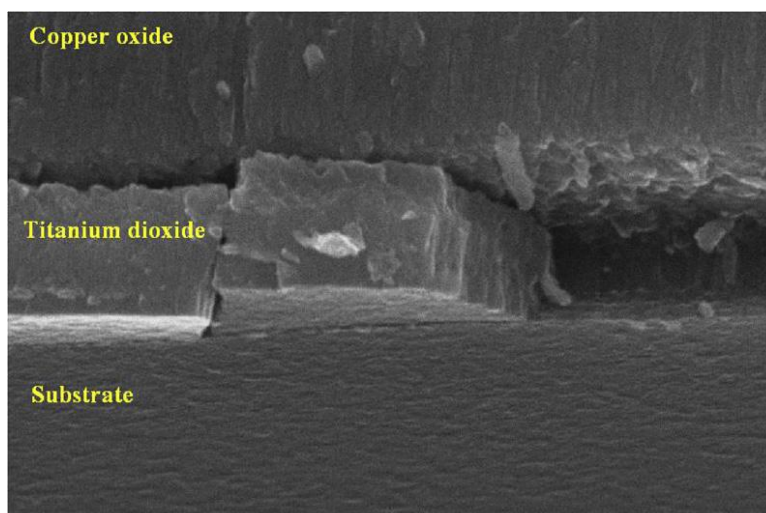
[H9] Sawicka-Chudy P., **G. Wisz**, Sibiński M., Starowicz Z., Głowa Ł., Szczerba M., Cholewa M., *Performance improvement of  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  by increasing oxygen flow rates and substrate temperature using DC reactive magnetron sputtering method*, Optik, 2020: Vol. 206

Praca jest kontynuacją cyklu publikacji poświęconych kształtowaniu warunków wzrostu warstw tlenku tytanu i tlenku miedzi dla uzyskania poprawy sprawności struktur fotowoltaicznych  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ . Zaprezentowano w niej wyniki kolejnych prac eksperymentalnych dla czterech wybranych struktur wytworzonych w warunkach procesowych zmodyfikowanych w oparciu o wcześniejsze rezultaty oraz analizy i wyniki modelowania numerycznego. Jak w poprzednich pracach do wytworzenia struktur zastosowano metodę stałoprądowego reaktywnego rozpylania magnetronowego stosując parametry procesowe zawarte w tabeli 4.

Tabela 4 Parametry procesowe użyte do wytworzenia struktur  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego

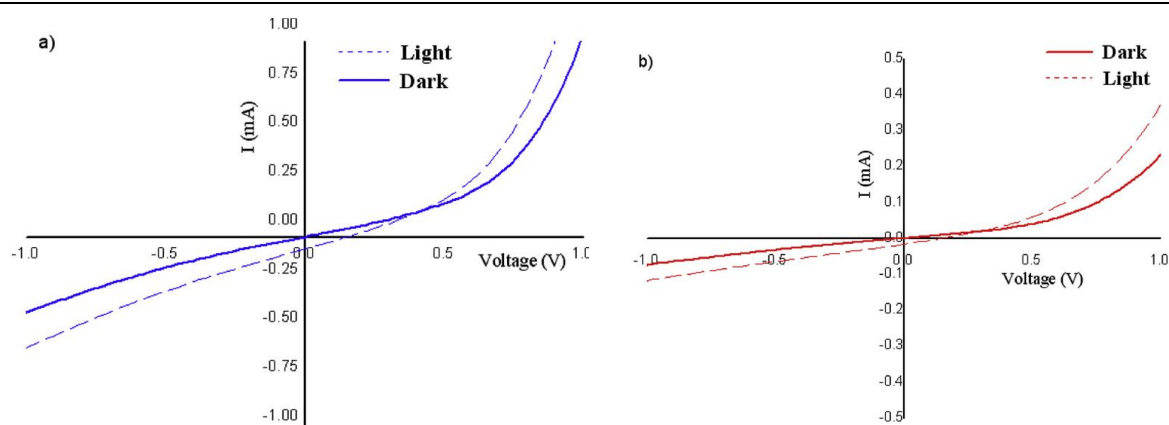
| Parameter                                      | P1                    |                       | P2                    |                       | P3                    |                       | P4                    |                       |
|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                | $\text{TiO}_2$        | CuO                   | $\text{TiO}_2$        | CuO                   | $\text{TiO}_2$        | CuO                   | $\text{TiO}_2$        | CuO                   |
| Distance between the target and substrate [mm] | 58                    | 38                    | 58                    | 38                    | 58                    | 58                    | 58                    | 38                    |
| Pressure [mbar]                                | $7.36 \times 10^{-3}$ | $1.73 \times 10^{-2}$ | $7.36 \times 10^{-3}$ | $1.73 \times 10^{-2}$ | $9.27 \times 10^{-3}$ | $1.17 \times 10^{-2}$ | $7.36 \times 10^{-3}$ | $1.73 \times 10^{-2}$ |
| Power [W]                                      | 120                   | ~80                   | 120                   | 80                    | 120                   | ~70                   | 120                   | ~70                   |
| Time [min]                                     | 20                    | 25                    | 30                    | 40                    | 20                    | 25                    | 20                    | 25                    |
| Oxygen flow rates [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ]   | 2                     | 3.5                   | 1                     | 3                     | 4                     | 4                     | 3                     | 3                     |
| Argon flow rates [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ]    | 0.5                   | 1.5                   | 0.9                   | 2                     | 0.5                   | 1                     | 0.5                   | 1                     |
| Substrate temperature [K]                      | 473                   | 373                   | 473                   | 473                   | 573                   | 573                   | 573                   | 473                   |

Charakterystyki prądowo napięciowe dla próbek P1 i P2 nie wykazały zależności charakterystycznej dla struktur fotoczułych. Zastosowane warunki procesowe nie zapewniły w tym przypadku wzrostu warstw o wymaganych własnościach. Dodatkowo w trakcie wykonywania przełomów wykorzystywanych do badania przekroju ogniwa zaobserwowano rozwarstwienie i pęknięcia na granicach rozdziálu warstw (Rys. 26).



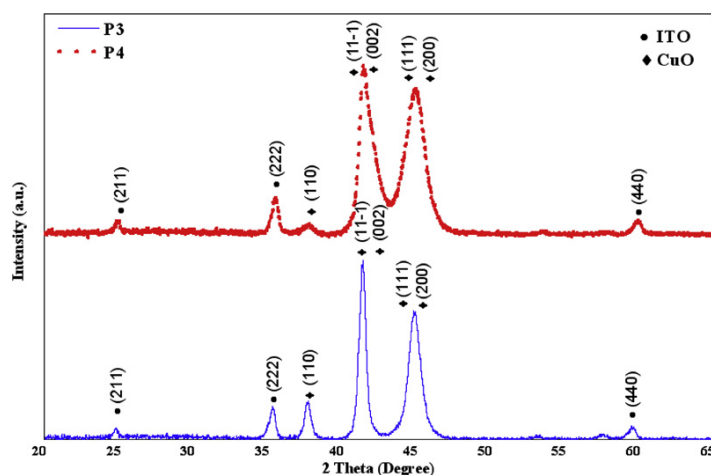
Rysunek 26 Przekrój poprzeczny struktury  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$

Próbki P3 i P4, dla których w procesie wytwarzania zwiększono między innymi temperaturę podłoża oraz wartość przepływu gazu reaktywnego wykazały zauważalny efekt fotowoltaiczny (Rys. 27).



Rysunek 27 Charakterystyki prądowo napięciowe ogniw  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  dla próbek P3 (a) i P4 (b)

W oparciu o zmierzone charakterystyki I-V wyznaczono sprawności dla obu struktur, które wyniosły odpowiednio 0,24% dla próbki P3 oraz 0,19% dla próbki P4. Analiza przekrojów z wykorzystaniem SEM dla próbek P3 i P4 pozwoliła między innymi na wyznaczenie grubości warstw które wyniosły odpowiednio dla warstw  $\text{TiO}_2$  ~200 i ~250 nm, oraz dla warstw CuO ~1200 i ~1300 nm. Analiza AFM wykazała dodatkowo wyższą chropowatość dla warstwy P3. Widma XRD dla ogniw P3 i P4 wskazują na wyraźną dominację fazy CuO (Rys. 28). Zidentyfikowano pięć pików odpowiadających strukturze CuO oraz 3 piki odpowiadające warstwie ITO. Widmo nie zawierało pików odpowiadających miedzi oraz strukturze tlenku miedzi I. Dla fazy CuO zidentyfikowano piki (110), (11-1) i (111) a dla warstwy ITO (211), (222) oraz (440). Wykorzystując wzór Scherrera oszacowano wielkość krystalitów tlenku miedzi. Wielkość krystalitów dla próbek P3 i P4 oceniono na podstawie pików dyfrakcyjnego (110) uzyskując odpowiednio wartości ~22 i 17 nm.



Rysunek 28 Widmo XRD dla próbek P3 oraz P4

Na podstawie wyników zaprezentowanych w pracy [H9] stwierdzono między innymi, że zwiększenie temperatury podłoża oraz przepływu gazu reaktywnego pozwoliło na uzyskanie struktury  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  wykazującej wyraźny efekt fotowoltaiczny. Zidentyfikowana w strukturze faza tlenku miedzi II potwierdza wyniki modelowania numerycznego wskazujące na wyższą sprawność ogniw  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  w stosunku do ogniw  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ . Zwiększenie temperatury podłoża z 473 K do 573 K pozwoliło na zwiększenie rozmiaru ziaren tlenku miedzi i zwiększenie sprawności ogniwa  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  z 0,19% do 0,24%. W momencie publikacji omawianego artykułu uzyskana sprawność była czwartym wynikiem na tle innych doniesień raportowanych w literaturze.

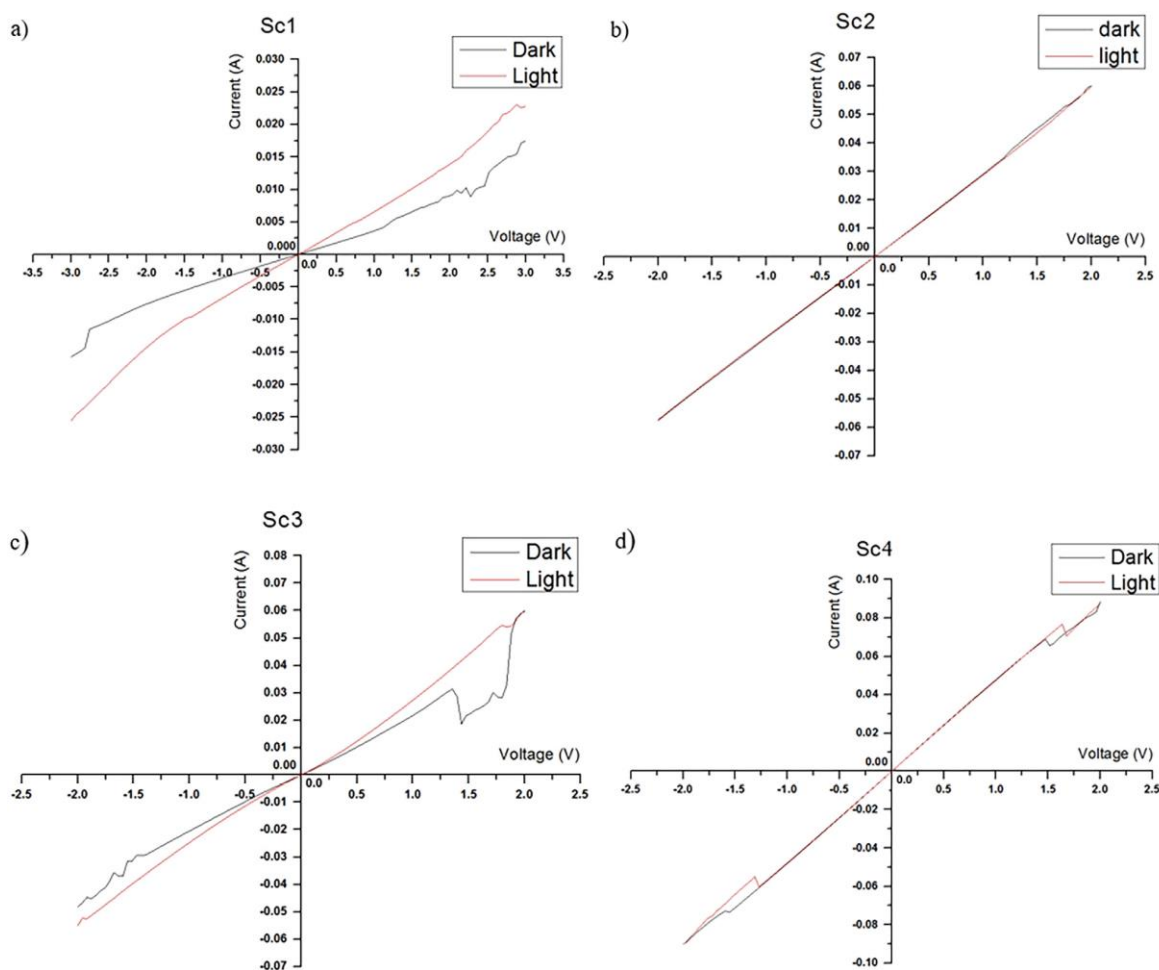
[H10] G. Wisz, P. Sawicka-Chudy, R. Yavorskyi, P. Potera, M. Bester, Ł. Głowa, *TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O heterojunctions for photovoltaic cells application produced by reactive magnetron sputtering*, Materials Today: Proceedings 2021:35, p. 552–557

Praca jest następną w cyklu publikacji poświęconych kształtowaniu warunków wzrostu oraz badaniu wpływu parametrów procesowych na własności cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych opartych o złącze tlenku tytanu i tlenku miedzi. Na bazie wcześniejszych rezultatów i wniosków w niniejszej pracy poddano ocenie wpływ odległości podłoże-target dla warstwy tlenku miedzi. Testowano także nowe strategie dotyczące wykonania kontaktów. Analizie poddano cztery struktury SC1-SC4 wytworzone w warunkach zestawionych w tabeli 5.

Tabela 5 Parametry procesowe zastosowane do wytworzenia warstw SC1-SC4

| Parameter                                      | TiO <sub>2</sub>      | Cu <sub>2</sub> O     |
|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Sample (SC1)                                   |                       |                       |
| Target purity                                  | 99.999%               | 99.995%               |
| Target                                         | Ti                    | Cu                    |
| Shape of glass                                 | Triangle              |                       |
| Distance between the source and substrate [mm] | 58                    | 100                   |
| Pressure process [mbar]                        | $2.41 \times 10^{-2}$ | $1.73 \times 10^{-2}$ |
| Power [W]                                      | 110                   | 80                    |
| Time [min]                                     | 20                    | 40                    |
| Oxygen flow rates [cm <sup>3</sup> /s]         | 1.5                   | 3.0                   |
| Argon flow rates [cm <sup>3</sup> /s]          | 4.0                   | 2.0                   |
| Final substrate temperature [K]                | 423.15                | 423.15                |
| Samples (SC2, SC3, SC4)                        |                       |                       |
| Target purity                                  | 99.999%               | 99.995%               |
| Target                                         | Ti                    | Cu                    |
| Shape of glass                                 | Square                |                       |
| Distance between the source and substrate [mm] | 58                    | 26                    |
| Pressure process [mbar]                        | $2.41 \times 10^{-2}$ | $1.73 \times 10^{-2}$ |
| Power [W]                                      | 120                   | 70                    |
| Time [min]                                     | 30                    | 10                    |
| Oxygen flow rates [cm <sup>3</sup> /s]         | 1.5                   | 8.0                   |
| Argon flow rates [cm <sup>3</sup> /s]          | 5.0                   | 4.0                   |
| Final substrate temperature [K]                | 423.15                | 423.15                |

Dla wytworzonych ogniw zastosowano trzy podejścia dotyczące sposobu wykonania kontaktów. W pierwszej kolejności na warstwę tlenku miedzi napyłono cienką warstwę złota (tylny kontakt). Niestety ten zabieg w trakcie kilku prób zawsze prowadził do zwarcia struktury. W tym przypadku atomy złota prawdopodobnie dyfundowały w głąb struktury doprowadzając do jej zwarcia. W związku z powyższym dla ogniwa SC1 zastosowano ostatecznie kontakty ze złotego drutu klejonego do warstwy tlenku miedzi (tylny kontakt) i warstwy ITO (przedni kontakt). Z kolei dla ogniw SC2-SC4 zastosowano kontakty lutowane indem, z tym, że na warstwę tlenku miedzi w końcowej fazie procesu wytwarzania ogniwa nałożono cienką warstwę miedzi (tylny kontakt). Wyznaczone charakterystyki prądowo napięciowe dla ogniw SC1-SC4 pokazały brak zależności typowej dla złącza fotowoltaicznego (Rys. 29). Zasadniczo wszystkie charakterystyki mają przebieg zbliżony do liniowego i nie wykazują wyraźnej zmiany i przesunięcia w czwartej ćwiartce po oświetleniu struktury.



Rysunek 29 Charakterystyki prądowo napięciowe dla ogniw SC1-SC4

Jedynie struktura SC1, dla której zastosowano złote kontakty klejone wykazała reakcję na oświetlenie, ale wyznaczenie parametrów fotowoltaicznych  $U_{OC}$  oraz  $I_{SC}$  nie było możliwe nawet w tym przypadku.

W oparciu o przeprowadzone analizy w pracy [H10] stwierdzono, że metalizacja powierzchni tlenku miedzi w celu poprawy własności tylnego kontaktu nie przynosi oczekiwanego rezultatu. Także lutowanie kontaktów z wykorzystaniem spoiwa z indu nie sprawdziło się w odniesieniu do rozważanych ogniw  $TiO_2/Cu_2O$ . Jedynie kontakty klejone z wykorzystaniem past na bazie srebra pozwalały na wykonanie pomiarów elektrycznych dla wytworzonych ogniw. Kontynuacja prac nad doskonaleniem i optymalizacją rozważanych struktur fotowoltaicznych wymagać będzie między innymi znalezienia odpowiedniej technologii wykonania efektywnego kontaktu dla warstwy tlenku miedzi.

