

Autoreferat rozprawy doktorskiej

„Wytwarzanie i badanie układów hybrydowych do zastosowania w ogniwach słonecznych z półprzewodnikowym materiałem uczulającym”

autor: mgr Kamila Zarębska

promotor: prof. dr hab. Magdalena Skompska

Wraz z rozwojem cywilizacji wzrosło zużycie energii, a wraz z nim wykorzystanie nieodnawialnych źródeł energii. Z drugiej strony skutkiem rozwoju cywilizacji jest również rosnące stale zanieczyszczenie środowiska, które, jeśli się go nie powstrzyma wystarczająco szybko, może doprowadzić do katastrofy ekologicznej. Dlatego też bardzo dynamicznie rozwijają się badania ukierunkowane na opracowanie alternatywnych, przyjaznych środowisku źródeł energii. Wielkie nadzieje związane są z wykorzystaniem energii słonecznej. Prace nad skonstruowaniem ogniw słonecznych na bazie monokrystalicznego krzemu rozpoczęły się w latach 50-tych ubiegłego stulecia. W ostatnim czasie zaproponowano wiele nowych rozwiązań, z wykorzystaniem nowych i bardzo obiecujących materiałów nanostrukturalnych. Jednak materiały te, mimo związanych z nimi wielkich nadziei pozwalają na wytworzenie ogniw słonecznych o wydajności znacznie mniejszej niż powszechnie stosowane ogniwa krzemowe, ale za to koszt ich produkcji jest dużo mniejszy, co sumarycznie może okazać się bardziej opłacalne od produkcji ogniw krzemowych.

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej są ogniwa otrzymywane na bazie tlenku metalu, fotouczulanego nanocząstkami półprzewodników CdX, gdzie X=S lub Se. Dużą zaletą tych fotouczulaczy jest możliwość sterowania szerokością ich przerwy energetycznej poprzez zmianę rozmiaru nanocząstek, co docelowo pozwala na dostosowanie położenia ich pasm energetycznych do położenia pasm energetycznych pozostałych komponentów ogniwa. Drugą ich niewątpliwą zaletą jest wysoki współczynnik absorpcji, pozwalający na użycie niewielkich ilości materiału fotoaktywnego.

Celem pracy było otrzymanie ogniw o jak najlepszych parametrach, przeprowadzenie ich charakterystyki elektrochemicznej i spektroskopowej, a także poszerzenie wiedzy na temat czynników, jakie mają wpływ na parametry pracy ogniw fotoelektrochemicznych.

Większość opublikowanych na ten temat prac dotyczy ogniw zbudowanych na bazie mezoporowatego dwutlenku tytanu. Jednak dobrą alternatywą okazał się **tlenek cynku w postaci nanodrutów** osadzanych elektrochemicznie, których długość, średnicę i zagęszczenie na powierzchni podłoża można kontrolować poprzez dobór parametrów elektrosyntezy. Dlatego pierwszym etapem pracy było **otrzymanie warstwy uporządkowanych nanodrutów ZnO na powierzchni**

elektrody FTO. Stwierdzono, że kluczowe dla otrzymania takiej warstwy jest wytworzenie na podłożu centrów wzrostu, poprzez osadzenie tzw. warstwy zasiewającej. Warstwa ta powinna być stosunkowo cienka i pokrywać powierzchnię elektrody w sposób równomierny.

Na tak przygotowanej elektrodzie prowadzono wzrost nanodrutów, stosując zarówno metodę chemiczną, jak i elektrochemiczną. Potwierdzono, że bez względu na stosowaną metodę wzrostu kluczowym parametrem, mającym wpływ na średnicę otrzymywanych nanodrutów, było odpowiednie przygotowanie podłoża. Kolejnym parametrem, który miał wpływ na morfologię warstwy nanodrutów było stężenie prekursora. Ostatecznie, po przebadaniu wielu możliwych kombinacji, wybrano metodę elektrochemiczną ze względu na większą możliwość kontroli parametrów procesu. Otrzymane po godzinie osadzania nanodrutki miały średnicę od 60 do 70 nm i długość ok. 0,5 μm .

