

AUTOREFERAT

1. Imię i Nazwisko:

Michał Adam Borysiewicz

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

- Magister fizyki: Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki, kierunek: Fizyka, specjalność: Fizyka ciała stałego, 27.06.2007 r. Praca magisterska p.t. „Badania luminescencji czasowo rozdzielonej struktury GaN/AlGaIn”; opiekun: prof. dr hab. Roman Stępniewski, recenzent: prof. dr hab. Andrzej Wyszomleć, ocena: bardzo dobra
- Doktor nauk technicznych: Instytut Technologii Elektronowej, dziedzina: Nauki techniczne, dyscyplina: Elektronika, 18.06.2013 r. Rozprawa doktorska p.t. “Magnetron Sputter Deposition of Electronic Functional Materials: MAX Phases for Ohmic Contacts and Thin ZnO Films for Transparent Electronics” (Procesy rozpylania katodowego dla wytwarzania elektronicznych materiałów funkcjonalnych: faz typu MAX dla kontaktów omowych i cienkich warstw ZnO dla przezroczystej elektroniki) wykonana w Zakładzie Mikro- i Nanotechnologii Półprzewodników Szerokoprzerwowych Instytutu Technologii Elektronowej; promotor: prof. dr hab. Inż. Anna Piotrowska, recenzenci: prof. dr hab. Maciej Bugajski, prof. dr hab. Piotr Bogusławski. Praca wyróżniona decyzją Rady Naukowej Instytutu Technologii Elektronowej

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

3 września 2007 roku podjąłem pracę w Instytucie Technologii Elektronowej. Od początku do chwili obecnej pracuję w Zakładzie Mikro- i Nanotechnologii Półprzewodników Szerokoprzerwowych kolejno jako stażysta (od 3.09.2007 r.), asystent (od 1.01.2008 r.) i obecnie adiunkt (od 1.10.2013 r.).

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art.16 ust.2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) Jako **osiągnięcie naukowe** wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595, Dz. U. z 2005r. nr 164, poz. 1365 oraz Dz. U. z 2011r. nr 84, poz. 455), wskazuję jednotematyczny cykl 8 publikacji pt. „**Zwiększenie wydajności współczesnych przyrządów elektronicznych dzięki zastosowaniu innowacyjnych nanostrukturalnych funkcjonalnych elektrod z półprzewodników tlenkowych**”.

b) autorzy, tytuły publikacji, rok wydania, wydawnictwo:

HI-1. M.A. Borysiewicz, M. Wzorek, K. Gołaszewska, R. Kruszka, K.D. Pągowska and E. Kamińska,

Nanocrystalline sputter-deposited ZnMgO:Al transparent p-type electrode in GaN-based 385 nm UV LED for significant emission enhancement

(2015) Materials Science and Engineering B 200, 93÷98;

HI-1. M. Masłyk, M.A. Borysiewicz, M. Wzorek, T. Wojciechowski, M. Kwoka, E. Kamińska, **Influence of absolute argon and oxygen flow values at a constant ratio on the growth of Zn/ZnO nanostructures obtained by DC reactive magnetron sputtering**

(2016) Applied Surface Science 389, 287÷293;

HI-2. M.A. Borysiewicz, M. Gryglas-Borysiewicz, M. Maslyk, T. Wojciechowski, M. Wzorek, J. Kaczmarek, T. Wojtowicz and E. Kamińska

Room temperature sputter deposited catalyst-free nanowires with wurtzite/zinc blende ZnO superstructure and their application in electromechanical nanogenerators on polymer and paper substrates

(2017) Nanotechnology 28, 085204;

HI-1. M.A. Borysiewicz, S. Chusnutdinow, M. Wzorek, T. Wojciechowski

Dye-Aggregation Influence on Dye Sensitized Solar Cell Performance in Nanocoal ZnO-Based Thin Film Cells Sensitized with N-719 and Rose Bengal Dyes

(2016) Acta Physica Polonica A 130, 1187÷1189;

HI-2. M.A. Borysiewicz, S. Chusnutdinow, M. Wzorek and T. Wojciechowski

Efficiency Improvement in Co-sensitized DSSCs Through a Cascade Band Alignment of N-719 and Rose Bengal Dyes on Nanostructured ZnO Photoanodes

(2017) MRS Advances 1÷9, doi: 10.1557/adv.2017.111;

HI-1. M.A. Borysiewicz, M. Wzorek, M. Ekielski, J. Kaczmarek, T. Wojciechowski

Controlling the Nanoscale Morphology and Structure of the ZnO/MnO₂ System for Efficient Transparent Supercapacitors

(2017) MRS Communications doi: 10.1557/mrc.2017.16;

HI-2. M.A. Borysiewicz, M. Wzorek, M. Mysliwiec, J. Kaczmarek, M. Ekielski

MnO₂ ultrathin films deposited by means of magnetron sputtering: relationships between process conditions, structural properties and performance in transparent supercapacitors

(2016) Superlattices and Microstructures 100, 1213÷1220;

HI-3. M.A. Borysiewicz, M. Ekielski, Z. Ogorzałek, M. Wzorek, J. Kaczmarek, and T. Wojciechowski

Highly transparent supercapacitors based on ZnO/MnO₂ nanostructures

(2017) RSC Nanoscale doi: 10.1039/C7NR01320E, przyjęte do druku.

Oświadczenia współautorów publikacji, potwierdzające ich indywidualny wkład w powstanie dorobku znajdują się w załączniku nr.5

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Wzrastające społeczne zużycie energii napędzane rozwojem nowych technologii przesyłania i wyświetlania danych, coraz częściej wykorzystywanych w urządzeniach elektroniki osobistej (smartfonach, urządzeniach noszonych na ciele) jak również wzrost popularności konceptu Internetu Rzeczy skutkują wzrostem zapotrzebowania na urządzenia o podwyższonej wydajności energetycznej, nowe rodzaje urządzeń do pozyskiwania i magazynowania energii jak również urządzenia o nowej funkcjonalności. Te trendy stanowiły motywację dla podjęcia prac nad poprawą wydajności wybranych współczesnych urządzeń elektronicznych takich jak diody elektroluminescencyjne (DEL) UV, ogniwa fotoelektrochemiczne (DSSC) oraz przezroczyste superkondensatory, których wyniki zostały opublikowane w pracach wybranych do osiągnięcia. Zagadnienia stanowiące osiągnięcie mogą zostać podzielone na cztery części:

1. zwiększenie wydajności DEL UV opartych na GaN dzięki opracowaniu przezroczystej w zakresie UV przewodzącej elektrody opartej na nanostrukturalnie złożonym układzie poczwórnym (ZnMgO:Al) (publikacja HI-1);

2. wykorzystanie pionierskich środków kontroli procesu reaktywnego magnetronowego rozpylania katodowego dla kontrolowania morfologii osadzanych nanostruktur Zn i ZnO (publikacje HII-1÷2);
3. zwiększenie sprawności ogniw fotoelektrochemicznych opartych na ZnO dzięki zastosowaniu innowacyjnych nanostrukturalnych fotoanod o kaskadowym układzie poziomów energetycznych barwników (publikacje HIII-1÷2);
4. opracowanie nowego rodzaju wysoko przezroczystych superkondensatorów o wysokiej pojemności w oparciu o elektrody z nanostruktur ZnO i MnO₂ (publikacje HIV-1÷3).

Dla każdego z badanych przyrządów zastosowano indywidualne strategie dla zwiększenia wydajności. Opisano je szczegółowo we wprowadzeniu do każdego podrozdziału, jednakże można wyróżnić dwa wspólne aspekty każdej z nich: (1) wykorzystanie wyjątkowych własności nanostrukturalnych półprzewodników tlenkowych dla zaprojektowania wysoko wydajnych elektrod oraz (2) poszerzanie granicy wiedzy w zakresie techniki współczesnego magnetronowego rozpylania katodowego dla wytwarzania unikalnych form materiałowych.

Wspólnym mianownikiem badanych przyrządów jest wymóg aby elektrody posiadały zdefiniowany stopień przezroczystości lub złożoności nanoskalowej w przypadku przyrządów dla pozyskiwania i magazynowania energii. Biorąc pod uwagę przezroczystość, światowym standardem w zakresie przezroczystych elektrod przewodzących jest tlenek indowo-cynowy (ITO). Jednakże ze względu na ograniczone zasoby indu oraz zagadnienia związane ze strategiczną kontrolą nad złożami indu, wysoce pożądane jest wprowadzenie elektrod pozbawionych indu. Jednym z najbardziej obiecujących kandydatów dla zastąpienia ITO jest ZnO i jego stopy ze względu na swoją prostą przerwę energetyczną o regulowanej szerokości, wysoką transmisję optyczną oraz możliwość wydajnego domieszkowania na typ n, jak również powszechną dostępność. Ponadto zdolność ZnO do tworzenia nanostruktur pozwala na wytwarzanie przezroczystych nanostrukturalnych ZnO, które mogą być dekorowane związkami organicznymi albo nieorganicznymi w celu dostosowania własności opartych na nim elektrod do potrzeb przyrządów do pozyskiwania energii (np. barwniki w DSSC) czy magazynowania energii (MnO₂ w superkondensatorach).

Chociaż perspektywy dla zastosowania nanostruktur z półprzewodników tlenkowych w nowych rodzajach przyrządów są ekscytujące, większość prac nad opracowaniem tego typu nanostruktur opiera się na technikach o skali laboratoryjnej, podczas gdy zastosowanie wielkoskalowej techniki wzrostu mogło by doprowadzić do szybszej komercjalizacji. Współczesna technika magnetronowego rozpylania katodowego może stać się techniką umożliwiającą dokonanie przełomu w tego rodzaju zastosowaniach, co mamy nadzieję wykazać w prezentowanym osiągnięciu. Technika magnetronowego rozpylania katodowego, chociaż niedawno rozpowszechniona w obszarze badań nad półprzewodnikami tlenkowymi długo była uważana za bardzo prostą metodę, odpowiednią dla osadzania jednorodnych cienkich warstw magnetycznych i metalicznych, kontaktów elektrycznych, pokryw antyodbićowych, pokryw o niskiej emisyjności, wytwarzania niektórych rodzajów ogniw słonecznych (Cu-In-Ga-Se) czy twardych pokryw. Rozwój prac nad cienkimi warstwami ZnO dla zastosowań elektronicznych osadzanych tą techniką, umożliwiającą prowadzenie szeroko zakrojonych badań nad ich kontrolowanym domieszkowaniem czy niedawne włączenie technologii wytwarzania amorficznych cienkich warstw In-Ga-Zn-O w proces komercyjnego wytwarzania wyświetlaczy pozwoliły na zmianę paradygmatu w zakresie postrzegania techniki magnetronowego rozpylania katodowego. Obecnie zrozumiałe staje się, że magnetronowe rozpylanie katodowe pozwala na precyzyjną kontrolę złożoności nanoskalowej osadzanych warstw i ich własności poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu osadzania i zastosowanych materiałów oraz dzięki zachowaniu wysokiej czystości związanej z techniką próżniową. Zjawiska te są wciąż nowe i prace mające na celu wyjaśnienie nowych rodzajów mechanizmów wzrostu pozwalają na dalsze rozwijanie tej techniki.

