

OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor: Ing. Hana Benešová
Název: **Příprava a analýza tenkých křemíkových vrstev pro tandemové fotovoltaické články**
Obor: Elektroenergetika
Oponent: Prof. Ing. Vítězslav Benda, CSc, ČVUT – FEL Praha

Předložená disertační práce Ing. Hany Benešové je psána v českém jazyce. Obsahuje 189 stran (z toho 160 stran odborného textu). Úprava práce je na úrovni požadované pro disertační práci.

Cílem předložené disertační práce je studium depozice tenkých vrstev amorfního hydrogenizovaného křemíku a mikrokryсталického křemíku metodou PECVD, určení vlastností deponovaných vrstev pomocí různých experimentálních metod a posoudit vhodnost deponovaných vrstev pro tandemové fotovoltaické články s vyvozením závěrů pro praxi, Konstatuji, že cíle práce jsou disertabilní a téma je aktuální, přestože první tenkovrstvé tandemové články na bázi hydrogenovaného křemíku byly realizovány již před 20 lety.

Výsledky výzkumu byly publikovány ve 22 publikacích, převážně jako příspěvky na konferencích, 4 publikace jsou registrovány ve WoS, bez citací. Bylo by vhodné doplnit podíl doktoranda na publikacích s více spoluautory. Výsledky práce nebyly publikovány v zahraničních impaktovaných a recenzovaných časopisech.

Úvodem práce je podán rozbor vývoje spotřeby elektrické energie a potřeby využití sluneční energie. Ve druhé kapitole je provedeno stručné zhodnocení současného stavu fotovoltaiky a stručným popisem technologie fotovoltaických článků z krystalického křemíku. Třetí kapitola je věnována stanovení cílů práce. Ve čtvrté kapitole jsou stručně popsány tenkovrstvé fotovoltaické články (tzv. II. generace). Pátá kapitola je věnována problematice tenkovrstvých tandemových článků na bázi hydrogenizovaného křemíku. Šestá kapitola je věnována problematice depozice tenkých křemíkových vrstev metodou PECVD, návrh experimentu a popis přípravy vzorků. V sedmé kapitole je proveden rozbor použitých experimentálních technik, použitých pro stanovení vlastností deponovaných vrstev. V osmé kapitole jsou soustředěny výsledky měření parametrů deponovaných vrstev v závislosti na aplikované technologii (vliv složení směsi reagujících plynů) a jsou diskutovány výsledky měření. Devátá kapitola je věnována rekapitulaci dosažených výsledků, přínosů disertační práce a možnostem využití těchto výsledků při pokračování vývoje tandemových fotovoltaických článků. Seznam použité literatury obsahuje 86 odkazů.

Použitý způsob zpracování je typický pro materiálové obory: fyzikální rozbor problematiky; volba metody, diskuse použitelnosti, popis měřicích zařízení, měření na vhodně zvoleném souboru vzorků a zpracování naměřených výsledků. Z tohoto hlediska nemám ke způsobu zpracování připomínky.

Po formální stránce mám připomínky jednak k nejednoznačnosti použitých symbolů (symbol E je používán jak pro energii, tak pro elektrické pole), některým používaným jednotkám (jednotky cps, cts, torr, kcal, Å nepatří do soustavy SI), a dále pak k použité terminologii. Řada použitých termínů odporuje terminologii používané v české literatuře (např. „počet rekombinací nosičů náboje“, „životnost nosičů náboje“ a některé další), některé

použité symboly nejsou nikde vysvětleny (např. Θ ve vztahu II.3.) Je škoda, že se autorka neseznámila s některou z publikací v češtině, zabývající se problematikou fyziky polovodičů a polovodičových struktur (např. H. Frank, *Fyzika a technika polovodičů*, SNTL, Praha 1990), aby se seznámila rovněž s obvyklou českou terminologií. Kromě toho často používá v různých kapitolách různé označení stejného objektu. Z tohoto hlediska je formální stránka předložené práce na mezi únosnosti pro disertační práci.

K předložené práci mám dále následující věcné připomínky.

Úvodem je proveden rozbor vývoje spotřeby energie a vývoje v oblasti využívání sluneční energie, spíše popularizující formou.