Drugim etapem było **naniesienie półprzewodnikowego fotouczulacza** na powierzchnię nanodrutów. Najczęściej w literaturze przedstawiano wyniki uzyskane dla CdS i CdSe osadzonego na tlenku metalu metodą SILAR (*ang. successive ionic layer adsorption and reaction*). Metodę tę zastosowano również w niniejszej pracy, ale **zmodyfikowano kolejne etapy syntezy** w celu poprawienia adhezji nanocząstek do podłoża oraz ułatwienia dostępu prekursorów CdS i CdSe do podłoża nanodrutów. W przypadku osadzania CdSe zarówno w ogniwach prostych ZnO/CdSe jak i tandemowych ZnO/CdS/CdSe zastosowano dodatkowo metodę syntezy elektrochemicznej, dającą lepszą kontrolę nad ilością osadzanego półprzewodnika. Jest to również metoda mniej czasochłonna niż SILAR. Warto podkreślić, że w ogniwach tandemowych omawianych w literaturze, jedyną metodą elektrochemiczną wykorzystywaną do osadzania CdSe była metoda ECALD (*ang. Electrochemical Atomic Layer Deposition*).

W trakcie realizacji pracy wykonano również szereg badań porównawczych ogniw na bazie ZnO/CdS, ZnO/CdSe i ZnO/CdS/CdSe **w roztworach różnych elektrolitów**. Stosowanym najczęściej elektrolitem jest wodny roztwór zawierający układ redoks S^{2-}/S . Dodatek siarki sprawia jednak, że jest to roztwór o intensywnej barwie, absorbujący światło. Dlatego przeprowadzono również badania w bezbarwnym roztworze 0,1 M Na_2SO_3 , którego właściwości ochronne przed fotokorozją stosowanych półprzewodników powinny być podobne.

Pierwszym z omawianych fotouczulaczy był CdS. W celu osadzenia go na powierzchni ZnO zastosowano odpowiednio zmodyfikowaną metodę SILAR. Wraz ze zwiększaniem liczby cykli osadzania stosunek Cd:S do zbliżał się do jedności. Zwiększanie ilości osadzonego CdS wpływało na wielkość jego przerwy energetycznej od 2,7 eV dla pojedynczych nanocząstek osadzonych na ZnO, do 2,4 eV po osadzeniu ich w postaci warstwy, co oznaczało również poszerzenie zakresu absorpcji. Wyniki pomiarów fotoelektrochemicznych pokazały, że dla próbek badanych w roztworze 0,1 M Na_2SO_3 wzrost liczby cykli osadzania CdS polepsza właściwości fotoelektrochemiczne próbki. Z kolei dla próbek badanych w roztworze 0,5 M $\text{Na}_2\text{S}/\text{S}/\text{OH}^-$ fotofekty były niższe niż w roztworze 0,1 M Na_2SO_3 .

Drugim fotoczułym zastosowanym w niniejszej pracy, **był CdSe**, osadzany dwiema różnymi metodami – metodą SILAR (jak CdS) oraz metodą elektrochemiczną. Stwierdzono, że dla układów FTO/ZnO/CdSe badanych w roztworze 0,1 M Na₂SO₃ wzrost liczby cykli osadzania CdSe polepsza ich właściwości fotoelektrochemiczne – wzrastają wielkości fotoprądu i fotopotencjału obwodu otwartego. Podobną tendencję obserwuje się dla próbek badanych w roztworze 0,5 M Na₂S/S/OH⁻, a fotoefekty są nieznacznie wyższe niż w roztworze 0,1 M Na₂SO₃.

Ostatecznie w przypadku osadzania CdSe metodą SILAR stwierdzono, że wartości gęstości prądu i fotopotencjału, dla obu omawianych roztworów są wyższe dla układów ZnO/CdSe niż dla ZnO/CdS. Dla tego pierwszego układu szerszy jest również zakres absorpcji promieniowania.