W prezentowanej pracy przeanalizowano wymagania stawiane przyrządom w zakresie poprawy ich wydajności i zbadano granice możliwości magnetronowego rozpylania katodowego w celu otrzymania pożądaných z punktu widzenia tych wymagań własności osadzanych półprzewodników tlenkowych. W zbiorze publikacji wykorzystano reaktor rozpylania katodowego najwyższej klasy, Surrey NanoSystems y 1000C. Dla utrzymania wysokiej czystości procesów i wytwarzanych warstw, reaktor wyposażono w służę załadowniczą, pompę kriogeniczną oraz stosowano materiały tarcz o czystości 4N oraz gazy procesowe o czystości 6N. Dzięki odpowiedniemu układowi zaworów, mierników próżni i przepływu gazów, umożliwiono niezależną kontrolę zarówno przepływów gazów procesowych jak i całkowitego ciśnienia w komorze. Zastosowanie czterech współogniskowych katod o średnicy 75 mm, zasilanych w trybie stałoprądowym, impulsowym oraz przy częstotliwości radiowej (RF) umożliwiły osadzanie różnych materiałów od przewodników, poprzez półprzewodniki po izolatory. Wbudowane przyrządy diagnostyczne jak sonda Langmuira, optyczny spektrometr emisyjny oraz elipsometr w połączeniu z kontrolą komputerową w czasie rzeczywistym pozwoliły na zbadanie własności plazmy podczas osadzania jak również zagwarantowały wysoki stopień kontroli nad procesem oraz zapewniają jego stabilność.

HI. Zwiększenie wydajności DEL UV opartych na GaN dzięki opracowaniu przezroczystej w zakresie UV przewodzącej elektrody opartej na nanostrukturalnie złożonym układzie poczwórnym (ZnMgO:Al)

Źródła światła ultrafioletowego

Źródła światła ultrafioletowego (UV) są istotne dla wielu codziennych zastosowań, m. in. w ochronie przed fałszerstwami, utwardzaniu żywic w przemyśle pokryć, medycynie dentystycznej i estetycznej, kosmetyce, oczyszczaniu wody i powietrza jak również w działalności badawczo-rozwojowej. Najczęściej wykorzystywanym obecnie źródłem światła UV jest lampa rtęciowa. Jednakże ze względu na wysokiej zużycie energii oraz zagrożenia toksykologiczne związane z używaniem i składowaniem lamp zawierających rtęć, podejmowane są wysiłki na celu zastąpienia tej technologii wydajnymi i nietoksycznymi źródłami światła UV opartymi na ciele stałym. Azotek galu (GaN) i jego związki stanowią grupę materiałową wybraną do takich zastosowań dzięki ich szerokiej przerwie energetycznej, możliwości inżynierii przerwy energetycznej oraz dojrzałości technologii niebieskiej diody elektroluminescencyjnej (DEL) [1]. W ostatnich latach działania mające na celu opracowanie wysokowydajnych DEL UV opartych na GaN odnoszą znaczne sukcesy [2]. Zademonstrowano wysokiej mocy DEL dla promieniowania o długości fali 280 nm [3], 222 nm [4] a nawet 210 nm [5]. Równocześnie, nawet w przypadku DEL UV o dłuższych długościach fal (> 365 nm) przeprowadzane są intensywne prace nad zwiększeniem wydajności, skupiające się nie tylko na epitaksji struktur azotkowych i ich geometriach ale również na opracowaniu nowych reflektorów, doprowadzeń elektrycznych, kontaktów, warstw rozpraszających prąd czy metod pasywacji i teksturyzacji powierzchni. Działania te są wciąż dalekie od zakończenia [6].

Stan wiedzy w zakresie elektrod do p-GaN dla DEL UV

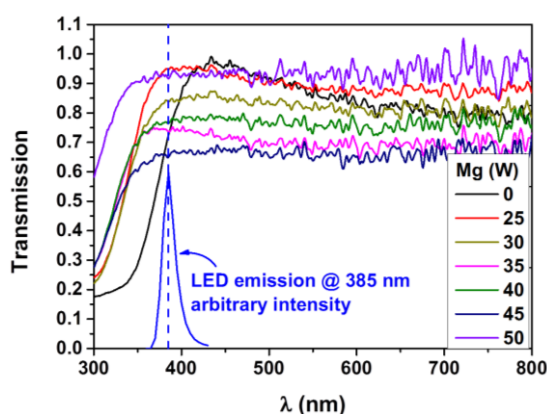
Jednym z istotnych czynników ograniczających wydajność ekstrakcji światła w pionowych strukturach DEL jest brak powszechnie stosowanych przezroczystych elektrod dla wierzchniej warstwy półprzewodnika, umożliwiających emisję światła przez jak największą powierzchnię. Gdy warstwą wierzchnią jest warstwa p-GaN, kontaktem stosowanym standardowo ze względu na swoje bardzo niskie rezystywności właściwe jest warstwa Ni/Au. Taki kontakt jest jednakże nieprzezroczysty w zakresie UV, co powoduje konieczność stosowania małych powierzchni kontaktowych. Takie rozwiązania mogą prowadzić do niejednorodnego przepływu prądu powodującego lokalne problemy z przegrzewaniem i degradacją diody. Można wytwarzać warstwy Ni/Au o grubości pojedynczych nanometrów, co czyni je częściowo przezroczystymi w pożądanym zakresie promieniowania [7,8], jednakże tak cienkie warstwy są bardzo delikatne, co powoduje problemy związane z niezawodnością i montażem. Inne podejście polega na strukturyzacji kontaktów metalicznych w formę siatki, która zwiększy pole kontaktu, jednocześnie pozostawiając odkryte duże obszary dla uzyskania średniej przezroczystości całej elektrody [9]. Najprostszym koncepcyjnie podejściem było by zastosowanie cienkiej warstwy elektrody kontaktowej, przezroczystej w zadanym obszarze widmowym. Prowadzone są takie prace dotyczące przezroczystych tlenków przewodzących, w szczególności z wykorzystaniem ITO [10] jak również tlenku cynku (ZnO) domieszkowanego glinem [11] czy galem [12,13]. ITO posiada krawędź absorpcji w pobliżu 300 nm, co czyni je gotowym do tego typu zastosowań. ZnO posiada z kolei krawędź absorpcji w okolicy 365 nm, co powoduje że jego przezroczystość w zakresie UV jest ograniczona. Jednakże ZnO posiada trzy istotne przewagi nad ITO. Po pierwsze, możliwe jest poszerzenie przerwy energetycznej ZnO na drodze wytworzenia roztworu stałego z Mg, co umożliwia przesunięcie krawędzi absorpcji nawet do 281 nm (4.45 eV) [14]. Po drugie, ZnO wykazuje wyższą stabilność termiczną niż ITE. Wreszcie, ze względów ekonomicznych, materiały powszechnie występujące na świecie jak ZnO są preferowane niż materiały oparte na indzie, gdy ich osiągi są porównywalne lub lepsze. Przezroczysta elektroda ZnMgO domieszkowanego Al (ZnMgO:Al) była już badana w ogniwach słonecznych opartych na Cu(In,Ga)Se₂, gdzie zwiększyła sprawność ogniwa dzięki umożliwieniu absorpcji ultrafioletowej części światła słonecznego [15]. Publikacja HI-1

prezentuje nasze badania nad poprawą wydajności DEL UV opartych na GaN poprzez zastosowanie przezroczystej w zakresie UV przewodzącej elektrody opartej na nanostrukturalnie złożonym układzie poczwórnym (ZnMgO:Al).

Przezroczyste i przewodzące cienkie warstwy tlenkowe o nanokrystalicznej strukturze ZnMgO:Al (HI-1)

Cienkie warstwy ZnMgO:Al osadzono na drodze równoczesnego rozpylania tarcz ZnO:Al oraz Mg. Tarcza ZnO:Al miała skład 98 % wag. ZnO i 2 % wag. Al_2O_3 i była rozpylana przy mocy 150 W w trybie stałoprądowym (DC). Moc podawana na tarczę Mg zmieniano od 25 W do 50 W DC z krokiem 5 W dla kontroli zawartości Mg w osadzanych warstwach. Dla porównania, osadzono również warstwę bez Mg. Wszystkie warstwy miały grubości 100 nm.

Wszystkie warstwy wytworzone w eksperymencie były przezroczyste w zakresie widzialnym oraz dla 300-400 nm (por. Rys. HI.1). Stopień przezroczystości na plateau jak i położenie krawędzi absorpcji było zależne od zawartości Mg w warstwie. Zauważalne jest przesunięcie krawędzi absorpcji w stronę krótszych fal dla wszystkich warstw zawierających Mg, w porównaniu z ZnO:Al. Ponadto, widoczny jest wzrost transmisji przy 385 nm z 73% dla ZnO:Al do 92% dla ZnMgO:Al osadzanego przy 25W Mg. Jest to długość fali jaką posiada promieniowanie z DEL UV zastosowanej w dalszych częściach eksperymentu. Dla warstw osadzanych przy wyższych mocach podawanych na Mg krawędź absorpcji przesuwają się w stronę krótszych fal, jednakże nie w sposób płynny.



Rys. HI.1. Widma transmisji optycznej dla wytworzonych warstw ZnMgO:Al dla różnych zawartości Mg. Ponadto, wykreślono bezwymiarowy profil natężenia emisji dla badanej DEL.

Zachowanie to nie jest zgodne z oczekiwanym płynnym przesunięciem krawędzi absorpcji wraz ze wzrostem zawartości Mg, które ma miejsce w przypadku podstawiania przez Mg miejsc Zn w sieci krystalicznej ZnO. Ponadto, spadek transmisji na plateau dla próbek osadzanych przy mocach Mg w zakresie 25-45 W jest nieoczekiwany. Obserwacje te skłaniają ku hipotezie, że Mg nie podstawia się w podsięci Zn, ale tworzy metaliczne wytrącenia zmniejszające przezroczystość warstw. Hipoteza ta zostanie udowodniona z wykorzystaniem danych z Rutherfordowskiej spektroskopii jonów rozproszonych wstecz (RBS). Skład chemiczny oszacowany na podstawie RBS dla wybranych próbek zawarto w Tabeli HI.1.

Tabela HI.1. Skład chemiczny wybranych warstw określony na podstawie badań RBS, wraz z obliczonymi z pomiarów transmisji stosunkami $x^T = \text{Mg}/(\text{Zn}+\text{Mg})$, % Mg podstawionych w podsięci Zn, różnicami pomiędzy całkowitą zawartością Mg i Mg w podsięci Zn, Δ_{Mg} .

Moc na tarczy Mg (W)		0	25	45	50
RBS	$\text{Mg}/(\text{Zn}+\text{Mg})$	0.00	0.22	0.32	0.34
	% at. Mg	0.0	11.3	15.8	16.1
	% at. Zn	44.9	39.0	33.8	30.7
	% at. O	51.2	47.1	47.1	50.0
	% at. Al	3.5	2.3	3.0	2.9
	% at. Ar	0.4	0.3	0.3	0.3

Transm.	x^I	0.00	0.13	0.18	0.24
	% at. Mg	0	6.5	8.9	11.2
	Δ_{Mg}	0	4.8	6.9	4.9

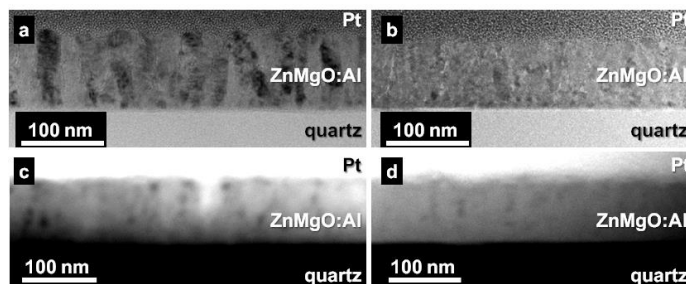
Ponieważ tylko Mg podstawiające Zn skutkuje przesunięciem krawędzi absorpcji w stronę krótszych fal widocznym w pomiarach transmisji, łatwo można na ich podstawie określić procent atomowy takich atomów Mg poprzez przemnożenie składu chemicznego określonego z RBS przez stosunek $Mg/(Zn+Mg)$ wyznaczony z pomiarów transmisji. Wobec czego, różnica pomiędzy całkowitą zawartością Mg i Mg w podsieci Zn, Δ_{Mg} , może być rozumiana jako ilość Mg w wytrąceniach.

