



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Rozprawa doktorska

**Hybrydowe ogniwa słoneczne
zbudowane na bazie dwusiarczku
molibdenu i dwutlenku tytanu**

Autor: mgr inż. Łukasz Jarosiński

Promotor: prof. dr hab. inż. Marek Przybylski

Promotor pomocniczy: dr inż. Kamila Kollbek

Kraków, 2023

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadomy odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałem osobiście i samodzielnie i że nie korzystałem ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora

Oświadczenie promotora rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

Data, podpis promotora rozprawy

Podziękowania

Serdeczne podziękowania składam mojemu promotorowi, Panu Profesorowi dr hab. inż. Markowi Przybylskiemu za poświęcony czas, cenne wskazówki i opiekę merytoryczną.

Dziękuję mojemu promotorowi pomocniczemu, Pani dr inż. Kamili Kollbek za wdrożenie mnie do pracy badawczej, pomoc w przeprowadzaniu eksperymentów oraz wsparcie merytoryczne.

Wyrazy wdzięczności przekazuję prof. dr hab. Konradowi Szaciłowskiemu, dr inż. Mariannie Marciszko, dr inż. Kacprowi Pilarczykowi, dr inż. Marcie Gajewskiej, dr inż. Mateuszowi Marzec, dr inż. Piotrowi Jeleniowi oraz dr Pawłowi Dąbczyńskiemu za pomoc w wykonaniu pomiarów oraz merytoryczne dyskusje, co wzbogaciło moją wiedzę i niniejszą pracę o różnorodność technik badawczych oraz wnioski płynące z tych badań.

Dziękuję również mojemu koledze mgr inż. Jakubowi Pawlakowi za wspólne prace oraz merytoryczne dyskusje dotyczące wspólnie wyprowadzonej i testowanej metody ILD służącej do wyznaczania szerokości przerwy energetycznej.

Spis treści

1. Używane skróty oraz nazewnictwo	3
2. Cele pracy.....	5
3. Wstęp.....	7
4. Część teoretyczna, opis zjawisk fizycznych oraz własności materiałów	11
4.1. Podstawy fizyczne działania ogniw fotowoltaicznych	11
4.2. Kwantowy efekt rozmiarowy	14
4.3. Heterozłącza na bazie MoS ₂ oraz TiO ₂	20
4.3.1. Własności TiO ₂	21
4.3.2. Własności MoS ₂	22
4.5. Poziomy energetyczne w heterozłączu MoS ₂ – TiO ₂	25
4.6. Ogiwo słoneczne oparte na heterozłączu MoS ₂ – TiO ₂ oraz polimerze P3HT	28
4.7. Przegląd literaturowy wyników badań dotyczących złączy opartych na MoS ₂ i TiO ₂	31
5. Część eksperymentalna	37
5.1. Sposób przygotowania próbek.....	37
5.1.1. Wytworzone serie próbek.....	37
5.1.2. Metoda rozpylania magnetronowego	39
5.1.3. Sposób przygotowania cienkich warstw MoS ₂ i TiO ₂ oraz heterozłączy na bazie MoS ₂ i TiO ₂	41
5.1.4. Sposób przygotowania ogniw słonecznych na bazie polimeru P3HT, MoS ₂ i TiO ₂	46
5.1.5. Optymalizacja procesu wytwarzania cienkich warstw MoS ₂ oraz heterozłączy na bazie MoS ₂ i TiO ₂	47
5.2. Metody doświadczalne.....	53
5.2.1. Spektroskopia Ramana	53
5.2.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego	54
5.2.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa	56
5.2.4. Spektroskopia UV – Vis.....	57
5.2.5. Spektrometria mas jonów wtórnych	58
5.2.6. Charakterystyki prądowo - napięciowe	58
6. Metody wyznaczania szerokości przerwy energetycznej z widm absorpcyjnych	65
6.1. Metoda Tauca	69
6.2. Metoda McLean	70
6.3. Metoda ILD (ang. Inverse logarithmic derivative method)	71

7. Wyniki badań	79
7.1. Charakterystyka otrzymanych cienkich warstw MoS ₂	80
7.1.1. Spektroskopia Ramana cienkich warstw MoS ₂	80
7.1.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego w cienkich warstwach MoS ₂	85
7.1.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa cienkich warstw MoS ₂	87
7.1.4. Spektroskopia UV - VIS cienkich warstw MoS ₂	89
7.2. Charakterystyka heterozłączy planarnych	90
7.2.1. Spektroskopia Ramana heterozłączy planarnych	91
7.2.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego w heterozłączach planarnych	93
7.2.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa heterozłączy planarnych.....	95
7.2.4. Spektroskopia UV - ViS heterozłączy planarnych	97
7.2.5. Spektrometria mas jonów wtórnych heterozłączy planarnych.....	98
7.2.6. Charakterystyki prądowo - napięciowe heterozłączy planarnych.....	99
7.3. Charakterystyka heterozłączy objętościowych	101
7.3.1. Spektroskopia Ramana heterozłączy objętościowych.....	102
7.3.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego w heterozłączach objętościowych.....	104
7.3.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa heterozłączy objętościowych.....	106
7.3.4. Spektroskopia UV - ViS heterozłączy objętościowych	108
7.3.5. Charakterystyki prądowo - napięciowe heterozłączy objętościowych.....	110
8. Zastosowanie metod Tauca i ILD do wyznaczania szerokości przerwy energetycznej	113
8.1. Wyznaczanie szerokości przerwy energetycznej w cienkich warstwach MoS ₂	113
8.2. Wyznaczanie szerokości przerwy energetycznej w heterozłączach planarnych na bazie MoS ₂ i TiO ₂	118
8.3. Wyznaczanie szerokości przerwy energetycznej w heterozłączach objętościowych na bazie MoS ₂ i TiO ₂	120
9. Dyskusja wyników.....	123
9.1. Kwantowy efekt rozmiarowy w MoS ₂	123
9.2. Sprawność ogniw opartych na polimerze P3HT, MoS ₂ oraz TiO ₂	135
9.3. Porównanie ogniw słonecznych opartych na heterozłączach planarnych i objętościowych	150
10. Podsumowanie.....	155
11. Literatura	159

1. Używane skróty oraz nazewnictwo

a.u.	ang. Arbitrary unit	Jednostka arbitralna
CB	ang. Conduction band	Pasmo przewodnictwa
DSSC	ang. Dye - sensitized solar cell	Ogniwa słoneczne barwnikowe
EDX	ang. Energy - dispersive X - ray spectroscopy	Dyspersyjna analiza rentgenowska
EMA	ang. Effective mass approximation	Model mas efektywnych
HBA	ang. Hyperbolic band approximation	Model pasm hiperbolicznych
HR - TEM	ang. High - resolution transmission electron microscopy	Wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy
ITO	ang. Indium tin oxide	Tlenek indu domieszkowany cyną
MPP	ang. Maximum Power Point	Punkt mocy maksymalnej
QSE	ang. Quantum size effect	Kwantowy efekt rozmiarowy
P3HT	ang. Poly(3 – hexylthiophene - 2,5 - diyl)	polimer poli 3 - heksylotiofen
sccm	ang. Standard cubic centimeters per minute	Jednostka pomiaru przepływu w cm^3 / min
SEM	ang. Scanning electron microscopy	Skaningowy mikroskop elektronowy
TEM	ang. Transmission electron microscopy	Transmisyjny mikroskop elektronowy
TMDs	ang. Transition metal dichalcogenide	Dichalkogenki metali przejściowych
UV	ang. Ultraviolet	Zakres fal ultrafioletu
VB	ang. Valence band	Pasmo walencyjne
XPS	ang. X - ray photoelectron spectroscopy	Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X
XRD	ang. X - ray diffraction	Dyfrakcja rentgenowska

W pracy doktorskiej użyto nazewnictwa, którego wyjaśnienie przedstawiono poniżej:

- Warstwa: naniesiony materiał o grubości różnej od jednej warstwy atomowej.
- Monowarstwa: pojedyncza warstwa cząsteczkowa (lub atomowa).
- Złącze: zespół połączeniowy składający się z dwóch elementów¹.
- Półprzewodnik samoistny - półprzewodnik idealnie czysty, bez domieszek w strukturze krystalicznej¹.
- Półprzewodnik niesamoistny - półprzewodnik w którego sieci krystalicznej oprócz atomów pierwiastka półprzewodnikowa znajduje się inny atom (tzw. domieszka)¹.
- Złącze p - n: złącze dwóch półprzewodników niesamoistnych o różnych typach przewodnictwa: p i n¹.
- Heterozłącze: złącze wytworzone z dwóch typów materiałów o różnej wartości przerwy energetycznej po obu stronach złącza¹.
- Heterozłącze planarne: heterozłącze składające się z dwóch warstw w konfiguracji jedna warstwa nad drugą. Heterozłącze planarne A/B oznacza heterozłącze w którym warstwa B jest nad warstwą A.
- Heterozłącze objętościowe: heterozłącze składające się z dwóch materiałów wymieszanych w objętości całego heterozłącza.
- Ogniwo słoneczne: układ zawierający element półprzewodnikowy (np. heterozłącze), w którym następuje konwersja energii promieniowania słonecznego w energię elektryczną w wyniku zjawiska fotowoltaicznego¹.

2. Cele pracy

Celem pracy jest wytworzenie, scharakteryzowanie oraz zmaksymalizowanie wydajności konwersji energii słonecznej na elektryczną hybrydowych ogniw słonecznych zbudowanych na bazie dwusiarczku molibdenu i dwutlenku tytanu.

Szczegółowe cele pracy to:

- Znalezienie optymalnej metody wyznaczania szerokości przerwy energetycznej na podstawie widm absorpcyjnych oraz porównanie metody Tauca z metodą ILD wyprowadzoną w ramach pracy doktorskiej;
- analiza kwantowego efektu rozmiarowego w cienkich warstwach MoS_2 oraz wykorzystanie wpływu tego efektu na pracę ogniwa na bazie MoS_2 oraz TiO_2 ;
- maksymalizacja wydajności konwersji energii słonecznej na elektryczną poprzez optymalizację procesu otrzymywania heterozłączy na bazie MoS_2 i TiO_2 oraz uzyskanie kwantowego efektu rozmiarowego w MoS_2 ;
- porównanie ogniw słonecznych zbudowanych na bazie heterozłączy planarnych do ogniw zbudowanych na bazie heterozłączy objętościowych pod kątem fizycznych własności wpływających na wydajność ich pracy;
- wyjaśnienie mechanizmu pracy ogniwa na bazie MoS_2 oraz TiO_2 .

3. Wstęp

Zapotrzebowanie na energię stale wzrasta i według prognoz Urzędu Regulacji Energetyki w 2050 r. będzie 2 razy większe niż obecnie². Z różnych przekazów wynika, że do tego czasu wyczerpią się niektóre nieodnawialne źródła energii³. W związku z tym od wielu lat obserwuje się wzrost zainteresowania odnawialnymi źródłami energii, które w przyszłości mają stanowić o gospodarce energetycznej Ziemi. Jednakże korzystanie z odnawialnych zasobów energii wymaga często wnikliwej, naukowej i przemysłowej analizy tak, aby koszt produkcji energii był adekwatny do generowanych zysków. W szczególności technologia wydajnego pozyskiwania energii przy użyciu ogniw słonecznych pozostaje wyzwaniem XXI wieku. Obecnie energia pozyskiwana z zasobów słonecznych stanowi około 3% całkowitego światowego zużycia⁴. W celu poprawy powyższych statystyk, kluczowym aspektem jest projektowanie bardziej wydajnych oraz tańszych ogniw fotowoltaicznych, a to wiąże się z szukaniem nowych rozwiązań.

Pierwsze ogniwo fotowoltaiczne zostało skonstruowane w 1883 r. przez Charlesa Frittsa, wykorzystując płytki selenowe⁵. Pierwsze ogniwo oparte na technologii krzemowej zostało zbudowane przez Daryl Chapina, Calvin Fullera oraz Gerald Pearsona w 1954 r. i choć ogniwo pracowało jedynie z wydajnością około 4%, to przez wielu naukowców są oni uważani za pionierów współczesnych krzemowych ogniw fotowoltaicznych⁶. Ich odkrycia dają podwaliny pod późniejsze konstrukcje ogniw krzemowych, które dziś nazywamy ogniwami pierwszej generacji. Są to ogniwa oparte o krzemowe złącze p - n, produkowane z płytek bardzo czystego krystalicznego lub polikrystalicznego krzemu. Stanowią one około 90% obecnego udziału w polskim rynku paneli słonecznych². Głównymi zaletami tych ogniw są: duża wydajność, dochodząca do 25%, nietoksyczność, ogólnodostępność krzemu oraz odpowiednia przerwa energetyczna, pozwalająca absorbować większość promieniowania słonecznego, docierającego do Ziemi. Wadami są wysokie koszty oraz relatywnie mała automatyzacja produkcji. W poszukiwaniu tańszych rozwiązań powstały ogniwa drugiej generacji. Tak jak ogniwa I generacji zbudowane są w oparciu o złącze p - n. Produkowane są one na bazie krzemu amorficznego (a - Si:H)⁷, polikrystalicznych warstw CIS (CuInSe₂)⁸ lub CIGS (CuInGaSe₂)⁹ oraz z polikrystalicznych

warstw tellurku kadmu (CdTe)¹⁰. Charakteryzują się cienką (około mikrometr) warstwą półprzewodnika, absorbującą światło. Ich produkcja jest bardziej zautomatyzowana, a cena znacznie niższa, co wynika z dużej redukcji zużycia półprzewodników. Główną wadą ogniw drugiej generacji jest niższa sprawność od ogniw pierwszej generacji, która w zależności od technologii waha się od 7 - 15%⁷⁻¹⁰. Obecny udział w polskim rynku paneli słonecznych to około 7%². Ogniwa trzeciej generacji pozbawione są typowego złącza p - n. Mają być jeszcze tańsze, a ich produkcja bardziej zautomatyzowana. Zalicza się do nich ogniwa barwnikowe oraz organiczne. Bazują na odwracalnym procesie fotochemicznym. Zaletą ogniw barwnikowych jest niewielka wrażliwość na zmianę temperatury, natomiast wadą - krótsza żywotność ze względu na konieczność użycia ciekłego elektrolitu. Do produkcji ogniw organicznych wykorzystywane są materiały półprzewodnikowe: polimery¹¹, oligomery¹², dendrymery¹³. Ich sprawność jest dość niska i nie przekracza 10%¹¹⁻¹³.

Obecnie materiały wchodzące w skład ogniwa fotowoltaicznego muszą spełniać szereg wymagań: być nietoksyczne, ogólnodostępne, tanie oraz stabilne w czasie. Wszystkie te wymogi spełnia TiO_2 ¹⁴. Jednakże duża przerwa energetyczna (około 3,2 eV¹⁵) powoduje, że TiO_2 bardzo słabo absorbuje światła w zakresie widzialnym. TiO_2 należy zatem modyfikować tak, aby absorbował światło widzialne. Od lat przeprowadzane są modyfikacje TiO_2 poprzez np. zmianę stechiometrii, domieszkowanie podsięci kationowej lub anionowej innymi materiałami czy modyfikację powierzchni¹⁶. Inną możliwością zmian jest połączenie TiO_2 z innym półprzewodnikiem. Taki półprzewodnik musi mieć odpowiednio dopasowane poziomy energetyczne do TiO_2 , tak aby powstało wydajne złącze¹⁷. To wymaganie może być spełnione przez MoS_2 dlatego w niniejszej pracy podjęto próbę sprawdzenia połączenia tych dwóch półprzewodników pod kątem wydajności konwersji ogniw fotowoltaicznych. W pracy wykorzystano heterozłącza planarne oraz objętościowe na bazie MoS_2 oraz TiO_2 otrzymane metodą rozpylania magnetronego. W okresie rozpoczęcia prac związanych z doktoratem (2015 r.) w literaturze można było znaleźć tylko jeden artykuł odnośnie ogniw słonecznych bazujących na MoS_2 oraz TiO_2 : „Molybdenum disulphide/titanium dioxide nanocomposite - poly 3 -hexylthiophene bulk heterojunction solar cell” z 2012 r. W późniejszych latach, po 2015 r. wzrosła ilość publikacji o podobnej tematyce¹⁸ - najważniejsze z nich zostały omówione w rozdziale 4.7

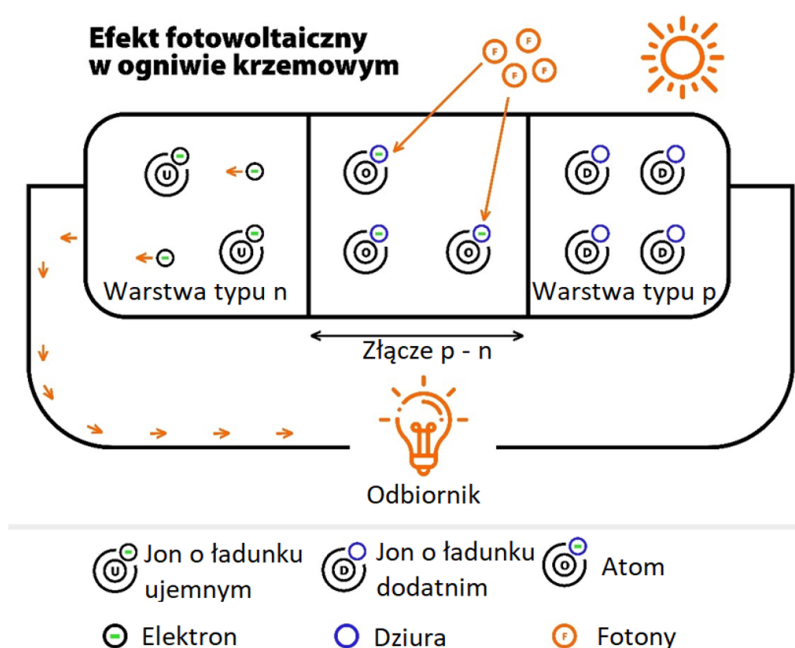
“Przegląd literaturowy wyników badań dotyczących złączy opartych na MoS_2 oraz TiO_2 ”. Jednakże sprawność ogniw bez barwnika uzyskana w tych pracach jest mniejsza od tej uzyskanej w niniejszych badaniach. Należy również podkreślić fakt, że ogniwa oparte na heterozłączu planarnym wytworzone w trakcie realizacji tej pracy wykazują większą wydajność od ogniw słonecznych na bazie MoS_2 i TiO_2 raportowanych w literaturze. Nowością tej pracy jest również podejście w analizowaniu widm absorpcyjnych pod kątem wyliczenia szerokości przerwy energetycznej. Bazując na równaniu Tauca wraz z mgr inż. Jakubem Pawlakiem oraz prof. Salwan K. J. Al. - Ani wyprowadzono metodę analizy widm absorpcyjnych - metodę ILD (ang. Inverse logarithmic derivative method). Nowa technika analizy widm absorpcyjnych pokonuje wiele trudności związanych z używaniem wyżej wspomnianej metody Tauca, co zostało opisane w rozdziale 6 pt. „Metody wyznaczania szerokości przerwy energetycznej z widm absorpcyjnych”. Artykuł przedstawiający metodę został opublikowany w czasopiśmie Optical Materials i w przeciągu czterech lat od publikacji uzyskał ponad 50 cytowań.

Rozdziały 1, 2 oraz 3 opisują odpowiednio: używane skróty, cele pracy oraz wstęp. W rozdziale 4 pt. „Część teoretyczna, opis zjawisk fizycznych oraz własności materiałów” przedstawiono podstawy fizyczne działania ogniw fotowoltaicznych, teorię kwantowego efektu rozmiarowego, własności używanych materiałów, analizę poziomów energetycznych w heterozłączu na bazie MoS_2 i TiO_2 , wpływ polimeru P3HT na działanie złączy oraz przegląd literatury dotyczący ogniw fotowoltaicznych opartych na złączach MoS_2 oraz TiO_2 . W rozdziale 5 pt. „Część eksperymentalna” przedstawiono sposób przygotowania próbek oraz użyte metody doświadczalne. W następnym rozdziale 6 pt. „Metody wyznaczania szerokości przerwy energetycznej z widm absorpcyjnych” omówiono metody wyznaczania szerokości przerwy energetycznej na podstawie widm absorpcyjnych. W tym rozdziale pokazano wyprowadzenie metody, którą od używanych matematycznych przekształceń (inverse logarithmic derivative) nazwano metodą ILD. Przedstawiono zalety tej metody nad popularnie stosowaną metodą Tauca. Wyniki badań pokazano kolejno w rozdziale 7 pt. „Wyniki badań”. Zastosowanie metody Tauca oraz ILD do wyznaczania szerokości przerwy energetycznej omówiono w Rozdziale 8. Dyskusję wyników przeprowadzono w oddzielnym rozdziale nr. 9 pt. „Dyskusja wyników”. Wyniki wraz z wnioskami są podsumowane w ostatnim, 10 rozdziale pt. „Podsumowanie”.

4. Część teoretyczna, opis zjawisk fizycznych oraz własności materiałów

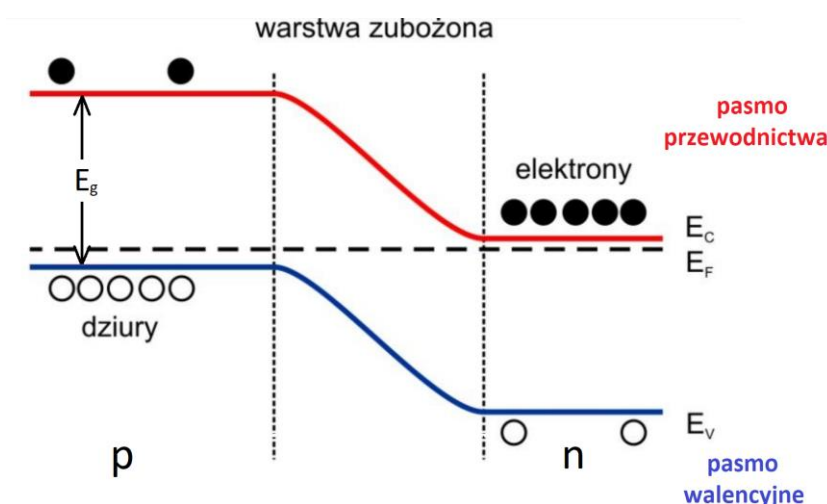
4.1. Podstawy fizyczne działania ogniw fotowoltaicznych

W ogniwie słonecznym (to inna nazwa ogniwa fotowoltaicznego) następuje przemiana energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Za tą przemianę odpowiedzialne jest zjawisko fotowoltaiczne, które zostanie omówione na przykładzie złącza p - n. Złącze p - n składa się z dwóch warstw półprzewodnika (Rysunek 1). W obszarze typu n nośnikami większościowymi są elektrony. Warstwa typu p złożona jest z atomów posiadających puste miejsca po elektronach tzw. dziury, zatem charakteryzuje się dodatnim ładunkiem elektrycznym. Złączenie półprzewodnika typu n z półprzewodnikiem typu p powoduje przepływ elektronów z obszaru n do p i powstanie dziur w obszarze typu n. W ten sposób powstaje złącze p - n składające się z atomów o obojętnym ładunku elektrycznym.



Rysunek 1 Schemat ilustrujący efekt fotowoltaiczny w ogniwie krzemowym¹⁹.

W momencie połączenia półprzewodników typu p i n następuje wyrównanie poziomów Fermiego (Rysunek 2). Powoduje to zakrzywienie poziomów walencyjnego i przewodnictwa w obszarze w (szerokość złącza p - n) oraz powstanie warstwy zubożonej. Strumień fotonów docierający do ogniwa zostaje zaabsorbowany przez elektrony znajdujące się na ostatniej powłoce elektronowej atomów złącza p - n. Pod wpływem fotonów o energii większej od szerokości przerwy energetycznej półprzewodnika, elektrony przechodzą z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, pozostawiając po sobie dziurę (Rysunek 2). Pole elektryczne wewnątrz półprzewodnika, związane z obecnością złącza p - n, przesuwają elektrony do obszaru n, a dziury do obszaru p. Rozdzielenie nośników ładunku w złączu powoduje powstanie na nim zewnętrznego napięcia elektrycznego. Oświetlone złącze działa jako ogniwo elektryczne, ponieważ rozdzielone nośniki mają nieskończony czas życia, a napięcie na złączu p - n jest stałe.



Rysunek 2 Diagram położenia pasm energetycznych w złączu p - n²⁰.

Oznaczenia: E_C - energia pasma przewodnictwa, E_V - energia pasma walencyjnego, E_F - energia Fermiego.

Działanie ogniw fotowoltaicznych opiera się o szereg zjawisk fizycznych. Najważniejsze z nich: absorpcję i rekombinację opisano poniżej.

- Absorpcja fotonu i kreacja ekscytonów

Aby doszło do wygenerowania ekscytonów (par nośników elektron - dziura), półprzewodnik musi zaabsorbować kwant promieniowania. Ogniwo słoneczne musi zatem zawierać materiał absorbujący światło. Biorąc pod uwagę promieniowanie docierające na

powierzchnię Ziemi takim materiałem powinien być półprzewodnik z przerwą energetyczną z przedziału 0,9 eV – 2,0 eV co odpowiada długości fal z zakresu 1378 nm - 620 nm²¹. Im mniejsza jest przerwa energetyczna półprzewodnika, tym szerszy zakres promieniowania świetlnego jest wykorzystywany. Jednakże, szersza przerwa energetyczna prowadzi do uzyskania wyższego fotonapięcia w ogniwie²². Najbardziej optymalną wartość szerokości przerwy energetycznej posiadają półprzewodniki których szerokość przerwy energetycznej wynosi około 1,5 eV (np. CdTe oraz GaAs)²³.

Aby zmaksymalizować absorpcję należy zminimalizować odbicie i transmisję światła. Dodatkowo, elektron który pochłoniął kwant energii może ją rozproszyć w postaci ciepła i zrelaksować do najniższego poziomu wzbudzonego. Podczas relaksacji elektronu pozostała część energii przechodzi w energię cieplną. Zbyt mała przerwa energetyczna półprzewodnika będzie generować dużo elektronów, ale większość energii będzie tracona w postaci ciepła^{24,25}.

- Rekombinacja

Rekombinacja to połączenie się pary cząstek lub jonów o przeciwnych ładunkach elektrycznych²⁶. Istnieją dwa główne rodzaje rekombinacji możliwe do wystąpienia w ogniwie słonecznym: rekombinacja par elektron - dziura (pośrednia i bezpośrednia) oraz rekombinacja ładunków fotogenerowanych z ładunkami indukowanymi elektrycznie na elektrodach. Rekombinacja jest to proces, który może całkowicie ograniczyć pracę ogniwa słonecznego.

Jeżeli półprzewodnik zaabsorbuje foton o energii większej od szerokości przerwy energetycznej to elektron zostanie przeniesiony do pasma przewodnictwa, kreując dziurę w paśmie walencyjnym. Jeżeli wygenerowane w ten sposób elektrony nie zostaną odebrane z układu, to dążący do równowagi układ będzie prowadził do ich rekombinacji²⁷. W materiałach półprzewodnikowych mogą zajść dwa mechanizmy rekombinacji par dziura - elektron: bezpośrednia i pośrednia. Rekombinacja bezpośrednia polega na przejściu elektronu z pasma przewodnictwa na jeden z wolnych stanów pasma walencyjnego²⁸. Elektron zatem znika z pasma przewodnictwa i zajmuje miejsce dziury w paśmie walencyjnym. Uwolniona energia jest emitowana w postaci fotonu lub przekazywana

innemu nośnikowi (efekt Augera). Rekombinacja pośrednia odbywa się w dwóch etapach z wykorzystaniem defektów sieci krystalicznej²⁹.

Rekombinacja ekscytonów może odbywać się także w pobliżu elektrod (kontaktów)³⁰. Kontakty muszą zostać tak dobrane, aby selektywnie zbierały generowany ładunek. Aby nie doszło do rekombinacji na elektrodach to elektrony nie mogą przemieszczać się w stronę niskoenergetycznego kontaktu i rekombinować tam z dziurami oraz dziury nie mogą rekombinować z elektronami na wysokoenergetycznej elektrodzie. Występowanie rekombinacji w pobliżu elektrod wpływa negatywnie na parametry złącza, min. zmniejszając natężenie wygenerowanego fotoprądu³¹.

4.2. Kwantowy efekt rozmiarowy

Aby ogniwo mogła poprawnie działać, to musi zostać zapewniona odpowiednia konfiguracja poziomów energetycznych półprzewodników wchodzących w skład ogniwa słonecznego. W ten sposób zapewnia się efektywny transport elektronów i dziur do odpowiednich elektrod. Aby to osiągnąć, można wybrać wśród dostępnych półprzewodników, te których poziomy energetyczne są dopasowane. Jednakże takie podejście powoduje ograniczenia w doborze materiałów półprzewodnikowych. Nawet jeśli poziomy będą dopasowane to półprzewodniki mogą nie spełniać innego typu wymagań, np. mogą nie być wytrzymałe na wysoką temperaturę pracy ogniwa, wilgotność, mogą degradować w czasie. Z drugiej strony, istnieją materiały, które spełniają powyżej wymienione wymagania, ale nie mają odpowiedniej struktury elektronowej, co przy tworzeniu złącza skutkuje brakiem zajścia efektu fotowoltaicznego. W związku z tym modyfikuje się materiały półprzewodnikowe, aby w zadany sposób zmieniać ich strukturę elektronową. Poziomy energetyczne w półprzewodnikach można modyfikować np. poprzez domieszkowanie³² lub zmianę sposobu ich wytwarzania³³. Jedną z możliwości modyfikacji poziomów energetycznych w ogniwie jest także zwiększenie przerwy energetycznej dowolnego półprzewodnika za pomocą kwantowego efektu rozmiarowego.

Kwantowy efekt rozmiarowy (z języka angielskiego „quantum size effect” - QSE) obserwuje się, gdy ruch elektronu jest ograniczony w co najmniej jednym wymiarze³⁴.

W przypadku trójwymiarowej cząstki QSE zachodzi, gdy promień cząstki jest mniejszy od promienia Bohra (R_B), którego definiuje się jako odległość pomiędzy elektronem, a dziurą³⁵. Promień Bohra można wyliczyć ze wzoru (4.1):

$$R_B = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (4.1)$$

gdzie: ϵ - przenikalność elektryczna półprzewodnika, ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni, $\hbar$ - stała Plancka podzielona przez 2π , m_0 - masa spoczynkowa elektronu, m_e^* oraz m_h^* to efektywne masy elektronu i dziury wyrażane za pomocą m_0 . W przypadku dwuwymiarowej warstwy rozmiarem ograniczającym ruch elektronów jest grubość warstwy, a dla jednowymiarowego „druku” będzie to jego średnica.

W półprzewodnikowych materiałach polikrystalicznych na granicach ziaren często dochodzi do zmian orientacji krystalograficznej krystalitów, co może być powodem powstania bariery potencjału na granicach ziaren. W temperaturze pokojowej i w przypadku braku zewnętrznych pól elektrycznych elektron nie może wyjść za granicę cząstki. Elektron w cząstce zachowuje się jak elektron w studni potencjału o szerokości L , odpowiadając rozmiarowi cząstki. W celu opisanie energii pasma wzbronionego, cząstkę należy rozważyć w analogii do zagadnienia „cząstki w pudle potencjału”³⁶. W przypadku jednowymiarowym elektron może poruszać się tylko wzdłuż jednej linii pomiędzy nieskończonymi barierami potencjału. Ściany jednowymiarowej studni potencjału mogą zostać oznaczone jako obszary przestrzeni z nieskończonym potencjałem. Energia potencjalna w tym modelu dana jest jako:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \in (0; L) \\ \infty & x \in (-\infty; 0) \cup (L; +\infty), \end{cases} \quad (4.2)$$

Zerowanie się potencjału wewnątrz studni powoduje, że na elektron wewnątrz studni nie działają żadne siły. Zatem hamiltonian ma postać:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad (4.3)$$

gdzie: $\hbar$ - stała Plancka podzielona przez 2π , m - masa cząstki. Równanie Schrödingera wygląda następująco:

$$\hat{H}\Psi = E \cdot \Psi, \quad (4.4)$$

gdzie Ψ - funkcja falowa. Rozwiązania ogólne takiego równania mają postać:

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} = a\cos(kx) + b\sin(kx), \quad (4.5)$$

gdzie: k - liczba falowa, A , B , a , b – liczby zespolone. Po wstawieniu (4.5) do (4.4) otrzymujemy:

$$\hat{H}\Psi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \cdot \Psi, \quad (4.6)$$

Z porównania (4.4) i (4.6) otrzymujemy, że:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (4.7)$$

Dla funkcji falowej muszą być spełnione warunki brzegowe, ponieważ funkcja falowa musi zniknąć poza tym przedziałem $(0 ; L)$:

$$\begin{cases} \Psi(0) = 0 \\ \Psi(L) = 0, \end{cases} \quad (4.8)$$

Korzystając z równania (4.5): $\Psi(x) = a\cos(kx) + b\sin(kx)$ oraz warunków (4.8) dostajemy, że:

$$kL = \pi n, \quad (4.9)$$

Gdzie: n - liczba naturalna oznaczająca kolejne stany. Łącząc równanie (4.7) oraz (4.9) otrzymujemy skwantowaną energię elektronu E :

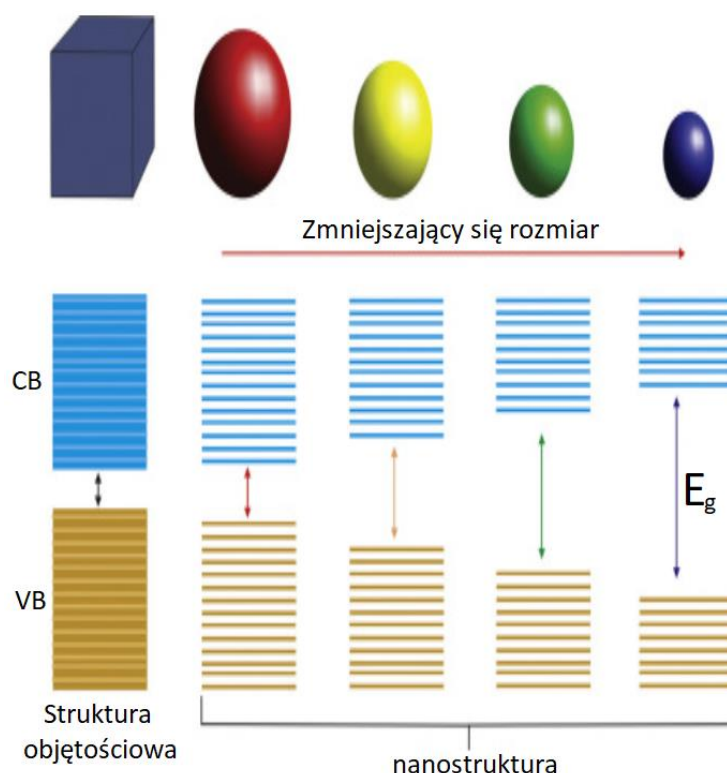
$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2, \quad (4.10)$$

Z równania (4.10) wynika, że wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru cząstek L (wielkość odpowiadająca szerokości studni potencjału) rośnie energia pasma wzbronionego, czyli szerokości przerwy energetycznej (E_g).

Elektrony w atomie są opisywane przez studnię potencjału z nieskończonymi barierami potencjału o rozmiarze atomu. Podobnie elektrony w nanocząstce mogą być modelowane przez studnię potencjału z nieskończonymi barierami potencjału. W podobny sposób opisuje się studnię potencjału dla dziur w paśmie walencyjnym przyjmując analogiczny hamiltonian (4.3). Schematycznie skutek zmniejszenia rozmiaru

cząstki jest pokazany na Rysunku 3 poprzez wzrost energii dna pasma przewodnictwa (CB) i zmniejszenie energii pasma walencyjnego (VB). Takie zachowanie się pasm CB oraz VB nie jest standardowym zjawiskiem obowiązującym dla wszystkich materiałów. Szerokość przerwy energetycznej E_g rośnie wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów cząstki, również gdy np. wzrasta energia dna pasma walencyjnego przy jednoczesnym braku zmiany położenia pasma walencyjnego. Takie zachowanie pasm jest obserwowane min. dla nanocząstek CdSe³⁷, CdS³⁸, CdTe³⁹, ZnO⁴⁰ oraz MoS₂⁴¹. Jest to wyjaśniane m. in. poprzez różnicę w efektywnych masach elektronów i dziur⁴².

Kwantowanie energii elektronów może dotyczyć tylko jednego kierunku, podczas gdy w pozostałych kierunkach ruch elektronów nie ma żadnych ograniczeń. W takim przypadku całkowita energia elektronów ma widmo dyskretnie - ciągłe. W ciałach stałych kwantowy efekt rozmiarowy może zachodzić w trzech wymiarach (np. nanokrystality, kropki kwantowe). Pozostałe trzy możliwości uwięzienia kwantowego to³⁴: dwuwymiarowe (np. błony kwantowe), jednowymiarowe (np. druty kwantowe).



Rysunek 3 Zależność szerokości przerwy energetycznej (E_g) od rozmiaru cząstki⁴³, gdzie CB - poziom przewodnictwa, VB - poziom walencyjny.

Dla większości półprzewodników R_B wynosi od kilku do kilkudziesięciu nanometrów (dla PbSe wynosi nawet 46 nm⁴⁴). W przypadku TiO₂ R_B wynosi około 1 nm, a niektóre źródła podają nawet mniejszą wartość⁴⁵. Dla MoS₂ R_B często podawane jest jako w przedziale 2 nm - 3 nm^{46,47,48}. Są także prace, w których efekty kwantowe w MoS₂ odnotowano dla cząstek, których rozmiar przekracza $2R_B$ ^{49,50}.

W półprzewodniku QSE objawia się tym, że E_g badanego półprzewodnika jest większe w stosunku do E_g półprzewodnika objętościowego (Rysunek 3). Model pasm hiperbolicznych (HBA) oraz model mas efektywnych (EMA) opisują zmianę E_g w zależności od średniego rozmiaru krystalitów. Równanie (4.10) opisuje zależność energii pasma wzbronionego w zależności od szerokości studni potencjału L poprzez użycie hamiltonianu opisanego równaniem (4.3). W modelu EMA⁵¹ szerokość przerwy energetycznej wyprowadza się z równania Schroedingera zakładając hamiltonian analogiczny do hamiltonianu używanego przy opisie atomu wodoru⁵². Zakłada się również, że funkcje falowe dla elektronów i dziur mogą być odseparowane. Rozwiązując równanie Schroedingera dla pary elektron - dziura ograniczonych w cząstce o promieniu d dostaje się wzór (4.11):

$$E_g(d) = E_{g,bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2d^2 m_0} \cdot \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon d} + \text{czynniki polaryzacji}, \quad (4.11)$$

gdzie: $E_{g,bulk}$ - szerokość przerwy energetycznej materiału objętościowego, ϵ - stała dielektryczna, d - średni promień krystalitów (połowa średniego rozmiaru krystalitów), m_0 - spoczynkowa masa elektronu, m_e^* oraz m_h^* to efektywne masy elektronu i dziury wyrażane za pomocą m_0 . Drugi czynnik $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2d^2} \cdot \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right]$ reprezentuje energię kinetyczną elektronów i dziur, która wzrasta wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru cząstek. Trzeci czynnik $\frac{1.8e^2}{\epsilon d}$ odpowiada za oddziaływania kulombowskie, które stabilizuje parę elektron - dziura. Ostatni czynnik - energia polaryzacji dotyczy korelacji między dwoma cząstkami. Czynnik polaryzacji jest bardzo mały w stosunku do pozostałych i najczęściej się go pomija^{53,54}.

Założenia na których opiera się model EMA ograniczają zastosowania tego modelu powodując, że nie zawsze poprawnie odwzorowana jest zależność szerokości przerwy

energetycznej w zależności od rozmiaru krystalitów, co pokazano w literaturze na przykład dla PbS^{53} . Model HBA⁵⁵ został opracowany na podstawie modelu EMA oraz dwóch głównych założeń. Zgodnie z pierwszym założeniem przyjmuje się, że wzbudzenie sieci półprzewodnika obejmuje przeniesienie ładunku z anionu do kationu (np. z S^- do Pb^+), kosztem energii równej przerwie energetycznej. Drugim założeniem na którym opiera się HBA jest to, że do obliczania szerokości przerwy energetycznej ważne są tylko dwa pasma - te, które w strefie Brillouina odpowiadają najwyższemu pasmowi walencyjnemu i najniższemu pasmowi przewodnictwa. Na podstawie tych założeń można pokazać, że energia $E(k)$ pasma walencyjnego i przewodnictwa jest przybliżana hiperbolą oraz dąży do przybliżenia parabolicznego w pobliżu punktu L strefy Brillouina. Podobnie jak w modelu EMA, w modelu HBA szerokość przerwy energetycznej rośnie wraz ze zmniejszaniem rozmiaru krystalitów. Zależność szerokości przerwy energetycznej od średniej wielkości krystalitów w modelu HBA opisana jest równaniem (4.12):

$$E_g(d) = \sqrt{E_{g,bulk}^2 + \frac{\hbar^2 E_{g,bulk} \pi^2}{m_0 d^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)}, \quad (4.12)$$

gdzie: $E_{g,bulk}$ - szerokość przerwy energetycznej materiału objętościowego, m_0 - spoczynkowa masa elektronu, m_e^* oraz m_h^* to efektywne masy elektronu i dziury wyrażane za pomocą m_0 , d - średni promień krystalitów (połowa średniego rozmiaru krystalitów).

Zarówno model EMA jak i HBA przewidują zmianę szerokości przerwy energetycznej w zależności od promienia krystalitu d : im mniejszy promień krystalitu, tym większa szerokość przerwy energetycznej. W literaturze zasugerowano, że modele mogą niedostatecznie dobrze odzwierciedlać zmianę E_g w zależności od d dla bardzo małych promieni krystalitów (mniejszych od około 1 nm)⁵³.

4.3. Heterozłącza na bazie MoS₂ oraz TiO₂

Ogniwa fotowoltaiczne mogą być zbudowane z różnego typu półprzewodników. Na podstawie zestawienia zawierającego ogniwa słoneczne o największej wydajności, zmierzone w instytucie badawczym NREL (National Renewable Energy Laboratory), rządowym laboratorium Departamentu Energii Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej, możemy wyróżnić 5 grup ogniw słonecznych: ogniwa wielozłączowe (ang. Multijunction cells), ogniwa jednozłączowe na bazie arsenku galu (ang. Single-junction gallium arsenide cells), krystaliczne ogniwa krzemowe (ang. Crystalline silicon cells), ogniwa cienkowarstwowe (ang. Thin-film technologies) oraz wschodząca technologie fotowoltaiczne. (ang. Emerging photovoltaics)⁵⁶.

Ogniwa fotowoltaiczne będące tematem niniejszej pracy można zaliczyć do grupy wschodzących technologii fotowoltaicznych, do której zalicza się ogniwa: barwnikowe, perowskitowe, organiczne czy też właśnie ogniwa hybrydowe zbudowane z materiałów nieorganicznych i organicznych. Częścią nieorganiczną w badanym ogniwie jest heterozłącze MoS₂ i TiO₂, natomiast częścią organiczną jest polimer przewodzący poly (3 - hexylthiophene) (P3HT).

Materiałom wchodzącym w skład ogniwa fotowoltaicznego stawia się szereg wymagań. Półprzewodniki muszą absorbować w szerokim zakresie światło widzialne, mieć niską rekombinację generowanych nośników, być odporne na wysoką temperaturę pracy, wilgotność. Materiały powinny być nietoksyczne, tanie oraz stabilne w czasie. Dwutlenek tytanu (TiO₂) to półprzewodnik typu n, który ze względu na powszechność i ogólnodostępność jest materiałem często wybieranym jako komponent ogniwa słonecznego^{57,58}. Jednakże, duża przerwa TiO₂ (3,2 eV dla anatazu) powoduje, że ten półprzewodnik słabo absorbuje światło w zakresie widzialnym. Zatem jako drugi składnik heterozłącza wybrano MoS₂, półprzewodnik typu p. Cienkowarstwowy MoS₂ absorbuje światło w zakresie widzialnym oraz posiada położenie pasm energetycznych w stosunku do TiO₂ pozwalające na działanie ogniwa słonecznego⁵⁹.

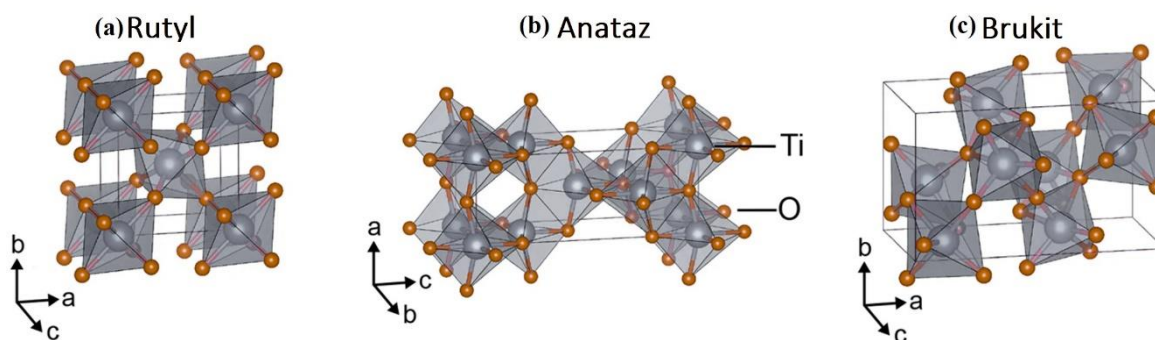
4.3.1. Własności TiO_2

TiO_2 jest stosowany min. do produkcji fotoanod, filtrów do usuwania zanieczyszczeń z wody, sensorów w sondzie lambda, kondensatorów, ogniw nanokrystalicznych oraz baterii słonecznych, lakierów, cementu czy jako katalizator do syntez organicznych⁶⁰. Ten materiał występujący najczęściej w postaci białego proszku posiada trzy główne odmiany polimorficzne: rutyl, anataz oraz brukit.

Rutyl jest najbardziej stabilną formą TiO_2 zbudowaną z równoległych łańcuchów oktaedrów, z których każdy łączy się z ośmioma sąsiednimi, takimi samymi jednostkami (Rysunek 4a). Każdy atom Ti jest otoczony sześcioma jonami tlenkowymi, tworząc w ten sposób naroża ośmiościanu. Komórka elementarna sieci rutylu ma kształt prostopadłościanu o następujących parametrach: $a = 0,459 \text{ nm}$; $b = 0,459 \text{ nm}$; $c = 0,295 \text{ nm}$ ⁶¹. Kryształy rutylu wykazują dwójłomność oraz charakteryzują się relatywnie dużym współczynnikiem załamania światła ($n_0 = 2,616$)⁶². Szerokość przerwy energetycznej rutylu wynosi około $3,0 \text{ eV}$ ⁶³, co powoduje, że ten materiał słabo absorbuje światło w zakresie widzialnym. Rutyl występuje w skałach magmowych i metamorficznych, w Polsce jest spotykany na Dolnym Śląsku, w Tatrach, Pieninach, Górach Sowich.

Anataz (Rysunek 4b) w naturalnych postaciach jest biały lub przeźroczysty. Anataz również krystalizuje w układzie tetragonalnym, o parametrach komórki elementarnej: $a = 0,378 \text{ nm}$; $b = 0,378 \text{ nm}$; $c = 0,951 \text{ nm}$. W wielu procesach TiO_2 formuje się najpierw w postaci anatazu, w wyższych temperaturach przechodząc w rutyl⁶⁴. Ta przemiana jest nieodwracalna i zachodzi jedynie w wyższych temperaturach ($500 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$) oraz ciśnieniu atmosferycznym⁶⁵. Charakteryzuje się większą porowatością, zatem większym rozwinięciem powierzchni właściwej. Szerokość przerwy energetycznej anatazu wynosi $3,2 \text{ eV}$ ⁶⁶. Wielkość ta nie zmienia się znacząco wraz ze zmianą rozmiarów krystalitów, ponieważ ze względu na bardzo mały promień Bohra (poniżej 1 nm) nie zauważa się rozmiarowego efektu kwantowego w TiO_2 . Anataz wykazuje dużo większą efektywność w procesach fotokatalitycznych w porównaniu do rutylu choć nie ma jednoznacznego naukowego wyjaśnienia tej różnicy⁶⁷. Gęstość anatazu wynosi $3,78 \text{ g/cm}^3$, a współczynnik załamania $2,6$ ⁶⁸. Podobnie jak rutyl, występuje w skałach magmowych i metamorficznych.

Brukity jest najrzadziej występującą formą TiO_2 . Brukity ma większą objętość komórki elementarnej niż anatazy lub rutylu, ponieważ zawiera 8 grup TiO_2 na komórkę elementarną, w porównaniu z czterema dla anatazu i 2 dla rutylu (Rysunek 4c). Należy do romboedrycznego układu o parametrach komórki elementarnej: $a = 0,546 \text{ nm}$, $b = 0,918 \text{ nm}$ i $c = 0,514 \text{ nm}$ ⁶⁰. Szerokość przerwy energetycznej w brukicie wynosi około $3,0 \text{ eV}$ ⁶⁸ co jest wartością porównywalną do E_g rutylu. Podobnie jak anatazy, brukity w wyższych temperaturach przechodzi w rutyl, choć samo przejście zachodzi szybciej niż w przypadku anatazu. Brukity wiele własności fizykochemicznych takich jak gęstość ($4,12 \text{ g/cm}^3$) czy współczynnik załamania światła (2,5) ma pomiędzy anatazem i rutylem⁶⁹. Brukity jest składnikiem skał krystalicznych, powstaje też jako produkt rozkładu innych minerałów zawierających Ti.



Rysunek 4 Struktury komórki elementarnej a) rutylu, b) anatazu oraz c) brukitu⁷⁰.

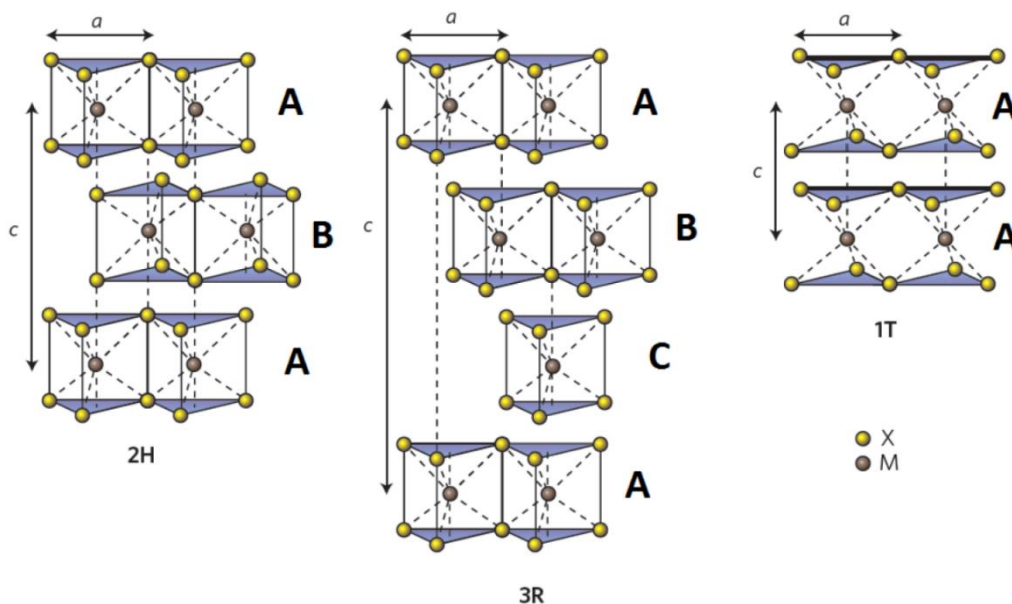
4.3.2. Własności MoS_2

MoS_2 jest półprzewodnikowym, nieorganicznym związkiem chemicznym z grupy siarczków. Ze względu na swoje własności, min. odporność na wysoką temperaturę stosowany jest głównie jako smar, katalizator lub pokrycie pocisków⁷¹. Materiał ten jest niesprężysty, o bardzo niskiej twardości w skali Mohsa⁷². Ze względu na możliwość zmiany przerwy energetycznej ze skośnej na prostą MoS_2 (zjawisko opisane jest w dalszej części tego rozdziału) zaczęto stosować w aplikacjach fotowoltaicznych¹⁷, elektrycznych⁷³ oraz optoelektrycznych⁷⁴. Cienkowarstwowe MoS_2 może być otrzymywane m. in. takimi metodami jak:

- z kryształów molibdenitu poprzez eksfoliację⁷⁵,
- w reakcji molibdenu z siarką w wysokiej temperaturze i przy zmniejszonym ciśnieniu (750 °C oraz 1 kPa)⁷⁶,
- poprzez fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD)⁷⁷,
- w procesie rozpylania magnetronowego⁷⁸.

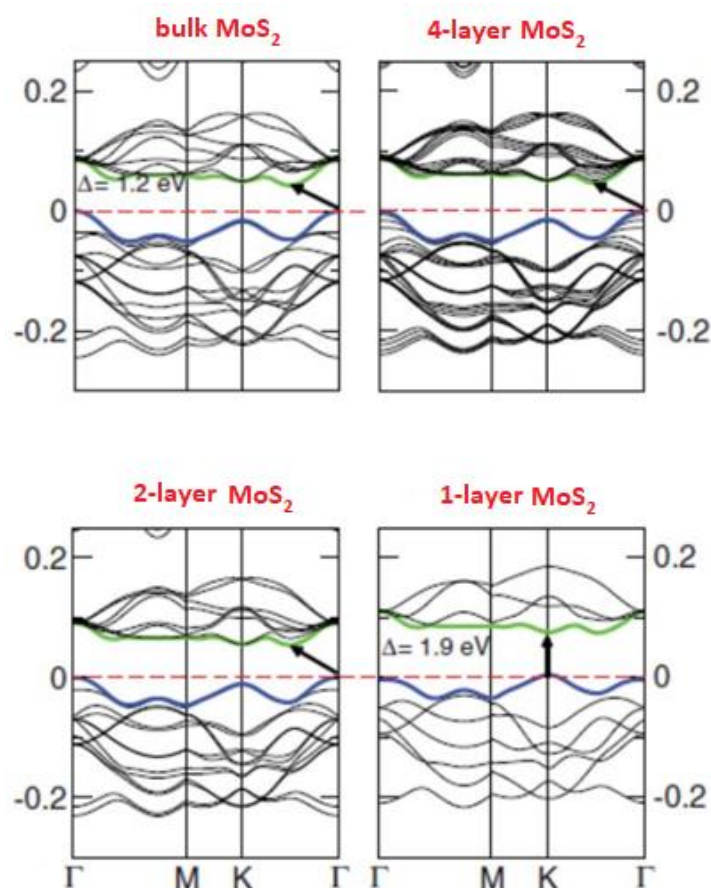
MoS₂ należy do rodziny dichalkogenków metali przejściowych (TMDs)⁷⁹. Są to materiały powstałe w wyniku kombinacji atomu metalu przejściowego (Mo, V, Ta, W, Re, ...) z chalkogenkiem (S, Te, Se, ...) jak np.: WS₂, MoSe₂, WSe₂ lub MoTe₂. Mogą przyjąć formę izolatora, półprzewodnika, a także metalu. Wiele spośród półprzewodnikowych TMDs tak jak MoS₂ zawiera warstwowe struktury Van der Waalsa powodując, że pojedyncze warstwy można otrzymać nawet przy pomocy taśmy klejącej, czyli dokładnie tak jak pierwszy raz otrzymano jedną warstwę grafitu czyli - grafen⁸⁰. Grafen ze względu na swoje unikatowe własności (np. jest bardzo dobrym przewodnikiem ciepła oraz elektryczności, jego wytrzymałość na rozciąganie jest ponad 100 razy większa od stali o tej samej grubości, itd.)⁸¹ stał się podmiotem badań wielu naukowców. Jednakże warstwowy MoS₂ ma istotną przewagę nad grafenem: charakteryzuje się obecnością przerwy energetycznej, co jest szczególnie ważne ze względu na zastosowania w elektronice.

Dwusiarczek molibdenu zbudowany jest z heksagonalnej warstwy atomów molibdenu umieszczonej pomiędzy dwiema heksagonalnymi warstwami atomów siarki⁸². MoS₂ występuje w 3 głównych odmianach krystalicznych: 1T, 2H oraz 3R⁸³ (Rysunek 5). Faza 2H jest najbardziej stabilna spośród wszystkich rodzajów, a 1T i 3R są metastabilne. W odmianie 2H każdy atom molibdenu połączony jest z 6 atomami siarki i ułożony w koordynacji trygonalnej z dwoma płaszczyznami S – Mo – S na komórkę elementarną. Podobnie postać 3R jest ułożona w koordynacji trygonalnej tylko z aż trzema płaszczyznami S – Mo – S na komórkę elementarną wzdłuż osi „c”. W przyrodzie MoS₂ występuje forma heksagonalna 2H oraz trygonalna 2R, choć ze względu na stabilność ta pierwsza jest dużo popularniejsza.



Rysunek 5 Trzy główne odmiany krystaliczne MoS₂ (M - atom molibdenu, X - atom siarki)⁸⁴.

Objętościowy MoS₂ jest materiałem półprzewodnikowym z dominującą skośną przerwą energetyczną o wartości około 1,2 eV^{85,86}. Wraz ze zmniejszaniem grubości warstwy MoS₂ przerwa energetyczna przechodzi ze skośnej w prostą i wartość E_g wzrasta do około 1,9 eV. Wzrost E_g związany jest z kwantowym efektem rozmiarowym, który zachodzi w MoS₂. Rysunek 6 przedstawia strukturę pasmową warstwowego MoS₂ o różnej grubości. Zarówno w materiale objętościowym jak i monowarstwie istnieje niezerowe prawdopodobieństwo przejścia prostego oraz skośnego⁸⁷ (Rysunek 6). W objętościowym MoS₂ dominuje przejście skośne. Wraz zmniejszeniem ilości warstw w materiale rośnie wartość szerokości przerwy energetycznej przejścia skośnego. Dla jednej warstwy różnica pomiędzy dnem pasma walencyjnego a maksimum pasma przewodnictwa dla przejścia skośnego jest większa niż dla przejścia prostego. Zatem dla monowarstwy najbardziej prawdopodobna jest przerwa energetyczna z przejściem prostym, która jest zlokalizowana w punkcie K strefy Brillouina. Warto również zauważyć, że poziom walencyjny (VB) w MoS₂ praktycznie nie zależy od grubości materiału, a co za tym idzie od rodzaju przejścia co również udowodniono w innej pracy⁸⁸.



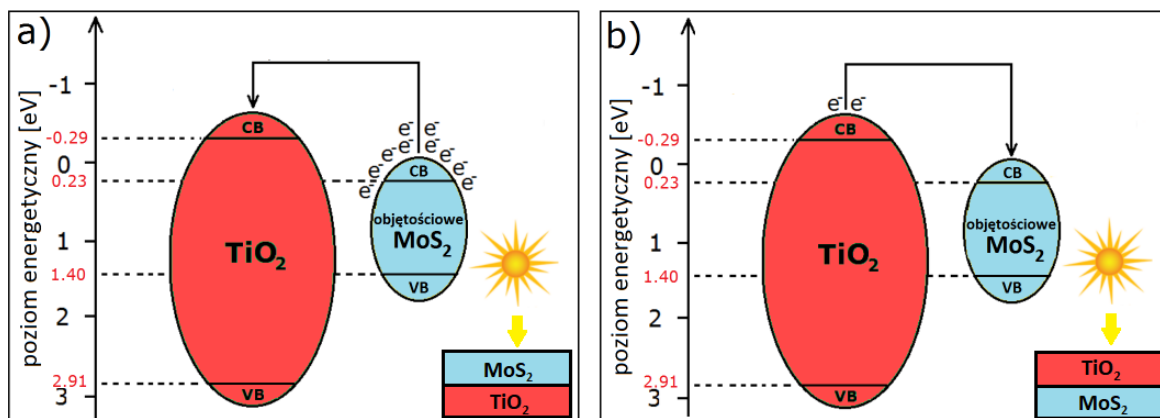
Rysunek 6 Struktura pasmowa warstw różnej grubości dwusiarczku molibdenu⁸⁹.