Ve druhé kapitole má být rozebrán současný stav fotovoltaiky. Autorka vysvětluje princip funkce fotovoltaického článku, diskutuje parametry jako jsou elektrický a optický zakázaný pás. Tato část je zpracována na velmi nízké úrovni. Postrádám vztahy, popisující voltampérovou charakteristiku fotovoltaického článku z náhradního obvodu na obr.9, a kvantitativní popis vlivu konstrukčních parametrů na parametry fotovoltaického článku. Postrádám rozbor paralelního a sériového spojení fotovoltaických článků na V-A charakteristiku výsledného spojení; je to velmi důležité pro definování limitujících faktorů pro tandemové články, na které je práce zaměřena. V další části kapitoly je technologie fotovoltaických článků a modulů z krystalického křemíku (tzv. I. generace FV článků). K popisu této technologie používá literaturu starší 10 let, která nepopisuje současný stav technologie fotovoltaických článků z krystalického křemíku. Domnívám se, že by vzhledem k velmi rychlému vývoji v této oblasti bylo vhodné použít novější materiály.

Ve třetí kapitole jsou stanoveny cíle disertační práce. Konstatování, že je třeba se věnovat aplikovanému výzkumu je poněkud vágní, protože v této oblasti probíhá intenzivní aplikovaný výzkum na mnoha pracovištích na světě již od devadesátých let. Oblast, vybraná pro výzkum zaměřený na získání původních výsledků, by měla být přesněji specifikována.

Ve čtvrté kapitole je stručně popsána struktura tenkovrstvých fotovoltaických článků. K odstavci 2.1 připomínám, že existence oblasti s vestavěným elektrickým polem je nutnou podmínkou pro vznik fotoelektrického jevu. Prognóza vývoje a ceny fotovoltaických modulů na obr. 17 a obr. 27 pocházejí z roku 2005 a v současné době je skutečná situace podstatně jiná, podíl modulů na bázi amorfního křemíku na celkové výrobě klesl na zhruba 2% celkové produkce. Postrádám podrobný rozbor funkce TCO ve struktuře článků a vliv této vrstvy na charakteristiky článků..

Pátá kapitola je zaměřena na problematiku tandemových fotovoltaických článků (termín „tandémová fotovoltaika“ považuji za problematický). Struktura a funkce těchto článků je vysvětlována pouze z hlediska vyššího využití slunečního spektra kombinací absorbujících materiálů. V odstavci 3.1.1.1. je použit termín „pohyblivostní pás“- je to nesprávný překlad termínu „mobility gap“ – pohyblivostní mezera. V odstavci 3.2 postrádám porovnání vlastností jednotlivých TCO. V odstavci 4 by měl být vysvětlen malý přírůstek účinnosti po připojení mikrokrytalického článku na článek z amorfního křemíku.

Šestá kapitola je zaměřena na depozici tenkých křemíkových vrstev, zejména metodou PECVD. Obsahuje popis depozičního zařízení, přípravu substrátů a depozice tenké vrstvy. Není přesně uvedeno složení plyné směsi během depozice (byl použit argon ve všech případech?). rovněž není zdůvodněno, proč nebylo např. použito ředění $R=20$ pro přípravu ještě amorfních vrstev, ani není zdůvodněna doba depozice vrstev. Jestliže bylo pro každou použitou technologii připraveno 6 vzorků, v tabulce by měla být uvedena průměrná tloušťka a rozptyl. Bylo by vhodné diskutovat vliv substrátu; v reálném technologickém procesu budou

vrstvy deponovány na TCO, což může ovlivnit např. proces nukleace. Bylo by rovněž vhodné zdůvodnit volbu teploty substrátu při depozici vrstev.

Sedmá kapitola je věnována stanovení parametrů deponovaných vrstev při využití zařízení, kterými je pracoviště vybaveno. UV-Vis spektroskopie pomocí přístroje SPECORD210 BU s využitím softwaru jak dodávaného s přístrojem, tak vyvinutého na pracovišti (chybí příslušné odkazy). Z naměřených hodnot jsou provedeny závěry o tloušťce deponovaných vrstev a o optické šířce zakázaného pásu. Na základě údajů v tabulce 8 na str. 88 je učiněn závěr, že tloušťka vrstvy se s rostoucím ředěním zvětšuje. Jak ale plyne z tabulky 3 na str. 68, doba depozice rostla s použitým ředěním a depoziční rychlost se s rostoucím ředěním snižuje. Graf na obr. 67 by měl smysl, pokud by doba depozice byla stejná. Při stanovení efektivní optické šířky zakázaného pásu by bylo vhodné diskutovat použitelnost vztahu (VII.62), protože tento stav je založen na periodicitě mřížky v krystalu o dostatečně velkém počtu částic. V případě nanokrystalů či amorfního polovodiče nemusí být předpoklady pro platnost tohoto vztahu splněny.