Wyraźny wzrost transmisji plateau dla próbki osadzonej przy 50 W Mg wraz z wysoką zawartością tlenu w warstwie w stosunku do warstw osadzanych przy niskich mocach Mg, mogą zostać wytłumaczone przez tworzenie się inkluzji dielektryka MgO zamiast Mg. Nie jest jednakże jasne dlaczego takie przejście może mieć miejsce, ponieważ ilość Mg w warstwach jest jeszcze większa niż poprzednio co mogło by skutkować wytworzeniem jeszcze większych wytrąceń Mg. Ta hipoteza jest jednakże potwierdzana przez pomiary rezystancji powierzchniowej, które wykazują bardzo niskie, prawie równe rezystancje powierzchniowe $\sim 30 \Omega/\square$ (odpowiadające niskiej rezystywności $30 \text{ m}\Omega\text{cm}$) dla warstw ZnMgO:Al osadzanych przy mocach 25-45 W Mg oraz rezystywność $> 10 \text{ M}\Omega/\square$ dla próbki osadzonej przy mocy 50 W Mg.

Wstępne badania struktury krystalicznej przeprowadzone z zastosowaniem techniki dyfrakcji promieniowania X (XRD) wykazały że w przypadku warstwy ZnO:Al występuje oczekiwany wzrost w kierunku [0001] z widoczną pojedynczą linią dyfrakcyjną (0002). Jednakże wraz z dodatkiem Mg, natężenie tej linii znacznie spadło a jej szerokość wzrosła, co wskazuje na wystąpienie znacznego nieporządku w warstwach, podobnego do obserwowanego w losowo ułożonych nanokrystalitach. Normalnie gdy zbyt dużo MgO jest wprowadzane do warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$, należy spodziewać się wystąpienia dwóch osobnych faz materiałów [14]. Próg dla stosunku Mg do Zn + Mg, poniżej którego dochodzi do podstawiania Zn przez Mg wynosi 0.43 [14], znacznie więcej niż zawartość Mg w badanych warstwach. Zostało sprawdzone że z zastosowaniem naszego reaktora rozpylania katodowego możliwe jest wytworzenie warstw ZnMgO o jednej orientacji [0001] przy podobnej zawartości Mg, wyraźniejszych liniach dyfrakcyjnych i 90% przezroczystości w plateau, co wskazuje na brak wystąpienia wytrąceń metalicznych. Ostatecznie, ogólnie wiadomo, że ZnO ma tendencję do wzrostu w mikrostrukturze kolumnowej z osią c prostopadłą do podłoża [16]. Istnieją także doniesienia o ZnMgO domieszkowanym Ti [17], Sb [18] i As [19] wytwarzanym techniką rozpylania katodowego, które zachowują teksturę [0001]. Biorąc to pod uwagę, sugerujemy że obecność aluminium w warstwach jest czynnikiem prowadzącym do wzrostu zdeorientowanego, jednakże dokładny mechanizm pozostaje niejasny. Granica rozpuszczalności Al w ZnO wynosi ok. 3 % at., co jest tożsame z zawartością w badanych próbkach. Przesycenie Al prowadzi do wystąpienia wytrąceń Al_2O_3 [20] zaburzających heksagonalną strukturę warstwy. Podobny mechanizm może mieć miejsce tutaj, gdzie wytworzenie małych ilości Al_2O_3 prowadzi do frustracji krystalicznej i dezorientacji. Jednakże nie znaleziono w chwili obecnej mechanizmu łączącego ten mechanizm ze zmianami w koncentracji Mg.

Zastosowano obrazowanie transmisyjnym mikroskopem elektronowym (TEM) w celu znalezienia śladów wytrąceń innych faz krystalicznych w osadzanych warstwach. Na Rys. Hl.2.a i b przedstawiono obrazy przekrojów TEM dla warstw ZnMgO:Al o stosunkach $Mg/(Zn+Mg)$ równych odpowiednio 0.22 i 0.32 – czyli dla warstw o najwyższym i najniższym plateau w transmisji, oczekując że ewentualne wystąpienie wytrąceń Mg będzie odpowiedzialne za ten efekt. Warstwa o niższej zawartości mg wykazuje lepiej zdefiniowaną strukturę kolumnową. Dla drugiej warstwy struktura kolumnowa jest słabo widoczna, natomiast występują małe zdeorientowane ziarna w całej objętości warstwy. Obrazowanie TEM w ciemnym polu (high angle annular dark field, HAADF) wykazuje niejednorodności

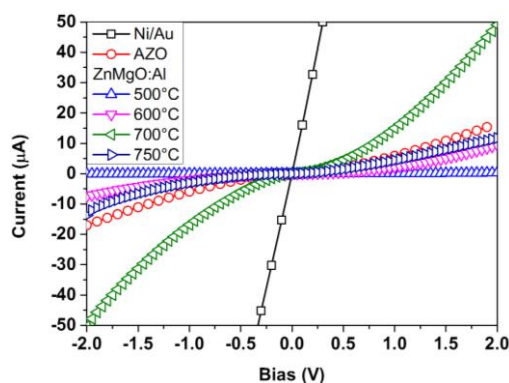
składu warstw (Rys. HI.2.c i d). Ciemniejsze punkty w warstwach reprezentują klastry atomów lżejszych niż jasnoszara większość warstwy. Ponieważ Mg jest drugim po tlenie najlżejszym pierwiastkiem w warstwie, można przyjąć że widoczne są wytrącenia Mg. Przeprowadzając numeryczną analizę obrazów HAADF w powiązaniu z danymi RBS wyznaczono procent atomowy Mg znajdującego się w wytrąceniach, równy 8 ± 2 at. % and 9 ± 2 at. % odpowiednio dla warstw ze stosunkami $Mg/(Zn+Mg)$ równymi 0.22 i 0.32. Wartości te są w zgodzie z danymi z Tabeli HI.1.



Rys. HI.2. Obrazy TEM i HAADF cienkich warstw ZnMgO:Al osadzonych przy 25 W (a, c) i 45 W (b, d) mocy Mg. Pt jest osadzane podczas preparatyki próbek do badań TEM.

Nanokrystaliczne warstwy ZnMgO:Al jako wydajne przezroczyste elektrody dla DEL UV opartych na GaN (HI-1)

Ze względu na najwyższy współczynnik transmisji optycznej w rejonie emisji DEL oraz niską rezystywność warstwy, do testów w kontaktach do p-GaN oraz w strukturze DEL (por. Rys. 4.a) wybrano warstwę ZnMgO:Al osadzoną przy 25 W mocy na katodzie Mg. Pierwszym krokiem było zbadanie zachowania złącza ZnMgO:Al/p-GaN. Technika lift-off wytworzyła struktury kołowe dla badań charakterystyk kontaktu z zastosowaniem metody linii transmisyjnej. Formowanie kontaktu było przeprowadzane w przepływie azotu, w zakresie temperatur od 300°C do 750°C i w czasie 30 sekund. Dla każdego kontaktu zmierzono charakterystyki prądowo-napięciowe (por. Rys. HI.3). Charakterystyki są symetryczne względem 0 i liniowe dla napięć < -1 V i > 1 V. W okolicy 0V charakterystyki nie są omowe. Ponieważ typowe napięcia pracy diody są większe niż 3V, można przyjąć że warstwa ta sprawdzi się jako elektroda kontaktowa dla p-GaN w omawianych diodach. Dla badanych kontaktów największy prąd przy polaryzacji 2 V zaobserwowano dla złącza formowanego w 700°C (49 μ A), wobec czego takie warunki wybrano do zastosowania w strukturze DEL. Porównując, kontakty z ZnMgO:Al wykazują wyższe rezystywności niż standardowe kontakty Ni/Au (352 μ A) ale niższe niż kontakty ZnO:Al (AZO) (17 μ A).

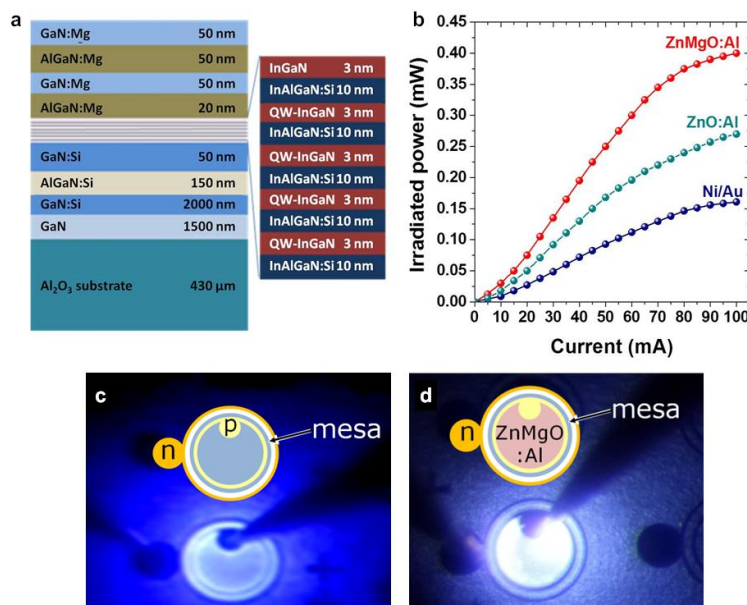


Rys. HI. 3. Charakterystyki I-V dla złącz ZnMgO:Al/p-GaN dla różnych temperatur formowania (trójkąty) wraz z charakterystykami dla złącz ZnO:Al/p-GaN (okręgi) i Au/Ni/p-GaN (kwadraty) wykorzystanymi do porównania w strukturze DEL.

Ostatecznie przygotowano trzy zestawy DEL: z pierścieniowymi elektrodami Ni/Au, kołowymi ZnO:Al oraz kołowymi ZnMgO:Al. Zastępując kontakty Ni/Au przezroczystymi elektrodami AZO umożliwiliśmy emisję światła z większej powierzchni DEL, zwiększając

wypromieniowaną moc (Rys. Hl.4.b) nawet mimo znacznie niższej niż w przypadku Ni/Au rezystywności kontaktu. Zastępując AZO przezroczystą elektrodą o energii przerwy dopasowanej do długości fali światła emitowanego przez DEL zwiększono wydajność przyrządu jeszcze bardziej, otrzymując dalszy wzrost natężenia światła. Moc wypromieniowana przy sterowaniu 100 mA prądem jest równa dla elektrody ZnMgO:Al 0.4 mW. W porównaniu z mocą 0.27 mW dla AZO i 0.16 mW dla kontaktów Ni/Au otrzymano wzrost o odpowiednio 148% i 250%. Dla DEL z elektrodą ZnMgO:Al gęstość wypromieniowanej mocy wyniosła 1.6 mW/sr, natomiast gęstość mocy skalowana powierzchnią DEL była równa 0.2 W/cm².

Obrazy DEL pracujących przy polaryzacji prądowej 50 mA dla elektrod pierścieniowych Ni/Au oraz kołowych ZnMgO:Al są pokazane odpowiednio na Rys Hl.4.c i d. W przypadku standardowego kontaktu Ni/Au, emisja światła skupiona jest w bezpośrednim sąsiedztwie metalizacji ze względu na największy przepływ prądu w tym obszarze. W przypadku przezroczystej elektrody kołowej, cała powierzchnia mesy pod elektrodą emituje światło.