4.5. Poziomy energetyczne w heterozłączu MoS₂ – TiO₂

W MoS₂ ograniczony może być jeden wymiar np. poprzez zmniejszanie grubości warstwy, a także kilka wymiarów jak w przypadku kropek kwantowych lub nanostruktur⁹⁰. W MoS₂ odnotowuje się kwantowy efekt rozmiarowy czyli zależność szerokości przerwy energetycznej od ilości warstw MoS₂ lub od rozmiarów krystalitów^{88,89}. W TiO₂ ze względu na bardzo mały promień Bohra (mniej niż 1 nm), ten efekt jest praktycznie pomijalny⁴⁵. Zatem wzajemne położenie poziomów energetycznych w tych materiałach będzie zależało przede wszystkim od rozmiaru krystalitów MoS₂ oraz od formy występowania TiO₂ (rutyl, anataz, brukit).

Rysunek 7 przedstawia konfigurację poziomów energetycznych w heterozłączu na bazie MoS_2 oraz TiO_2 , w którym zakłada się duży rozmiar ziaren MoS_2 (objętościowe MoS_2)⁹⁹. Pisząc „duży rozmiar MoS_2 ” założono, że jest on większy od promienia Bohra, a efekty kwantowe są pomijalne. W takim przypadku szerokość przerwy energetycznej w MoS_2 wynosi około 1,2 eV, a TiO_2 (anataz) około 3,2 eV.

Rozpatrzmy heterozłącze planarne $\text{TiO}_2 / \text{MoS}_2$ pokazane na Rysunku 7a, w którym warstwa MoS_2 jest ponad warstwą TiO_2 . Oznaczenie typu: $\text{TiO}_2 / \text{MoS}_2$ oznacza, że układ jest oświetlany od strony MoS_2 . MoS_2 absorbuje światło w zakresie widzialnym, ale wzbudzone elektrony z małym prawdopodobieństwem przejdą do CB TiO_2 (ponieważ CB dla MoS_2 jest poniżej CB dla TiO_2). Rysunek 7b pokazuje planarne heterozłącze $\text{MoS}_2 / \text{TiO}_2$, w którym warstwa TiO_2 jest ponad warstwą MoS_2 . TiO_2 ze względu na dużą szerokość przerwy energetycznej bardzo słabo absorbuje promieniowanie świetlne w zakresie widzialnym. Natomiast jeśli już dojdzie do wzbudzenia elektronu w TiO_2 , to on z łatwością przechodzi do CB MoS_2 (ponieważ CB dla TiO_2 jest powyżej CB MoS_2).



Rysunek 7 Diagram poziomów energetycznych oraz transportu elektronów

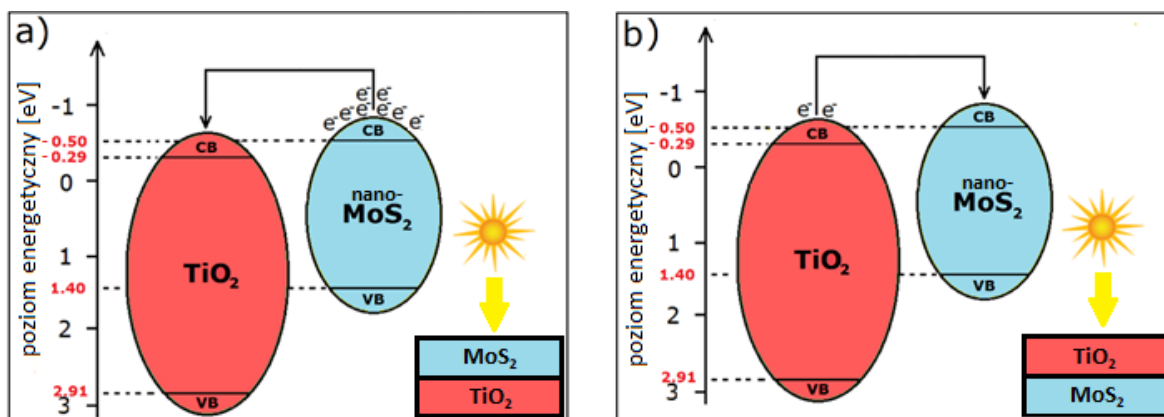
w (a) heterozłączu planarnym $\text{TiO}_2 / \text{MoS}_2$

(b) heterozłączu planarnym $\text{MoS}_2 / \text{TiO}_2$ względem normalnej elektrody wodorowej NHE⁹⁹.

Rozpatrzmy teraz sytuację podobnych heterozłączy z tą różnicą, że ziarna MoS_2 będą takich rozmiarów, dla których zachodzi kwantowy efekt rozmiarowy (Rysunek 8). Dla uproszczenia nazwano to „nano - MoS_2 ”. Gdy maleje rozmiar ziaren MoS_2 , to rośnie szerokość przerwy energetycznej. To prowadzi do wzrostu poziomu CB MoS_2 , ponieważ

zostało wykazane, że poziom VB nie zależy od szerokości przerwy energetycznej, a co za tym idzie od rozmiaru⁸⁸.

W przypadku konfiguracji heterozłącza planarnego TiO_2 / MoS_2 pokazanego na Rysunku 8a wzbudzone elektrony z dużym prawdopodobieństwem przejdą do CB TiO_2 , ponieważ CB MoS_2 jest w rozpatrywanym przypadku powyżej CB TiO_2 . Dla heterozłącza planarnego MoS_2 / TiO_2 (Rysunek 8b) jest niewiele elektronów w paśmie przewodnictwa TiO_2 (ponieważ TiO_2 jest słabym absorbentem), które dodatkowo z małym prawdopodobieństwem mogą przejść do CB MoS_2 . Może to spowodować, że ogniwo oparte na tym złączu nie będzie działało.



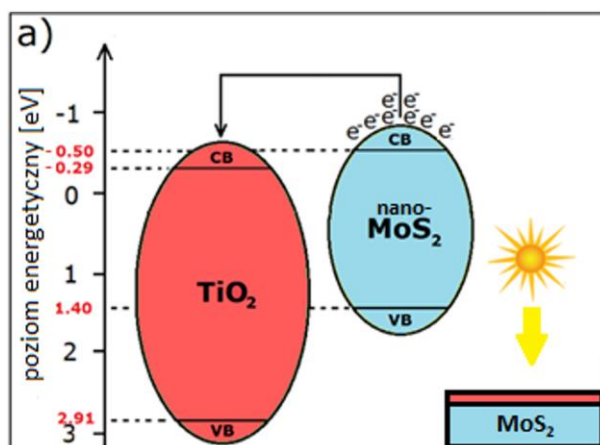
Rysunek 8 Diagram poziomów energetycznych oraz transportu elektronów

w (a) heterozłączu planarnym TiO_2 / MoS_2

(b) heterozłączu planarnym MoS_2 / TiO_2 względem normalnej elektrody wodorowej NHE w przypadku zajścia rozmiarowego efektu kwantowego w MoS_2 ⁹⁹.

Ze względu na to, że TiO_2 słabo absorbuje światło w zakresie widzialnym, to w przypadku cienkiej warstwy TiO_2 promieniowanie świetlne będzie niemal w całości przepuszczane do kolejnej warstwy. Wtedy absorpcja w przypadku heterozłącza MoS_2 / TiO_2 zachodzi w MoS_2 . Analiza poziomów energetycznych w heterozłączu planarnym MoS_2 / TiO_2 w przypadku słabej absorpcji TiO_2 jest pokazana na Rysunku 9. Cienka warstwa TiO_2 (Rysunek 9) jest transparentna i promieniowanie świetlne niemal w całości przechodzi do kolejnej warstwy, czyli MoS_2 . Absorpcja światła zachodzi w MoS_2 (oraz w ewentualnych dalszych warstwach układu). Zajście rozmiarowego efektu kwantowego w MoS_2 jest kluczowe, aby złącze działało poprawnie. Z przedstawionych

heterozłączy tylko dwa dają realne szanse na to, żeby ogniwo działało poprawnie: TiO_2 / MoS_2 (Rysunek 8a) oraz MoS_2 / TiO_2 (Rysunek 9), ale tylko przy założeniu, że warstwa TiO_2 jest na tyle cienka, że TiO_2 nie absorbuje światła i absorpcja światła zachodzi w MoS_2 (oraz w ewentualnych dalszych warstwach układu).



Rysunek 9 Diagram poziomów energetycznych oraz transportu elektronów w heterozłączu planarnym MoS_2 / TiO_2 względem normalnej elektrody wodorowej NHE w przypadku słabej absorpcji TiO_2 oraz zajścia rozmiarowego efektu kwantowego w MoS_2 . Czerwonym kolorem przedstawiono cienką warstwę TiO_2 .

4.6. Ogniwo słoneczne oparte na heterozłączu MoS_2 – TiO_2 oraz polimerze P3HT

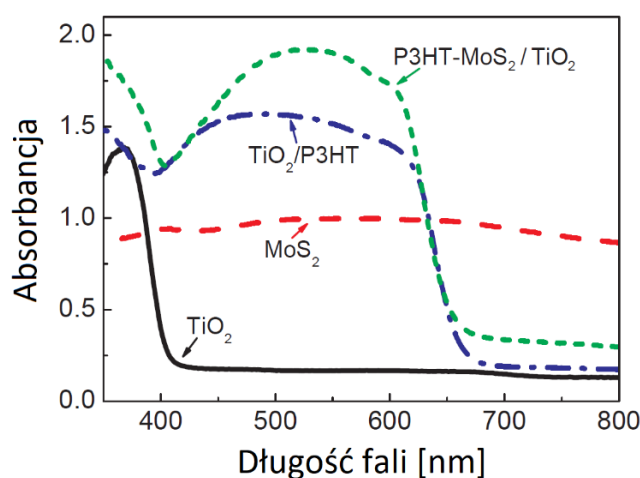
Z analizy przedstawionej w rozdziale 4.5. wynika, że działające ogniwo oparte na MoS_2 oraz TiO_2 musi zawierać warstwę MoS_2 o takiej grubości, aby szerokość przerwy energetycznej MoS_2 wzrosła do wartości około 1,9 eV poprzez kwantowy efekt rozmiarowy. Jednakże, zmniejszenie grubości warstwy materiału absorbującego jakim jest MoS_2 spowoduje, że układ MoS_2 - TiO_2 będzie gorzej absorbował fotony. Dlatego ten układ należy dodatkowo modyfikować materiałem który będzie odpowiadał za absorpcję, a także dopasuje się pod względem poziomów energetycznych do złącza MoS_2 - TiO_2 .

Idealnym materiałem spełniającym powyższe wymogi jest polimer Poli (3 - heksylotiofen) (P3HT)¹⁷. Jest to semikrystaliczny polimer, charakteryzujący się przewodnictwem dziurowym (typu p), dzięki czemu jest stosowany w aktywnych

warstwach organicznych tranzystorów polowych⁹¹. Polimer P3HT w ogniwie słonecznym z heterozłączem $\text{MoS}_2 - \text{TiO}_2$ w spełnia cztery ważne role:

1. P3HT jest materiałem absorbującym światło w zakresie widzialnym

Ze względu na szerokość przerwy energetycznej wynoszącą 1,9 eV^{92, 93}, polimer P3HT jest dobrym absorbentem światła w zakresie widzialnym. Wpływ polimeru P3HT na absorpcję układów z MoS_2 oraz TiO_2 jest pokazany na Rysunku 10⁹⁴. TiO_2 absorbuje tylko w zakresie UV, podczas gdy TiO_2 / P3HT absorbuje światło w zakresie widzialnym z krawędziami absorpcji wynoszącymi około 650 nm co odpowiada szerokości przerwy energetycznej P3HT oraz 380 nm co odpowiada TiO_2 . Absorpcja MoS_2 jest w zakresie promieniowania, w którym absorbuje P3HT. Warto jednak zauważyć, że wartość absorpcji w zakresie 400 – 650 nm dla MoS_2 jest mniejsza niż dla TiO_2 / P3HT (a także mniejsza niż dla MoS_2 - P3HT / TiO_2). Zatem połączenie P3HT z MoS_2 zwiększa absorpcję w zakresie widzialnym w stosunku do czystego MoS_2 co jest zjawiskiem pożądanym w kontekście pracy ogniwa słonecznego.



Rysunek 10 Widma absorpcji dla: TiO_2 , MoS_2 , TiO_2 / P3HT oraz P3HT - MoS_2 / TiO_2 ⁹⁴.

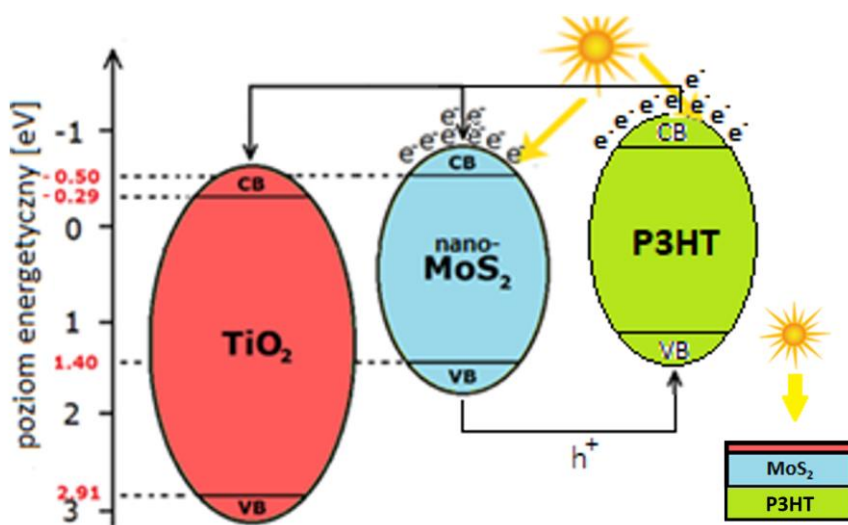
2. P3HT jest bardzo dobrym materiałem transportującym dziury

Polimer P3HT jest szeroko stosowany w badaniach nad ogniwami słonecznymi jako doskonały materiał do transportu dziur^{95,96,97}. Dodatkowo połączenie P3HT z materiałami o przewodnictwie typu n może powodować zwiększenie ruchliwości dziur w warstwie

aktywnej. Oznacza to, że P3HT działa zarówno jako skuteczny przewodnik dziur, jak i absorber fotonów w urządzeniu.

3. P3HT ma odpowiednie poziomy energetyczne w stosunku do MoS_2 / TiO_2

Z rozważań z poprzedniego podrozdziału wynika, że ogniwa słoneczne mają szansę działać tylko w oparciu o układy przedstawione na Rysunku 8a oraz Rysunku 9. W przypadku heterozłącza TiO_2 / MoS_2 przedstawionego na Rysunku 8a, poziomy energetyczne w P3HT nie będą dopasowane do poziomów energetycznych złącza TiO_2 / MoS_2 . Rysunek 11 przedstawia wzajemne położenie pasma walencyjnego i przewodnictwa w złączu P3HT / MoS_2 / TiO_2 ⁹⁴, w którym warstwa TiO_2 jest na tyle cienka, że absorpcja zachodzi w MoS_2 oraz P3HT. W tym przypadku poziomy energetyczne w P3HT, MoS_2 oraz TiO_2 są do siebie dopasowane co umożliwia funkcjonowanie takiego złącza. Elektrony z pasm przewodnictwa P3HT oraz MoS_2 będą transportowane do TiO_2 skąd trafią do elektrody, a dziury będą się przemieszczać w przeciwną stronę.



Rysunek 11 Diagram poziomów energetycznych w złączu planarnym P3HT / MoS_2 / TiO_2 względem normalnej elektrody wodorowej NHE w przypadku zajścia kwantowego efektu rozmiarowego w MoS_2 ⁹⁹ oraz cienkiej warstwy TiO_2 (oznaczonej kolorem czerwonym).

Względne poziomy energetyczne P3HT dodano w oparciu o literaturę^{17,92}.

4.7. Przegląd literaturowy wyników badań dotyczących złączy opartych na MoS₂ i TiO₂

Na dzień dzisiejszy znaleziono kilka publikacji naukowych, w których przedstawione są badania sprawności ogniwa zbudowanego na bazie heterozłącza MoS₂ i TiO₂. Ogniwa zbudowane na bazie MoS₂ i TiO₂ działają w oparciu o różne modyfikacje np. modyfikację interfejsu⁹⁸, dodanie barwnika^{99,100} lub wykorzystanie efektu kwantowego¹⁰⁰ w MoS₂. Modyfikację interfejsu wykonuje się w celu np. zwiększenia powierzchni właściwej, co polepsza pracę złącza⁹⁸. Wykorzystanie barwnika polepsza zdolność do absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym⁹⁹. Efekt kwantowy w MoS₂ powoduje podniesienie poziomu dna pasma przewodnictwa, co ma pozytywny wpływ na pracę złącza poprzez dopasowanie poziomów energetycznych MoS₂ z TiO₂¹⁰⁰.

Jedną z prac opisującą ogniwa barwnikowe jest praca autorstwa W. - H. Jhang, i in., „Interface modification of MoS₂ counter electrode / electrolyte in dye - sensitized solar cells by incorporating TiO₂ nanoparticles”, 2015 r.⁹⁸ Celem tej pracy było osiągnięcie wysokiej wydajności w barwnikowych ogniwach słonecznych, poprzez modyfikację interfejsu elektrody zbudowanej z MoS₂. Zmodyfikowano elektrodę MoS₂ poprzez dodanie do niej cząstek TiO₂ co poskutkowało zwiększeniem aktywności elektrokatalitycznej. Wyniki eksperymentu pokazały, że hybrydowy nanokompozyt na bazie MoS₂ i TiO₂ wpływa na wydajność konwersji fotowoltaicznej poprzez zwiększenie aktywności elektrokatalitycznej i zwiększenie pola powierzchni czynnej, co powoduje zwiększenia prądu zwarcia. Wydajność ogniwa barwnikowego opartego na MoS₂ i TiO₂ wzrosła z 2,54% do 5,08% w stosunku do ogniwa barwnikowego opartego na samym MoS₂. Według autorów pracy największy wpływ na to miał wzrost rozwinięcia powierzchni właściwej materiałów, co poskutkowało zwiększeniem prądu zwarcia.

Ogniwa barwnikowe na bazie MoS₂ i TiO₂ były również opisane w pracy autorstwa Z. He, i in., „Reporting performance in MoS₂ - TiO₂ bilayer and heterojunction films based dye - sensitized photovoltaic devices”, 2016 r.⁹⁹ W tej pracy zbudowano ogniwa barwnikowe z wykorzystaniem trzech różnych fotoanod: dwa heterozłącza planarne (MoS₂ / TiO₂ oraz TiO₂ / MoS₂) oraz jedno objętościowe (MoS₂@TiO₂). Warto podkreślić, że wykorzystano duże cząstki MoS₂, w których nie zachodzi kwantowy efekt rozmiarowy.

W porównaniu do poprzedniej pracy, udało się podwyższyć sprawność z 5,08% do 6,02% dla heterozłącza objętościowego. Ogniwa oparte na heterozłączach planarnych wykazują sprawność 3,93% dla heterozłącza MoS_2 / TiO_2 oraz 0,27% dla heterozłącza TiO_2 / MoS_2 . Na podstawie tych fotoanod zbudowano trzy barwnikowe ogniwa słoneczne. Dużą rolę w działaniu ogniów odegrało wykorzystanie barwnika, który w dużej mierze odpowiadał za absorpcję fotonów. Dodatkowo w heterozłączu objętościowym zwiększono rozwinięcie powierzchni właściwej w stosunku do heterozłączy planarnych. Autorzy tłumaczą że rekombinacja ekscytonów jest ograniczona poprzez skuteczne przechwytywanie elektronów z TiO_2 przez MoS_2 . W użytym MoS_2 nie zachodzi efekt kwantowy, zatem CB MoS_2 jest poniżej CB TiO_2 (tak jak na Rysunku 7). Powoduje to, że wydajność ogniwa słonecznego opartego na heterozłączu MoS_2 / TiO_2 ma wyższą sprawność (3,93%) niż na heterozłączu TiO_2 / MoS_2 (0,27%). Opisane ogniwa nie działałyby bez użycia barwnika.

W wyżej omówionej pracy wykorzystano barwnik jako materiał absorbujący. Naukowcy H. Menon, i in. w pracy „2D - Layered MoS_2 - Incorporated TiO_2 - Nanofiber - Based Dye - Sensitized Solar Cells”, 2018 r.¹⁰⁰ oprócz barwnika postanowili także wykorzystać efekt kwantowy zachodzący w MoS_2 . W tej pracy autorzy wykorzystali cienkie warstwy MoS_2 , aby ułatwić transport elektronów w nanowłóknach TiO_2 w barwnikowych ogniwach słonecznych. Ogniwa barwnikowe, w których wykorzystano 0,1% udziału wagowego MoS_2 wykazuje 6,0% sprawności, co jest wynikiem o 27% lepszym od ogniwa barwnikowego zbudowanego z samego TiO_2 . Autorzy publikacji twierdzą, że sprawność została polepszona poprzez ograniczenie rekombinacji ekscytonów dzięki dodatkowym ścieżkom transportu elektronów spowodowanych przez MoS_2 . Ułatwiło to elektronom dotarcie do elektrody, pomijając stany powierzchniowe TiO_2 , które są główną przyczyną rekombinacji w złączach DSSC na bazie TiO_2 . Zwiększenie procentowej zawartości MoS_2 utrudniało transport elektronów, zatem autorzy pracy ustalili optymalną wagową zawartość MoS_2 w tego typu ogniwach.

W złączach nieorganicznych ze względu na brak barwnika uzyskiwano mniejsze sprawności ogniów opartych na MoS_2 i TiO_2 . W pracy autorstwa M. Shanmugam, i in. „Molybdenum disulphide / titanium dioxide nanocomposite - poly 3 - hexylthiophene bulk heterojunction solar cell”, 2012 r.¹⁷ przedstawiono ogniwa słoneczne zbudowane

z hybrydowego heterozłącza na bazie MoS_2 , TiO_2 oraz polimeru P3HT, jako warstwy absorbującej fotony z przewodnictwem dziurowym. Otrzymane ogniwo słoneczne: P3HT MoS_2 / TiO_2 / ITO / złoto uzyskało 1,3% sprawności. Zauważono, że jakość interfejsów MoS_2 - TiO_2 - P3HT odgrywa kluczową rolę na wydajność ogniw słonecznych z powodu efektu rekombinacji międzyfazowej, czyli połączenia się ekscytonów na granicy faz. Taki wniosek autorzy pracy postawili na podstawie charakterystyki prądowo - napięciowej, gdzie zaobserwowano wysoki prąd nasycenia świadczący o wysokiej jakości granic międzyfazowych. Zaproponowano, że wzbudzenie optyczne zachodzi jednocześnie w MoS_2 i P3HT, a fotoelektrony są wstrzykiwane do CB TiO_2 . Elektrony z CB P3HT mogą być przetransferowane do CB MoS_2 , a stąd do CB TiO_2 . Pracę podsumowano stwierdzeniem, że MoS_2 może być przydatnym materiałem do zastosowań w ogniwach słonecznych o właściwościach fotoelektrycznych dopasowywanych poprzez zmianę grubości warstwy MoS_2 oraz zachodzący kwantowy efekt rozmiarowy w warstwowym MoS_2 .

Kolejną pracą łączącą polimer P3HT z heterozłączem MoS_2 i TiO_2 jest praca autorstwa B. Sun, i in., „Facile fabrication of MoS_2 - P3HT hybrid microheterostructure with enhanced photovoltaic performance in TiO_2 nanorod array based hybrid solar cell”, 2019 r.⁹⁴, w której uzyskano podobną sprawność urządzenia co w wyżej opisanych pracach. W pracy zbudowano i opisywano pracę ogniwa FTO / TiO_2 / MoS_2 - P3HT / PEDOT:PSS / Ag. Badacze uzyskali hybrydową strukturę złącza poprzez wirowe pokrycie warstw TiO_2 mieszaniną MoS_2 - P3HT w chlorobenzolu. W tej pracy MoS_2 oraz polimer P3HT pełniły rolę materiału absorbującego fotony. Z przedstawionych zdjęć SEM wynika, że powierzchnia TiO_2 nie została całkowicie pokryta warstwą MoS_2 - P3HT. Zatem cały układ pokryto warstwą polimeru PEDOT: PSS, aby uniknąć zwarcia między odsłoniętymi nanoprętami TiO_2 a elektrodą Ag. Dzięki dopasowaniu poziomów energetycznych materiały te umożliwiły transport elektronów z MoS_2 i P3HT do CB TiO_2 a następnie do elektrody FTO oraz transport dziur z VB TiO_2 do elektrody Ag. Wyniki tych badań pokazują, że zastosowanie takiej hybrydowej struktury doprowadziło do poprawy właściwości optycznych i poprawy transportu ładunku. Ogniwo słoneczne FTO / TiO_2 / MoS_2 - P3HT / PEDOT:PSS / Ag wykazało wydajność konwersji energii słonecznej wynoszącą 1,28%, co jest o 58% lepszym wynikiem w porównaniu z ogniwem słonecznym opartym na czystym TiO_2 / P3HT.

Kwantowy efekt rozmiarowy zachodzący w MoS_2 został także wykorzystany w pracy T. Du, i in., „ TiO_2 - based solar cells sensitized by chemical - bath - deposited few - layer MoS_2 ”, 2015 r.¹⁰¹, w której autorzy opisali heterostrukturę nieorganicznego ogniwa słonecznego MoS_2 / TiO_2 powstałego poprzez chemiczne osadzanie MoS_2 w matrycy TiO_2 . Jednakże w porównaniu do dwóch poprzednich prac nie użyto polimeru P3HT do transportu dziur, tylko elektrolitu I^- / I_3^- . W pracy wykorzystano kwantowy efekt rozmiarowy zachodzący w MoS_2 . Autorzy podkreślają, że zastosowanie już kilku warstw MoS_2 znaczenie polepszyło absorpcję fotonów w zakresie światła widzialnego, głównie dzięki rozwinięciu powierzchni MoS_2 . Zauważono, że wydajność procesu konwersji można optymalizować w tych układach poprzez wygrzewanie próbek oraz staranne kontrolowanie grubości warstwy MoS_2 . Osiągnięta wydajność ogniwa słonecznego wynosi 1,08%. Poprawne działanie złącza autorzy zawdzięczają utrzymaniu kilkuwarstwowego MoS_2 , tak aby CB MoS_2 było na wyższym poziomie energii niż CB TiO_2 , co umożliwia odpowiedni transfer elektronów i dziur.

Ogniwa słoneczne na bazie MoS_2 i TiO_2 z wykorzystaniem barwnika były również analizowane przez B. A. Kumar i in. w pracy „Computational studies and experimental fabrication of DSSC device assembly on 2D - layered TiO_2 and $\text{MoS}_2@ \text{TiO}_2$ nanomaterials”¹⁰². Autorzy przygotowali nanocząsteczki MoS_2 i TiO_2 metodą hydrotermalną. Fotoanoda zbudowana z nanocząsteczek MoS_2 i TiO_2 została zanurzona w barwniku N719, osuszona i po naniesieniu elektrod cały układ stanowił ogniwo słoneczne. Struktura i skład ogniwa zostały potwierdzone przez badania XRD, Ramana oraz XPS. W tej pracy nie wykorzystywano kwantowego efektu rozmiarowego, zatem CB w MoS_2 był poniżej CB w TiO_2 . Maksymalna uzyskana sprawność tego typu ogniw słonecznych wynosiła 3,3%.

Powyższe prace przedstawiono chronologicznie w postaci Tabeli 1, poczynwszy od prac które ukazały się wcześniej w stosunku do innych z podziałem na typ ogniwa (nieorganiczne / barwnikowe / polimerowe), maksymalną uzyskaną sprawność konwersji ogniwa słonecznego oraz kwestię wykorzystania efektu kwantowego w MoS_2 .

Tabela 1 Podsumowanie wybranych publikacji dotyczących ogniw słonecznych opartych na MoS₂ i TiO₂; użyte skróty: org. - organiczne, nieor. - nieorganiczne; ✓ - wykorzystano zajście QSE w MoS₂; ✗ - nie wykorzystano zajścia QSE w MoS₂.

Publikacja	Rok	Typ ogniwa	Sprawność [%]	Efekt kwantowy w MoS ₂
M. Shanmugam, i in. „Molybdenum disulphide/titanium dioxide nanocomposite - poly 3 - hexylthiophene bulk heterojunction solar cell” ¹⁷	2012	org.	1,3	✓
W. - H. Jhang, i in., „Interface modification of MoS ₂ counter electrode/electrolyte in dye - sensitized solar cells by incorporating TiO ₂ nanoparticles” ⁹⁸	2015	nieor.	5,08	✗
T. Du, i in., „TiO ₂ - based solar cells sensitized by chemical - bath - deposited few - layer MoS ₂ ” ¹⁰¹	2015	nieor.	1,08	✓
Z. He, i in., „Reporting performance in MoS ₂ - TiO ₂ bilayer and heterojunction films based dye-sensitized photovoltaic devices” ⁹⁹	2016	nieor.	6,02	✗
H. Menon, i in., „2D-Layered MoS ₂ - Incorporated TiO ₂ – Nanofiber - Based Dye - Sensitized Solar Cells” ¹⁰⁰	2018	org.	6,0	✓
B. Sun, i in., „Facile fabrication of MoS ₂ - P3HT hybrid microheterostructure with enhanced photovoltaic performance in TiO ₂ nanorod array based hybrid solar cell” ⁹⁴	2019	org.	1,28	✓
B. A. Kumar i in., „Computational studies and experimental fabrication of DSSC device assembly on 2D - layered TiO ₂ and MoS ₂ @TiO ₂ nanomaterials” ¹⁰²	2022	org.	3,3	✗

5. Część eksperymentalna

5.1. Sposób przygotowania próbek

5.1.1. Wytworzone serie próbek

W trakcie prac związanych z doktoratem wytworzono łącznie ponad 100 próbek na różnych podłożach. Spora część spośród nich służyła do testów. Pozostała część próbek została wykorzystana do badań, których wyniki przedstawiono w rozdziale 7, a dyskusję wyników w rozdziale 9. W niniejszej pracy doktorskiej wytwarzano trzy serie próbek:

1. Cienkie warstwy MoS_2 różniące się grubością od 1,5 nm do 24 nm w celu analizy kwantowego efektu rozmiarowego (SERIA 1).
2. Heterozłącza planarne MoS_2 / TiO_2 wraz z układami referencyjnymi w celu zbadania sprawności ogniwa słonecznego (SERIA 2).
3. Heterozłącza objętościowego $\text{MoS}_2@ \text{TiO}_2$ wraz z układami referencyjnymi w celu zbadania sprawności ogniwa słonecznego (SERIA 3).

Parametry procesów rozpylania (moc przykładaną do targetu, szybkość nanoszenia materiału, przepływ argonu, ciśnienie w trakcie procesu, czas nanoszenia oraz grubość próbki) dla każdej serii próbek przedstawiono w Tabeli 2. Przepływ argonu dla każdego procesu był ustalony i wynosił 50 sccm. Ciśnienie bazowe (przed rozpoczęciem procesu) było rzędu 10^{-8} Tr, a w trakcie procesów wynosiło około $3,2 \cdot 10^{-3}$ Tr.

W dalszej części pracy używano nazw skróconych w przypadku heterozłączy planarnych MoS_2 / TiO_2 jest to MT (np. M4T22 oznacza heterozłącze MoS_2 / TiO_2 zawierające warstwę MoS_2 o grubości 4 nm oraz warstwę TiO_2 o grubości 22 nm), a w przypadku heterozłączy objętościowych $\text{MoS}_2@ \text{TiO}_2$: M@T (np. M@T: 7 nm oznacza heterozłącze objętościowe na bazie MoS_2 oraz TiO_2 o grubości 7 nm).

Tabela 2 Parametry procesów rozpylania magnetronowego nanoszenia cienkich warstw

MoS₂ (SERIA 1), heterozłłączy planarnych MoS₂/TiO₂ (SERIA 2)

oraz heterozłłączy objętościowych MoS₂@TiO₂ (SERIA 3). Użyto nazw skróconych:

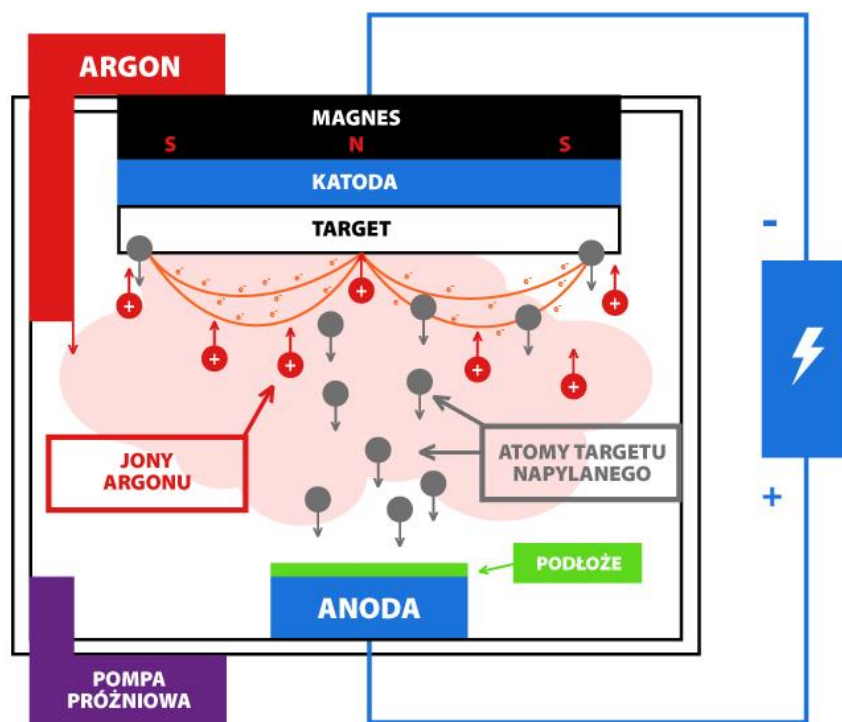
w przypadku heterozłłączy planarnych MoS₂/TiO₂ jest to MT,

a w przypadku heterozłłączy objętościowych MoS₂@TiO₂: M@T.

Nazwa próbki	Moc [W]	Szybkość nanoszenia [Å/s]	Grubość [nm]
MoS ₂ : 1,5 nm	150	1,0	1,5
MoS ₂ : 3 nm	150	1,0	3
MoS ₂ : 6 nm	150	1,0	6
MoS ₂ : 12 nm	150	1,0	12
MoS ₂ : 24 nm	150	1,0	24
M2T22	150/270	1,0 / 0,45	2 / 22
M4T22	150/270	1,0 / 0,45	4 / 22
M8T22	150/270	1,0 / 0,45	8 / 22
M12T22	150/270	1,0 / 0,45	12 / 22
M16T22	150/270	1,0 / 0,45	16 / 22
M32T22	150/270	1,0 / 0,45	32 / 22
M8	150	1,0	8
T22	270	0,45	22
M@T: 3,5 nm	90/270	0,45 / 0,45	3,5
M@T: 7 nm	90/270	0,45 / 0,45	7
M@T: 14 nm	90/270	0,45 / 0,45	14
M@T: 28 nm	90/270	0,45 / 0,45	28
M@T: 56 nm	90/270	0,45 / 0,45	56

5.1.2. Metoda rozpylania magnetronowego

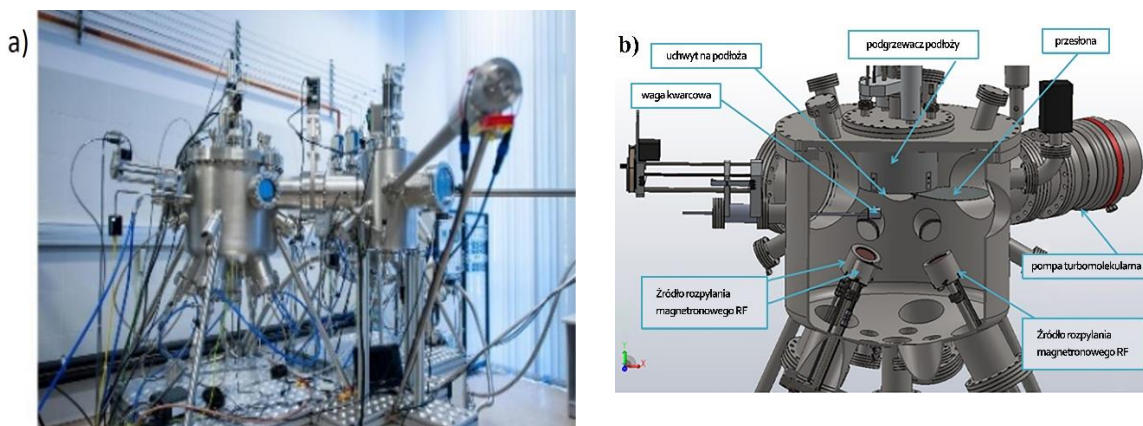
Wszystkie próbki przedstawione w tej pracy wytworzono techniką rozpylania magnetronowego. Technika rozpylania magnetronowego polega na wybijaniu atomów materiału rozpylanego (targetu) i osadzeniu ich na podłożu. Atomy targetu są wybijane poprzez bombardowanie jego powierzchni jonami, najczęściej Ar^+ . Target jest wprowadzany do komory jako tarcza o wymiarach ograniczonych konstrukcyjnie (zazwyczaj grubość to kilka milimetrów). Naprzeciwko targetu (który jest katodą) w odległości kilkunastu centymetrów umieszcza się drugą elektrodę - anodę (Rysunek 12). Na skutek wysokiego napięcia przyłożonego między anodą i katodą następuje jonizacja wpuszczonego do komory gazu obojętnego. Jony gazu neutralnego uzyskiwane w samoistnym wyładowaniu jarzeniowym są przyspieszane w kierunku katody. Pęd jonów gazów zostaje przekazany do sieci krystalicznej targetu wskutek czego następuje seria zderzeń między atomami wewnątrz targetu, których konsekwencją jest wybijanie atomów z targetu. Atomy targetu uwalniają się z powierzchni targetu, dyfundują wewnątrz komory, a następnie osadzają się na podłożu (Rysunek 12), przekazując swoją energię kinetyczną warstwie lub podłożu. W rozpylaniu magnetronowym można użyć metody stałoprądowej (DC) lub zmiennoprądowej (RF). Metoda stałoprądowa służy do osadzania materiałów przewodzących, a zmiennoprądowa przy nanoszeniu materiałów, które są izolatorami. W trakcie trwania procesu rozpylania magnetronowego można także dodawać gazy reaktywne takie jak tlen lub azot w celu zmiany składu i stechiometrii rozpylanego materiału pokrywającego. Ze względu na obecność gazów proces jest przeprowadzany w tzw. „średniej” próżni (10^{-2} - 10^{-3} Tr). Metoda rozpylania magnetronowego umożliwia otrzymywanie warstw półprzewodnikowych, nadprzewodzących, przewodzących, dielektrycznych oraz różnych stopów.



Rysunek 12 Schemat procesu rozpylania magnetronowego¹⁰³.

Rysunek 13a przedstawia aparaturę Mantis Deposition Ltd. do wytwarzania cienkich warstw metodą magnetronowego rozpylania jonowego znajdującą się w ACMiN (Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH) w Krakowie w Laboratorium Cienkich Warstw i Nanostruktur. Urządzenie składa się z komory załadowczej oraz dwóch komór głównych: jednej do wytwarzania cienkich warstw oraz drugiej do wytwarzania nanocząstek. W celu realizacji pracy doktorskiej korzystano tylko z komory głównej służącej do nanoszenia cienkich warstw. Ten system składa się z trzech źródeł magnetronowych: dwóch zmiennoprądowych i jednego stałoprądowego. Do wytwarzania próbek w każdej serii użyto dwóch zmiennoprądowych źródeł RF z targetami TiO_2 oraz MoS_2 (Rysunek 13b). Na Rysunek 12b pokazano dwa źródła zmiennoprądowe (RF). W rzeczywistości system ma jeszcze źródło stałoprądowe (DC). Zamontowany target MoS_2 ma czystość 99,9%, średnicę 2 cali i grubość 0,125 cala, a target TiO_2 ma czystość 99,99%, średnicę 2 cali i grubość 0,125 cala. Ilość materiału nanoszona w jednostce czasu jest mierzona przez wagę kwarcową. Próbki w trakcie procesu rozpylania magnetronowego umieszczane są na uchwycie na podłożu, który w trakcie wstępnego wyładowania

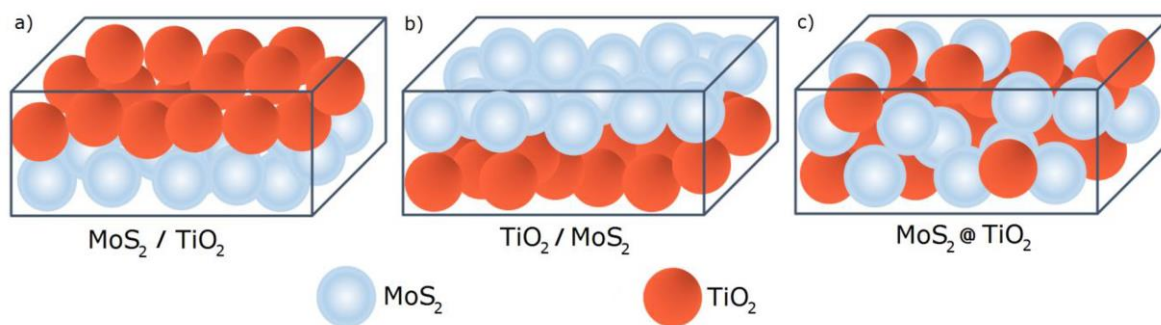
zasłaniany jest przestoną. Wysoką próżnię zapewnia działanie pompy turbomolekularnej. Wyładowanie odbywa się w atmosferze jonów argonu. Podłoża mogą być wygrzewane w trakcie procesu choć docelowo ta funkcja nie była wykorzystywana, ponieważ testując ją nie uzyskano krystalicznych próbek.



Rysunek 13 a) Zdjęcie systemu Mantis Deposition Ltd. do nanoszenia cienkich warstw;
b) schemat jednej z komór procesowych systemu Mantis Deposition Ltd¹⁰⁴
wykorzystywanej do nanoszenia cienkich warstw.

5.1.3. Sposób przygotowania cienkich warstw MoS₂ i TiO₂ oraz heterozłączy na bazie MoS₂ i TiO₂

W niniejszej pracy doktorskiej będą badane trzy serie próbek przedstawione w Tabeli 2: cienkie warstwy MoS₂ oraz heterozłącza planarne i objętościowe na bazie MoS₂ i TiO₂. Przygotowanie cienkich warstw MoS₂ i TiO₂ oraz heterozłączy na bazie MoS₂ i TiO₂ składa się z kilku etapów. Schemat pokazujący heterozłącza na bazie MoS₂ i TiO₂ jest pokazany na Rysunku 14 a, b, c. Te heterozłącza można podzielić na dwie grupy: heterozłącza planarne (Rysunek 14a, b) heterozłącza objętościowe (Rysunek 14c). Cienkie warstwy MoS₂ i TiO₂ powstały przy użyciu targetów odpowiednio: MoS₂ i TiO₂ opisanych w rozdziale 5.1.2. Heterozłącza planarne powstały przy użyciu dwóch targetów MoS₂ i TiO₂ używając ich sekwencyjnie, jeden po drugim w określonej kolejności. Heterozłącza objętościowe powstały przy jednoczesnym rozpylaniu obu targetów.



Rysunek 14 a, b) Schemat konfiguracji heterozłączy planarnych na bazie MoS_2 i TiO_2 ; b, c) schemat konfiguracji heterozłącza objętościowego $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$.

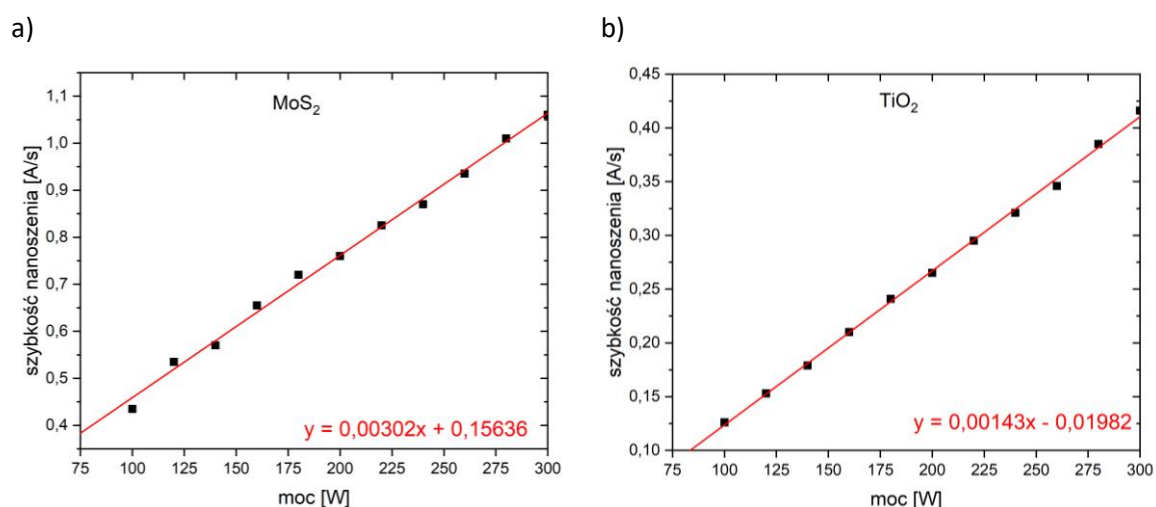
- Kalibracja katod oraz ustalenie parametrów procesu rozpylania magnetronowego

Kalibracja szybkości nanoszenia materiału przy użyciu danego targetu pozwala oszacować czas potrzebny do rozpylenia materiału o zakładanej grubości oraz skład objętościowy komponentów (w przypadku heterozłączy objętościowych z Rysunku 14c) przy zadanej mocy na katodzie oraz przepływie argonu. Kalibracja zatem pozwala zaplanować procesy nanoszenia cienkich warstw referencyjnych oraz układów warstwowych stanowiących heterozłącza planarne i objętościowe. Szybkość nanoszenia materiału została badana przez odczyt wagi kwarcowej, którą umieszczano w tym celu około 10 cm pod miejscem, w którym docelowo znajdują się uchwyty na podłoża. Uzyskane informacje porównywano z grubościami warstw wyznaczonych na zdjęciu TEM i na tej podstawie weryfikowano kalibrację, czyli czas rozpylania przy danej mocy wydzielonej na targecie. Taką kalibrację wykonywano zawsze w przypadku:

- zmiany katody,
- rozpoczęcia nowej serii próbek,
- zauważeniu jakichkolwiek zmian w szybkości nanoszenia cienkich warstw.

Kalibracje tarcz magnetronowych wykonywano przy tym samym przepływie gazu Ar co zaplanowane próbki (50 sccm). Przykładowa kalibracja dwóch katod: MoS_2 oraz TiO_2 , która została użyta do oszacowania grubości i składu części próbek opisanej w niniejszej pracy została przedstawiona na Rysunku 15. Do danych kalibracyjnych dopasowano funkcję liniową (czerwona linia), która w przybliżeniu odzwierciedla zależność szybkości

nanoszenia materiału od mocy wydzielonej na targacie. Na podstawie wyników uzyskanych z kalibracji szybkości nanoszenia ustalano najważniejsze parametry procesu nanoszenia (czas trwania procesu, moc na katodach) próbek referencyjnych oraz heterozłączy planarnych i objętościowych. Różnice we wskazaniu wagi kwarcowej i pomiaru TEM spowodowane są między innymi tym, że waga kwarcowa jest umieszczona około 10 cm pod uchwytem z próbką. Zatem waga kwarcowa nie wskazuje szybkości nanoszenia w miejscu położenia próbki. Z tego powodu te wskazania są przeliczane w oparciu o zdjęcia TEM i na tej podstawie ustalane są rzeczywiste szybkości nanoszenia.



Rysunek 15 Kalibracja tarcz magnetronowych: a) MoS₂ oraz b) TiO₂ przy przepływie gazu Ar wynoszącym 50 sccm. Czerwonym kolorem podano dopasowane funkcje liniowe.

Przed realizacją procesu nanoszenia ustalany jest także przepływ gazu roboczego Ar⁺. Zauważono wpływ na prędkość nanoszenia cienkich warstw: im mniejszy przepływ argonu tym szybsze nanoszenie. W przypadku wszystkich wytworzonych próbek przepływ Ar⁺ ustalono na 50 sccm (Tabela 2). Po procesie nanoszenia grubość próbki jest weryfikowana.

- Przygotowanie podłoża

W zależności od zaplanowanej techniki badawczej przygotowuje się odpowiednie podłoża (Tabela 3) na które nanosi się próbki. Przed procesem rozpylania magnetronowego podłoża są myte najpierw przy użyciu płuczki ultradźwiękowej kolejno w izopropanolu oraz w acetonie, przecierane chusteczką bezpyłową, a następnie są

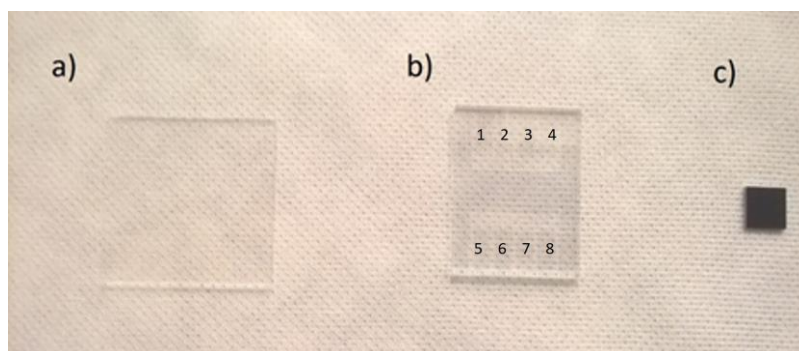
osuszane w strumieniu azotu. Użyte podłoża w zależności od techniki badawczej przedstawia Tabela 3. Do badań spektrofotometrycznych wybrano przezroczyste podłoże kwarcowe, które nie zaburza widma optycznego w badanym zakresie. To samo podłoże zostało użyte w badaniach Ramana oraz XRD. Zdjęcia TEM wykonywano na próbkach osadzanych na podłożu krzemowym. Podłoża z kontaktem tlenku cyny indu (ang. indium tin oxide – ITO) zostały wykorzystane do pomiarów sprawności ogniwa słonecznego. Jest to podłoże szklane na którym przy użyciu maski o zadanej architekturze naniesiono ITO. Miało to na celu stworzenie 8 pojedynczych elektrod, które można wykorzystać do stworzenia 8 pojedynczych urządzeń (np. ogniw słonecznych). W dalszej części pracy tego typu podłoże nazwano podłożem ITO. Podłoża tego typu zakupiono w firmie Ossila. Ogniwa były także badane w badaniu SIMS m.in. pod kątem identyfikacji związków chemicznych oraz jakości interfejsu poszczególnych warstw.

Tabela 3 Podłoża zastosowane do danej techniki pomiarowej.

Technika badawcza	Podłoże kwarcowe	Podłoże krzemowe	Podłoża szklane z kontaktem ITO
Spektrofotometria UV - ViS	✓		
Spektroskopia Ramana	✓		
XRD	✓		
TEM		✓	
SIMS			✓
Charakterystyka prądowo - napięciowa			✓

Podłoża wykorzystywane w czasie procesów nanoszenia próbek są przedstawione na Rysunku 16. Podłoże kwarcowe jest rozmiaru 20 mm × 20 mm, ITO 20 mm × 15 mm, a krzemowe 5 mm × 5 mm. Po umyciu podłoża są przytwierdzane do uchwytów, które wcześniej są również umyte przy pomocy ściereczki bezpyłowej oraz izopropanolu. Następnie uchwyty z przytwierdzonymi podłożami są umieszczane w próżniowej komorze załadowniczej. Następnie podłoża są transportowane do komory głównej w wysokiej próżni

($\sim 10^{-8}$ Tr) aby uniknąć zanieczyszczeń. W komorze głównej przeprowadza się proces rozpylania magnetronowego.



Rysunek 16 Zdjęcie przykładowych podłoży użytych w procesie nanoszenia cienkich warstw: a) kwarcowe, b) podłoże szklane wraz z elektrodami ITO (numery 1 – 8 wskazują na kolejne elektrody), c) krzemowe.

- Wyładowanie wstępne i właściwe

Komora główna zawierająca przetransportowane z komory załadowczej podłoża jest napełniana 3 razy cyklicznie argonem o przepływie 100 sccm przez około 10 minut w celu pozbycia się gazów reszkowych. Następnie zaczyna się proces wyładowania wstępnego podczas którego ustala się wszystkie parametry właściwego procesu rozpylania magnetronowego podczas którego będą powstawały próbki. Wyładowanie wstępne służy oczyszczeniu powierzchni targetu z zanieczyszczeń. Proces wyładowania wstępnego trwa 15 minut, po czym zaczyna się wyładowanie właściwe o parametrach (mocy, czasu itd.) ustalonych na podstawie wyładowania wstępnego i wcześniej wykonanej kalibracji. Po wykonanym procesie nanoszenia, próbki przenoszone są w wysokiej próżni do komory załadowczej, z której następnie po wyrównaniu ciśnienia do ciśnienia atmosferycznego można wyciągnąć je na zewnątrz.

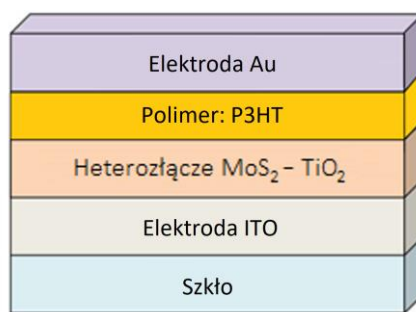
- Wygrzewanie próbek

Badania przeprowadzone min. przy użyciu techniki dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) pokazały, że próbki bezpośrednio po procesie nanoszenia cienkich warstw są amorficzne. Zatem wszystkie próbki z każdej serii zostały poddane procesowi wygrzewania w celu polepszenia własności krystalicznych. Temperatura i czas wygrzewania były testowane pod kątem uzyskania krystalicznych próbek oraz były dobierane tak, aby nie wpływały inwazyjnie na próbki. Przeprowadzone testy pokazały, że proces wygrzewania wpłynął na

polepszenie własności krystalicznych próbek, które są ważnym czynnikiem działania ogniw słonecznych. Szczegóły procesu wygrzewania przedstawiono w podrozdziale 5.1.5.

5.1.4. Sposób przygotowania ogniw słonecznych na bazie polimeru P3HT, MoS₂ i TiO₂

Zgodnie z częścią teoretyczną przedstawioną w poprzednim rozdziale 5.1.3. ogniwa oparte na heterozłączach TiO₂ / MoS₂ (Rysunek 14b) w przeprowadzonych testach wykazywały zerową sprawność konwersji energii słonecznej na elektryczną dlatego w tej pracy skupiono się na ogniwach opartych na heterozłączach MoS₂ / TiO₂ (Rysunek 14a) oraz heterozłączach objętościowych (Rysunek 14c). Jeśli dyskusja będzie dotyczyła heterozłączy planarnych i objętościowych jednocześnie, to te heterozłącza będą oznaczane jako MoS₂ – TiO₂. W celu przygotowania ogniwa słonecznego heterozłącza nanoszone są na podłoże szklane z elektrodą ITO (Rysunek 16b). Proces przygotowywania ogniwa słonecznego odbywał się w komorze rękawicowej „glove box”. Na początku regio regularny poli 3 - heksylofien (P3HT) został rozpuszczony w chlorobenzenie z wytworzeniem 10 mg / ml roztworu. Roztwór wygrzewano w temperaturze 50 °C w atmosferze argonu a następnie filtrowano przez filtr PTFE 0,45 µm. W kolejnym kroku ten roztwór wylewano na heterozłącza przymocowane do powlekarki wirowej „spin coater” i odwirowano z prędkością 1000 obrotów na minutę. Następnie w próżni przeniesiono próbki do komory w której zostały naparowane złote elektrody w wyniku czego powstał układ wielowarstwowy: Au / P3HT / heterozłącze MoS₂ – TiO₂ / ITO (Rysunek 17). Grubości Au, P3HT oraz ITO wynosiły 100 nm. Uzyskane w ten sposób ogniwo słoneczne służyło do pomiarów charakterystyk prądowo - napięciowych na podstawie których określano sprawność ogniwa. Uzyskane ogniwa poddano także badaniu SIMS w celu identyfikacji związków chemicznych oraz sprawdzenia jakości interfejsów.



Rysunek 17 Schemat układu wielowarstwowego tworzący ogniwo słoneczne na bazie heterozłączy MoS_2 - TiO_2 , gdzie heterozłącze może być zarówno planarne jak i objętościowe (Rysunek 14).

5.1.5. Optymalizacja procesu wytwarzania cienkich warstw MoS_2 oraz heterozłączy na bazie MoS_2 i TiO_2

Przed wykonaniem docelowych próbek badawczych wykonano oraz zbadano próbki testowe. Na podstawie otrzymanych wyników badań dokonano optymalizacji parametrów takich jak: skład atmosfery właściwej, moc wejściowa, temperatura oraz czas wygrzewania po naniesieniu próbek. Optymalizacja miała na celu dobranie takich warunków procesu nanoszenia, aby uzyskać stechiometryczne oraz skrzystalizowane warstwy MoS_2 oraz TiO_2 o zadanej grubości. Proces optymalizacji można podzielić na trzy etapy.

W pierwszym etapie sprawdzono czy będzie możliwe wykonanie heterozłączy objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ przy jednoczesnym użyciu katody MoS_2 oraz katody Ti. Proces nanoszenia warstwy MoS_2 odbywał się przy użyciu zasilacza RF, natomiast warstwy Ti przy użyciu zasilacza typu DC. Proces nanoszenia złączy objętościowych przebiegał w atmosferze $\text{Ar} + \text{O}_2$. Przepływ Ar ustalono na 50 sccm, a O_2 na 1 sccm. Użycie katody Ti było konieczne ponieważ, w tym momencie system do nanoszenia cienkich warstw i nanocząstek znajdujący się w Laboratorium Cienkich Warstw i Nanostruktur ACMiN AGH nie był wyposażony w dwa źródła RF. Zatem jednoczesne nanoszenie materiału z katody MoS_2 oraz TiO_2 przy użyciu dwóch zasilaczy RF nie było możliwe. Szczegółowe informacje na temat parametrów procesu nanoszenia wybranych złączy objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ znajdują się w Tabeli 4. Po procesie nanoszenia każda z próbek została wygrzana w piecu

ceramicznym. Proces wygrzewania następował tuż po wyciągnięciu próbek z komory załadowczej systemu do nanoszenia cienkich warstw i nanocząstek. Wygrzewanie odbywało się w temperaturze 500 °C przez 10 h w próżni. Temperatura wygrzewania została dobrana na podstawie temperatury mięknienia szkła, która wynosi około 550 °C¹⁰⁵. Temperatura wygrzewania nie mogła być wyższa niż 550 °C, aby szkło nie uległo deformacji, ale musiała być na tyle wysoka aby zapewnić krystaliczność otrzymywanych próbek. Podłoże szklane wraz z elektrodą ITO (producent Ossila) były wybrane i wykorzystywane w niniejszej pracy jako podłoże transparentne do wytwarzania docelowych ogniw słonecznych i badania sprawności konwersji energii słonecznej na energię elektryczną.