**[H11]** G. Wisz, P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, Z. Starowicz, D. Płoch, A. Góral, M. Bester, M. Cholewa, J. Woźny, A. Sosna-Głębska, *Solar cells based on copper oxide and titanium dioxide prepared by reactive direct-current magnetron sputtering*, Opto-Electronics Review, 2021, vol. 29, iss. 3, p. 97-104

W omawianej pracy ujętej w cyklu publikacji poświęconych kształtowaniu warunków wzrostu cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi zaprezentowano wyniki kolejnych eksperymentów, dla których z sukcesem wytworzono działające ogniwa o sprawnościach znacząco przekraczających poprzednio uzyskane rezultaty. Oprócz parametrów procesowych dobranych na podstawie wyników poprzednich prac zastosowano w tym przypadku dodatkowy element w postaci cienkiej międzywarstwy miedzi pomiędzy warstwami tlenku tytanu i tlenku miedzi. Do wytworzenia prezentowanych i omawianych struktur użyto bardzo zbliżonych parametrów procesowych, które prezentuje tabela 6.

*Tabela 6 Parametry procesowe zastosowane do wytworzenia warstw #11, #12, #13, #14, #16 i #17*

| No. | Thin film                               | Cu buffer time [s] | Time [min] | Power [W] | Process pressure [Pa] | Distance between source and substrate [mm] | Oxygen flow rates [cm <sup>3</sup> /s] | Argon flow rates [cm <sup>3</sup> /s] | Substrate temperature [°C] |
|-----|-----------------------------------------|--------------------|------------|-----------|-----------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| #11 | TiO <sub>2</sub>                        |                    | 20         | 120       | 1.0                   | 58                                         | 3                                      | 0.5                                   | 200                        |
|     | CuO                                     | -                  | 25         | 70        | 1.4                   | 38                                         | 4                                      | 1                                     | 100                        |
| #12 | TiO <sub>2</sub>                        |                    | 23         | 120       | 1.1                   | 58                                         | 4                                      | 0.5                                   | 300                        |
|     | Cu <sub>2</sub> O/CuO/Cu <sub>2</sub> O | 5                  | 25         | 70        | 1.1                   | 58                                         | 4                                      | 1                                     | 300                        |
| #13 | TiO <sub>2</sub>                        |                    | 25         | 120       | 1.1                   | 58                                         | 4                                      | 0.5                                   | 300                        |
|     | Cu <sub>2</sub> O/CuO/Cu <sub>2</sub> O | 10                 | 30         | 70        | 1.1                   | 58                                         | 4                                      | 1                                     | 300                        |
| #14 | TiO <sub>2</sub>                        |                    | 25         | 120       | 1.2                   | 58                                         | 4                                      | 0.5                                   | 300                        |
|     | Cu <sub>2</sub> O/CuO/Cu <sub>2</sub> O | 5                  | 25         | 70        | 1.2                   | 58                                         | 4                                      | 1                                     | 300                        |
| #16 | TiO <sub>2</sub>                        |                    | 20         | 120       | 0.7                   | 58                                         | 2                                      | 0.5                                   | 300                        |
|     | Cu <sub>2</sub> O                       | 5                  | 25         | 70        | 3.1                   | 58                                         | 4                                      | 4                                     | 350                        |
| #17 | TiO <sub>2</sub>                        |                    | 23         | 120       | 1.2                   | 58                                         | 4                                      | 0.5                                   | 300                        |
|     | Cu <sub>2</sub> O/CuO/Cu <sub>2</sub> O | 5                  | 35         | 70        | 1.2                   | 58                                         | 4                                      | 1                                     | 300                        |

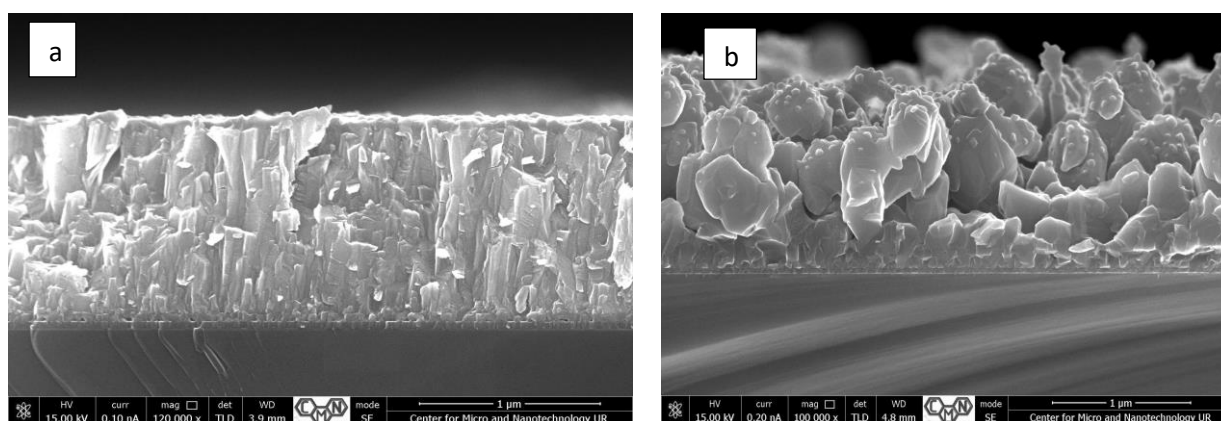
W rezultacie otrzymano struktury zidentyfikowane jako: TiO<sub>2</sub>/CuO (#11), TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O/CuO/Cu<sub>2</sub>O (#12, #13, #14, #17) i TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O (#16). Do wytworzenia poszczególnych ogniw użyto następującej sekwencji: warstwę TiO<sub>2</sub> osadzano na szkle pokrytym tlenkiem indu-cyny (ITO), następnie na warstwę TiO<sub>2</sub> dla próbek #12, #14, #16, #17 napyłono bufor Cu przez 5 i przez 10 s w próbce #13 z przy przepływie argonu 4 cm<sup>3</sup>/s. Dla próbki #11 nie zastosowano bufora Cu. Warstwę miedzi pomiędzy dwutlenkiem tytanu a tlenkiem miedzi osadzono w celu zmniejszenia naprężeń między warstwami oraz dla poprawy kontaktu i obniżenia bariery potencjału. W kolejnym kroku nakładano cienką warstwę tlenku miedzi. Dla próbek (#12, #13, #14, #17) zaobserwowano, że w warstwie tlenku miedzi CuO pojawiają się warstwy przypowierzchniowe Cu<sub>2</sub>O pomimo zastosowania stałych warunków procesowych podczas osadzania tej warstwy. W tym przypadku warstwa Cu<sub>2</sub>O tworzy się na początku warstwy tlenku miedzi, aż do ustabilizowania się warunków i relacji strumień-warstwa-podłoże oraz w końcowym etapie, gdy relacja ta ulega destabilizacji. Na zakończenie sekwencji procesu wytwarzania ogniwa na powierzchnię tlenku miedzi nałożono cienką warstwę Cu jako górny kontakt. Górna warstwa miedzi została dodana dla poprawy jakości kontaktu i wydajności zbierania generowanych fotonów, a tym samym wydajności całej struktury PV. Po zakończonym procesie nanoszenia warstw do ogniwa za pomocą przewodzącego kleju zostały przymocowane styki Cu. Dla tak wykonanych struktur wyznaczono charakterystyki prądowo napięciowe, w oparciu o które wyznaczono parametry fotowoltaiczne poszczególnych ogniw zebrane w tabeli 7.

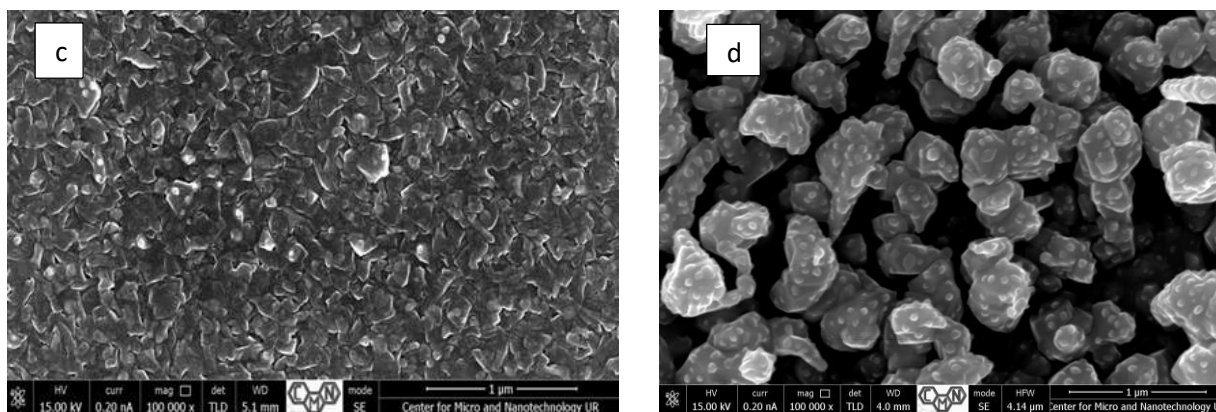
Tabela 7 Parametry fotowoltaiczne ogniw #11-#17

| No. | Parameter               |                              |                  |                       |                   |
|-----|-------------------------|------------------------------|------------------|-----------------------|-------------------|
|     | $I_{sc}$<br>[ $\mu A$ ] | $J_{sc}$<br>[ $\mu A/cm^2$ ] | $V_{oc}$<br>[mV] | $P_{max}$ [ $\mu W$ ] | $\mu$<br>[%]      |
| #11 | 75.0 $\pm$ 0.6          | 75.0 $\pm$ 1.1               | 25.0 $\pm$ 0.2   | 0.6 $\pm$ 0.1         | 0.021 $\pm$ 0.004 |
| #12 | 187.5 $\pm$ 0.8         | 187.5 $\pm$ 1.3              | 550.0 $\pm$ 0.5  | 27 $\pm$ 1            | 0.90 $\pm$ 0.041  |
| #13 | 162.5 $\pm$ 0.7         | 162.5 $\pm$ 1.3              | 300.0 $\pm$ 0.4  | 13 $\pm$ 1            | 0.433 $\pm$ 0.032 |
| #14 | 200.0 $\pm$ 0.8         | 200.0 $\pm$ 1.2              | 16.0 $\pm$ 0.2   | 0.8 $\pm$ 0.1         | 0.026 $\pm$ 0.008 |
| #16 | 350.0 $\pm$ 1.1         | 350.0 $\pm$ 1.3              | 25.0 $\pm$ 0.2   | 1.5 $\pm$ 0.1         | 0.050 $\pm$ 0.012 |
| #17 | 95.0 $\pm$ 0.6          | 95.0 $\pm$ 1.1               | 140.0 $\pm$ 0.3  | 3.4 $\pm$ 0.8         | 0.113 $\pm$ 0.028 |

W wyniku analizy ustalono, że niska sprawność dla ogniw #11 wynika ze zbyt niskiej temperatury podłoża, przy której struktura warstw charakteryzuje się niskim stopniem krystalizacji. Dla ogniw #16 gdzie zastosowano dużą wartość przepływu argonu, a tym samym zwiększone ciśnienie w komorze procesowej zauważono, że warstwa tlenku miedzi ma strukturę gruboziarnistą ze znaczną ilością luk i występuje w niej jedynie faza  $Cu_2O$ . Porównanie przekrojów oraz morfologii powierzchni dla ogniw #12 i #16 przedstawiono na rysunku 30. Ogniw #12 posiada znacznie wyższą sprawność jak ogniw #16 oraz wykazuje kolumnowy, jednorodny wzrost z wyraźnie oddzieloną granicą warstw tytanu i tlenku miedzi oraz faz  $Cu_2O$  i  $CuO$  (Rys. 30 a). Obraz dla ogniw #16 pokazuje porowatą gruboziarnistą strukturę o wyraźnie rozdzielonych ziarnach (Rys. 30 b). Morfologia powierzchni pokazuje z kolei, że dla ogniw #12 obserwujemy zwartą strukturę podczas gdy dla ogniw #16 mamy do czynienia z luźnym upakowaniem ziaren (Rys. 30 c,d).

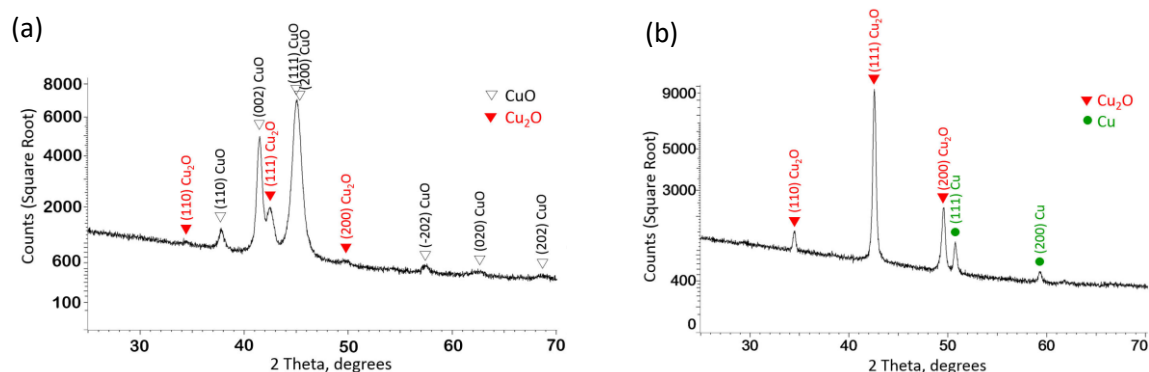
Analizując dyfraktogramy rentgenowskie stwierdzono, że w warstwie tlenku miedzi ogniw #12 występują fazy  $CuO$  oraz  $Cu_2O$  natomiast w warstwie ogniw #16 występuje jedynie faza  $Cu_2O$  (Rys. 31). Na dyfraktogramach niewidoczne są piki pochodzące od tlenku tytanu ze względu na jej niewielką grubość oraz przekrycie warstwą tlenku miedzi.





Rysunek 30 Przekroje poprzeczne dla ogniwi #12 (a) i #16 (b) oraz morfologia powierzchni ogniwi #12 (c) i #16 (d)

Korzystając z równania Scherrera na podstawie pików dyfrakcyjnych  $41,5^\circ$  (002) i  $42,5^\circ$  (111) obliczono rozmiary krystalitów CuO i Cu<sub>2</sub>O których wielkości były odpowiednio równe  $\sim 32$  nm i 19 nm . Dla ogniwa #16, wielkości krystalitów Cu i Cu<sub>2</sub>O obliczono z pików dyfrakcyjnych  $49,5^\circ$  (200) i  $50,7^\circ$  (111) i były one równe 140 nm dla Cu oraz 100 nm dla Cu<sub>2</sub>O. Dla ogniwa #16 zaobserwowano prawie pięciokrotny wzrost wielkości krystalitów Cu<sub>2</sub>O z powodu wyższych prędkości przepływu argonu oraz wyższej temperatury podłoża.



Rysunek 31 Dyfraktogram rentgenowski dla ogniwi: #12 (a) i #16 (b).

Dla ogniwi #12 i #16 przeprowadzono dodatkowo pomiary efektu Halla, w oparciu o które określono ruchliwość nośników ( $\mu$ ), koncentrację nośników ( $n$ ) oraz rezystywność ( $\rho$ ) (Tabela 8).

Tabela 8 Wyniki pomiaru efektu Halla

| Sample | $I_{max}$<br>[mA] | $B$<br>[T] | $\rho$<br>[ $\Omega\text{cm}$ ] | $N$<br>[ $\text{cm}^{-3}$ ] | $\mu$<br>[ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ] |
|--------|-------------------|------------|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| #12c   | 0.1               | 0.5        | 2.92                            | $6 \times 10^{17}$          | 3.4                                  |
| #16c   | 0.1               | 0.5        | 2.34                            | $3 \times 10^{17}$          | 8.4                                  |

W przeprowadzonym badaniu ruchliwość Halla mierzona była poziomo i widać jej silną zależność od wielkości nanokrystalitów. Granice ziaren ograniczają bowiem ruchliwość nośników w kierunku poziomym. W związku z tym przyjmuje się, że każdy proces zwiększający wielkość ziarna poprawia

przewodnictwo. Większość raportowanych w literaturze danych dla CuO wykazuje ruchliwość w przedziałach od 1 do 5 cm<sup>2</sup>/Vs oraz koncentracje nośników w przedziale 10<sup>15</sup>~10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>, co jest zgodne z wartościami prezentowanymi w omawianej pracy.