Rys. Hl.4. a) struktura DEL wykorzystana w eksperymencie; b) moc wypromieniowana światła 385 nm w funkcji prądu sterującego dla DEL z elektrodami Ni/Au, ZnO:Al i ZnMgO:Al; fotografie oraz schematy powierzchni DEL z elektrodą pierścieniową Ni/Au (c) oraz z elektrodą przezroczystą ZnMgO:Al (d).

Zademonstrowano cienkie warstwy nowego nanostrukturalnie polikrystalicznego przezroczystego tlenku przewodzącego ZnMgO:Al o niskiej rezystywności 30 mΩcm, wytworzonego na drodze magnetronowego rozpylania katodowego w temperaturze pokojowej. Zazwyczaj warstwy ZnMgO, niezależnie od domieszkowania, wykazują kolumnową, teksturowaną strukturę z dominującą orientacją (0001), co ma również miejsce dla niedomieszkowanych warstw ZnMgO:Al wytwarzanych w naszym reaktorze. Prezentujemy wyniki wskazujące na udział Al w dezorientacji warstw. Udowadniamy obecność wytrąceń Mg w warstwach.

Stosując warstwy jako kołowe elektrody kontaktowe do p-GaN w DEL UV zamiast pierścieniowych kontaktów Ni/Au uzyskujemy 250% wzrost promieniowanej mocy. Porównując z ZnO:Al wzrost mocy wynosi 148%.

HII. Wykorzystanie pionierskich środków kontroli procesu reaktywnego magnetronowego rozpylania katodowego dla kontrolowania morfologii osadzanych nanostruktur Zn i ZnO

Osadzanie cienkich warstw ZnO techniką reaktywnego magnetronowego rozpylania katodowego

Powszechnie uważa się, że cienkie warstwy zarówno ZnO jak i Zn osadzone na drodze magnetronowego rozpylania katodowego będą zwartymi warstwami bez luk o mikrostrukturze kolumnowej. Jednakże ostatnio pokazaliśmy wbrew popularnej wiedzy [A8], że możliwe jest wytworzenie porowatych cienkich warstw Zn na drodze reaktywnego magnetronowego rozpylania katodowego tarczy Zn w trybie DC poprzez obniżenie całkowitego ciśnienia oraz odpowiedni dobór stosunków przepływów argonu do reaktywnego tlenu. Nanoporowate Zn rośnie przy osadzaniu przy ciśnieniu całkowitym 1.5 do 3 mTorr i średniej do niskiej zawartości tlenu w atmosferze opisywanej stosunkami przepływów Ar:O₂ równymi 10:2 albo 10:1. Dla wyższych przepływów tlenu albo ciśnień całkowitych wzrost warstw przechodzi we wzrost typowych kolumnowych warstw ZnO. W celu przekonwertowania otrzymywanych przez nas nanostruktur Zn w nanostruktury ZnO konieczne jest utlenienie ich temperaturze co najmniej 400°C.

Rozpoznając wysoki potencjał aplikacyjny tego typu nanostruktur we współczesnych przyrządach elektronicznych przeprowadzono badania mające na celu umożliwić kontrolę nanostrukturalnej morfologii wytwarzanych warstw Zn i ZnO.

W pracach stanowiących tą część osiągnięcia eksplorujemy koncept stabilizacji stosunku przepływów Ar:O₂ przy reaktywnym rozpylaniu Zn przy jednoczesnej zmianie bezwzględnych wielkości przepływów gazów i zbadaniu czy np. zestaw przepływów 3 sccm Ar i 0.3 sccm O₂ pozwoli na wytworzenie takich samych nanostruktur jak zestaw 30 sccm Ar i 3 sccm O₂. Dodawanie większych ilości gazu reaktywnego (O₂) do atmosfery podczas rozpylania reaktywnego tarczy metalicznej przy ustalonym przepływie gazu pracującego (Ar) spowoduje szybsze tworzenie się związków metal-gaz (tlenków) zarówno na powierzchni tarczy jak i na podłożu. Dodawanie zbyt wielkiej ilości gazu reaktywnego może doprowadzić do wygaszenia procesu rozpylania jeśli powstający związek słabo przewodzi prąd elektryczny. Z drugiej strony, dodawanie zbyt małej ilości gazu reaktywnego może doprowadzić do wytworzenia ciągłej metalicznej warstwy na podłożu. Takie dostrajanie stosunku przepływu (ciśnienia cząstkowego) gazu reaktywnego do gazu roboczego stanowi absolutne podstawy techniki reaktywnego magnetronowego rozpylania katodowego i umożliwia kontrolę własności osadzanych warstw. Pracując w zakresie unikalnych warunków procesowych prowadzących do wzrostu cienkich porowatych warstw, spodziewamy się, że nawet przy ustalonych stosunkach przepływów, zmiany w ich wartościach bezwzględnych mogą doprowadzić do istotnych zmian w procesie wzrostu warstw. Postanowiliśmy badać niezależnie dwa stosunki przepływów Ar do O₂ skutkujące wytwarzaniem warstw nanoporowatych – 10:1 i 10:2 aby opisać warunki niskiej i średniej zawartości tlenu w atmosferze.

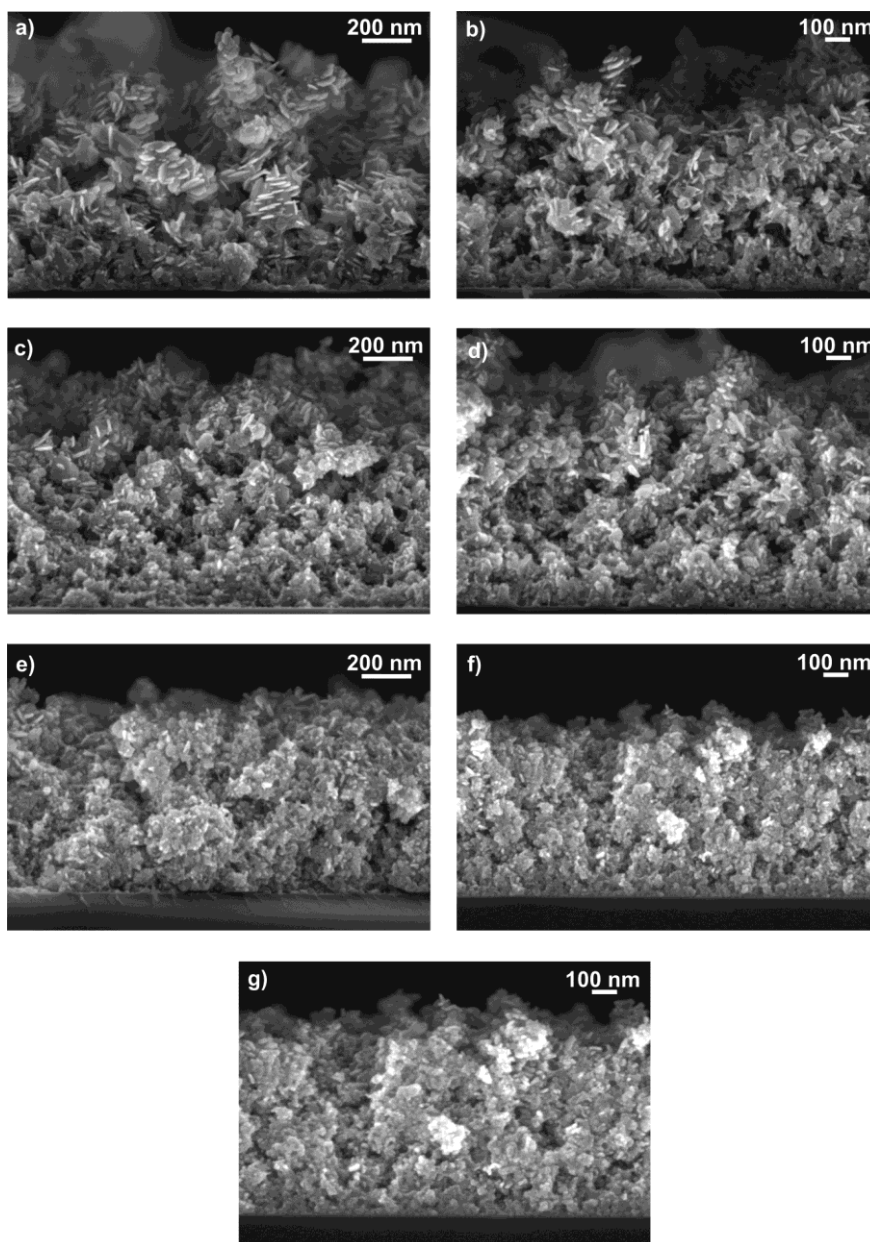
Publikacje HII-1÷2 prezentują nasz opis mechanizmu wzrostu cienkich nanoporowatych warstw Zn i ZnO w odpowiedzi na zmiany przepływów gazów przy ustalonym stosunku.

Model wzrostu cienkich nanoporowatych warstw Zn/ZnO (HII-1)

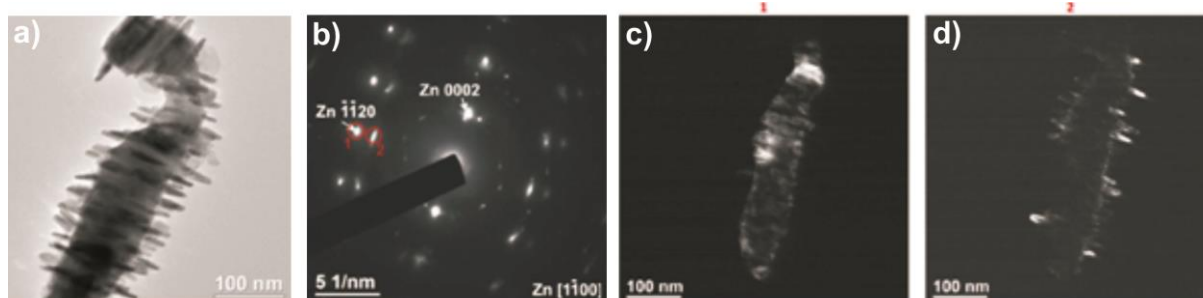
W pierwszej części skupiono się na pracy przy niskiej zawartości tlenu, wyznaczanych przez stosunek przepływów Ar:O₂ równy 10:1. Bezwzględne wartości przepływów Ar i O₂ były zmieniane od najniższego przepływu tlenu jaki można było ustabilizować (0.3 sccm) do 10-krotnie większego, co dało następujący zestaw przepływów Ar i O₂, odpowiednio w sccm: 3:0.3, 6:0.6, 8:0.8, 10:1, 15:1.5, 20:2 i 30:3.

Zaobserwowaliśmy, że morfologia warstw zmienia się w funkcji bezwzględnych wartości przepływów gazów. Warstwy bardziej gęste i porowate tworzą się dla wyższych przepływów, podczas gry morfologie dendrytowo-nanopłatkowe są obserwowane dla niższych przepływów (por. Rys. HII.1).

Zmniejszanie się rozmiarów krystalitów wraz ze wzrostem przepływów potwierdzono badaniami XRD. Wraz ze wzrostem przepływów linie dyfrakcyjne Zn ulegały zmniejszeniu i poszerzeniu, wskazując na zmniejszenie rozmiarów krystalitów.