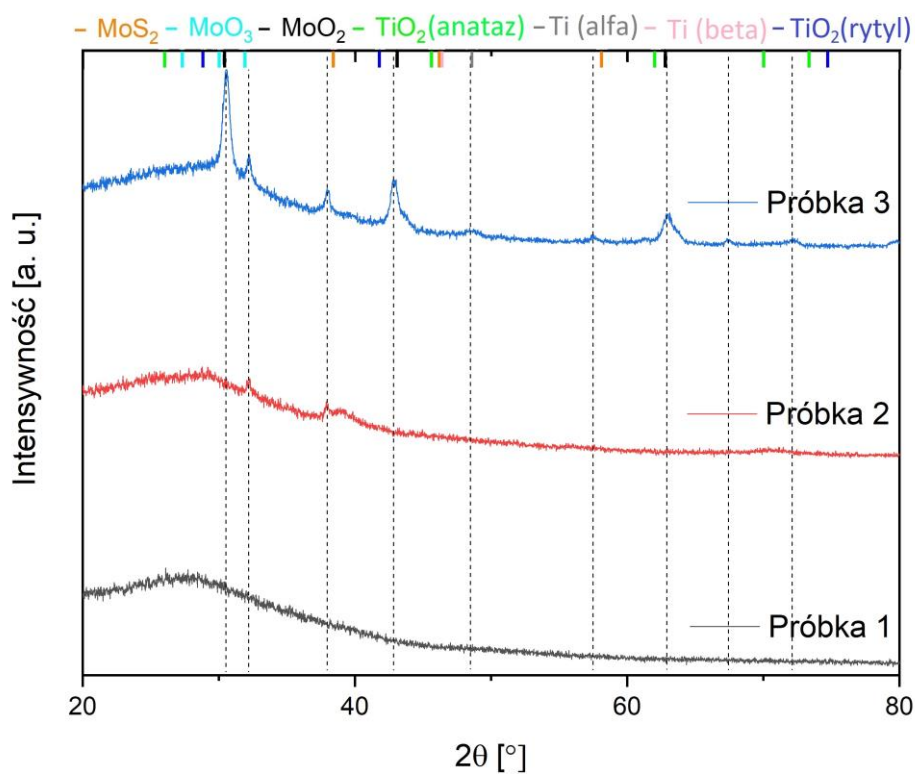
Tabela 4 Parametry procesów wytworzenia próbek przy użyciu rozpylania magnetronowego z katod MoS_2 oraz TiO_2 w obecności O_2 .

	Ciśnienie wstępne [Tr]	Ciśnienie właściwe [Tr]	Moc wejściowa (katoda MoS_2) [W]	Prąd wejściowy (katoda Ti) [mA]	Szybkość nanoszenia $\text{\AA/s}$	Czas nanoszenia	Temperatura i czas wygrzewania
Próbka 1	$9,10 \cdot 10^{-7}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$	58	275	1,25	13 min 20 s	500 °C / 10h
Próbka 2	$9,10 \cdot 10^{-7}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$	58	95	0,41	40 min 20 s	500 °C / 10h
Próbka 3	$9,10 \cdot 10^{-7}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$	58	72	0,29	57 min	500 °C / 10h

Na Rysunku 18 przedstawiono dyfraktogramy wybranych 3 próbek testowych. Próbki były nanoszone w takich samych warunkach, jedynym parametrem, który się zmieniał był prąd wejściowy na katodzie Ti oraz czas nanoszenia próbek. Czas nanoszenia próbek został dobrany na podstawie wskazań wagi kwarcowej tj. szybkości nanoszenia, aby grubość badanych próbek była taka sama. Moc wejściowa była zmieniana tak, aby uzyskać różną zawartość fazy MoS_2 i TiO_2 w otrzymywanych próbkach. Zauważono, że dyfraktogram próbki 1 (Prąd wejściowy - 275 mA (katoda Ti)) nie zawiera żadnych pików dyfrakcyjnych co świadczy o tym, że próbka była amorficzna. Dyfraktogram próbki 2 (prąd wejściowy - 95 mA (katoda Ti)) zawierał dwa piki dyfrakcyjne o niskiej intensywności ($32,2^\circ$ oraz $38,1^\circ$) odpowiadające położeniom pików referencyjnych dla MoO_3 oraz MoS_2 . Nie stwierdzono żadnych pików dyfrakcyjnych od TiO_2 , czy też Ti metalicznego. Próbka 3

zawiera największy udział fazy krystalicznej, jej dyfraktogram zawierał 9 pików dyfrakcyjnych. Próbka 3 jest mieszaniną MoS_2 oraz tlenków molibdenów tj. MoO_3 i MoO_2 . Piki dyfrakcyjne $38,1^\circ$, $57,5^\circ$ ¹⁰⁶ świadczą o występowaniu fazy 2H - MoS_2 w badanej próbce. Piki dyfrakcyjne ($30,5^\circ$, $42,9^\circ$ oraz $63,0^\circ$)¹⁰⁷ zostały przyporządkowane do MoO_2 natomiast pik ($32,2^\circ$)¹⁰⁸ do fazy MoO_3 . Nie zaobserwowano pików od fazy TiO_2 natomiast pik dyfrakcyjny ($48,5^\circ$)¹⁰⁹ przyporządkowano fazie Ti dla odmiany polimorficznej alfa. Piki dyfrakcyjne $67,5^\circ$ oraz $72,2^\circ$ zostały niezidentyfikowane. Podsumowując używając jednocześnie katody MoS_2 i Ti w atmosferze $\text{Ar}+\text{O}_2$ nie udało się otrzymać dobre jakości złączy (duży udział fazy krystalicznej, zachowana stechiometria), które zawierałyby MoS_2 i TiO_2 . W zależności od wielkości prądu wejściowego źródła magnetronowego DC katody wykorzystywanego do rozpylania katody Ti otrzymuje się próbki amorficzne albo próbki składające się w dużej części z MoO_3 oraz MoS_2 . Dodatkowo zaobserwowano, że proces nanoszenia warstw przy użyciu źródła prądowego DC i katody Ti w atmosferze $\text{Ar} + \text{O}_2$ jest nie stabilny. Stwierdzono, że lepszym rozwiązaniem będzie jeśli w dalszej części optymalizacji zostanie podjęta próba otrzymania pojedynczych warstw TiO_2 i MoS_2 , które będą krystaliczne i stechiometryczne. Dodatkowo system do nanoszenia cienkich warstw i nanocząstek znajdujący się w Laboratorium Cienkich Warstw i Nanostruktur ACMiN AGH został doposażony w drugie źródło zmiennoprądowe RF co umożliwiło jednoczesne nanoszenie warstw przy użyciu katod TiO_2 i MoS_2 w atmosferze Ar. Wykonywanie próbek testowych zostało rozpoczęte od TiO_2 , ponieważ w pierwszym etapie optymalizacji zaobserwowano większe problemy przy otrzymywaniu tego materiału.

W drugim etapie optymalizacji zostały wytwarzane cienkie warstwy TiO_2 , przy użyciu katody TiO_2 oraz zasilacza RF. Proces przebiegał w atmosferze Ar (50 sccm). Szczegółowe informacje na temat parametrów otrzymywania cienkich warstw zostały przedstawione w Tabeli 5.



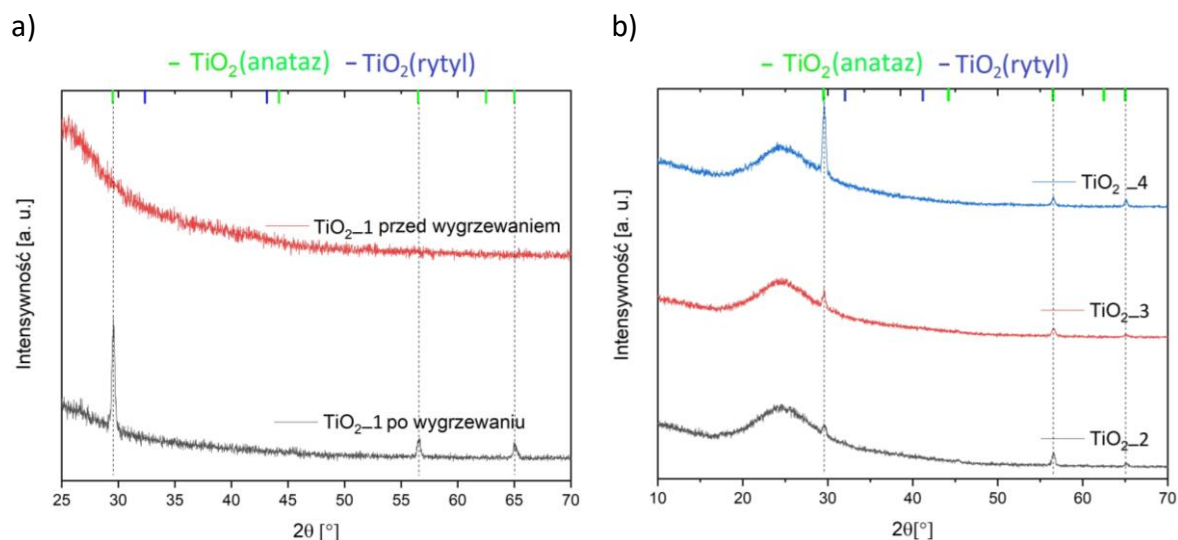
Rysunek 18 Dyfraktogramy próbek powstałych w wyniku rozpylania magnetonowego przy użyciu katod MoS_2 oraz Ti w atmosferze O_2 .

Tabela 5 Parametry procesów wytwarzania próbek przy użyciu rozpylania magnetonowego z katod MoS_2 oraz TiO_2 .

	Ciśnienie wstępne [Tr]	Ciśnienie Właściwe [Tr]	Moc wejściowa [W]	Szybkość nanoszenia [$\text{\AA}/\text{s}$]	Czas nanoszenia	Temperatura i czas wygrzewania
TiO_2_1	$1,30 \cdot 10^{-8}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$	300	0,48	34 min 43 s	500 °C / 10h
TiO_2_2	$9,10 \cdot 10^{-7}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$	300	0,45	19 min	500 °C / 4h
TiO_2_3	$9,10 \cdot 10^{-7}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$	300	0,46	18 min	500 °C / 7h
TiO_2_4	$9,10 \cdot 10^{-7}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	300	0,45	19 min	500 °C / 10h
MoS_2	$1,30 \cdot 10^{-8}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$	150	0,2	5 min 20 s	500 °C / 10h

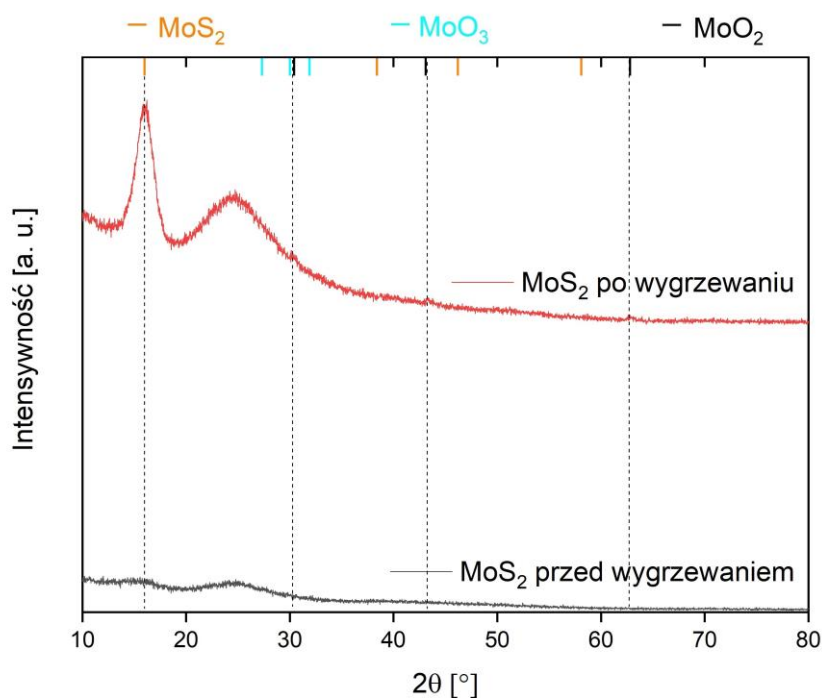
Rysunek 19a przedstawia dyfraktogram próbki TiO_2_1 przed i po wygrzaniu w temperaturze 500 °C przez 10 h w próżni. Próbka przed procesem wygrzewania była

amorficzna, natomiast proces wygrzewania próbki doprowadził do jej krystalizacji. Na rysunku 18 a zidentyfikowano trzy piki dla kątów 2θ równych $29,5^\circ$, $56,5^\circ$ oraz $65,1^\circ$, które przyporządkowano do TiO_2 w formie anatazu¹⁸¹. Następnie sprawdzono czy czas wygrzewania istotnie wpływa na zawartość fazy krystalicznej w próbkach. Wykonano 3 próbki TiO_2 nazwane TiO_2_2 , TiO_2_3 oraz TiO_2_4 (Tabela 5). Próbki zostały wykonane przy użyciu takich samych parametrów procesowych. Następnie poszczególne próbki zostały wygrzane w temperaturze 500°C w próżni odpowiednio przez 4h, 7h oraz 10h. Rysunek 19b przedstawia dyfraktogram otrzymanych próbek. Podobnie jak dla próbki TiO_2_1 , dyfraktogramy poszczególnych próbek zawierają 3 piki dyfrakcyjne ($29,5^\circ$, $56,5^\circ$ oraz $65,1^\circ$), które przyporządkowano TiO_2 w odmianie polimorficznej anatazu¹⁸¹. Zauważono, że intensywność piku (101) nie zmienia się w znaczący sposób pomiędzy 4 a 7 godzinami wygrzewania, natomiast widać że dla 10 godzin wygrzewania intensywność piku dyfrakcyjnego (101) znacząco. Nie widać zmian intensywności pozostałych pików dyfrakcyjnych dla dłuższego czasu wygrzewania. Wynioskowano, że optymalnym czasem wygrzewania jest 10 h, ponieważ dla tego czasu wygrzewania uzyskano największą intensywność głównego piku TiO_2 dla kąta $2\theta \approx 29,5^\circ$ (Rysunek 19b).



Rysunek 19 Dyfraktogramy cienkich warstw TiO_2 a) przed i po wygrzewaniu (10h, 500°C); b) różniących się czasem wygrzewania: 4h dla TiO_2_2 , 7h dla TiO_2_3 oraz 10h dla TiO_2_4 .

W trzecim etapie optymalizacji sprawdzono, czy warunki wygrzewania dobrane dla warstwy TiO_2 będą odpowiednie dla MoS_2 . Na Rysunku 20 przedstawiono dyfraktogram wybranej cienkiej warstwy MoS_2 przed i po wygrzewaniu w temperaturze $500\text{ }^\circ\text{C}$ przez 10 h. Stwierdzono, że przed wygrzewaniem próbka była amorficzna, nie widać pików dyfrakcyjnych. Natomiast po procesie wygrzewania na dyfraktogramie próbki MoS_2 zaobserwowano pik dyfrakcyjny (002) dla MoS_2 typu 2H.



Rysunek 20 Dyfraktogramy cienkich warstw MoS_2 o grubości około 25 nm przed i po wygrzewaniu (10h, $500\text{ }^\circ\text{C}$).

Podsumowując kolejne etapy optymalizacji stwierdzono, że aby uzyskać dobrej jakości warstwy (duży udział fazy krystalicznej, zachowana stechiometria) należy jako materiału rozpylanego używać katod TiO_2 i MoS_2 oraz źródła prądowego RF. Dodatkowo proces wygrzewania próbek po procesie nanoszenia magnetronego jest konieczny aby otrzymać dobrej jakości warstwy TiO_2 i MoS_2 (duży udział fazy krystalicznej, zachowana stechiometria).

5.2. Metody doświadczalne

W celu charakterystyki otrzymanych próbek wykorzystano szereg metod doświadczalnych. Badania struktury krystalicznej oraz składu fazowego wykonano przy użyciu techniki dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz spektroskopii Ramana. Morfologię oraz grubość otrzymanych cienkich warstw badano poprzez transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM). Własności optyczne określano z wykorzystaniem spektrofotometru UV - Vis. Identyfikacja związków chemicznych, jakości interfejsów oraz sekwencję poszczególnych warstw weryfikowano przy pomocy spektroskopii mas jonów wtórnych (SIMS). Sprawność ogniwa wyznaczano na podstawie zmierzonych charakterystyk prądowo - napięciowych. Początkowo opisują techniki, którymi badano heterozłącza (spektroskopia Ramana, XRD, TEM, spektroskopia UV - Vis), a następnie techniki, którymi badano ogniwa słoneczne (SIMS, charakterystyki prądowo - napięciowe).

5.2.1. Spektroskopia Ramana

Fala elektromagnetyczna oddziałując z materią może przejść przez ośrodek (transmisja), może zostać zabsorbowana (absorpcja) lub rozproszona (odbicie). Padający strumień fotonów zderza się z atomami lub cząsteczkami materii. Zderzenia mogą być elastyczne, czyli takie w których pęd jest zachowany, ale nie ma wymiany energii z atomami lub cząsteczkami ośrodka (tzw. rozpraszanie Rayleigha). Zderzenia mogą być także nieelastyczne, czyli takie w trakcie których atomy lub cząsteczki zmieniają swoją energię (tzw. rozpraszanie Ramana). W technice spektroskopii Ramana badana jest nieelastycznie rozproszona wiązka światła odbitego. Rozpraszanie Ramana może być stokesowskie lub antystokesowskie. Rozpraszanie stokesowskie zachodzi gdy atom lub cząsteczka zyskuje energię, a rozproszony foton ma energię mniejszą o różnicę energii poziomów oscylacyjnych. W przeciwnym przypadku - gdy atom lub cząsteczka traci energię zachodzi rozpraszanie antystokesowskie.

Rezonansowa spektroskopia Ramana, w odróżnieniu od nierezonansowej, bada przejścia oscylacyjne cząsteczek z zastosowaniem jako światła rozpraszanego wiązki

monochromatycznego światła laserowego dostrojonego do częstotliwości przejścia elektronowego. Zatem rezonansowe rozproszenie Ramana będzie się charakteryzowało większą intensywnością pasm niż w przypadku nierezonansowego rozproszenia Ramana. Rezonansową spektroskopię Ramana można zatem wykorzystać w przypadku mniejszej ilości substancji badanej. O rezonansowej i nierezonansowej spektroskopii Ramana mówi się w kontekście konkretnego materiału.

Widmo Ramana przedstawia zależność liczby zliczeń zarejestrowanej przez detektor od liczby falowej, będącej różnicą między liczbami falowymi promieniowania padającego a rozproszonego czyli tzw. przesunięciem Ramana. Widmo składa się z pasm o położeniach uzależnionych od częstości drgań składników próbki. Do każdego materiału można przyporządkować charakterystyczne pasma. Dzięki temu spektroskopia Ramana jest metodą pozwalającą analizować skład fazowy próbek (amorficznych i krystalicznych). Spektroskopia Ramana jest nieinwazyjną metodą badania próbek.

Widma Ramana zarejestrowano za pomocą spektrometru Witec Alpha 300M+ wyposażonego w laser diodowy o długości fali 633 nm oraz 488 nm. Pomiaru przeprowadzono przy minimalnej mocy (ok. 0,1 mW) oraz przy użyciu obiektywu 100x Zeiss i siatki dyfrakcyjnej o 1800 szczelin na milimetr. Dla każdej badanej próbki zostało przeprowadzone 5 skanów, każdy po 40 sekund. Fragment widma Ramana pochodzący od promieniowania kosmicznego została poddana obróbce. Pomiaru zostały przeprowadzone na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH.

5.2.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

Dyfraktometria rentgenowska (ang. X - ray diffraction - XRD) jest nieinwazyjną metodą badania ciała stałego opartą o zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej. Dla zajścia dyfrakcji musi być spełniony warunek Bragga:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (5.1)$$

gdzie: n - rząd ugięcia, liczba całkowita o takiej wartości, aby zachodził warunek: $\sin\theta < 1$, λ to długość promieniowania rentgenowskiego, d_{hkl} to odległość międzypłaszczyznowa rodziny płaszczyzn (hkl), θ kąt padania promieniowania rentgenowskiego.

Struktura krystaliczna oraz skład fazowy nanoszonych cienkich warstw określana była w temperaturze pokojowej metodą GIXRD (Grazing Incidence X - ray Diffraction) z promieniowaniem padającym pod kątem 1° . Metoda GIXRD jest szczególnym przypadkiem techniki rentgenowskiej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), która jest używana do analizy struktury krystalicznej materiałów. Metoda GIXRD, ze względu na niski kąt padania, a co za tym idzie wąski zakres penetracji próbki, służy do badania obszarów przypowierzchniowych i cienkich warstw. Położenia uzyskiwanych refleksów były przyporządkowane odpowiednim fazom krystalicznym. Zaletą tej metody jest możliwość niedestrukcyjnego badania obszarów przypowierzchniowych (na różnej głębokości) poprzez zmianę kąta padania promieniowania.

Korzystając z GIXRD można wyznaczyć średni rozmiar krystalitów w materiałach polikrystalicznych. Jednym z problemów badawczych tej pracy jest wyznaczenie średniego rozmiaru krystalitów MoS_2 i analiza jego wpływu na szerokość przerwy energetycznej E_g . Na podstawie uzyskiwanych dyfraktogramów można wyznaczyć średni rozmiar krystalitów d nanoszonych warstw posługując się równaniem Scherrera (5.2), które można wyprowadzić w warunku Bragga (5.1)¹¹⁰:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\sqrt{B_e^2 - B_t^2} \cdot \cos\theta}, \quad (5.2)$$

gdzie: K - bezwymiarowy współczynnik kształtu o typowej wartości równej około 0,9¹¹¹, zmiennej i zależnej od kształtu poszczególnych materiałów; λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego; B_e - szerokość w połowie wysokości pików – wartość zmierzona; B_t - szerokość w połowie wysokości pików - wartość dla wzorca; θ - kąt dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Wartości szerokości połówkowych B_e oraz B_t są wyznaczane na podstawie dopasowania funkcji Gaussa do danego pików. Do obliczeń średniego rozmiaru krystalitu w tej pracy współczynnik kształtu K dla pików (002) MoS_2 przyjęto 0.76¹¹².

Badanie struktury krystalicznej oraz wyznaczenie średniego rozmiaru krystalitów otrzymanych cienkich warstw wykonano przy wykorzystaniu dyfraktometru rentgenowskiego Panalytical Empyrean, wyposażonego w ceramiczną lampę rentgenowską, emitującą promieniowanie o długości fali $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ (Co K α). Dyfraktogramy rejestrowano w zakresie kąta $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$. Pomiary zostały przeprowadzone w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii, ACMiN AGH.

5.2.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) to technika wykorzystująca oddziaływanie wysokoenergetycznych elektronów z cieniem preparatem o grubości zwykle mniejszej niż 100 nm. Dzięki wykorzystaniu elektronów o wysokiej energii (najczęściej 200 keV) możliwe jest uzyskanie obrazów struktury o rozdzielczości atomowej (poniżej 0,2 nm). W obrazowaniu TEM wyróżniamy dwa główne rodzaje kontrastu: masowo – grubościowy wynikający z różnicy gęstości / grubości obrazowanego preparatu oraz dyfrakcyjny wynikający z ugięcia się wiązki elektronów na płaszczyznach krystalograficznych próbki.

Analizy TEM zostały wykonane za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HR - TEM) Tecnai TF 20 X - TWIN (FEI), wyposażonego w działło elektronowe z emisją polową (FEG) oraz zintegrowany spektrometr charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (EDAX), przy napięciu przyspieszającym równym 200 kV. Lamelle do badań HR - TEM zostały przygotowane techniką SEM - FIB, przy użyciu mikroskopu elektronowego Quanta 3D 200i (FEI) wyposażonego w działło jonów Ga⁺ oraz mikromanipulator (Omniprobe). System GIS (ang. „Gas Injection System”) pozwala na nanoszenie i wytrawianie materiałów wyposażony w prekursor platynowy (Pt). W procesie preparatyki zastosowano napięcie przyspieszające jony w zakresie napięć 30 – 5 kV oraz malejące prądy wiązki jonowej w zakresie 60 – 1 nA. Procedura preparatyki lameli była zgodna z tą opisaną w artykule L. A. Giannuzzi, F. A. Stevie, „Introduction to Focused Ion Beams”¹¹³. Analiza TEM została przeprowadzona w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii, ACMiN AGH.

Otrzymywane obrazy próbek techniką HR - TEM służyły głównie do wyznaczania grubości nanoszonych warstw, obliczania odległości międzypłaszczyznowej w materiałach polikrystalicznych, potwierdzenia krystaliczności próbek oraz do oszacowania średniej wielkości kryształitów. Średnia wielkość kryształitów uzyskana z badania HR - TEM będzie także porównywana z odpowiadającą wielkością uzyskiwaną z równania Scherrera (5.2) na podstawie dyfraktogramów XRD.

5.2.4. Spektroskopia UV – ViS

Spektroskopia UV - ViS opiera się na zjawisku absorpcji światła ultrafioletowego (UV) i widzialnego (VIS) przez materiał. Gdy materiał jest wystawiony na działanie światła UV lub światła widzialnego, elektrony w materiale mogą przechodzić między różnymi poziomami energii. Pomiar polega na porównaniu intensywności wiązki która przeszła przez materiał z intensywnością wiązki padającej w funkcji długości fali. Absorbancja (A) jest definiowana poprzez natężenie promieniowania padającego na materiał absorbujący (I_0) i natężenia promieniowania po przejściu przez niego (I):

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (5.3)$$

Pomiary spektrofotometryczne zostały wykonane z krokiem 1 nm, w zakresie od 200 nm do 1500 nm przy użyciu spektrofotometru PerkinElmer UV - ViS Lambda 750. W pomiarze mierzona jest absorbancja A w funkcji długości fali padającego światła λ . Przed każdą serią pomiarów została wykonywana kalibracja urządzenia. Dodatkowo przed pomiarem mierzono punkty odniesienia, czyli tzw. „0 absorpcji” - pomiar dla czystego podłoża kwarcowego oraz „100% absorpcji” czyli pomiar dla materiału całkowicie absorbującego promieniowanie, tzw. „beam blocker”. Badane próbki osadzone były na podłożu kwarcowym, które nie wpływa na wyniki pomiarów absorpcji ze względu na to, że czysty kwarc wykazywał absorpcję niemalże równą 0. Uzyskane widma posłużyły do wyznaczenia szerokości przerwy energetycznej E_g . Szczegółowy opis metod (np. metoda Tauca, metoda ILD) służących do wyznaczania przerwy energetycznej jest opisany w rozdziale 6. Pomiary

spektrofotometryczne zostały przeprowadzone w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii, ACMiN AGH.

5.2.5. Spektrometria mas jonów wtórnych

Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS) to technika analityczna, której podstawą jest pomiar stosunku masy do ładunku elektrycznego danego jonu. Istnieje wiele odmian tej techniki, z których każda wymaga stosowania aparatów o innej konstrukcji i ma różne zastosowanie. Techniki spektroskopii mas jonów wtórnych oparte są na jonizacji atomów lub cząsteczek, a następnie detekcji liczby jonów w funkcji ich stosunku masy do ładunku. Spektrometria mas służy min. do: identyfikacji związków chemicznych oraz składu pierwiastkowego. W spektrometrach mas stosowane są różne typy analizatorów masy takich jak np. analizator czasu przelotu. Pomiar stosunku masy do ładunku jest wtedy oparty na fakcie, że czas przelotu zależy od prędkości jonu, a prędkość uzyskana przez jon w polu elektrycznym zależy od jego masy i ładunku.

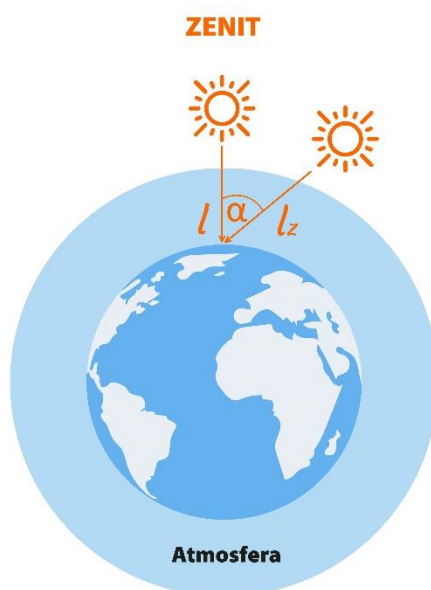
Spektrometrię mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (TOF) przeprowadzono na urządzeniu ION TOF TOF: SIMS V, wyposażonym w ciekłometaliczne źródło jonów bizmutu i jonów cezu. Profile głębokościowe próbek uzyskano w trybie dwuwiązkowym (dwuwiązkowa analiza TOF – SIMS). Jedno ze źródeł służy do rozpylania, a drugie do analizy odsłoniętej przez rozpylanie warstwy. W celu rozpylania obszaru $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ zastosowano wiązkę jonów Cs^+ o energii 1 keV. Wiązka jonów Bi_3^+ o energii 30 keV została wykorzystana do analizy obszaru $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ koncentrycznego względem rozpylanej powierzchni. Pomiary zostały przeprowadzone na wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

5.2.6. Charakterystyki prądowo - napięciowe

Głównym badaniem opisującym pracę ogniwa słonecznego jest pomiar charakterystyki prądowo - napięciowej. Pomiary powinny być przeprowadzane w ściśle określonych warunkach (STC - Standard Test Conditions), czyli ze stałą gęstością

strumienia promieniowania słonecznego. Wartość $1000 \frac{W}{m^2}$ uznaje się jako standardowe warunki pomiaru parametrów ogniw fotowoltaicznych.

Współczynnik masy powietrza (parametr AM) jest to stosunek drogi optycznej, jaką musi przebyć promień słoneczny przechodzący przez atmosferę (l_z), do najkrótszej możliwej drogi (l), gdy Słońce znajduje się w zenicie (Rysunek 21).



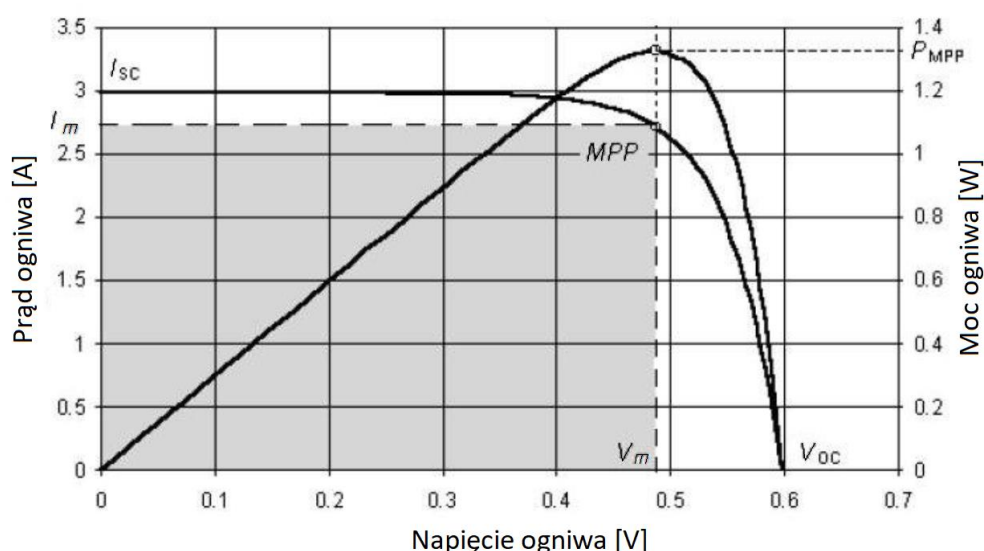
Rysunek 21 Graficzna interpretacja wyznaczania współczynnika masy powietrza AM.

Rozkłady spektralne widma słonecznego mierzone na powierzchni Ziemi dla różnych pozornych wysokości Słońca (α) nazwano: AM0 – dla rozkładu promieniowania słonecznego na powierzchni atmosfery ziemskiej, AM1 – dla „wysokości” słońca 90° , AM 1,5 – dla promieni słonecznych padających pod kątem około $48,2^\circ$ w stosunku do położenia słońca w zenicie¹¹⁴ (Rysunek 21). Aby uzyskane wyniki mogły być porównywane z wynikami uzyskiwanymi w innych pracach naukowych, pomiar wg STC odbywa się przy temperaturze ogniwa 25°C oraz parametrze widma promieniowania AM1,5.

Wszystkie wyniki sprawności ogniw fotowoltaicznych pokazane w tej pracy uzyskano na symulatorze słońca spełniającym ww. wymagania, korzystając z urządzenia Keithley 2400 source - meter unit. Pomiary zostały przeprowadzone na wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Pomiary były przeprowadzane w atmosferze argonu. Stosowane natężenie światła wynosiło około

$90 \frac{mW}{cm^2}$. Powierzchnia jednego ogniwa słonecznego wynosiła 4 mm^2 . Na jednym podłożu ITO umieszczono 8 ogniw fotowoltaicznych (Rysunek 16b). Schemat ogniwa słonecznego na bazie heterozłącza $\text{MoS}_2 - \text{TiO}_2$ przedstawiono na Rysunku 17.

Charakterystykę prądowo – napięciową ($I - U$) standardowo przedstawia się w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych przy założeniu stałego natężenia promieniowania oraz temperatury otoczenia. Na Rysunku 22 przedstawiono typową charakterystykę $I - U$. Dla każdej charakterystyki $J - U$ wskazuje się punkty przecięcia z osiami: I_{SC} - prąd zwarcia (ang. Short - Circuit Current) oraz V_{OC} - napięcie ogniwa otwartego nieobciążonego (ang. Open - Circuit Voltage). Prąd I_M oznacza wartość odpowiadającą punktowi mocy maksymalnej P_{MPP} (ang. Maximum Power Point), a V_M - napięcie odpowiadającą MPP.



Rysunek 22 Standardowa charakterystyka $I - U$ ogniwa fotowoltaicznego¹¹⁵.

Na podstawie powyższych wielkości definiuje się współczynnik wypełnienia FF (ang. Fill factor), który jest zdefiniowany następująco (5.4):

$$FF = \frac{P_{MPP}}{I_{SC} \cdot V_{OC}}. \quad (5.4)$$

FF jest bezwymiarowy i przyjmuje wartość maksymalnego pola prostokąta wpisanego pod krzywą $J - U$ (szary prostokąt pokazany na Rysunku 22). W idealnym przypadku wartość FF wynosi 1, a na zmniejszenie FF wpływa rekombinacja oraz dyfuzja w złączu. Wartość

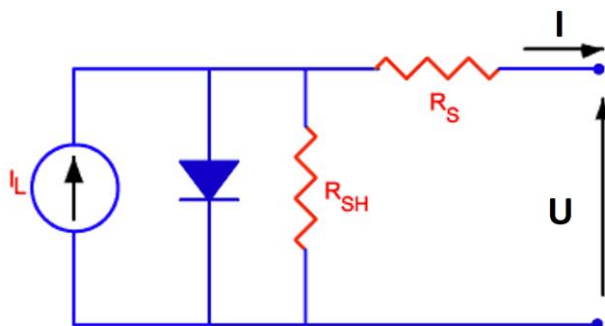
FF wpływ na to, jak wiele prądu jest w stanie przepłynąć przez ogniwo w stosunku do maksymalnego prądu, który mógłby przepłynąć przez ogniwo przy danym napięciu i intensywności światła. Wysoka wartość FF oznacza, że ogniwo jest w stanie wyprodukować większą moc przy danym natężeniu światła, co zwiększa ogólną sprawność ogniwa. W przypadku większości komercyjnych ogniw FF oscyluje w granicach 70 - 85%.

Wydajność ogniwa słonecznego odnosi się do części energii w postaci światła słonecznego, którą można przekształcić na energię elektryczną za pomocą ogniwa słonecznego. W oparciu o FF definiuje się sprawność konwersji ogniwa:

$$\eta = FF \cdot \frac{I_{SC} \cdot V_{OC}}{E \cdot S}, \quad (5.5)$$

gdzie: E – natężenie padającego promieniowania [$\frac{W}{m^2}$], S - pole powierzchni ogniwa [m^2].

Uproszczony schemat obwodu ogniwa słonecznego przedstawiono na Rysunku 23. Zjawiskiem odpowiadającym za zmniejszenie wydajności ogniw słonecznych jest rozproszenie mocy na oporności ogniwa. Rezystancja szeregową R_s (Rysunek 23) w ogniwie słonecznym jest spowodowana trzema zjawiskami: rezystancją złącza, rezystancją pomiędzy metalowym kontaktem a złączem oraz rezystancją pomiędzy kontaktami. Rezystancja równoległa R_{sh} (Rysunek 23) w ogniwie słonecznym jest spowodowana wadami produkcyjnymi, m. in. zanieczyszczeniami lub defektami.



Rysunek 23 Schemat obwodu ogniwa słonecznego z uwzględnieniem rezystancji szeregowej R_s oraz równoległej R_{sh} ¹¹⁶.

I_L - prąd generowany przez światło w ogniwie słonecznym. W warunkach zwarcia prąd mierzony zewnątrz wynosi I_{SC} . Jeśli rezystancja szeregową nie jest bardzo duża (większa niż $10 \Omega \cdot cm^2$) to zakłada się, że $I_L = I_{SC}$. Wzrost oporności szeregową oraz

zmniejszenie oporności równoległej obniża parametr fill factor FF poprzez co wpływa na pogorszenie pracy ogniwa. Oporność szeregową R_s oraz równoległą R_{sh} można wyliczyć ze wzorów 5.6 oraz 5.7:

$$I = I_L - I_0 \cdot e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}}, \quad (5.6)$$

$$I = I_L - I_0 \cdot e^{\frac{qV}{nkT}} - \frac{V}{R_{sh}}, \quad (5.7)$$

gdzie: $q = 1,6 \cdot 10^{-19} C$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$, I_0 - „ciemny” prąd nasycenia (bez oświetlenia), $T = 300 K$, n - współczynnik „ideality factor”. Im mniejsza oporność szeregową oraz im większa oporność równoległą, tym bardziej charakterystyka $I - U$ ogniwa zbliża się do idealnej. Znaczące straty mocy spowodowane obecnością rezystancji równoległej, są zazwyczaj spowodowane wadami produkcyjnymi, a nie wadliwą konstrukcją ogniwa słonecznego. Efekt rezystancji równoległej jest szczególnie dotkliwy przy niskim natężeniu światła, ponieważ prąd generowany przez światło będzie mniejszy. Ponadto przy niższych napięciach, gdzie efektywna rezystancja ogniwa słonecznego jest wysoka, wpływ rezystancji równoległej jest duży¹¹⁶.

Kolejnym zjawiskiem odpowiedzialnym za zmniejszenie wydajności ogniw słonecznych jest rekombinacja ekscytonów. Czynniki „ideality factor” jest wykorzystywany do identyfikacji dominującej formy rekombinacji w ogniwach słonecznych. Czynniki „ideality factor” wyznacza się z analizy prądów bez oświetlenia (pomiar $J - U$ powstaje bez oświetlenia próbki). W przypadku prądów bez oświetlenia równanie opisujące działanie ogniwa słonecznego jest opisane wzorem 5.8:

$$I = I_0 \cdot e^{\frac{qV}{nkT}-1}, \quad (5.8)$$

gdzie: I - prąd płynący przez ogniwo, V - napięcie na ogniwie, I_0 - prąd nasycenia bez oświetlenia, n - „ideality factor”, $q = 1,6 \cdot 10^{-19} C$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$, $T = 300 K$. Dla $V > 50 mV$ można założyć, że:

$$I = I_0 \cdot e^{\frac{qV}{nkT}}, \quad (5.9)$$

a stąd po zlogarytmowaniu:

$$\ln I = \ln I_o + \frac{q}{nkT} \cdot V. \quad (5.10)$$

Współczynnik kierunkowy funkcji liniowej $\ln I = f(V)$ będzie równy $\frac{q}{nkT}$, skąd można wyznaczyć „ideality factor” n . W rzeczywistości „ideality factor” n może zależeć od napięcia ogniwa. Jeśli „ideality factor” n zależy od V , to można wykreślić krzywą zależności $n = f(V)$. Jeśli „ideality factor” n zależy od V , to „ideality factor” n może być określony przez pojedynczą liczbę, ale należy wtedy zawsze podać przedział napięcia w której został wyznaczony¹¹⁶. Współczynnik „ideality factor” n może służyć do wyznaczenia typu rekombinacji co zostało przeprowadzone w podrozdziale 9.2.

6. Metody wyznaczania szerokości przerwy energetycznej z widm absorpcyjnych

Szerokość przerwy energetycznej (E_g) jest kluczowym parametrem w wielu obszarach przemysłu oraz nauki takich jak: fotowoltaika¹¹⁷, fotoluminescencja¹¹⁸ czy optoelektronika¹¹⁹. W fotowoltaice ogniwa słoneczne są coraz częściej produkowane jako połączenie kilku różnych materiałów półprzewodnikowych^{120,121,122,123}. Położenie pasm walencyjnych i przewodnictwa tych materiałów względem siebie powinny być dobrane tak, aby umożliwić pracę ogniwa słonecznego i zmaksymalizować jego wydajność. Dlatego dokładne określenie wartości szerokości przerwy energetycznej jest bardzo ważne. Istnieje kilka sposobów wyznaczania szerokości przerwy energetycznej, min. na podstawie pomiarów przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury¹²⁴, na podstawie pomiarów fotoprzewodnictwa w zależności od energii padającego promieniowania¹²⁴ lub na podstawie pomiarów absorpcji w zależności od energii promieniowania padającego¹²⁵. Ostatnia metoda daje możliwość nie tylko wyznaczenia E_g , ale także określenia charakteru przejścia optycznego pomiędzy pasmem walencyjnym i przewodnictwa. Charakter przejścia optycznego jest ważnym zagadnieniem poruszonym w tej pracy dlatego na tej metodzie skupiono się w tej rozprawie doktorskiej. Wszystkie opisane poniżej metody bazują na widmach absorpcyjnych, czyli zależnościach absorpcji od długości fali.

Z równań Maxwella można wyprowadzić zależność pomiędzy współczynnikiem absorpcji α , przewodnictwem elektrycznym σ oraz współczynnikiem załamania n ¹²⁶:

$$\alpha = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 n c}, \quad (6.1)$$

gdzie: ε_0 - przenikalność elektryczna próżni, c - prędkość światła w próżni.

Niech E_1 oznacza ilość energii zaabsorbowanej w jednostkowej objętości kryształu w jednostce czasu. Wtedy:

$$E_1 = \sum W_{cv}(E_c - E_v) = \sum W_{cv} h\nu_{cv}, \quad (6.2)$$

gdzie: W_{cv} - prawdopodobieństwo przejścia elektronu ze stanu przewodnictwa do walencyjnego na jednostkę czasu i na jednostkę objętości, h - stała Plancka, ν_{cv} - częstotliwość promieniowania elektromagnetycznego odpowiadającego energii przejścia z pasma walencyjnego do przewodnictwa. Na podstawie elektrodynamiki klasycznej wiadomo, że moc utracona przez promieniowanie w jednostce objętości wyraża się wzorem:

$$E_2 = \frac{1}{2} \sigma |E_0|^2. \quad (6.3)$$

Z zasady zachowania energii wynika, że $E_1 = E_2$. Na tej podstawie łącząc równania (6.1), (6.2) oraz (6.3) można wyprowadzić zależność¹²⁶:

$$\alpha = \frac{2}{\varepsilon_0 n |E_0|^2} \sum W_{cv} h \nu_{cv}, \quad (6.4)$$

W oparciu o mechanikę kwantową można pokazać, że prawdopodobieństwo przejścia elektronu ze stanu przewodnictwa do walencyjnego na jednostkę czasu i na jednostkę objętości wyraża się wzorem¹²⁷:

$$W_{cv} = \frac{\pi e^2 |E_0|^2}{2 h m^2 \nu^2} p_{cv}^2 \delta(h \nu_{cv} - h \nu) \quad (6.5)$$

gdzie p_{cv} - element macierzowy przejścia pomiędzy stanami pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa, $\delta(h \nu_{cv} - h \nu)$ - delta Diraca, m - masa elektronu. Z (6.4) i (6.5) uzyskamy, że:

$$\alpha h \nu = \frac{\pi e^2 h^2}{\varepsilon_0 n c m^2} \sum p_{cv}^2 \delta(h \nu_{cv} - h \nu). \quad (6.6)$$

Zależność (6.6) można zapisać jako:

$$\alpha h \nu = A f(h \nu_{cv}), \quad (6.7)$$

gdzie: A - stała, $f(h \nu_{cv})$ - funkcja łącznej gęstości stanów. Można pokazać, że zależność funkcja łącznej gęstości stanów $f(h \nu_{cv})$ od energii jest następująca¹²⁶:

$$f(h \nu_{cv}) = \frac{1}{2 \pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (h \nu - E_g)^m, \quad (6.8)$$

gdzie: E_g - szerokość przerwy energetycznej, m - parametr odpowiadający charakterowi przejścia optycznego. Łącząc równanie (6.7) i (6.8) dostajemy równanie znane jako równanie Tauc^{128,129,130}:

$$\alpha h\nu = a(h\nu - E_g)^m, \quad (6.9)$$

gdzie a - stała.

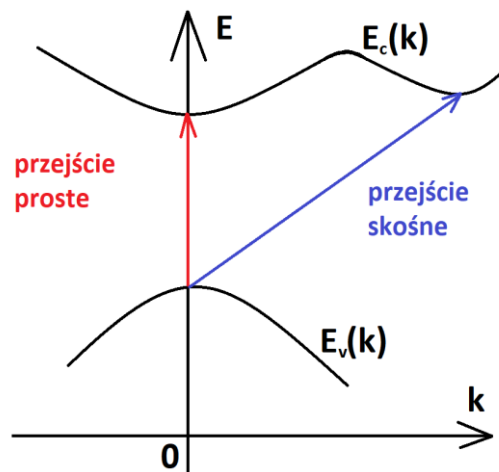
Z teorii Motta i Daviesa¹³¹ wynika, że iloczyn współczynnika absorpcji α i energii padającego fotonu $h\nu$ jest związane pewną relacją, różną dla przejść prostych i skośnych. Dla przejść prostych ta relacja jest następująca¹³¹:

$$\alpha h\nu = a(h\nu - E_g)^{\frac{d}{n}-1}, \quad (6.10)$$

a dla przejść skośnych¹³¹:

$$\alpha h\nu = a(h\nu - E_g)^{\frac{d_v}{n_v} + \frac{d_c}{n_c} - 1}, \quad (6.11)$$

gdzie: d - efektywna wymiarowość ekscytonu, n - wykładnik w relacji dyspersji („c” w indeksie dolnym dla pasma przewodnictwa oraz „v” w indeksie dolnym dla pasma walencyjnego). W przejściach prostych pęd fotonu $p = \hbar k$ jest zaniedbywalny. W przejściach skośnych fotony przenoszą nie tylko energię (tak jak w przejściach prostych), ale także pęd (Rysunek 24).



Rysunek 24 Przejście z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa: proste oraz skośne.

Ze względu na słabą zależność elementu macierzy p_{cv} od wektora falowego, element ten można rozwinąć w szereg pozostawiając jedynie dwa wyrazy:

$$p_{cv} = p_{cv}^{(1)} + p_{cv}^{(2)}, \quad (6.12)$$

Pierwszy składnik równania (6.12) nie zależy od energii i można przyjąć, że jest stały. Drugi składnik jest proporcjonalny do k , przy czym $p_{cv}^{(2)}$ jest znacznie mniejszy od $p_{cv}^{(1)}$. Przejścia są „dozwolone”, jeśli $p_{cv}^{(1)}$ charakteryzujący przejście jest różny od zera (wtedy przyjmuje się, że $p_{cv} = p_{cv}^{(1)}$), a „wzbronione”, jeśli jest równy zeru¹²⁶.

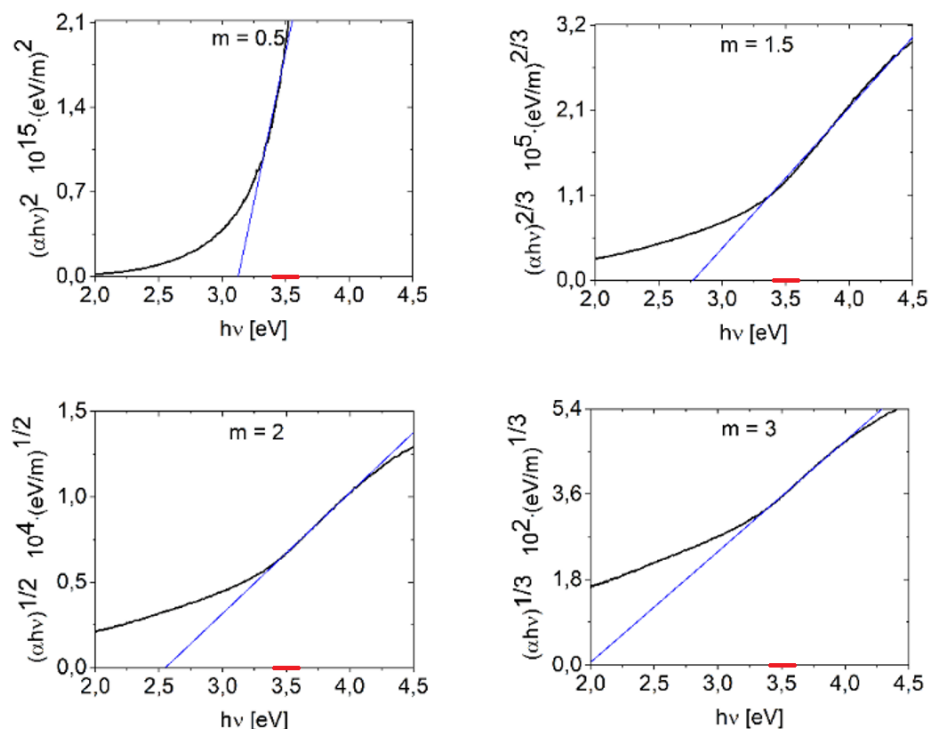
Ogólnie wyrażenie na współczynnik absorpcji α w obszarze krawędzi absorpcji zapisujemy w postaci równania Tauca (6.9). Z teorii Motta i Daviesa opisanej równaniami (6.10) i (6.11) wynika, że parametr m zależy od efektywnej wymiarowości ekscytonów d , od wykładnika relacji dyspersji n i rodzaju przejścia (proste czy skośne). Powszechnie przyjmuje się, że efektywna wymiarowość ekscytonów d może być liczbą z przedziału $\{0, 1, 2, 3\}$. W nanostrukturach półprzewodnikowych, takich jak nanodruły, kropki kwantowe lub struktury warstwowe, właściwości ekscytonów mogą różnić się od tych w materiałach o wymiarowości trójwymiarowej i efektywna wymiarowość ekscytonów d może być dowolną liczbą mniejszą od 3^{48,132}. Oznacza to, że zachowanie ekscytonów w takich nanostrukturach jest bardziej zbliżone do zachowania dwuwymiarowego lub jednowymiarowego niż trójwymiarowego, ze względu na ograniczenia przestrzenne w strukturze. W przypadku 3D ($d = 3$) oraz parabolicznej relacji dyspersji $n = 2$ otrzymujemy $m = \frac{1}{2}$ dla przejścia prostego dozwolonego (równanie (6.10)), oraz $m = 2$ dla przejścia skośnego dozwolonego (równanie (6.11)). Ogólnie parametr m może przyjmować wartość różną od powszechnie przyjętych $m = \{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 2, 3\}$ ^{133,134}, chociażby ze względu na to, że efektywna wymiarowość d może być liczbą mniejszą od 3 (w przypadku nanoobjektów taką jest), a relacja dyspersji nie musi być paraboliczna¹³⁵, zatem wykładnik relacji dyspersji n nie musi być równy 2.

6.1. Metoda Tauca

W wielu publikacjach szerokość przerwy energetycznej półprzewodników jest wyznaczana za pomocą powszechnie stosowanej metody Tauca^{136,137,138,139,140,141}. Metoda Tauca bazuje na przekształconym równaniu (6.9):

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{m}} = a(h\nu - E_g), \quad (6.13)$$

Zaletą tej metody jest łatwość jej zastosowania ze względu na dopasowanie funkcji liniowej do wybranej części wykresu $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{m}} = f(h\nu)$ dla parametrów: $m = \{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 2, 3\}$, które reprezentują przejścia optyczne odpowiednio: proste dozwolone, proste wzbronione, skośne dozwolone, skośne wzbronione. Miejscem zerowym takiego dopasowania na bazie równania (6.13) jest E_g . Powszechnie stosowana metoda Tauca ma jednak ograniczenia oraz wady. Szerokość przerwy energetycznej wyznaczana metodą Tauca często obarczona jest dużą niepewnością. W wielu przypadkach można dopasować linię prostą do wykresu $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{m}} = f(h\nu)$ w tym samym zakresie energii $h\nu$ (w pobliżu krawędzi absorpcji) dla każdego z wybranych parametrów m (Rysunek 25). W przypadku Rysunek 25 dopasowano linię prostą do wykresu $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{m}} = f(h\nu)$ w zakresie energii 3,4 eV – 3,6 eV dla czterech różnych powszechnie przyjmowanych wartości paramentów m dla próbki TiO₂. Bez dodatkowych informacji o charakterze przejścia optycznego w badanym materiale (czyli o parametrze m) nie jest możliwe określenie E_g . Mając nieznaną półprzewodnik metoda Tauca nie nadaje się do wyznaczania E_g . Dodatkowo metoda Tauca ogranicza się tylko do czterech charakterystycznych przejść optycznych odpowiadającym parametrom m , co chociażby w przypadku półprzewodnikowych nanoobjektów może być ograniczeniem, ponieważ w przypadku półprzewodnikowych nanoobjektów wartość parametru m może być różna od wartości ze zbioru $\{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 2, 3\}$ ^{133, 134, 134, 143}.

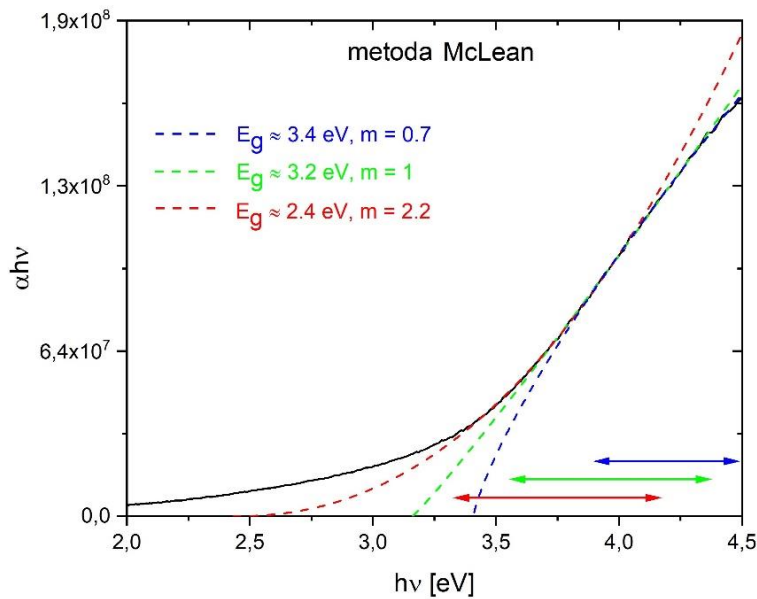


Rysunek 25 Metoda Tauca zastosowana dla próbki TiO_2 . Dopasowano prostą do każdego z zakładanych parametrów m , w wąskim zakresie energii w pobliżu krawędzi absorpcji (zaznaczonym na osi $h\nu$ kolorem czerwonym).

6.2. Metoda McLean

Z pomocą w rozwiązaniu wielu powyższych ograniczeń metody Tauca przychodzi podejście McLeana, którego nazywam metodą McLeana¹⁴². Metoda McLeana bazuje na równaniu (6.9), gdzie dopasowuje się funkcję potęgową do wybranej części wykresu $\alpha h\nu = f(h\nu)$. W wyniku tego dopasowania uzyskuje się parametry funkcji potęgowej na podstawie których wyznacza się wartość E_g oraz parametru m . Zatem ta metoda nie ogranicza się tylko do najbardziej charakterystycznych przejść optycznych - parametr m wynika z dopasowanej funkcji potęgowej. Problematiczne w tej metodzie jest natomiast zakres $h\nu$ w którym dokonuje się dopasowania funkcji potęgowej (Rysunek 26). W przypadku metody Tauca i dopasowania funkcji liniowej, dość łatwo można określić zakres liniowy w pobliżu krawędzi absorpcji, który ma fizyczne znaczenie. W przypadku metody McLeana nie jest to łatwe zagadnienie, a nieraz nawet niemożliwe do zrealizowania. Dlatego metoda McLeana jest zdecydowanie mniej rozpowszechniona od

metody Tauca, która jednak wymaga modyfikacji. Ostatecznie poza Rysunkiem 26 w pracy nie pokazano użycia metody McLeana i skupiono się na innych metodach.



Rysunek 26 Metoda McLean zastosowana do próbki TiO_2 . Rysunek pokazuje trudność w wyborze odpowiedniego zakresu energii $h\nu$. Każde dopasowanie funkcji potęgowej charakteryzuje się parametrem $R^2 \approx 0,99$.

6.3. Metoda ILD (ang. Inverse logarithmic derivative method)

Metoda bazująca na równaniu (6.9) do analizy parametrów przejść optycznych powinna łączyć zalety zarówno metody Tauca jak i metody McLeana i zwalczać ich wady. Szukamy zatem metody, w której:

- dopasowanie będzie liniowe,
- będzie można odnaleźć fragment dopasowania w pobliżu krawędzi absorpcji (tak jak w metodzie Tauca),
- parametr m będzie wynikał z dopasowania (tak jak w metodzie McLeana),
- w łatwy sposób będzie można dopasować kilka par wartości E_g oraz parametrów m odpowiadającym składnikom kompozytu półprzewodnikowego.

Wymagamy od tej nowej metody, aby dzięki niej móc wyznaczyć wartość E_g bez konieczności posiadania jakichkolwiek informacji o próbce. W tym celu modyfikuje się równanie Tauca poprzez jego obustronne zlogarytmowanie:

$$\ln(\alpha h\nu) = m \cdot \ln a + m \cdot \ln(h\nu - E_g). \quad (6.14)$$

Dla poprawności obliczeń w celu uzyskania równania (6.14) dzieli się równanie (6.9) przez jego jednostkę, aby wielkości pod logarytmem były jednostkowe. Następnie różniczkuje się równanie (6.14) uzyskując:

$$\frac{d\ln(\alpha h\nu)}{d(h\nu)} = m \cdot \frac{1}{h\nu - E_g}. \quad (6.15)$$

Ze względu na charakter przekształceń, współczynnik a występujący w równaniu Tauca został wyeliminowany. Ten parametr nie zależy od E_g i z fizycznego punktu widzenia nie przekazuje istotnych informacji. Następnie odwrócono równanie (6.15):

$$\frac{1}{\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)}} = \frac{1}{m} \cdot (h\nu - E_g). \quad (6.16)$$

Ostatecznie równanie (6.16) zostało przekształcone do postaci numerycznej:

$$\frac{\Delta(h\nu)}{\Delta\ln(\alpha h\nu)} \approx \frac{1}{m} \cdot (h\nu - E_g). \quad (6.17)$$

Metodę bazującą na równaniu (6.17) nazwano metodą ILD ze względu na wykonane przekształcenia (z języka angielskiego: inverse logarithmic derivative)¹⁴³. Lewa strona równania (6.17) jest obliczana na podstawie danych pomiarowych widma absorpcyjnego. Po prawej stronie równania jest funkcja liniowa, dla której odwrotność współczynnika kierunkowego jest równa parametrowi m , a jej miejsce zerowe to E_g . Dokładną wartość tych parametrów można uzyskać poprzez dopasowanie funkcji liniowej do funkcji $\frac{\Delta(h\nu)}{\Delta\ln(\alpha h\nu)} = f(h\nu)$. Rysunek 27 pokazuje jak używać metody ILD krok po kroku.

Uzyskanie widma absorpcyjnego $A = f(\lambda)$ lub $\alpha = f(\lambda)$



Przeprowadzenie transformacji ILD na $\alpha h\nu$



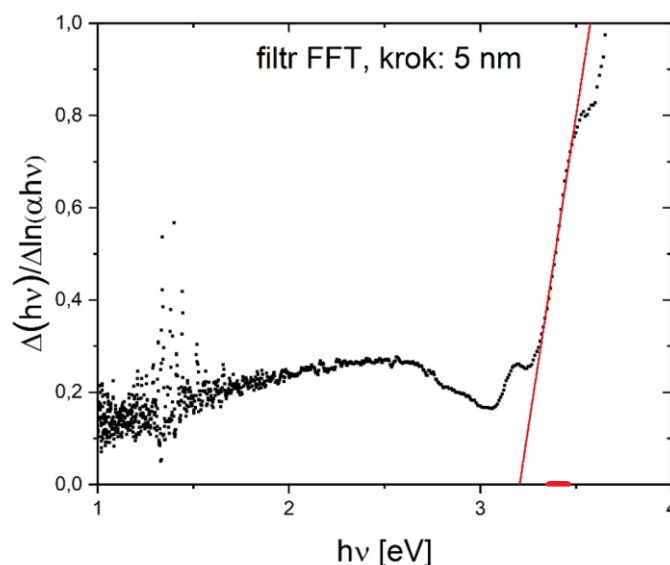
Dopasowanie funkcji liniowej na wykresie $\frac{\Delta(h\nu)}{\Delta \ln(\alpha h\nu)} = f(h\nu)$



Wyliczenie E_g oraz m z parametrów dopasowanej funkcji liniowej

Rysunek 27 Schemat zastosowania metody ILD.