Druhou použitou metodou studia parametrů vrstev je spektroskopická elipsometrie s využitím elipsometru SENTECH SE850. Pomocí elipsometrie byly stanoveny parametry absorpční koeficient, extinkční koeficient, index lomu, extinkční koeficient, penetrační hloubku a šířku zakázaného pásu. Hodnoty indexu lomu, získané různými metodami se výrazně liší (až o 30%), přičemž hodnoty jsou udávány v tabulkách tab.9 a tab.13 na šest platných číslic. Postrádám u použitých metod vyhodnocení neurčitosti s ohledem na přesnost měření a počtu operací s nepřesnými čísly při zpracování dat (v případě penetrační hloubky jsou v tabulce 8 udávány hodnoty na 8 platných číslic).

Třetí použitou metodou je Fourierova infračervená spektroskopie. S využitím FTIR spektrometru NICOLET 380 byly studovány podíly jednotlivých SiH_x v realizovaných vrstvách. Parametry určené z IR spekter jsou v tabulce 17 udávány jako číslo obsahující 9 číslic. Bylo by třeba rozбором neurčitosti stanovení podílu jednotlivých typů hydridů použitou metodou.

Čtvrtou použitou metodou analýzy realizovaných vrstev je Ramanova spektroskopie. Měření byla prováděna pomocí DXR Ramanova mikroskopu. Naměřené hodnoty byly využity ke stanovení podílu amorfni a krystalické fáze v deponovaných vrstvách. Ramanova spektroskopie je relativně přesná metoda, nicméně je otázka, zda uvádění krystalinity s přesností na 7 platných číslic v tab. 22 je oprávněné; opět chybí rozbor neurčitosti výsledků měření.

Pátou použitou metodou byla rentgenová difrakce. Pomocí difraktometru PANanalytical X'Pert Pro doktorandka stanovila průměrnou velikost krystalitů a její závislost na poměru zředění.

V osmé kapitole je uveden přehled výsledků analýz v tabulce Tab. 25. výsledky jsou dále komentovány. Výsledky jsou uváděny s přesností až na osm platných číslic bez rozboru neurčitosti. Bez komentáře je např. záporná hodnota transmitance pro UV záření. V grafech závislosti parametrů na ředění na obr. 98, obr. 103, obr. 117 a obr.131 je lokální minimum při $R = 60$. Postrádám komentář k této experimentálně zjištěné skutečnosti.

V deváté kapitole jsou shrnuty přínosy disertační práce. Nesouhlasím s tvrzením, že práce přináší ucelený teoretický přehled o problematice tandemových struktur, jak již bylo uvedeno v komentáři k obsahu druhé kapitoly. Velmi problematické je tvrzení o závislosti tloušťky vrstvy na ředění, protože z údajů v tabulce 3 vyplývá pokles depoziční rychlosti s rostoucím ředěním. Vzhledem k tomu, že problematice depozice vrstev amorfního a mikrokrytalického křemíku je věnována ve světě velká pozornost od devadesátých let, a

fotovoltaické moduly na bázi tandemu amorfního a mikrokrystalického křemíku jsou již řadu let sériově vyráběny, postrádám porovnání naměřených výsledků s údaji v literatuře a bližší specifikaci cíle. Závěry pro využití poznatků pro přípravu tandemových článků jsou velmi vágní.

Seznam použité literatury obsahuje 86 titulů, pouze 5 z nich je z období 2010 až 2012.

Závěr

Předložená disertační práce je výsledkem rozsáhlé experimentální činnosti doktorandky při přípravě tenkých vrstev amorfního a mikrokrystalického křemíku metodou PECVD a měření parametrů připravených vrstev pomocí pěti různých experimentálních metod. Získaná data jsou cenná pro posouzení technologických možností v oblasti zvoleného typu substrátu a zvolené teploty substrátu. Je možno konstatovat, že jádro disertace obsahuje některé původní závěry využitelné v praxi a publikované v rámci odborných konferencí. Z tohoto hlediska je práce v souladu s §47, bod 4 zákona č. 111/98 Sb. Na druhé straně, v práci je řada nedostatků, z nichž některé jsou relativně závažné a které je třeba v průběhu obhajoby podrobně diskutovat.

Předloženou práci doporučuji k obhajobě.

V Praze, 30.4.2014


Prof. Ing. Vítězslav Benda, CSc.