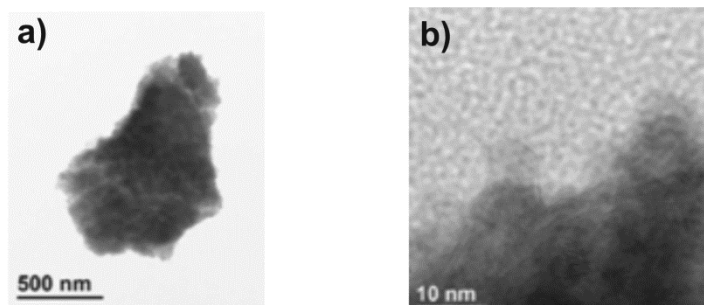
Rys. HII.1. Obrazy przełomów SEM dla nanoporowych warstw Zn osadzonych przy przepływach $\text{Ar}:\text{O}_2$ w sccm: a) 3:0.3, b) 6:0.6, c) 8:0.8, d) 10:1, e) 15:1.5, f) 20:2, g) 30:3.



Rys. HII.2. Obrazy TEM dla krystalitu Zn/ZnO osadzonego przy przepływie $\text{Ar}:\text{O}_2$ 3:0.3. a) obraz konwencjonalny, b) obraz SAED z oznaczonymi refleksami dla obrazowania w ciemnym polu, c) obraz w ciemnym polu Zn refleksu (-1-120), d) obraz w ciemnym polu ZnO refleksu (-1-120).

Obrazowanie TEM warstwy wytworzonej przy najniższych przepływach (Rys. HII.2) umożliwiło identyfikację struktur krystalicznych widocznych w obrazach skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Obrazy TEM pokazały struktury dendrytów pokryte sześciokątnymi płatkami. Obrazy dyfrakcji elektronowej z wybranych obszarów (selected area electron diffraction, SEAD) wykazały obecność zarówno Zn jak i ZnO w krystalicie. Stosując obrazowanie w ciemnym polu osobno dla refleksów (-1-120) Zn i ZnO wykazano, że dendryt posiada rdzeń Zn a jego powierzchnia jest pokryta cienką warstwą ZnO, a płatki są całkowicie ZnO.

Kryształy rosnące przy wysokich przepływach gazów charakteryzują się inną morfologią (por. Rys. HII.3). Stanowią klastry małych (o średnicach w zakresie dziesiątek nm) ziaren Zn połączonych razem. Ponownie, powierzchnia każdego ziarna jest pokryta skorupą ZnO.



Rys.. HII.3. Obrazy TEM dla pojedynczego nanokrystalitu Zn osadzonego przy przepływie Ar:O₂ równym 30:3. a) obraz konwencjonalny pokazujący duży krystalit złożony z małych nanokrystalitów, b) obraz z wyższym powiększeniem powierzchni krystalitu.

Badania mikrosondą (EDX) pokazują wzrost zawartości tlenu w warstwach ze wzrostem wartości przepływów gazów (por. tabela HII.1). Ten efekt może być związany z utlenianiem powierzchniowych coraz mniejszych ziaren, związanym z wzrostem całkowitego stosunku powierzchni (utlenionej) do objętości (częściowo nieutlenionej). Badania rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS) warstw z uwzględnieniem jedynie tlenu z wiązań Zn-O wykazują stosunek O:Zn bliski 0.7. Jednocześnie nie wykazują tak wyraźnych zmian jak w przypadku EDX, ponieważ w metodzie XPS sygnał jest zbierany z warstwy przypowierzchniowej, z głębokością informacji ~3 nm.

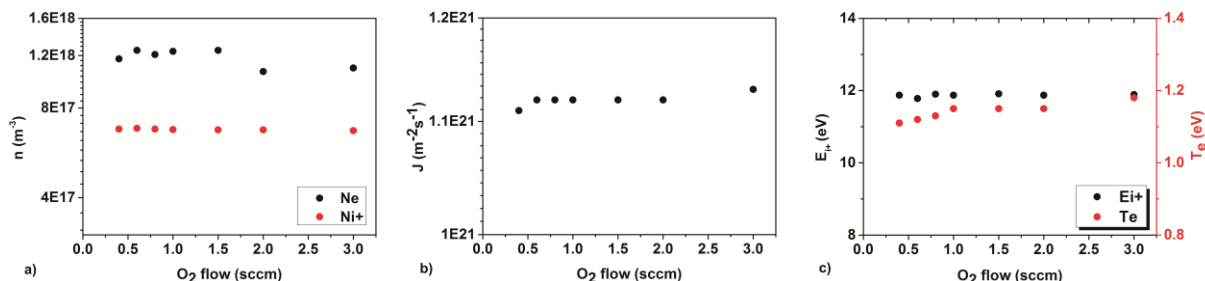
Tabela HII.1. Koncentracje atomowe wyznaczone przez EDX dla pierwiastków w warstwach. Dodatkowo pokazano stosunki O:Zn wyznaczone z EDX i XPS oraz rezystancja warstw.

Sccm Ar : sccm O ₂		3:0.3	6:0.6	8:0.8	10:1	15:1.5	20:2	30:3
EDX	C (at. %)	9.88	9.03	8.64	8.44	8.16	8.17	7.31
	O (at. %)	24.3	31.45	32.91	34.92	38.54	38.91	40.56
	Si (at. %)	7.83	5.03	4.46	4.04	2.77	1.96	1.34
	Zn (at. %)	58.00	54.50	54.00	52.60	50.54	50.97	50.80
	O:Zn	0.42	0.58	0.61	0.66	0.76	0.76	0.80
XPS	O:Zn	0.72	0.78	0.69	0.72	0.72	0.72	0.72
R (Ω/□)		2.9	7.3	11.8	26.6	320	998	1995

Własności chemiczne i morfologiczne warstw są w zgodzie z ich rezystancjami. Rezystancja rośnie wraz ze wzrostem przepływu, ponieważ w takim przypadku każde coraz mniejsze ziarno połączone staje się nie tylko granicą ziaren z sąsiadami ale również cienką powierzchniową warstwą ZnO zwiększającą barierę potencjału dla nośników prądu.

Wzrost nanostrukturalnych warstw Zn można w ogólności wytłumaczyć w oparciu o rozszerzony model strefowy struktury opisany przez Mahieu i in. [21] oraz o opis ewolucji struktury warstw polikrystalicznych w obecności zanieczyszczeń gazowych [22, 23]. Podobnie, jak w przypadku konwencjonalnej Strefy I.a, materiał docierający do podłoża ma zarówno relatywnie niską energię kinetyczną jak i wysoki strumień. Energia kinetyczna jest niska ponieważ materiał wybity z tarczy podlega wielu zderzeniom ze względu na wysoką gęstość plazmy zmierzoną przez nas poprzednio w tych warunkach wzrostu [A16]. Strumień

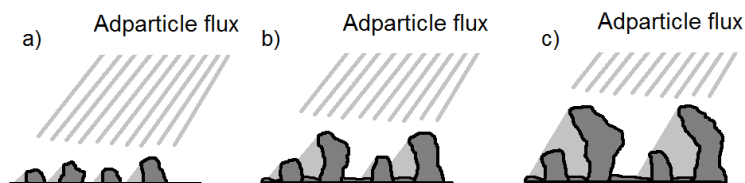
jest duży, ponieważ szybkości wzrostu warstw są znacznie większe niż dla osadzania cienkich warstw ZnO w tej samej komorze podczas reaktywnego rozpylania Zn przy większych przepływach tlenu. Własności plazmy dla zmienianych wartości przepływów zbadano z zastosowaniem sondy Langmuira. Strumień jonów, energia wybitych cząstek oraz gęstość plazmy nie wykazują istotnych zmian w funkcji zmian wartości przepływów (por. Rys. HII.4).



Rys. HII.4. Zmiany gęstości elektronów n_e oraz gęstości jonów dodatnich n_{i+} (a), strumień jonów (b) oraz energia elektronów i jonów (c) w funkcji zmian wartości przepływów wyrażonych wielkością przepływu tlenu.

Z tych danych wynika, że niezmiennie własności plazmy prowadzą do wzrostu warstw o strukturze porowatej, ale nie mają wpływu na morfologię warstw, obserwowaną w obrazach SEM, zatem wpływ na morfologię zależy od procesów chemicznych na froncie wzrostu.

Materiał docierający do podłoża tworzy stochastyczny rozkład krystalitów. Ich koalescencja jest ograniczona ze względu na niewystarczającą energię na dyfuzję nowych cząstek. Część tlenu zawartego w komorze próżniowej wbudowuje się w powierzchnię Zn. Warstwy powierzchniowe ZnO stanowią nowe źródła nukleacji krystalitów Zn, co zmniejsza lokalną prędkość wzrostu [22,24]. Krystality Zn rosną bardziej wydajnie zacieniając mniejsze ziarna (por. Rys. HII.5).

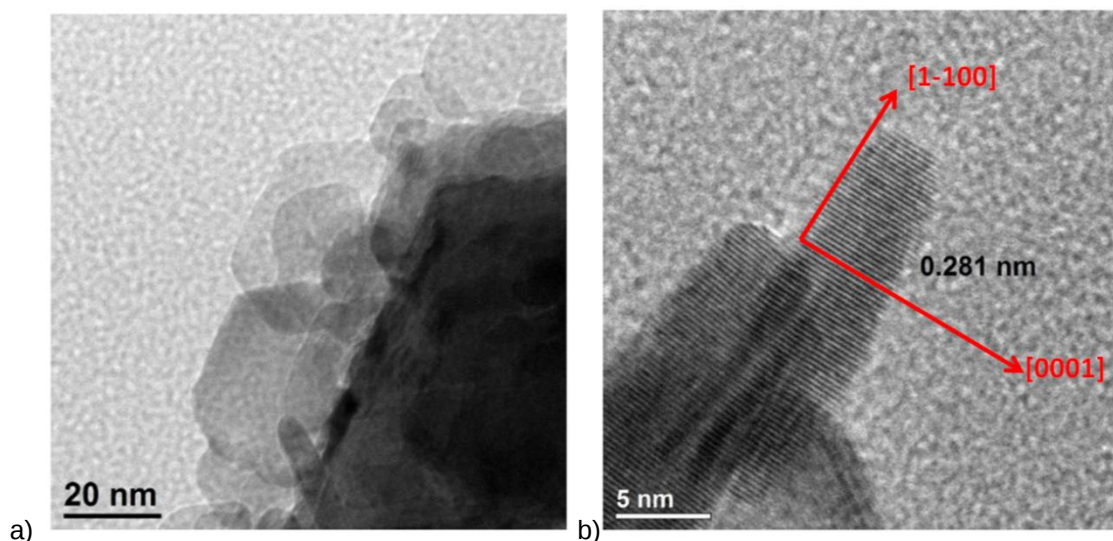


Rys. HII.5. Schematyczne przedstawienie wzrostu dendrytów. a) początkowe etapy wzrostu krystalitów, b) zdobywanie przewagi przez te krystality, które początkowo stają się najwyższe (stochastycznie), c) całkowite zacienienie sąsiadów. *Adparticle flux* – strumień cząstek z tarczy.

Krystality, które zaczynają zacieniać swoich sąsiadów szybko zyskują przewagę w wysokości ponieważ przechwytyują coraz większą ilość materiału w jednostce czasu i tym samym proces zacieniania staje się coraz bardziej wydajny. Warstwy takie mają dobrze zdefiniowaną morfologię dendrytową z dużymi, dobrze zdefiniowanymi gałęziami krystalitów. Gdy przepływy gazów są wysokie, więcej tlenu wbudowuje się w powierzchnię Zn, co prowadzi do silniejszej renukleacji krystalitów Zn. W skutek tego obserwowana morfologia przypomina zgrubne kolumny, składające się z bardzo małych ziaren o losowej orientacji, oddzielonych przerwami.