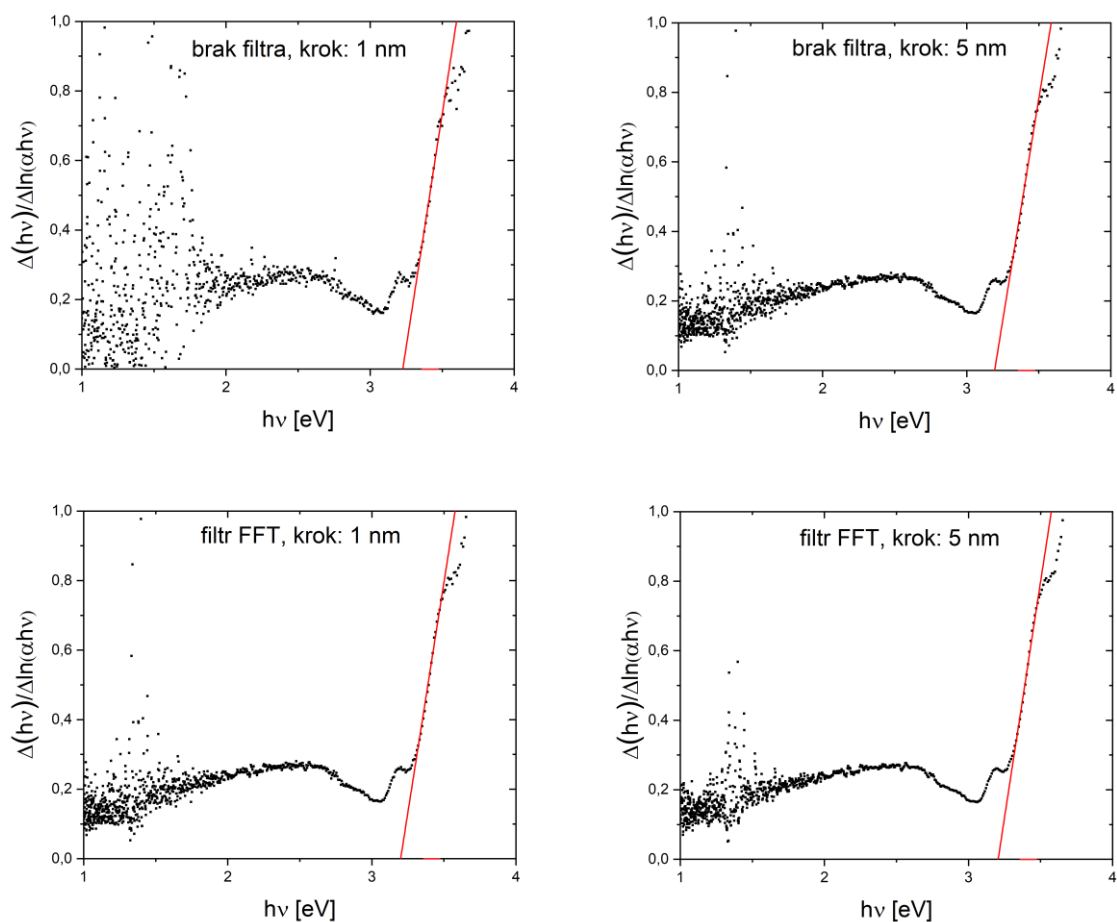
W równaniu (6.17) ze względu na użycie pochodnej współczynnik absorpcji α może być wymiennie stosowany z absorbancją A bez żadnego wpływu na wynik obliczeń (te dwie wielkości są równe z dokładnością co do stałej, która znika przy różniczkowaniu). Z tego też powodu nie ma potrzeby znać grubość próbki. Co więcej do zastosowania metody ILD żadna informacja o próbce nie jest potrzebna. Przed zastosowaniem równania (6.17) warto wygładzić widmo absorpcji. W tym celu korzystano głównie z filtrów Savitzky - Golay oraz FFT^{144,145}. W dalszej części pracy przedstawiono porównanie wyników metody ILD bez oraz z filtrem FFT. Należy też usunąć różne nieciągłości spowodowane specyfiką aparatury pomiarowej, które mogłyby negatywnie wpłynąć na rezultaty ze względu na zastosowanie pochodnej. Numeryczna pochodna $\frac{\Delta(h\nu)}{\Delta \ln(\alpha h\nu)}$ ze względu na czułość pochodnej numerycznej może być policzona z krokiem większym niż najmniejszy możliwy wynikający z punktów pomiarowych. Jeżeli widmo absorpcyjne posiada ekstrema, to dla tych argumentów pochodna $\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)}$ będzie wynosiła 0. To z kolei oznacza, że na wykresie $\frac{\Delta(h\nu)}{\Delta \ln(\alpha h\nu)} = f(h\nu)$ będą widoczne asymptoty pionowe. W metodzie ILD te asymptoty nie wpływają na wyznaczenie wartości E_g oraz parametru m . Wartości $\frac{\Delta(h\nu)}{\Delta \ln(\alpha h\nu)}$ na osi pionowej wykresu funkcji $\frac{\Delta(h\nu)}{\Delta \ln(\alpha h\nu)} = f(h\nu)$ nie mają fizycznego znaczenia. W wyniku zastosowania metody ILD dostajemy wykres do którego dopasowujemy funkcję liniową w wąskim zakresie energii $h\nu$ w pobliżu krawędzi absorpcji, zgodnie z zależnością (6.17). Następnie z tego liniowego dopasowania wyznaczamy E_g oraz parametr m (Rysunek 28).



Rysunek 28 Metoda ILD zastosowana dla testowej wygrzewanej próbki TiO_2 o grubości 50 nm. Z dopasowania liniowego wyznaczamy $E_g \approx 3,20$ eV oraz parametr $m \approx 0,46$. Prostą dopasowano w wąskim zakresie energii w pobliżu krawędzi absorpcji (zaznaczonym na osi $h\nu$ kolorem czerwonym).

Badano także wpływ kroku pochodnej analitycznej oraz filtra wygładzającego na uzyskiwane rezultaty oraz jakość dopasowania na próbce TiO_2 . Przedstawiono 4 przypadki: z filtrem FFT i bez filtra oraz dwa z różnymi krokami: 1 nm oraz 5 nm (Rysunek 29). Krok różniczkowania $\Delta(h\nu) \sim 1$ nm w tym przypadku oznacza różniczkowanie po energii z krokiem odpowiadającym różnicy długości fal wynoszącej 1 nm (analogicznie $\Delta(h\nu) \sim 5$ nm to różniczkowanie po energii z krokiem odpowiadającym różnicy długości fal wynoszącej 5 nm). Wyniki analizy przedstawiono w Tabeli 6.

Rysunek 29 i Tabela 6 pokazują, że wybór kroku analitycznego różniczkowania oraz zastosowanego filtra ma pomijalny efekt na otrzymane rezultaty E_g oraz parametru m . W przedstawionym przypadku dopasowanie funkcją liniową jest jednoznaczne nawet z najmniejszym krokiem różniczkowania oraz bez nałożenia filtra FFT. Jednakże, wykorzystując metodę ILD często użycie filtra oraz zwiększonego kroku różniczkowania było wymagane, aby poprawnie zinterpretować dane (w szczególności dla układów wielowarstwowych). Aby w ten sposób nie stracić możliwości dopasowania prostej tam gdzie ona powinna być, zasugerowano zastosowanie filtra (FFT lub Savitzky - Golay) lub zwiększenie kroku pochodnej na większą niż 1 nm. Te dwie operacje można także z powodzeniem stosować jednocześnie.



Rysunek 29 Wpływ zastosowania filtra oraz kroku pochodnej na jakość dopasowania w metodzie ILD zastosowanej dla testowej wygrzewanej próbki TiO_2 o grubości 50 nm. Prostą dopasowano w wąskim zakresie energii w pobliżu krawędzi absorpcji (zaznaczonym na osi $h\nu$ kolorem czerwonym).

Tabela 6 Wpływ zastosowania zmiennych kroków różniczkowania oraz filtra na E_g oraz parametr m wyznaczone metodą ILD.

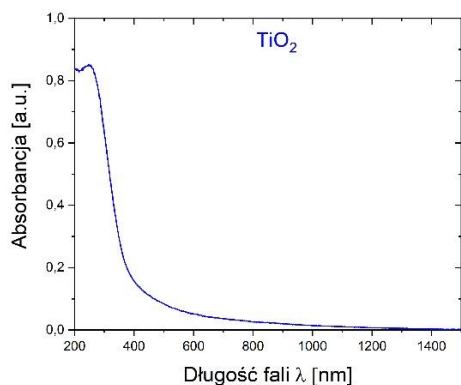
Półprzewodnik	Filtr	krok różniczkowania $\Delta(h\nu) \sim 1 \text{ nm}$	krok różniczkowania $\Delta(h\nu) \sim 5 \text{ nm}$
TiO_2	brak	$E_g = 3,19$	$E_g = 3,20$
		$m = 0,46$	$m = 0,43$
		$R^2 = 0,95$	$R^2 = 0,98$
	FFT	$E_g = 3,21$	$E_g = 3,20$
		$m = 0,44$	$m = 0,45$
		$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,99$

Sprawdzono także możliwość zastosowania metody ILD do układów wielowarstwowych pod kątem poprawności otrzymywanych wartości E_g oraz parametru m . Absorbancję dwuwarstwową $\text{MoS}_2 - \text{TiO}_2$ przybliżono sumą absorbancji dla warstw MoS_2 oraz TiO_2 . Przeanalizowano wyniki zastosowania metody ILD do absorbancji uzyskanej z warstw MoS_2 oraz TiO_2 , a także do matematycznego sumowania absorbancji dla warstw MoS_2 i TiO_2 . Wyniki analizy przedstawiono na Rysunku 30.

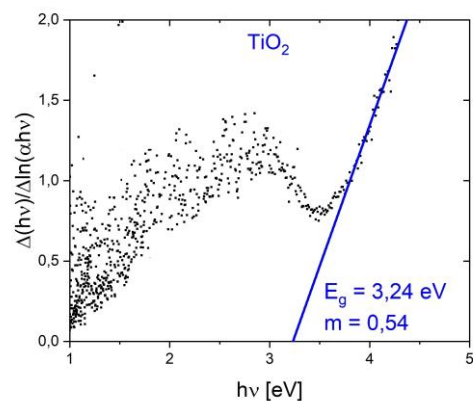
Z Rysunku 30 wynika, że w przypadku zsumowania absorbancji dla warstw MoS_2 oraz TiO_2 wartości szerokości przerwy energetycznej E_g praktycznie nie uległy zmianie. Dla TiO_2 wartość E_g zmieniła się z 3,24 eV na 3,22 eV, a dla MoS_2 wartość E_g zmieniła się z 1,82 eV na 1,81 eV. Wynika stąd, że metoda ILD może być z powodzeniem stosowana do wyznaczania wartości E_g w przypadku układów wielowarstwowych opartych na MoS_2 oraz TiO_2 . Dla TiO_2 wartość parametru m zmieniła się z 0,54 na 0,41, a dla MoS_2 wartość parametru m nieznacznie zmieniła się (z 0,40 na 0,38). Zatem wartość parametru m dla TiO_2 dość znacząco zmalała, co wynika z tego, że w zakresie długości fali odpowiadającym krawędzi absorpcji TiO_2 (około 300 nm – 400 nm), MoS_2 posiada względnie dużą absorbancję zaburzając absorbancję pochodzącą od TiO_2 . Metoda ILD oparta jest na działaniu pochodnej więc takie zmiany absorbancji wpływają na otrzymywane wartości parametru m dla TiO_2 (obniżając wartość parametru m). W zakresie długości fali odpowiadającym krawędzi absorpcji MoS_2 , absorbancja TiO_2 jest nieznaczna, zatem nie zaburza otrzymywanych wartości E_g oraz parametru m dla MoS_2 . Dla układów wielowarstwowych opartych na półprzewodnikach o zbliżonej wartości E_g metoda ILD mogłaby nie działać poprawnie.

Subtelne różnice w wartościach E_g oraz parametru m otrzymywanych przez metodę ILD oraz metodę Tauca wynikają z faktu, że w przypadku metody Tauca jest jeden parametr dopasowania (miejsce zerowe funkcji liniowej, które jest równe E_g), a w metodzie ILD dwa (miejsce zerowe funkcji liniowej, które jest równe E_g oraz współczynnik nachylenia funkcji liniowej, którego odwrotność jest parametrem m).

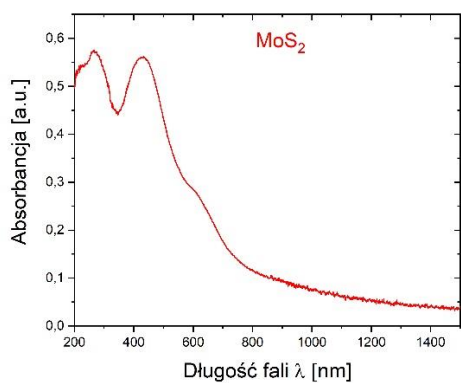
a)



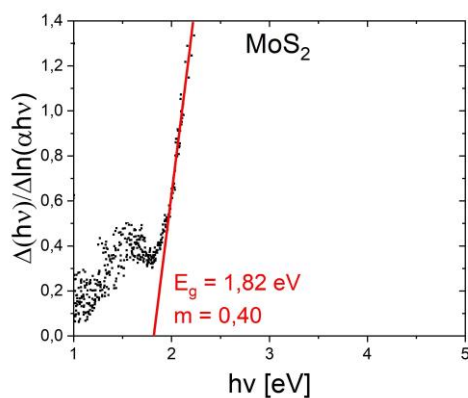
d)



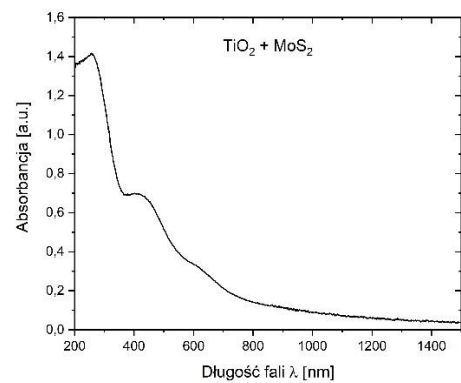
b)



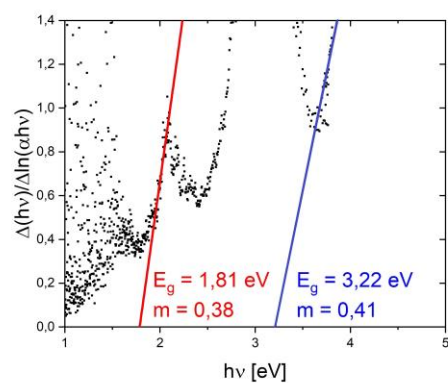
e)



c)



f)



Rysunek 30 Widma absorpcji promieniowania świetlnego UV - ViS dla wygrzewanego

a) TiO_2 oraz b) MoS_2 zarejestrowane w temperaturze pokojowej;

c) suma widma absorpcji TiO_2 oraz MoS_2 . Analiza metodą ILD widm absorpcji

d) TiO_2 , e) MoS_2 ; f) Analiza metodą ILD sumy widm absorpcji TiO_2 oraz MoS_2 .

Jest kilka opublikowanych opracowań podobnych do powyższej opisanej metody ILD. W pracy pt. „A new method for the determination of optical band gap and the nature of optical transitions in semiconductors” autorzy wychodzą z równania Tauc'a i przekształcają go do postaci¹⁴⁶:

$$\frac{d\{\ln[\frac{A}{\lambda}]\}}{d(\frac{1}{\lambda})} = \frac{m}{\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g}}, \quad (6.18)$$

gdzie λ_g to długość fali odpowiadająca szerokości przerwy energetycznej. Aby wyznaczyć szerokość przerwy energetycznej tą metodą należy narysować wykres $\frac{d\{\ln[\frac{A}{\lambda}]\}}{d(\frac{1}{\lambda})} = f(\frac{1}{\lambda})$. Zauważmy, że λ jest równa λ_g wtedy, gdy mianownik prawej strony równania (6.18) będzie równy 0. Oznacza to, że λ_g na wykresie będzie odpowiadała argumentom w których znajdują się asymptoty pionowe, co w praktyce oznacza bardzo duże wartości $\frac{d\{\ln[\frac{A}{\lambda}]\}}{d(\frac{1}{\lambda})}$. Otrzymaną wartość λ_g należy przeliczyć na E_g . W tej metodzie nie otrzymujemy bezpośrednio informacji o parametrze m w odróżnieniu od metody ILD.

W innej pracy pt. „Determination of the optical gap of amorphous materials” autor zaczął wyprowadzenia od podejścia Motta i Daviesa¹³¹, skąd wyprowadził wzór na szerokość przerwy energetycznej¹⁴⁷:

$$E_g = m \cdot MZ(\frac{Y}{Y'}), \quad (6.19)$$

gdzie: MZ - miejsce zerowe funkcji $\frac{Y}{Y'}$:

$$Y = \ln(\frac{I_0}{I_t}), \quad (6.20)$$

gdzie: I_0 , I_t to intensywności kolejno światła padającego i odbitego. Autor podaje, że parametr m można wyznaczyć jako odwrotność nachylenia wykresu funkcji $\frac{Y}{Y'}$. Jest to jedyna metoda obok ILD oraz McLeana w której parametr m jest dopasowany na podstawie wyników pomiarów, a nie zakładany na podstawie informacji o próbce. Wyznaczony parametr m wstawia się następnie do równania (6.19) i wyznacza E_g .

7. Wyniki badań

Wytworzono trzy serie próbek: cienkie warstwy MoS_2 , heterozłącza planarne i heterozłącza objętościowe na bazie MoS_2 i TiO_2 . Cienkie warstwy MoS_2 badano głównie pod kątem analizy rozmiarowego efektu kwantowego oraz wyznaczenia zależności szerokości przerwy energetycznej od grubości warstwy i rozmiarów krystalitów MoS_2 . Heterozłącza planarne i objętościowe wytworzono przede wszystkim pod kątem zbadania sprawności ogniw oraz w celu zaproponowania wyjaśnienia działania ogniw słonecznych opartych na tych heterozłączach. Warto w tym miejscu przypomnieć, że jednym z celów pracy jest maksymalizacja wydajności konwersji energii słonecznej na elektryczną ogniw słonecznych opartych na heterozłączach $\text{MoS}_2 - \text{TiO}_2$. Aby zrealizować ten cel badano wpływ zajścia kwantowego efektu rozmiarowego w MoS_2 na strukturę całego ogniwa słonecznego i jego wpływ na wydajność ogniwa.

Parametry procesów otrzymywania próbek przedstawiono w rozdziale 5.1.1. Próbkę zostały wykorzystane do badań spektroskopii Ramana, XRD, TEM oraz spektrofotometrii w celu scharakteryzowania odpowiednio własności takich jak: skład fazowy, struktura krystaliczna, morfologia oraz własności optyczne. Heterozłącza planarne i objętościowe były częścią ogniw słonecznych, dla których wyznaczano charakterystyki prądowo - napięciowe w celu obliczenia sprawności ogniw. Dla ogniw opartych na heterozłączach planarnych badano profil głębokościowy przy pomocy spektroskopii mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (TOF SIMS) w celu zbadania interfejsów pomiędzy poszczególnymi warstwami ogniwa.

W celu przejrzystości pracy odseparowano wyniki badań od dyskusji wyników. Zatem rozdział 7 zawiera głównie wyniki badań nie zgłębiając analizy ważnych problemów pracy. Zagadnienia kluczowe dla tej pracy (efekt kwantowy w MoS_2 , wyjaśnienie działania ogniwa itd.) omówiono właśnie w rozdziale 9 dotyczącym dyskusji wyników.

7.1. Charakterystyka otrzymanych cienkich warstw MoS₂

Cienkie warstwy MoS₂ badano pod kątem przeanalizowania zależności szerokości przerwy energetycznej od grubości warstw i średniego rozmiaru krystalitów. Uzyskana zależność miała pomóc w dopasowaniu grubości MoS₂ do warstwy TiO₂ w celu uzyskania wydajnego ogniwa słonecznego opartego na heterozłączu MoS₂ – TiO₂.

Próbki przedstawione w tym rozdziale nie są jedynymi próbkami, które powstały w trakcie doktoratu. Przed wytworzeniem właściwej serii próbek, których wyniki przedstawione są w tym rozdziale, wyprodukowano wiele próbek testowych, które pozwoliły na zoptymalizowanie technologii produkcji dobrej jakości warstwy MoS₂. Pozwoliło to ujednolicić sposób przygotowywania próbek MoS₂ oraz dostrzec zależność szerokości przerwy energetycznej od grubości warstwy. Po tym procesie stworzono serię pięciu cienkich warstw MoS₂, na podłożu kwarcowym oraz krzemowym, różniących się grubością warstwy: 1,5 nm, 3 nm, 6 nm, 12 nm, 24 nm. Parametry procesu otrzymywania cienkich warstw MoS₂ przedstawione są w Tabeli 2 (SERIA 1) oraz są opisane w rozdziale 5.

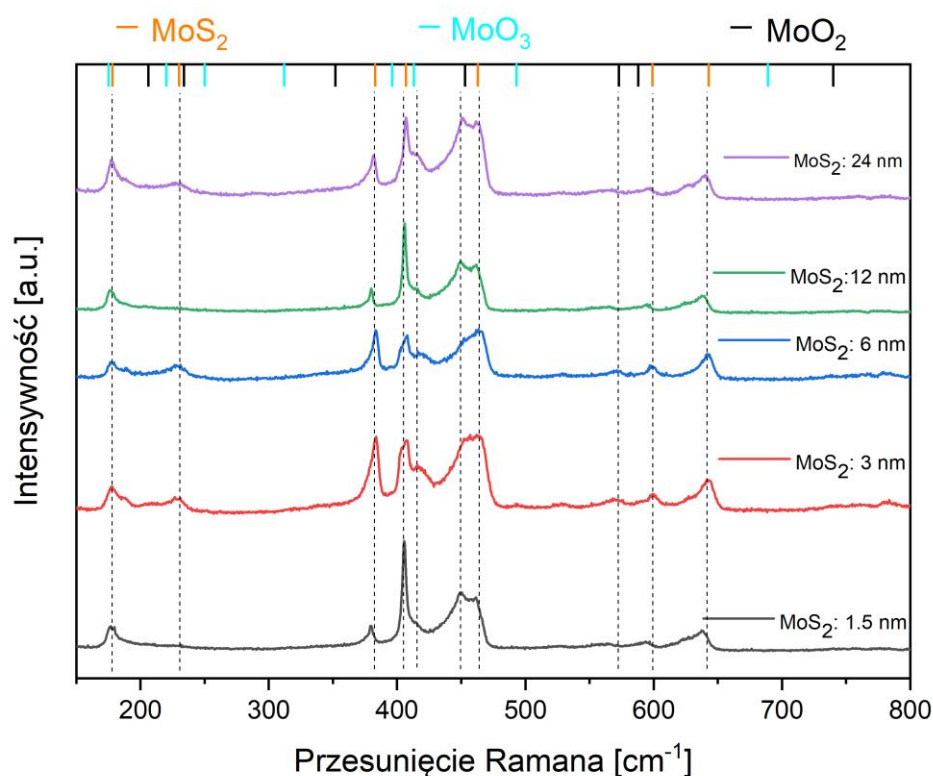
7.1.1. Spektroskopia Ramana cienkich warstw MoS₂

W celu wyznaczenia składu fazowego pięciu cienkich warstw MoS₂ różniących się grubością wykonano pomiary spektroskopii Ramana. Pomiary Ramana zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej dla dwóch linii lasera: nierezonansowej o długości fali 488 nm oraz rezonansowej o długości fali 633 nm. Rysunek 31 przedstawia uzyskane widmo Ramana dla linii lasera o długości fali 633 nm (1,96 eV). W górnej części wykresu na Rysunku 31 oznaczono położenia pików referencyjnych w widmie Ramana o długości fali 633 nm dla MoS₂, MoO₃ oraz MoO₂, które zebrano na podstawie literatury i przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 7 Położenia pików referencyjnych w widmie Ramana dla linii lasera o długości fali 633 nm dla MoS₂, MoO₃ oraz MoO₂.

		Ref.
MoS ₂	177 cm ⁻¹ , 383 cm ⁻¹ , 407 cm ⁻¹ , 450 cm ⁻¹ , 462 cm ⁻¹ , 599 cm ⁻¹ , 643 cm ⁻¹	151 - 154
MoO ₃	175 cm ⁻¹ , 220 cm ⁻¹ , 250 cm ⁻¹ , 312 cm ⁻¹ , 396 cm ⁻¹ , 413 cm ⁻¹ , 493 cm ⁻¹ , 689 cm ⁻¹ ,	148
MoO ₂	206 cm ⁻¹ , 234 cm ⁻¹ , 352 cm ⁻¹ , 453 cm ⁻¹ , 573 cm ⁻¹ , 588 cm ⁻¹ , 740 cm ⁻¹	149

W widmie rezonansowym Ramana (Rysunek 31) można wyróżnić 10 pików: 177 cm⁻¹, 234 cm⁻¹, 383 cm⁻¹, 407 cm⁻¹, 413 cm⁻¹, 450 cm⁻¹, 462 cm⁻¹, 565 cm⁻¹, 599 cm⁻¹, 643 cm⁻¹. Dominują piki przyporządkowane dla MoS₂. Położenia siedmiu pików Ramana: 177 cm⁻¹, 383 cm⁻¹, 407 cm⁻¹, 450 cm⁻¹, 462 cm⁻¹, 599 cm⁻¹, 643 cm⁻¹ są standardowe dla 2H - MoS₂ badanego z wykorzystaniem linii lasera o długości fali 633 nm, co potwierdza skład fazowy próbki. Na widmie można również zidentyfikować piki o niskiej intensywności pochodzące od MoO₂ oraz MoO₃. Dla MoO₂ są to piki o położeniach 234 cm⁻¹, 573 cm⁻¹. W przypadku MoO₃ wyróżnia się pik o położeniu 413 cm⁻¹. Pik o położeniu 177 cm⁻¹ ostatecznie przyporządkowano do MoS₂, jednakże na intensywność tego pików możliwy jest także wpływ od MoO₃. Wszystkie siedem referencyjnych pików MoS₂ (Tabela 7) zostało zidentyfikowane na wykresie. Dla MoO₂ i MoO₃ spośród referencyjnych pików na Rysunku 31 zidentyfikowano tylko te, które są najbardziej charakterystyczne. Pojawienie się pików od faz MoO₂ i MoO₃ może być związane z częściowym utlenianiem się próbek po wyciągnięciu z komory procesowej na zewnątrz. Może też być spowodowane użyciem zbyt dużej mocy lasera, co jest zjawiskiem znanym w literaturze¹⁵⁰.



Rysunek 31 Widmo Ramana dla cienkich warstw MoS_2 różniących się grubością (od 1.5 nm do 24 nm) dla rezonansowej linii lasera o długości fali 633 nm.

Na rezonansowym widmie Ramana zlokalizowano dwa charakterystyczne piki odpowiadające modom dla MoS_2 : E_{2g} dla pozycji 383 cm^{-1} oraz A_{1g} dla pozycji 407 cm^{-1} . Podwójny pik w pozycji około 450 cm^{-1} - 462 cm^{-1} jest związany z rozpraszaniem Ramana drugiego rzędu¹⁵³ i przypisuje się go dwóm podłużnym fononom akustycznym: $2LA$ oraz $A_{1\mu}$ ¹⁵¹. Wszystkie mody odpowiadające zidentyfikowanym pikom dla MoS_2 zostały zebrane w Tabeli 8 na podstawie literatury^{151,152,153,154}.

Rysunek 33 przedstawia wyniki pomiaru widma Ramana dotyczącego linii nierezonansowej o długości fali 488 nm. Na podstawie literatury zebrano położenia pików referencyjnych w widmie Ramana o długości fali 488 nm dla MoS_2 , MoO_3 oraz MoO_2 i przedstawiono w Tabeli 9.

Tabela 8 Pozycje pików Ramana uzyskanych dla linii lasera o długości fali 633 nm wraz z odpowiadającymi im modami dla MoS₂.

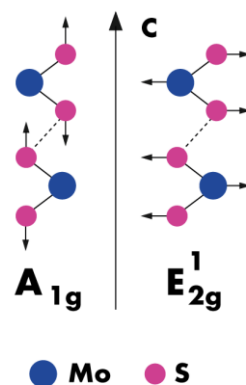
Pozycje pików Ramana	Mody Ramana
177 cm ⁻¹	A _{1g} – LA
383 cm ⁻¹	E _{2g}
407 cm ⁻¹	A _{1g}
450 cm ⁻¹ - 462 cm ⁻¹	2LA A _{1μ}
599 cm ⁻¹	E _{2g} + LA
643 cm ⁻¹	A _{1g} + LA

Tabela 9 Położenia pików referencyjnych w widmie Ramana dla linii lasera o długości fali 488 nm dla MoS₂, MoO₃ oraz MoO₂.

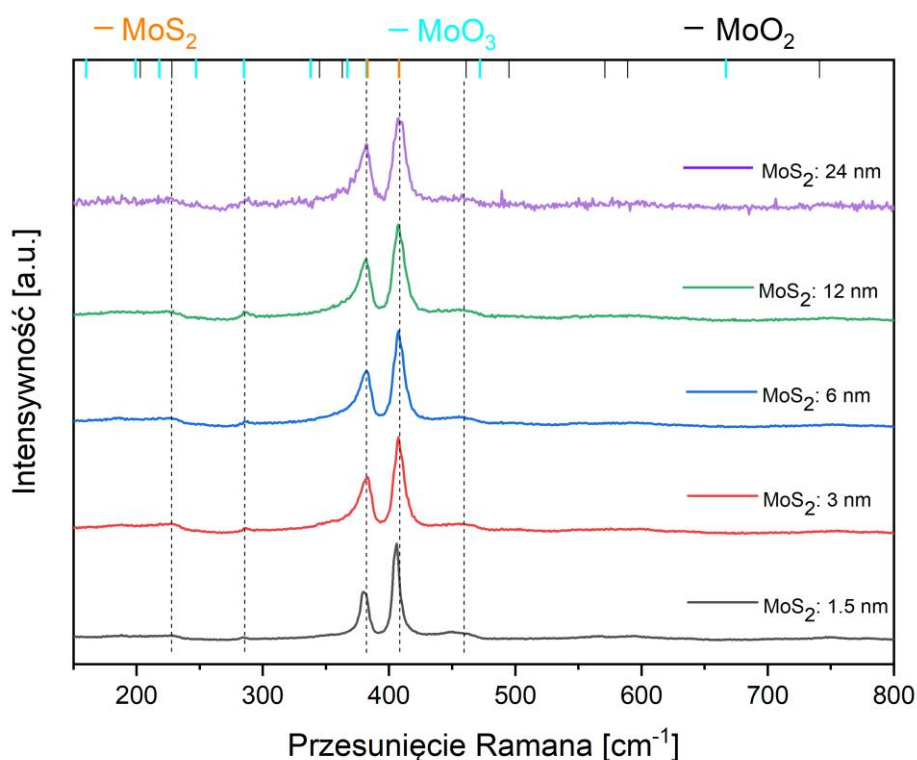
		Ref.
MoS ₂	383 cm ⁻¹ , 408 cm ⁻¹	157 - 159
MoO ₃	118 cm ⁻¹ , 129 cm ⁻¹ , 160 cm ⁻¹ , 199 cm ⁻¹ , 218 cm ⁻¹ , 247 cm ⁻¹ , 285 cm ⁻¹ , 338 cm ⁻¹ , 367 cm ⁻¹ , 382 cm ⁻¹ , 472 cm ⁻¹ , 667 cm ⁻¹ , 820 cm ⁻¹ , 995 cm ⁻¹	155
MoO ₂	202 cm ⁻¹ , 228 cm ⁻¹ , 345 cm ⁻¹ , 363 cm ⁻¹ , 461 cm ⁻¹ , 495 cm ⁻¹ , 571 cm ⁻¹ , 589 cm ⁻¹ , 741 cm ⁻¹	156

Na wykresie można zidentyfikować dwa piki odpowiadające głównym modom Ramana dla MoS₂: E_{2g} dla pozycji pików około 380 cm⁻¹ oraz A_{1g} dla pozycji pików około 408 cm⁻¹. Można również zaobserwować piki o względnie słabej intensywności o położeniach 228 cm⁻¹ i 461 cm⁻¹ odpowiadające MoO₂ oraz 285 cm⁻¹ dla MoO₃. Piki od MoO₂ oraz MoO₃ mogą pochodzić od utlenienia próbki po wyjęciu jej z komory próżniowej lub od gazów reszkowych w komorze procesowej w trakcie nanoszenia cienkich warstw.

Różnica ilości pików dla dwóch linii lasera o długościach fal 488 nm oraz 633 nm wynika stąd, że linia 633 nm jest rezonansowa poprzez co wzbudza większą ilość modów od linii 488 nm. Nierezonansowe widmo Ramana zdominowane jest przez dwa podstawowe mody drgań: E_{2g} oraz A_{1g} . Mod E_{2g} jest wynikiem drgań zarówno atomów S, jak i atomów Mo prostopadłe do osi c kryształu. Mod A_{1g} reprezentuje ruch atomów S wzdłuż osi c kryształu (Rysunek 32)¹⁵⁷. Wyniki dla cienkich warstw MoS_2 uzyskane na nierezonansowej linii o długości fali 488 nm wykorzystuje się często do pokazania przesunięcia położenia głównych modów E_{2g} oraz A_{1g} wraz ze zmieniającym się rozmiarem kryształitów MoS_2 ¹¹² lub grubością warstwy MoS_2 ^{158,159}. Ta analiza została przeprowadzona w podrozdziale 9.1.



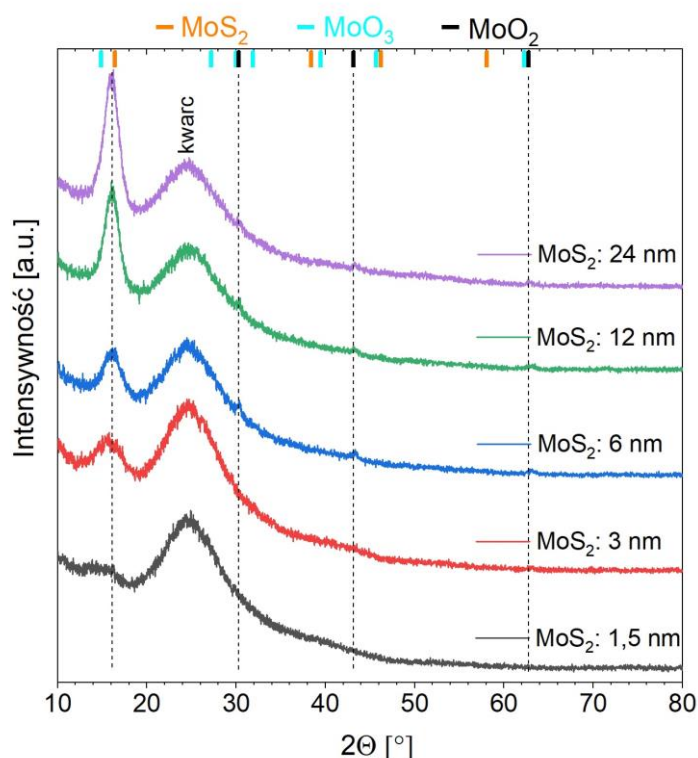
Rysunek 32 Schemat drgań atomów odpowiadający głównym modom fononowym w MoS_2 ¹⁵⁷.



Rysunek 33 Widmo Ramana dla cienkich warstw MoS_2 różniących się grubością od 1.5 nm do 24 nm dla nierezonansowej linii lasera o długości fali 488 nm.

7.1.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego w cienkich warstwach MoS₂

W celu określenia struktury krystalicznej cienkich warstw MoS₂ oraz wyznaczenia średniego rozmiaru krystalitów przeprowadzono analizę pomiarów XRD. Wyniki tej analizy przedstawiono na Rysunku 34. W górnej części wykresu pokazano położenia referencyjne pików XRD dla MoS₂, MoO₃ oraz MoO₂ zebrane na podstawie literatury (Tabela 10). Zaobserwowano cztery piki: główny pik dla kąta $2\theta \approx 16^\circ$ odpowiadający płaszczyźnie (002) 2H - MoS₂^{160,161,162} (grupa przestrzenna: P6₃ mmc¹⁶³) oraz trzy piki o małej intensywności dla kątów 2θ około 30,3°, 43,1° oraz 62,8°. Pik dla kąta 43,1° odpowiada tetragonalnej fazie MoO₂ (grupa przestrzenna: P42 mnm¹⁶⁴). Pozostałe dwa piki dla kątów 2θ wynoszących 30,3° oraz 62,8° pokrywają się z referencjami literaturowymi dla MoO₂ (grupa przestrzenna: P42 / mnm¹⁶⁵) i MoO₃ (grupa przestrzenna: Pnma¹⁶⁶). Zidentyfikowano również szeroki pik od podłoża kwarcowego dla kąta $2\theta \approx 25^\circ$.



Rysunek 34 Dyfraktogramy cienkich warstw MoS₂ różniących się grubościami od 1.5 nm do 24 nm.

Tabela 10 Położenia referencyjne pików XRD dla MoS₂, MoO₃ oraz MoO₂.

		Ref.
MoS ₂	16,4°; 38,4°; 46,2°; 58,1°	160 - 163
MoO ₃	27,2°; 30,0°; 31,9°	166
MoO ₂	30,3°; 43,1°; 62,8°	165

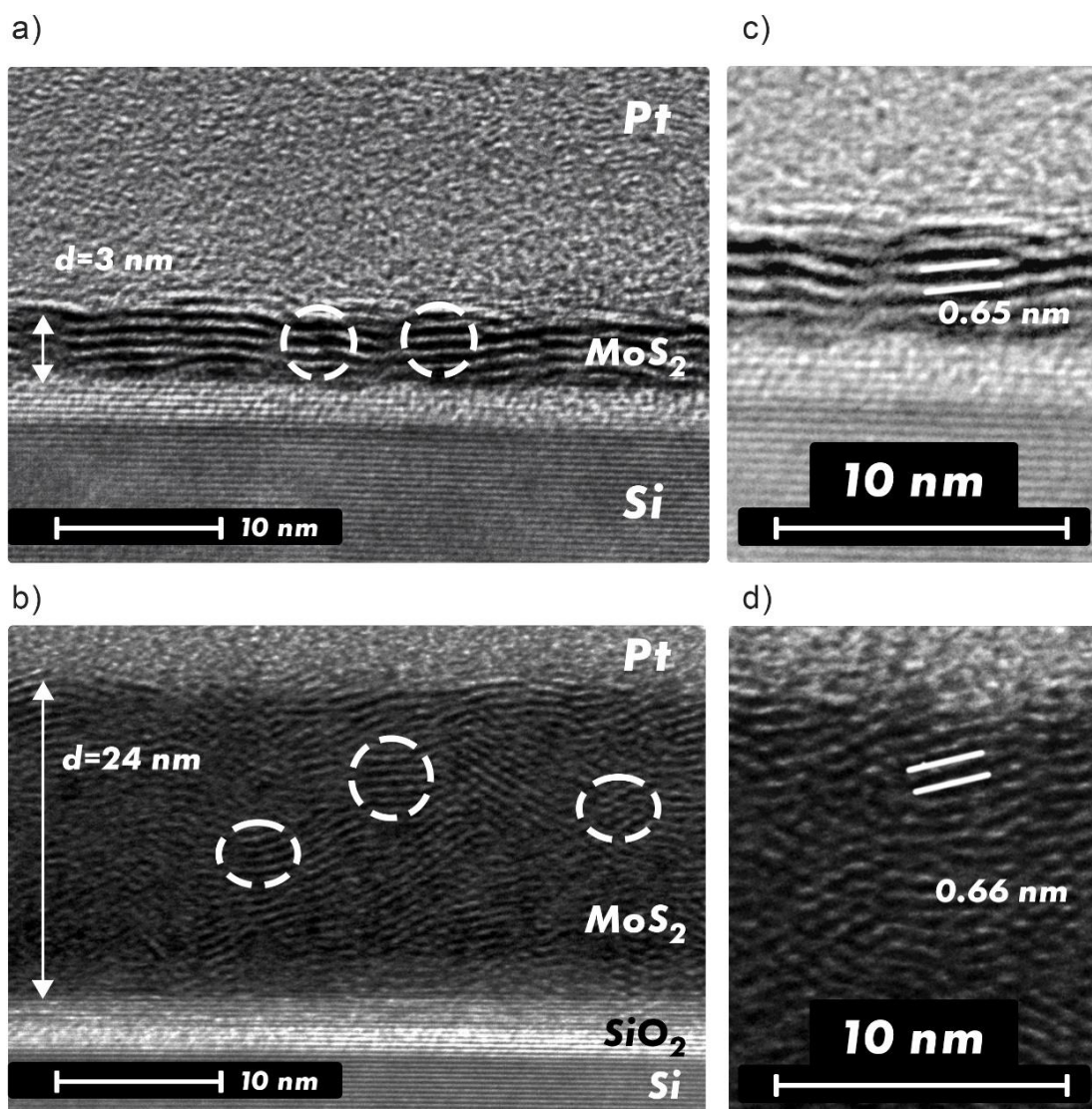
MoO₂ występuje w trzech odmianach polimorficznych: heksagonalnej, tetragonalnej oraz jednoskośnej. Faza heksagonalna MoO₂ jest niestabilna, a struktury tetragonalne i jednoskośne MoO₂ są powszechnie występujące¹⁶⁷. W przypadku fazy tetragonalnej i jednoskośnej MoO₂ pozycje pików dyfrakcyjnych są podobne więc trudno je rozróżnić. W przypadku otrzymywanych cienkich warstw synteza MoO₂ zachodzi w fazie tetragonalnej ze względu na niższą temperaturę do stabilizacji w warunkach otoczenia. W przypadku MoO₂ w strukturze jednoskośnej temperatura ta wynosi 1370 °C, podczas gdy tetragonalnej - około 500 °C²²².

Główny pik dyfrakcyjny obserwowany dla kąta $2\theta \approx 16^\circ$ jest przyporządkowany do heksagonalnej symetrii 2H - MoS₂ (JCPDS 37 - 1492). Pojawienie się tylko jednego pików MoS₂ odpowiadającego płaszczyźnie (002) sugeruje, że cienkie warstwy są silnie zorientowane. Płaszczyzna (002) jest równoległa do powierzchni podłoża co sugeruje poziome ułożenie warstw MoS₂ w próbkach. Równoległość ułożenia warstw do podłoża będzie analizowana w następnym podrozdziale 7.1.3 dotyczącym analizy TEM.

W oparciu o położenie 2θ pików dyfrakcyjnych MoS₂ (002) obliczono odległość międzypłaszczyznową w próbkach MoS₂ z warunku Bragga (5.1). Dla wszystkich próbek (poza MoS₂: 1,5 nm) ta odległość wynosiła około 0.64 nm, co pozostaje w zgodzie z wartościami literaturowymi przedstawionymi dla płaszczyzny (002)^{168,169}. Dla próbki MoS₂: 1,5 nm nie udało się wyznaczyć odległości międzypłaszczyznowej. Średni rozmiar krystalitów MoS₂ wyznaczony na podstawie dyfraktogramów XRD i równania Scherrer'a (5.2) wynosi około 3 - 4 nm. Dyskusja zależności średniego rozmiaru krystalitów MoS₂ w zależności od grubości próbki została przedstawiona w podrozdziale 9.1.

7.1.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa cienkich warstw MoS₂

Rysunek 35 przedstawia przekrojowe obrazy próbek MoS₂ o wybranych grubościach: a) 3 nm oraz b) 24 nm wraz z powiększonymi fragmentami zdjęć próbek (Rysunek 35 c, d). Zdjęcia HR - TEM wykonano w celu określenia grubości cienkich warstw MoS₂ i potwierdzenia polikrystalicznej struktury warstw po wygrzewaniu.



Rysunek 35 Zdjęcia przekroju poprzecznego cienkich warstw MoS₂ wykonane mikroskopem HR - TEM: a) MoS₂: 3 nm; b) MoS₂: 24 nm; powiększony fragment zdjęcia próbki c) MoS₂: 3 nm. d) MoS₂: 24 nm.

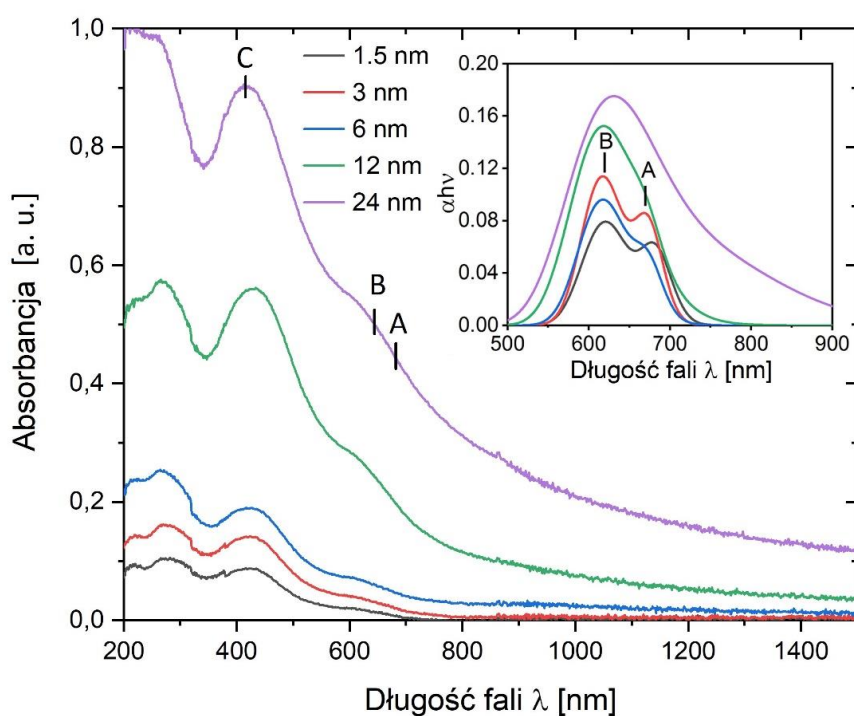
Rysunek 35a,b przedstawia zdjęcia HR - TEM, na których można dostrzec krystality złożone z kilku warstw MoS₂. Można zauważyć, że średni rozmiar krystalitów jest większy w przypadku próbki MoS₂: 24 nm niż dla próbki MoS₂: 3 nm. Może to sugerować, że średni rozmiar krystalitów zależy od grubości próbki. Na podstawie przedstawionych zdjęć można oszacować, że średni rozmiar krystalitów MoS₂ wynosi około 3 - 4 nm dla próbki MoS₂: 3 nm oraz 4 - 5 nm dla próbki MoS₂: 24 nm. Oszacowane wartości średniego rozmiaru krystalitów MoS₂ są zgodne z wartościami otrzymanymi na podstawie pomiarów XRD. Szczegółowa analiza zależności średniego rozmiaru krystalitów MoS₂ w zależności od grubości próbki będzie omawiana w Rozdziale 9.1.

Na podstawie przedstawionych zdjęć próbek obliczona odległość międzypłaszczyznowa MoS₂ wynosi 0,65 nm w przypadku próbki MoS₂: 3 nm (Rysunek 35c) oraz 0,66 nm w przypadku próbki MoS₂: 24 nm (Rysunek 35d). Obliczona średnia odległość międzypłaszczyznowa MoS₂ na podstawie danych z przedstawionych różnych fragmentów zdjęć TEM wynosi 0,66 nm. Uzyskane wartości odległości międzypłaszczyznowej MoS₂ z analizy TEM pozostają w zgodzie z wartościami uzyskanymi z analizy XRD oraz danymi literaturowymi przedstawionymi dla płaszczyzny (002)^{170,171}.

Zaobserwowano również obecność dyslokacji oraz lokalnych nieuporządkowań. W przypadku cieńszych warstw MoS₂ (Rysunek 35a) jest mniej defektów, ponieważ krystality MoS₂ są równoległe do podłoża. Dla próbki MoS₂: 24 nm (Rysunek 35b) krystality nie są równoległe do podłoża. Podobny efekt w cienkich warstwach MoS₂ zaobserwowali H. Yang i in.¹⁷². W tej pracy cienkie warstwy MoS₂ o grubości około 9 nm są złożone z krystalitów równoległych do powierzchni podłoża. Natomiast próbka o grubości około 30 nm wykazuje nieuporządkowaną strukturę złożoną z krystalitów ułożonych w różnych kierunkach. Według L. Fei i in. kierunek wzrostu zależy od temperatury wygrzewania: poniżej 700 °C odnotowano wzrost warstwy MoS₂ równoległy po podłożu, a powyżej 700 °C ta tendencja zmieniała się¹⁷³. Według R. A. Vila i in. kierunek wzrostu warstw MoS₂ zależy głównie od mechanizmu siarkowania oraz od interakcji pomiędzy podłożem a próbką, aniżeli od temperatury wygrzewania¹⁷⁴. Obserwacje R. A. Vila i in. są najbardziej zbliżone do procesu wzrostu warstw MoS₂ przedstawionego w tej pracy.

7.1.4. Spektroskopia UV - VIS cienkich warstw MoS₂

Widma absorpcji promieniowania świetlnego UV - ViS przez cienkie warstwy MoS₂ przedstawiono na Rysunku 36. Pomiar został wykonany w celu wyznaczenia szerokości przerw energetycznych próbek. Szerokość przerw energetycznych próbek będzie wyznaczana w Rozdziale 8 oraz dyskutowana w Rozdziale 9. Próbkę osadzone były na podłożu kwarcowym, które nie wpływa na wyniki absorpcji - czyste podłoże kwarcowe wykazuje zaniedbywalnie małą absorpcję w analizowanym zakresie długości fal promieniowania. Widmo absorpcji zmierzono dla próbek po wygrzewaniu. Wraz ze wzrostem grubości próbek, obserwuje się wzrost absorbancji. Jest to zgodne z prawem Lamberta - Beera, według którego absorbancja jest proporcjonalna do grubości warstwy absorbującej¹⁷⁵.



Rysunek 36 Widma absorpcji promieniowania świetlnego UV - ViS przez cienkie warstwy MoS₂ zarejestrowane w temperaturze pokojowej. Załączona wstawka pokazuje piki ekscytonowe A oraz B wyizolowane z widma absorpcji poprzez odjęcie tła.

Typowe widmo absorpcji MoS_2 ujawnia strukturę ekscytonów, czyli kompleksów elektronowo - dziurowych oddziałujących kulombowsko. Widmo absorpcji objętościowego MoS_2 jest dobrze opisane w literaturze i składa się z szeregu pasm absorpcyjnych^{176,177}: pierwsze (A) i drugie (B) pasmo pojawiają się przy około 693 nm i 645 nm i odpowiadają przejściu prostemu w punkcie K strefy Brillouina. Trzeci pik (C) przy długości fali około 430 nm jest związany z przejściem prostym z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa^{48,178}.

Przedstawione widmo absorpcji cienkich warstw MoS_2 (Rysunek 36) ukazuje położenia ekscytonów: A (~ 670 nm), B (~ 615 nm) oraz C (~ 420 nm) dla cienkich warstw: MoS_2 : 1,5 nm, MoS_2 : 3 nm oraz MoS_2 : 6 nm. Dla grubszych próbek (MoS_2 : 12 nm i MoS_2 : 24 nm) zamiast dwóch odrębnych pików przy 670 i 615 nm, można zaobserwować jeden szeroki pik o niskiej absorbancji dla długości fali około 640 nm. Z przedstawionych zdjęć TEM wynika (Rysunek 35c), że w grubszych warstwach MoS_2 wzrasta nieuporządkowanie kryształitów oraz ilość defektów co również może być przyczyną zaniku przejść ekscytonowych A oraz B dla grubszych warstw. Załączona wstawka na Rysunku 36 pokazuje przejścia ekscytonowe. Dla cienkich warstw MoS_2 o grubościach 1,5 nm, 3 nm oraz 6 nm zaobserwowano charakterystyczne piki ekscytonowe dla długości fali 670 nm (ekscyton A) oraz 615 nm (ekscyton B). Dla pozostałych próbek o grubościach 12 nm i 24 nm zamiast dwóch pików zaobserwowano jeden szeroki pik dla długości fali 640 nm pochodzący ze złączenia się pików od ekscytonu A oraz B. Można to wyjaśnić poprzez zwiększenie gęstości defektów wraz z grubością cienkich warstw MoS_2 . Trzeci pik przy około 420 nm (ekscyton C) obserwuje się dla wszystkich badanych cienkich warstw^{179,222}.

7.2. Charakterystyka heterozłączy planarnych

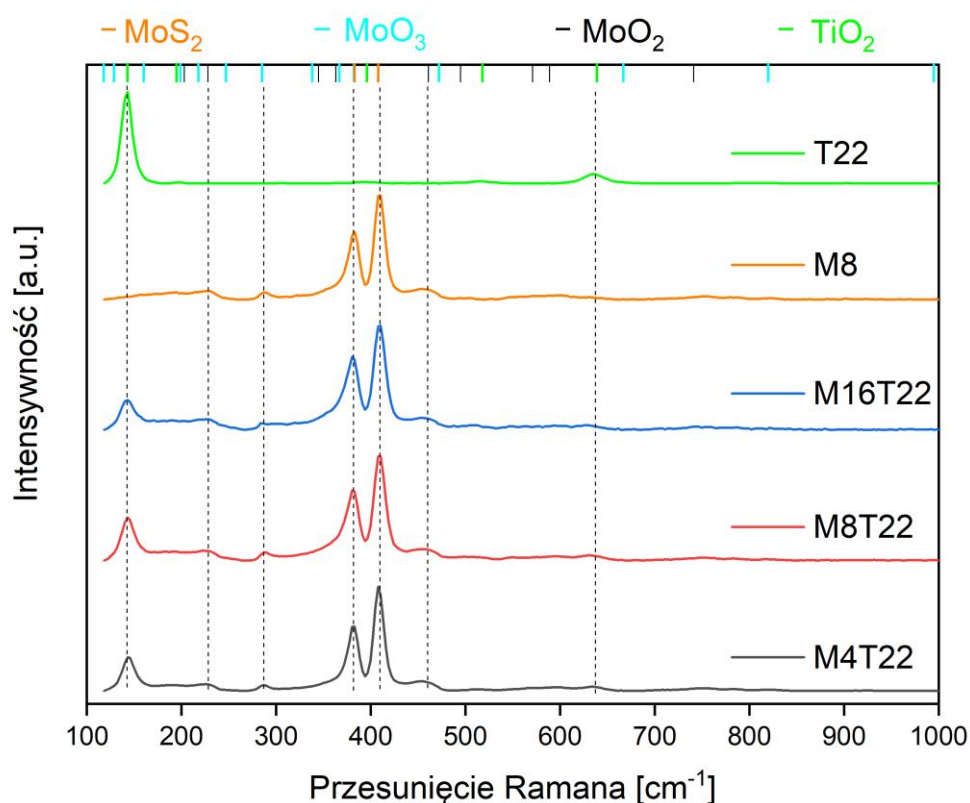
Schematy konfiguracji elektronowych w heterozłączach na bazie MoS_2 oraz TiO_2 (Rysunek 11) pokazują, że aby otrzymać działające ogniwo słoneczne na bazie takiego heterozłącza to ogniwo powinno być w konfiguracji: Złoto / P3HT / MoS_2 / TiO_2 / ITO (takie oznaczenie oznacza próbkę oświetlaną od strony ITO w kierunku złota).

Wytworzona seria próbek przedstawiona jest w Tabeli 2 (SERIA 2). Z przedstawionych w rozdziale 4.7 doniesień literaturowych wynika, że aby umożliwić przepływ wygenerowanego ładunku, poziom energetyczny pasma przewodnictwa MoS_2 powinien być nad poziomem energetycznym pasma walencyjnego TiO_2 . Ten warunek jest spełniony wtedy gdy przerwa energetyczna w MoS_2 będzie odpowiednio duża (Rysunek 8). Szerokość przerwy energetycznej w MoS_2 może wzrosnąć w przypadku zajścia kwantowego efektu rozmiarowego.

W tym rozdziale charakteryzowane są dwa typy próbek: heterozłącza MoS_2 / TiO_2 wraz z układami referencyjnymi oraz ogniwa słoneczne w konfiguracji: Złoto / P3HT / MoS_2 / TiO_2 / ITO (Rysunek 17). W podrozdziale 7.2. dla heterozłączy planarnych użyto nazewnictwa skróconego, np. M4T22 oznacza próbkę zawierającą MoS_2 : 4 nm / TiO_2 : 22 nm. Analogicznie np. próbka T22 będzie oznaczała czyste TiO_2 o grubości 22 nm (próbka referencyjna).

7.2.1. Spektroskopia Ramana heterozłączy planarnych

W celu wyznaczenia składu fazowego próbek z SERIA 2 zostały wykonane pomiary spektroskopii Ramana. Wykorzystano linię lasera o długości fali 488 nm, która w przypadku MoS_2 jest linią nierezonansową. Uzyskane wyniki dla wybranych trzech heterozłączy planarnych M4T22, M8T22, M16T22 oraz próbek referencyjnych T22 (TiO_2) i M8 (MoS_2) są przedstawione na Rysunku 37. W górnej części wykresu oznaczono pozycje referencyjne pików Ramana dla linii lasera o długości fali 488 nm w oparciu o dane literaturowe. Zestawienie położenia pików Ramana dla MoS_2 , MoO_3 oraz MoO_2 przedstawiono w Tabeli 9. Referencyjne pozycje pików Ramana dla linii lasera o długości fali 488 nm dla TiO_2 są następujące: 143 cm^{-1} , 195 cm^{-1} , 396 cm^{-1} , 518 cm^{-1} , 639 cm^{-1} ¹⁸⁰.



Rysunek 37 Widma Ramana dla heterozłączy planarnych M4T22, M8T22, M16T22 oraz próbek referencyjnych T22 i M8 dla linii lasera o długości fali 488 nm. Użyto nazw skróconych, np. M4T22 oznacza próbkę zawierającą MoS₂: 4 nm / TiO₂: 22 nm.

W widmie Ramana (Rysunek 37) zidentyfikowano siedem pików o pozycjach: 143 cm⁻¹, 228 cm⁻¹, 285 cm⁻¹, 383 cm⁻¹, 408 cm⁻¹, 461 cm⁻¹, 639 cm⁻¹. Dwa główne piki o położeniach 383 cm⁻¹ oraz 408 cm⁻¹ pochodzą od 2H - MoS₂. Piki o pozycjach 143 cm⁻¹ oraz 639 cm⁻¹ zostały przyporządkowane do TiO₂¹⁸⁰. Wyróżniono również dwa piki o słabej intensywności o pozycjach: 228 cm⁻¹, 461 cm⁻¹ dla MoO₂ oraz jeden: 285 cm⁻¹ dla MoO₃. Podobnie jak w przypadku spektroskopii Ramana cienkich warstw MoS₂ (SERIA 1), pojawienie się pików od faz MoO₂ i MoO₃ może świadczyć o częściowym utlenieniu się próbek lub użyciu zbyt dużej mocy lasera w trakcie wykonywania pomiarów¹⁵⁰. Piki o największej intensywności (143 cm⁻¹, 383 cm⁻¹ oraz 408 cm⁻¹) zostały przyporządkowane do MoS₂ oraz TiO₂ co potwierdza skład fazowy próbek. Wszystkie zidentyfikowane piki Ramana dla próbek SERII 2 wraz z odpowiadającymi im modami są przedstawione w Tabeli 11.