ČVUT v Praze, Fakulta elektrotechnická

Prof. Ing. Jaroslav Jerhot, DrSc, ZČU-FEL-KET

Oponentní posudek dizertační práce

Název práce: Příprava a analýza tenkých křemíkových vrstev
pro tandemové fotovoltaické články

Dizertantka: Ing. Hana Benešová

Předložená dizertace vznikla na Katedře elektroenergetiky a ekologie v rámci studentského vědeckého grantu SGS-2012-047. Obsahuje 9 kapitol a má 190 stran. Značně překračuje doporučený rozsah dizertace a recenzent ujišťuje, že tak rozsáhlou práci dosud k posouzení nedostal. To však by nebylo podstatné, kdyby tomuto rozsahu odpovídal obsah. Autorka si v každém případě uškodila, neboť cenné výsledky utopila ve slovním balastu.

Již úvodní kapitoly obsahují spoustu irelevantních informací často se spornými, resp. chybnými závěry. Nerad bych se pouštěl do polemiky o vývoji spotřeby energie a zejména podílu fotovoltaiky. Už současný stav je výsledek lobbingu a s ekonomikou a trhem nemá nic společného. Tam, kde do výnosů vstupuje násobná dotace, ekonomické múzy ztichnou. A když má navíc výrobce zajištěný stoprocentní odběr toho, co vyrobí, pak tu máme sladký sen každého podnikatele, ale i výsměch tržnímu mechanismu. To jistě není vina autorky, ovšem mělo by mít určitý vliv na aktuálnost práce, poněvadž popisovaný stav zůstat nemůže, nemá-li dojít ke kolapsu ekonomiky z důvodů předražené energie. V další kapitole se rozsáhle, místy až poeticky pojednává o Slunci. Jediná pro tuto práci důležitá informace je jaderná fúze a s ní spojený hmotový defekt. To je však na str.19 podáno zdrcující způsobem: čtyři vodíky nedají jedno hélium ani náhodou.

Rovněž následující zajímavosti, o polovodičích, že jsou např. typu N a P, nebo přímé a nepřímé se s cíly práce zcela mýjí. K cílům dizertace se tak dostáváme až na str. 37, a ty jsou už stanoveny rozumně. Kdyby práce začala někde tady, ušetřila by se spousta nepřijemností. I následující popis vývoje solárních článků je zasvěcený a zde plně opodstatněný. Také zacílení na tandemové články je správné.

Vlastní přínos dizertantky je v kapitolách VI-VIII a je rozdělen na depozici tenkých vrstev amorfního resp. mikrokystalického křemíku a na následná měření na těchto vrstvách. Zde bych mimochodem uvítal hlubší teoretický

rozbor vlivu uspořádání na krátkou a dlouhou vzdálenost právě na kvalitu článků.

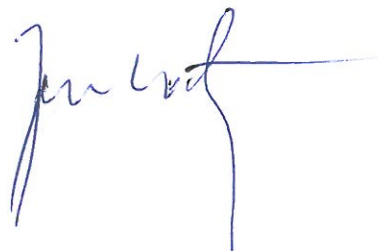
Měření zejména optická, která dizertanka provedla, jsou rozsáhlá. Zahrnují UV a IR spektroskopii, Ramanova spektra, elipsometrii i RG difrakci. Dá se říci, že změřila všechno, co se změřit dá. Jistě některá měření mají větší a jiná menší relevanci k problematice, je to však ohromný přínos. A byl by ještě větší, kdyby byly vypointovaněji předloženy. Takto jsou potopeny mezi známými fakty. Nepochopím, co v této fázi práce dělají Maxwellovy rovnice v obou tvarech: jistě s prací souvisejí, ale ony souvisejí v elektrotechnice vlastně se vším. Co se týká presentace jednotlivých měření, pak se dizertantka zcela minula žánrem. Tohle je dizertace a ne výzkumná zpráva či dokonce laboratorní deník. Detailní popisy použitých přístrojů by se zamhouřením oka byly přijatelné, kdyby tyto byly významněji modifikovány, to však není tento případ. Navíc výsledky jsou uváděny až třikrát: tabulky, jednotlivé grafy a pak graf souhrnný. Rozhodující je právě společný graf, ze kterého lze dojít k jistým interpretacím, ostatní patří nejvýše do příloh. Musím však zopakovat, že množství informací zde uložených je mimořádné. To mně však vede k jednomu dotazu. Jsou všechny činnosti od depozice vzorků, přes všechna měření, programů pro vyhodnocení a interpretace dílem autorky a jaká pak byla pomoc osazenstva pracoviště Nové technologie, kterým korektně v úvodu děkuje?