We wnioskach pracy [H11] stwierdzono między innymi, że:

- zbyt niska temperatura podłoża prowadzi do wzrostu warstw o niskim stopniu krystalizacji i tym samym niskiej sprawności ogniwa,
- wysoka wartość przepływu strumienia argonu prowadzi do znaczącego wzrostu rozmiarów ziaren tlenku miedzi przy jednoczesnym pojawieniu się dużej ilości pustych przestrzeni w objętości warstwy,
- wprowadzenie dodatkowej cienkiej warstwy buforowej z miedzi pomiędzy warstwy tlenku tytanu i tlenku miedzi pozwoliło na uzyskanie najlepszej z dotychczas uzyskanych przez autorów sprawności ogniwa na poziomie 0,9%, która jednocześnie była trzecim rezultatem pośród raportowanych w światowej literaturze. **Element ten jako istotny technologicznie był podstawą do przygotowania zgłoszenia patentowego, na którego podstawie autorzy uzyskali patent będący częścią prezentowanych osiągnięć.**

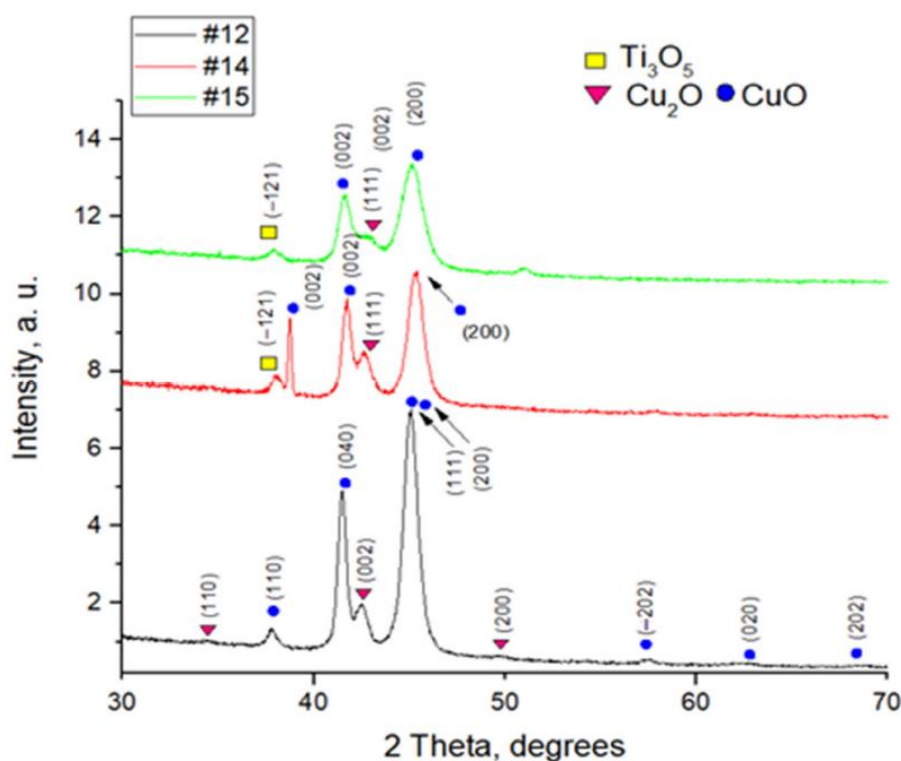
[H12] G. Wisz, P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, D. Płoch, M. Bester, M. Cholewa, J. Woźny, R. Yavorskyi, L. Nykyruy and M. Ruszała. "*TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O Photovoltaic Nanostructures Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering*" *Nanomaterials*, 2022, 12, no. 8: 1328

W pracy [H12] analizowano wpływ czasu osadzania górnej elektrody miedzianej na własności strukturalne i elektryczne ogniw TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O. Warstwy wytworzono metodą reaktywnego stałoprądowego rozpylania magnetronowego używając targetu Ti (99,995%) dla warstwy TiO<sub>2</sub> oraz Cu (99,995%) dla warstw Cu<sub>2</sub>O/CuO. Jako podłoża użyto szkło z warstwą tlenku indowo-cynowego (ITO) oraz krzem. Temperatura podłoża podczas osadzania warstw utrzymywana była na poziomie 300°C. Zastosowano strumień gazów procesowych O<sub>2</sub>/Ar w proporcjach 4:1 dla Cu<sub>2</sub>O/CuO i 4:0,5 dla TiO<sub>2</sub>. Proces osadzania poszczególnych warstw przebiegał następująco: warstwa tlenku tytanu została osadzona na szkle pokrytym warstwą ITO; następnie osadzono bufor Cu w czasie 5 sekund dla każdego ogniwa; kolejno osadzano tlenek miedzi a na zakończenie warstwę czystej miedzi w czasie 20 s dla #12 i 60 s dla #14 oraz #15. Szczegółowe warunki procesowe przedstawia tabela 9.

Tabela 9 Parametry procesowe zastosowane do wytworzenia warstw #12, #14 i #15

| Parameter                                      | #12              |                       | #14              |                       | #15              |                       |
|------------------------------------------------|------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
|                                                | TiO <sub>2</sub> | CuO/Cu <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | CuO/Cu <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | CuO/Cu <sub>2</sub> O |
| Interlayer Cu buffer                           | 5 s              |                       |                  |                       |                  |                       |
| Time [min]                                     | 23               | 25                    | 25               | 25                    | 20               | 25                    |
| Power [W]                                      | 120              | 70                    | 120              | 70                    | 120              | 70                    |
| Pressure process [Pa]                          | 1.1              | 1.1                   | 1.2              | 1.2                   | 1.1              | 1.1                   |
| Distance between the source and substrate [mm] | 58               | 58                    | 58               | 58                    | 58               | 58                    |
| Oxygen flow rates [cm <sup>3</sup> /s]         | 4                | 4                     | 4                | 4                     | 4                | 4                     |
| Argon flow rates [cm <sup>3</sup> /s]          | 0.5              | 1                     | 0.5              | 1                     | 0.5              | 1                     |
| Substrate temperature [°C]                     | 300              | 300                   | 300              | 300                   | 300              | 300                   |
| Cu top contact                                 | 20 s             |                       | 60 s             |                       | 60 s             |                       |

Analiza dyfraktogramów rentgenowskich wykazała, że mimo bardzo zbliżonych parametrów procesowych zastosowanych podczas wytwarzania poszczególnych ogniw występują różnice w obrębie ich struktury krystalicznej (Rys. 32). Dla próbki #12 dwa z najwyższych intensywnych i ostrych pików dyfrakcyjnych obserwowanych dla kątów  $41,5^\circ$ ,  $44,9^\circ$  i  $45,3^\circ$  wskazują, że warstwa tlenku miedzi jest dobrze skryształizowana. Warstwę zidentyfikowano jako tlenek miedzi o strukturze jednoskośnej – CuO (C2/c) z preferowanymi orientacjami (040), (111) i (200). Inne mniej intensywne piki dla CuO (C2/c) zaobserwowano przy kątach  $37,8^\circ$ ,  $57,6^\circ$ ,  $62,4^\circ$  i  $68,1^\circ$ , które odpowiadają orientacjom (110), (202), (020) i (202) oraz przy kątach  $34,4^\circ$ ,  $42,5^\circ$  i  $49,4^\circ$  dla struktury  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Pn-3m) odpowiadające orientacjom (110), (002) i (200). Dla próbki #14 przy kątach  $38,7^\circ$ ,  $41,6^\circ$  i  $45,3^\circ$  oraz dla próbki #15 przy kątach  $41,6^\circ$  i  $45,3^\circ$  uzyskano mniej intensywne piki odpowiadające jednoskośnej strukturze CuO. Widmo XRD dla próbki #12 nie zawierało pików odpowiadających tlenkowi tytanu. Z kolei dla próbek #14 i #15 zidentyfikowano niewielki pik odpowiadający strukturze  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

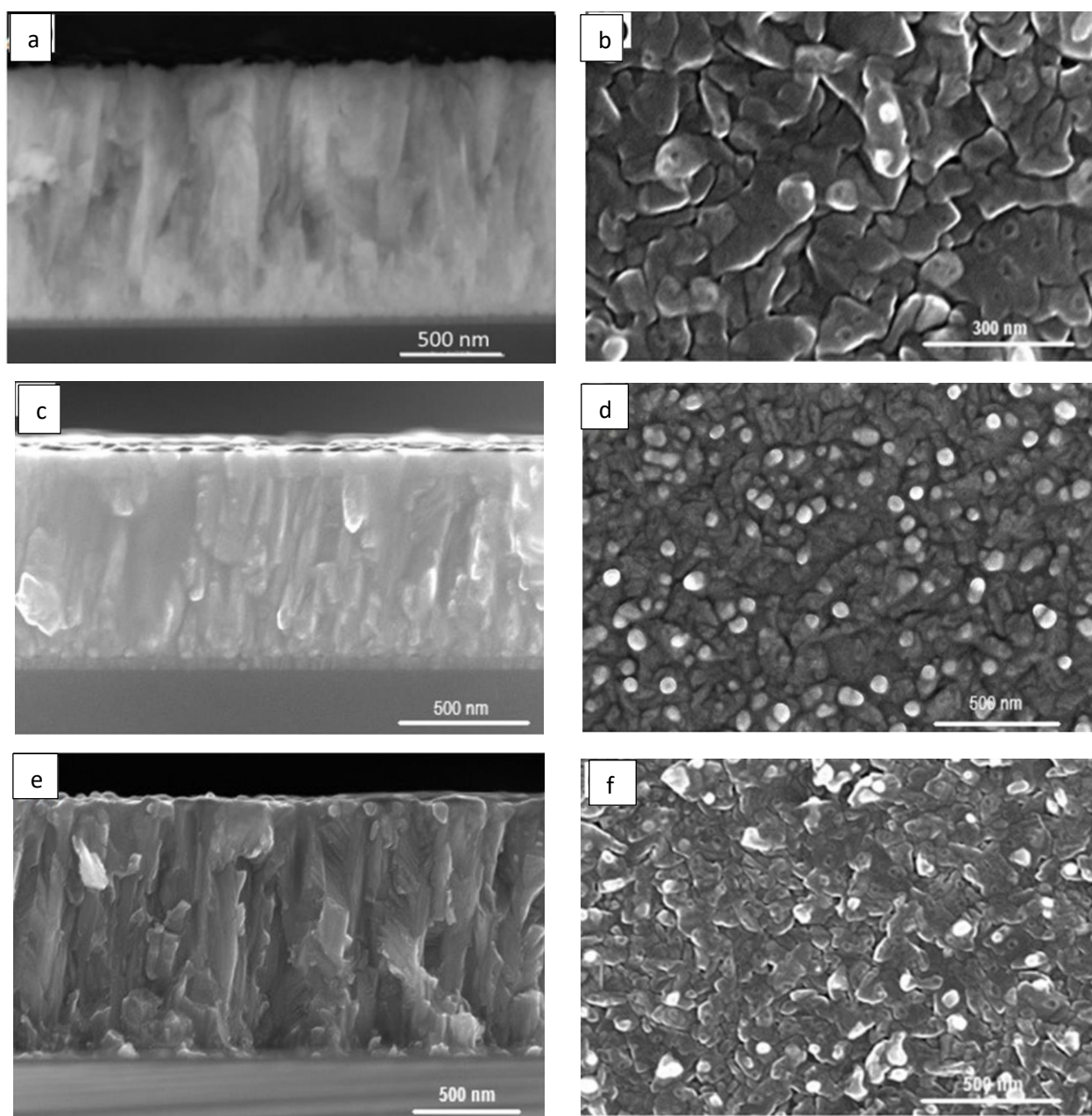


Rysunek 32 Dyfraktogram rentgenowski dla ogniw #12, #14 i #15.

W oparciu o formułę Debye'a-Scherrera wyznaczono rozmiary krystalitów, które odpowiednio wyniosły dla CuO 12 nm (próbka #12), 9 nm (próbka #14) i 12 nm (próbka #15) oraz dla  $\text{Cu}_2\text{O}$  11 nm (próbka #12), 10 nm (próbka #14) i 8 nm (próbka #15).

Obrazowanie struktury poprzecznej z wykorzystaniem SEM pokazało kolumnowy charakter wzrostu warstwy tlenku miedzi dla wszystkich próbek, przy czym w każdym przypadku widoczna była inna struktura i układ warstwy (Rys. 33 a,c,e). Dla próbki #12 kolumny były najbardziej jednorodne (Rys.33 a), dla próbki #14 widoczne są nieciągłości kolumn na całej grubości warstwy (Rys.33 c), podczas gdy dla próbki #15 widoczne są rozwarstwione kolumny (Rys. 33 e). Dodatkowo zauważono, że kolumny  $\text{Cu}_2\text{O}$  rozszerzają się nieznacznie wraz ze wzrostem grubości warstwy w górnej części heterostruktury. Taki typ wzrostu kolumnowego obserwuje się dla warstw o wysokim stopniu niedopasowania pomiędzy

osadzonym materiałem a podłożem. Wysokie niedopasowanie sieciowe pomiędzy  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$  prowadzi do mechanizmu wzrostu Volmera-Webera, gdzie obserwujemy wzrost wysp kształtujących się bezpośrednio na podłożu bez tworzenia warstwy zwilżającej. Zastosowana w niniejszej pracy dodatkowa warstwa kontaktowa miedzi na powierzchni tlenku miedzi dla przypadku czasu depozycji 60s (próbki #15 i #16) prowadzi do wytrącenia się sferycznych ziaren miedzi (Rys. 33 d,f). Największą ilość ziaren miedzi zaobserwowano dla próbki #16 charakteryzującej się najbardziej zwartą strukturą (Rys. 33 d). Dla próbki #12, gdzie górna warstwa miedzi była osadzana w czasie 20 sekund wytrąceń takich nie zaobserwowano (Rys. 33 a).



Rysunek 33 Przekroje poprzeczne dla ogniw #12 (a), #14 (c) i #15 (e) oraz morfologia powierzchni ogniw #12 (b) #14 (d) i #15 (f)

W oparciu o wyznaczone charakterystyki prądowo-napięciowe stwierdzono występowanie efektu fotowoltaicznego dla próbek #12 oraz #14. Dla próbek tych wyznaczono parametry, które przedstawia tabela 10. Dla próbki nr #15 nie zaobserwowano efektu fotowoltaicznego.

Tabela 10 Parametry ogniw #12 i #14

| No. | $I_{sc}$ [ $\mu A$ ] | $J_{sc}$ [ $\mu A/cm^2$ ] | $V_{oc}$ [mV]   | $P_{max}$ [ $\mu W$ ] | F [%]      | Rsh [ $\Omega$ ] |
|-----|----------------------|---------------------------|-----------------|-----------------------|------------|------------------|
| #12 | $4.0 \pm 0.2$        | $4.2 \pm 0.8$             | $16.1 \pm 4.8$  | $0.017 \pm 0.01$      | $30 \pm 1$ | $4250 \pm 8$     |
| #14 | $4.3 \pm 0.2$        | $4.3 \pm 0.8$             | $0.54 \pm 0.31$ | $0.0006 \pm 0.0003$   | $31 \pm 1$ | $1269 \pm 3$     |

Dla wyznaczenia dodatkowych parametrów poszczególnych warstw osadzono je oddzielnie na podłożu krzemowym z utlenioną powierzchnią stosując te same parametry procesowe co dla warstw wchodzących w skład ogniw. Wyznaczono między innymi opór warstw oraz koncentrację i ruchliwość nośników w warstwach tlenku tytanu i tlenku miedzi (Tabela 11).

Tabela 11 Rezystywność oraz koncentracja i ruchliwość nośników ładunku dla warstw wchodzących w skład ogniw #12, #14 i #15.

| Sample #             | Thickness [nm] | Resistivity [ $\Omega \cdot cm$ ] | Mobility [ $cm^2/(Vs)$ ] | Carrier Concentration [ $1/cm^3$ ] |
|----------------------|----------------|-----------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| #12 CuO              | 1223           | 1.57                              | 4.34                     | $5.8 \times 10^{17}$               |
| #14 CuO              | 996            | 0.28                              |                          |                                    |
| #15 CuO              | 812            | 0.0023                            | 40.3                     | $6.77 \times 10^{19}$              |
| #12 TiO <sub>2</sub> | 47             | n.a. (bad contact quality)        |                          |                                    |
| #14 TiO <sub>2</sub> | 56             | n.a. (bad contact quality)        |                          |                                    |
| #15 TiO <sub>2</sub> | 44             | 0.013                             | 5.04                     | $9.62 \times 10^{19}$              |

Dla warstwy TiO<sub>2</sub> parametry udało się wyznaczyć jedynie dla próbki #15. Zmierzona koncentracja nośników w tej warstwie była wysoka i wynosiła  $9,62 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ , a ruchliwość  $5,04 cm^2/(Vs)$ . Podobne wartości podali w literaturze inni autorzy. Rezystywność warstw tlenku miedzi różniła się znacznie. Dla próbki #14 CuO kontakty elektryczne nie były liniowe przez co ruchliwość i koncentracja nośników nie mogły być obliczone. Najwyższą rezystywność stwierdzono dla próbki #12 CuO ( $1,57 \Omega \cdot cm$ ), podczas gdy dla próbki #15 CuO rezystywność osiągnęła tylko  $0,0023 \Omega \cdot cm$ . Ta niska rezystywność była spowodowana obecnością warstwy Cu + Cu<sub>2</sub>O. Na podstawie pomiarów właściwości elektrycznych warstw stwierdzono, że są one wrażliwe na parametry technologiczne stosowane w procesie wytwarzania.

W podsumowaniu pracy [H12] stwierdzono między innymi, że czas osadzania tylnej elektrody miedzianej istotnie zmienia charakterystyki prądowo napięciowe ogniw. Dłuższy czas depozycji miedzi prowadzi do zmniejszenia oporu ogniw, ale jednocześnie prowadzi do zwarcia wewnętrznego złącza. Podobny efekt pojawiał się podczas wcześniej opisywanych prób tworzenia tylnego kontaktu poprzez metalizację powierzchni warstwy tlenku miedzi (próżniowe osadzanie warstwy złota lub srebra). Zwrócono także uwagę na bardzo dużą zmienność parametrów strukturalnych i elektrycznych warstw powodowaną niewielką zmianą parametrów procesowych zastosowanych podczas ich wytwarzania.

[H13] G. Wisz, P. Sawicka-Chudy, A. Wal, P. Potera, M. Bester, D. Płoch, M. Sibiński, M. Cholewa, M. Ruszała, *TiO<sub>2</sub>:ZnO/CuO thin film solar cells prepared via reactive direct-current (DC) magnetron sputtering*, Applied Materials Today, Volume 29, 2022

W pracy [H13] zaprezentowano pierwszą próbę wykorzystania jako emitera warstwy tlenku tytanu zmieszanej z tlenkiem cynku. Założonym celem tego badania była poprawa wydajność fotokonwersji ogniw słonecznych TiO<sub>2</sub>:ZnO/CuO poprzez indukowanie kolumnowego wzrostu warstwy emitera TiO<sub>2</sub> na skutek włączenia cząstek ZnO o strukturze wurcytu. Dodatkowo tlenek cynku, który wykazuje dłuższe czasy życia nośników ładunku w stosunku do tlenku tytanu, w założeniu mógłby poprawić właściwości transportowe hybrydowej warstwy TiO<sub>2</sub>:ZnO. Z wykorzystaniem reaktywnego rozpylania magnetronowego z sukcesem wytworzono i scharakteryzowano strukturę TiO<sub>2</sub>:ZnO/CuO. Cienkie warstwy TiO<sub>2</sub>:ZnO wytwarzano używając różnych rodzajów tarcz:

- (1) Pelet cynku wprasowany w lity target tytanowy w różnych konfiguracjach geometrycznych;
- (2) Proszek tytanu + proszek cynku prasowany w różnych proporcjach;
- (3) Proszek dwutlenku tytanu + proszek tlenku cynku prasowany w różnych proporcjach;
- (4) Target tytanowy z wprasowanym proszkiem tlenku cynku.