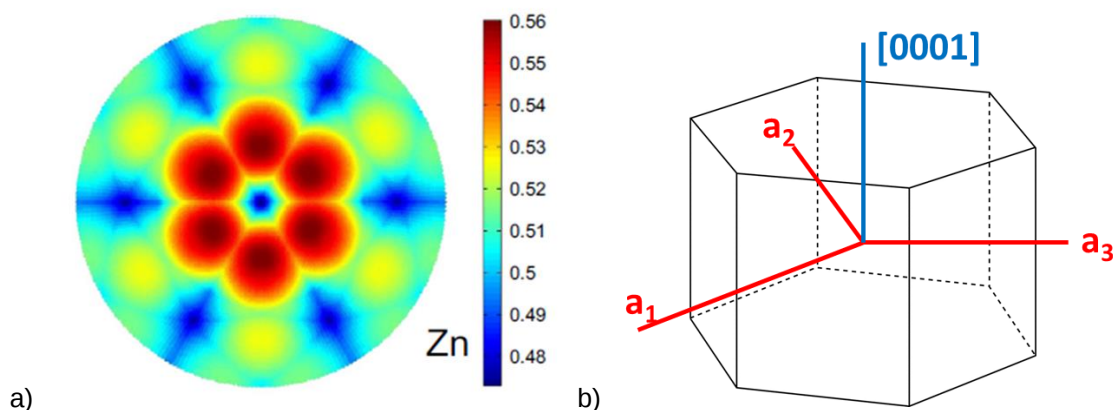
W celu wyjaśnienia wzrostu płatków ZnO obserwowanych przy niskich wartościach przepływów konieczna jest dodatkowa analiza. Obrazy SEM pokazują że wydajność tworzenia się płatków jest odwrotnie proporcjonalna do wartości przepływów gazów. Stawiamy hipotezę, że chociaż obserwujemy krystality ZnO, płatki te początkowo rosną jako Zn i ulegają utlenieniu w powietrzu atmosferycznym po wyjęciu warstw z reaktora. Taka warstwa tlenku samoistnego ma typowo grubość kilku nanometrów ze względu na samoograniczający się charakter tworzenia poprzez elektrostatyczną dyfuzję jonów metali opisaną przez model Cabera-Mott [25]. Grubość warstwy tlenku na powierzchni dendrytów

wynosi ok. 4 nm jak wynika z obrazów TEM (por. Rys. HII.6.a). Obrazy SEM wykazują, że płatki posiadają bardzo niewielki rozkład grubości (Rys. HII.1.a-c) a obraz TEM z boku jednego płatka wykazuje, że ich grubość wynosi ok. 7 nm w najgrubszym punkcie (por. Rys. HII.6.b). Ponieważ głębokość utleniania wynosi 4 nm od powierzchni, płatki o grubości 7 nm mogą łatwo zostać całkowicie utlenione do ZnO.



Rys. HII.6. a) Obraz TEM powierzchni dendrytu Zn pokrytego płatkami ZnO. Widoczna jest warstwa powierzchniowa ZnO o grubości 4 nm. b) wysokorozdzielczy obraz TEM z boku jednego z płatków.

Sam wzrost płatków Zn na dużych ziarnach Zn jest kontr intuicyjny. Można raczej oczekiwać, że bardziej korzystne energetycznie dla osadzanego materiału będzie dołączanie się w objętości dużego kryształu Zn w trzech wymiarach, ponieważ wytworzenie dodatkowych nanostruktur zwiększa energię powierzchniową. Ze względu na zerwane wiązania, powierzchnia ma większą energię niż materiał objętościowy, dlatego też taki proces nie jest korzystny energetycznie w warunkach równowagowych. Płatki obserwowane w eksperymencie mają duże powierzchnie (0001) o symetrii sześciokrotnej oraz cienkie ścianki boczne (10-10). Dla cynku płaszczyzny (0001) wykazują minimalną energię powierzchniową [26, 27]. Wobec czego, można rozumieć, że tworząc płatki wytwarzane są znaczne powierzchnie o niskiej energii, co może powodować minimalizować energię układu w przypadku blokady dyfuzji związanej z obecnością tlenu, jak wspomniano wcześniej. Kształt płatków zgadza się z teoretycznymi przewidywaniami równowagowego kształtu kryształu dla Zn [28] (por. Rys. HII.7).



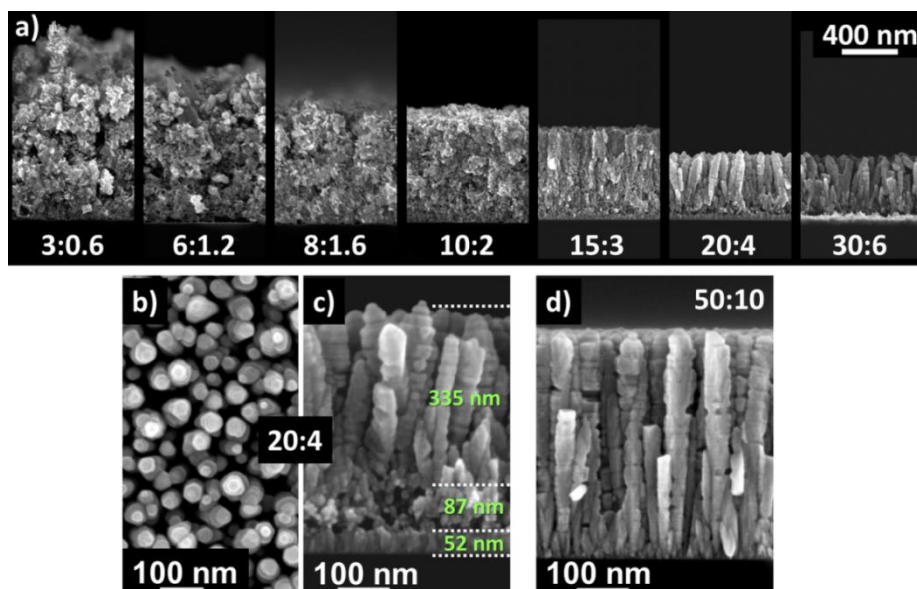
Rys. HII.7. (a) stereograficzne rzutowanie wzdłuż [0001] pokazujące anizotropię energii powierzchniowej Zn, w jednostkach Jm^{-2} . (b) Równowagowy kształt kryształu Zn. Źródło: [28].

Sam wzrost płatków musi być związany z pewnym stopniem dyfuzji materiału po powierzchni rosnącego dendrytu Zn. Nowe cząsteczki mają wystarczająco dużo energii na lokalną dyfuzję i znalezienie energetycznie korzystnego miejsca na powierzchni związanego z jakimś defektem, np. granicą ziaren, tworząc punkt zarodkowy dla płatka. Taki defekt może także być związany wytwarzaniem się lokalnych grup ZnO tworzących nowe miejsca zarodkowania Zn, jak opisano wcześniej. Jednocześnie energia materiału nie jest na tyle duża, aby umożliwić dyfuzję do sąsiedniego krystalitu. W przeciwnym wypadku uformowała by się zwarta warstwa bez luk. Gry płatki zaczynają rosnąć, przechwytyując część materiału docierającego z tarczy i powiększają się aż do zacielenia przez sąsiednie krystalinity.

Przejście od wzrostu Zn/ZnO do ZnO oraz formowanie się drutów ZnO (HII-2)

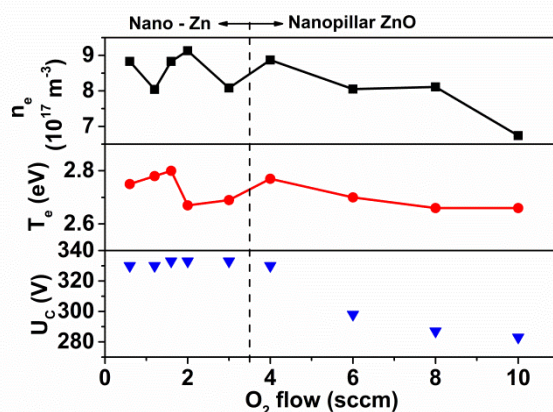
Drugą część eksperymentu przeprowadzono przy wyższej niż poprzednio zawartości tlenu – stosunek przepływów Ar:O₂ wynosił 10:2. Wartości przepływów argonu zmieniano w zakresie 3 – 50 sccm, a tlenu odpowiednio w zakresie 0.6 – 10 sccm.

Morfologia otrzymanych warstw widoczna jest na obrazach przełamów SEM na Rys. HII.8. Jak poprzednio, zmiany przepływów wpływają na morfologię. Dla najniższych przepływów, zaobserwowano sytuację podobną jak dla stosunku 10:1 z gałęziami nanokrystalitów utlenionych powierzchniowo, rozmiary których maleją przy zwiększaniu wartości przepływów. Zachowanie to jest jednakże różne dla wysokich wartości przepływów. Wraz ze wzrostem przepływów, grubość warstwy maleje i jednocześnie staje się ona gęstsza, chociaż wciąż jest rozgałęziona i polikrystaliczna. Dla stosunków 8:1.6 – 15:3 obserwujemy przejściowy obszar morfologii. Grubość warstw nie ulega znaczącym zmianom, ale warstwy zagęszczają się a ich morfologia zaczyna przypominać kolumny blisko powierzchni. Następnie, dla stosunków od 20:4 do 50:10 obserwowane są warstwy o strukturze nanodrutów. Materiał ten jest już całkowicie ZnO, jak wykazują pomiary EDX (54 % atomowe tlenu). Nanodrutu posiadają sześciokątny przekrój, wskazujący na wzrost wzdłuż osi c oraz mają strukturę warstwową. Nanodrutu są wyraźnie oddzielone od siebie i nie tworzą zwartej mikrostruktury kolumnowej (por. Rys. HII.8.b-d). Grubość warstw nie wykazuje istotnych zmian w funkcji stosunków przepływów, inaczej niż w przypadku warstw wytwarzanych w zakresie 3:0.6-8:1.6. Z drugiej strony, druty stają się średnio bardziej prostopadłe do podłoża wraz ze wzrostem wartości przepływów. Średnice drutów są w zakresie 34-60 nm dla wszystkich próbek i nie są zależne od wartości przepływów.



Rys. HII.9. Obrazy SEM warstw osadzonych przy stosunkach przepływów 10:2. a) przełomy warstw dla stosunków 3:0.6 do 30:6; b) widok powierzchni oraz c) przełom próbki 20:4; d) przełom próbki 50:10.

W celu dyskusji mechanizmów wzrostu przeprowadzono pomiary sondą Langmuira (por. Rys. HII.9).

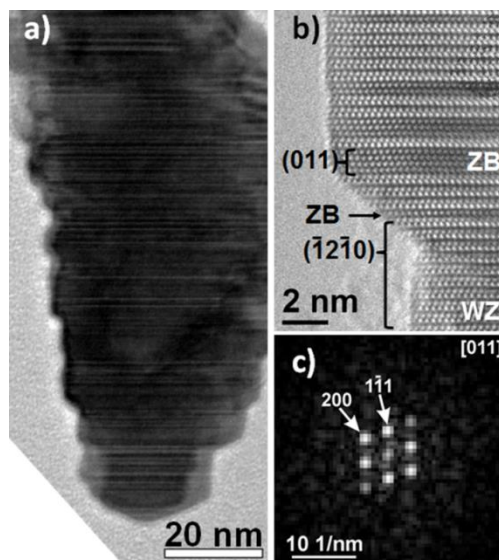


Rys. HII.9. Gęstość elektronów (n_e), temperatura elektronów (T_e) oraz napięcie katody (U_c) w funkcji przepływu tlenu dla stosunku przepływów 10:2.