Drugą metodą zastosowaną do osadzania CdSe była metoda elektrochemiczna. Pierwszą istotną różnicą pomiędzy układami z CdSe osadzonymi na ZnO metodą SILAR i metodą elektrochemiczną, była wielkość fotoprądów rejestrowanych w roztworze 0,1 M Na₂SO₃. W przypadku układów wytworzonych elektrochemicznie wielkości te były zanedbywalnie małe. Przeciwna tendencja obserwowana była w roztworze 0,5 M Na₂S/S/NaOH – fotoprądy dla układu ZnO/CdSe wytworzonego elektrochemicznie były dwukrotnie wyższe niż dla próbek z CdSe osadzonym metodą SILAR. Układy ZnO/CdSe (elektrochemiczny) charakteryzują się również większą stabilnością.

Ostatnim etapem pracy było wytworzenie i charakterystyka układów tandemowych ZnO/CdS/CdSe, gdzie CdSe osadzany był dwiema omawianymi metodami. Zgodnie z założeniami taki układ miał pozwolić na uzyskanie kaskadowego układu pasm energetycznych, co z kolei miało ułatwić separację nośników ładunku i usprawnić ich transport do odpowiednich elektrod. Ponadto osadzanie CdS na powierzchni nanodrutów ZnO miało zwiększyć adhezję CdSe do podłoża, na którym był osadzany. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że CdSe poszerza znacząco (o ponad 100 nm) zakres absorpcji promieniowania. Z kolei obecność CdS podwyższa znacznie wartość absorbancji w zakresie krótkofalowym.

Dla CdSe otrzymywanego metodą SILAR stwierdzono, że w układach tandemowych, gdzie sumaryczna liczba cykli wynosiła 20, dla układów ZnO/CdSe20c oraz ZnO/CdS5c/CdSe15c uzyskano widma o podobnym zakresie absorpcji, ale w zakresie krótkofalowym wartość absorbancji była większa dla układu mieszanego. Pomiary fotoelektrochemiczne dowiodły, że dla układu ZnO/CdS/CdSe otrzymywane są wyższe wartości fotoprądu w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla elektrod ZnO pokrytych tylko jednym półprzewodnikiem (ZnO/CdS i ZnO/CdSe), co potwierdza korzystne działanie połączenia tych dwóch półprzewodników.

Porównując rezultaty otrzymane dla CdSe otrzymanego metodą SILAR i metodą elektrochemiczną na powierzchni nanodrutów pokrytych CdS można stwierdzić, że mimo porównywalnej ilości CdSe osadzonego w obu wspomnianych metodach

wyższe fotoprądy są rejestrowane dla układu, w którym CdSe osadzany jest metoda elektrochemiczną.

Podsumowując – nie da się jednoznacznie określić, która z omawianych metod osadzania CdSe daje lepsze rezultaty, jeśli chodzi o wykorzystanie omawianych układów w ogniwach słonecznych. Metoda SILAR jest prostsza i mniej dokładna, a właściwości optyczne otrzymywanych przy jej użyciu warstw są bardzo dobre. Ponadto układy ZnO/CdS/CdSe(SILAR) wykazują fotoprądy zarówno w roztworze 0,5 M Na₂S/S/OH⁻, jak i w 0,1 M Na₂SO₃. Druga z omawianych metod jest bardziej pracochłonna, ale równocześnie bardziej precyzyjna. Otrzymane warstwy wykazują lepszą adhezję do podłoża, a zarejestrowane prądy są wyższe. Jednak, jak wykazały ostatnie badania, fotopotencjał miał wartość niższą i mniej stabilną niż dla układów SILAR-SILAR. Ponadto, układ ZnO/CdS/CdSe (elektrochemiczny) wykazywał fotoaktywność jedynie w roztworze 0,5 M Na₂S/S/NaOH.