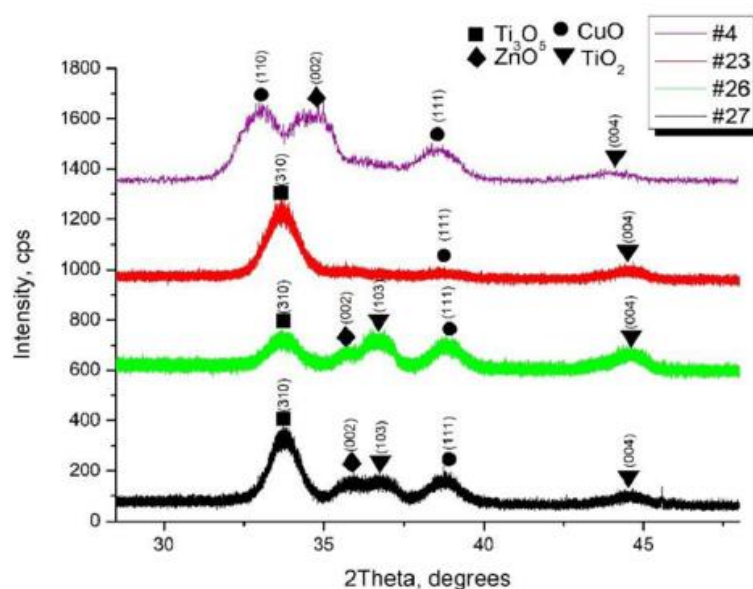
Widoczny efekt fotowoltaiczny dla struktury TiO<sub>2</sub>:ZnO/CuO udało się uzyskać jedynie w przypadku zastosowania tarczy nr 4. W szczególności procedura przygotowania tej tarczy Ti-ZnO była następująca: w tarczy tytanowej Ti (99,995%) o średnicy 1 cala i grubości 4 mm wywiercono pośrodku otwór o średnicy ¼ cala; następnie w otworze tym umieszczono pastylkę ZnO o tej samej grubości i średnicy; na koniec całość sprasowano pod wysokim ciśnieniem uzyskując jednocalową tarczę Ti-ZnO. Wykorzystano przy tym standardowy target Ti oraz pastylki ZnO z firmy Kurt J. Lesker.

Wytwarzanie struktur prowadzono podobnie jak we wcześniej opisanych pracach stosując bufor Cu rozdzielający warstwę emitera i absorbera osadzany w czasie 5 sekund oraz tylną elektrodę miedzaną osadzaną w czasie 10 i 20 sekund. Ograniczenie czasu osadzania górnej elektrody było spowodowane rezultatami poprzednich eksperymentów, które wskazywały na powstawanie wewnętrznego zwarcia struktury powodowanego dyfuzją miedzi w głąb warstw. Szczegółowe parametry wytworzenia poszczególnych warstw analizowanych struktur przedstawia tabela 12. Dla wytworzonych próbek przeprowadzono badania strukturalne z wykorzystaniem wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej. Obserwując brak ostrych pików dyfrakcyjnych można wnioskować, że we wszystkich przypadkach warstwy charakteryzują się niskim stopniem krystalizacji (Rys. 34).

Tabela 12 Parametry procesowe zastosowane dla warstw TiO<sub>2</sub>:ZnO oraz CuO

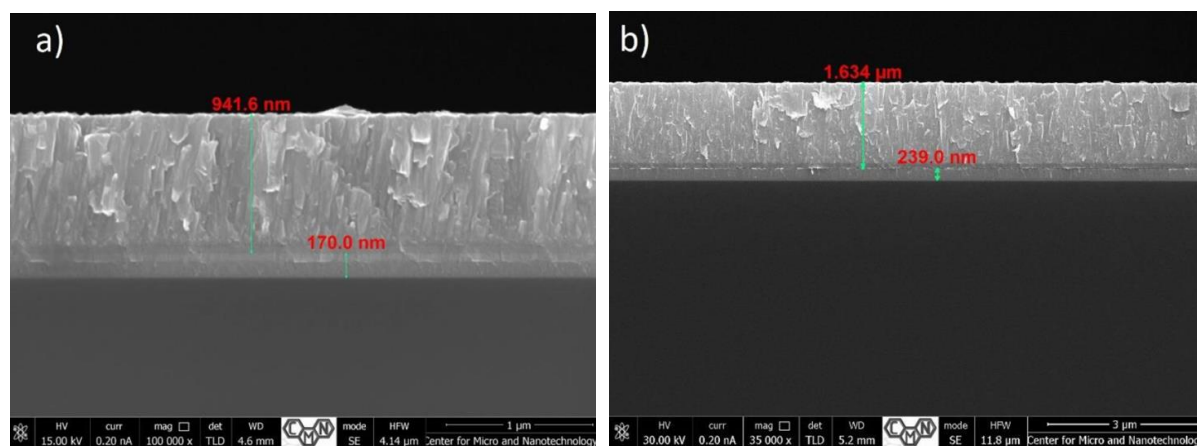
|                                                | TiO <sub>2</sub> :ZnO   |                         |                         |                         | CuO                     |                         |                         |                         |
|------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                                                | #4                      | #23                     | #26                     | #27                     | #4                      | #23                     | #26                     | #27                     |
| Time [min]                                     | 23                      | 30                      | 20                      | 25                      | 25                      | 30                      | 30                      | 30                      |
| Power [W]                                      | 120                     | 100                     | 100                     | 100                     | 70                      | 70                      | 70                      | 70                      |
| Pressure [mbar]                                | 1,14 × 10 <sup>-2</sup> | 1,12 × 10 <sup>-2</sup> | 8,99 × 10 <sup>-2</sup> | 8,99 × 10 <sup>-2</sup> | 1,14 × 10 <sup>-2</sup> | 8,95 × 10 <sup>-3</sup> | 1,05 × 10 <sup>-2</sup> | 1,11 × 10 <sup>-2</sup> |
| Distance between the source and substrate [mm] | 58                      | 58                      | 58                      | 58                      | 58                      | 58                      | 58                      | 58                      |
| Oxygen flow rate [cm <sup>3</sup> /s]          | 4                       | 3                       | 3                       | 2.5                     | 4                       | 3.5                     | 3.5                     | 3.5                     |
| Argon flow rate [cm <sup>3</sup> /s]           | 0.5                     | 1                       | 1                       | 1                       | 1                       | 0.5                     | 1                       | 1                       |
| Substrate temperature [°C]                     | 300                     | 300                     | 300                     | 300                     | 300                     | 300                     | 300                     | 300                     |
| Thickness [nm]                                 | 170                     | 254                     | 239                     | 354                     | 942                     | 508                     | 1634                    | 1480                    |

Dla każdej próbki przy kącie  $38.89^\circ$  zidentyfikowano obecność tlenku miedzi CuO o strukturze jednoskośnej – CuO (C2/c) z orientacją krystalograficzną (111) oraz tlenku tytanu  $\text{TiO}_2$  o strukturze tetragonalnej z orientacją krystalograficzną (004). Ponadto dla próbki #4 przy kącie  $44,10^\circ$  zidentyfikowano piki odpowiadające  $\text{TiO}_2$  o orientacji (004), a dodatkowo dla próbek #26 i #27 przy kącie  $36,71^\circ$  zaobserwowano  $\text{TiO}_2$  w orientacji (103) oraz (004) dla kąta  $44,10^\circ$ . Dodatkowo dla próbki #4 pik CuO odpowiadający orientacji (110) uzyskano przy kącie  $32,96^\circ$ . Piki dla ZnO odpowiadające strukturze heksagonalnej (P63mc) z orientacją (002) zidentyfikowano dla próbek #4, #26 i #27 odpowiednio przy kątach  $34,65^\circ$ ,  $35,66^\circ$  i  $35,80^\circ$ . Ponadto, dla próbek #23, #26 oraz #27 przy kącie  $33,72^\circ$  zaobserwowano intensywne piki odpowiadające fazie  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , które można uznać za defekt warstwy.



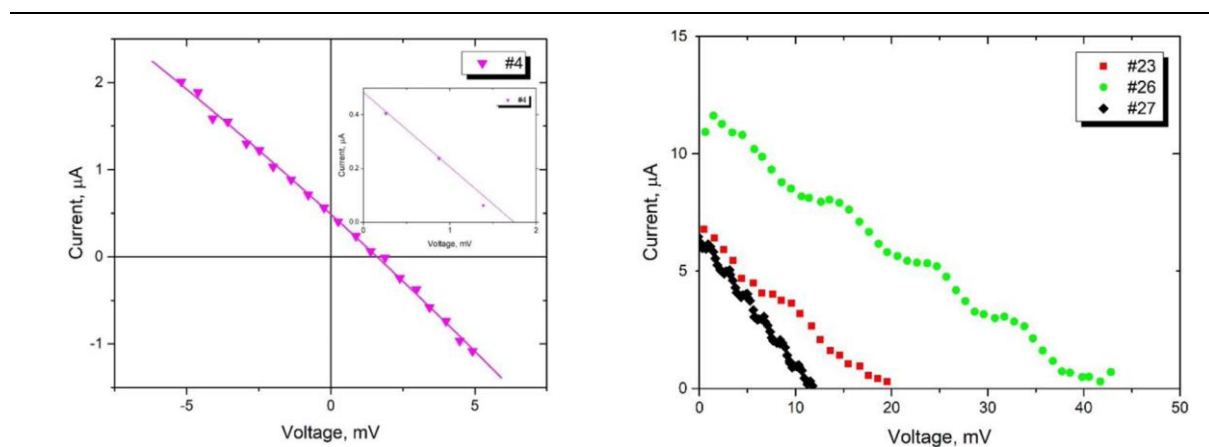
Rysunek 34 Dyfraktogram rentgenowski dla ogniw  $\text{TiO}_2\text{:ZnO/CuO}$  nr #4, #23, #26 i #27.

Analizując przekroje poprzeczne wytworzonych struktur  $\text{TiO}_2\text{:ZnO/CuO}$  stwierdzono występowanie pożądanego dla ogniw wzrostu kolumnowego (Rys. 35).



Rysunek 35 Przekrój poprzeczny ogniw słonecznych  $\text{TiO}_2\text{:ZnO/CuO}$  (a) #4, (b), #26.

Parametry fotowoltaiczne wytworzonych ogniw wyznaczono na podstawie zmierzonych charakterystyk prądowo napięciowych (Rys. 36).



Rysunek 36 Charakterystyki prądowo napięciowe dla ogniw ZnO:TiO<sub>2</sub>/CuO nr #4, #23, #26 i #27.

Wartości uzyskane dla poszczególnych ogniw zebrano w tabeli 13. Najwyższą moc maksymalną 130,0 nW osiągnęła struktura ZnO:TiO<sub>2</sub>/CuO #26 przy  $V_{oc}$  49,0 mV,  $J_{sc}$  7,26  $\mu A/cm^2$  i współczynnika wypełnienia FF 25%. Niskie wartości współczynnika wypełnienia oraz niska rezystancja równoległa związana z upływnością na granicach ziaren świadczą o niedoskonałości strukturalnej wytworzonego złącza. W toku dalszych prac poświęconych optymalizacji parametrów ogniw należy dlatego dążyć do wytworzenia warunków sprzyjających zwiększeniu rozmiarów ziaren oraz poprawie jakości kontaktów zewnętrznych elektrod i warstw aktywnych złącza.

Tabela 13 Parametry fotowoltaiczne dla ogniw ZnO:TiO<sub>2</sub>/CuO nr #4, #23, #26 i #27

| PV parameters             | #4              | #23             | #26              | #27             |
|---------------------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| $V_{oc}$ [mV]             | $1.5 \pm 0.2$   | $20.0 \pm 0.2$  | $49.0 \pm 0.2$   | $11.0 \pm 0.2$  |
| $I_{sc}$ [ $\mu A$ ]      | $0.46 \pm 0.03$ | $6.90 \pm 0.03$ | $10.90 \pm 0.03$ | $6.90 \pm 0.03$ |
| $J_{sc}$ [ $\mu A/cm^2$ ] | $0.45 \pm 0.17$ | $4.31 \pm 0.07$ | $7.26 \pm 0.07$  | $5.75 \pm 0.09$ |
| $P_{max}$ [nW]            | $0.2 \pm 0.1$   | $35.0 \pm 0.1$  | $130.0 \pm 0.2$  | $22.0 \pm 0.1$  |
| FF [%]                    | $20 \pm 1$      | $25 \pm 1$      | $25 \pm 1$       | $29 \pm 1$      |
| $R_{sh}$ [k $\Omega$ ]    | $3.36 \pm 0.64$ | $2.89 \pm 0.03$ | $4.49 \pm 0.04$  | $1.59 \pm 0.03$ |
| $R_s$ [k $\Omega$ ]       | $2.83 \pm 1.38$ | $2.85 \pm 0.20$ | $4.62 \pm 0.23$  | $1.29 \pm 0.10$ |

W podsumowaniu pracy [H13] stwierdzono między innymi, że hybrydowa warstwa tlenku tytanu połączonego z tlenkiem cynku nie powoduje wyraźnej poprawy wydajności złącza ZnO:TiO<sub>2</sub>/CuO w stosunku do wcześniej wytwarzanych ogniw TiO<sub>2</sub>/CuO. Dodatkowo w pracy wskazano nie prezentowane wcześniej w literaturze warunki i sposób wytworzenia hybrydowej warstwy ZnO:TiO<sub>2</sub> w oparciu o autorski target będący połączeniem czystego tytanu i tlenku cynku. **Element ten jako istotny technologicznie był podstawą do przygotowania zgłoszenia patentowego będącego częścią prezentowanych osiągnięć. Zgłoszenie uzyskało już pozytywny wynik badania czystości patentowej i oczekuje na decyzję UP RP.**

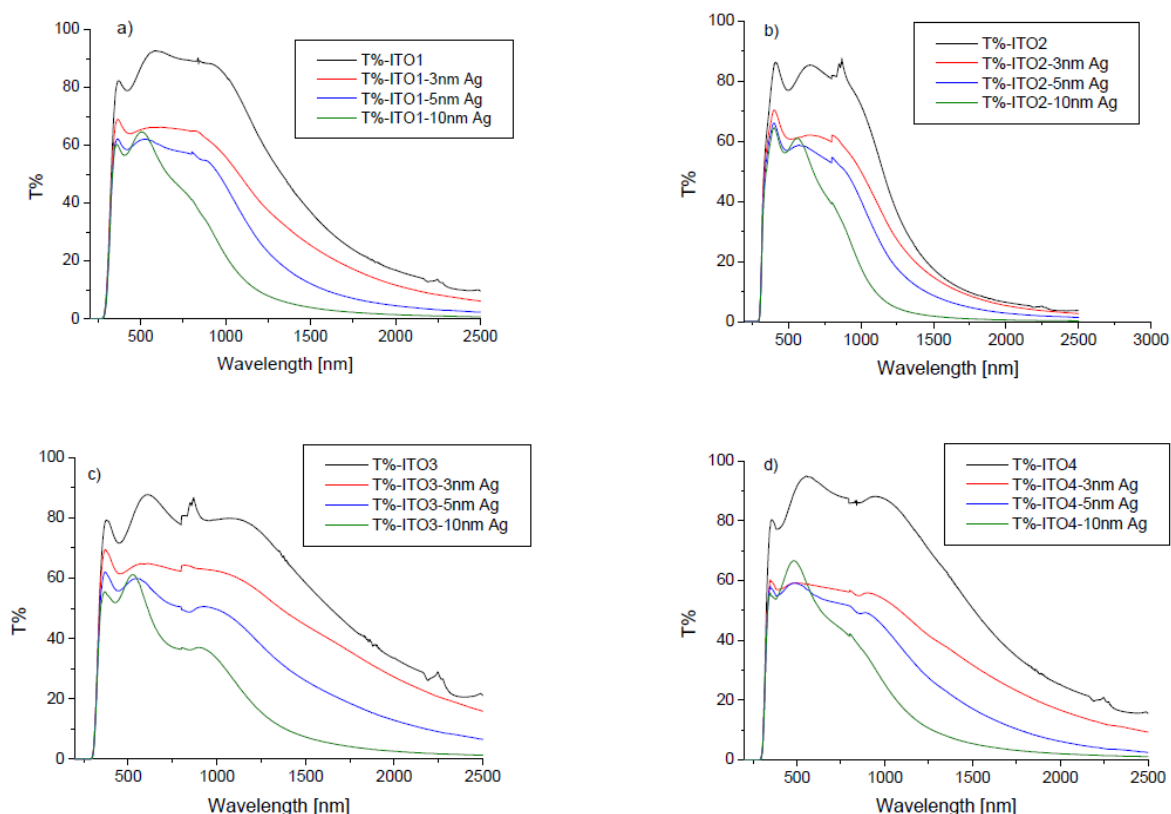
[H14] G. Wisz, P. Potera, P. Sawicka-Chudy, K. Gwóźdź, *Optical Properties of ITO/Glass Substrates Modified by Silver Nanoparticles for PV Applications*. Coatings 2023, 13, 61

W pracy [H14] poddano analizie pochodzące od różnych producentów cztery rodzaje podłoży szklanych z warstwą ITO, na które dodatkowo nałożono warstwę nanocząstek srebra. Praca ta stanowi wstęp do dalszego planu badań, który zostanie poświęcony ocenie wpływu różnych rodzajów podłoża oraz ich modyfikacji na jakość kontaktu i kształtowanie wzrostu warstwy emitera  $\text{TiO}_2$ , który z kolei, co wykazano wcześniej, ma istotny wpływ na kształtowanie wzrostu warstwy absorbera  $\text{CuO}$ , a tym samym finalnych parametrów struktury fotowoltaicznej  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ . W szczególności analizie poddano podłoża szklane z warstwą ITO zaprezentowane w tabeli 14. Zbadano własności optyczne podłoży szklanych z warstwą ITO, na które metodą rozpylania magnetronowego naniesiono cienkie warstwy nanocząstek srebra o grubościach 3, 5 i 10 nm.