Należy pamiętać, że pomiary sondą Langmuira opisują jedynie fizyczny proces wybijania atomów z tarczy i ponieważ stosowane jest reaktywne rozpylanie w obecności tlenu w dyskusji konieczne jest uwzględnienie również utleniania wybitego materiału na powierzchniach wzrostu. Zachowanie parametrów plazmy jest inne w obszarach parametrów odpowiadających wzrostowi nanostrukturalnego Zn oraz nanodrutów ZnO. W pierwszym, gęstość plazmy i napięcie katody są raczej stałe przy rosnących wartościach przepływu i wynoszą odpowiednio około $8.5 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ i 330 V. Sytuacja podobna jak w przypadku wzrostu przy stosunku 10:1 gdzie wartości gęstości były rozrzucone wokół $12 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ (por. Rys. HII.4). Temperatura elektronów także wykazuje niewielkie zmiany i wynosi ok. 2.73 eV. Wskazuje to na brak zmian w fizycznym mechanizmie rozpylania dla tego regionu, podobnie jak w przypadku stosunku 10:1. Zwiększając wartości przepływów powyżej 15:3 powoduje przejście w obszar wzrostu nanodrutów. W nim wszystkie parametry maleją monotonicznie. W ogólności wartości n_e i T_e pozostają w zakresie związanym ze wzrostem nanostrukturalnego Zn [A16]. Jednakże spadek gęstości elektronów może być związany ze spadkiem U_c podobnym do obserwowanego przy przejściu ze wzrostu nanostrukturalnego Zn do kolumnowego ZnO [A16] i wynikającym ze wzrostu utleniania powierzchni tarczy. W takim przypadku nie tylko Zn ale ZnO jest wybijane z powierzchni tarczy podczas procesu rozpylania. Ponieważ rosnące struktury są ZnO, należy zauważyć że zawartość tlenu w atmosferze jest wystarczająco duża, aby doprowadzić do utlenienia Zn na froncie wzrostu. Rozpatrując spadek T_e należy zauważyć, że w ogólności wysoka temperatura elektronów prowadzi do zwiększonej jonizacji rozpylanego materiału [29], zwiększając energię osadzonego materiału w polu elektrycznym między katodą a podłożem. Oznacza to, że materiał docierający do podłoża dla warstw osadzanych przy stosunkach 50:10 ma wyższą energię związaną z większą jonizacją elektronową niż dla 20:4. Jednakże trudno jest wyciągać wnioski jedynie z przebiegu T_e , ponieważ jej wartości w zakresie 20:4 – 50:10 są zbliżone do wartości w zakresie 3:0.6 – 15:3.

Obserwacja, że materiał ZnO nie tworzy ciągłych, zwartych warstw ZnO o morfologii kolumnowej może być intrygująca. Zjawisko to można wyjaśnić w oparciu o dwa efekty. Po pierwsze, różnica między wzrostem gęsto czy luźno upakowanych nanodrutów jest związana z różnicą w prędkościach wzrostu dla kierunków [-12-10] oraz [0001]. Jeśli różnica jest mała, przestrzenie między kolumnami będą coraz mniejsze aż do momentu koalescencji. Takie zagęszczenie może wystąpić w przypadku zmniejszenia prędkości wzrostu wzdłuż kierunku c przez podniesienie zawartości tlenu w atmosferze. Po drugie, kąt między osią katody a normalną do podłoża wynosi 20° , co oznacza, że strumień materiału wybijanego z tarczy także jest nachylony do podłoża. W takim przypadku, gdy wzrost w kierunku c jest najszybszy [30], następuje przechwycenie materiału przez front wzrostu i nie dostaje się on na boczne ściany ze względu na efekty cienia [31].

Wysokorozdzielcze obrazy TEM (HR-TEM) wykazały że nanodruty są pojedynczymi kryształami i posiadają strukturę naprzemiennych obszarów wurcytu (WZ) i blendy cynkowej (ZB) – tzw. superstruktura utworzona z ‘błędów ułożeń’ (ang. *stacking fault*), która była raportowana z zastosowaniem innych technik wzrostu [32] (por. Rys. HII.10). Warstwy ZB są w mniejszości i mają różne grubości od monowarstwy do kilku monowarstw. Warstwy ZB są szerokości całego kryształitu i nie występują dyslokacje ani lokalne wytrącenia. Obszary ZB i WZ zachowują epitaksjalne zależności a kierunek [0001] WZ jest równoległy do kierunku [111] ZB. Ponadto, widoczne są stopnie na bocznych ścianach nanodrutów, co jest charakterystyczne dla błędów ułożeń w drutach ZnO [33].



Rys. HII.10. a) Obraz TEM części pojedynczego nanodruta; b) zbliżenie HR-TEM na superstrukturę wurcytu/blendy cynkowej; c) transformata Fouriera obszaru ZB potwierdzająca strukturę ZB.

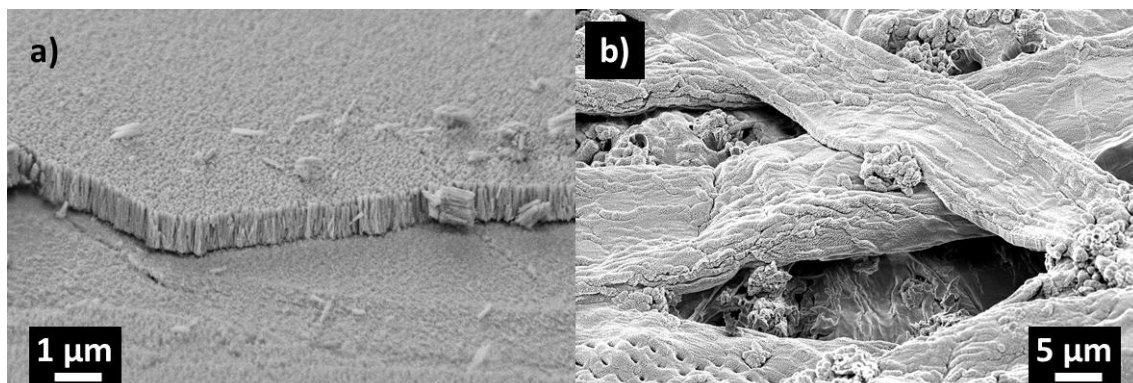
Obecność błędów ułożeń w kryształitach może być skutkiem większej niż konieczna dla równowagi wzrostu podaży kationów, podobnie jak zaobserwowano dla drutów InP [34]. Tutaj zwiększając zawartość tlenu przy ustalonym strumieniu Zn związanym ze stałą mocą podawaną na katodę, efektywnie dostarczane jest coraz mniej kationu Zn na front wzrostu. Analiza obrazów SEM, na których widać najgrubsze warstwy ZB, pozwoliła stwierdzić, spadek gęstości widocznych warstw ZB ze wzrostem przepływu tlenu.

Zintegrowane Generatory Macierzy Nanodrutów w oparciu o nanodruty ZnO osadzone w temperaturze pokojowej (HII-2)

Opisane powyżej odkrycie wzrostu nanodrutów ZnO w temperaturze pokojowej otwiera drogę do wielu interesujących zastosowań. Nanostruktury ZnO przyciągają znaczną uwagę ze względu na swoją aktywną chemicznie powierzchnię i łatwość w wytwarzaniu różnych nanostruktur półprzewodnikowych z zastosowaniem rozmaitych technik [35]. Nanostruktury te mogą być stosowane w ogniwach słonecznych, piezoelektrycznych konwerterach energii i wielu rodzajach sensorów. W szczególności, piezoelektryczne własności ZnO wykorzystano w zintegrowanych generatorach macierzy nanodrutów (Vertical Nanowire Array Integrated Generators – VINGs) konwertujących energię mechaniczną (wibracje, ciśnienie) na ładunek elektryczny dla nowego rodzaju przyrządów do przetwarzania energii [36], co wywołało istotne zainteresowanie naukowe. Przeprowadzono intensywne badania podstawowych własności piezoelektrycznych nanodrutów ZnO [37, 38] jak również opracowano nowe przykłady nanogeneratorów [39,40, 41]. Jednakże doniesienia o nanogeneratorach na podłożach papierowych są bardzo niewielkie i skupiają się na ścisaniu pojedynczych nanodrutów sondą mikroskopu sił atomowych [42]. Wobec tego zaprezentowaliśmy

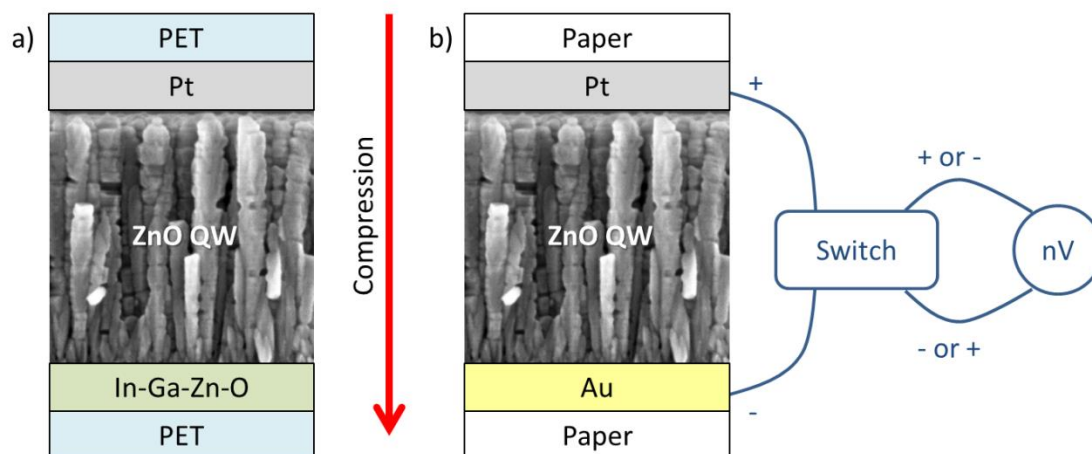
wielkoskalowy generator VING na podłożach papierowych i polimerowych, co opisano w publikacji HII-2.

Obrazy nanodrutów typu '20:4' osadzonych w temperaturze pokojowej na folii PET i papierze biurowym pokazano na Rys. HII.11.