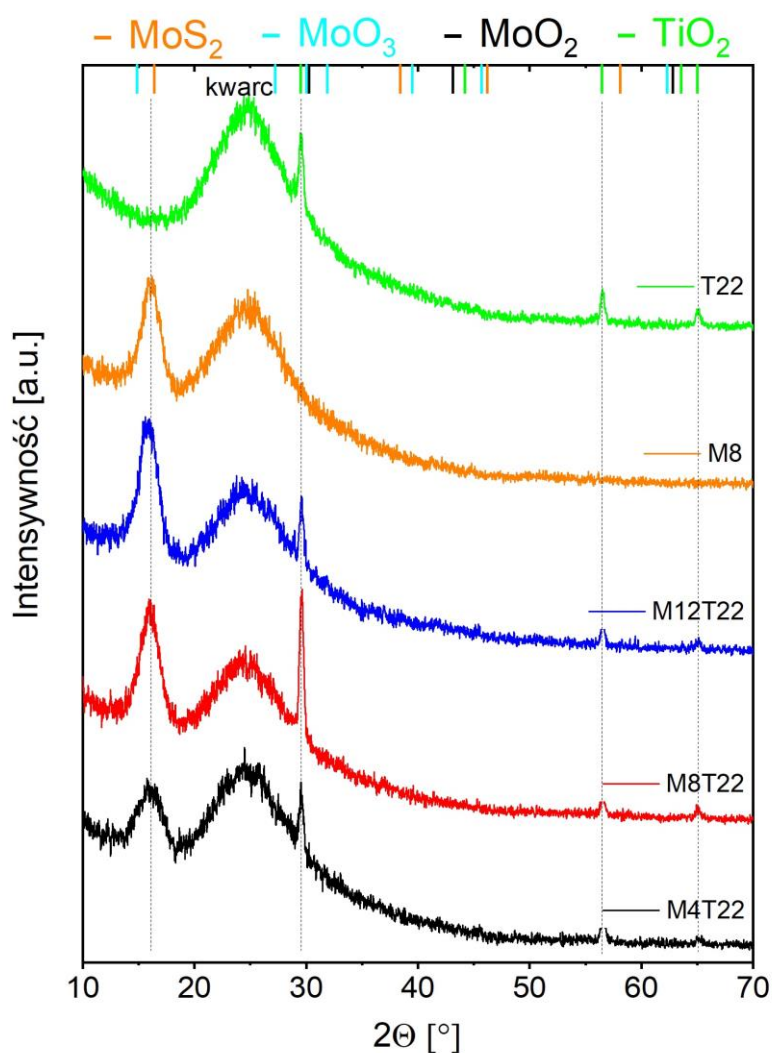
Tabela 11 Pozycje pików Ramana uzyskanych dla linii lasera o długości fali 488 nm wraz z odpowiadającymi im modami dla próbek z SERII 2.

Pozycje pików Ramana	Struktura	Mody Ramana
143 cm ⁻¹	TiO ₂	E _g
228 cm ⁻¹	MoO ₂	-----
285 cm ⁻¹	MoO ₃	B _{2g} , B _{3g}
383 cm ⁻¹	MoS ₂	E _{2g}
408 cm ⁻¹	MoS ₂	A _{1g}
455 cm ⁻¹	MoO ₂	B _{2g}
639 cm ⁻¹	TiO ₂	E _g

Na Rysunku 37 zlokalizowano charakterystyczny mod dla TiO₂ w formie anatazu: E_g dla pozycji 143 cm⁻¹. Pozycja tego pików zależy od temperatury oraz rozmiaru krystalitów TiO₂¹⁸⁰. Zidentyfikowano także inny pik dla anatazu: 639 cm⁻¹, który również odpowiada modowi E_g i charakteryzuje się dużo mniejszą intensywnością w stosunku do pików o pozycji 140 cm⁻¹¹⁸⁰. Spektroskopia Ramana potwierdza, że TiO₂ występujący w próbkach SERII 2 jest w formie anatazu.

7.2.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego w heterozłączach planarnych

W celu określenia struktury krystalicznej oraz wyznaczenia średniego rozmiaru krystalitów heterozłączy MoS₂ / TiO₂ przeprowadzono pomiary XRD wybranych trzech próbek SERII 2: M4T22, M8T22, M12T22 wraz z próbkami referencyjnymi: T22 oraz M8 (Rysunek 38). Zaobserwowano pik: dla kąta 2θ ≈ 16° odpowiadający płaszczyźnie (002) w MoS₂, oraz trzy piki dla kątów około 29,5°, 56,5° oraz 65,0° co odpowiada płaszczyznom (101), (200) oraz (211) w TiO₂. Położenia pików w przedstawionym dyfraktogramie XRD są charakterystyczne dla polikrystalicznego 2H - MoS₂¹⁶⁰⁻¹⁶² (grupa przestrzenna: P6₃mmc¹⁶³) oraz TiO₂ w formie anatazu¹⁸¹ (grupa przestrzenna: I4₁/amd¹⁶³). Zidentyfikowano również szeroki pik od podłoża kwarcowego dla 2θ ≈ 25°.



Rysunek 38 Dyfraktogramy heterozłączy planarnych $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ oraz próbek referencyjnych M8 i T22. Użyto nazw skróconych, np. M4T22 oznacza próbkę zawierającą MoS_2 : 4 nm / TiO_2 : 22 nm.

Zestawienie położenia referencyjnych pików XRD dla MoS_2 , MoO_3 oraz MoO_2 pokazano w Tabeli 10 w podrozdziale 7.1.2 dotyczącym analizy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla próbek SERII 1. Referencyjne pozycje pików XRD dla TiO_2 w formie anatazu są następujące: $29,5^\circ$, $44,2^\circ$, $56,5^\circ$, $62,5^\circ$, $65,0^\circ$. Położenia pików referencyjnych dla MoS_2 , MoO_3 , MoO_2 oraz TiO_2 dla oznaczono w górnej części na Rysunku 38.

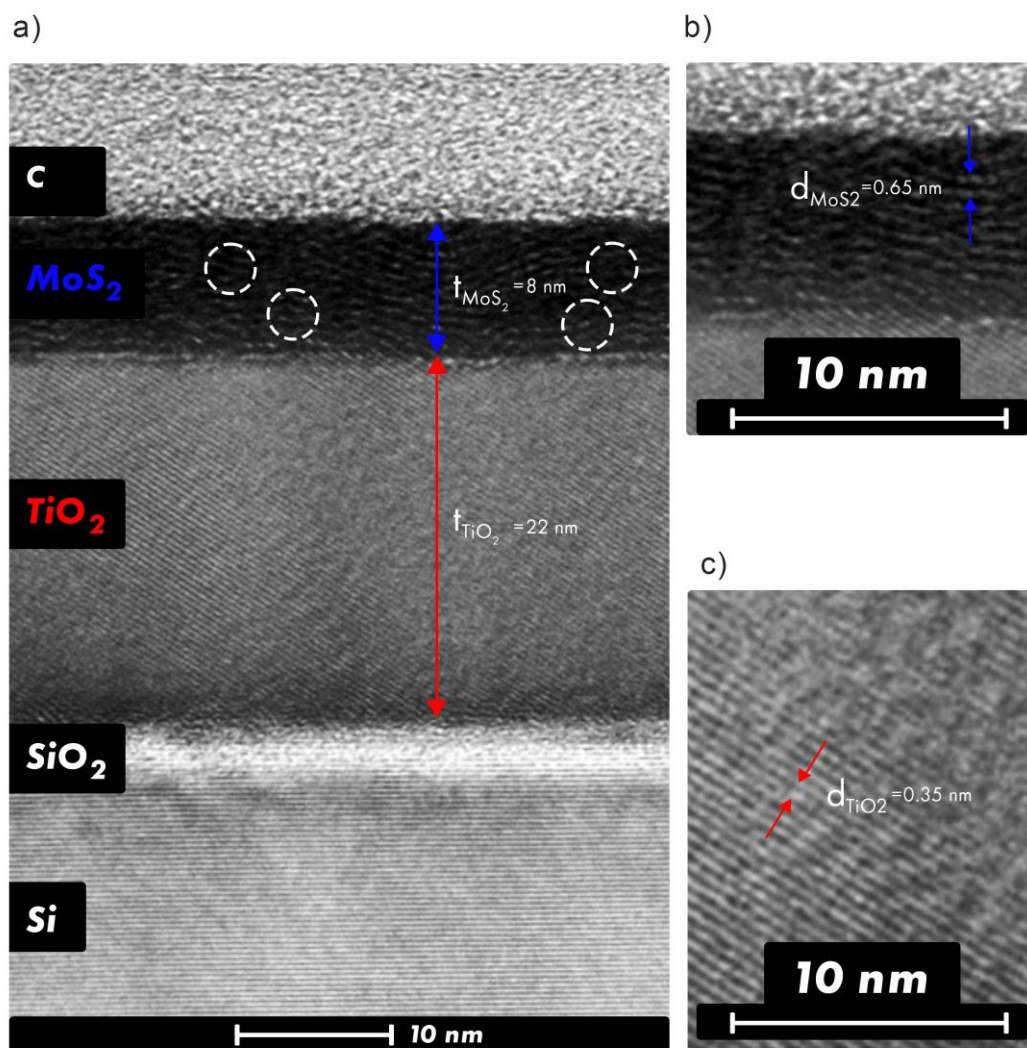
Nie zaobserwowano żadnych dodatkowych pików poza wymienionymi, co może świadczyć o braku obecności innych faz lub ich śladowych ilościach. W szczególności nie

zaobserwowano pików pochodzących od MoO_2 oraz MoO_3 (dla kątów 2θ około $30,3^\circ$, $43,1^\circ$ oraz $62,8^\circ$), które były obecne w dyfraktogramie cienkich warstw MoS_2 (Rysunek 34). Biorąc pod uwagę, że w spektroskopii Ramana (Rysunek 37) zidentyfikowano piki pochodzące od MoO_3 oraz MoO_2 (o pozycjach: 228 cm^{-1} , 285 cm^{-1} , 461 cm^{-1}), wywnioskowano, że obecność tych faz w heterozłączach planarnych na bazie MoS_2 oraz TiO_2 jest znikoma. Nie zidentyfikowano pików od MoO_3 oraz MoO_2 w dyfraktogramie XRD, pomimo odnotowania pików pochodzących od tych faz w widmie Ramana. Pojawienie się pików od faz MoO_3 oraz MoO_2 w widmie Ramana może być spowodowane użyciem zbyt dużej mocy lasera w trakcie pomiarów¹⁵⁰. Wszystkie próbki SERII 2 mają podobne dyfraktogramy. Różnią się jedynie intensywnością pojedynczych pików, np. intensywność pików MoS_2 dla kąta $2\theta \approx 16^\circ$ wzrasta wraz ze wzrostem udziału MoS_2 w tych próbkach i jest najwyższa dla próbki M12T22 z najgrubszą warstwą MoS_2 , co jest powszechnym zjawiskiem¹⁸².

Na podstawie wzoru (5.1) obliczono odległości międzypłaszczyznowe w MoS_2 oraz TiO_2 występujących w heterozłączach planarnych na bazie MoS_2 oraz TiO_2 . W przypadku MoS_2 odległość międzypłaszczyznowa wynosi $0,64\text{ nm}$ i jest zgodna z odległością obliczoną dla cienkich warstw MoS_2 (podrozdział 7.1.2), z obliczeniami przeprowadzonymi w oparciu o zdjęcia TEM (podrozdział 7.1.3) oraz z danymi literaturowymi^{168,169}. Analogiczne obliczenia przeprowadzone dla TiO_2 wskazują, że odległość międzypłaszczyznowa wynosi $0,35\text{ nm}$ i jest zgodna z danymi literaturowymi dla anatazu dla płaszczyzny (101)^{183,184,185}.

7.2.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa heterozłączy planarnych

Dla próbki M8T22 wykonano zdjęcie HR - TEM, które zostało przedstawione na Rysunku 39a. W zmierzonym przekroju poprzecznym próbki grubość warstwy MoS_2 wynosi 8 nm , a TiO_2 22 nm . Próbką została osadzona na podłożu krzemowym, którego powierzchnia się utlenia stąd pojawienie się SiO_2 .



Rysunek 39 a) Zdjęcie próbki M8T22 wykonane mikroskopem HR - TEM;
 b) powiększony fragment zdjęcia ukazujący przekrój poprzeczny warstwy MoS₂;
 c) powiększony fragment zdjęcia ukazujący przekrój poprzeczny warstwy TiO₂.

Struktura MoS₂ zawiera polikrystały o średnim rozmiarze krystalitów nie przekraczającym 4 nm (krystality MoS₂ zostały pokazane na Rysunku 39a poprzez zaznaczenie okręgiem). Bardzo podobny wynik uzyskano analizując zdjęcia HR - TEM dla SERIA 1 (Rysunek 35). Krystality utworzone w warstwie TiO₂ są większe od krystalitów utworzonych w warstwie MoS₂. Średni rozmiar krystalitów wyznaczony na podstawie dyfraktogramów XRD w TiO₂ wynosi około 20 nm. Dyskusja zależności średniego rozmiaru

krystalitów MoS_2 w zależności od grubości próbki została przedstawiona w podrozdziale 9.1.

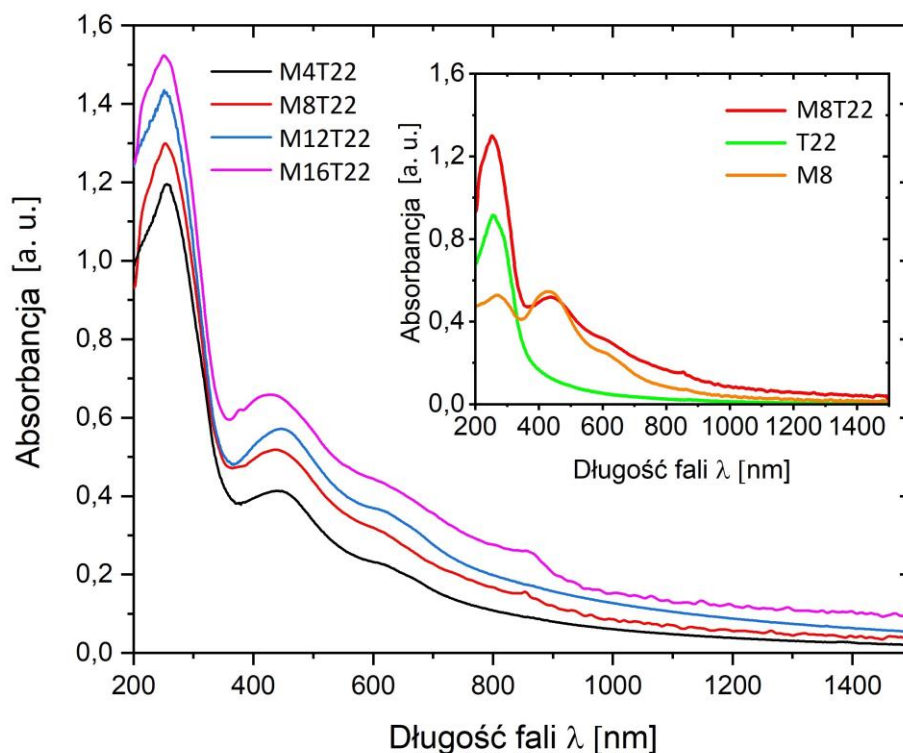
Odległości międzypłaszczyznowe w MoS_2 są bardzo zbliżone w stosunku do tych wyznaczonych na podstawie zdjęć TEM oraz dyfraktogramów XRD dla SERIA 1 (0,66 nm) i wynoszą około 0,65 nm (Rysunek 39b). Obliczona odległość międzypłaszczyznowa w TiO_2 wynosi około 0,35 nm (Rysunek 39c) i jest zgodna z danymi literaturowymi dla anatazu dla płaszczyzny (101)^{186,187,188} oraz z wartościami uzyskanymi z analizy XRD.

Zaobserwowano również mniejszą ilość defektów oraz obszarów lokalnych nieuporządkowań w stosunku do cienkiej warstwy MoS_2 : 24 nm przedstawionej na Rysunku 35c. Wynika to stąd, że grubsze próbki MoS_2 mają większą tendencję do nieuporządkowań^{172,174}, co zostało opisane w rozdziale 7.1.3.

7.2.4. Spektroskopia UV - ViS heterozłączy planarnych

Widma absorpcji promieniowania świetlnego UV - ViS zmierzone dla wybranych heterozłączy planarnych MoS_2 / TiO_2 po wygrzewaniu wraz z próbkami referencyjnymi przedstawiono na Rysunku 40. Widmo absorpcji uzyskane dla próbki referencyjnej M8 jest bardzo podobne do widm próbek MoS_2 przedstawionych dla SERIA 1 (Rysunek 36). Również położenia pików ekscytonowych nie uległy zmianie. Przedstawione widmo dla próbki referencyjnej T22 jest charakterystyczne dla TiO_2 w odmianie polimorficznej anatazu^{189,190}: zawiera ostrą krawędź absorpcji dla około 300 nm, dużą absorbancję w zakresie ultrafioletu oraz niemalże zerową absorpcję światła widzialnego.

Dla coraz to grubszych heterozłączy planarnych MoS_2 / TiO_2 obserwuje się wzrost absorbancji w zakresie światła widzialnego, co jest spowodowane zwiększeniem grubości warstwy MoS_2 absorbującej światło widzialne. Wzrost absorbancji jest ważny ze względu na wykorzystanie heterozłączy do ogniw słonecznych. Ze wstawki przedstawionej na Rysunku 40 wynika, że widma absorpcji heterozłączy planarnych MoS_2 / TiO_2 zawierają charakterystyczne cechy widm dla próbek referencyjnych M8 i T22, tj. takie samo położenie maksimów ekscytonowych oraz charakterystyczną krawędź absorpcji TiO_2 .



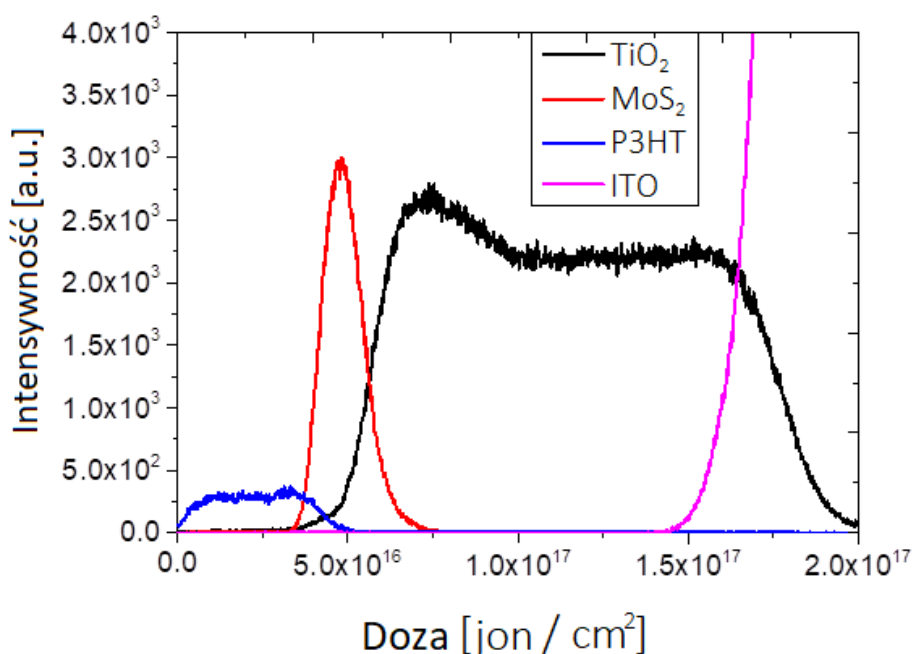
Rysunek 40 Widma absorpcji promieniowania świetlnego UV - ViS dla heterozłączy planarnych $\text{MoS}_2 / \text{TiO}_2$ zarejestrowane w temperaturze pokojowej; załączona wstawka zawiera porównanie widma absorpcji próbki M8T22 z układami referencyjnymi M8 i T22.

Badania spektroskopii UV - ViS dla próbek z SERII 2 sugerują, że TiO_2 w uzyskanych heterozłączach planarnych występuje w formie anatazu. Potwierdzają to wyniki spektroskopii Ramana (Rysunek 37), dyfraktogramy XRD (Rysunek 38) oraz zdjęcia TEM (Rysunek 39). Co więcej, widmo absorpcyjne (rysunek 40) również zawiera elementy charakterystyczne dla TiO_2 w formie anatazu^{189, 190}.

7.2.5. Spektrometria mas jonów wtórnych heterozłączy planarnych

Bazując na heterozłączach planarnych $\text{MoS}_2 / \text{TiO}_2$ zaprojektowano ogniwa słoneczne o konfiguracji: Złoto / P3HT / $\text{MoS}_2 / \text{TiO}_2 / \text{ITO}$ (Rysunek 17). Profil głębokościowy ogniwa słonecznych badano przy pomocy spektroskopii mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (szczegóły w podrozdziale 5.2.5). Wyniki badań dla ogniwa słonecznego opartego na heterozłączu M8T22 przedstawiono na Rysunku 41.

Dzięki uzyskanemu profilowi głębokościowemu potwierdzono skład chemiczny ogniwa. Rozróżniono poszczególne warstwy ogniwa słonecznego. Stała intensywność w przypadku TiO_2 oraz P3HT oznacza, że udział tych faz nie zmienia się. Ostre granice interfejsów świadczą o tym, że materiały nie mieszają się. Rozszerzenie interfejsów między kolejnymi warstwami jest spowodowane ograniczeniem rozdzielczości głębokościowej SIMS związanej z głębokością próbkowania i implantacją materiału indukowanego wiązką. Na interfejsach obserwuje się również wzrost intensywności sygnałów. Jest to spowodowane zmianami prawdopodobieństwa jonizacji odpowiedniego jonu wtórnego zwykle pojawiającego się na granicy faz między dwoma materiałami¹⁹¹.

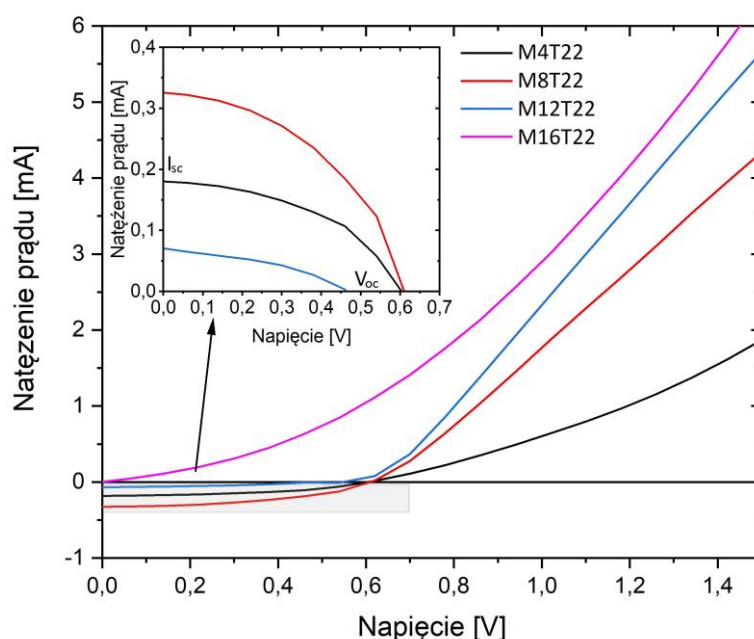


Rysunek 41 Profil głębokościowy TOF SIMS dla ogniwa słonecznego opartego na heterozłączu M8T22.

7.2.6. Charakterystyki prądowo - napięciowe heterozłączy planarnych

Na Rysunku 42 pokazano charakterystyki prądowo - napięciowe wybranych ogniw słonecznych bazujących na heterozłączach MoS_2 / TiO_2 . Schemat ogniwa słonecznego na bazie heterozłączy MoS_2 - TiO_2 z którego uzyskano charakterystyki I - U przedstawiono na Rysunku 17. Opis pomiaru charakterystyk I - U przedstawiono w podrozdziale 5.2.6.

Wstawka pokazuje charakterystykę $I - U$ w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych ogniw słonecznych wykazujących dodatnią sprawność. Z przedstawionych charakterystyk $I - U$ wynika, że ogniwa nieznacznie różnią się napięciem ogniwa otwartego nieobciążonego (V_{OC}). Sporą różnicę w działaniu ogniw odnotowuje się we wskazaniu natężenia prądu zwarcia (I_{SC}). Parametry: I_{SC} , V_{OC} oraz FF przedstawiono w Tabeli 12, w której umieszczono również sprawność ogniwa wyliczoną na podstawie wzoru (5.5). Sposób wyznaczania tych parametrów został przedstawiony w podrozdziale 5.2.6.



Rysunek 42 Charakterystyki $I - U$ ogniw słonecznych opartych na heterozłączach planarnych MoS_2 / TiO_2 . Załączona wstawka zawiera charakterystyki $I - U$ w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych ogniw słonecznych wykazujących dodatnią sprawność.

Największą sprawność ogniwa słonecznego wynoszącą 2.62% odnotowano dla próbki M8T22 o grubości MoS_2 wynoszącej 8 nm. Sprawność ogniwa słonecznego dla próbek M2T22, M16T22 oraz M32T22 wynosi 0 (dla tych ogniw nie uzyskano odpowiedzi fotowoltaicznej). W tej serii próbek badano także sprawność ogniw słonecznych bazujących na heterozłączach planarnych o odwrotnej konfiguracji TiO_2 / MoS_2 (Rysunek 14b) lecz uzyskane wyniki sprawności były bliskie lub równe 0. Z tego powodu nie

przedstawiono wyników dla tych próbek, ale uwzględniono je w rozdziale 9 dotyczącym dyskusji wyników. Analiza zależności parametrów $J_{SC} = \frac{I_{SC}}{S}$, V_{OC} oraz FF od grubości warstwy jest przedstawiona w podrozdziale 9.2.

Tabela 12 Parametry fotowoltaiczne badanych ogniw.

Objaśnienia symboli: S - pole powierzchni ogniwa, J_{SC} – gęstość prądu zwarcia, V_{OC} - napięcie ogniwa otwartego nieobciążonego, FF - fill factor, η - sprawność ogniwa.

Próbka	J_{SC} [$\frac{mA}{cm^2}$]	V_{OC} [V]	FF	Sprawność η [%]
M4T22	1,77	0,46	0,40	0,34
M8T22	8,05	0,61	0,45	2,62
M12T22	4,48	0,60	0,45	1,27

7.3. Charakterystyka heterozłączy objętościowych

W podrozdziale 4.7. „Przegląd literaturowy wyników badań dotyczących złączy opartych na MoS_2 oraz TiO_2 ” opisano pozytywny wpływ rozwinięcia powierzchni właściwej półprzewodników na sprawność ogniwa słonecznego. Ze względu na zwiększenie rozwinięcia powierzchni właściwej wytworzono także heterozłącza objętościowe na bazie MoS_2 oraz TiO_2 (Rysunek 14c). W metodzie rozpylania magnetronowego takie heterozłącza uzyskuje się dzięki równoczesnemu nanoszeniu dwóch materiałów. Podczas procesu rozpylania dopasowano moc wejściowa targetów w taki sposób, aby szybkość nanoszenia (wyrażona w $\text{\AA}/s$) była dla MoS_2 taka sama jak dla TiO_2 . Dzięki temu uzyskano heterozłącza objętościowe $MoS_2@TiO_2$, w których zakłada się, że udział objętościowy obu materiałów jest taki sam, a zmienia się tylko grubość heterozłącza.

W tym rozdziale charakteryzowane są dwa typy próbek: heterozłącza objętościowe $MoS_2@TiO_2$ (wraz z układami referencyjnymi) oraz ogniwa słoneczne w konfiguracji: Złoto / P3HT / $MoS_2@TiO_2$ / ITO. Parametry procesów wytworzonej serii próbek przedstawiono w Tabeli 2(SERIA 3). Heterozłącza objętościowe będą badane przy użyciu spektroskopii

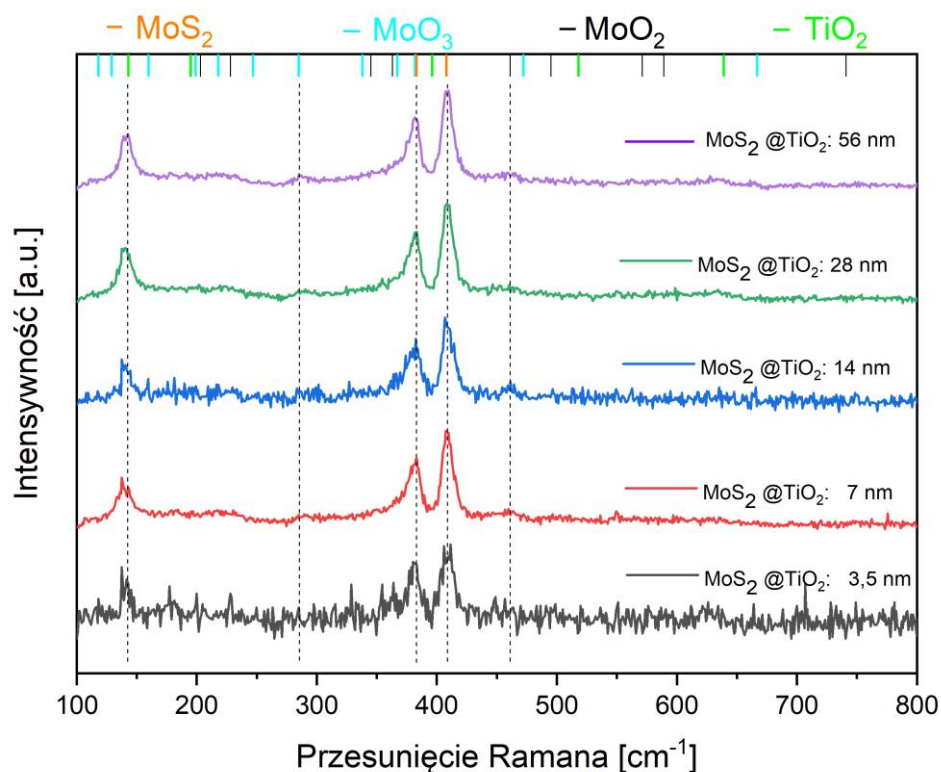
Ramana, dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego, transmisyjną mikroskopię elektronową oraz spektroskopię UV - Vis. Ogniwa słoneczne posłużą do zbadania sprawności konwersji ogniwa.

7.3.1. Spektroskopia Ramana heterozłączy objętościowych

Pomiar spektroskopii Ramana przeprowadzono w celu wyznaczenia składu fazowego próbek. Do pomiarów wykorzystano linię lasera o długości fali 488 nm. Wyniki uzyskane dla próbek z SERIA 3 przedstawiono na Rysunku 43. W oparciu o dane literaturowe, w górnej części wykresu oznaczono pozycje referencyjne pików Ramana o długości fali 488 nm dla MoS_2 , MoO_3 , MoO_2 oraz TiO_2 . Zestawienie położenia pików Ramana dla MoS_2 , MoO_3 oraz MoO_2 przedstawiono w Tabeli 9 w podrozdziale 7.1.1 dotyczącym analizy spektroskopii Ramana dla próbek SERII 1. Referencyjne pozycje pików Ramana o długości fali 488 nm dla TiO_2 są następujące: 143 cm^{-1} , 195 cm^{-1} , 396 cm^{-1} , 518 cm^{-1} , 639 cm^{-1} .

Zidentyfikowano dwa piki: 380 cm^{-1} (E_{2g}) oraz 408 cm^{-1} (A_{1g}) które zostały przyporządkowane do MoS_2 . W przypadku MoS_2 linia lasera o długości fali 488 nm jest nierezonansowym wzbudzeniem stąd widmo zawiera tylko dwa główne mody: E_{2g} oraz A_{1g} , analogicznie jak w przypadku cienkich warstw MoS_2 opisanych w podrozdziale 7.1.1 (Rysunek 33).

W stosunku do spektroskopii Ramana heterozłączy planarnych z SERIA 2 (podrozdział 7.2.1) nie odnotowano piku dla TiO_2 o pozycji 634 cm^{-1} (Rysunek 43). Brak piku TiO_2 o pozycji 634 cm^{-1} może wynikać stąd, że udział TiO_2 w heterozłączach objętościowych jest mniejszy niż w heterozłączach planarnych. Zidentyfikowano natomiast charakterystyczny, główny pik dla TiO_2 w formie anatazu: 140 cm^{-1} odpowiadający modowi E_g . Występowanie głównych pików o pozycji 140 cm^{-1} dla TiO_2 oraz 380 cm^{-1} i 408 cm^{-1} dla MoS_2 potwierdza skład fazowy heterozłączy $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$.

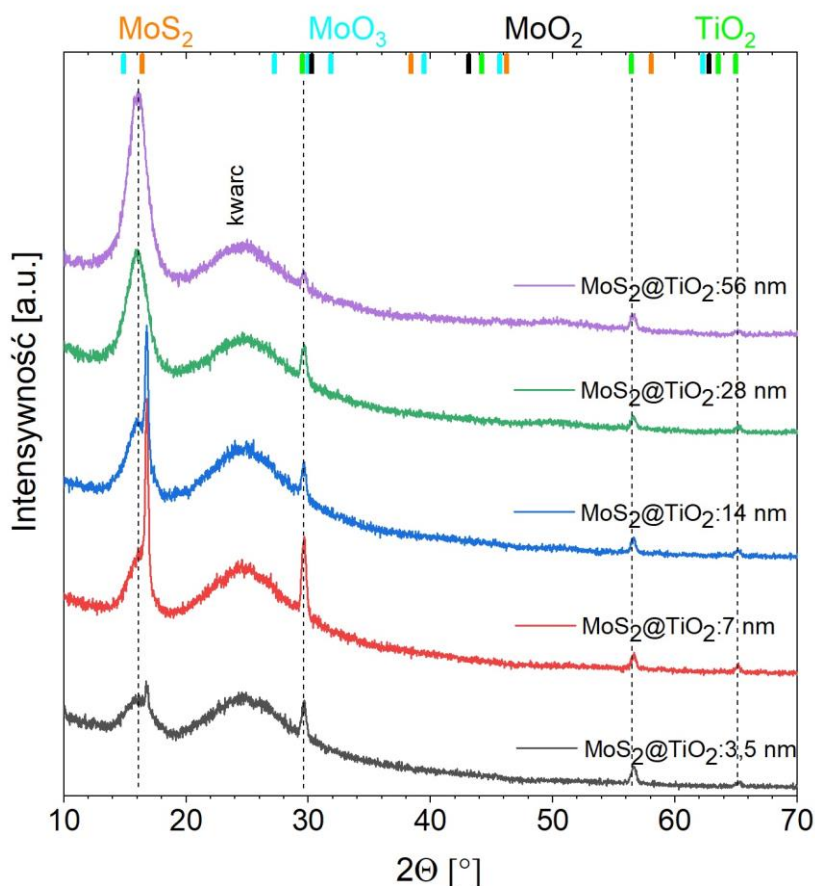


Rysunek 43 Widmo Ramana dla heterozłączy objętościowych dla linii lasera o długości fali 488 nm.

Oprócz pików Ramana przyporządkowanych do TiO_2 oraz MoS_2 odnotowano także piki o pozycjach: 285 cm^{-1} , 460 cm^{-1} (Rysunek 43). Pik o pozycji 285 cm^{-1} odpowiada MoO_3 , natomiast pik o pozycji 460 cm^{-1} – MoO_2 . W porównaniu do widma Ramana uzyskanego dla heterozłączy planarnych (Rysunek 37) nie odnotowuje się piku o położeniu 228 cm^{-1} za który odpowiada MoO_2 . Tak jak w przypadku heterozłączy planarnych, występowanie pików od tlenków molibdenu może świadczyć o tym, że do pomiarów próbek użyto zbyt dużej mocy lasera¹⁵⁰.

7.3.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego w heterozłączach objętościowych

Analiza XRD została wykonana w celu określenia struktury krystalicznej oraz wyznaczenia średniego rozmiaru krystalitów heterozłączy objętościowych $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$. Dyfraktogramy zostały przedstawione na Rysunku 44. Podobnie jak dla heterozłączy planarnych dla MoS_2 zaobserwowano główny pik dla kąta 2θ około 16° co odpowiada płaszczyźnie (002) w 2H - MoS_2 (grupa przestrzenna: $P6_3\text{mmc}^{163}$) oraz trzy piki dla kątów około $29,5^\circ$, $56,5^\circ$ oraz $65,0^\circ$ co przyporządkowano do płaszczyzn (101), (200) oraz (211) w TiO_2 (grupa przestrzenna: $I4_1/\text{amd}^{163}$). Położenia tych pików odpowiadają polikrystalicznemu 2H - MoS_2 oraz TiO_2 w formie anatazu¹⁸¹.

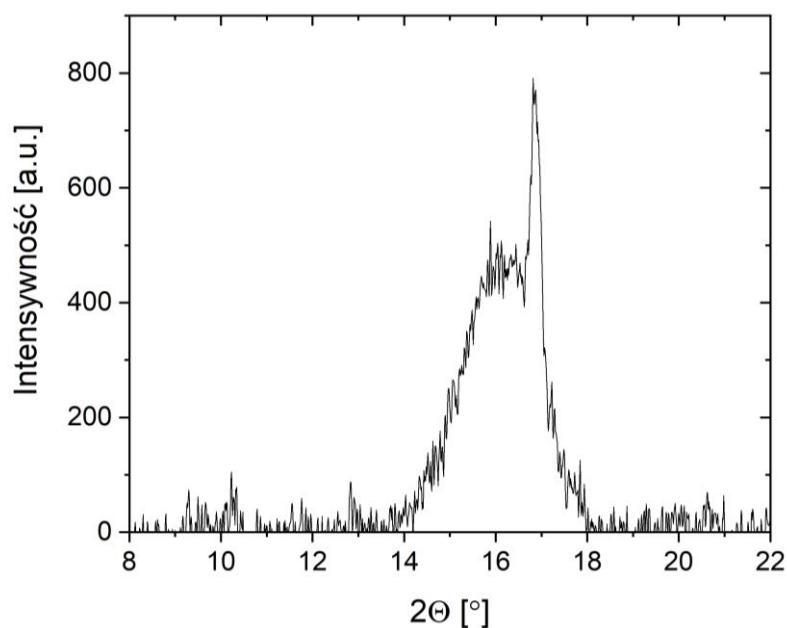


Rysunek 44 Dyfraktogramy heterozłączy objętościowych $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ różniących się grubością od 3,5 nm do 56 nm.

Położenia pików referencyjnych dla MoS_2 , MoO_3 , MoO_2 oraz TiO_2 oznaczono w górnej części na Rysunku 44. Podobnie jak w przypadku wyników XRD uzyskanych dla heterozłączy planarnych (Rysunek 38), w heterozłączach objętościowych nie zaobserwowano żadnych dodatkowych pików. W spektroskopii Ramana dla heterozłączy objętościowych (Rysunek 43) zidentyfikowano piki pochodzące od MoO_3 oraz MoO_2 (o pozycjach odpowiednio: 285 cm^{-1} , 460 cm^{-1}) o relatywnie niskiej intensywności. Zatem wywnioskowano, że występowanie pików od tlenków molibdenu w widmie Ramana świadczy o tym, że do pomiarów próbek użyto zbyt dużej mocy lasera¹⁵⁰. Zestawienie położenia referencyjnych pików XRD dla MoS_2 , MoO_3 oraz MoO_2 pokazano w Tabeli 10. W przypadku TiO_2 położenia referencyjne są następujące: $29,5^\circ$; $44,2^\circ$; $56,5^\circ$; $62,5^\circ$; $65,0^\circ$.

Na podstawie wzoru (5.1) obliczono odległości międzypłaszczyznowe w MoS_2 oraz TiO_2 występujących w heterozłączach objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$. W przypadku MoS_2 odległość międzypłaszczyznowa wynosi $0,65\text{ nm}$ i jest zgodna z odległością obliczoną dla poprzednich próbek (SERIA 1 i SERIA 2) oraz z danymi literaturowymi^{168,169}. Obliczona odległość międzypłaszczyznowa w TiO_2 wynosi $0,35\text{ nm}$ i również jest zgodna z danymi literaturowymi dla anatazu dla płaszczyzny (101)^{192,193,194} oraz odległościami międzypłaszczyznowymi obliczonymi dla TiO_2 w heterozłączy planarnym.

Dla trzech najcieńszych próbek zaobserwowano także pik występujący dla kątów około $18,0^\circ$. Postuluje się, że pojawienie się tego piku może być powiązane z efektem starzenia się, ponieważ dyfrakcję XRD tych próbek wykonano po czasie około roku od ich wytworzenia. Efekt starzenia pokazano również na Rysunku 45 przedstawiający dyfraktogram cienkiej warstwy MoS_2 w zakresie kątów 2θ : $8^\circ - 22^\circ$ wykonany rok po wytworzeniu próbki. Na dyfraktogramie (Rysunek 45) pojawia się dodatkowy pik dla kąta $2\theta \approx 16,9^\circ$, który nie został zidentyfikowany, a jego analiza nie jest jednoznaczna. Ten pik nie pojawia się w dyfraktogramach cienkich warstw MoS_2 (SERIA 1), które były zmierzone od razu po wytworzeniu próbek (Rysunek 34).

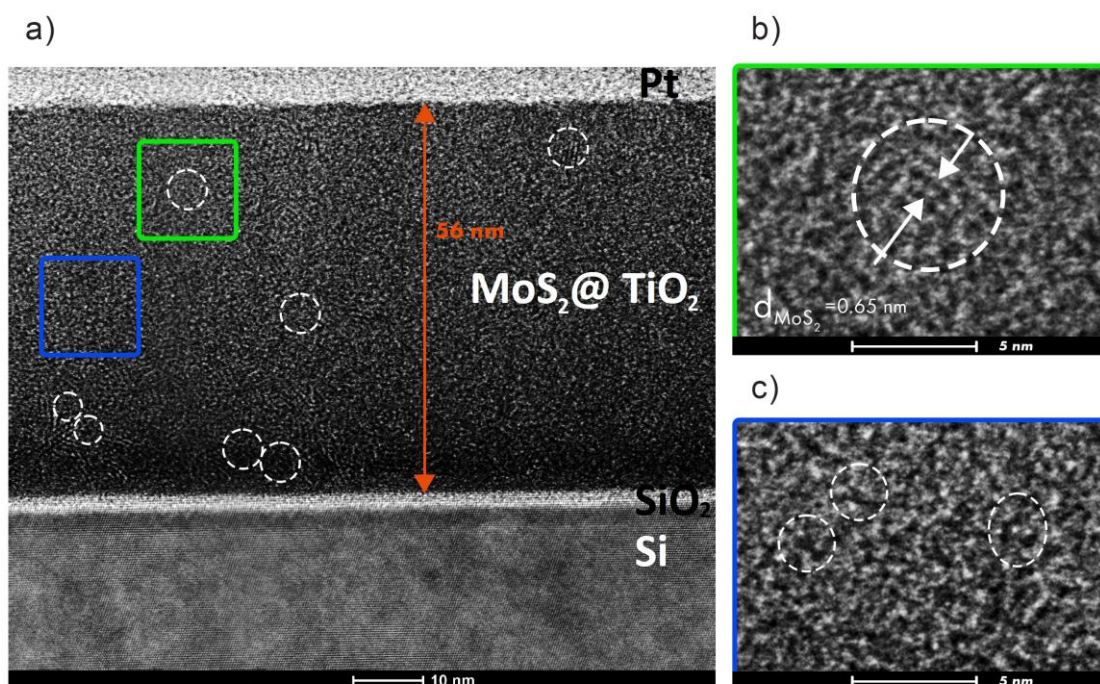


Rysunek 45 Dyfraktogram cienkiej warstwy MoS₂ wykonany rok po wytworzeniu próbki.

7.3.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa heterozłączy objętościowych

Rysunek 46 przedstawia zdjęcie HR - TEM wykonane dla najgrubszego heterozłącza objętościowego MoS₂@TiO₂ o planowanej grubości 56 nm (stosunek objętościowy MoS₂ do TiO₂ wynosi 1:1). Ze zdjęcia wynika, że w miejscu wykonywania lameli próbka ma grubość około 56 nm, co jest w zgodzie z planowaną grubością próbki.

Z przekroju poprzecznego (Rysunek 46a) widać, że w otrzymanych heterozłączach objętościowych występują obszary o strukturze warstwowej (zaznaczono przerywanym okręgiem), charakterystyczne dla MoS₂ (powiększenie pokazano na Rysunku 46b). Obliczona odległość międzypłaszczyznowa dla tego materiału wynosi około 0,65 nm (Rysunek 46b), co jest zgodne z wartościami literaturowymi dla MoS₂^{168,169}. Podobną strukturę warstwową odnotowano dla MoS₂ w przypadku cienkich warstw (SERIA 1 - Rysunek 35) oraz heterozłączy planarnych (SERIA 2 - Rysunek 39). Ze względu na charakterystyczną strukturę warstwową materiału oraz na odpowiednią odległość międzypłaszczyznową, wnioskuje się, że jest to MoS₂.



Rysunek 46 Zdjęcie heterozłącza objętościowego MoS₂@TiO₂: 56 nm wykonane mikroskopem HR - TEM.

Na zdjęciu TEM (Rysunek 46c) struktura TiO₂ nie jest łatwo identyfikowalna, tak jak to było w przypadku heterozłączy planarnych (SERIA 2 - Rysunek 34c). Jednakże badania spektroskopii Ramana i dyfrakcja XRD potwierdzają obecność TiO₂. Zatem wywnioskowano, że w omawianych heterozłączach objętościowych krystality MoS₂ są wbudowane w strukturę TiO₂.

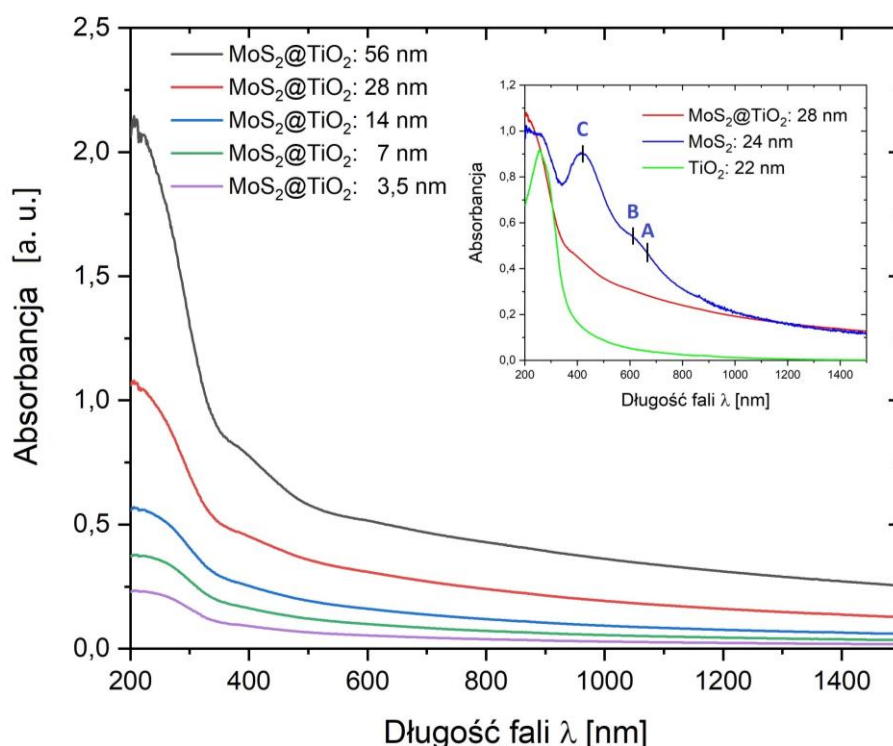
Krystality MoS₂ w heterozłączach objętościowych MoS₂@TiO₂ (Rysunek 46) są zbudowane z podobnej ilości warstw (od 3 do 7) jak w przypadku heterozłączy planarnych. Średni rozmiar krystalitów wyznaczono z równania Schererra (5.2) na podstawie dyfraktogramu XRD zarówno dla heterozłączy planarnych jak i objętościowych i przedstawiono w podrozdziale 9.1. Wpływ średniego rozmiaru krystalitów na własności MoS₂ (w szczególności szerokość przerwy energetycznej) będzie omówiony w podrozdziale 9.1.

7.3.4. Spektroskopia UV - ViS heterozłączy objętościowych

Rysunek 47 przedstawia widma absorpcji promieniowania świetlnego UV - ViS dla heterozłączy objętościowych po wygrzewaniu o różnych grubościach. Analogicznie jak w poprzednich seriach próbki były osadzone na podłożu kwarcowym, które nie zaburza pomiarów spektrofotometrycznych w mierzonym zakresie długości fal. Absorbancja rośnie monotonicznie wraz z grubością próbki co pozostaje w zgodzie z prawem Lamberta - Beera¹⁷⁵.

Uzyskane widma (Rysunek 47) mają podobny charakter: malejąca zależność absorbancji w funkcji długości fali wraz z widocznymi krawędziami dla około 300 nm i 500 nm. Widma odzwierciedlają specyficzny przebieg dla TiO_2 : dla około 300 nm ostra krawędź absorpcji, w zakresie ultrafioletu duża absorbancja, a w zakresie światła podczerwonego dążenie niemal do zerowej absorpcji. Absorpcja dla heterozłączy o grubościach 56 nm i 28 nm nie dąży do zera w zakresie światła widzialnego ze względu na większą zawartość MoS_2 względem pozostałych próbek.

Wstawka widoczna na Rysunku 47 pokazuje widma absorpcji dla heterozłącza objętościowego $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 28 nm oraz cienkich warstw MoS_2 i TiO_2 o porównywalnych grubościach (odpowiednio: 24 nm oraz 22 nm). Ze wstawki wynika, że przebieg widma absorpcji MoS_2 nie został dokładnie odzwierciedlony w widmach absorpcji dla heterozłączy objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$. W widmach absorpcji dla heterozłączy objętościowych nie obserwuje się minimum i maksimum absorpcji dla długości fal odpowiednio: 350 nm oraz 430 nm, które są widoczne w widmach absorpcji dla MoS_2 (Rysunek 36) oraz dla heterozłączy planarnych (Rysunek 40). Wpływ na zmianę charakteru widma absorpcji heterozłączy objętościowych względem planarnych może mieć zwiększone rozwinięcie powierzchni właściwej pomiędzy MoS_2 a TiO_2 ¹⁹⁵. W przypadku heterozłączy planarnych TiO_2 oddziałuje z MoS_2 tylko na styku powierzchni tych warstw. W przypadku heterozłączy objętościowych TiO_2 oraz MoS_2 są zmieszane w całej objętości heterozłącza. Wzrost rozwinięcia powierzchni właściwej może zwiększyć prawdopodobieństwo absorpcji fotonów przez półprzewodnik¹⁹⁶.

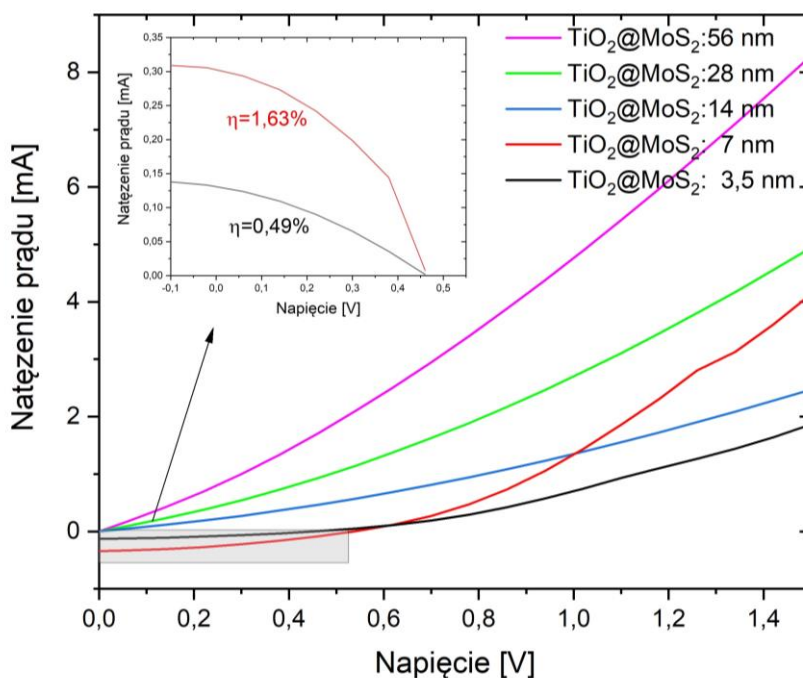


Rysunek 47 Widma absorpcji promieniowania świetlnego UV - ViS dla heterozłączy objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ zarejestrowane w temperaturze pokojowej. Załączona wstawka zawiera widma absorpcji UV - ViS dla próbki $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ wraz z referencyjnymi cienkimi warstwami MoS_2 oraz TiO_2 o grubościach odpowiednio: 24 nm oraz 22 nm.

W przedstawionych widmach absorpcji (wstawka na Rysunku 47) dla heterozłączy objętościowych zauważalny jest także zanik przejść ekscytonowych A (~ 670 nm), B (~ 615 nm) oraz C (~ 420 nm) widocznych na widmach absorpcji dla cienkich warstw MoS_2 (SERIA 1) oraz heterozłączy planarnych SERIA 2 (Rysunek 36, Rysunek 40). W tej pracy zasugerowano, że zwiększone rozwinięcie powierzchni właściwej pomiędzy MoS_2 a TiO_2 odpowiada za zaburzenie charakteru przebiegu typowego widma absorpcji MoS_2 ¹⁹⁵.

7.3.5. Charakterystyki prądowo - napięciowe heterozłączy objętościowych

Charakterystyki prądowo – napięciowe ogniw słonecznych o konfiguracji: Złoto / P3HT / $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ / ITO przedstawiono na Rysunku 48. Dla ogniw słonecznych wykazujących sprawność większą od zera, załączono wstawkę pokazującą charakterystykę $I - U$ w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Ogniw słoneczne oparte na heterozłączach objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ o grubościach od 14 nm do 56 nm mają sprawność równą 0%. W ogniwach opartych na heterozłączach objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 3,5 nm oraz $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 7 nm względna zmiana wartości gęstości prądu I_{SC} jest większa od względnej zmiany napięcia V_{OC} . Podobną zależność odnotowano w przypadku ogniw opartych na heterozłączach planarnych (Rysunek 42). Parametry charakterystyki $I - U$ przedstawiono w Tabeli 13, w której umieszczono sprawność ogniwa wyliczoną na podstawie wzoru (5.5).



Rysunek 48 Charakterystyki prądowo - napięciowe ogniw słonecznych wykazujących sprawność większą od zera, opartych na heterozłączach objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ przedstawione w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych.

Największą sprawność uzyskano dla ogniwa opartego na heterozłączu objętościowym MoS₂@TiO₂: 7 nm i wynosi 1,63%. Dla ogniw zawierających grubsze heterozłącza rejestruje się sprawność bliską 0%, dlatego parametrów tych ogniw nie zamieszczono w Tabeli 13. Dla ogniw opartych na heterozłączach MoS₂@TiO₂: 14 nm, MoS₂@TiO₂: 28 nm, MoS₂@TiO₂: 54 nm nie odnotowano odpowiedzi fotowoltaicznej więc nie umieszczano ich w Tabeli 13.

Tabela 13 Parametry fotowoltaiczne badanych ogniw.

Objaśnienia symboli: S - pole powierzchni ogniwa, J_{SC} - prąd zwarcia, V_{OC} - napięcie ogniwa otwartego nieobciążonego, FF - fill factor, η - sprawność ogniwa.

Próbka	$\frac{J_{SC}}{S}$ [$\frac{mA}{cm^2}$]	V _{OC} [V]	FF	Sprawność η [%]
MoS ₂ @TiO ₂ : 3,5 nm	3,22	0,46	0,34	0,49
MoS ₂ @TiO ₂ : 7 nm	8,40	0,54	0,37	1,63

8. Zastosowanie metod Tauca i ILD do wyznaczania szerokości przerwy energetycznej

Korzystając z widm absorpcji można wyznaczyć szerokość przerwy energetycznej danego materiału używając odpowiednich metod, np. powszechnie używanej metody Tauca. Metoda Tauca nie dostarcza informacji o parametrze m odpowiadającym za charakter przejść optycznych. W metodzie Tauca parametr m jest zakładany głównie w oparciu o informacje na temat struktury elektronowej, a gdy takie informacje są niedostępne to także w oparciu o dane literaturowe oraz informacje wynikające z wyników badań prowadzonych innymi technikami badawczymi. Oprócz metody Tauca do analizy widm optycznych użyto metody ILD na podstawie której z liniowego dopasowania można wyznaczyć zarówno E_g jak i wartość parametru m . Opis metody Tauca oraz ILD został przedstawiony w Rozdziale 6.

W tym rozdziale przedstawiono zastosowanie metody Tauca i ILD do wyznaczania szerokości przerwy energetycznej w otrzymanych cienkich warstwach MoS₂ (podrozdział 8.1.), w heterozłączach planarnych na bazie MoS₂ oraz TiO₂ (podrozdział 8.2.) oraz w heterozłączach objętościowych na bazie MoS₂ oraz TiO₂ (podrozdział 8.3.). W podrozdziale 8.1. w celu wyznaczenia szerokości przerwy energetycznej cienkich warstw MoS₂ użyto zarówno metody Tauca jak i metody ILD. W heterozłączach planarnych i objętościowych (podrozdział 8.2. i 8.3.) w celu wyznaczenia szerokości przerwy energetycznej zostanie użyta tylko metoda ILD z przyczyn opisanych w kolejnym podrozdziale 8.1. Zarówno w zastosowaniu metody Tauca jak i metody ILD funkcję liniową dopasowano w wąskim zakresie energii $h\nu$ w pobliżu krawędzi absorpcji. Dla MoS₂ kwantowy efekt rozmiarowy powoduje, że wraz ze zmniejszeniem grubości warstwy odnotowuje się przesunięcia krawędzi absorpcji w kierunku niższych energii (czyli zmianę zakresu energii $h\nu$, w którym dopasowana jest funkcja liniowa). W przypadku TiO₂ ten efekt nie jest obserwowalny, zatem zakres energii $h\nu$, w którym dopasowana jest funkcja liniowa nie będzie się zmieniał.