Tabela 14 Parametry podłoży szklanych z warstwą przewodzącą ITO.

| Sample Name | Dimensions [mm] | Resistance [ $\Omega/\text{sq}$ ] | Vendor        | Transmittance [%] |
|-------------|-----------------|-----------------------------------|---------------|-------------------|
| ITO1        | 100 × 100 × 1.8 | <15                               | Kavio         | >85               |
| ITO2        | 25 × 75 × 1.0   | <7                                | Kavio         | >77               |
| ITO3        | 25 × 7 × 1.1    | 15–25                             | Sigma Aldrich | >78               |
| ITO4        | 100 × 100 × 1.1 | 13–16                             | 3D-Nano       | >85               |

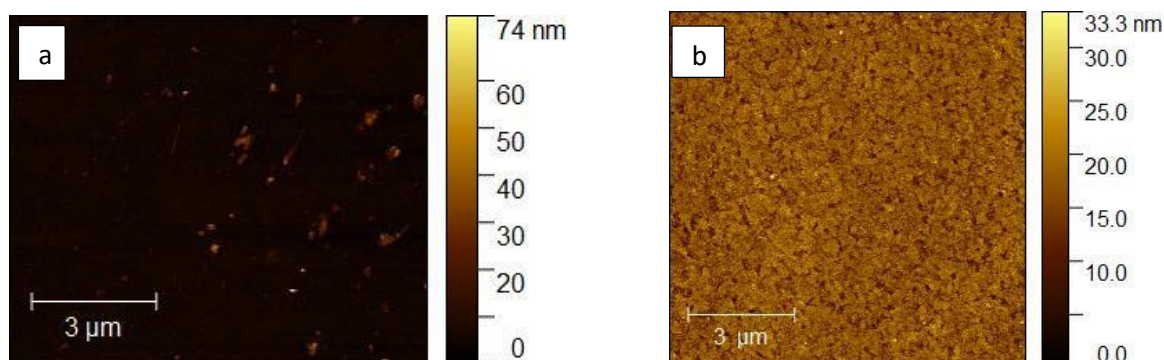
Zmierzone widma transmisji dla poszczególnych podłoży szklanych z warstwami ITO oraz tych samych podłoży z naniesionymi dodatkowo warstwami nanocząstek srebra o różnej grubości przedstawia rysunek 37.

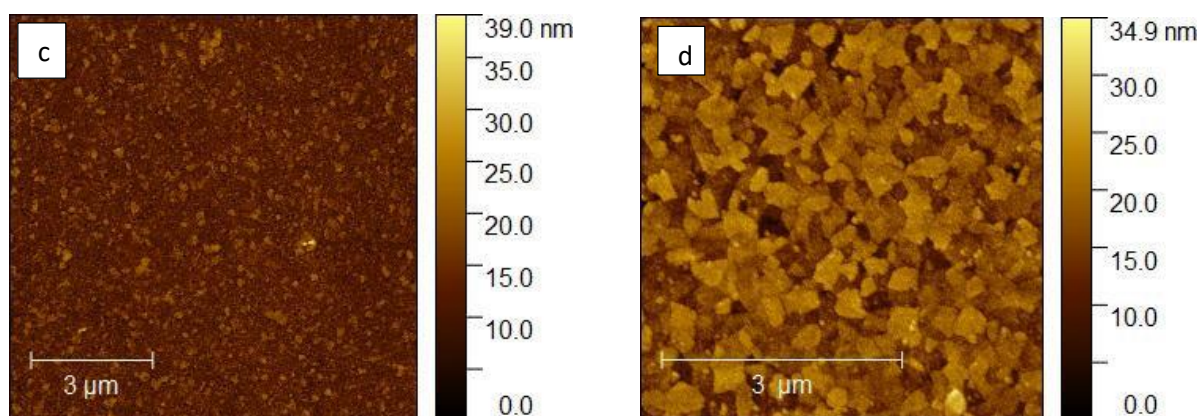


Rysunek 37 Widma transmisji dla struktur ITO/szkło i Ag/ITO/szkło dla różnych podłoży ITO ((a)-ITO1, (b)-ITO2, (c)-ITO3, (d)-ITO4)

Analizowane próbki charakteryzują się typowymi widmami z wartością transmisji przekraczającą 80% w obszarze widzialnym. Nałożenie warstwy nanocząstek srebra prowadzi do zmniejszenia transmisji optycznej we wszystkich przypadkach co nie jest pożądane w kontekście zastosowania w strukturze fotowoltaicznej. Z drugiej strony istnieją doniesienia, iż zastosowanie nanocząstek prowadzi do zwiększenia efektywności ogniw słonecznych. Dodatkowo widać różnice pomiędzy poszczególnymi widmami, które w zależności od producenta związane są z charakterystyką bazowego podłoża szklanego, metodą nakładania, grubością, mikrostrukturą, zanieczyszczeniami oraz dodatkową obróbką warstwy ITO po procesie osadzania.

Wyraźne różnice mikrostruktury powierzchni warstwy ITO dla poszczególnych próbek przedstawiają obrazy wykonane z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych AFM zebrane na rysunku 38.





Rysunek 38 Obrazy AFM powierzchni (a) ITO1, (b) ITO2, (c) ITO3, (d) ITO4 przed osadzeniem nanocząstek Ag

Warstwy różnią się jednorodnością rozmiarem i kształtem ziaren, gęstością upakowania oraz porowatością. W związku z powyższym z punktu widzenia kształtowania mechanizmów wzrostu należy spodziewać się, że każde z podłoży będzie indukowało nieco odmienne warunki dla tworzenia i jakości kontaktu oraz procesu dalszego wzrostu warstwy tlenku tytanu i dalej będzie przekładać się na kolejne etapy kształtowania docelowej struktury fotowoltaicznej  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ .

W podsumowaniu pracy [H14] stwierdzono, że w pierwszym przybliżeniu do wytwarzania ogniw słonecznych powinno wybierać się podłoża o najwyższym współczynniku transmisji. W oparciu o przeprowadzoną analizę nie było możliwe wskazanie, które z podłoży i jaka grubość warstwy nanocząstek srebra pozwoli na uzyskanie maksymalnej sprawności ogniw na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi. Autorzy planują zweryfikować to w przyszłych eksperymentach.

[H15] G. Wisz, P. Sawicka-Chudy, A. Wal, M. Sibinski, P. Potera, R. Yavorskyi, L. Nykyruy, D. Ploch, M. Bester, M. Cholewa and O. M. Chernikova, *Structure Defects and Photovoltaic Properties of  $\text{TiO}_2:\text{ZnO}/\text{CuO}$  Solar Cells Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering*. Appl. Sci. 2023, 13, 3613

Pracę poświęcono analizie wpływu parametrów procesowych i warunków wzrostu na powstawanie defektów struktury w ogniwach słonecznych  $\text{TiO}_2:\text{ZnO}/\text{CuO}$ . W szczególności analizowano zaobserwowane w kilku przypadkach zjawisko intensywnej dyfuzji miedzi prowadzące do zmiany struktury absorbera z tlenku miedzi i tym samym degradacji parametrów ogniwa słonecznego. Badaniom poddano ogniwa, dla których w przekrojach poprzecznych zaobserwowano znaczące zmiany struktury absorbera w obrębie międzywarstwy  $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{CuO}$  oraz w obrębie części absorbera przyległej do tylnej elektrody Cu. Głównie analizowano wpływ parametrów procesowych i warunków osadzania cienkiej warstwy miedzi pomiędzy warstwami tlenku tytanu i tlenku miedzi oraz cienkiej warstwy miedzi na tlenku miedzi stanowiącej tylny kontakt. Jak wykazano w poprzednio omawianych pracach warstwy te generalnie pozwalały na zwiększenie efektywności ogniw  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ . W niniejszej pracy pokazano z kolei, że dla określonych warunków procesowych warstwy te są z kolei powodem pojawienia się w strukturze silnej dyfuzji miedzi, która powoduje zwarcie struktury i degradację ogniwa. Analizowane warstwy jak poprzednio wytworzono metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego. Zastosowane parametry procesowe odpowiednio dla warstw  $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$  oraz CuO przedstawiają tabele 15 i 16.

Tabela 15 Parametry procesowe zastosowane do wytworzenia warstw  $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$ .

|                                                | #14                   | #15                   | #18                   | #26                   | #27                   |
|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Time [min]                                     | 30                    | 40                    | 30                    | 20                    | 25                    |
| Power [W]                                      | 100                   | 100                   | 100                   | 100                   | 100                   |
| Pressure [mbar]                                | $9.89 \times 10^{-3}$ | $9.89 \times 10^{-3}$ | $9.89 \times 10^{-3}$ | $8.99 \times 10^{-3}$ | $8.99 \times 10^{-3}$ |
| Distance between the source and substrate [mm] | 58                    | 58                    | 58                    | 58                    | 58                    |
| Oxygen flow rate [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ]    | 3.5                   | 3.5                   | 3.5                   | 3                     | 2.5                   |
| Argon flow rate [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ]     | 0.5                   | 0.5                   | 0.5                   | 1                     | 1                     |
| Substrate temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]   | 300                   | 300                   | 350                   | 300                   | 300                   |
| Thickness [nm]                                 | 86                    | 43                    | 57                    | 245                   | 354                   |

Tabela 16 Parametry procesowe zastosowane do wytworzenia warstw  $\text{CuO}$ .

|                                                | #14                   | #15                   | #18                   | #26                   | #27                   |
|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Time [min]                                     | 30                    | 30                    | 30                    | 30                    | 30                    |
| Power [W]                                      | 70                    | 70                    | 70                    | 70                    | 70                    |
| Pressure [mbar]                                | $9.23 \times 10^{-3}$ | $8.75 \times 10^{-3}$ | $9.41 \times 10^{-3}$ | $1.05 \times 10^{-2}$ | $1.11 \times 10^{-2}$ |
| Distance between the source and substrate [mm] | 58                    | 58                    | 58                    | 58                    | 58                    |
| Oxygen flow rate [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ]    | 3.5                   | 3.5                   | 3.5                   | 3.5                   | 3.5                   |
| Argon flow rate [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ]     | 0.5                   | 0.5                   | 0.5                   | 1                     | 1                     |
| Substrate temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]   | 300                   | 300                   | 300                   | 300                   | 300                   |
| Thickness [nm]                                 | 747                   | 723                   | 650                   | 1654                  | 1487                  |

Istotnym elementem odróżniającym poszczególne próbki są parametry procesowe i procedury zastosowane w trakcie osadzania miedzianej warstwy buforowej i tylnej elektrody. Dla poszczególnych próbek wyglądały one następująco:

➤ **warstwa buforowa**

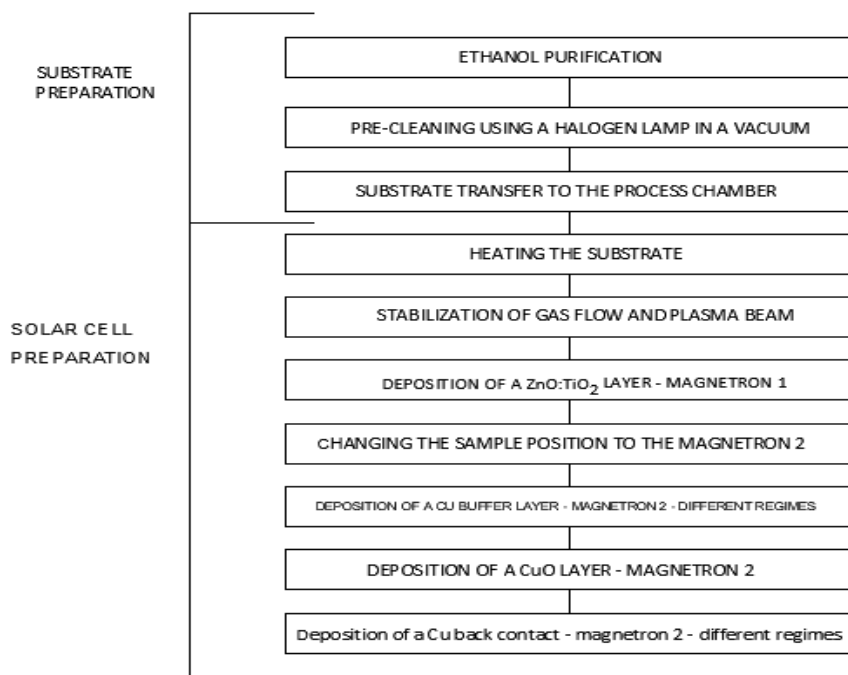
- dla próbki nr 14: moc magnetronu 70 W, przepływ argonu 1  $\text{cm}^3/\text{s}$ , czas osadzania 10 s, zamknięcie przesłony magnetronu, ustawienie przepływów do osadzania warstwy  $\text{CuO}$  zgodnie z tabelą 16, stabilizacja wiązki plazmy przez 20 s przy zamkniętej przesłonie i rozpoczęcie osadzania warstwy  $\text{CuO}$ ,
- dla próbek #15 i #18: brak buforu Cu pomiędzy  $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$  a  $\text{CuO}$ ,
- dla próbki nr 26: moc magnetronu 70 W, przepływ argonu 4  $\text{cm}^3/\text{s}$ , czas osadzania 5 s, włączenie przepływu tlenu oraz zmiana przepływu argonu zgodnie z tabelą 16 i płynne rozpoczęcie osadzania warstwy  $\text{CuO}$ ,

- dla próbki nr 27: moc magnetronu 70 W, przepływ argonu 1 cm<sup>3</sup>/s, czas osadzania 5 s, włączenie przepływu tlenu zgodnie z tabelą 16, ustawienie przepływu argonu na 1 cm<sup>3</sup>/s i płynne rozpoczęcie osadzania warstwy CuO.

➤ **tylna elektroda**

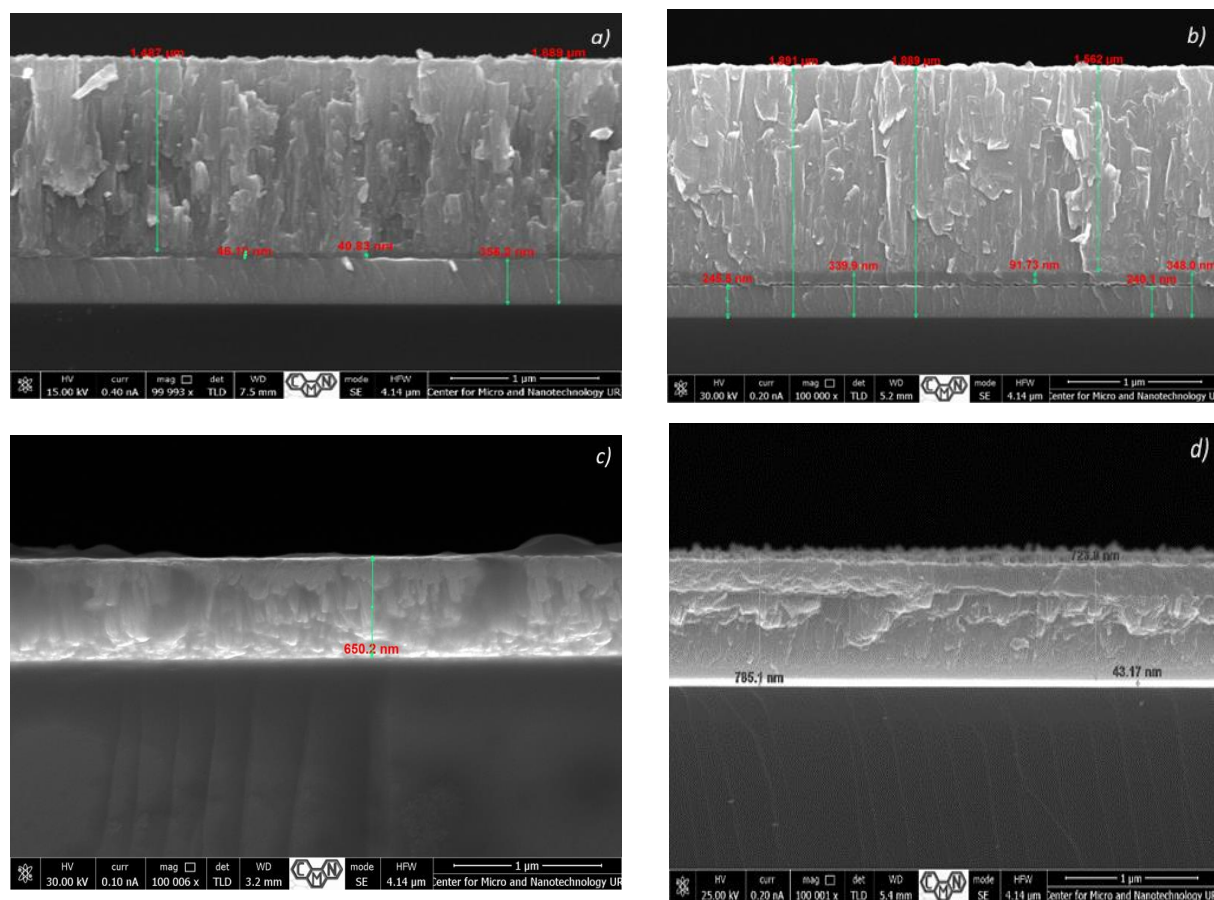
- dla próbek #14, #15: zamknięcie przesłony magnetronu po osadzeniu CuO, ustawienie przepływu argonu na 1 cm<sup>3</sup>/s, stabilizacja wiązki plazmy przez 20 s przy zamkniętej przesłonie i rozpoczęcie osadzania warstwy Cu o 60 s,
- dla próbki nr 18: zamknięcie dopływu tlenu po osadzeniu CuO (przepływ argonu na poziomie 1 cm<sup>3</sup>/s) i płynne rozpoczęcie osadzania warstwy Cu o 60 s,
- dla próbki nr 26: zamknięcie dopływu tlenu po osadzeniu CuO (przepływ argonu utrzymuje się na poziomie 1 cm<sup>3</sup>/s) i płynne rozpoczęcie osadzania warstwy Cu o 20 s,
- dla próbki nr 27 zamknięcie dopływu tlenu po osadzeniu CuO, ustawienie przepływu argonu na 4 cm<sup>3</sup>/s i płynne rozpoczęcie osadzania warstwy Cu o 20 s.

Dodatkowo dla próbki nr 26 zastosowano startową warstwę czystego tytanu osadzaną przez 5 s przy przepływie argonu 1 cm<sup>3</sup>/s. Następnie przepływ tlenu ustawiono na 30% rozpoczynając płynnie wzrost warstwy tlenku tytanu. Wytwarzanie całej struktury prowadzono według schematu przedstawionego na rysunku 39.