V závěru se autorka vrací k cílům práce a lze s ní jen souhlasit, že tyto byly splněny .

Nyní ještě k publikacím výsledků. Jejich seznam zahrnuje 22 položek, takže co se týká kvantity plná spokojenost. Kvalitativně je to trochu horší. Není tu jediný impaktovaný časopis, většina článků je publikovaná ve sbornících různých domácích konferencí a všichni víme, jak to v takových případech často bývá s oponenturou. Navíc některé uvedené názvy navozují dojem, že jde o články přehledové či dokonce populárně vědecké. Publikace však jistě budou při obhajobě k dispozici a autorka dostane možnost ukázat, kde jsou její výsledky uloženy.

Tím už vlastně předjímám závěrečné stanovisko: dizertaci k obhajobě doporučuji. Mám sice mnoho připomínek, ale ty nutno brát jako náměty do diskuse. A po úspěšné obhajobě doporučuji i udělení vědecké hodnosti PhD.

V Plzni, 23.4.2014



Posudek práce ing. H.Benešové „Příprava a analýza tenkých křemíkových vrstev pro tandemové fotovoltaické články“.

Tenké vrstvy z amorfního a mikrokrystalického křemíku mohou být využity pro konstrukci tandemových slunečních článků s účinností přes deset procent. Pokrytím všech střeš takovými články lze získat větší množství energie, než kolik vyprodukují tuzemské elektrárny. Z tohoto hlediska považuji téma disertační práce za velmi významné pro obor „Elektroenergetika“.

Uchazečka připravila sérii vrstev a-Si:H a mc-Si a provedla na nich měření optické propustnosti na spektrometru UV-vis, měřila spektra s Fourierovským a Ramanovým spektrometrem, elipsometrem a zkoumala rtg. difrakci. Měření pečlivě vyhodnocovala a zjišťovala rozdíly v obsahu vodíku a kyslíku a podíl krystalické a amorfni fáze v jednotlivých vrstvách a velikost krystalitů v souvislosti s technologií přípravy. Určovala také šířku zakázaného pásu, avšak bez měření reflexe. Postrádám elektrická měření, protože vodivost vrstev je pro sluneční články velmi podstatná. Metoda konstantního fotoproudu by dokázala zmapovat koncentraci stavů v zakázaném pásu. Dále by bylo vhodné měřit pohyblivost nosičů a difúzní délku minoritních nosičů. Chybí vlastnosti vrstev nadopovaných na typ P a N.

Přestože uchazečka věnovala práci na dané problematice jistě velké úsilí a určitě i mnoho času, její výsledky nejsou nové. Na uvedených materiálech se pracuje v FzÚ AV ČR v Praze již dlouhá léta a dosahují tam významných výsledků. Škoda, že je autorka necituje.

Práci je nutno vytknout neobratné, nepřesné a chybné formulace především v kapitole II. a V., například:

Str.24 ...počet uvolněných elektronů nezávisí na vlnové délce záření

...jeho transportu do vodivostní oblasti (jedná se o elektron při vnějším fotoefektu)

Str.25...Vzdálenost párů elektron-díra musí být vždy menší, než je difúzní délka....

Str.29 Obr.18 není vhodný pro vysvětlení pásové struktury Si. Hustota stavů probíhá opravdu takto?

Str.32 co jsou „nízké teploty?“

Str.33 Vysvětlení funkce přechodu P-N je matoucí, obr.22 je chybně.

Str.44 definice tandemových článků: jde pouze o spojení PIN diod a proč se nevyužívají heteropřechody?

Str.46 definice driftové délky

Str.79 „Vliv vlnové délky na posun absorpční hrany“.

Jazyková úroveň: autorka se místy vyjadřuje velmi neobratně. Často používá nevhodně zájmena nebo spojení „Tauc zakázaný pás“, Urbach energie“ (str.50) atd.

Publikační činnost autorky zahrnuje poměrně velké množství (21) neimpaktovaných časopiseckých i knižních publikací včetně článků ve sbornících z tuzemských a zahraničních konferencí.

Navzdory uvedeným nedostatkům je třeba ocenit rozsah práce, která zahrnuje nejen technologii, ale i rozsáhlou diagnostiku připravovaných materiálů, a proto ji jako disertační práci k obhajobě doporučuji.

V Praze dne 23.4.2014

Doc.RNDr.Jiří Toušek, CSc.