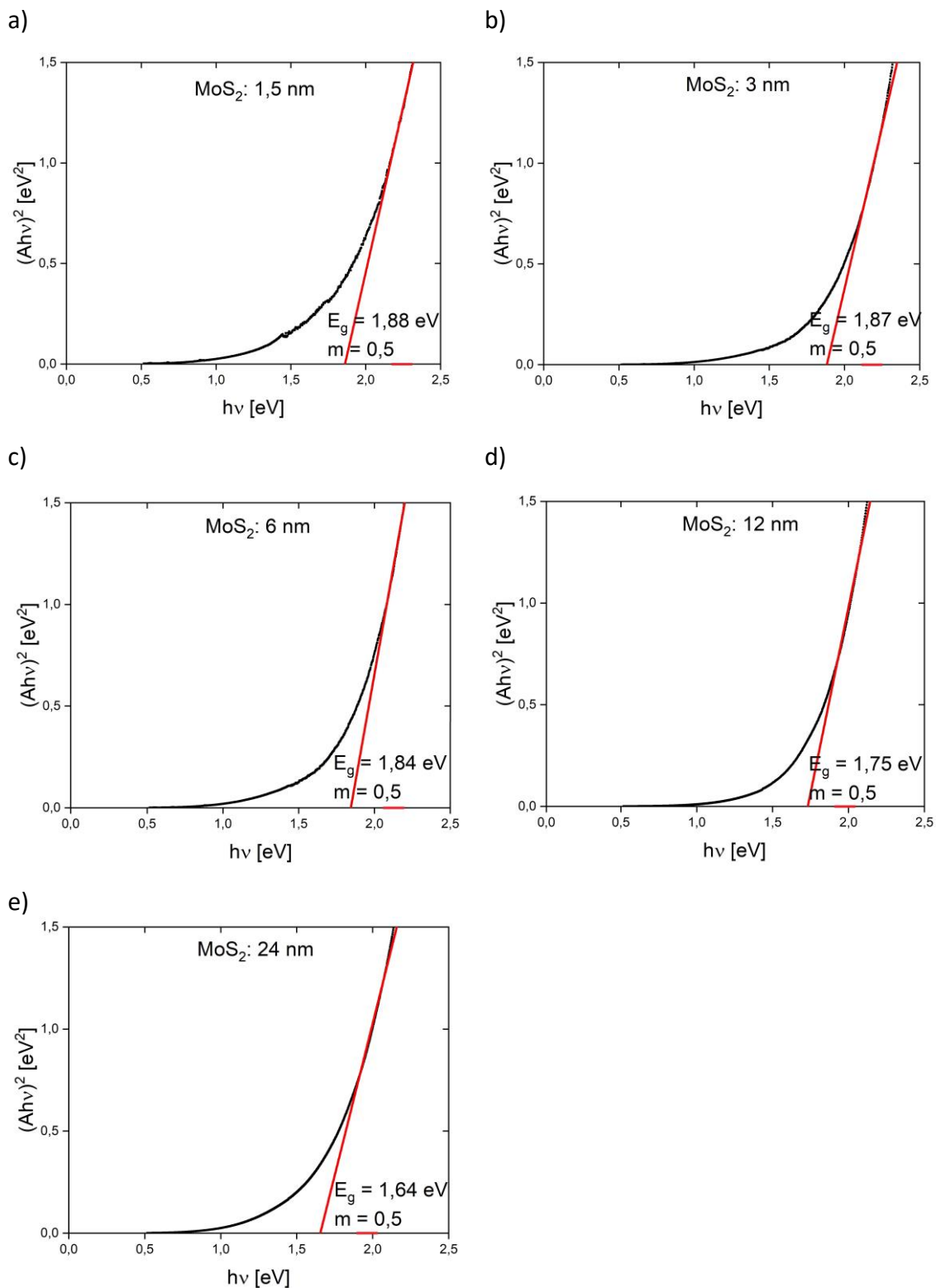
8.1. Wyznaczanie szerokości przerwy energetycznej w cienkich warstwach MoS₂

W celu wyznaczenia szerokości przerwy energetycznej użyto widm absorpcji uzyskanych dla cienkich warstwy MoS₂ (Rysunek 36), które zostały poddane analizie Tauca i ILD. Różnicowe widma powstały poprzez odjęcie przyczynku od ekscytonów A oraz B.

Analiza Tauca (równanie 6.13) dla cienkich warstw MoS₂ została przedstawiona na Rysunku 49. Typowe wartości parametru m zakładane w metodzie Tauca to: $m = \{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 2, 3\}$, które przynależą odpowiednio do przejścia: prostego dozwolonego, prostego wzbronionego, skośnego dozwolonego, skośnego wzbronionego. W przypadku MoS₂ zachodzą dwa przejścia optyczne: proste dozwolone ($m = \frac{1}{2}$) oraz skośne dozwolone ($m = 2$). Przejście skośne dozwolone zachodzi w objętościowym MoS₂, podczas gdy przejście proste dozwolone jest związane z cienką warstwą MoS₂ w której zachodzą efekty kwantowe¹⁹⁷. Zatem dla otrzymywanych cienkich warstw MoS₂ z SERII 1 do analizy Tauca założono wartość $m = \frac{1}{2}$.

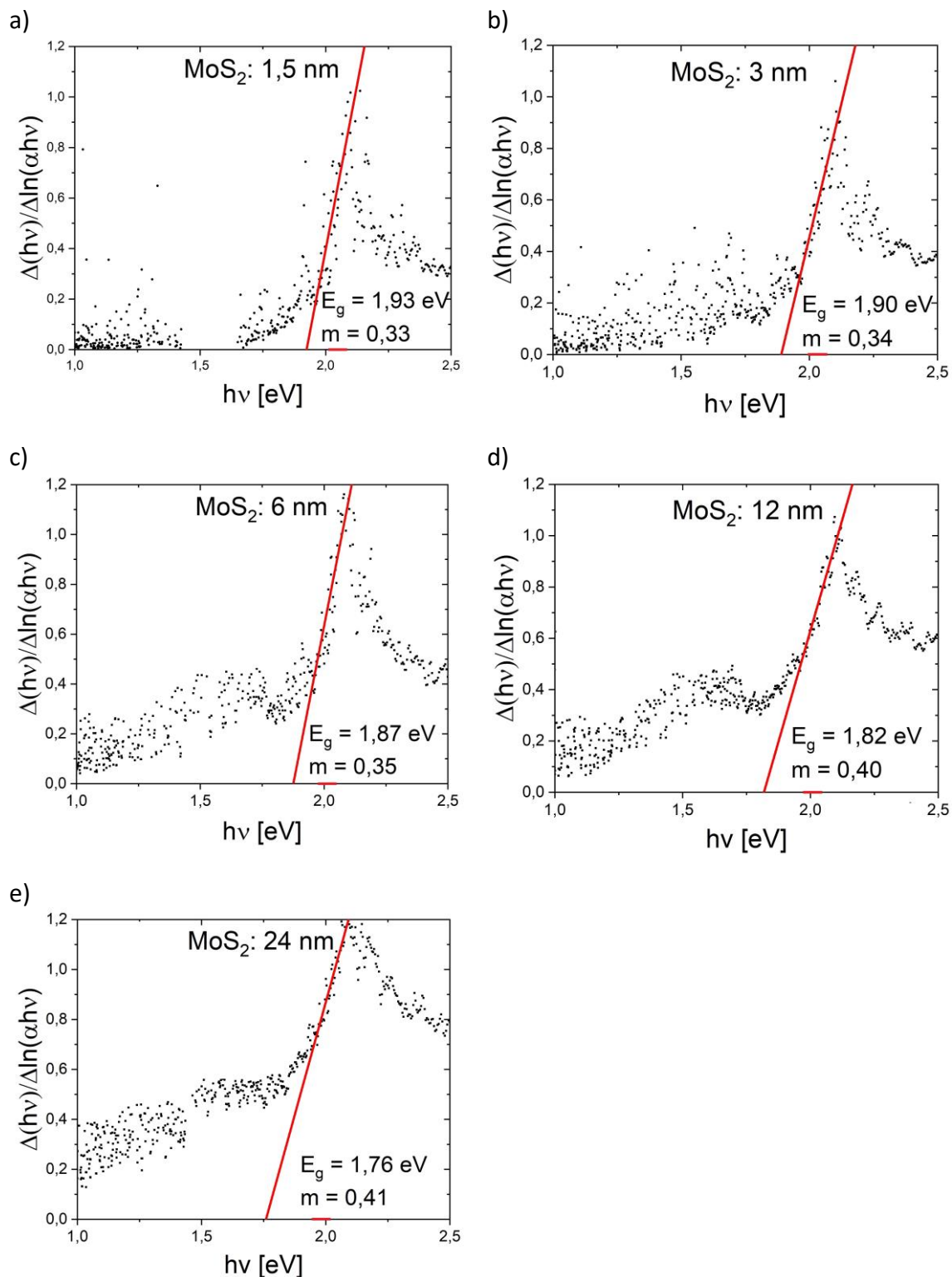
Bazując na widmach absorpcji (Rysunek 36) otrzymanych cienkich warstw MoS₂ przeprowadzono także analizę ILD przedstawioną na Rysunku 50. Rozrzut punktów eksperymentalnych uzyskanych w metodzie ILD jest większy niż w metodzie Tauca ze względu na to, że metoda ILD opiera się na pochodnej.

Z przedstawionej analizy ILD wynika, że zarówno E_g jak i wartość parametru m zmieniają się monotonicznie wraz ze wzrostem grubości warstwy. Wartość parametru m jest w przedziale 0,3 – 0,4 i jest mniejsza od najmniejszej dostępnej wartości zakładanej w metodzie Tauca. Wyznaczone wartości parametrów m są najbardziej zbliżone do $m = \frac{1}{2}$, co odpowiada przejściu prostemu dozwolonemu.



Rysunek 49 Analiza metodą Tauc widm absorpcji cienkich warstw MoS₂ o grubościach:

a) 1,5 nm, b) 3 nm, c) 6 nm, d) 12 nm, e) 24 nm przy założeniu parametru $m = \frac{1}{2}$. Prostą dopasowano w wąskim zakresie energii w pobliżu krawędzi absorpcji (zaznaczonym na osi $h\nu$ kolorem czerwonym).



Rysunek 50 Analiza metodą ILD widm absorpcji cienkich warstw MoS₂ o grubościach: a) 1,5 nm, b) 3 nm, c) 6 nm, d) 12 nm, e) 24 nm. Prostą dopasowano w wąskim zakresie energii w pobliżu krawędzi absorpcji (zaznaczonym na osi $h\nu$ kolorem czerwonym).

Wartości E_g oraz parametru m uzyskanych za pomocą metody ILD oraz metody Tauca przedstawione są w Tabeli 14. Uzyskane wartości E_g za pomocą metody ILD oraz metody Tauca są porównywalne ze sobą. Różnice wynikają z tego, że w metodzie Tauca została przyjęta inna wartość parametru m niż ta dopasowana na podstawie metody ILD. Gdyby wartości parametru m były takie same, to obie metody wyznaczyłyby tą samą wartość E_g (przy dopasowaniu funkcji liniowej w tym samym zakresie energii $h\nu$). Wartości E_g uzyskane dwoma metodami maleją wraz ze wzrostem grubości warstw MoS_2 , co jest dyskutowane w rozdziale 9.1.

Tabela 14 Wartości szerokości przerwy energetycznej E_g oraz parametru m wyznaczone dla cienkich warstw MoS_2 za pomocą metody ILD oraz metody Tauca dla $m = \frac{1}{2}$.

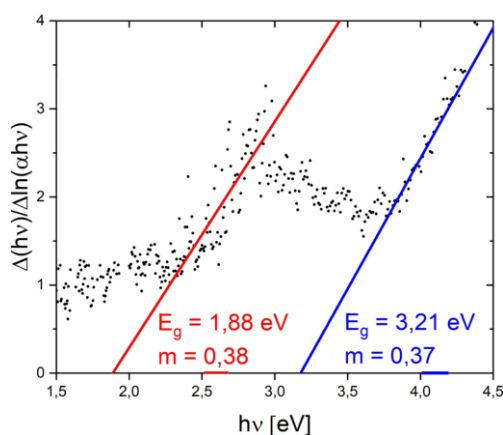
	Parametr m	E_g (metoda ILD) [eV]	E_g (metoda Tauca) [eV]
MoS_2 : 1,5 nm	0,33	1,93	1,88
MoS_2 : 3 nm	0,34	1,90	1,87
MoS_2 : 6 nm	0,35	1,87	1,84
MoS_2 : 12 nm	0,40	1,82	1,75
MoS_2 : 24 nm	0,41	1,76	1,64

W przypadku metody Tauca dopasowanie liniowe można wykonać praktycznie do każdego fragmentu $h\nu$ krzywej $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{m}} = f(h\nu)$. W metodzie ILD łatwiej można zidentyfikować fragment dopasowania $h\nu$ w pobliżu krawędzi absorpcji i w tym fragmencie wykonać dopasowanie. W metodzie Tauca należy samemu wybrać parametr m spośród wartości: $\{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 2, 3\}$, a w metodzie ILD wynika on z dopasowania funkcji liniowej. W przypadku półprzewodnikowych układów wielowarstwowych zastosowanie metody Tauca będzie znacznie utrudnione ze względu na możliwość wystąpienia różnych wartości parametru m każdego z komponentów. Wszystkie powyższe problemy zostały rozwiązane w metodzie ILD. Dodatkowo, w przypadku próbek SERII 1 otrzymane wartości E_g przy użyciu obu metod są zbliżone do siebie. Z tych powodów w dalszej części pracy korzysta się tylko z metody ILD.

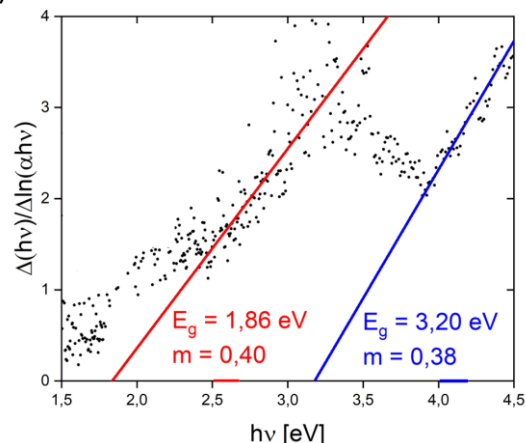
8.2. Wyznaczanie szerokości przerwy energetycznej w heterozłączach planarnych na bazie MoS₂ i TiO₂

Zastosowanie metody ILD do analizy widm absorpcyjnych (Rysunek 40) heterozłączy planarnych MoS₂ / TiO₂ (SERIA 2 – Tabela 2) przedstawiono na Rysunku 51.

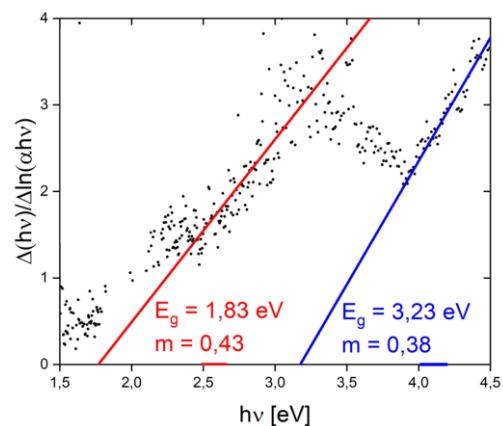
a) M4T22



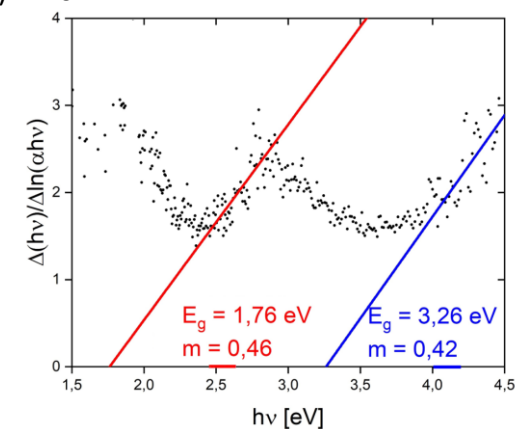
b) M8T22



c) M12T22



d) M16T22



Rysunek 51 Analiza metodą ILD widm absorpcji heterozłączy planarnych MoS₂ / TiO₂.

Kolorem czerwonym dopasowano funkcję liniową dla MoS₂, niebieskim dla TiO₂

(analogicznymi kolorami oznaczono zakres energii, w którym dopasowano prostą).

Wyznaczone wartości szerokości przerwy energetycznej E_g oraz parametru m za pomocą metody ILD przedstawiono w Tabeli 15. Biorąc pod uwagę niepewność pomiarową wynikającą z aparatury, za błąd wyznaczenia szerokości przerwy energetycznej przyjęto 0,05 eV (niepewność pomiaru typu B)¹⁹⁸. Wyniki uzyskane dla MoS₂ są analogiczne do tych opisanych dla SERIA 1. Szerokość przerwy energetycznej MoS₂ maleje

wraz ze wzrostem grubości warstwy MoS₂. Szerokości przerwy energetycznej TiO₂ są w równe około 3,25 eV, co jest typową wartością literaturową dla anatazu^{189,199}. Wartości parametrów m wyznaczonych dla TiO₂ są równe około 0,4 i są mniejsze od wartości 0,5, co wynika z tego, że w zakresie długości fali odpowiadającym krawędzi absorpcji TiO₂, MoS₂ posiada względnie dużą absorbancję, która zaburza absorbancję pochodzącą od TiO₂ jak to jest dyskutowane w podrozdziale 6.3 (podobny efekt pokazano na Rysunku 30). Otrzymane wartości parametrów m dla TiO₂ sugerują występowanie przejścia prostego dozwolonego, co zostało także raportowane w literaturze^{200,201}.

Tabela 15 Wartości szerokości przerwy energetycznej E_g oraz parametrów m dla heterozłączy planarnych MoS₂ / TiO₂ wyznaczone metodą ILD.

Nazwa próbki	Półprzewodnik	Parametr m	E_g [eV]
M4T22	MoS ₂	0,38	1,88
	TiO ₂	0,37	3,21
M8T22	MoS ₂	0,40	1,86
	TiO ₂	0,38	3,20
M12T22	MoS ₂	0,43	1,83
	TiO ₂	0,38	3,23
M16T22	MoS ₂	0,46	1,76
	TiO ₂	0,42	3,26

Najlepsze dopasowania funkcji liniowych do wykresów $\frac{\Delta(h\nu)}{\Delta \ln(\alpha h\nu)} = f(h\nu)$ dla cienkich warstw MoS₂ (SERIA 1) uzyskuje się dla wartości parametrów m mniejszych od 0,5. Odnotowano, że wartości parametrów m maleją wraz ze zmniejszaniem grubości warstwy MoS₂ (Tabela 14). Podobny efekt występuje dla heterozłączy planarnych z SERII 2 (Tabela 15) przy czym uzyskane wartości parametrów m pozostają większe od parametrów m wyznaczonych dla próbek SERII 1. Przyczyn tego, że uzyskane wartości parametrów m są mniejsze od 0,5 można upatrywać w tym, że przejściu z układu

trójwymiarowego (gruba warstwa) do dwuwymiarowego (cienka warstwa). Przejściu z układu trójwymiarowego do dwuwymiarowego mogą towarzyszyć takie zmiany absorpcji, że próba opisanie zależności absorpcji od energii $h\nu$ równaniem Tauca skutkuje dopasowaniem wartości parametrów m mniejszych od 0,5. Przyczyny mogą też być spektrofotometryczne, wynikające ze zmieniającego się kształtu zależności absorpcji od energii $h\nu$ wraz ze zmianą grubości warstwy MoS₂. Wyjaśnienia można również szukać w zmianie wymiarowości oraz w zmianie struktury elektronowej wraz ze zmniejszaniem się grubości warstwy. Należy także odnotować, że pomiar transmisyjny - a taki wykonano w tej pracy - nie jest dokładnym pomiarem absorpcji ze względu na możliwość występowania niezerowej refleksyjności (odbicia światła) od powierzchni próbki. Niemniej jednak uzyskane wartości parametrów m mniejsze od 0,5 nie wpływają istotnie na wartości E_g wyznaczone metodą ILD, które są podobne do wartości E_g wyznaczanych metodą Tauca (Tabela 14).

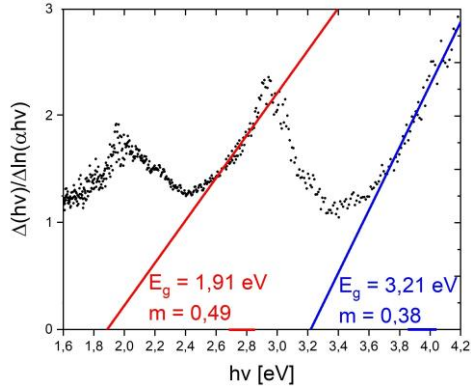
8.3. Wyznaczanie szerokości przerwy energetycznej w heterozłączach objętościowych na bazie MoS₂ i TiO₂

W celu wyznaczenia szerokości przerwy energetycznej E_g oraz parametru m przeprowadzono analizę ILD dla heterozłączy objętościowych MoS₂@TiO₂ (Rysunek 52). Funkcje liniowe dopasowano w wąskim zakresie energii $h\nu$ w pobliżu krawędzi absorpcji¹⁴³. Dopasowania funkcji liniowej w wąskim zakresie energii w pobliżu krawędzi absorpcji są w szczególności widoczne na Rysunku 52 c, d, e.

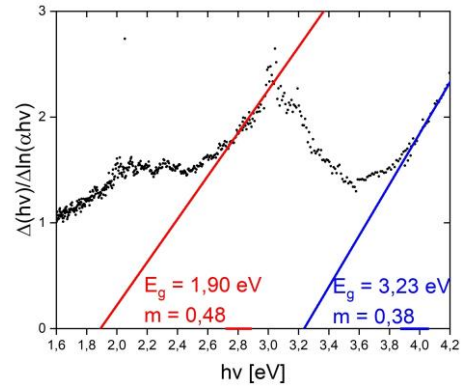
Parametry E_g oraz m uzyskane z dopasowania funkcji liniowej w metodzie ILD przedstawiono w Tabeli 16. Uzyskane szerokości przerwy energetycznych dla MoS₂ są w zakresie 1,86 eV – 1,91 eV. Nie odnotowuje się zależności E_g dla MoS₂ od grubości próbki. Analogicznie jak w przypadku heterozłączy planarnych, w przypadku heterozłączy objętościowych wartości parametrów m są mniejsze od wartości 0,5 (podobny efekt pokazano na Rysunku 30 oraz Rysunku 51), co jest wynikiem nakładania się widm absorpcji w zakresie długości fali odpowiadającym krawędzi absorpcji TiO₂. Wartości

parametrów m dla MoS_2 są równe około 0,5. Dla obu materiałów zasugerowano przejście proste dozwolone.

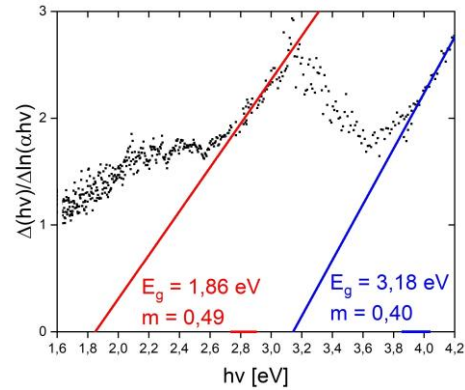
a) $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 56 nm



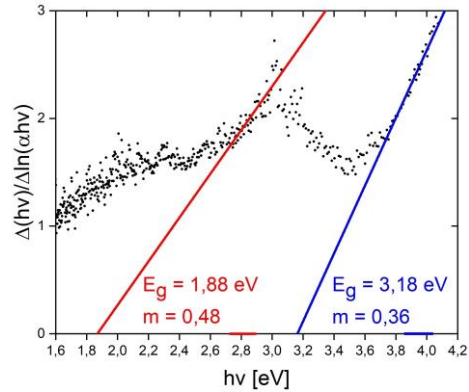
b) $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 28 nm



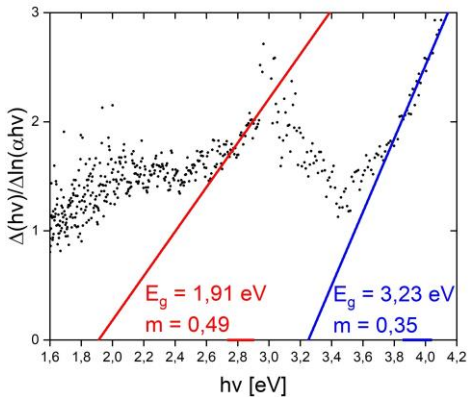
c) $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 14 nm



d) $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 7 nm



e) $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 3,5 nm



Rysunek 52 Analiza metodą ILD widm absorpcji heterozłączy objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ o grubościach: a) 56 nm, b) 28 nm, c) 14 nm, d) 7 nm, e) 3,5 nm. Kolor czerwony odpowiada liniowemu dopasowaniu dla MoS_2 , natomiast niebieski dla TiO_2 (analogicznymi kolorami oznaczono zakres energii, w którym dopasowano prostą).

Tabela 16 Wartości szerokości przerwy energetycznej E_g oraz parametrów m dla heterozłączy objętościowych $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ wyznaczone metodą ILD.

Nazwa próbki	Półprzewodnik	E_g [eV]	Parametr m
$\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$: 3,5 nm	MoS_2	1,91	0,49
	TiO_2	3,23	0,35
$\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$: 7 nm	MoS_2	1,88	0,48
	TiO_2	3,18	0,36
$\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$: 14 nm	MoS_2	1,86	0,49
	TiO_2	3,18	0,40
$\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$: 28 nm	MoS_2	1,90	0,48
	TiO_2	3,23	0,34
$\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$: 56 nm	MoS_2	1,91	0,49
	TiO_2	3,21	0,38

Specyfika procesu rozpylania magnetronowego powoduje, że dla heterozłączy objętościowych nie odnotowuje się zmiany rozmiarów krystalitów wraz ze zmianą grubości heterozłączy. Zatem nie zmienia się również charakter przejść optycznych, co powoduje, że E_g oraz m dla poszczególnych próbek SERII 3 zmieniają się w nieznaczny sposób (Tabela 16).

9. Dyskusja wyników

Do szczegółowych celów tej pracy należy znalezienie i zastosowanie optymalnej metody wyznaczania szerokości przerwy energetycznej na podstawie widm absorpcyjnych, analiza kwantowego efektu rozmiarowego w cienkich warstwach MoS₂, maksymalizacja wydajności konwersji energii słonecznej na elektryczną w heterozłączach na bazie MoS₂ i TiO₂, porównanie ogniw słonecznych zbudowanych na bazie heterozłączy planarnych do ogniw zbudowanych na bazie heterozłączy objętościowych oraz wyjaśnienie mechanizmu pracy ogniwa na bazie MoS₂ oraz TiO₂. Zastosowanie metody Tauca oraz ILD do wyznaczania szerokości przerwy energetycznej na podstawie widm absorpcyjnych przedstawiono w poprzednim rozdziale.

Zatem w tym rozdziale przedmiotem dyskusji będzie:

- kwantowy efekt rozmiarowy w MoS₂ i jego wpływ na działanie ogniwa opartego na bazie heterozłączy MoS₂ oraz TiO₂ (podrozdział 9.1.),
- sprawność ogniw opartych na polimerze P3HT, MoS₂ oraz TiO₂ pod kątem jej maksymalizacji oraz wyjaśnienia mechanizmu pracy ogniwa na bazie MoS₂ oraz TiO₂ (podrozdział 9.2.),
- porównanie ogniw słonecznych opartych na heterozłączach planarnych i objętościowych na bazie MoS₂ oraz TiO₂ (podrozdział 9.3.).

9.1. Kwantowy efekt rozmiarowy w MoS₂

Jednym z celów pracy jest wyjaśnienie wpływu kwantowego efektu rozmiarowego w cienkich warstwach MoS₂ na pracę ogniwa na bazie MoS₂ oraz TiO₂ oraz wykorzystanie kwantowego efektu rozmiarowego w MoS₂ do dopasowania poziomów energetycznych MoS₂ do poziomów energetycznych TiO₂ oraz P3HT. Aby efekt kwantowy mógł zajść w MoS₂, to średni rozmiar krystalitów musi być odpowiednio mały - mniejszy od $2R_B$, gdzie R_B - promień Bohra. Zatem dla każdej próbki SERII 1 wyznaczono średni rozmiar krystalitów MoS₂ oraz zbadano zależność średniego rozmiaru krystalitów MoS₂ w funkcji grubości warstwy.

Średni rozmiar krystalitów dla otrzymanych cienkich warstw MoS₂ (SERIA 1) wyznaczono z równania Schererra (5.2) na podstawie piku (002) z dyfraktogramu XRD (Rysunek 34). Do obliczeń przyjęto, że wartość współczynnika kształtu K dla piku (002) MoS₂ wynosi 0.76²⁰². Szerokość połówkowa wzorca B_t określona dla LaB₆ wynosiła 0,209°. Użyto lampę emitującą promieniowanie o długości fali $\lambda = 1,789$ Å. Aby wyznaczyć wartość kąta 2θ i szerokość połówkową B_e , do piku (002) została dopasowana krzywa Gaussa. Wcześniej zostało odjęte tło. Wyniki analizy przedstawiono w Tabeli 17. Szerokość połówkowa (B_e) określa średni rozmiar krystalitów: im mniejsza jest wartość B_e , tym większy jest średni rozmiar krystalitów. Wartość B_e głównego piku dla kąta $2\theta \approx 16^\circ$ maleje wraz ze wzrostem grubości warstwy MoS₂ (Tabela 17). Zwężenie piku dyfrakcyjnego wskazuje na wzrost wielkości krystalitów.

Tabela 17 Średni rozmiar krystalitów obliczony dla cienkich warstw MoS₂ na podstawie dyfraktogramów oraz równania Scherrera.

Nazwa próbki	2θ [°]	Szerokość połówkowa B_e [°]	Średni rozmiar krystalitów [nm]
MoS ₂ : 1.5 nm	14,83	2,77	2,8
MoS ₂ : 3 nm	15,70	2,71	3,0
MoS ₂ : 6 nm	16,07	2,24	3,5
MoS ₂ : 12 nm	16,04	1,89	4,2
MoS ₂ : 24 nm	15,99	1,98	4,0

W otrzymanych próbkach MoS₂, przy danych parametrach procesu rozpylania magnetronowego (Tabela 2), średni rozmiar krystalitów nie przekracza 4,2 nm. Za wyjątkiem najgrubszej próbki MoS₂: 24 nm można stwierdzić, że średni rozmiar krystalitów rośnie wraz ze wzrostem grubości cienkiej warstwy MoS₂. Obserwując trend dla najgrubszych próbek można zauważyć nasycenie wartości średniego rozmiaru krystalitów.

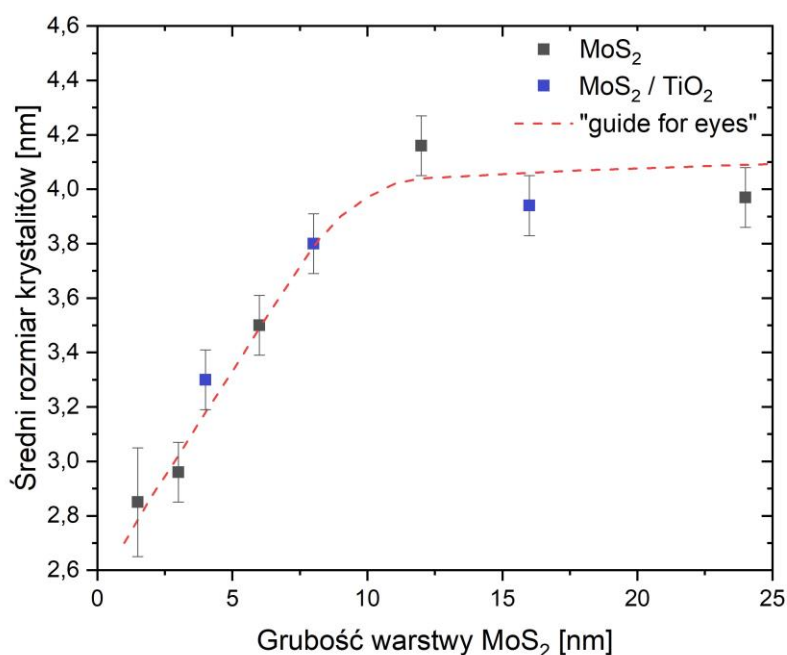
Korzystając z równania Schererra (5.2) oraz przedstawionego dyfraktogramu (Rysunek 38) obliczono średni rozmiar krystalitów MoS₂ oraz TiO₂ w heterozłączach

planarnych (SERIA 2). Do obliczeń współczynnik kształtu K dla pików (002) MoS_2 przyjęto 0,76¹¹², a dla pików TiO_2 przyjęto wartość 0,9^{203,204,205}. Szerokość połówkowa wzorca B_t określona dla LaB_6 wyniosła 0,209°. Wartość kątów 2θ i szerokość połówkową B_e pików wyznaczono analogicznie jak dla SERII 1. Wyniki analizy przedstawiono w Tabeli 18.

Tabela 18 Średni rozmiar krystalitów obliczony dla heterozłączy planarnych MoS_2 / TiO_2 oraz układów referencyjnych na podstawie dyfraktogramów oraz równania Scherrera.

Nazwa próbki	Materiał	2θ [°]	Średni rozmiar krystalitów [nm]
M4T22	MoS_2	16,03	3,3
	TiO_2	29,56	24,2
M8T22	MoS_2	15,99	3,8
	TiO_2	29,59	21,2
M16T22	MoS_2	15,87	4,0
	TiO_2	29,58	20,3
M8	MoS_2	16,08	3,9
T22	TiO_2	29,55	18,4

Wzrost średniego rozmiaru krystalitów wraz ze wzrostem grubości warstwy odnotowano także dla MoS_2 jako składnika heterozłączy planarnych (SERIA 2 – Tabela 18). W przypadku omawianych w pracy heterozłączy planarnych MoS_2 / TiO_2 (Rysunek 14a) warstwa MoS_2 była nanoszona na uzyskaną wcześniej warstwę TiO_2 . Zestawiono otrzymane wyniki uzyskane dla SERII 2 - heterozłączy planarnych MoS_2 / TiO_2 (Tabela 18) wraz z wynikami uzyskanymi dla SERII 1 - pojedynczych cienkich warstw MoS_2 (Tabela 17) i przedstawiono na Rysunku 53. Za błąd wyznaczenia średniego rozmiaru krystalitów przyjęto 0,1 nm dla cienkich warstw MoS_2 o grubościach 3 nm – 24 nm oraz 0,2 nm dla cenniejszej warstwy MoS_2 : 1.5 nm (niepewność pomiaru typu B)¹⁹⁸.



Rysunek 53 Średni rozmiar krystalitów wyznaczony z równania Scherrera (5.2) w funkcji grubości warstwy MoS₂ dla cienkich warstw MoS₂ (SERIA 1) oraz heterozłączy planarnych MoS₂ / TiO₂ (SERIA 2).

Do punktów pomiarowych na Rysunku 53 poprowadzono krzywą „guide for eyes” pokazującą jakościowo charakter zmian średniego rozmiaru krystalitów MoS₂ od grubości warstwy. Na Rysunku 53 można zauważyć, że średni rozmiar krystalitów MoS₂ rośnie wraz ze wzrostem grubości warstwy MoS₂. Dla grubości warstwy MoS₂ wynoszącej około 10 nm dochodzi do „nasylenia” wartości średniego rozmiaru krystalitów MoS₂ względem grubości warstwy.

R. Kaindl i in. opisują własności cienkich warstw MoS₂ uzyskane metodą rozpylania magnetronowego o grubościach od 10 nm do 1000 nm²⁰⁶. Autorzy uzyskali podobną zależność średniego rozmiaru ziaren nanokrystalitów MoS₂ od grubości warstwy. Zależność uzasadniono w ten sposób, że w przypadku cieńszych warstw rozmiar ziaren MoS₂ jest ograniczony przez całkowitą grubość warstwy.

Kumar i in. zaobserwowali podobną zależność dla ZnO twierdząc, że grubość cienkiej warstwy ZnO wpływa na średni rozmiar krystalitów. Im cieńsza jest warstwa, tym

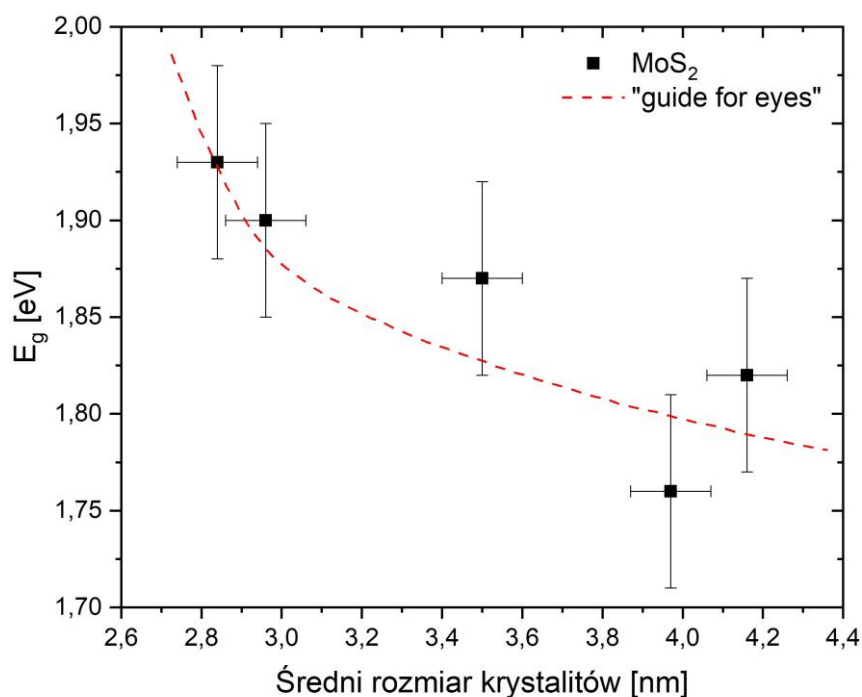
mniej jest średni rozmiar krystalitów. Autorzy sugerują, że mniejszy średni rozmiar krystalitów w cieńszych warstwach może być spowodowany niekompletnym wzrostem krystalitów w cienkich warstwach²⁰⁷. Niezależnie podobne wnioski przedstawili Öztas i in. w przypadku cienkich warstw ZnS oraz ZnO^{208,209}. Spostrzeżono, że wraz ze wzrostem grubości warstwy położenia mierzonych pików dyfrakcyjnych nie zmieniają się, ale intensywności pików wzrastają. Sugerują, że wynika to ze wzrostu średniego rozmiaru krystalitów wraz ze wzrostem grubości warstwy. Również A. Zhong i in. w pracach nad cienkimi warstwami ZnO zauważyli, że średni rozmiar krystalitu cienkiej warstwy wzrasta monotonicznie wraz ze wzrostem grubości warstwy²¹⁰.

W tym podrozdziale przedyskutowano zależność średniego rozmiaru krystalitów MoS₂ w zależności od grubości warstwy MoS₂. W heterozłączach objętościowych MoS₂@TiO₂ nie ma jednolitej warstwy MoS₂, ponieważ MoS₂ oraz TiO₂ nanoszone są jednocześnie. Zatem w przypadku heterozłączy objętościowych (SERIA 3) średni rozmiar krystalitów MoS₂ nie zależy od grubości heterozłącza (Tabela 19).

Tabela 19 Średni rozmiar krystalitów MoS₂ w heterozłączach objętościowych MoS₂@TiO₂ na podstawie dyfraktogramów oraz równania Scherrera.

	MoS ₂ @TiO ₂ : 3,5 nm	MoS ₂ @TiO ₂ : 7 nm	MoS ₂ @TiO ₂ : 14 nm	MoS ₂ @TiO ₂ : 28 nm	MoS ₂ @TiO ₂ : 56 nm
Średni rozmiar krystalitów [nm]	3,4 nm	4,0 nm	4,0 nm	3,9 nm	4,3 nm

Średni rozmiar krystalitów może mieć wpływ na szerokość przerwy energetycznej. Wartość E_g z kolei wynika z położenia poziomów pasma walencyjnego oraz przewodnictwa, czyli ze struktury elektronowej półprzewodnika. Zatem, aby uzyskać więcej informacji o strukturze elektronowej MoS₂ wchodzącego w skład ogniw słonecznych, wartości szerokości przerwy energetycznej dla cienkich warstw MoS₂ z SERII 1 zestawiono w funkcji średniego rozmiaru krystalitów, co pokazano na Rysunku 54. Biorąc pod uwagę niepewność pomiarową wynikającą z aparatury, za błąd wyznaczenia szerokości przerwy energetycznej przyjęto 0,05 eV (niepewność pomiaru typu B)¹⁹⁸. Poziomy energetyczne w MoS₂ będą dyskutowane w podrozdziale 9.2.

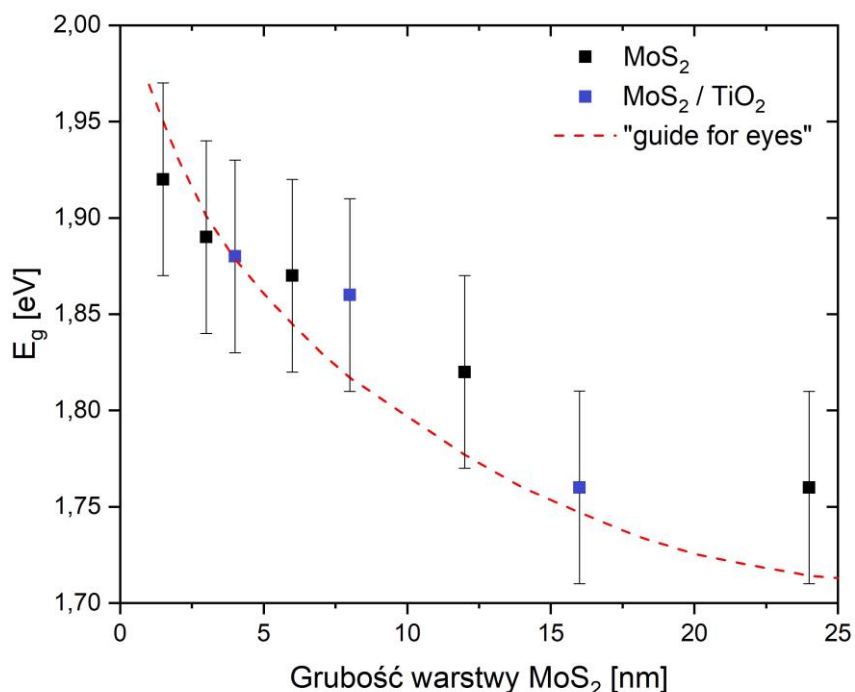


*Rysunek 54 Szerokość przerwy energetycznej w funkcji
średniego rozmiaru krystalitów MoS₂ dla próbek z SERII 1.*

Do punktów pomiarowych przedstawionych na Rysunku 54 poprowadzono krzywą „guide for eyes”, która obrazuje zależność szerokości przerwy energetycznej cienkich warstw MoS₂ SERII 1 od średniego rozmiaru krystalitów. Szerokość przerwy energetycznej E_g jest malejącą funkcją średniego rozmiaru krystalitów MoS₂. Szerokość przerwy energetycznej podawana w literaturze dla objętościowego MoS₂ wynosi 1,2 – 1,3 eV^{85,86}. Objętościowy MoS₂ jest półprzewodnikiem ze skośną przerwą energetyczną. Zmienia się ona w prostą wraz ze zmniejszaniem grubości MoS₂. Monowarstwa MoS₂ ma prostą przerwę energetyczną o szerokości energetycznej 1,9 eV⁸⁸. Polikrystaliczne MoS₂, którego średni rozmiar krystalitów jest mniejszy od promienia Bohra, ma szerokość przerwy energetycznej w zakresie 1,7 – 1,9 eV z założeniem przejścia prostego^{211,212,213}. Podobne wartości szerokości przerwy energetycznej wyznaczono dla próbek MoS₂ z SERII 1.

Podczas procesu wytwarzania cienkich warstw można zmieniać grubość warstwy. Zatem zbadano także zależność szerokości przerwy energetycznej MoS₂ w funkcji grubości warstwy dla próbek z SERII 1. Dane dla cienkich warstw MoS₂ (SERIA 1) zestawiono

z analogicznymi wynikami wyznaczonymi dla heterozłączy planarnych MoS_2 / TiO_2 (SERIA 2) i przedstawiono na Rysunku 55.



Rysunek 55 Szerokość przerwy energetycznej w funkcji grubości warstwy MoS_2 dla cienkich warstw MoS_2 (SERIA 1) oraz heterozłączy planarnych MoS_2 / TiO_2 (SERIA 2).

Podobnie jak w przypadku Rysunku 53 oraz Rysunku 54, do punktów pomiarowych przedstawionych na Rysunku 55 poprowadzono krzywą „guide for eyes”, która obrazuje zależność szerokości przerwy energetycznej cienkich warstw MoS_2 od ich grubości. Dla danych eksperymentalnych uzyskanych z obu serii próbek (Rysunek 55) widać, że E_g maleje wraz ze wzrostem grubości warstwy MoS_2 aż do „nasycenia”. Taka zależność E_g od grubości warstwy MoS_2 jest konsekwencją tego, że dla grubości warstwy MoS_2 wynoszącej około 10 nm dochodzi do „nasycenia” wartości średniego rozmiaru krystalitów MoS_2 względem grubości warstwy (Rysunek 53).

Jednym z celów wytworzenia cienkich warstw MoS_2 (SERIA 1) było uzyskanie i wykorzystanie kwantowego efektu rozmiarowego (QSE) do optymalizacji konfiguracji poziomów energetycznych w ogniwie słonecznym. Uzyskanie QSE w MoS_2 jest

podstawowym wymaganiem, aby ogniwa słoneczne oparte na heterozłączach $\text{MoS}_2 - \text{TiO}_2$ mogły poprawnie działać. Położenie poziomów energetycznych walencyjnego i przewodnictwa, a co za tym idzie rozmiar przerwy energetycznej poszczególnych półprzewodników wchodzących w skład ogniwa, ma znaczenie dla konfiguracji poziomów energetycznych i działania ogniwa. Dokładny opis transportu elektronów i dziur w takim złączu jest przedstawiony w podrozdziałach 4.5 oraz 4.6.

Szerokość przerwy energetycznej półprzewodnika zależy od rodzaju półprzewodnika, sposobu jego wytwarzania⁹⁸⁻¹⁰¹ oraz domieszkowania^{214,215}. Dla konkretnego półprzewodnika zależy także od jego temperatury²¹⁶, ciśnienia²¹⁷ oraz rozmiaru³⁴. Ograniczenie rozmiaru półprzewodnika w co najmniej jednym wymiarze może prowadzić do zwiększenia szerokości przerwy energetycznej półprzewodnika (równanie 4.10) co nazywa się kwantowym efektem rozmiarowym (QSE)³⁴. W przypadku badanych próbek, temperatura i ciśnienie pozostały czynnikami niezmiennymi. Z badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz spektroskopii Ramana wynika, że zarówno w heterozłączach planarnych (Rysunek 37, Rysunek 38) jak i objętościowych (Rysunek 43, Rysunek 44) domieszki tlenowe są znikome. Domieszkowanie zatem nie wpływa na zmiany E_g . Obliczone wartości szerokości przerwy energetycznej MoS_2 są w zakresie 1,7 eV – 1,95 eV (Rysunek 49, Rysunek 50 oraz Tabela 14), przekraczając literaturową wartość E_g dla objętościowego MoS_2 , która jest w zakresie 1,2 – 1,3 eV^{85,86}. Zaobserwowany wzrost wartości E_g wraz ze zmniejszaniem średniego rozmiaru krystalitów (Rysunek 54) oraz grubości warstwy (Rysunek 55) MoS_2 jest typowym objawem kwantowego efektu rozmiarowego.

Kolejną sugestią zajścia QSE jest przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku wyższych energii. W literaturze przyjmuje się, że występowanie QSE można stwierdzić na podstawie analizy widm absorpcyjnych^{218,219,220}. Krawędź absorpcji wykazuje wtedy przesunięcie w kierunku wyższych energii (ang. blueshift) co przypisuje się występowaniu QSE. Jak pokazano na Rysunku 36, piki na wykresie absorpcji wykazują nieznaczne przesunięcie w kierunku wyższych energii od MoS_2 : $d = 24$ nm do MoS_2 : $d = 1,5$ nm. Przedstawione widma absorbancji cienkich warstw MoS_2 na Rysunku 36 są podobne do tych, które przedstawił Lin i in. dla cienkich warstw MoS_2 o grubości 3, 5 i 10 nm²²¹. Lin i in.

zaobserwowali także przesunięcie pików MoS₂ w kierunku wyższych energii wraz ze zmniejszaniem grubości cienkich warstw MoS₂, co może świadczyć o występowaniu QSE.

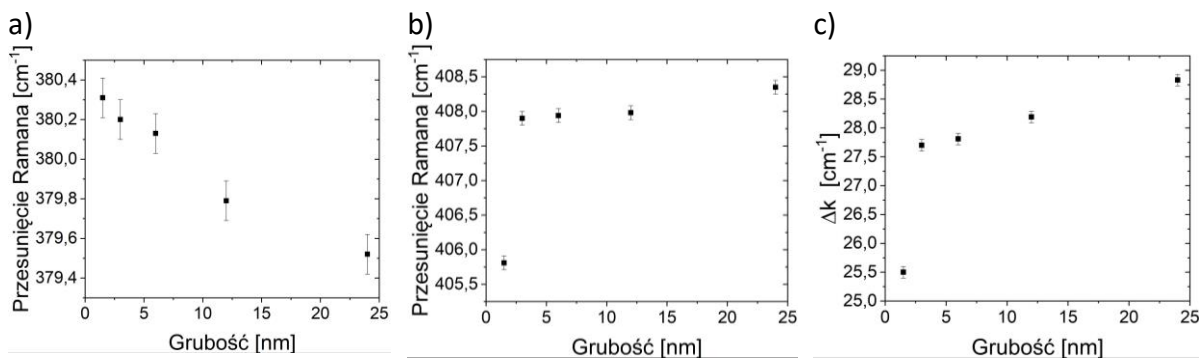
Przesłanką sugerującą zajście QSE w otrzymywanych cienkich warstwach MoS₂ jest to, że średni promień krystalitów MoS₂ jest mniejszy od R_B – promienia Bohra MoS₂ (zatem średni rozmiar krystalitów jest mniejszy od $2R_B$)²²². Średni rozmiar krystalitów został wyliczony z równania Scherrera (Tabela 17 oraz Tabela 18) oraz oszacowany na podstawie zdjęć HR - TEM (Rysunek 35). Z tych wyliczeń wynika, że średni rozmiar krystalitów MoS₂ nie przekracza 4,2 nm, czyli promień krystalitu jest mniejszy od 2,1 nm. Promień Bohra można natomiast wyliczyć ze wzoru (4.1). Przenikalność elektryczna ε dla MoS₂ wynosi 10,7⁴⁸. Wartość obliczanego promienia Bohra R_B dla MoS₂ zależy od przyjętych wartości m_e^* oraz m_h^* . W przypadku MoS₂ wartości m_e^* oraz m_h^* znalezione w literaturze są skrajnie zróżnicowane. Ta różnorodność może być związana ze zmianami właściwości przewodnictwa w MoS₂, na które mają wpływ na przykład zaburzona stechiometria lub morfologia. Obliczone wartości promienia Bohra R_B dla MoS₂ zostały przedstawione w Tabeli 20 bazując na różnych wartościach m_e^* oraz m_h^* znalezionych w literaturze²²².

Tabela 20 Obliczone wartości promienia Bohra R_B dla MoS₂ dla różnych wartości m_e^ oraz m_h^* (wyrażone za pomocą m_0) znalezionych w literaturze (referencja); $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$.*

m_e^*	m_h^*	μ	R_B [nm]	Referencja
-----	-----	0,275	2,06	223
0,45	0,43	0,22	2,58	224
0,821	0,625	0,355	1,60	225
0,47	0,43	0,224	2,52	226
0,37	0,44	0,201	2,82	226
-----	-----	0,16	3,54	177
-----	-----	0,48	1,17	48
-----	-----	0,652	0,868	48
-----	-----	0,205	2,76	48

Z obliczeń przedstawionych w Tabeli 20 wynika, że wartość R_B dla MoS_2 jest w przedziale od 0,868 nm do 3,54 nm. Zatem średni promień krystalitów w wytwarzanych cienkich warstwach MoS_2 mający wartość z przedziału 1.4 nm – 2.1 nm (Tabela 17 oraz Tabela 18) jest mniejszy (lub porównywalny) od promienia Bohra dla MoS_2 ^{48,177,223,224,226}. Oznacza to, że w próbkach MoS_2 należy spodziewać się kwantowego efektu rozmiarowego^{35,222}.

W niektórych pracach zmiany położenia pików dla modów E_{2g} oraz A_{1g} w MoS_2 wiąże się z występowaniem QSE²²⁸. W oparciu o widmo Ramana dla nierezonansowej linii lasera o długości fali 488 nm (Rysunek 33) zbadano przesunięcia pików dla głównych modów: E_{2g} oraz A_{1g} w zależności od grubości warstwy (Rysunek 56a oraz Rysunek 56b). Za błąd wyznaczenia przesunięcia Ramana przyjęto $0,1 \text{ cm}^{-1}$ (niepewność pomiaru typu B)¹⁹⁸. Położenie pików dla modów E_{2g} oraz A_{1g} zmienia się monotonicznie wraz z grubością warstwy MoS_2 : maleje dla modów E_{2g} oraz rośnie dla modów A_{1g} . Taka sama zależność została opisana w literaturze dla cienkich warstw MoS_2 : położenie pików dla modu A_{1g} jest przesunięte w stronę niższych częstotliwości ramanowskich w porównaniu do materiału objętościowego, podczas gdy pozycja pików dla modu E_{2g} wykazuje przeciwną zależność²²⁷. Spektroskopia Ramana jest przydatnym narzędziem do określania ilości warstw półprzewodników warstwowych takich jak MoS_2 ^{49,227}. A.P. Sunitha i in. odnotowują zależność pomiędzy rozmiarowym efektem kwantowym, a różnicą Δk pomiędzy przesunięciami Ramana głównych pików odpowiadającym modom A_{1g} oraz E_{2g} w krystalicznych cząstkach MoS_2 ²²⁸. Jeżeli QSE zachodzi w MoS_2 to odnotowuje się wzrost wartości Δk w zależności od grubości warstwy (lub rozmiarów krystalitów)^{160,229,230}. W przypadku wytworzonych cienkich warstw MoS_2 (SERIA 1) Δk wynosi $25,5 \text{ cm}^{-1}$ dla próbki MoS_2 : 1,5 nm i rośnie do wartości $28,83 \text{ cm}^{-1}$ dla próbki MoS_2 : 24 nm (Rysunek 56c). Zatem przesunięcia głównych pików Ramana A_{1g} oraz E_{2g} oraz rosnący trend Δk można zaobserwować równolegle wraz z zajściem QSE w MoS_2 . Przesunięcia głównych pików Ramana A_{1g} oraz E_{2g} oraz rosnący trend Δk są zwykle przypisywane jako skutek zajścia kwantowego efektu rozmiarowego^{231,232,233}.

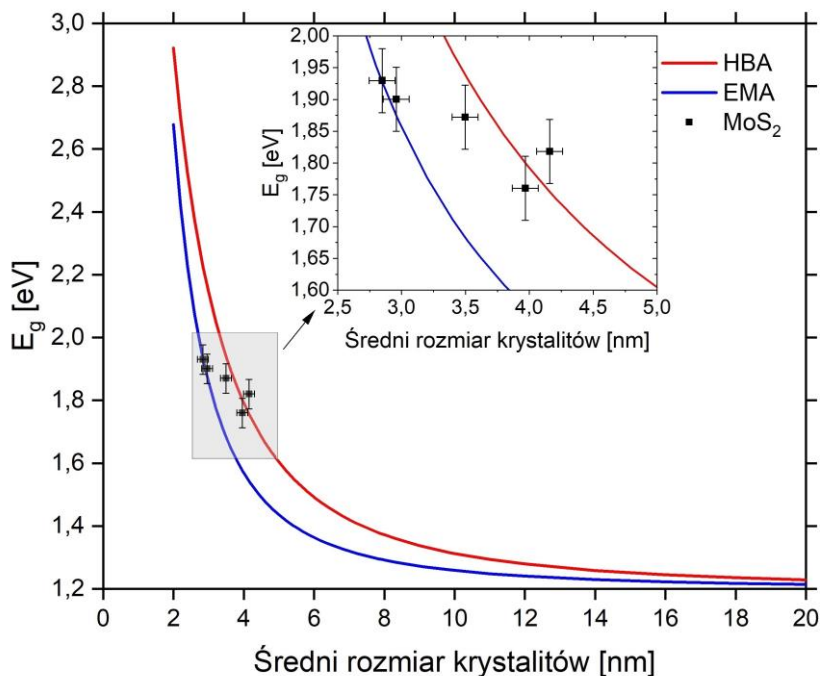


Rysunek 56 Przesunięcia pików głównych modów MoS_2 : E_{2g} (a) oraz A_{1g} (b) w zależności od grubości warstwy MoS_2 ; (c) zależność pomiędzy różnicą Δk pomiędzy przesunięciami Ramana głównych pików odpowiadającym modom A_{1g} oraz E_{2g} , a grubością warstwy.

Kwantowy efekt rozmiarowy obserwuje się, gdy ruch elektronu jest ograniczony w co najmniej jednym wymiarze³⁴. Z analizy zdjęć TEM (Rysunek 35) wynika, że obszar między krystalitami jest nieuporządkowany w otrzymanych polikrystalicznych cienkich warstwach MoS_2 . W tej pracy zasugerowano, że granice między krystalitami pełnią rolę bariery potencjału, co jest jedną z przyczyn występowania kwantowego efektu rozmiarowego w badanym cienkowarstwowym MoS_2 ^{234,235,236}. Drugim ograniczeniem ruchu elektronów, a zatem przyczyną występowania kwantowego efektu rozmiarowego, jest grubość warstwy MoS_2 . Nie da się jednoznacznie określić, które uwięzienie jest dominujące w przypadku wytwarzanego MoS_2 ²²².

W literaturze QSE jest uwzględniany w opisie zależności szerokości przerwy energetycznej od rozmiaru krystalitów. Powszechnie znane są dwa modele, które opisują zależność E_g w funkcji średniego rozmiaru krystalitów: model pasm hiperbolicznych HBA (ang. hyperbolic band approximation) oraz model mas efektywnych EMA (ang. effective mass approximation). Zarówno model HBA jak i EMA uwzględniają założenie zajścia kwantowego efektu rozmiarowego. Zatem zależność szerokości przerwy energetycznej w funkcji średniego rozmiaru krystalitów MoS_2 przedstawioną na Rysunku 54b można porównać z modelem HBA oraz EMA. Opis tych modeli przedstawiono w Rozdziale 4.2. Zależność E_g od rozmiaru krystalitów w modelach HBA i EMA opisują odpowiednio wzory (4.11) oraz (4.12). Do obliczeń założono kulisty kształt krystalitów MoS_2 . Wartości m_e^* oraz m_h^* założono równe odpowiednio: 0,45 oraz 0,43 (wyrażone za pomocą m_0)²³⁷. Przenikalność elektryczna ε dla MoS_2 wynosi 10,7⁴⁸. Do porównania modeli

z wartościami E_g dla próbek MoS₂ z SERII 1 użyto wartości wyznaczonych metodą ILD i przedstawiono jest na Rysunku 57.



Rysunek 57 Szerokości przerwy energetycznych w cienkich warstwach MoS₂ (SERIA 1) porównane z modelami EMA oraz HBA.

Rysunek 57 przedstawia zależność E_g w otrzymanych cienkich warstwach MoS₂ w funkcji średniego rozmiaru kryształitów MoS₂. Modele przewidują, że warstwy MoS₂ o średnim rozmiarze kryształitów wynoszącym kilka nanometrów odznaczają się zwiększoną szerokością przerwy energetycznej względem szerokości przerwy energetycznej dla objętościowego MoS₂ (około 1,2 eV^{85,86}). Biorąc pod uwagę ograniczony rozmiar kryształitów MoS₂ w wytwarzanych cienkich warstwach MoS₂ (Rysunek 53), należy odnotować, że uzyskiwane szerokości przerwy energetycznych cienkich warstw MoS₂ będą w przedziale od około 1,6 eV do około 2,0 eV (Rysunek 57).

Dane eksperymentalne zgadzają się z modelem EMA w zakresie niższych wartości średniego rozmiaru kryształitów (2,8 nm oraz 3,0 nm) oraz z modelem HBA w zakresie wyższych wartości średniego rozmiaru kryształitów (3,5 nm – 4,2 nm). Model EMA zakłada paraboliczną relację dyspersji, a model HBA - hiperboliczną^{51,55}. Zgodność danych

eksperymentalnych z modelem EMA oraz HBA w różnych zakresach średniego rozmiaru krystalitów MoS_2 może sugerować, że relacja dyspersji zmienia się wraz ze zmianą rozmiaru krystalitów MoS_2 .

Aby opisać kwantowy efekt rozmiarowy zachodzący w analizowanych cienkich warstwach MoS_2 , zaproponowano złożony schemat kwantowego uwięzienia. Analiza danych z pomiarów spektrofotometrycznych, XRD oraz TEM sugeruje, że wpływ na kwantowy efekt rozmiarowy ma nie tylko rozmiar krystalitów, ale także granice cienkich warstw. Uwięzienie kwantowe pochodzi zatem od barier energetycznych spowodowanych granicami ziaren (krystalitów) oraz grubością cienkich warstw MoS_2 . W przypadku bardzo cienkich warstw, uwięzienie kwantowe pochodzące od grubości warstwy staje się coraz większe. Im większa grubość warstwy, tym rośnie wpływ od uwięzienia kwantowego pochodzącego z ograniczonego rozmiaru krystalitów MoS_2 ^{222,238}.