Rysunek 39 Schemat blokowy procesu wytwarzania ogniw słonecznych TiO<sub>2</sub>:ZnO/CuO.

Na rysunku 40 przedstawiono przekroje poprzeczne struktur dla próbek 15, 18, 26 i 27.

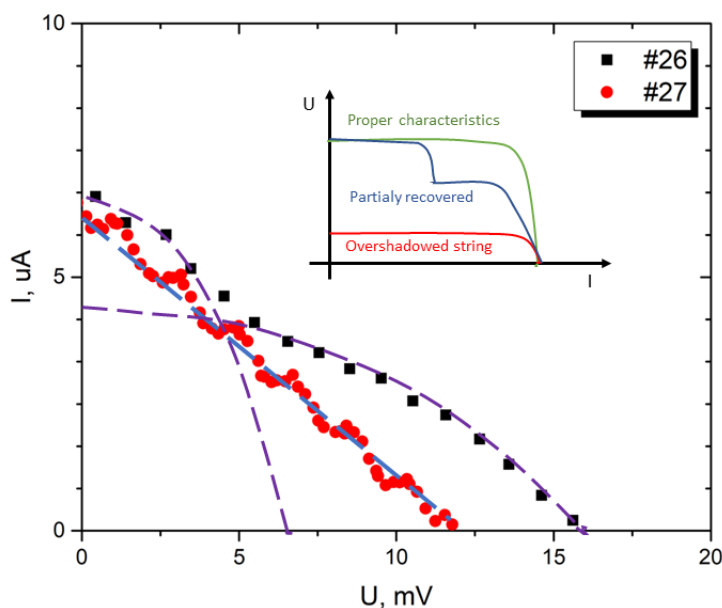


Rysunek 40 Przekroje poprzeczne dla warstw  $\text{TiO}_2\text{:ZnO/CuO}$  otrzymanych przy różnych parametrach procesowych: (a) próbka nr 27, (b) próbka nr 26, (c) próbka nr 18 oraz (d) próbka nr 15

Analizując przekroje poprzeczne ogniw uzyskane metodą obrazowania z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej dostrzegamy wyraźne różnice w obszarze struktury warstwy absorbera  $\text{CuO}$  wynikające głównie z różnic w sposobie wytworzenia warstwy buforowej i tylnej elektrody. Dla próbek #26 i #27 obserwujemy ukierunkowany wzrost, jednorodną i gęstą strukturę warstwy tlenku tytanu oraz wyraźne zmiany w obrębie warstwy kontaktowej  $\text{TiO}_2\text{/Cu/CuO}$  (Rys. 40 a,b). W szczególności dla próbki #27 obserwujemy wyraźny rozdział warstw, podczas gdy dla próbki #26 rozdział warstw z nieciągłością struktury i zmianą fazy warstwy przypowierzchniowej  $\text{CuO}$  o grubości około 90 nm. Zmiany te należy wiązać z dyfuzją miedzi z warstwy buforowej ponieważ dla próbek #15 i #18, dla których warstwy buforowej nie zastosowano zmian takich nie obserwujemy. Dla próbek #15 i #18 obserwujemy z kolei wyraźne zmiany w górnej części warstwy  $\text{CuO}$  przylegającej do tylnej elektrody (Rys. 40 c,d). Dla próbek tych zastosowano dłuższy czas depozycji warstwy miedzi mającej pełnić funkcję tylnego kontaktu. Tu widzimy intensywną zmianę struktury górnej warstwy tlenku miedzi, którą także należy wiązać z intensywną dyfuzją miedzi z tylnej elektrody ponieważ efekt ten nie jest zauważalny w przypadku próbek #26 i #27, dla których zastosowano trzy razy krótszy czas depozycji tylnego kontaktu. Dodatkowo dla próbki #18 zauważamy, że proces dyfuzji jest intensywniejszy dla przypadku płynnego przejścia od osadzania tlenku miedzi do osadzania miedzi poprzez odcięcie dopływu tlenu bez stabilizacji strumienia plazmy (Rys. 40 c). W tym przypadku warstwa przejściowa (strefa wzrostu) nie ma możliwości relaksacji

i stabilizacji powierzchni ze względu na ciągły dopływ strumienia plazmy. Dla próbki #15, gdzie zastosowano chwilową przerwę (20 s) w procesie osadzania na czas stabilizacji strumienia plazmy po zmianie przepływu gazów, powierzchnia warstwy tlenku miedzi przez ten czas podlega relaksacji przez co dyfuzja miedzi z osadzonej po tym czasie tylnej elektrody staje się mniej intensywna (Rys. 40 d).

Patrząc na analizowane w tej pracy próbki od strony parametrów fotowoltaicznych to jedynie próbka #26 i próbka #27 wykazały własności fotowoltaiczne. Rysunek 41 przedstawia wyznaczone dla tych próbek charakterystyki prądowo napięciowe.



Rysunek 41 Charakterystyki prądowo-napięciowe dla próbek #26 i #27

Próbka #27 wykazała jednorodną płaską charakterystykę z wartością FF bliską 25%. Wynika to z dużej wartości rezystancji szeregowej spowodowanej słabym kontaktem elektrycznym warstw wewnętrznych oraz problemami z efektywnym kontaktem omowym z elektrodami. Powoduje to bardzo ograniczone wartości napięcia układu otwartego  $V_{oc}$  (11 mV) i prądu zwarcia  $I_{sc}$  (6,5 uA).

Bardziej interesujące wyniki uzyskano dla próbki #26. Obserwując charakterystykę I-V oprócz widocznego efektu fotowoltaicznego przy funkcjonującym złączu p-n można wyróżnić dwa obszary zależności. Dla części niższego napięcia (część 1) FF można obliczyć na poziomie 50%, natomiast dla części wyższego napięcia (część 2) FF wynosi 45%. Część 1 dodatkowo przedstawia niższą wartość rezystancji szeregowej i wyższą wartość rezystancji bocznikowej. Zjawisko to jest podobne do cieniowania pojedynczej komórki w ciągu szeregowym (wykres podrzędny). Ta obserwacja prowadzi do wniosku o niejednorodności struktury, co wymaga dalszych badań. Przy zapewnieniu jednorodnej charakterystyki przepływu dla próbki nr 26 można spodziewać się co najmniej 20% wyższej wartości  $R_{sh}$  i 30–50% niższej wartości  $R_s$ . W tych warunkach oczekiwany FF może osiągnąć wartość 50–55%.

W podsumowaniu pracy [H15] stwierdzono, że zastosowana ultracienka warstwa buforowa miedzi pomiędzy warstwą tlenku tytanu a warstwą tlenku miedzi pozwala na uzyskanie efektu fotowoltaicznego w ogniach  $TiO_2:ZnO/CuO$ . Stwierdzono także, że niezbędna jest dalsza optymalizacja kontaktów oraz poprawa jakości i spójności a także wewnętrznej ciągłości struktury, która pozwoli na zmniejszenie rezystancji szeregowej ogniów a tym samym podniesienie ich sprawności.

### 3.5.3 Omówienie patentów i zgłoszeń patentowych

Za istotne osiągnięcie uważam także mój wkład w uzyskanie wyników, które były podstawą do opracowania opisów technologii dotyczących praktycznej realizacji rozwiązań wykorzystujących cienkowarstwowe materiały i struktury funkcjonalne. Spośród czterech zgłoszonych rozwiązań dwa zostały już opatentowane, natomiast dwa pozostałe są po pozytywnym badaniu czystości patentowej i oczekują na decyzję UP RP. Z tematyką prezentowanego przeze mnie osiągnięcia bezpośrednio związane są dwa zgłoszenia [P1] i [P2] poświęcone cienkowarstwowym strukturom fotowoltaicznym, dla których zamieszczam skróty opisów zgodnie ze zgłoszeniem. Pozostałe dwa [P3] oraz [P4] nie będą omawiane i są zaprezentowane informacyjnie dla szerszego kontekstu ujęcia osiągnięcia jako pośrednio powiązane z technologią wytwarzania i bezpośrednio z dyscypliną inżynieria materiałowa.

**[P1]** MARIUSZ BESTER, **GRZEGORZ WISZ**, PAULINA SAWICKA-CHUDY, DARIUSZ PŁOCH, ŁUKASZ GŁOWA, MARIAN CHOLEWA, MIROSŁAW ŁABUZ *Ogniwo fotowoltaiczne oraz sposób wytwarzania ogniwa fotowoltaicznego*, P.434518 (2020), Pat.240428 2022

Ogniwo fotowoltaiczne składa się z podłoża szklanego z naniesioną cienką warstwą ITO, do której przylega półprzewodnik typu n wykonany z tlenku tytanu (IV)  $TiO_2$ , na którym znajduje się warstwa buforu miedzanego o grubości od 5 do 15 warstw atomowych, a na nim górna warstwa, którą stanowi półprzewodnik typu p wykonany z tlenku miedzi (II) – CuO lub tlenku miedzi (I) –  $Cu_2O$ .

**[P2]** MARIUSZ BESTER, MARIAN CHOLEWA, PIOTR KRZEMIŃSKI, DARIUSZ PŁOCH, JOANNA RADOMSKA, PAULINA SAWICKA-CHUDY, ANDRZEJ WAL, **GRZEGORZ WISZ**, *Cienkowarstwowe ogniwo fotowoltaiczne  $TiO_2:ZnO/CuO$ , target do wytwarzania warstwy  $TiO_2:ZnO$  ogniwa fotowoltaicznego i sposób wytwarzania ogniwa fotowoltaicznego*, P.439864 (2021)

Przedmiotem wynalazku jest ogniwo fotowoltaiczne zawierające podłoże szklane z naniesioną cienką warstwą ITO oraz warstwę absorbera, przy czym warstwa absorbera jest warstwą tlenku miedzi (II) CuO. Wspomniane ogniwo fotowoltaiczne składa się z podłoża szklanego z naniesioną cienką warstwą ITO; warstwy emitera w postaci półprzewodnika typu n złożonego z tlenku tytanu (IV)  $TiO_2$  i tlenku cynku ZnO, umieszczonej na podłożu szklanym; warstwy bufora miedzanego o grubości od 5 do 15 warstw atomowych, umieszczonej na warstwie emitera; warstwy absorbera w postaci półprzewodnika typu p z tlenku miedzi (II) CuO, umieszczonej na warstwie bufora miedzanego; i warstwy Cu o grubości od 10 do 30 warstw atomowych stanowiącej przedni kontakt i umieszczonej na warstwie absorbera. Ponadto przedmiotem wynalazku są także target Ti-ZnO dla wytwarzania warstwy półprzewodnika typu n złożonego z tlenku tytanu (IV)  $TiO_2$  i tlenku cynku ZnO oraz sposób wytwarzania ogniwa fotowoltaicznego, w którym wykorzystuje się target według wynalazku.

### 3.5.4 Omówienie procesu projektowania i budowy bazy aparaturowej

Jako istotną składową moich osiągnięć uważam przygotowanie założeń funkcjonalnych oraz udział w pracach projektowych i wdrożeniowych zakończonych uruchomieniem modularnej platformy do osadzania cienkich warstw. Osiągnięcie to pozwoliło mi na prowadzenie w oparciu o własny warsztat aparaturowy zaawansowanych prac eksperymentalnych nad kształtowaniem warunków wzrostu i własności cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych oraz zgromadzenie dużej ilości oryginalnych danych, które stały się podstawą wniesienia znaczącego wkładu w rozwój dyscypliny Inżynieria materiałowa w postaci cytowanych artykułów naukowych, patentów i innych form upowszechniania.

W ramach osiągnięcia w roku 2010 przystąpiłem do opracowania założeń funkcjonalnych zarówno dla poszczególnych elementów jak i całego systemu osadzania i kontroli warunków wzrostu cienkich warstw z wykorzystaniem technologii PVD. Założeniem było stworzenie uniwersalnego i skalowalnego systemu dającego możliwość osadzania różnorodnych materiałów w szerokim spektrum parametrów procesowych z wykorzystaniem różnych metod generacji strumieni par plazmy. System miał zawierać między innymi źródła magnetronowe, termiczne, elektronowe i laserowe umieszczone w dwóch niezależnych komorach procesowych. Miał także dawać między innymi możliwość czyszczenia podłoża, grzania podłoża, chłodzenia podłoża, prowadzenia procesu w środowiskach gazów reaktywnych, zmiany dynamiki próżni oraz zmiany geometrii procesu. Na podstawie wstępnych założeń i dostępnych rozwiązań oferowanych przez światowych liderów branży, w tym między innymi Omicron NanoTechnology, PREVAC, Kurt Lesker i Semicore opracowałem szczegółową dokumentację przetargową zawierającą specyfikację techniczną Modularnej Platformy do osadzania cienkich warstw z systemem kontroli i sterowania. W wyniku przeprowadzonego postępowania przetargowego wybrano ofertę firmy PREVAC, która przygotowała szczegółowy projekt wykonawczy uwzględniający wymagane funkcjonalności i parametry zapewniające aparaturze szerokie spektrum możliwości techniczno - technologicznych oraz parametryzację i zadawanie warunków procesowych w różnych konfiguracjach i zakresach. W trakcie tych prac uczestniczyłem zarówno w procesie opracowania dokumentacji technicznej jak również w przygotowaniu i przystosowaniu miejsca zainstalowania systemu w Laboratorium Materiałów dla Przemysłu Uniwersytetu Rzeszowskiego. Realizacja zadania wymagała sporego zaangażowania i rozwiązania wielu szczegółowych zagadnień konstrukcyjnych i technicznych zarówno w obszarze aparatury jak i infrastruktury towarzyszącej. W rezultacie w roku 2013 w Pracowni Technologii Pokryć Ochronnych Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej ostatecznie zainstalowano i uruchomiono modularną platformę do osadzania cienkich warstw.

Zbudowana platforma jest autorskim i unikatowym rozwiązaniem pozwalającym na osadzanie różnorodnych materiałów z wykorzystaniem różnych technik osadzania PVD i ich kombinacji w warunkach próżniowych z możliwością zastosowania tła gazowego. Próżnia bazowa jaką można wytworzyć w komorach bez dozowania gazów osiąga wartość rzędu  $10^{-8}$  mbar. W trakcie procesu istnieje możliwość zmiany dynamiki próżni poprzez zastosowanie przesłony na wlocie pompy wysokiej próżni. Dodatkowo system posiada możliwość wygrzewania komór w temperaturze powyżej 150°C dla poprawy parametrów próżni. Procesy PVD i PLD realizowane są w niezależnych komorach próżniowych spełniających warunki dla urządzeń UHV. System zapewnia obsługę i transfer podłoży o maksymalnym rozmiarze 50 mm x 50 mm z możliwością chłodzenia i grzania w zakresie od minus 170°C do plus 1000°C w trakcie procesu osadzania. Dodatkowo nośniki posiadają możliwość pomiaru parametrów elektrycznych warstwy w trakcie jej wzrostu lub zadania zewnętrznego napięcia generującego pole elektryczne na powierzchni podłoża. Dostępne źródła zapewniają możliwość generowania strumieni par

przy użyciu między innymi rozpylania magnetronowego w trybie RF i DC, elektronowego, termicznego oraz laserowego. System posiada możliwość jonowego czyszczenia podłoża w każdej z komór procesowych oraz jonowe wspomaganie osadzania IAD. Trzy niezależne linie gazowe pozwalają na dostarczanie do komór argonu, tlenu oraz azotu.

Od początku tworzenia koncepcji poprzez okres projektowania, wdrożenia i obecnej eksploatacji cały czas pełnię funkcję kierownika Pracowni Technologii Pokryć Ochronnych oraz głównego operatora systemu. **Potwierdzeniem powyższego osiągnięcia może być między innymi nagroda Rektora przyznana mi w roku 2017 za wkład wniesiony w rozwój infrastruktury badawczo-rozwojowej Uniwersytetu Rzeszowskiego.**



Poniższe linki odsyłają do prezentacji laboratorium i platformy do osadzania cienkich warstw

Link I: <https://www.youtube.com/watch?v=-0Sn4UbiKaE> (dostęp 2023-02-02);

Link II: <https://www.youtube.com/watch?v=Lavsm1ClqhY> (dostęp 2023-02-02);

Link III: <https://www.youtube.com/watch?v=iei5bn2UAzg&t=35s> (dostęp 2023-02-02);

Link IV: <https://www.youtube.com/watch?v=0TjWJwxLZYk&t=4s> (dostęp 2023-02-02).

### 3.5.5 Podsumowanie

Prezentowane osiągnięcia stanowią istotny wkład autorski do nauki w obszarze dyscypliny „Inżynieria materiałowa”, który dotyczy identyfikacji oraz opisanie mechanizmów i parametrów wpływających na własności strukturalne, własności elektryczne oraz własności optyczne i półprzewodnikowe tlenków metali oraz struktur fotowoltaicznych na ich bazie, a także zaprojektowania i wdrożenia oraz wykorzystania w praktyce zaawansowanej bazy aparaturowej i metodologii postępowania mającej na celu odpowiednie kształtowanie i dobór warunków procesu technologicznego dla wytwarzania tej klasy materiałów i struktur, co stwarza szanse na przyszłe ich wykorzystanie jako materiałów konstrukcyjnych dla cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych.

W pracach [H2, H4, H8] pokazano różnorodne wyniki symulacji struktur fotowoltaicznych na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi z zastosowaniem narzędzia SCAPS oraz różnych strategii i danych wejściowych. Modelowanie i badania teoretyczne są przydatnym narzędziem do przewidywania i interpretacji wyników oraz doboru parametrów procesu osadzania warstw i struktur o zadanych własnościach. Z jednej strony modelowanie numeryczne pozwalało na lepsze planowanie prac eksperymentalnych, z drugiej zaś wskazując wysokie sprawności dla modelowanych struktur było motywacją do ich wytwarzania i badania.

Prace eksperymentalne poświęcone były wytwarzaniu poszczególnych warstw lub kompletnych struktur fotowoltaicznych w oparciu o wcześniej dobrane parametry technologiczne oraz ocenie wpływu warunków procesowych na wybrane własności otrzymanych ogniw bądź ich składowych. W pracy [H1] przedstawiono metodę impulsowego osadzania laserowego oraz określono warunki technologiczne dające możliwość wytworzenia warstw tlenku cynku pokazując jednocześnie silną zależność typu wzrostu i jakości struktury tlenku cynku od temperatury podłoża.

W pracy [H3] przedstawiono sposób otrzymania oraz podano warunki wzrostu warstw tlenku tytanu. Warstwy wytworzono metodą impulsowego osadzania laserowego oraz metodą stałoprądowego reaktywnego rozpylania magnetronowego. Porównano własności warstw otrzymanych różnymi metodami wskazując, że ze względu na własności optyczne do zastosowań w strukturach fotowoltaicznych w pierwszej kolejności powinny zostać wykorzystane warstwy tlenku tytanu otrzymane metodą reaktywnego stałoprądowego rozpylania magnetronowego. Dodatkowo wskazano, iż metoda impulsowego osadzania laserowego jest dużo bardziej problematyczna w przypadku chęci skalowania i zastosowania jej do dużych powierzchni. W pracy [H4] wykorzystując modelowanie numeryczne pokazano teoretyczną możliwość uzyskania wysokich sprawności cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi, których wartości oszacowano na poziomie 9% dla struktury  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  oraz 23 % dla struktury  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ . Wskazano tym samym na duży potencjał aplikacyjny omawianych heterostruktur.

W pracy [H5] określono warunki wzrostu pozwalające na wytworzenie warstw tlenku miedzi o zadanym składzie i jakości optycznej. Wskazano między innymi moc magnetronu, wartości oraz stosunek wielkości strumieni  $\text{O}_2:\text{Ar}$  oraz odległość podłoża – tarcza jako ważne parametry procesu. Dla danych warunków określono prędkości wzrostu warstwy co było istotne z punktu widzenia kontroli jej grubości.

W pracy [H6] podobnie jak w [H5] określono warunki wzrostu i parametry procesowe pozwalające na wytworzenie warstw tlenku tytanu charakteryzujących się wysokim współczynnikiem transmisji optycznej oraz wzrostem kolumnowym pożądanym dla struktury fotowoltaicznej. Określono między innymi moc magnetronu, temperaturę podłoża oraz wartości i stosunek wielkości strumieni  $\text{O}_2:\text{Ar}$ . Ustalono także szacunkowe prędkości wzrostu, które pozwalają na kontrolowanie grubości warstw.

W pracy [H7] przedstawiono sposób wytworzenia heterostruktur  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  i porównano ich własności fotowoltaiczne w odniesieniu do warunków wzrostu oraz związanych z tym własności materiałowych. Wskazano warunki i parametry procesowe, dla których wytworzone ogniwo wykazało efekt fotowoltaiczny. Wykazano, że dla uzyskania efektu fotowoltaicznego w strukturach  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  niezbędny jest odpowiednio wysoki stopień krystalizacji obu warstw połączony z ukierunkowanym kolumnowym trybem wzrostu. Zwrócono także uwagę na bardzo istotną rolę interfejsu pomiędzy warstwą tlenku tytanu i tlenku miedzi, który istotnie wpływa na mechanizmy wzrostu i tym samym własności absorbera (tlenku miedzi). W pracy [H8] wykazano, że zdecydowanie większą efektywność posiadają struktury  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (22,4%) w porównaniu ze strukturami  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  (13,7%). Pokazano także, że wydajność ogniów n- $\text{TiO}_2$ /p-CuO można zwiększyć poprzez zapewnienie optymalnej gęstości stanów i poziomu domieszkowania dla warstwy CuO typu p oraz zastosowanie tylnego kontaktu o wysokiej pracy wyjścia.

W pracy [H9] opisano warunki i podano parametry procesowe dookreślając temperaturę podłoża oraz wartości przepływu gazu reaktywnego, które pozwoliły na uzyskanie struktury  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  wykazującej wyraźny efekt fotowoltaiczny. Dla wskazanych warunków w strukturze zidentyfikowano fazę tlenku miedzi II i potwierdzono wcześniejsze wyniki modelowania numerycznego wskazujące na wyższą sprawność ogniów  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  w stosunku do ogniów  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ . Zaobserwowany przy tym wzrost rozmiaru ziaren tlenku miedzi pozwolił na uzyskanie sprawności ogniwa  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  o wartości 0,24%. W momencie publikacji omawianego artykułu uzyskana sprawność była czwartym wynikiem na tle innych doniesień raportowanych w światowej literaturze.

Pracę [H10] poświęcono optymalizacji tylnego kontaktu stosując metalizację powierzchni tlenku miedzi, bezpośrednie niskotemperaturowe lutowanie kontaktów z wykorzystaniem indu oraz klejenie z wykorzystaniem past przewodzących na bazie srebra. Stwierdzono, że jedynie kontakty klejone z wykorzystaniem past na bazie srebra pozwalały na wykonanie pomiarów elektrycznych dla wytworzonych ogniów.

W pracy [H11] opisano modyfikację stosowanych wcześniej warunków wytwarzania polegającą na wprowadzeniu pomiędzy warstwy tlenku tytanu i tlenku miedzi ultracienkiej warstwy buforowej czystej miedzi. Modyfikacja ta pozwoliła na uzyskanie najwyższej sprawności ogniwa na poziomie 0,9%, która jednocześnie w czasie publikacji była trzecim rezultatem wśród raportowanych w światowej literaturze.

**Warunki wzrostu oraz parametry procesowe zaprezentowane w pracy [H11] przed ich publikacją były podstawą do przygotowania zgłoszenia patentowego, na podstawie którego autorzy uzyskali patent będący składową prezentowanych osiągnięć.**

W pracy [H12] podjęto próbę optymalizacji tylnego kontaktu. Stwierdzono między innymi, że dłuższy czas depozycji miedzi na powierzchni warstwy CuO prowadzi do zmniejszenia oporu ogniwa, ale jednocześnie prowadzi do zwarcia wewnętrznego złącza. Efekt ten był wyraźniej widoczny dla struktur o wyższym stopniu krystalizacji i większych rozmiarach ziaren.

W pracy [H13] zaprezentowano modyfikację procesu wytwarzania ogniwa polegającą na zastąpieniu emitera  $\text{TiO}_2$  hybrydową warstwą tlenku tytanu połączoną z tlenkiem cynku. Modyfikacja ta nie pozwoliła jednak zgodnie z oczekiwaniami wyraźnie poprawić wydajności złącza  $\text{ZnO}:\text{TiO}_2/\text{CuO}$  w stosunku do wcześniej wytwarzanych ogniów  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ . Pomimo tego z punktu widzenia inżynierii materiałowej wartością w pracy było wskazanie nie prezentowanych wcześniej w literaturze warunków wzrostu i parametrów procesowych pozwalających na wytworzenie hybrydowej warstwy  $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$  w oparciu o autorski target będący połączeniem czystego tytanu i tlenku cynku. **Warunki wzrostu oraz parametry procesowe zaprezentowane w pracy [H13] przed ich publikacją były podstawą do**

**przygotowania zgłoszenia patentowego. Zgłoszenie uzyskało już pozytywny wynik badania czystości patentowej i oczekuje na decyzję UP RP.**

W pracy [H14] analizowano własności pochodzących od różnych dostawców podłoży szkło/ITO oraz podłoży z naniesionymi warstwami nanocząstek srebra o różnej grubości. Przeprowadzone analizy wykazujące różnice własności optycznych, elektrycznych oraz strukturalnych podłoży według przewidywań będą miały wpływ na kształtowanie warunków wzrostu i własności warstwy emitera  $\text{TiO}_2$  oraz całej heterostruktury  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$ . Autorzy planują zweryfikować to w przyszłych eksperymentach. W pracy [H15] głównie analizowano wpływ parametrów procesowych i warunków osadzania cienkiej warstwy miedzi pomiędzy warstwami tlenku tytanu i tlenku miedzi oraz cienkiej warstwy miedzi na tlenku miedzi stanowiącej tylny kontakt. Stwierdzono, że zastosowana ultracienka warstwa buforowa miedzi pomiędzy warstwą tlenku tytanu a warstwą tlenku miedzi pozwala na uzyskanie efektu fotowoltaicznego w ogniwach  $\text{TiO}_2:\text{ZnO}/\text{CuO}$ . Stwierdzono także, że niezbędna jest dalsza optymalizacja kontaktów a także poprawa jakości i spójności oraz wewnętrznej ciągłości struktury, która pozwoli na zmniejszenie rezystancji szeregowej ogniw a tym samym podniesienie ich sprawności.

Przedstawione osiągnięcia reprezentują nie tylko duże znaczenie poznawcze, ale również aplikacyjne. Określają warunki wzrostu i parametry procesowe a także wskazują czynniki mające decydujący wpływ na mechanizmy wzrostu kształtujące własności warstwy kontaktowej, warstwy emitera, międzywarstwy złącza p-n, warstwy absorbera oraz warstwy tylnego kontaktu dla ogniw fotowoltaicznych opartych o tlenek tytanu, tlenek cynku i tlenek miedzi. Identyfikują także czynniki prowadzące do degradacji omawianych ogniw fotowoltaicznych. Szczególną wartość mają osiągnięcia w postaci opatentowanych opisów technologii i parametrów procesowych pozwalających na uzyskanie działających struktur fotowoltaicznych.

**Biorąc pod uwagę cykl powiązanych tematycznie publikacji, stworzenie zaplecza aparaturowego oraz zgłoszone i uzyskane patenty należy uznać, że przedstawione osiągnięcia mają charakter nowatorski i są w pełni oryginalne, a tym samym wnoszą istotny wkład i przyczyniają się do rozwoju dyscypliny naukowej „Inżynieria materiałowa”.**

#### 4 Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

Od początku kariery aktywnie uczestniczę we współpracy z jednostkami naukowymi i ośrodkami badawczymi. Odebrałem staże i wizyty naukowe w krajowych i zagranicznych ośrodkach naukowych, między innymi w Instytucie Fizyki Półprzewodników Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie (ISP NASU), FH Joanneum – Kapfenberg – Austria, Uniwersytet Południowej Australii - Adelajda, University de Vigo - Hiszpania, Aalto University- Finlandia, Uniwersytet Preszowski - Słowacja, Politechnika Lwowska - Ukraina, Uniwersytet Pedagogiczny im. Iwana Franki w Drohobyczu - Ukraina.

W szczególności w latach 2006-2008 byłem zaangażowany w projekcie „Organic-inorganic hybrid structures for solar energy” realizowanym na zlecenie Ministerstwa Edukacji i Nauki Ukrainy przez Instytut Fizyki Półprzewodników Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie. W ramach zaangażowania w ISP NASU realizowałem prace związane z doбором warunków i wytwarzaniem hybrydowych struktur organiczno-nieorganicznych oraz ich badaniami dotyczącymi głównie wyznaczania charakterystyk prądowo - napięciowych oraz obrazowania SEM. Efektem tej aktywności naukowej jest między innymi baza wiedzy z zakresu inżynierii materiałowej dotycząca technologii wytwarzania i kształtowania półprzewodnikowych struktur fotowoltaicznych oraz cykl publikacji naukowych poświęconych tej tematyce. Prace naukowe związane z tą aktywnością, jak i wcześniejszym moim stażem w ISP NASU przygotowane we współautorstwie głównie z dr Piotrem Smertenko oraz prof. Tamarą Gorbach wymieniałem jako pozycje 1,4,6,8,9,10,11,13,14,19 i 21 w spisie literatury.

Kolejna istotna aktywność związana jest z moim zaangażowaniem w projekcie V4EaP Visegrad University Studies Grant No.61500079 realizowanym przez Uniwersytet Preszowski (Słowacja). W jego ramach prowadziłem wykłady „The effectiveness of the use of renewable energy sources in V4 countries” oraz uczestniczyłem w pracach badawczych Katedry Zarządzania Środowiska Wydziału Zarządzania Uniwersytetu Preszowskiego. Efektem związanym z tą aktywnością było między innymi opracowanie i opublikowanie monografii pt. „ZARZĄDZANIE ENERGIĄ W JEDNOSTKACH SAMORZĄDU TERYTORIALNEGO wybrane modele – możliwości, ograniczenia, rekomendacje” autorów Alexander TOKARČÍK, Martin ROVNÁK, Małgorzata LECHWAR oraz Grzegorz WISZ.

W ramach mojego zaangażowania w realizowany przez Podkarpacki Klaster Energii Odnawialnej międzynarodowy projekt „FARADAY - Budowa trwałych mechanizmów współpracy transgranicznej w obszarze OZE” zajmowałem się między innymi projektowaniem, wdrożeniem oraz nadzorem, a także analizą wyników związanych z uruchomieniem i obsługą hybrydowej instalacji demonstracyjnej zawierającej różne źródła energii, magazyn energii, stację pogodową oraz system zarządzania energią. Rezultatem tej aktywności było opracowanie i udostępnienie bazy wiedzy na temat praktycznych aspektów funkcjonowania instalacji fotowoltaicznych on-grid i off-grid, hybrydowych systemów wykorzystujących panele fotowoltaiczne, turbiny wiatrowe oraz magazyn energii, wpływu warunków środowiskowych na efektywność poszczególnych rozwiązań oraz profile produkcji i zużycia energii. W ramach projektu uczestniczyłem także w opracowaniu metodologii i narzędzi badawczych do analizy potencjału odnawialnych źródeł energii regionu krośnieńsko-przemyskiego i lwowskiego m.in. pod

kątem identyfikacji stanu obecnego, perspektyw wykorzystania źródeł energii odnawialnej oraz określenie społecznego potencjału w zakresie implementacji odnawialnych źródeł energii w kontekście współpracy transgranicznej na obszarze krośnieńsko-przemyskim i lwowskim, potrzeb w zakresie rozwoju OZE w 2 regionach a także dobrych praktyk rozwoju OZE w każdym z 2 regionów. W efekcie opracowany został dokument „Analiza potencjału odnawialnych źródeł energii w 2 regionach” oraz publikacja pt. „Praktyczny przewodnik rozwoju OZE wraz z przykładami dobrych praktyk” Red. Grzegorz Wisz, Małgorzata Lechwar, Ivan Kulchytsky, Vladimir Brygilevych, ISBN 978-83-938427-5-9, 2014

Inna aktywność związana jest z moim zatrudnieniem w projekcie „Innowacyjne rozwiązania przekryć dachowych” (N3\_543), umowa nr 47/PRZ/1/DG/PCI/2021 realizowanym przez Politechnikę Rzeszowską. W ramach zaangażowania opracowałem między innymi projekty instalacji fotowoltaicznych (BIPV) na zoptymalizowanych przekryciach dachowych wiat, dokonałem obliczenia ich mocy i wydajności z uwzględnieniem analizy wpływu czynników oraz opracowałem rekomendacje dotyczące wdrożenia. Moje prace zostały wykorzystane do budowy prototypowej instalacji, która poddana będzie testom w warunkach rzeczywistych.

Uzupełnieniem mojej aktywności była realizacja płatnego stażu naukowego (zatrudnienie w okresie lipiec-grudzień 2022) w Agencji Rozwoju Regionalnego MARR S.A. w ramach projektu „Rozwój infrastruktury B+R Agencji Rozwoju Regionalnego MARR S.A. w zakresie inżynierii odwrotnej”. Projekt uzyskał dofinansowanie z Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podkarpackiego na lata 2014–2020 na zakup infrastruktury B+R, w ramach którego na zakupionym sprzęcie pracownicy badawczy lub badawczo-dydaktyczni z jednostki naukowej prowadzili prace badawczo-rozwojowe. Dodatkowym rezultatem projektu było stworzenie Uczelni możliwości oddziaływania na otoczenie i doskonalenia zatrudnionej kadry naukowej w zakresie prac B+R dla przemysłu. Szczegółowym efektem tej aktywności było między innymi zbadanie zużycia powierzchni narzędzi skrawających. Została wykonana analiza powierzchni płytek do toczenia i frezowania firmy Kyocera wykonanych z węgla powlekanego warstwą ochronną wykonaną w technologii CVD. Dokonano także pomiaru struktury i topografii powierzchni z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych oraz przeprowadzono analizę jednorodności próbek i struktury chemicznej z wykorzystaniem spektroskopii Ramana. Opracowano także analizę i ścieżkę wdrożenia metodologii dotyczącej pomiarów parametrów detali z wykorzystaniem normy PN-EN ISO 13385-1:2019-12 „Specyfikacja geometrii wyrobów (GPS) - Sprzęt pomiarowy do wymiarów - Część 1: Charakterystyki konstrukcyjne i metrologiczne suwmiarek” oraz normy PN-EN ISO 3611 - PN-EN ISO 3611 „Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS) - Przyrządy pomiarowe: Mikrometry zewnętrzne - Charakterystyki konstrukcyjne i metrologiczne”. Efektem realizacji tej aktywności było poszerzenie moich doświadczeń oraz kompetencji pozwalających na adaptację oraz transfer wiedzy naukowej do przestrzeni i praktyki gospodarczej.

## 5 Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

### 5.1 Osiągnięcia dydaktyczne

Oprócz działalności naukowo badawczej i organizacyjnej, za szczególnie istotną uważam działalność dydaktyczną. Prowadziłem lub aktualnie prowadzę zajęcia laboratoryjne i/lub wykłady z przedmiotów takich jak: Fizyka powierzchni i cienkich warstw, Powłoki ochronne i ich wytwarzanie, Struktura powierzchni i metody modyfikacji, Fizyka i technologia wzrostu kryształów, Energetyka konwencjonalna i niekonwencjonalna, Podstawy elektroniki i elektrotechniki, Technologie pokryw ochronnych, Monitoring i diagnostyka urządzeń, Projektowanie instalacji w OZE, Inteligentne budynki niskoemisyjne, Technologie przemysłowe, Kierowanie zespołem projektowym oraz Pozyskiwanie funduszy w OZEiGO. Treści programowe, przygotowane sylabusy i instrukcje oraz materiały dydaktyczne do tych przedmiotów stanowią mój autorski wkład do dydaktyki prowadzonej głównie na Uniwersytecie Rzeszowskim. Sylabusy przedmiotów ewoluowały wraz ze zmianą treści programowych oraz programów studiów.