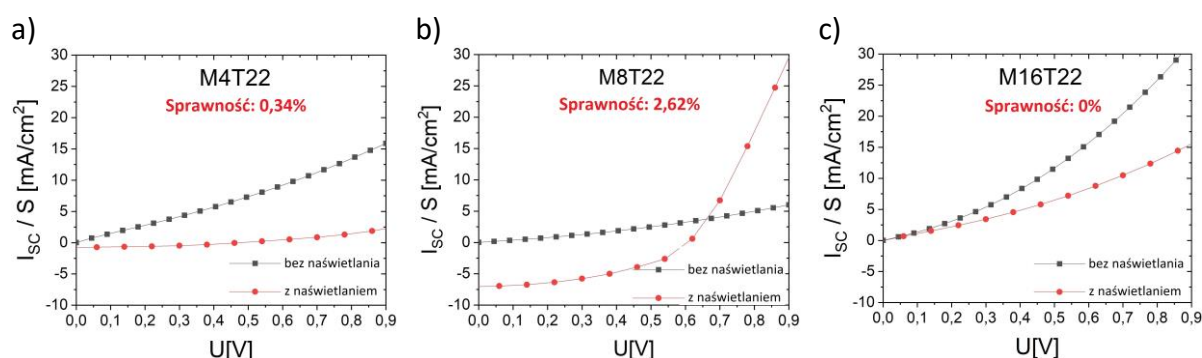
9.2. Sprawność ogniw opartych na polimerze P3HT, MoS_2 oraz TiO_2

Celami niniejszej pracy doktorskiej jest maksymalizacja wydajności konwersji energii słonecznej na elektryczną poprzez optymalizację procesu otrzymywania heterozłączy na bazie $\text{MoS}_2 - \text{TiO}_2$ oraz wykorzystanie kwantowego efektu rozmiarowego w MoS_2 , a także wyjaśnienie mechanizmu pracy tych ogniw. Zatem w tym podrozdziale omówiono wyniki dotyczące sprawności konwersji energii słonecznej na elektryczną dla wszystkich wytworzonych ogniw na bazie MoS_2 oraz TiO_2 i polimeru P3HT, a na ich podstawie zaproponowano wyjaśnienie mechanizmu działania tych ogniw.

Omówienie wyników sprawności ogniw

Rysunek 58 przedstawia zestawienie charakterystyk prądowo – napięciowych zmierzonych bez naświetlania oraz z naświetlaniem dla 3 wybranych ogniw słonecznych opartych na heterozłączach planarnych: a) M4T22, b) M8T22, c) M16T22. Z charakterystyk J - U wynika, że tylko ogniwa oparte na heterozłączach planarnych M4T22 oraz M8T22

wykazują sprawność większą od zera, podczas gdy ogniwo oparte na heterozłączu planarnym M16T22 wykazuje zerową sprawność. Gęstość prądu bez naświetlania w ogniwach opartych na heterozłączach M4T22 oraz M8T22 jest mniejsza od gęstości prądu bez naświetlania w ogniwie opartym na heterozłączu M16T22. Sugeruje to, że rekombinacja ekscytonów w ogniwach opartych na heterozłączach M4T22 oraz M8T22 jest mniejsza niż w ogniwie opartym na heterozłączu M16T22⁸³. Warto odnotować, że ogniwo z największą sprawnością (oparte na heterozłączu M8T22) charakteryzuje się najmniejszymi wartościami prądu bez oświetlenia ($0 - 6 \frac{mA}{cm^2}$), a nie działające ogniwo (oparte na heterozłączu M16T22) - największymi ($0 - 32 \frac{mA}{cm^2}$). Można zatem na tej podstawie postawić wniosek, że rekombinacja ekscytonów jest zatem jednym z najważniejszych zjawisk ograniczających pracę tych ogniw.



Rysunek 58 Porównanie charakterystyk prądowo – napięciowych bez naświetlania oraz z naświetlaniem dla 3 wybranych ogniw słonecznych opartych na heterozłączach planarnych: a) M4T22, b) M8T22, c) M16T22.

Charakterystyki prądowo - napięciowe ogniw opartych na heterozłączach planarnych oraz objętościowych (SERIA 1 oraz SERIA 2) wykorzystano do obliczenia sprawności tych ogniw. Tabela 21 przedstawia zestawienie sprawności ogniw słonecznych opartych na heterozłączach planarnych oraz objętościowych.

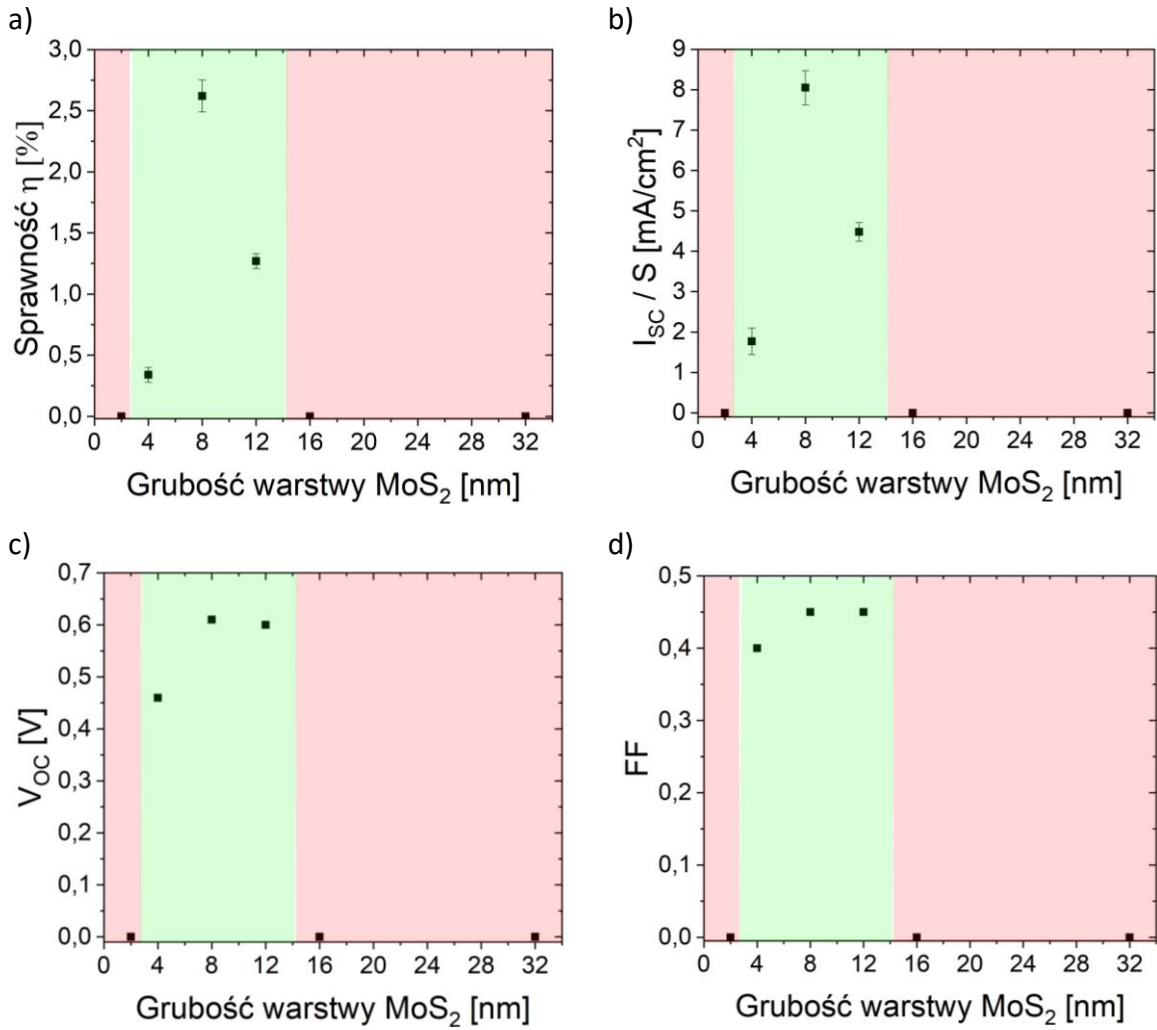
Tabela 21 Zestawienie sprawności konwersji ogniwa słonecznego opartego na heterozłączach planarnych oraz objętościowych.

Próbka	Sprawność η [%]
M2T22	0
M4T22	0,34
M8T22	2,62
M12T22	1,27
M16T22	0
M32T22	0
MoS ₂ @TiO ₂ : 3,5 nm	0,49
MoS ₂ @TiO ₂ : 7 nm	1,63
MoS ₂ @TiO ₂ : 14 nm	0
MoS ₂ @TiO ₂ : 28 nm	0
MoS ₂ @TiO ₂ : 56 nm	0

Analiza charakterystyk prądowo - napięciowej ogniwa słonecznego opartego na heterozłączach planarnych i parametry ogniwa ($\frac{I_{SC}}{S}$, V_{OC} , FF , sprawność η) zostały przedstawione na Rysunku 59. Kolorem zielonym zaznaczono grubości warstw MoS₂ dla których ogniwa działały, kolorem czerwonym zaznaczono grubości warstw MoS₂ dla których ogniwa nie działały. Błędy pomiarowe wyznaczono na podstawie odchylenia standardowego wyników uzyskanych dla 8 urządzeń (elektrody ITO na które naniesiono te urządzenia pokazano na Rysunku 16b), które były osadzone na jednym podłożu. W przypadku V_{OC} oraz FF słupki błędów zawierały się w punktach pomiarowych zatem ze względu na zastosowaną skalę nie są widoczne na wykresach (uwagi odnośnie błędów dotyczą: Rysunku 59, Rysunku 60 oraz Rysunku 61). Maksymalna uzyskana sprawność tych ogniw przypada dla próbki M8T22 i wynosi 2,62% (Rysunek 59a). Dla ogniw zawierających zarówno najgrubszą jak i najcieńszą warstwę MoS₂ uzyskiwano zerową sprawność. Analiza parametrów przedstawionych na Rysunek 59b - d wskazuje, że parametry takie jak napięcie ogniwa otwartego nieobciążonego V_{OC} oraz współczynnik wypełnienia „fill factor” FF nie wpływają znacząco na sprawność ogniw opartych na heterozłączach planarnych,

ponieważ wartość V_{OC} oraz FF istotnie się nie zmienia dla działających ogniw. Wzrost sprawności ogniw jest efektem wzrostu wartości gęstości prądu zwarcia J_{SC} (Rysunek 59b), co jest częstym zjawiskiem dla ogniw słonecznych opartych na bazie MoS_2 oraz TiO_2 ^{94,100}. Wraz ze wzrostem grubości warstwy MoS_2 absorpcja fotonów jest większa, co prowadzi do zwiększenia liczby fotogenerowanych nośników, a w konsekwencji do zwiększenia gęstości prądu zwarcia J_{SC} ^{94,100}. Dalszy wzrost grubości warstwy MoS_2 powoduje wzrost rekombinacji elektronów i dziur^{239,240}, co w konsekwencji obniża wartość gęstości prądu zwarcia J_{SC} .

Sprawność ogniw słonecznych na bazie heterozłączy planarnych MoS_2 / TiO_2 zależy od grubości warstwy MoS_2 . W celu sprawdzenia czy sprawność tych ogniw zależy również od grubości warstwy TiO_2 wytworzono dwie dodatkowe próbki o zmiennej grubości warstwy TiO_2 : M8T18 oraz M8T26. Parametry tych ogniw (J_{SC} , V_{OC} , FF , sprawność η) zestawiono z próbką M8T22 (Rysunek 60a - d). Wykresy pokazano w tym samym zakresie wartości osi V_{OC} , co w przypadku Rysunku 59. Z Rysunku 60a wynika, że sprawność ogniw słonecznych na bazie heterozłączy planarnych MoS_2 / TiO_2 nie zależy od grubości TiO_2 . Przyczynę tej zależności można wyjaśnić poprzez analizę wartości gęstości prądu zwarcia J_{SC} oraz napięcie ogniwa otwartego nieobciążonego V_{OC} . Wraz ze wzrostem grubości warstwy absorbera zwiększa się absorpcja fotonów, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia gęstości prądu zwarcia J_{SC} . Wartości J_{SC} są w przybliżeniu takie same dla próbek M8T18, M8T22 oraz M8T26 (Rysunek 60b), ponieważ TiO_2 słabo absorbuje światło w zakresie widzialnym więc absorpcja heterozłączy planarnych MoS_2 / TiO_2 nie zmienia się wraz z grubością warstwy TiO_2 . Także wartości V_{OC} są w przybliżeniu takie same dla próbek M8T18, M8T22 oraz M8T26 (Rysunek 60c). Wraz z grubością warstwy nie zmienia się także współczynnik wypełnienia FF (Rysunek 60d). Podsumowując sprawność ogniw słonecznych na bazie heterozłączy planarnych MoS_2 / TiO_2 nie zależy od grubości warstwy TiO_2 , tylko zależy od grubości warstwy MoS_2 .

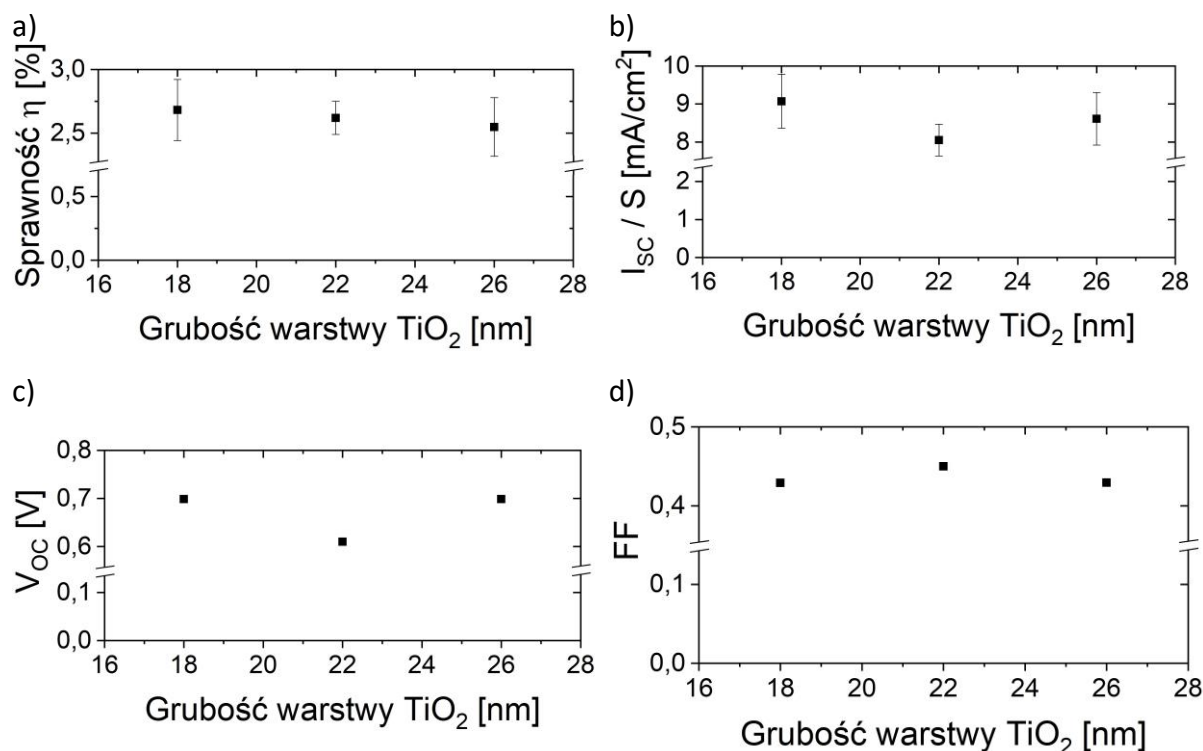


Rysunek 59 a) Sprawność η , b) gęstość prądu zwarcia $\frac{I_{sc}}{S}$,

c) napięcie ogniwa otwartego nieobciążonego V_{oc}

d) oraz współczynnik wypełnienia „fill factor” FF w funkcji grubości warstwy MoS₂ dla ogniw opartych na heterozłączach planarnych MoS₂ / TiO₂ (SERIA 2).

Kolorem zielonym zaznaczono poglądowy zakres grubości warstw MoS₂ dla których ogniwa działały, kolorem czerwonym - dla których ogniwa nie działały.

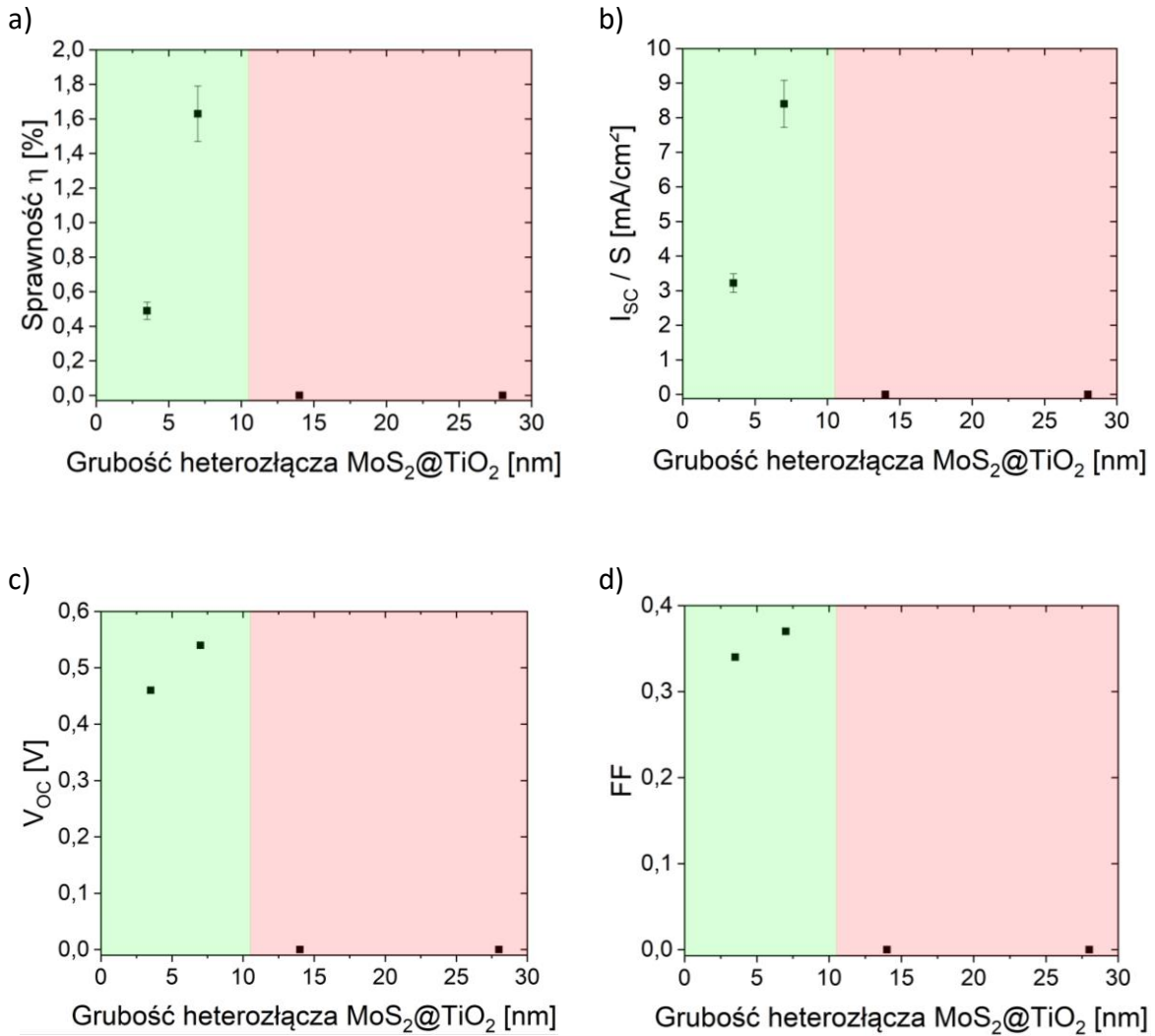


Rysunek 60 a) Sprawność η , b) gęstość prądu zwarcia $\frac{I_{sc}}{S}$, c) napięcie ogniwa otwartego nieobciążonego V_{oc} oraz d) współczynnik wypełnienia „fill factor” FF w funkcji grubości warstwy TiO₂ dla ogniw M8T18, M8T22 oraz M8T26 opartych na heterozłączach planarnych MoS₂ / TiO₂ (spoza serii).

W przypadku ogniw opartych na heterozłączach objętościowych maksymalna uzyskana sprawność przypada dla próbki MoS₂@TiO₂: 7 nm i wynosi 1,63% (Rysunek 61a). Kolorem zielonym zaznaczono grubości heterozłącza MoS₂@TiO₂ dla których ogniwa działały, kolorem czerwonym zaznaczono grubości heterozłącza MoS₂@TiO₂ dla których ogniwa nie działały. Ogniwo słoneczne MoS₂@TiO₂: 3,5 nm wykazuje mniejszą sprawność konwersji ze względu na cieńszą warstwę aktywną, która absorbuje światło. Dwukrotne zmniejszenie grubości warstwy powoduje ponad trzykrotne zmniejszenie sprawności ogniwa. Ogniwa zawierające grubsze heterozłącza wykazują zerową sprawność. W tej pracy zasugerowano, że dla tych ogniw dominującym zjawiskiem jest rekombinacja ekscytonów. Zjawisko w którym wzrost grubości warstwy absorbującej zwiększa rekombinację ekscytonów jest dobrze znane w literaturze^{241,242}. Tak jak w przypadku ogniw opartych na heterozłączach planarnych, w przypadku ogniw opartych na

heterozłączach objętościowych sprawność ogniwa zależy od gęstości prądu zwarcia J_{SC} (Rysunek 61a - b), jednocześnie nie zależąc od napięcia ogniwa otwartego nieobciążonego V_{OC} (Rysunek 61c) oraz od współczynnika wypełnienia FF (Rysunek 61d). Różnica polega na tym, że w przypadku ogniw opartych na heterozłączach planarnych zależność jest od grubości warstwy MoS_2 , a w przypadku ogniw opartych na heterozłączach objętościowych - od grubości heterozłącza. Zatem dla ogniw opartych na heterozłączach objętościowych proponuje się podobne wyjaśnienie pojawienia się maksymalnej wartości sprawności ogniwa co w przypadku ogniw opartych na heterozłączach planarnych: gęstość prądu zwarcia J_{SC} rośnie wraz z grubością heterozłącza, ale jest ograniczone przez rekombinację. Porównanie ogniw słonecznych opartych na heterozłączach planarnych i objętościowych przedstawiono w podrozdziale 9.3.

Ogniwa słoneczne oparte na heterozłączach MoS_2 oraz TiO_2 opisane w literaturze można podzielić na dwie grupy: w których występuje QSE w MoS_2 oraz te w których ten efekt nie występuje. Jeśli nie jest wykorzystany QSE w MoS_2 to ogniwo nie powinno działać poprawnie, ponieważ poziomy energetyczne w MoS_2 oraz TiO_2 są niedopasowane. Dlatego w tych ogniwach wprowadza się często modyfikacje np. poprzez dodanie barwnika^{18,98,99}. Sprawności barwnikowych ogniw (DSSC) opartych na MoS_2 oraz TiO_2 wynoszą 5 - 6%. Podwyższona sprawność wynika z obecności barwnika, który pełni główną rolę w ogniwach DSSC. Zwiększenie powierzchni właściwej złącza może natomiast wpłynąć na zwiększenie prądu zwarcia, a w konsekwencji na większą sprawność ogniwa. Jednakże ogniwa opisane w tej pracy należy porównać z ogniwami w których wykorzystano polimer oraz wykorzystano efekty kwantowe w MoS_2 ^{17,94}. Dotychczas największa uzyskana sprawność tych ogniw wynosi około 1,3%¹⁷. Dlatego wyniki uzyskane w ramach realizacji tej pracy doktorskiej (najwyższa uzyskana sprawność to około 2,6%) można uznać za duży ilościowy skok względem wyników opisanych w literaturze (przyrost sprawności ogniwa o 100%). Tak duży względny przyrost sprawności jest wynikiem min. optymalizacji warunków procesu otrzymywania oraz modyfikacji struktury elektronowej ogniwa poprzez wykorzystanie kwantowego efektu rozmiarowego.



Rysunek 61 a) Sprawność η , b) gęstość prądu zwarcia $\frac{I_{sc}}{S}$, c) napięcie ogniwa otwartego nieobciążonego V_{oc} oraz d) współczynnik wypełnienia „fill factor” FF w funkcji grubości heterozłącza dla ogniw opartych na heterozłączach objętościowych MoS₂@TiO₂ (SERIA 3). Kolorem zielonym zaznaczono poglądowy zakres grubości heterozłącza dla których ogniwa działały, kolorem czerwonym - dla których ogniwa nie działały.

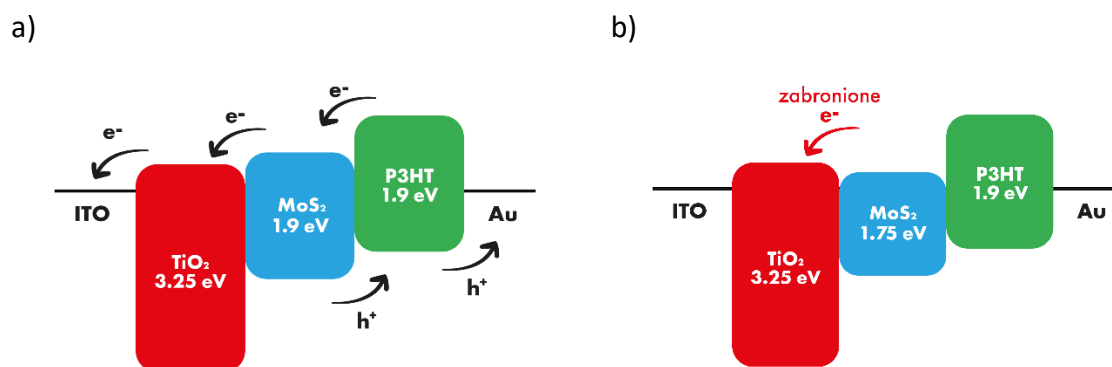
Mechanizm działania ogniw słonecznych

Aby wyjaśnić mechanizm pracy wytworzonych ogniw na bazie MoS₂ oraz TiO₂, w tym podrozdziale zasugerowano wyjaśnienie pracy takiego ogniwa, biorąc pod uwagę wszystkie przedstawione wyniki eksperymentalne, przeprowadzoną dyskusję oraz doniesienia literaturowe dotyczące poziomów energetycznych w MoS₂^{17,94,98-101}.

W tej pracy zasugerowano, że wzbudzenie optyczne występuje zarówno w MoS_2 jak i w P3HT (widmo UV - Vis dla P3HT przedstawia Rysunek 10), wzbudzone elektrony są przenoszone do pasma przewodnictwa (CB) w TiO_2 , a dziury w przeciwnym kierunku do P3HT (Rysunek 62a). Pozwala na to odpowiednia konfiguracja poziomów energetycznych polimeru P3HT, MoS_2 oraz TiO_2 . W literaturze udowodniono, że poziom walencyjny (VB) w MoS_2 nie zmienia się wraz z grubością warstwy⁸⁸. Zatem za zmianę szerokości przerwy energetycznej odpowiada tylko zmiana CB w MoS_2 . Jeżeli szerokość przerwy energetycznej w MoS_2 wynosi 1,9 eV to CB w MoS_2 jest powyżej CB w TiO_2 co pozwala na poprawne działanie ogniwa (Rysunek 62a). Do podobnego wniosku dochodzą B. Sun i in. twierdząc, że poziomy energetyczne przygotowanego MoS_2 są dobrze dopasowane do poziomów energetycznych TiO_2 i P3HT, a w zaprojektowanym ogniwie słonecznym powstaje korzystny układ energetyczny⁹⁴. Jeśli szerokość przerwy energetycznej MoS_2 maleje do takiego poziomu, że CB MoS_2 jest poniżej CB w TiO_2 to wzbudzone elektrony nie mogą być transportowane w odpowiedni sposób do elektrod (Rysunek 62b). Ogniwo słoneczne zaprojektowane w oparciu o takie heterozłącze nie będzie działało, co będzie skutkowało zerową sprawnością ogniwa. Zmniejszając grubość warstwy MoS_2 , zmniejszamy wielkość krystalitów MoS_2 (Rysunek 53) co ze względu na występowanie QSE ma wpływ na zwiększenie szerokości przerwy energetycznej w MoS_2 a co za tym idzie na podniesienie CB w MoS_2 . Jest to główna przyczyna tego, że ogniwa działają tylko dla cienkich warstw MoS_2 (dla których CB MoS_2 jest powyżej CB TiO_2). W ten sposób można wyjaśnić dlaczego sprawność ogniwa opartego na heterozłączu M16T22 wynosi 0. Analogicznie ogniwa oparte na heterozłączach o warstwach MoS_2 grubszych od 12 nm również nie działały. Podobne wyjaśnienie działania złącza opartego na MoS_2 oraz TiO_2 zostało opisane w literaturze^{17,94,101}. W porównaniu do wyjaśnienia zaproponowanego w tej rozprawie, autorzy tych prac nie analizują dokładnego wpływu QSE na położenie poziomu pasma przewodnictwa i walencyjnego. Działanie ogniwa jedynie uzasadniają sugestią, że CB MoS_2 jest powyżej CB TiO_2 zakładając, że QSE zachodzi w MoS_2 , co ma wpływ na konfigurację poziomów energetycznych w ogniwie. Jedynie T. Du i in. spostrzegają, że dla poprawnego działania złącza koniecznością jest skorzystanie z kilkuwarstwowego MoS_2 tak, aby poprzez odpowiednie poziomy energetyczne ogniwo działało poprawnie¹⁰¹. Autorzy tej pracy

dotatkowo potwierdzają, że oddziaływania między warstwami S – Mo – S wpływają głównie na poziom energii CB MoS₂, podczas gdy poziom VB pozostaje niezmienny.

W powyższej analizie oraz na Rysunku 62 względne położenia pasm CB oraz VB w TiO₂, MoS₂ oraz P3HT zostały przyjęte analogicznie jak w literaturze^{17,94,101}. Przedstawiony opis uzasadnia pracę ogniw opartych na heterozłączach planarnych. W heterozłączu objętościowych powstają niewielkie krystality MoS₂ (około 4 nm – Tabela 19), które powodują, że przerwa energetyczna MoS₂ jest z zakresu 1,87 eV – 1,91 eV. W heterozłączach objętościowych odnotowuje się wzrost rozwinięcia powierzchni właściwej. Złącza TiO₂ z MoS₂ przedstawione na Rysunku 62a tworzą się nie tylko na styku dwóch powierzchni (tak jak w heterozłączu planarnym), ale w objętości całego ogniwa. Jeśli w takim ogniwie ładunki będą odprowadzone do elektrod i nie zrekombinują ze sobą to ogniwo będzie działało poprawnie tak jak w przypadku próbki MoS₂@TiO₂: 7 nm oraz MoS₂@TiO₂: 3,5 nm. Ogniwo oparte na próbce MoS₂@TiO₂: 7 nm posiada większą sprawność od próbki MoS₂@TiO₂: 4 nm, ponieważ absorpcja w takim heterozłączu jest większa (Rysunek 47). Wraz ze wzrostem grubości próbki proces rekombinacji odgrywa coraz to większą rolę ograniczając w ten sposób pracę całego ogniwa (Rysunek 58).

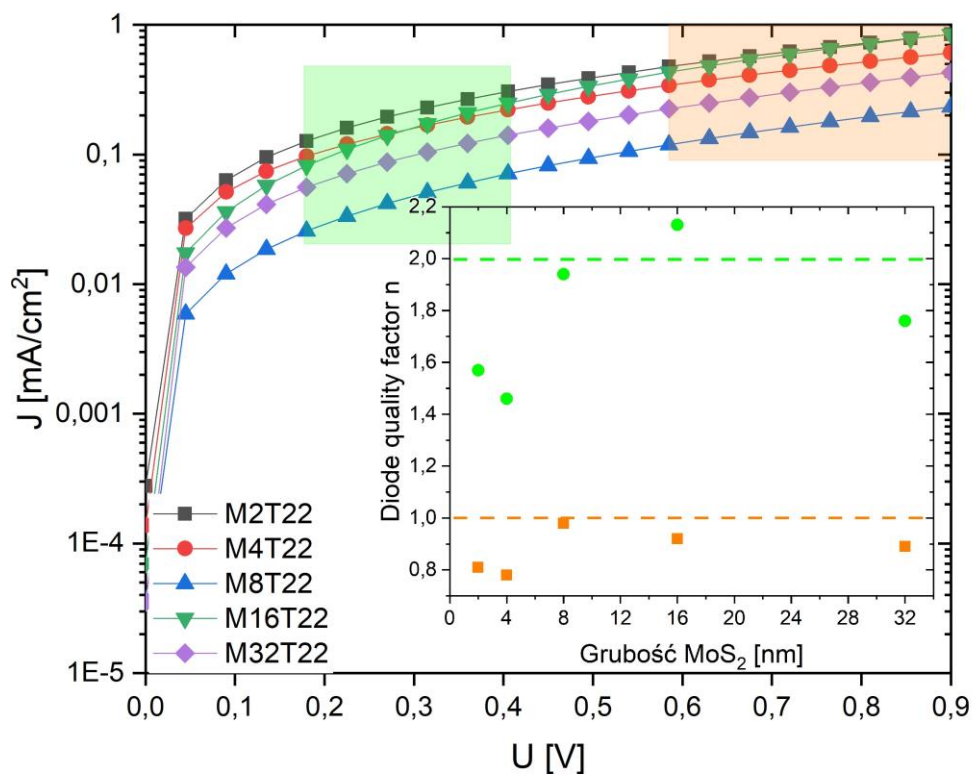


Rysunek 62 Poziomy energetyczny układ materiałów wchodzących w skład ogniwa na bazie polimeru P3HT, MoS₂ oraz TiO₂; z szerokością przerwy energetycznej MoS₂ wynoszącą a) 1,9 eV oraz b) 1,75 eV; e⁻ oznacza elektron, h⁺ oznacza dziurę.

Podobnie jak w analogicznych pracach badawczych na temat ogniw opartych na heterozłączach MoS₂ – TiO₂, w tej pracy zasugerowano wyjaśnienie działania ogniwa opartego na polimerze P3HT, MoS₂ oraz TiO₂ w oparciu o analizę poziomów energetycznych. Po złączeniu półprzewodników poziomy Fermiego dopasowują się, co

oznacza, że położenia poziomów CB i VB mogą ulec zmianie. Co więcej, różnice w poziomach energetycznych próbek powinny być widoczne w charakterystyce $J - U$ bez oświetlenia (Rysunek 63). Jednakże charakterystyki $J - U$ bez oświetlenia wszystkich próbek SERII 2 są jakościowo podobne, co sugeruje, że wszystkie próbki tej serii mają podobną do siebie konfigurację poziomów energetycznych.

Zatem w celu kompletnego wyjaśnienia działania ogniw opartych na polimerze P3HT, MoS_2 oraz TiO_2 zaproponowano uzupełnienie powyższego rozumowania. Rysunek 63 przedstawia charakterystyki $J - U$ bez oświetlenia przedstawione w skali logarytmicznej dla pięciu wybranych próbek. Na podstawie tych charakterystyk, poprzez dopasowanie funkcji liniowej w odpowiednim zakresie napięć, wyznacza się współczynnik idealności diody czyli tzw. „ideality factor” n , którego zależność od grubości warstwy MoS_2 pokazano w załączonej wstawce Rysunku 63. Współczynnik „ideality factor” n jest miarą tego, jak dokładnie badana dioda jest zgodna z równaniem idealnej diody. Procedurę wyznaczania współczynnika „ideality factor” n opisano w podrozdziale 5.2.6. Współczynnik „ideality factor” n bliski 1 określa charakterystykę zbliżoną do idealnego złącza p - n i dopuszcza rekombinację tylko pomiędzy pasmami (tzw. rekombinacja pasmo - pasmo) oraz poza złączem. Zatem dla badanych próbek oraz dla napięć z zakresu 0,6 - 0,9 V charakterystyka $J - U$ bez oświetlenia zbliżona jest do charakterystyki idealnego złącza p - n. Dla niższych napięć z zakresu 0,2 - 0,4 V współczynnik „ideality factor” n dla próbek M8T22, M16T22 oraz M32T22 ma wartość zbliżoną do 2 (wstawka do Rysunku 63), co sugeruje zajście rekombinacji innego typu niż rekombinacja ekscytonów pomiędzy pasmami przewodnictwa oraz rekombinacja poza złączem²⁴³. Dla próbki M16T22 współczynnik n w zakresie napięć 0,2 - 0,4 V jest największy, co może oznaczać, że dla próbki M16T22 rekombinacja jest największa¹¹⁶.



Rysunek 63 Charakterystyki $J - U$ bez oświetlenia przedstawione w skali logarytmicznej dla pięciu próbek SERII 2. Załączona wstawka przedstawia wyliczone współczynniki n „diode quality factor” dla różnych zakresów napięć: 0,2 - 0,4 V oraz 0,6 - 0,9 V.

Z Rysunku 63 wynika, że przedstawione charakterystyki prądowo - napięciowej bez oświetlenia dla próbek SERII 2 są jakościowo podobne. Stąd wywnioskowano, że konfiguracja poziomów energetycznych we wszystkich próbkach z SERII 2 jest podobna do konfiguracji poziomów energetycznych przedstawionej na Rysunku 62a. Charakterystyki prądowo - napięciowe bez oświetlenia dla próbek SERII 2 nie zmieniają się tak znacznie, żeby doszło do zmian w poziomach energetycznych. Zatem żadne ogniwo oparte na heterozłączu planarnym MoS₂ / TiO₂ (SERIA 2) nie będzie miało poziomów energetycznych z Rysunku 62b. Stąd wynika, że konfiguracja elektronowa wszystkich złączy umożliwia pracę ogniwa. Jednakże, nie wszystkie ogniwa działają więc należy poszukać innego wyjaśnienia mechanizmu pracy tych ogniw.

Ogniwo słoneczne oparte na heterozłączu planarnym M4T22 ma tylko 0,34% sprawności (Rysunek 59a) co jest skutkiem słabej absorpcji fotonów w tak cienkiej warstwie (4 nm). Ogniwo słoneczne oparte na heterozłączu planarnym M2T22 ma zerową sprawność (Rysunek 59a). W tej pracy zasugerowano, że w cienkich warstwach MoS₂ o grubości około 2 nm mogą powstać nieciągłości warstwy, co powoduje, że ogniwo nie działa. Do analogicznych wniosków doszli S. K. Pradhan i in. którzy dostrzegli nieciągłości w warstwie MoS₂ (otrzymywanej metodą PLD) o grubości 3,8 nm²⁴⁴. Zwiększenie grubości wytwarzanych cienkich warstw MoS₂ do 8 nm skutkuje usunięciem nieciągłości oraz wzrostem ilości fotogenerowanych ekscytonów. Powoduje to wzrost gęstości prądu zwarcia J_{SC} (Rysunek 59b), a w konsekwencji - przy niewielkich zmianach napięcia ogniwa otwartego nieobciążonego V_{OC} (Rysunek 59c) - wzrost sprawności do wartości 2,62% dla próbki M8T22. Przy dalszym wzroście grubości warstwy MoS₂ do 12 nm (próbka M12T22), gęstość prądu zwarcia J_{SC} maleje, a wraz z nim sprawność do wartości 1,27%. Dla próbki o grubości warstwy MoS₂ wynoszącej 16 nm (M16T22) sprawność ogniwa wynosi już 0%. Zmniejszenie sprawności ogniw opartych na heterozłączach SERII 2 wraz ze wzrostem grubości warstwy MoS₂ (dla warstw MoS₂ grubszych od 8 nm) może być spowodowane tym, że średnia droga dyfuzji ekscytonów MoS₂ jest mniejsza od grubości warstwy²⁴⁴.

Co więcej jak pokazano w Tabeli 22 ogniwo oparte na heterozłączu M8T22 posiada najmniejszą wartość oporności szeregowej (R_s), co skutkuje największą wartością gęstości prądu zwarcia J_{SC} oraz współczynnika wypełnienia „fill factor” FF (Tabela 12). Dla ogniwa opartego na heterozłączu M8T22 odnotowano także najmniejszą wartość oporności równoległej R_{sh} . Niska rezystancja równoległa powoduje straty mocy w ogniwach słonecznych, co oznacza alternatywne ścieżki dla prądu generowanego przez światło. Takie przekierowanie zmniejsza ilość prądu płynącego przez złącze ogniwa słonecznego. Wpływ rezystancji równoległej R_{sh} na działanie ogniw opartych na heterozłączach planarnych jest widoczny w szczególności przy niższych napięciach do 0,4 V - stąd też wartości współczynnika ideality factor w tym przedziale są większe od 1 (Rysunek 62)¹¹⁶. Jednakże w kontekście ogniwa słonecznego opartego na heterozłączu M8T22 efekt niskiej rezystancji równoległej nie ma odzwierciedlenia w niskiej wydajności ogniwa, ponieważ natężenie padającego światła nie jest niskie¹¹⁶. Oporność szeregową (R_s) oraz równoległą (R_{sh}) można wyznaczyć z równań (5.6) oraz (5.7) przedstawionych w podrozdziale 5.2.6.

Tabela 22 Wartości oporności szeregowej (R_s) oraz równoległej (R_{sh}) wraz ze sprawnością wybranych ogniw słonecznych opartych na próbkach SERII 2 wyliczone w oparciu o charakterystyki prądowo – napięciowych z oświetleniem oraz równania (5.6) i (5.7).

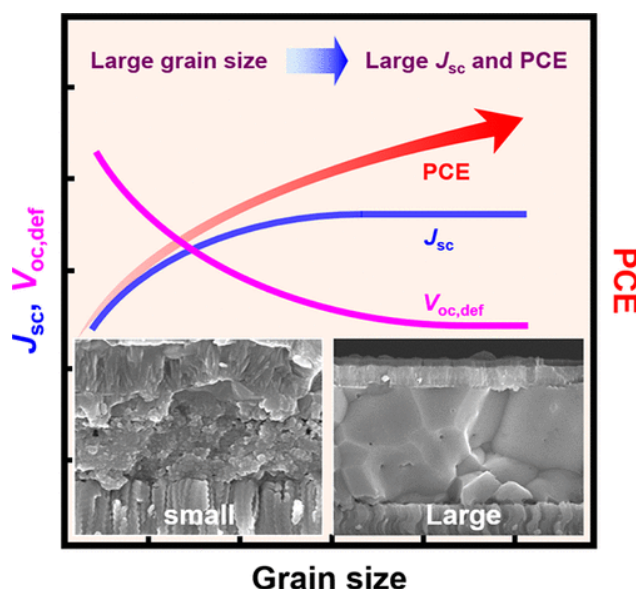
	$R_s[\Omega]$	$R_{sh}[\Omega]$	Sprawność η [%]
M4T22	482	6688	0,34
M8T22	178	3546	2,62
M12T22	239	12395	1,27

Maksimum sprawności ogniwa dla próbki M8T22 można wyjaśnić poprzez analizę trzech zjawisk: absorpcji, rekombinacji oraz średniej drogi dyfuzji ekscytonów. W cienkich warstwach MoS₂, rzędu kilku nanometrów, zachodzi słaba absorpcja fotonów (Rysunek 36) oraz mogą występować obszary nieciągłe warstwy MoS₂. W grubszych warstwach MoS₂ absorpcja fotonów jest większa co prowadzi do zwiększenia liczby fotogenerowanych nośników, a w konsekwencji do zwiększenia gęstości prądu zwarcia J_{SC} ^{94,100}. Jednakże dla grubszych warstw zachodzi większe prawdopodobieństwo rekombinacji ekscytonów, co będzie skutkować niższymi wartościami J_{SC} ¹⁰⁰. Im grubsza warstwa MoS₂, tym jest więcej defektów, a prawdopodobieństwo dotarcia elektronu do elektrody maleje. Zgodnie z zaproponowanym wyjaśnieniem, dla warstwy MoS₂ o grubości około 20 nm średnia droga dyfuzji ekscytonów jest mniejsza od grubości warstwy, powodując spadek gęstości prądu zwarcia J_{SC} , a w konsekwencji spadek sprawności ogniw słonecznych²⁴⁴. Gdy grubość warstwy MoS₂ jest większa od drogi dyfuzji ekscytonów, to ulegną one rekombinacji zanim dotrą do granicy faz. Zatem niektóre zjawiska wraz ze wzrostem grubości warstwy pozytywnie wpływają na sprawność ogniwa (absorpcja), inne zaś negatywne (średnia droga dyfuzji ekscytonów, rekombinacja, tworzenie defektów)²⁴⁵. Stąd pojawia się maksimum sprawności (Rysunek 58a) dla próbki M8T22 o grubości MoS₂ wynoszącej 8 nm.

Analogiczną zależność sprawności oraz gęstości prądu zwarcia J_{SC} od grubości warstwy MoS₂ uzyskali S. K. Pradhan i in.²⁴⁴. Autorzy tej pracy osadzali warstwę MoS₂ metodą PLD (ang. pulsed laser deposition) na podłożu krzemowym typu p. S. K. Pradhan

i in. sugerują, że dla warstwy MoS₂ o grubości około 20 nm średnia droga dyfuzji ekscytonów jest mniejsza od grubości warstwy. Z tego powodu dla grubości warstw MoS₂ większych od 12 nm ilość dysocjowanych ekscytonów przestaje wzrastać powodując spadek J_{SC} , a w konsekwencji spadek sprawności ogniw słonecznych.

Do podobnych wniosków dotyczących maksimum sprawności doszli niezależnie J. - H. Kim i in.²⁴⁶. Autorzy zebrali dane z ponad 40 publikacji i doszli do wniosku, że wraz ze wzrostem rozmiaru ziaren absorbującego półprzewodnika rośnie wartość gęstości prądu zwarcia J_{SC} oraz maleje wartość napięcia ogniwa otwartego nieobciążonego V_{OC} (Rysunek 64). Jak wynika z zależności (5.5) sprawność ogniwa jest wprost proporcjonalna do iloczynu $J_{SC} \cdot V_{OC}$, zatem dla pewnego rozmiaru ziaren absorbera sprawność osiągnie wartość maksymalną (Rysunek 64). W przypadku tej pracy doktorskiej maksimum sprawności osiągnięto dla ogniwa M8T22 o grubości warstwy MoS₂ wynoszącej 8 nm. Średni rozmiar krystalitów MoS₂ jest rosnącą funkcją grubości warstwy MoS₂ (Rysunek 53) zatem wniosek z pracy autorów J. - H. Kim i in. dotyczący maksimum sprawności dla pewnego rozmiaru ziaren (lub krystalitów) jest analogiczny jak w tej pracy doktorskiej.



Rysunek 64 Poglądowo pokazana zależność gęstości prądu zwarcia J_{SC} , napięcia ogniwa otwartego nieobciążonego V_{OC} , sprawności ogniwa PCE w funkcji rozmiaru ziaren (ang. grain size) absorbera światła²⁴⁶.

Wytworzenie warstwowego złącza na bazie MoS_2 oraz TiO_2 bez warstwy polimeru P3HT może być niewystarczające do poprawnego działania ogniwa. P3HT jest materiałem absorbującym światło w zakresie widzialnym^{92,93}, jest bardzo dobrym materiałem transportującym dziury^{95,96,97} oraz ma odpowiednie poziomy energetyczne w stosunku do złącza MoS_2 / TiO_2 . Zatem dodanie warstwy polimeru P3HT korzystnie wpływa na działanie całego ogniwa opartego na heterozłączu MoS_2 / TiO_2 . Potwierdzają to badania wykonane przy realizacji tej pracy, w których ogniwa oparte na złączach planarnych bez warstwy polimeru P3HT wykazywały zerową sprawność. Zatem żeby poprawić działanie całego ogniwa użyto kolejnej warstwy w postaci polimeru P3HT.

Shanmugam i in. sugerują, że P3HT odpowiada również za rozdzielenie ładunków z ogniwa¹⁷. Zauważają, że elektrony w CB TiO_2 mogą łatwo rekombinować z dziurami VB MoS_2 . Dlatego połączenie MoS_2 z P3HT odrywa ważną rolę w złączu ponieważ poprawia ruchomość dziur, utrudniając ich rekombinację z elektronami. Warstwa TiO_2 odpowiada za blokadę transportu dziur (ułatwiając transport elektronów), jak również poprawia symetrię odprowadzania ładunków elektrycznych, powodując że nie dochodzi do ich wzajemnej rekombinacji^{99,100}. Zabranie któregośkolwiek ze składników tego ogniwa spowoduje znaczące pogorszenie jakości jego pracy. Pokazują to uzyskane wyniki sprawności, które w przypadku braku MoS_2 , TiO_2 lub P3HT były bliskie lub równe 0 (te wyniki nie były pokazywane w tej pracy).

9.3. Porównanie ogniw słonecznych opartych na heterozłączach planarnych i objętościowych

Jednym z celów tej pracy było porównanie ogniw słonecznych zbudowanych na bazie heterozłączy planarnych z ogniwami zbudowanymi na bazie heterozłączy objętościowych pod kątem własności wpływających na wydajność ich pracy. Zestawienie sprawności konwersji ogniw słonecznych opartych na heterozłączach planarnych oraz objętościowych pokazano w Tabeli 21.

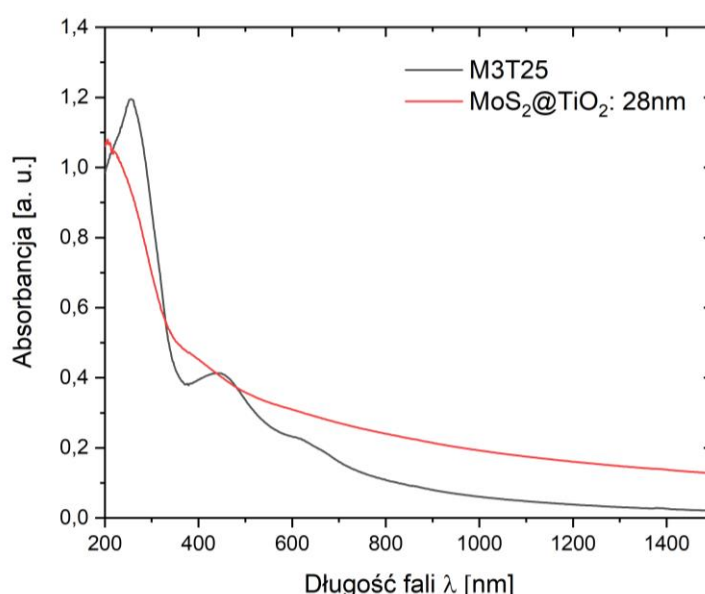
Z Tabeli 21 wynika, że maksymalna sprawność otrzymanych ogniw słonecznych opartych na heterozłączach planarnych MoS_2 / TiO_2 jest większa od sprawności ogniw

słonecznych opartych na heterozłączach objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$. W przypadku ogniw opartych na heterozłączach planarnych maksymalna sprawności konwersji ogniwa wynosi 2,62%, a w przypadku ogniw opartych na heterozłączach objętościowych: 1,63%. Aby wyjaśnić tę różnicę w sprawnościach wyżej opisanych ogniw należy zwrócić uwagę na cztery aspekty: rozwinięcie powierzchni właściwej, rekombinację, absorpcję oraz możliwość zajścia QSE.

Rozwinięcie powierzchni właściwej pomiędzy MoS_2 oraz TiO_2 jest większe w ogniwach opartych na heterozłączach objętościowych w porównaniu do ogniw opartych na heterozłączach planarnych. W tej pracy oczekiwano, że zwiększenie powierzchni właściwej w heterozłączach objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ względem heterozłączy planarnych $\text{MoS}_2 / \text{TiO}_2$ spowoduje, że ogniwa oparte na heterozłączach objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ będą miały większą sprawność od ogniw opartych na heterozłączach planarnych $\text{MoS}_2 / \text{TiO}_2$. Zwiększenie rozwinięcia powierzchni właściwej złącza pozwala na zaabsorbowanie większej ilości fotonów, które wykreują pary ekscytonów. To w rezultacie powinno skutkować zwiększoną wydajność całego ogniwa²⁴⁷, o ile nie dojdzie do rekombinacji ekscytonów, a ładunki zostaną odprowadzone do elektrod. Jednakże maksymalna sprawność otrzymanych ogniw słonecznych opartych na heterozłączach planarnych $\text{MoS}_2 / \text{TiO}_2$ jest większa od sprawności ogniw słonecznych opartych na heterozłączach objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$. Zwiększenie powierzchni właściwej w ogniwach często powoduje jednocześnie zwiększoną możliwość rekombinacji ekscytonów²⁴⁸. Zatem w ogniwach opartych na heterozłączach objętościowych zwiększenie rozwinięcia powierzchni właściwej spowoduje wzrost ilości par elektron – dziura, ale także zwiększa się możliwość ich rekombinacji względem ogniw opartych na heterozłączach planarnych.

Rysunek 40 oraz Rysunek 47 pokazują, że absorbancja heterozłączy objętościowych i planarnych o zbliżonej grubości jest w przybliżeniu taka sama. Rysunek 65 zawiera wspólny wykres absorpcji dla próbek M3T25 oraz $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 28 nm o tej samej grubości heterozłącza wynoszącej 28 nm. W heterozłączy objętościowym $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 28 nm objętościowy udział MoS_2 oraz TiO_2 jest taki sam. W heterozłączy planarnym M3T25 objętościowy udział MoS_2 wynosi $\frac{3}{28}$, a objętościowy udział TiO_2 wynosi $\frac{25}{28}$. Absorpcja

w heterozłączu planarnym M3T25 jest większa od absorpcji w heterozłączu objętościowym $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 28 nm w zakresie fal 200 nm – 300 nm, ponieważ w tym zakresie dominuje absorpcja od TiO_2 . Natomiast w zakresie fal 600 nm – 1500 nm absorpcja w heterozłączu planarnym M3T25 jest mniejsza od absorpcji w heterozłączu objętościowym $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 28 nm, ponieważ w tym zakresie dominuje absorpcja od MoS_2 . W przypadku rozpatrywanych ogniw absorpcja zależy od grubości heterozłączy $\text{MoS}_2 - \text{TiO}_2$ oraz od udziału faz MoS_2 oraz TiO_2 . Zarówno grubość heterozłączy $\text{MoS}_2 - \text{TiO}_2$ jak i udział faz MoS_2 oraz TiO_2 mogą mieć wpływ na działanie ogniwa.



Rysunek 65 Widma absorpcji promieniowania światelnego UV - ViS dla heterozłączy M3T25 oraz $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 28 nm zarejestrowane w temperaturze pokojowej.

W heterozłączach objętościowych $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ średni rozmiar krystalitu MoS_2 jest mniejszy od 4,2 nm i nie zależy od grubości heterozłączy (Tabela 19). Zatem w tej pracy zasugerowano, że w heterozłączach objętościowych zachodzi QSE w MoS_2 bez względu na grubość całego układu. Także szerokość przerwy energetycznej MoS_2 nie zależy od grubości heterozłączy objętościowych i wynosi około 1,9 eV (Rysunek 52). W heterozłączach planarnych średni rozmiar krystalitów jest sterowany grubością warstwy (Rysunek 53) co może mieć wpływ na działanie całego ogniwa jak pokazano na Rysunku 62. W przypadku ogniw opartych na heterozłączach planarnych, ogniwo nie działa poprawnie jeśli grubość warstwy przekroczy około 16 nm (Tabela 21).

W ogniwach opartych na heterozłączach planarnych zaproponowano wyjaśnienie działania ogniwa oparte o zjawiska absorpcji, rekombinacji oraz średniej drogi dyfuzji ekscytonów. Według tego wyjaśnienia sprawność ogniwa początkowo rośnie wraz ze wzrostem grubości warstwy MoS_2 , ponieważ zwiększa się grubość jednego z absorberów światła, czyli MoS_2 . Większa absorpcja światła oznacza większą ilość wygenerowanych fotoelektronów, a w konsekwencji wzrost gęstości prądu zwarcia J_{SC} oraz sprawności. Maksimum sprawności przypada dla próbki M8T22 o grubości warstwy MoS_2 wynoszącej 8 nm (Rysunek 59a). Jednakże dalszy wzrost grubości warstwy MoS_2 powoduje spadek sprawności ogniwa do wartości 1,27% (próbka M12T22) oraz 0% (próbka M16T22). Spadek sprawności ogniwa tłumaczy się tym, że średnia drogi dyfuzji ekscytonów w MoS_2 jest mniejsza od 20 nm²⁴⁴. Zatem dalsze zwiększanie grubości warstwy MoS_2 będzie powodowało zwiększenie prawdopodobieństwa rekombinacji ekscytonów, ponieważ elektron nie będzie w stanie dotrzeć do granicy faz. Analogiczną zależność sprawności ogniwa od grubości heterozłącza obserwuje się dla heterozłączy objętościowych (Rysunek 60a). Wy tłumaczenie tej zależności w przypadku ogniw opartych na heterozłączach objętościowych może być podobne jak w przypadku heterozłączy planarnych z tą różnicą, że zmienną grubością nie jest grubość warstwy MoS_2 , tylko grubość całego heterozłącza.

Podsumowując, absorpcja oraz QSE nie mają wpływu na różnicę w sprawnościach ogniw opartych na tych heterozłączach planarnych i objętościowych. Zaproponowano, że wpływ na różnicę sprawności tych ogniw (2,62% w przypadku ogniwa M8T22 opartego na heterozłączu planarnym, 1,63% w przypadku ogniwa $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$: 7 nm opartego na heterozłączu objętościowych) ma różne rozwinięcie powierzchni w tym ogniwach. Spodziewano się, że zwiększenie rozwinięcia powierzchni właściwej w heterozłączach objętościowych względem heterozłączy planarnych spowoduje, że ogniwa oparte na heterozłączach objętościowych będą wykazywały wyższą sprawność od ogniw opartych na heterozłączach planarnych. Jednakże, zwiększenie rozwinięcia powierzchni właściwej w ogniwach słonecznych opartych na heterozłączach objętościowych zwiększa możliwość rekombinacji par elektron – dziura co spowodowało, że ogniwa oparte na heterozłączach objętościowych wykazały mniejszą sprawność od ogniw opartych na heterozłączach planarnych.

10. Podsumowanie

Głównym celem tej pracy było wytworzenie, scharakteryzowanie oraz zmaksymalizowanie wydajności konwersji energii słonecznej na elektryczną hybrydowych ogniw słonecznych zbudowanych na bazie dwusiarczku molibdenu i dwutlenku tytanu. Wytworzono trzy serie próbek:

1. Cienkie warstwy MoS_2 różniące się grubością od 1,5 nm do 24 nm
2. Heterozłącza planarne $\text{MoS}_2 / \text{TiO}_2$ wraz z układami referencyjnymi
3. Heterozłącza objętościowe $\text{MoS}_2 @ \text{TiO}_2$ wraz z układami referencyjnymi

Próbki wszystkich serii zostały scharakteryzowane spektroskopią Ramana, dyfrakcją promieniowania rentgenowskiego, transmisyjną mikroskopią elektronową oraz spektroskopią UV – Vis. Badano również sprawność ogniw opartych na heterozłączach planarnych i objętościowych. Przy scharakteryzowaniu próbek powyższymi metodami stwierdzono, że wytworzono stechiometryczne i polikrystaliczne próbki o pożądanej strukturze elektronowej.

W pracy wyprowadzono metodę analizy widm absorpcyjnych (ILD), która została opublikowana w czasopiśmie *Optical Materials*. Główną zaletą metody jest to, że można ją stosować również wtedy gdy nie jest znany charakter przejść elektronowych opisanych parametrem m . Powszechnie stosowana metoda Tauca zakłada cztery główne wartości parametrów $m = \{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 2, 3\}$. Okazuje się jednak, że parametr m może przyjąć inną wartość. W metodzie ILD parametr m jest wyznaczany z dopasowania funkcji liniowej, a nie zakładany tak jak w metodzie Tauca. Dlatego w pracy zastosowano nową metodę ILD do wyznaczenia szerokości przerwy energetycznej.