#### Promocja prac dyplomowych

W trakcie mojej kariery naukowej byłem promotorem ponad pięćdziesięciu prac dyplomowych. Część osób po obronie prac kontynuowała karierę naukową zarówno w ośrodkach krajowych jak i zagranicznych. Osoby te to między innymi:

- Dorota Bącal – tytuł pracy: „WPLYW WŁASNOŚCI OPTYCZNYCH TEKSTUROWANEGO SZKŁA SOLARNEGO NA SPRAWNOŚĆ MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH” – kontynuacja ścieżki naukowej w Department of Materials Engineering, Monash University Clayton Campus, VIC 3800 Australia,
- Rostyslaw Yavorskyi – tytuł pracy: „Warunki wzrostu i własności cienkich warstw ZnO wytwarzanych w technologii PVD” - kontynuacja ścieżki naukowej w Department of Physics and Chemistry of Solids, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraina,
- Zhanna Zapukhlyak – tytuł pracy: „Wytwarzanie i własności warstw ZnO otrzymanych metodą impulsowego osadzania laserowego” - kontynuacja ścieżki naukowej w Department of Physics and Chemistry of Solids, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraina.

Dodatkowo w latach 2017-2020 byłem promotorem pomocniczym w pracy doktorskiej Pani Pauliny Sawickiej - Chudy pt. „Cienkowarstwowe ogniwa słoneczne na bazie struktur tlenku tytanu i tlenku miedzi”. W ramach omawianej aktywności opracowałem także ponad 40 recenzji prac dyplomowych.

### 5.2 Organizacyjne

Oprócz działalności naukowej i dydaktycznej dużo czasu poświęciłem działalności organizacyjnej. Od roku 2004 do 2008 byłem opiekunem Studenckiego Koła Naukowego Fizyków na Wydziale

Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego. Podejmowane działania miały wspierać studentów w rozwoju naukowym i motywować ich do wyboru naukowej ścieżki kariery zawodowej. W ramach działalności koła organizowałem różnego rodzaju prelekcje, wykłady, konferencje oraz wizyty studyjne. Między innymi studenci mieli możliwość zapoznania się z działalnością Centrum Badań Kosmicznych, Centrum Fotowoltaiki Politechniki Warszawskiej, Instytutu Wysokich Ciśnień PAN – UNIPRESS, Instytutu Energii Atomowej w Świerku, Zespołu Elektrowni Wodnych Solina – Myczkowce, Muzeum Nafty i Gazu w Bóbrce oraz CERN w Genewie.

Moja aktywność łącząca zainteresowania naukowe i biznesowe była podstawą kolejnego osiągnięcia w postaci powołania mnie w roku 2010 na koordynatora działań Podkarpackiego Klastra Energii Odnawialnej. Obecnie PKEO jest organizacją rozpoznawalną w kraju i za granicą. Od początku działalności klastra do chwili obecnej pełnię funkcję Prezesa Zarządu. Klastr prowadzi różnorodne działania na wielu płaszczyznach mające wspierać transformację energetyczną opartą o odnawialne źródła energii i dynamiczne układy zarządzania energią. Szczegóły działalności i aktywności Podkarpackiego Klastra Energii Odnawialnej można znaleźć na stronach [www.energia.rzeszow.pl](http://www.energia.rzeszow.pl).

Dodatkowo jestem zaangażowany w prace Podkarpackiej Rady Innowacyjności odpowiedzialnej m.in. za kształtowanie polityki sprzyjających rozwojowi gospodarczego ze szczególnym uwzględnieniem dokumentu kierunkowego w postaci Regionalnej Strategii Innowacji na lata 2021-2030. Obszarem oddziaływania jest gospodarka, funkcjonowanie administracji publicznej, ochrona środowiska naturalnego, bezpieczeństwo energetyczne państwa oraz społeczeństwo zaangażowane w budowę energetyki prosumenckiej.

### 5.3 Popularyzujące

Część mojej aktywności dedykowana jest także popularyzacji wiedzy, którą staram się adresować do szerokich grup odbiorców z różnych środowisk. Realizowana przeze mnie działalność popularyzacyjna w założeniu ma prowadzić do zmiany postaw społecznych i tworzyć przestrzeń przyjazną dla adaptacji nowych rozwiązań i technologii. Popularyzację efektów prowadzonej działalności staram się realizować za pośrednictwem różnych kanałów komunikacji i form przekazu. Są to między innymi serwisy internetowe, media społecznościowe, radio, telewizja, prasa, konferencje, seminaria, wizyty studyjne, poradniki.

#### Przykładowe publikacje i wystąpienia popularnonaukowe

- **Praktyczny przewodnik rozwoju OZE** wraz z przykładami dobrych praktyk, Red. **Grzegorz Wisz**, Małgorzata Lechwar, Ivan Kulchytskyy, Vladimir Brygilevych, ISBN 978-83-938427-5-9, 2014
- **Rozwój odnawialnych źródeł energii w Hiszpanii**, Red. **Grzegorz Wisz**, Małgorzata Lechwar, Katarzyna Kowalska, Emilio Rull Quesada, ISBN 978-83-64710-08-7, 2014
- **Inteligentne miasta: transfer studium przypadków dostosowanych do potrzeb MMŚP z regionu podkarpackiego**, Red. **Grzegorz Wisz**, Katarzyna Kowalska, Artur Bodziony, ISBN 978-83-64710-09-4, 2014

- **CASEBOOK: współpraca polsko-hispańska na rzecz rozwoju odnawialnych źródeł energii i smart cities**, Red. Katarzyna Kowalska, Małgorzata Lechwar, **Grzegorz Wisz**, Artur Bodziony, Emilio Rull Quesada, Katarzyna Jarosz ISBN 978-83-64710-10-0, 2015
- Cykl wykładów popularyzujących fizykę i nauki techniczne w szkołach średnich i gimnazjach województwa podkarpackiego w ramach projektu Feniks realizowanego przez Uniwersytet Rzeszowski
- Cykl wykładów popularyzujących fizykę i nauki techniczne w szkołach średnich i gimnazjach województwa podkarpackiego w ramach projektu Tesla realizowanego przez Uniwersytet Rzeszowski
- Cykl wykładów popularyzujących energetykę odnawialną i zrównoważony rozwój w ramach projektu Faraday realizowanego przez Podkarpacki Klaster Energii Odnawialnej
- Cykl wykładów popularyzujących energetykę odnawialną i zrównoważony rozwój w ramach projektu Adelante realizowanego przez Podkarpacki Klaster Energii Odnawialnej
- <https://radio.rzeszow.pl/wiadomosci/panele-fotowoltaiczne>
- <https://nowiny24.pl/z-cienkowarstwowych-ogniw-fotowoltaicznych-mozna-bedzie-zrobic-zagiel-lub-plaszcz-nad-taka-technologie-pracuja-naukowcy-w/ar/c12-15710410>
- <https://biznes.newseria.pl/news/fotowoltaika-i-energetyka,p1202211134>
- <http://czytajrzeszow.pl/?id=18728&idd=4&poz=ml0>
- <http://businesswithoutlimits.pl/edycja5/program/>
- <https://www.cire.pl/artykuly/serwis-informacyjny-cire-24/156567-rozwoj-oze-moze-tez-przyspieszyc-elektromobilnosc>
- <https://www.swiat-szkla.pl/aktualnoci/112-wydarzenia/16542-2020-03-18-07-17-25.html>
- <https://biznesalert.pl/bez-wspolpracy-trojkat-bermudzkiego-klasty-wpadna-spirale-smierci-relacja/>
- <https://rzeszow.uw.gov.pl/aktualnosci/6-edycja-kongresu-business-without-limits/>
- <http://wiecej niz energia.pl/KEO-2016/>
- [PODKARPACKIE OBLICZA EKOLOGII - Katolickie Radio Zamość \(radiozamosc.pl\)](http://podkarpackie.oblicza.ekoologii.pl)
- <https://www.youtube.com/watch?v=-0Sn4UbiKaE>
- <https://www.youtube.com/watch?v=Lavsm1ClqhY>
- <https://www.youtube.com/watch?v=iei5bn2UAzg\046t=35s>
- <https://www.youtube.com/watch?v=OTjWJwxLZYk\046t=4s>

## 6 Inne informacje ważne z punktu widzenia kariery zawodowej.

Przez cały okres działalności naukowej wykazywałem równoległą aktywność w przestrzeni rynkowej prowadząc od roku 1996 między innymi jednoosobową działalność gospodarczą pod nazwą COMBIT w obszarze technologii IT. Działalność ta dawała mi ciągły kontakt z otoczeniem społeczno-gospodarczym i realnymi potrzebami rynku. Z jednej strony pozwalało mi to na prowadzenie ciekawych i atrakcyjnych dla studentów zajęć dydaktycznych, a z drugiej na kierowanie zainteresowań i aktywności naukowej w stronę oczekiwań i trendów w gospodarce. Moja aktywność łącząca zainteresowania naukowe i biznesowe została dostrzeżona przez władze Uniwersytetu Rzeszowskiego w wyniku czego poproszono mnie w roku 2010 o stworzenie i koordynację działań Podkarpackiego Klastra Energii Odnawialnej. Obecnie PKEO jest organizacją rozpoznawalną w kraju i za granicą. Prowadzi różnorodne

działania na wielu płaszczyznach, które mają wspierać transformację energetyczną opartą na odnawialnych źródłach energii i dynamicznych układach zarządzania energią [www.energia.rzeszow.pl](http://www.energia.rzeszow.pl). Mając kontakty z otoczeniem społeczno-gospodarczym staram się łączyć świat nauki ze światem biznesu angażując się w prace w różnych zespołach i gremiach eksperckich. Między innymi jestem zaangażowany w prace Podkarpackiej Rady Innowacyjności, Grupy roboczej ds. Krajowych Inteligentnych Specjalizacji oraz Podkarpackiego Forum Terytorialnego. W ramach współpracy z Mielecką Agencją Rozwoju Regionalnego wspieram także startupy technologiczne w tworzeniu podstawowej wersji produktu MVP oraz przygotowaniu strategii i modeli biznesowych. W okresie od lipca do grudnia 2022 w MARR realizowałem 6-miesięczny staż naukowy, w ramach którego konsultowałem możliwości wykorzystania i transferu wiedzy do praktyki gospodarczej.

## Literatura

1. T.Gorbach, M.Kuzma, E.Sheregii, S.Svechnikov, P.Smertenko, **G.Wisz**, *Deposition CdHgTe epitaxial layers on anisotropically etched Silicon Surface by laser evaporation*, Applied Surface Science., 96-98, 881-889, 1996,
2. **G.Wisz**, E. Sheregii, M. Kuzma et al., *Thin films of HgCdTe on silicon surfaces*, Thin Solid Films 318, 33-37, 1998,
3. **G.Wisz**, I. Virt, M.Kuzma, *Electrical properties of HgCdTe films obtained by laser deposition*, Thin Solid Films, 336, 188-190, 1998,
4. M.Kuzma, **G.Wisz**, E.Sheregii, T.Gorbach, et al, *PLD of HgCdTe on two kinds of Si substrate*, Applied Surface Science, 138-139, 465-470, 1999,
5. **G.Wisz**, I.Virt, M.Kuźma, *Films of HgCdTe on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces*, Functional Materials, 6, No.3,1999,
6. M.Kuźma, E.Sheregii, **G.Wisz**, T.Ya.Gorbach, P.S.Smertenko, S.V.Svechnikov, R.Ciach, A.Rakowska, *Effect of Silicon substrate temperature on composition of HgCdTe layers grown by PLD*, Molecular Physics Reports, 23, 157-161,1999,
7. I.Virt, M.Kuźma, **G.Wisz**, I.Rudyj, M.Fruginskii, I.Kurilo, I.Lopatynskii, *Structure properties of thin HgCdTe films obtained by PLD*, Molecular Physics Reports, 23, 206-209, 1999,
8. T.Ya.Gorbach, R.Yu.Holiney, L.A.Matveeva, S.V.Svechnikov, E.F.Venger, M.Kuźma, **G.Wisz**, *Effect of the Si wafer pretreatment on the patterned substrate morphology and growth of HgCdTe PLD films*, Materials Science & Engineering B, B71, 288-291, 2000,
9. T.Ya.Gorbach, L.A.Matveeva, S.V.Svechnikov, E.F.Venger, M.Kuźma, **G.Wisz**, R.Ciach, A.Rakowska, *Probe microanalysis investigation and elektroreflectance spectroscopy of HgCdTe PLD films on silicon patterned substrates*, Thin Solid Films, 380, 256-258, 2000,
10. T.Gorbach, , P.S. Smertenko, S.V.Svechnikov, M.Kuzma, **G.Wisz**, R.Ciach, *Electrical behaviour of HgCdTe/Si heterostructures*, Applied Surface Science, 154-155, 495-499 2000,
11. M.Kuźma, **G.Wisz**, T.Ya.Gorbach, P.S.Smertenko, S.V.Svechnikov, R.Ciach and J.Morgiel and A.Rakowska *Growth of PLD Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te films on {Si}-patterned substrates*, Proceedings of SPIE, 4413 (2001),
12. **Wisz Grzegorz**, *Warunki wzrostu i własności półprzewodnikowe cienkich warstw Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te otrzymywanych metodą ablacji laserowej* / Grzegorz Wisz; prom. Marian Kuźma, Rzeszów, Uniwersytet Rzeszowski. Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Instytut Fizyki, 2003, 151 k., Niepublikowana rozprawa doktorska,
13. Gorbach T. Ya., Kuźma M., Smertenko P. S., Svechnikov S. V., **Wisz G.**, *Anisotropically etched Si*

- surface and the electrical properties of Si/HgCdTe heterostructures*, Thin Solid Films, 2003: vol. 428, iss. 1-2, s. 165-169,
14. **Wisł G.**, Gorbach T. Ya., Smertenko P. S., Błahut A., Zembrowska K., Kuźma M., *Scaling properties of a Si surface patterned by selective chemical etching*, Superlattices and Microstructures, 2004: vol. 36, iss. 1-3, p. 353-358,
  15. Sagan P., **Wisł G.**, Bester M., Rudyj J. O., Kurilo I.V., Lopatynskij I. E., Virt I. S., Kuźma M., Ciach R., *RHEED study of CdTe and HgCdTe thin films grown on Si by pulse laser deposition*, Thin Solid Films, 2005: Vol. 480-481, s. 318-321,
  16. Bylica A., Sagan P., Virt I. S., **Wisł G.**, Bester M., Stefaniuk I., Kuźma M., *Layers of CdTe and CdS obtained by PLD on ITO substrates*, Thin Solid Films, 2006: Vol. 511-512, s. 439-442,
  17. Łabuz M., Wal A., **Wisł G.**, Kuźma M., *Symmetry and classification of electron states in polyacenes*, Journal of Physics. Conference Series, 2006: Vol. 30, s. 325-332,
  18. Potera P., Sagan P., Virt I. S., Kuźma M., **Wisł G.**, Rudyj I., Frugyński M., *Structural and optical properties of layers of pentacene formed by PLD method*, Central European Journal of Physics, 2008: vol. 6, nr 4, s. 765-770,
  19. **Wisł G.**, Virt I. S., Kuźma M., Sagan P., Gorbach T. Ya., Smertenko P., *Electrical properties of pentacene films obtained by pulsed laser deposition*, Reviews on Advanced Materials Science, 2010: Vol. 23, Iss. 2, p. 229-233,
  20. **Wisł G.**, Kuźma M., Virt Igor S., Sagan P., Rudyj I., *Growth modes of pentacene films obtained by pulsed laser deposition*, Applied Surface Science, 2011: Vol. 257, Iss. 12, s. 5319-5323,
  21. Gorbach T. Ya., Smertenko P. S., Olkhovik G.P., **Wisł G.**, *Growth and characterization of organic layers deposited on porous-patterned Si surface*, W: International Conference on Semiconductor Nanostructures for Optoelectronics and Biosensors (IC SeNOB 2016) / edited by Małgorzata Pociask-Biały, Michał Marchewka, Dariusz Płoch, Eugen Sheregij, Red Hook : Curran Associates, Inc., 2017, S. 9-16,
  22. Sagan P., Aksimentyeva O., **Wisł G.**, Tsizh B., Virt I., Rudy I., Fruginsky M., *The pentacene films on the glass/ITO surface: structure and optical properties*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2018: Vol. 671, Iss. 1, s. 148-155, 11th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-11): Part 2,
  23. Łuka G., Krajewski T. A., Witkowski B. S., **Wisł G.**, Virt I. S., Guzewicz E., Godlewski M., *Aluminum-doped zinc oxide films grown by atomic layer deposition for transparent electrode applications*, Journal of Materials Science : Materials in Electronics, 2011 : vol. 22, no. 12, p. 1810-1815,
  24. **Wisł G.**, Virt Ihor, Sagan Piotr, Hatala I., Głowa Ł., Kaczor M., Yavorskyi R., *Standard Si Photovoltaic Devices Improved by ZnO Film Obtained by Pulsed Laser Deposition*, W: Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications : Selected Proceedings of the 4th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2016), August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine / Olena Fesenko, Leonid Yatsenko (Eds.), Cham : Springer, 2017, S. 335-345,
  25. **Wisł G.**, Potera P., Głowa Ł., Kaczor M., *Influence of Growth Condition and Thermal Treatment of Thin Copper Oxide Films Obtained by Magnetron Sputtering on Their Transmission Spectra*, W: Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications : Selected Proceedings of the 4th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2016), August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine / Olena Fesenko, Leonid Yatsenko (Eds.), Cham : Springer, 2017, S. 347-352,
  26. Potera P., Virt I., **Wisł G.**, Cebulski J., *Optical properties of ZnCoO layers obtained by PLD method*, Materials Science-Poland, 2017: vol. 35, iss. 4, s. 878-884
  27. **Wisł G.**, Sawicka-Chudy P., Potera P., Sibiński M., Yavorskyi R., Głowa Ł., Cieniek B., Cholewa M.,

*Morphology, composition, structure and optical properties of thermally annealed Cu<sub>2</sub>O thin films prepared by reactive DC sputtering method*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2018: Vol. 672, Iss. 1, s. 81-91, 1th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-11): Part 3,

28. Sawicka-Chudy P., Sibiński M., Cholewa M., Sosna-Głębska A., **Wisz G.**, *Symulacja numeryczna ogniw heterozłączowych TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O(CuO)*, przy pomocy programu SCAPS, Przegląd Elektrotechniczny, 2018: R. 94, nr 8, s. 17-20.

Grzegorz Wisz  
(podpis wnioskodawcy)