Celem pracy było także przeanalizowanie kwantowego efektu rozmiarowego w cienkich warstwach MoS_2 oraz wykorzystanie wpływu tego efektu na pracę ogniwa na bazie MoS_2 oraz TiO_2 . Aby ogniwo oparte na heterozłączu bazującym na MoS_2 oraz TiO_2 działało poprawnie, poziomy energetyczne w MoS_2 muszą być dopasowane do TiO_2 co można osiągnąć poprzez wykorzystanie kwantowego efektu rozmiarowego w MoS_2 .

W przeciwnym przypadku konfiguracja poziomów energetycznych w MoS₂ oraz TiO₂ uniemożliwi poprawne działanie złącza (Rysunek 62b). Obliczone wartości szerokości przerwy energetycznej na podstawie dwóch metod: Tauca oraz metody ILD są w zakresie 1,7 eV – 1,95 eV i znacznie przekraczają wartość E_g dla objętościowego MoS₂, która jest w zakresie 1,2 – 1,3 eV^{85,86}. Wzrost szerokości przerwy energetycznej wraz ze zmniejszaniem się grubości warstwy MoS₂ świadczy o występowaniu QSE w MoS₂. Przesłanką sugerującą występowanie QSE w MoS₂ są porównywalne promienie krystalitów (Tabela 17) z promieniem Bohra MoS₂ (około 2 nm). Co więcej, średnie rozmiary krystalitów MoS₂ zależą od grubości warstwy MoS₂ (Rysunek 53). Średni rozmiar krystalitów MoS₂ wpływa na szerokość przerwy energetycznej (Rysunek 57): im mniejsze krystality, tym większa szerokość przerwy energetycznej. Odnotowuje się też przesunięcie głównych pików Ramana odpowiadających modom A_{1g} oraz E_{2g} (Rysunek 56), co jest zwykle przypisywane jako skutek zajścia kwantowego efektu rozmiarowego^{231,232,233}.

Uzyskane wartości szerokości przerwy energetycznej MoS₂ w funkcji średniego rozmiaru krystalitów MoS₂ zostały porównane z modelem pasm hiperbolicznych (HBA) oraz modelem mas efektywnych (EMA) (Rysunek 57). Modele HBA oraz EMA bazują na teorii kwantowego efektu rozmiarowego. Zgodnie z teoretycznymi przewidywaniami wartość szerokości przerwy energetycznej otrzymanych cienkich warstw MoS₂ wzrosła wraz ze zmniejszaniem rozmiaru krystalitów MoS₂.

Aby zaszedł kwantowy efekt rozmiarowy - co jest wymagane dla poprawnego działania złącza – promień krystalitów MoS₂ musi być mniejszy od promienia Bohra MoS₂. Uzyskanie małych krystalitów MoS₂ wiąże się z wytworzeniem odpowiednio cienkiej warstwy MoS₂ (Rysunek 53). A to powoduje niską absorpcję światła w MoS₂. TiO₂ również jest słabym absorbentem światła w zakresie widzialnym. Ze względu na konieczność zwiększenia absorpcji światła w ogniwie, złącze zmodyfikowano poprzez dodanie warstwy polimeru P3HT. Dodatkowo P3HT jest materiałem bardzo dobrze transportującym dziury i ma poziomy energetyczne dopasowane do złącza MoS₂ / TiO₂.

Zoptymalizowano proces otrzymywania heterozłączy na bazie MoS₂ i TiO₂ tak, aby zmaksymalizować wydajność konwersji energii słonecznej na elektryczną ogniw opartych na tych heterozłączach. Podczas realizacji pracy doktorskiej wytworzono

i opisano działanie heterozłączy planarnych i objętościowych na bazie MoS_2 i TiO_2 . Ze względu na korzystną konfigurację poziomów energetycznych zdecydowano się na wytworzenie złącza w konfiguracji: Złoto / P3HT / MoS_2 / TiO_2 / ITO (Rysunek 17). Uzyskana wartość sprawności ogniwa opartego na heterozłączu planarnym MoS_2 / TiO_2 jest najwyższa spośród wartości dotychczas opublikowanych i wynosi około 2,6% (Tabela 12). W literaturze analogiczne ogniwa mają sprawność 1,3%. Ogniwa bazujące na złączy objętościowym Złoto / P3HT / $\text{MoS}_2@ \text{TiO}_2$ / ITO ze względu na zwiększoną rekombinację mają mniejszą sprawność. Najwyższa uzyskana wynosi około 1,6% dla heterozłącza o grubości 8 nm (Tabela 13).

W pracy porównano ogniwa słoneczne zbudowane na bazie heterozłączy planarnych do ogniw zbudowanych na bazie heterozłączy objętościowych pod kątem fizycznych właściwości wpływających na wydajność ich pracy. Opisując pracę ogniw opartych na heterozłączach planarnych oraz objętościowych należy zwrócić uwagę na pięć aspektów: średnią drogę dyfuzji ekscytonów, rozwinięcie powierzchni właściwej, rekombinację, absorpcję oraz wpływ zajścia kwantowego efektu rozmiarowego w MoS_2 na poziomy energetyczne. Rozwinięcie powierzchni właściwej jest większe w przypadku heterozłączy objętościowych. Jednakże ten aspekt wpływa także na zwiększoną rekombinację ekscytonów w heterozłączach objętościowych względem heterozłączy planarnych, co ma przeważający wpływ na uzyskane wartości sprawności otrzymanych ogniw słonecznych.

W pracy wyjaśniono mechanizm pracy ogniwa na bazie MoS_2 oraz TiO_2 . Odnotowano, że sprawność ogniw opartych na heterozłączach planarnych (SERIA 2) zależy od grubości warstwy MoS_2 (Rysunek 59a). Działanie ogniw wyjaśniono w oparciu o zjawiska absorpcji, rekombinacji oraz średniej drogi dyfuzji ekscytonów w MoS_2 . Wraz ze wzrostem grubości warstwy MoS_2 rośnie absorpcja światła, co przekłada się na wzrost ilości wygenerowanych fotoelektronów i w konsekwencji na wzrost gęstości prądu zwarcia J_{SC} oraz wzrost sprawności ogniwa. Jednakże, dla warstwy MoS_2 o grubości 16 nm średnia droga dyfuzji ekscytonów jest mniejsza od grubości warstwy, co zwiększa znaczenie procesu rekombinacji ekscytonów. W związku z tym obserwuje się maksimum sprawności dla ogniw opartych na heterozłączach planarnych dla grubości MoS_2 wynoszącej 8 nm.

Podsumowując, w pracy wytworzono ogniwa słoneczne na bazie heterozłączy MoS_2 i TiO_2 z wykorzystaniem efektu kwantowego w MoS_2 . Najwyższa otrzymana sprawność konwersji energii słonecznej na elektryczną ogniwa wynosiła 2,6%. Jest to wartość rekordowa porównując ją z literaturowymi wartościami sprawności dla analogicznych ogniw zbudowanych na bazie heterozłączy MoS_2 / TiO_2 oraz polimeru P3HT.

11. Literatura

¹ <https://pl.wikipedia.org>

² [https://wysokienapiecie.pl/73113 - moc - fotowoltaiki - w- polsce](https://wysokienapiecie.pl/73113-moc-fotowoltaiki-w-polsce)

³ J. Dobra, M. Dobra, Another look at non - renewable resource exhaustion, *Mineral Economics*, 27 (2014) 33.

⁴ World Energy Outlook 2022, Międzynarodowa Agencja Energetyczna (IEA).

⁵ B. Almashary and A. T. Member, Effect of High Temperature to Output Power of Solar Cell, *Proceedings of the World Congress on Engineering* (2018) Vol I

⁶ E. Manikandan, G. Padmalaya, B. S. Sreeja, S. Radha, Solar Power: More Than What We See, *Water and Energy International*, 10 (2017) 39.

⁷ Y. Y. Cheng, B. Fückel, R. W. MacQueen, T. Khoury, R. G. C. R. Clady, T. F. Schulze, N. J. Ekins - Daukes, M. J. Crossley, B. Stannowski, K. Lips and T. W. Schmidt, Improving the light - harvesting of amorphous silicon solar cells with photochemical upconversion, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 6953 - 6959.

⁸ A. Bosio N. Romeo A. Podestà S. Mazzamuto V. Canevari, Why CuInGaSe₂ and CdTe polycrystalline thin film solar cells are more efficient than the corresponding single crystal? *Crystal Research & Technology* 40 (2005) 1048.

⁹ S. Siebentritt, S. Schuler, Defects and transport in the wide gap chalcopyrite CuGaSe₂, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64 (2003) 1621 - 1626.

¹⁰ K. K. Chin, p - Doping limit and donor compensation in CdTe polycrystalline thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2010) 1627.

¹¹ J. Yan and B. R. Saunders, Third - generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells, *The Royal Society of Chemistry* 4 (2014) 43286.

¹² F. Pastorelli, S. Bidault, J. Martorell, N. Bonod, Self-assembled plasmonic oligomers for organic photovoltaics, *Advanced Optical Materials*, 2 (2014) 171.

¹³ S. Gambino, S. G. Stevenson, K. A. Knights, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, Control of charge transport in iridium(iii) complex-cored carbazole dendrimers by generation and structural modification, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 317.

-
- ¹⁴ A. Bally, Electronic properties of nano - crystalline titanium dioxide thin films (1991).
- ¹⁵ Y. Choi, T. Umebayashi, M. Yoshikawa, Fabrication and characterization of C - doped anatase TiO₂ photocatalysts, Journal Of Materials Science 39 (2004) 1837.
- ¹⁶ E. J. Park, B. Jeong, M. - G. Jeong, Y. D. Kim, Synergetic effects of hydrophilic surface modification and N - doping for visible light response on photocatalytic activity of TiO₂, Current Applied Physics 14 (2014) 300.
- ¹⁷ M. Shanmugam, T. Bansal, Ch. A. Durcan, and B. Yu, Molybdenum disulphide/titanium dioxide nanocomposite - poly 3 - hexylthiophene bulk heterojunction solar cell, Applied Physics Letters 100 (2012) 153901.
- ¹⁸ Z. He, W. Que, Y. Xing, X. Liu, Reporting performance in MoS₂ - TiO₂ bilayer and heterojunction films based dye - sensitized photovoltaic devices, Journal of Alloys and Compounds 672 (2016) 481 - 488.
- ¹⁹ <https://www.innogy.pl/pl/portal> - o - energii - slonecznej/2018/fotowoltaika - jak - dziala.
- ²⁰ Laboratorium z Elektrochemii Ciała Stałego, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Katedra Chemii Nieorganicznej, Ćwiczenie nr 4- Ogniwa fotowoltaiczne.
- ²¹ W. Shockley, H.J. Queisser, J. Appl. Phys. 32 (1961) 510.
- ²² S. A. Hadi, E. A. Fitzgerald, S. Griffiths, A. Nayfeh, III - V/Si dual junction solar cell at scale: Manufacturing cost estimates for step - cell based technology, Journal of renewable and sustainable energy 10 (2018) 015905.
- ²³ <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/Semgap.html>
- ²⁴ C. H. Yang, Jean M. Carlson - Swindle, S. A. Lyon, and J. M. Worlock, Hot - Electron Relaxation in GaAs Quantum Wells, Physical Review Letters 55 (1985) 2359.
- ²⁵ E. Zych, Luminescence and scintillation of inorganic phosphor materials, Handbook of luminescence display materials, and devices (Chapter 5), (H. N. Singh, L. R. Shea), American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, 2003.
- ²⁶ [https://pl.wikipedia.org/wiki/Rekombinacja_\(fizyka\)](https://pl.wikipedia.org/wiki/Rekombinacja_(fizyka)).
- ²⁷ Ch. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego, PWN, Warszawa, 1999.
- ²⁸ Roger Newman, Optical Studies of Injected Carriers. II. Recombination Radiation in Germanium, Phys. Rev. 91 (1953) 1313.

-
- ²⁹ A. Haug, Auger recombination in direct - gap semiconductors: band - structure effects, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 16 (1983).
- ³⁰ A. R. Chatri, S.Torabi, V. M. Le Corre, and L. J. A. Koster, Impact of Electrodes on Recombination in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (2018) 12013.
- ³¹ A. Petersen; T. Kirchartz ; T. A. Wagner, Charge extraction and photocurrent in organic bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B* 85 (2012).
- ³² S. Som, S. K. Sharma, T. Shripathi, Influences of Doping and Annealing on the Structural and Photoluminescence Properties of Y₂O₃ Nanophosphors, *Journal of Fluorescence* 23 (2013) 439.
- ³³ W. - H. Jhang, Y. - J. Lin, Interface modification of MoS₂ counter electrode/electrolyte in dye - sensitized solar cells by incorporating TiO₂ nanoparticles, *Current Applied Physics*, 15 (2015) 906 - 909.
- ³⁴ G. Ramalingam, P. Kathirgamanathan, G. Ravi, T. Elangovan, B. A. Kumar, N. Manivannan and K. Kasinathan, Quantum Confinement Effect of 2D Nanomaterials, 2020.
- ³⁵ Li Run - Ze, D. Xi - Ying, Zhi - Qing Li, W. Zi - Wu, Correction of the exciton Bohr radius in monolayer transition metal dichalcogenides, *Solid State Communications*, 275 (2018) 53.
- ³⁶ A. I. Onyia, H. I. Ikeri, A. N. Nwobodo, theoretical study of the quantum confinement effects on quantum dots using particle in a box model, *Journal of Ovonic Research*, 14 (2018) 49.
- ³⁷ C. Wang , M. Shim, P. Guyot - Sionnest, Electrochromic nanocrystal quantum dots, *Electrochromic nanocrystal quantum dots*, *Science* 291 (2001) 2390.
- ³⁸ M. Miyake, T. Torimoto, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama, Photoelectrochemical characterization of nearly monodisperse CdS nanoparticles - immobilized gold electrodes, *Langmuir* 15 (1999) 1503.
- ³⁹ T. Rajh, Ol Mićić , A. J. Nozik, Synthesis and characterization of Surface - modified colloidal CdTe quantum dots., *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11999.
- ⁴⁰ T. J. Jacobsson , T. Edvinsson, Photoelectrochemical determination of the absolute band edge positions as a function of particle size for ZnO quantum dots., *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 15692.

-
- ⁴¹ K. F. Mak, Ch. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, Atomically Thin MoS₂: A New Direct - Gap Semiconductor, *Physical review letters* 105 (2010) 136805.
- ⁴² M. V. Malashchonak, E. A. Streltsov, A. V. Mazanik, A. I. Kulak, M. B. Dergacheva, K. A. Urazov, V. V. Pilko, Size - dependent photocurrent switching in chemical bath deposited CdSe quantum dot films, *J Solid State Electrochem* 21 (2017) 905.
- ⁴³ D. S. Kumar, B. J. Kumar and H.M. Mahesh, Quantum Nanostructures (QDs): An Overview, Chapter 3 (2018).
- ⁴⁴ M. Jea, H. J. Junga, R. Koutavarapua, S. J. Leea, S. H. Leea, S. K. Kima, H. Ch.Choib, M. Y. Choi, Pulsed laser irradiation synthesis of lead selenide quantum dots from lead and selenium salts in various surfactants, *Materials Chemistry and Physics* 217 (2018) 427.
- ⁴⁵ S. Monticone, R. Tufeu, A.V. Kanaev, E. Scolan, C. Sanchez, Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist? *Applied Surface Science*, 162 (2000) 565.
- ⁴⁶ W. Qiao i in., Luminescent monolayer MoS₂ quantum dots produced by multi - exfoliation based on lithium intercalation, *Applied Surface Science* 359 (2015) 130.
- ⁴⁷ D. James, T. Zubkov, Photocatalytic properties of free and oxide - supported MoS₂ and WS₂ nanoparticles synthesized without surfactants, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 262 (2013) 45.
- ⁴⁸ G. Y. Jia, Y. Li, J. Y. Gong, D. Y. Lei, D. Li Wanga, Z. X. Huang, Excitonic quantum confinement modified optical conductivity of monolayer and few - layered MoS₂, *Journal of Materials Chemistry C* 00, (2016), 1.
- ⁴⁹ G. Pradhan, A. K. Sharma, Anomalous Raman and photoluminescence blue shift in mono - and a few layered pulsed laser deposited MoS₂ thin films, *Materials Research Bulletin* 102 (2018) 406.
- ⁵⁰ R. Xie i in., Fabrication, structural and vibrational properties, and physical and optical properties tailoring of nanocrystalline MoS₂ films, *Ceramics International* 45 (2019) 18501.
- ⁵¹ S. Kolahi, S. Farjami - Shayesteh, Y. Azizian - Kalandaragh, Comparative studies on energy - dependence of reduced effective mass in quantum confined ZnS semiconductor nanocrystals prepared in polymer matrix, *Materials Science in Semiconductor Processing* 14 (2011) 294.
- ⁵² L. E. Brus, Electron - electron and electron - hole interactions in small semiconductor

crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, J. Chem. Phys. 80 (1984) 4403.

⁵³ Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, PbS in polymers. From molecules to bulk solids, J. Chem. Phys. 87 (1987) 7315–7322.

⁵⁴ P. Lippens, M. Lannoo, Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites, Phys. Rev. B 39 (1989) 10935.

⁵⁵ H. Nasu, H. Yamada, J. Matsuoka, K. Kamiya, Preparation of PbS microcrystal - doped SiO₂ glass thin films by the RF - sputtering method, Journal of Non - Crystalline Solids 183 (1995) 290.

⁵⁶ <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

⁵⁷ G. Regmi, S. Velumani, Radio frequency (RF) sputtered ZrO₂-ZnO-TiO₂ coating: An example of multifunctional benefits for thin film solar cells on the flexible substrate, Solar Energy, 249 (2023) 301.

⁵⁸ A. Alizadeh, Z. Shariatnia, Auspicious energy conversion performance of dye-sensitized solar cells based on Gd₂O₃-impregnated SmTiO₃ perovskite/TiO₂ nanocomposite photoelectrodes, Electrochimica Acta 450 (2023) 142280.

⁵⁹ B. Sun, Z. Su, Y. Hao, J. Pei, Y. Li, Facile fabrication of MoS₂ - P3HT hybrid microheterostructure with enhanced photovoltaic performance in TiO₂ nanorod array based hybrid solar cell, Solid State Sciences 94 (2019) 92–98.

⁶⁰ G. Liu, K. Wang, N. Hoivik, H. Jakobsen, Progress on free - standing and flow - through TiO₂ nanotube membranes, Solar Energy Materials & Solar Cells 98 (2012) 24.

⁶¹ I. Djerdj, A.M.Tonejc, Structural investigations of nanocrystalline TiO₂ samples, Journal of Alloys and Compounds, 413 (2006) 159 - 174.

⁶² M. H. Suhail, G. Mohan Rao, and S. Mohan, DC reactive magnetron sputtering of titanium-structural and optical characterization of TiO₂ films, Journal of Applied Physics 71 (1992) 1421.

⁶³ S.Livraghi, A.M.Czoska, M.C.Paganini, E.Giamello, Preparation and spectroscopic characterization of visible light sensitized N doped TiO₂ (rutile), Journal of Solid State Chemistry, 182 (2009), 160.

-
- ⁶⁴ D. A. H. Hanaor, Ch. C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials Science*, 46 (2010) 855.
- ⁶⁵ Y. Sun, T. Egawa, L. Zhang and X. Yao, High Anatase - Rutile Transformation Temperature of Anatase Titania Nanoparticles Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Japanese Journal of Applied Physics* 41 (2002) 2.
- ⁶⁶ C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, Origin of the different photoactivity of N - doped anatase and rutile TiO₂, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 085116.
- ⁶⁷ T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Scientific Reports* 4 (2015) 4043.
- ⁶⁸ A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 108 (1997) 1.
- ⁶⁹ H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinbs, P.E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042.
- ⁷⁰ J. E. S. Haggerty i in., High - fraction brookite films from amorphous precursors, *Scientific Reports* 7 (2017) 15232.
- ⁷¹ G. Yue, J. - Y. Lin S. - Y. Tai Y. Xiao, J. Wu, A catalytic composite film of MoS₂/graphene flake as a counter electrode for Pt - free dye - sensitized solar cells, 85 (2012) 162 - 168.
- ⁷² B. Rahmati, Ahmed A.D. Sarhan, M.Sayuti, Morphology of surface generated by end milling AL6061 - T6 using molybdenum disulfide (MoS₂) nanolubrication in end milling machining, 66 (2014) 685 - 691.
- ⁷³ L. Huang, N. Huo, Y. Li, H.Chen, J. Yang, Z. Wei, J. Li, S. - S. Li, Electric - Field Tunable Band Offsets in Black Phosphorus and MoS₂ van der Waals p - n Heterostructure, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 2483 - 2488.
- ⁷⁴ N. Huo, J. Kang, Z. Wei, S.-S. Li, J. Li, S.-H. Wei, Novel and Enhanced Optoelectronic Performances of Multilayer MoS₂-WS₂ Heterostructure Transistors, *Advanced Functional Materials*, 24 (2014) 7025.
- ⁷⁵ K. Sreekumar, B. Bindhu, K. Veluaraja and V. L Reena, An experimental study on surface modifier Assisted exfoliation of molybdenum disulphide In a mixed solvent, *Rasayan J. Chem.* 12 (2019) 1872.

-
- ⁷⁶ R. Shahzadab, T. W, Kima, S, - W, Kang, Effects of temperature and pressure on sulfurization of molybdenum nano - sheets for MoS₂ synthesis, Thin Solid Films 641 (2017) 79.
- ⁷⁷ R. Ono, S. Imai, Y. Kusama, T. Hamada, M. Hamada, I. Muneta, K. Kukushima, K. Tsutsui, E. Kano, N. Ikarashi, Elucidation of PVD MoS₂ film formation process and its structure focusing on sub - monolayer region, J. Appl. Phys. 61 (2022) SC1023.
- ⁷⁸ V.J. Rigi, M.K. Jayarai, K.J. Saji, Envisaging radio frequency magnetron sputtering as an efficient method for large scale deposition of homogeneous two dimensional MoS₂, Applied Surface Science, 529 (2020) 147158.
- ⁷⁹ M. Pumera, A. H. Loo, Layered transition - metal dichalcogenides (MoS₂ and WS₂) for sensing and biosensing, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 61 (2014) 49.
- ⁸⁰ S. K. Mahatha, K. D. Patel and K. S. R. Menon, Electronic structure investigation of MoS₂ and MoSe₂ using angle - resolved photoemission spectroscopy and ab initio band structure studies, Journal of Physics: Condensed Matter 24 (2012) 475504.
- ⁸¹ F. Hao, D. Fang and Z. Xu, Mechanical and thermal transport properties of graphene with defects, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 041901.
- ⁸² T. Liang, W.G. Sawyer, S.S. Perry, S.B. Sinnott, S.R. Phillpot, First - principles determination of static potential energy surfaces for atomic friction in MoS₂ and MoO₃, Phys. Rev. B 77 (2008) 104–105.
- ⁸³ Z. He, W. Que, Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction, Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction, Applied Materials Today 3 (2016) 23–56.
- ⁸⁴ Q. H. Wang, K. Kalantar - Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano. Electronics and optoelectronics of two–dimensional transition metal dichalcogenides, Nature Nanotech. 7 (2012) 699.
- ⁸⁵ A. Kumar, P. K. Ahluwalia, Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H - MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab - initio theory: new direct band gap semiconductors, The European Physical Journal B 85 (2012) 186.

-
- ⁸⁶ H. Feng, N. Tang, S. Zhang, B. Liu, Q. Cai, Fabrication of layered (CdS - Mn/MoS₂/CdTe) - promoted TiO₂ nanotube arrays with superior photocatalytic properties, *Journal of Colloid and Interface Science* 486 (2017) 58.
- ⁸⁷ A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂. *Phys. Rev. B* 83 (2011) 245213.
- ⁸⁸ K. F. Mak, Ch. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, Atomically Thin MoS₂: A New Direct - Gap Semiconductor, *Physical review letters* 105 (2010) 136805.
- ⁸⁹ A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂. *Phys. Rev. B* 83 (2011) 245213.
- ⁹⁰ Y. Guo, J. Li, MoS₂ quantum dots: synthesis, properties and biological applications, *Materials Science and Engineering: C* 109 (2020) 110511.
- ⁹¹ D. Chlebosz, Ł. Janasz, W. Pisula, A. Kiersnowski, Relationship between crystalline structure of poly(3 - hexylthiophene) blends and properties of organic thin - film transistors - a brief review, *POLIMERY* 61 (2016) 6.
- ⁹² B. K. Fakher, A. Ahmed, S. Al - Asadi, H. A. Badran, Morphological, structural, optical, and photovoltaic cell of copolymer P3HT: ICBA and P3HT:PCBM, *Optik*, 204 (2020) 164153.
- ⁹³ H. Liu, M. Li, J. Yang, Ch. Hu, J. Shang, H. Zhai, In situ construction of conjugated polymer P3HT coupled hierarchical ZnO composite with Z - scheme enhanced visible - light photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin*, 106 (2018) 19.
- ⁹⁴ B. Sun, Z. Su, Y. Hao, J. Pei, Y. Li, Facile fabrication of MoS₂ - P3HT hybrid microheterostructure with enhanced photovoltaic performance in TiO₂ nanorod array based hybrid solar cell, *Solid State Sciences* 94 (2019) 92–98.
- ⁹⁵ Z.F. Liu, J.H. Han, K.Y. Guo, X.Q. Zhang, T.T. Hong, Jalpaite Ag₃CuS₂: a novel promising ternary sulfide absorber material for solar cells, *Chem. Commun.* 51 (2015) 2597–2600.
- ⁹⁶ J.H. Han, Z.F. Liu, K.Y. Guo, J. Ya, Y.F. Zhao, X.Q. Zhang, T.T. Hong, J.Q. Liu, High efficiency AgInS₂ - modified ZnO nanotube Array photoelectrodes for all – solid - state hybrid solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 19 (2014) 17119–17125.
- ⁹⁷ F.A. Roghabadi, M. Kokabi, V. Ahmadi, G. Abaeiani, Structure optimization of P3HT: CdSe hybrid solar cell using optical analysis and electrochemical impedance spectroscopy, *Thin Solid Films* 621 (2017) 19–25.
- ⁹⁸ W. - H. Jhang, Y. - J. Lin, Interface modification of MoS₂ counter electrode/electrolyte in

dye - sensitized solar cells by incorporating TiO₂ nanoparticles, *Current Applied Physics*, 15 (2015) 906 - 909.

⁹⁹ Z. He, W. Que, Y. Xing, X. Liu, Reporting performance in MoS₂ - TiO₂ bilayer and heterojunction films based dye - sensitized photovoltaic devices, *Journal of Alloys and Compounds* 672 (2016) 481 - 488.

¹⁰⁰ H. Menon, G. Gopakumar, V. Sankaranarayanan Nair, S. V. Nair, and Mariyappan Shanmugam, 2D - Layered MoS₂ - Incorporated TiO₂ – Nanofiber - Based Dye - Sensitized Solar Cells, *Chemistry Select* 3 (2018) 5801 – 5807.

¹⁰¹ T. Du, N. Wang, H. Chen, H. He, H. Lin, K. Liu, TiO₂ - based solar cells sensitized by chemical - bath - deposited few - layer MoS₂, *Journal of Power Sources* 275 (2015) 943 - 949.

¹⁰² B. A. Kumar, V. Vetrivelan, G. Ramalingam, A. Manikandan , S. Viswanathan, P. Boomi, G. Ravi, Computational studies and experimental fabrication of DSSC device assembly on 2D - layered TiO₂ and MoS₂@TiO₂ nanomaterials, *Physica B: Condensed Matter* 633 (2022) 413770.

¹⁰³ <https://motofocus.pl/technika/5912/technologia> - produkcji - panewek – sputterowych -cz – 2.

¹⁰⁴ Rozprawa doktorska, Kamila Kollbek, Electronic structure of TiO₂ based nanomaterials for renewable energy sources (<http://www.bg.agh.edu.pl/pl/node/1229>).

¹⁰⁵ https://www.swiat-szkla.pl/component/content/article/195-wydanie-10-2010/3846-termomechaniczna-charakterystyka-materialow-bezpostaciowych-nieorganicznych-oraz-organicznych.html?fbclid=IwAR1_ht3yyjEj_SHcadzMML03EOMJNtlqTB-ml1hgBOx08zehKpn_1rQSvqg

¹⁰⁶ <https://materialsproject.org/materials/>

¹⁰⁷ S.T. Nishanthi, A. Baruah, K. Kumar Yadav, D. Sarker, S. Ghosh, A.K. Ganguli, M. Jha, New low temperature environmental friendly process for the synthesis of tetragonal MoO₂ and its field emission properties, *Applied Surface Science* (2018).

¹⁰⁸ H. Braekken, *Golden Book of Phase Transitions*, Wroclaw, 1, 1 - 123, (2002).

¹⁰⁹ R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* 1 (1963) 7.

¹¹⁰ M. Dul, W. Bażela, Określenie struktury krystalicznej oraz wielkości ziaren nanokrystalicznych próbek związku La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, *Technical Transactions* 1 (2010) 107.

-
- ¹¹¹ A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano - Crystallite Size Using XRD, *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2 (2012) 154.
- ¹¹² É. Blanco, P. Afanasiev, G. Berhault, D. Uzio, S. Loridant, Resonance Raman spectroscopy as a probe of the crystallite size of MoS₂ nanoparticles, *Comptes Rendus Chimie* 19 (2016) 1310.
- ¹¹³ L. A. Giannuzzi, F. A. Stevie, *Introduction to Focused Ion Beams*, Springer US, 2005.
- ¹¹⁴ <http://www.greenrhinoenergy.com/solar/radiation/spectra.php>
- ¹¹⁵ <http://www.instsani.pl/513/parametry> - pracy - paneli - pv
- ¹¹⁶ <https://www.pveducation.org>
- ¹¹⁷ L. Jian, X. Meiling, L. Shiru, S. Xuecheng, Z. Xinyu, L. Yanhui, W. Yanchao, C. Zhongfang, M. Yanming, Direct - gap semiconducting tri - layer silicene with 29% photovoltaic efficiency, *Nanomater. Energy* 51 (2018) 489–495.
- ¹¹⁸ M. Baral, S. Krishna Prasad, H. Patel, A.S. Achalkumar, C.V. Yelamaggad, Giant enhancement of photoluminescence and tertiary emission in a chiral nematic by matching photonic band gap and excitation wavelength, *J. Mol. Liq.* 262 (2018) 354–362.
- ¹¹⁹ I.H. Khudayer, Study of physical and optoelectronic properties of CuInSe₂/Si heterojunction solar cells, *Energy Procedia* 119 (2017) 507–517.
- ¹²⁰ X. Yang, J. Guo, Y. Zhang, W. Liu, Y. Sun, Hole - selective NiO:Cu contact for NiO/Si heterojunction solar cells, *J. Alloy. Comp.* 747 (2018) 563–570.
- ¹²¹ T. Guo, M. Li, Z. Qiao, L. Yu, J. Zhao, N. Feng, P. Shi, X. Wang, X. Pu, H. Wang, Efficient cascade multiple heterojunction organic solar cells with inverted structure, *Superlattice Microst.* 117 (2018) 215–219.
- ¹²² P. Shokeen, A. Jain, A. Kapoor, Plasmonic ZnO/p - silicon heterojunction solar cell, *Opt. Mater.* 67 (2017) 32–37.
- ¹²³ Y. Takano, K. Oyaizu, Fabrication of SnS - MgSnO heterojunction solar cells using vacuum thermal evaporation and sol - gel method, *Mater. Lett.* 228 (2018) 414–417.
- ¹²⁴ C. Kittel, *Fizyka ciała stałego*. Warszawa, PWN 1998.
- ¹²⁵ A. Escobedo - Morales i in. Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy, *Heliyon* 5 (2019) 1505.

-
- ¹²⁶ M. Jachimowski, J. Szczrybowski, Wyznaczanie przerwy energetycznej E_g w półprzewodnikach z pomiaru transmisji, rozdział w Fizyka Ciała Stałego. Laboratorium, K. Krop (red.), Wydawnictwo AGH, Skrypt uczelniany nr 900, 117 - 133.
- ¹²⁷ A. S. Dawydow, Mechanika Kwantowa, PWN, Warszawa 647 (1969) 291.
- ¹²⁸ J. Tauc, Mater. Res. Bull. 3 (1968) 37.
- ¹²⁹ J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum, New York, 1976.
- ¹³⁰ J. Tauc, F. Abeles (Eds.), The Optical Properties of Solids, North Holland, Amsterdam, 1979, p. 277.
- ¹³¹ N. F. Mott, E. A. Davis & R. A. Street, States in the gap and recombination in amorphous semiconductors, Philosophical Magazine 32 (1975) 961.
- ¹³² S. Wu, L. Cheng, Q. Wang, Excitonic effects and related properties in semiconductors nanostructures: roles of size and dimensionality, Mater. Res. Express 4 (2017) 085017.
- ¹³³ S.K.J. Al - Ani, C.A. Hogarth, Optical absorption edge in amorphous $\text{In}_{30}\text{Se}_{70}$ films, Physica Status Solidi 87 (1985) 65–67.
- ¹³⁴ S.K.J. Al - Ani, C.A. Hogarth, The optical properties of amorphous V_2O_5 and SiO thin films and of the mixed dielectric system $\text{SiO}/\text{V}_2\text{O}_5$, J. Mater. Sci. 20 (1985) 1185–1192.
- ¹³⁵ H. I. Tolpygo, Galvanomagnetic phenomena in semiconductors with non-parabolic dispersion law at non-elastic scattering of carriers, Basic Solid State Physics, 42 (1970) 155.
- ¹³⁶ G.A. Evingür, Ö. Pekcan, Optical energy band gap of PAAm - GO composites, Compos. Struct. 183 (2018) 212–215.
- ¹³⁷ T. Tah, Ch K. Singh, S. Amirthapandian, K.K. Madapu, A. Sagdeo, S. Ilango, T. Mathews, S. Dash, In - situ formation of Ge - rich SiGe alloy by electron beam evaporation and the effect of post deposition annealing on the energy band gap, Mater. Sci. Semicond. Process. 80 (2018) 31–37.
- ¹³⁸ A. Modwi, M.A. Ghanem, A.M. Al - Mayouf, A. Houas, Lowering energy band gap and enhancing photocatalytic properties of Cu/ZnO composite decorated by transition metals, J. Mol. Struct. 1173 (2018) 1–6.
- ¹³⁹ M. Sathya, K. Pushpanathan, Synthesis and optical properties of Pb doped ZnO nanoparticles, Appl. Surf. Sci. 449 (2018) 346–357.
- ¹⁴⁰ N. Pishkar, Z. Jedi - soltanabadi, M. Ghoranneviss, Reduction in the band gap of anodic TiO_2 nanotube arrays by H_2 plasma treatment, Results in Physics 10 (2018)

466–468.

¹⁴¹ D. - K. Cho, Ch-W. Jeon, I. - K. Park, Growth and optical band gap of CdAl - layered double hydroxide thin structures on rigid substrate, *J. Alloy. Comp.* 737 (2018) 725–730.

¹⁴² T.P. McLean, The absorption edge spectrum of semiconductors, *Progress in Semiconductors* 5 (1960) 55.

¹⁴³ Ł. Jarosiński, J. Pawlak, S. K. J. Al. - Ani, Inverse logarithmic derivative method for determining the energy gap and the type of electron transitions as an alternative to the Tauc method, *Optical Materials* 88 (2019) 667–673.

¹⁴⁴ https://en.wikipedia.org/wiki/Savitzky%E2%80%93Golay_filter

¹⁴⁵ https://en.wikipedia.org/wiki/Fast_Fourier_transform

¹⁴⁶ D. Souri, Z. E. Tahan, A new method for the determination of optical band gap and the nature of optical transitions in semiconductors, *Appl. Phys. B* 119 (2015) 273.

¹⁴⁷ S. K. J. Al - Ani, Determination of the optical gap of amorphous materials, *International Journal of Electronics*, 75 (1993) 1153.

¹⁴⁸ L. Su, Y. Xiong, Z. Chen, Z. Duan, Y. Luo, D. Zhu, X. Ma, MoO₃ nanosheet - assisted photochemical reduction synthesis of Au nanoparticles for Surface - enhanced Raman scattering substrates, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 279 (2019) 320.

¹⁴⁹ J. Li, H. Bai, J. Zhai, W. Li, W. Fan, G. Xi, Metallic and plasmonic MoO₂ monocrystalline ultrathin mesoporous nanosheets for highly sensitive and stable surface - enhanced Raman spectroscopy, *Chemical Communication* 55 (2019) 4679 .

¹⁵⁰ N.E. Kornienko, Observation of graphite - like and diamond - like nanostructures in the raman spectra of natural and synthesized MoS₂ crystals with small carbon additives, *Physics and Chemistry of Solid State* 21 (2020) 4.

¹⁵¹ G.L. Frey, R. Tenne, M.J. Matthews, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 2883.

¹⁵² H. Wu, R. Yang, B. Song, Q. Han, J. Li, Y. Zhang, Y. Fang, R. Tenne, C. Wang, Biocompatible inorganic fullerene - like molybdenum disulfide nanoparticles produced by pulsed laser ablation in water, *ACS Nano* 5 (2011) 1276.

-
- ¹⁵³ K. Gołasa, M. Grzeszczyk, P. Leszczynski, C. Faugeras, A.A.L. Nicolet, A. Wysmołek, M. Potemski, A. Babinski, Multiphonon resonant Raman scattering in MoS₂, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 092106.
- ¹⁵⁴ J.M. Chen, C.S. Wang, Second order Raman spectrum of MoS₂, *Solid State Commun.* 14 (1974) 857.
- ¹⁵⁵ M. Joya, J. Alfonso, L. Moreno, Photoluminescence and Raman Studies of α - MoO₃ Doped with Erbium and Neodymium, *Material Science* 116 (2019) 1690.
- ¹⁵⁶ R. D. Nikam, A. Y. Lu, P. A. Sonawane, U. R. Kumar, K. Yadav, L. - J. Li, and Y. - T. Chen, Three - dimensional heterostructures of MoS₂ nanosheets on conducting MoO₂ as an efficient electrocatalyst to enhance hydrogen evolution reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 23328.
- ¹⁵⁷ Y. Cai, J. Lan, G. Zhang, Y. - W. Zhang. Lattice vibrational modes and phonon thermal conductivity of monolayer MoS₂. *Phys. Rev. B* 89, 035438 (2014).
- ¹⁵⁸ K. Gołasa, M. Grzeszczyk, M. Zinkiewicz, K. Nogajewski, M. Potemski, A. Wysmołek and A. Babiński, Raman Spectroscopy of Shear Modes in a Few - Layer MoS₂, *Acta Physica Polonica A*, 129 (2016) 132.
- ¹⁵⁹ H. Li, Q.Zhang, Ch. Chong, R. Yap, B. Kang, T. Teo, H. Tong, E. Aurelien, O. D. Baillargeat, From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering, *Advanced Functional Materials* 22 (2012) 1385.
- ¹⁶⁰ L.E.Seitzman, R.N.Bolster, I.L.Singer, X - ray diffraction of MoS₂ coatings prepared by ion – beam - assisted deposition, *Surface and Coatings Technology*, 52 (1992) 93.
- ¹⁶¹ Wen - Hui Hu i in., Effect of pH on the growth of MoS₂ (002) plane and electrocatalytic activity for HER, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 294.
- ¹⁶² H. Liu, D. Su, R. Zhou, B. Sun, G.Wang, S. Z. Qiao, Highly Ordered Mesoporous MoS₂ with Expanded Spacing of the (002) Crystal Plane for Ultrafast Lithium Ion Storage, *Advanced Energy Materials* 2 (2012) 970.
- ¹⁶³ <https://materialsproject.org/materials/>
- ¹⁶⁴ S.T. Nishanthi, A. Baruah, K. Kumar Yadav, D. Sarker, S. Ghosh, A.K. Ganguli, M. Jha, New low temperature environmental friendly process for the synthesis of tetragonal MoO₂ and its field emission properties, *Applied Surface Science* (2018).

-
- ¹⁶⁵ V.G. Kessler, L. Dubrovinsky, M. Nygren, M. Sundberg, G. A. Seisenbaeva, Thermal decomposition of the methoxide complexes MoO, *Materials Chemistry and Physics*, 87 (2004) 142.
- ¹⁶⁶ H. Braekken, *Golden Book of Phase Transitions*, Wroclaw, 1, 1 - 123, (2002).
- ¹⁶⁷ Y. Zhao, Y. Zhang, Z. Yang, Y. Yan, and K. Sun, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14, 643 043501 (2013).
- ¹⁶⁸ M. Lun, W. Wu, Z. Xing, H. Song, Y. Wang, W. Li, B. Chu, Q. He, Upconversion photoluminescence of Er³⁺ and Yb³⁺ codoped MoS₂ powders, *Journal of Luminescence* 223 (2020) 117189.
- ¹⁶⁹ X. Qiao, F. Hu, D. Hou, D. Li, PEG assisted hydrothermal synthesis of hierarchical MoS₂ microspheres with excellent adsorption behavior, *Materials Letters* 169 (2016) 241–245.
- ¹⁷⁰ M. Lun, W. Wu, Z. Xing, H. Song, Y. Wang, W. Li, B. Chu, Q. He, Upconversion photoluminescence of Er³⁺ and Yb³⁺ codoped MoS₂ powders, *Journal of Luminescence* 223 (2020) 117189.
- ¹⁷¹ X. Qiao, F. Hu, D. Hou, D. Li, PEG assisted hydrothermal synthesis of hierarchical MoS₂ microspheres with excellent adsorption behavior, *Materials Letters* 169 (2016) 241–245.
- ¹⁷² H. Yang, A. Giri, S. Moon, S. Shin, J. - M. Myoung, and U. Jeong, Highly Scalable Synthesis of MoS₂ Thin Films with Precise Thickness Control via Polymer - Assisted Deposition, *Chem. Mater.* 29, 5772 (2017).
- ¹⁷³ L. Fei, S. Lei, W. - B. Zhang, W. Lu, Z. Lin, C. H. Lam, Y. Chai, and Y. Wang, Direct TEM Observations of Growth Mechanisms of Two - Dimensional MoS₂ Flakes, 661 *Nat. Commun.* 7 (2016) 12206.
- ¹⁷⁴ R. A. Vilá, R. Rao, C. Muratore, E. Bianco, J. A. Robinson, B. Maruyama, N. R. Glavin, In situ crystallization kinetics of two - dimensional MoS₂, *2D Mater.* 5 (2017) 011009.
- ¹⁷⁵ H. Y. Gu and W. S. Chang, Three - dimensional protein shape rendering in magnetized solution with Lambert—Beer law, *Aplied Optics* 51 (2012) 4827.
- ¹⁷⁶ T. P. Nguyen, W. Sohn, J. H. Oh, H. W. Jang, and S. Y. Kim, Size - Dependent Properties of Two - Dimensional MoS₂ and WS₂, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 10078.
- ¹⁷⁷ J.P. Wilcoxon, G.A. Samara, Strong quantum - size effects in a layered semiconductor: MoS₂ nanoclusters, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 7299.

-
- ¹⁷⁸ A. P. S. Gaur, S. Sahoo, M. Ahmadi, M. J. - F. Guinel, S. K. Gupta, R. Pandey, S. K. Dey, and R. S. Katiyar, Optical and vibrational studies of partially Edge - terminated vertically aligned nanocrystalline MoS₂ thin films, J. Phys. Chem. C 117, 26262 (2013).
- ¹⁷⁹ A. Molina - Sanchez, D. Sangalli, K. Hummer, A. Marini and L. Wirtz, Effect of spin - orbit interaction on the optical spectra of single - layer, double - layer, and bulk MoS₂, PHYSICAL REVIEW B 88 (2013) 045412.
- ¹⁸⁰ Y.L. Du, Y. Deng, M.S. Zhang, Variable - temperature Raman scattering study on anatase titanium dioxide nanocrystals, Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 (2006) 2405–2408.
- ¹⁸¹ X. Wei, G. Zhu, J.Fang and J. Chen, Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Well - Dispersible Phase - Pure Anatase TiO₂ Nanoparticles, TiO₂ Photocatalytic Materials 2013.
- ¹⁸² M. Oztas, M. Bedir, Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO:Cu films, Thin Solid Films 516 (2008) 1703.
- ¹⁸³ X. Zhang i in., Synthesis and photocatalytic activities of H₂Ti₆O₁₃ nanofibers and anatase TiO₂ nanofibers with high - density nanocavities, Journal of Alloys and Compounds 712 (2017) 549.
- ¹⁸⁴ D. Wojcieszak, M. Mazur, D. Gibson, G. Zatoryb, D. Kaczmarek, J. Misiewicz, Influence of europium on structure modification of TiO₂ thin films prepared by high energy magnetron sputtering proces, Surface & Coatings Technology 320 (2017) 132.
- ¹⁸⁵ P. Ding, Fa - Min Liu, Xin - An Yang, Jian - Qi Li, Characterization of structure and distortion in the manganese ions implanted TiO₂ thin films, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267 (2009) 3109.
- ¹⁸⁶ X. Zhang i in., Synthesis and photocatalytic activities of H₂Ti₆O₁₃ nanofibers and anatase TiO₂ nanofibers with high - density nanocavities, Journal of Alloys and Compounds 712 (2017) 549.
- ¹⁸⁷ D. Wojcieszak, M. Mazur, D. Gibson, G. Zatoryb, D. Kaczmarek, J. Misiewicz, Influence of europium on structure modification of TiO₂ thin films prepared by high energy magnetron sputtering proces, Surface & Coatings Technology 320 (2017) 132.

-
- ¹⁸⁸ P. Ding, Fa - Min Liu, Xin - An Yang, Jian - Qi Li, Characterization of structure and distortion in the manganese ions implanted TiO₂ thin films, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267 (2009) 3109.
- ¹⁸⁹ Taeyoung Yang, Seong - jin Park, Taek Gon Kim, Dong Su Shin, Kyung - do Suh, and Jinsub Park, Ultraviolet photodetector using pn junction formed by transferrable hollow n - TiO₂ nano - spheres monolayer, Optics Express 25 (2017) 30843.
- ¹⁹⁰ Ž. A. Radenk, M. Krsmanović, M. G. Nikolić, M. Marinović - Cincović, M. Mitrić. S. Polizzi, M. D. Dramićanin, Multisite luminescence of rare earth doped TiO₂ anatase nanoparticles, Materials Chemistry and 135 (2012) 1064.
- ¹⁹¹ F. Walther, R. Koerver, T. Fuchs, S. Ohno, J. Sann, M. Rohnke, W. G. Zeier, and J. Janek, Visualization of the Interfacial Decomposition of Composite Cathodes in Argyrodite - Based All - Solid - State Batteries Using Time - of - Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry, Chem. Mater. 31 (2019) 3745.
- ¹⁹² X. Zhang i in., Synthesis and photocatalytic activities of H₂Ti₆O₁₃ nanofibers and anatase TiO₂ nanofibers with high - density nanocavities, Journal of Alloys and Compounds 712 (2017) 549.
- ¹⁹³ D. Wojcieszak, M. Mazur, D. Gibson, G. Zatoryb, D. Kaczmarek, J. Misiewicz, Influence of europium on structure modification of TiO₂ thin films prepared by high energy magnetron sputtering proces, Surface & Coatings Technology 320 (2017) 132.
- ¹⁹⁴ P. Ding, Fa - Min Liu, Xin - An Yang, Jian - Qi Li, Characterization of structure and distortion in the manganese ions implanted TiO₂ thin films, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267 (2009) 3109.
- ¹⁹⁵ Z. Zhang, X. Xue, X. Chen, A novel g - C₃N₄ nanosheet/Ag₃PO₄/α - Bi₂O₃ ternary dual Z - scheme heterojunction with increased light absorption and expanded specific surface area for efficient photocatalytic removal of TC, Dalton Trans., 51 (2022) 8015.
- ¹⁹⁶ A. S. Cherevan, L. Deilmann, T. Weller, D. Eder, R. Marschall, Mesoporous Semiconductors: A New Model To Assess Accessible Surface Area and Increased Photocatalytic Activity? CS Appl. Energy Mater., 1 (2018) 5787.
- ¹⁹⁷ B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, High performance and transparent multilayer MoS₂ transistors: Tuning Schottky barrier characteristics, Nat. Nanotechnol. 6 (2016) 055026.

-
- ¹⁹⁸ A. Zięba, Analiza danych w naukach ścisłych i technice, PWN.
- ¹⁹⁹ M. G. Brik, Ž. M. Antic, K. Vukovic, M. D. Dramicanin, Judd–Ofelt Analysis of Eu^{3+} Emission in TiO_2 Anatase Nanoparticles, *Materials Transactions* 56 (2015) 1416.
- ²⁰⁰ R. Brahimi, Y. Bessekhoud, M. Trari, Physical properties of N_xTiO_2 prepared by sol–gel route, *Physica B* 407 (2012) 3897.
- ²⁰¹ N. D. Desai, K. V. Khot, T. Dongale, K. P. Musselman, P. N. Bhosale, Development of dye sensitized TiO_2 thin films for efficient energy harvesting, *Journal of Alloys and Compounds* 790 (2019) 1001.
- ²⁰² É. Blanco, P. Afanasiev, G. Berhault, D. Uzio, S. Loridant, Resonance Raman spectroscopy as a probe of the crystallite size of MoS_2 nanoparticles, *Comptes Rendus Chimie* 19 (2016) 1310.
- ²⁰³ F. Z. Haque, R. Nandanwar, P. Singh, Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO_2 nanoparticles for organic compounds, *Optik* 128 (2017) 191.
- ²⁰⁴ H. M. Moghaddam, S. Nasirian, Dependence of activation energy and lattice strain on TiO_2 nanoparticles, *Nanoscience Methods* 1 (2012) 201.
- ²⁰⁵ A. O. Bokuniaeva, A. S. Vorokh, Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO_2 powder, *Journal of Physics: Conference Series* 1410 (2019) 012057.
- ²⁰⁶ R. Kaindl, B. C. Bayer, R. Resel, T. Müller, V. Skakalova, G. Habler, R. Abart, A. S. Cherevan, D. Eder, M. Blatter, F. Fischer, J. C. Meyer, D. K. Polyushkin and Wolfgang Waldhauser, Growth, structure and stability of sputter - deposited MoS_2 thin films, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017, 8, 1115–1126.
- ²⁰⁷ V. Kumar, N. Singh, R. M. Mehra, A. Kapoor, L. P. Purohit, H. C. Swart, Role of film thickness on the properties of ZnO thin films grown by sol - gel method, *Thin Solid Films* 539 (2013) 161–165.
- ²⁰⁸ M. Öztas, M. Bedir, Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of sprayed $\text{ZnO}:\text{Cu}$ films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1703.
- ²⁰⁹ M. Oztas, M. Bedir, A. N. Yazici, E. V. Kafadar, H. Toktamis, Characterization of copper – doped sprayed ZnS thin films, *Physica B* 381 (2006) 40–46.

-
- ²¹⁰ A. Zhong, Jin Tan, Huali Huang, Shengchang Chen, Man Wang, Sai Xu, Thickness effect on the evolution of morphology and optical properties of ZnO films, *Applied Surface Science* 257 (2011) 4051–4055.
- ²¹¹ G. Siegel, Y.P. Venkata Subbaiah, M.C. Prestgard, A. Tiwari, Growth of centimeterscale atomically thin MoS₂ films by pulsed laser deposition, *Apl. Mater.* 3 (2015) 1.
- ²¹² K.M. Garadkar, A.A. Patil, P.P. Hankare, P.A. Chate, D.J. Sathe, S.D. Delekar, MoS₂: preparation and their characterization, *J. Alloy. Comp.* 487 (2009) 786.
- ²¹³ E.A. Ponomarev, R. Tenne, A. Katty, C. Lévy - Clément, Highly oriented photoactive polycrystalline MoS₂ layers obtained by van der Waals rheotaxy technique from electrochemically deposited thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 52 (1998) 125.
- ²¹⁴ S. Som, S. K. Sharma, T. Shripathi, Influences of Doping and Annealing on the Structural and Photoluminescence Properties of Y₂O₃ Nanophosphors, *Journal of Fluorescence* 23 (2013) 439.
- ²¹⁵ M. A. Gaffar, A. Abu El - Fadl, S. Bin Anooz, Influence of strontium doping on the indirect band gap and optical constants of ammonium zinc chloride crystals, *Physica B: Condensed Matter*, 327 (2003) 43.
- ²¹⁶ Varshni, Y.P. "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors", *Physica* 34 (1967) 149.
- ²¹⁷ Ünlü, H.A thermodynamic model for determining pressure and temperature effects on the bandgap energies and other properties of some semiconductors", *Solid - State Electronics* 35 (1992) 1343.
- ²¹⁸ A.P. Sunitha, P. Praveen, M.K. Jayaraj, K.J. Saji, Upconversion and downconversion photoluminescence and optical limiting in colloidal MoS₂ nanostructures prepared by ultrasonication, *Optical Materials* 85 (2018) 61.
- ²¹⁹ Z.X. Gan, L.Z. Liu, H.Y. Wu, Y.L. Hao, Y. Shan, X.L. Wu, P.K. Chu, Quantum confinement effects across two-dimensional planes in MoS₂ quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 233113.
- ²²⁰ J.P. Wilcoxon, G.A. Samara, Strong quantum-size effects in a layered semiconductor: MoS₂ nanoclusters, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 7299.

-
- ²²¹ Y.-K. Lin, R.-S. Chen, T.-C. Chou, Y.-H. Lee, Y.-F. Chen, K.-H. Chen, L.-C. Chen, Thickness-Dependent Binding Energy Shift in Few-Layer MoS₂ Grown by Chemical Vapor Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 22637.
- ²²² Ł. Jarosiński, K. Kollbek, M. Marciszko-Wiąckowska, M. Gajewska, P. Jeleń, K. Szaciłowski, M. Przybylski, Spectral properties of polycrystalline MoS₂ films grown by RF magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics* 130 (2021) 224302.
- ²²³ M. Goryca, J. Li, A. V. Stier, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, S. Shree, C. Robert, B. Urbaszek, X. Marie, and S. A. Crooker, Revealing exciton masses and dielectric properties of monolayer semiconductors with high magnetic fields, *Nat. Commun.* 10 (2019) 4172 691.
- ²²⁴ S. Chuang, C. Battaglia, A. Azcatl, S. McDonnell, J. S. Kang, X. Yin, M. Tosun, R. Kapadia, H. Fang, R. M. Wallace, and A. Javey, MoS₂ P - type Transistors and Diodes Enabled by High Work Function MoO_x Contacts, *Nano Lett.* 14 (2014) 694 1337.
- ²²⁵ W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, and J. D. Lee, Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H - MX₂ semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te), *Phys. Rev. B* 85 (2012) 033305.
- ²²⁶ H. Peelaers and C. G. Van de Walle, Effects of strain on band structure and effective masses in MoS₂, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 241401.
- ²²⁷ C. Lee, H. Yan, L.E. Brus, T.F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, Anomalous lattice vibrations of single - and few - layer MoS₂, *ACS Nano* 4 (2010) 2695.
- ²²⁸ A.P. Sunitha, P. Praveen, M.K. Jayaraj, K.J. Saji, Upconversion and downconversion photoluminescence and optical limiting in colloidal MoS₂ nanostructures prepared by ultrasonication, *Optical Materials* 85 (2018) 61.
- ²²⁹ F. Bozheyev, D. Valiev, R. Nemkayeva, Pulsed cathodoluminescence and Raman spectra of MoS₂ and WS₂ nanocrystals and their combination MoS₂/WS₂ produced by self - propagating high -temperature synthesis, *Appl. Phys. Lett.* 108 (2016) 10.
- ²³⁰ Q. Li, E.C. Walter, W.E. Van Der Veer, B.J. Murray, J.T. Newberg, E.W. Bohannon, J.A. Switzer, J.C. Hemminger, R.M. Penner, Molybdenum disulfide nanowires and nanoribbons by electrochemical/chemical synthesis, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3169.
- ²³¹ J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, and X. Xie, Raman shifts in Si nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 200.

-
- ²³² G. Faraci, S. Gibilisco, A. R. Pennisi, and C. Faraci, Quantum size effects in Raman spectra of Si nanocrystals, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 074311.
- ²³³ G. Faraci, S. Gibilisco, and A. R. Pennisi, Quantum confinement and thermal effects on the Raman spectra of Si nanocrystals, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 193410.
- ²³⁴ J. Ho Ryua i in. Microstructure and optical properties of nanocrystalline CaWO₄ thin films deposited by pulsed laser ablation in room temperature, *Journal of Alloys and Compounds* 441 (2007) 146.
- ²³⁵ K. Priya, V.K. Ashith, Gowrish K. Rao, Ganesh Sanjeev, A comparative study of structural, optical and electrical properties of ZnS thin films obtained by thermal evaporation and SILAR techniques, *Ceramics International* 43 (2017) 10487.
- ²³⁶ A. M. Ali, H. Kobayashi, T. Inokuma, Ali Al - Hajry, Morphological, luminescence and structural properties of nanocrystalline silicon thin films, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 1027.
- ²³⁷ S. Chuang, C. Battaglia, A. Azcatl, S. McDonnell, J. S. Kang, X. Yin, M. Tosun, R. Kapadia, H. Fang, R. M. Wallace, and A. Javey, MoS₂ P - type Transistors and Diodes Enabled by High Work Function MoO_x Contacts, *Nano Lett.* 14 (2014) 694 1337.
- ²³⁸ Y. L. Huang, Y. Chen, W. Zhang, S. Y. Quek, C.-H. Chen, L.-J. Li, W.-T. Hsu, W.-H. Chang, Y. J. Zheng, W. Chen, and A. T. S. Wee, Bandgap tunability at single-layer molybdenum disulphide grain boundaries, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6298.
- ²³⁹ M. S. Diop, H. Y. Ba, N. Thiam, I. Diatta, Y. Traore, M. L. Ba, El H. Sow, O. Mballo, G. Sissoko, Surface Recombination Concept as Applied to Determinate Silicon Solar Cell Base Optimum Thickness with Doping Level Effect, *World Journal of Condensed Matter Physics* 04 (2019) 10.
- ²⁴⁰ G, Namkoong, J, Kong, M. Samson, I. - W. Hwang, K. Lee, Active layer thickness effect on the recombination process of PCDTBT:PC71BM organic solar cells, *Organic Electronics* 14 (2013) 74.
- ²⁴¹ M. S. Diop, H. Y. Ba, N. Thiam, I. Diatta, Y. Traore, M. L. Ba, El H. Sow, O. Mballo, G. Sissoko, Surface Recombination Concept as Applied to Determinate Silicon Solar Cell Base Optimum Thickness with Doping Level Effect, *World Journal of Condensed Matter Physics* 04 (2019) 10.

-
- ²⁴² G, Namkoong, J, Kong, M. Samson, I. - W. Hwang, K. Lee, Active layer thickness effect on the recombination process of PCDTBT:PC71BM organic solar cells, *Organic Electronics* 14 (2013) 74.
- ²⁴³ W. Jung, Zastosowanie funkcji Lamberta do wyznaczania parametrów złącza p-n, *ELEKTRONIKA* 9/2012.
- ²⁴⁴ S. K. Pradhan, Bo Xiao ,A. K. Pradhan, Enhanced photo - response in p - Si/MoS₂ heterojunction - based solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 144 (2016) 117.
- ²⁴⁵ Jun H. K., Careem M. A., Arof A. K., Quantum dot - sensitized solar cells - perspective and recent developments: A review of cd chalcogenide quantum dots as sensitizers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 22 (2013) 148.
- ²⁴⁶ J. - H. Kim, S. Bae, B. K. Min, Impact of Absorber Layer Morphology on Photovoltaic Properties in Solution - Processed Chalcopyrite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 34.
- ²⁴⁷ N. A. Jadhav, P. K. Singh, H. W. Rhee and B. Bhattacharya, Effect of variation of average pore size and specific surface area of ZnO electrode (WE) on efficiency of dye - sensitized solar cells, *Nanoscale Res Lett.* 9 (2014) 575.
- ²⁴⁸ Z. - Q. Zhou, F. Hu, W. - J. Zhou, H. - Y. Chen, L. Ma, Ch. Zhang and Ming Lu, An Investigation on a Crystalline - Silicon Solar Cell with Black Silicon Layer at the Rear, *Nanoscale Res Lett.* 12 (2017) 623.