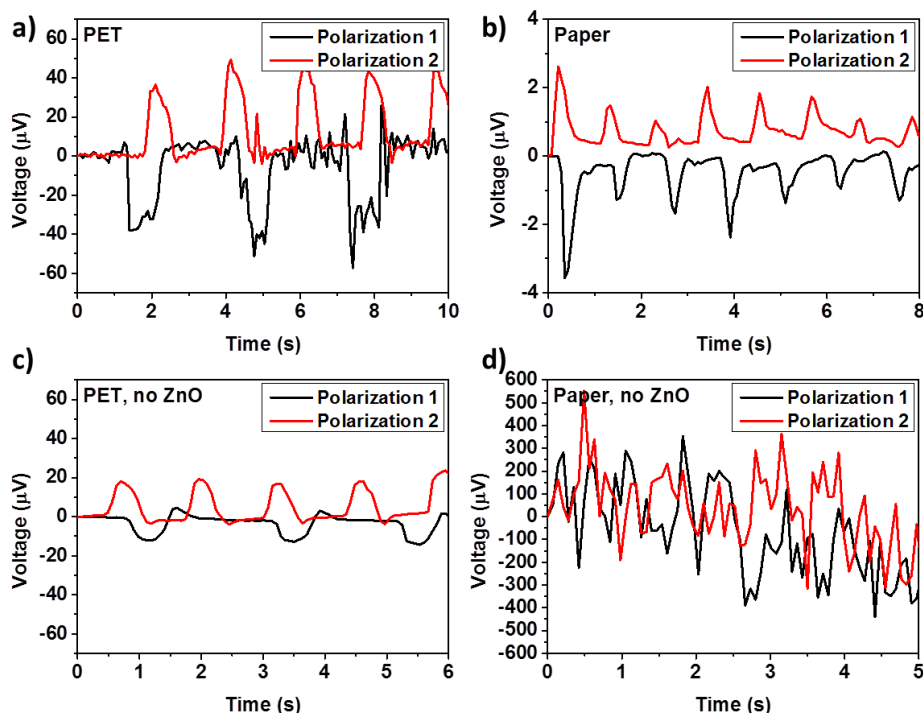
Rys. HII.11. Obrazy SEM nanodrutów osadzonych na podłożach a) PET i b) papierowym.

Przetestowaliśmy możliwość stosowania wytworzonych przez nas nanodrutów w piezotronicznych nanogeneratorach VING. Ponieważ ZnO jest materiałem piezoelektrycznym, ściskanie go wzdłuż osi c wygeneruje dipol piezoelektryczny, a tym samym polaryzację elektryczną końców nanodruta [43]. Przygotowaliśmy dwa zestawy nanogeneratorów: na podłożach papierowych i PET. Ich schematy pokazano na Rys. HII.12. Spodnie kontakty omowe wykonano z cienkich warstw przewodzącego In-Ga-Zn-O albo złota. Na nie osadzono nanodrutu typu '20:4'. Wierzchnią elektrodę stanowiło ponownie dane podłoże z osadzoną warstwą Pt. Pt tworzy barierę Schottkiego do ZnO, co jest konieczne dla wydajnej pracy nanogeneratorów [42]. Powierzchnie użytkowe generatorów wynosiły ok. 1 cm². W celu oceny efektu związanego z obecnością ZnO wytworzono też struktury bez drutów ZnO.



Rys. HII.12. Schemat przygotowanych VING na a) PET i b) papierze wraz z zaznaczonym kierunkiem ściskania (compression) oraz schematem połączeń elektrycznych układu pomiarowego: przełącznika polarności i nanowoltomierza.

Elektrody były kilkakrotnie ręcznie ściskane i rozluźniane, a zmiany napięcia dla dwóch polaryzacji (w celu eliminacji efektów pasożytniczych) w funkcji czasu przedstawiono na Rys. HII. 13.



Rys. HII.13. Odpowiedź przygotowanych VING na ręczne ściskanie i rozluźnianie mechaniczne. Napięcie w funkcji czasu zarejestrowany dla generatorów na PET (a) i papierze (b). Napięcie w funkcji czasu dla generatorów bez drutów ZnO na PET (c) i papierze (d). Każdy generator testowano w dwóch polaryzacjach elektrod.

Generatory wykazały działanie zarówno na podłożach papierowych jak i PET. Przy odwróceniu polarności elektrod sygnał zmienił znak, co jest potwierdza, że źródłem sygnału jest próbka, a nie układ pomiarowy czy otoczenie. Średnie maksima napięcia są o ponad rząd wielkości większe dla próbek na PET (50 μV) niż na papierze (2 μV). Jest to najprawdopodobniej związane z różnicami w chropowatości powierzchni pomiędzy dwiema elektrodami i wynikającej z nich powierzchni kontaktu (por. Rys. HII.11 a i b). Efekt generacji bez ZnO jest mniejszy dla PET a dla papieru nie występuje. Dla papieru rejestrowany szum jest kilka rzędów wielkości większy niż w przypadku z drutami ZnO. Sygnał obserwowany dla podłoży PET bez nanodrutów jest najprawdopodobniej związany z tryboelektrycznymi właściwościami PET – tzn. generowaniem napięcia przez tarcie.

Chociaż zaprezentowane wyniki są wstępne, a napięcia generowane są mniejsze niż najlepsze raportowane [42, 43], warto podkreślić że generatory te są jedynymi wytwarzanymi techniką wielkoskalową umożliwiającą łatwą strukturyzację, kompatybilną z wysokowydajnym wytwarzaniem roll-to-roll, co nie jest możliwe z zastosowaniem laboratoryjnej skali technik krystalizacji z roztworów czy transportu fazy gazowej. Jest to szczególnie istotne dla elektroniki na papierze, gdzie najlepsze generatory wykorzystują igłę mikroskopii sił atomowych do ściskania pojedynczych drutów na papierze, co jest rozwiązaniem nierealnym do wdrożenia w praktyce.

Odkryliśmy i opisaliśmy nowy mechanizm kontrolowania morfologii nanoporowatych cienkich warstw Zn i ZnO osadzanych na drodze reaktywnego magnetronowego rozpylania katodowego tarczy Zn w trybie DC poprzez zmiany bezwzględnych wartości przepływów Ar i O₂ przy ich ustalonym stosunku i ciśnieniu całkowitym.

Badając stosunki Ar:O₂ równe 10:1 i 10:2, zaobserwowano że morfologia nanostruktur Zn dla niskich wartości przepływów gazów jest dendrytowa z obecnością nanopłatków ZnO,

podczas gdy dla dużych wartości przepływów zachowanie było różne dla obu stosunków. W przypadku 10:1 nastąpiło zmniejszanie rozmiarów krystalitów Zn i utlenianie ich powierzchni do ZnO. Mechanizm wzrostu nanostruktur Zn/ZnO opisano z zastosowaniem rozszerzonego modelu stref struktury opracowanego przez Mahieu i in. [21] oraz z wykorzystaniem opisu ewolucji struktury warstw polikrystalicznych w obecności zanieczyszczeń z fazy gazowej. Pokazaliśmy także, że wzrost warstw był kontrolowany przez reakcje chemiczne na froncie wzrostu przy stałych parametrach plazmy.

Dla stosunku 10:2 warstwy osadzone przy wyższych przepływach gazów przechodziły w nanodrut ZnO. Na podstawie analizy parametrów procesu i właściwości plazmy ustalono, że materiał docierający do podłoża ma większą energię i jest bogatszy w tlen, co pozwala na wytworzenie nanodrutów w komorze wzrostu w temperaturze pokojowej. Ponadto, w drutach zidentyfikowano występowanie błędów ułożeń, cechy związanej z prawie epitaksjalnym wzrostem nanodrutów.

Wytworzono nanodrut ZnO na podłożach papierowych i PET oraz wytworzono jedne z pierwszych generatorów piezoelektrycznych VING na papierze, które generowały napięcia na poziomie μV przy mechanicznym ściskaniu.

Praca ta poszerza granice wiedzy w zakresie (1) magnetronowego rozpylania katodowego poprzez opis nowego mechanizmu osadzania nanostrukturalnych cienkich warstw o kontrolowanej morfologii oraz (2) wzrostu nanodrutów poprzez wytworzenie w temperaturze pokojowej dużych powierzchni nanodrutów półprzewodnikowych zarówno na podłożach sztywnych jak i elastycznych oraz zademonstrowanie ich pozytywnego wykorzystania w przyrządzie do konwersji energii.

Aby myśleć o szerokim zastosowaniu przyrządów opartych na nanodrutach oraz o ich integracji z technologią krzemową, konieczne jest opracowanie technik wzrostu ułatwiających wydajny wzrost w niskiej temperaturze, będących kompatybilnymi ze standardowymi sposobami kształtowania wzorów, co nie jest cechą typowych technik wykorzystywanych do badań nanodrutów takich jak epitaksja z wiązek molekularnych czy synteza oparta na roztworach. Opracowane podejście przybliża zastosowanie na skalę przemysłową przyrządów opartych na nanostrukturach ZnO jak przyrządy do konwersji energii, sensory biochemiczne i gazowe, mikro ogniwa foto-elektrochemiczne czy mikro superkondensatory.

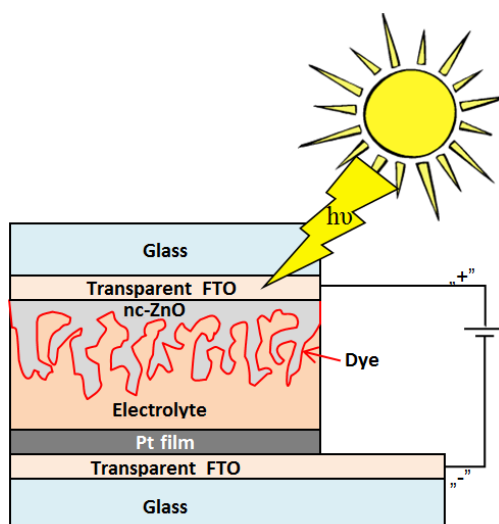
HIII. Zwiększenie sprawności ogniw fotoelektrochemicznych opartych na ZnO dzięki zastosowaniu innowacyjnych nanostrukturalnych fotoanod o kaskadowym układzie poziomów energetycznych barwników

ZnO w fotoanodach ogniw fotoelektrochemicznych

Ogniwa fotoelektrochemiczne (ang. *dye sensitized solar cells*, DSSCs) [44] stanowią istotną klasę przyrządów fotowoltaicznych wyróżniających się niskim kosztem wytworzenia i zadowalającymi sprawnościami. Możliwość wytworzenia w różnych kolorach [45] i kształtach czyni je odpowiednimi dla wielkopowierzchniowych zastosowań w architekturze. Ogniwo DSSC imituje proces fotosyntezy absorbując fotony w barwniku organicznym, co prowadzi do kreacji pary elektron-dziura, rozseparowanej między fotoanodę (elektron) i elektrolit (dziura) a następnie skierowanej do okładek przyrządu. Najpowszechniej stosowane fotoanody dla DSSC są oparte na nanocząstkach TiO_2 stanowiących szkielet dla barwnika, najczęściej kompleksu rutenowego N-719 (cis-diizotiocyjanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruten(II)).

Mimo, że istnieją przedsięwzięcia komercjalizujące technologię DSSC [46, 47] nadal prowadzone są intensywne badania, w szczególności w zakresie nowych fotoanod oraz nowych sposobów barwienia. Jednym z najciekawszych materiałów anodowych jest ZnO ze względu na swoją nominalną ruchliwość elektronów, wyższą o dwa rzędy od tej obserwowanej w TiO_2 [48, 49], która powinna poprawić transport elektronów to okładki a tym samym zwiększyć sprawność ogniwa. Nowe sposoby wybarwiania są oparte przede wszystkim na opracowaniu nowego rodzaju cząsteczek barwników, poprawiających adsorpcję na powierzchni tlenku, zwiększających fizyczne rozseparowanie elektronu i dziury czy zmniejszających czas transferu elektronów do półprzewodnika. Istnieją prace dotyczące współbarwienia fotoanod, gdzie większość badaczy bardzo dokładnie dobiera struktur cząstek barwników aby uniknąć między nimi konkurencji o adsorpcję na dostępnej powierzchni półprzewodnika [50].

Prace opisane w tej części osiągnięcia dotyczą zwiększenia sprawności ogniwa DSSC o fotoanodach z nanostrukturalnego ZnO opisanego wcześniej (por. Rys. HIII.1) i skupiają się na wpływie wybarwiania dwoma powszechnie stosowanymi barwnikami (N-719 i Rose Bengal) na sprawność ogniwa. Barwienie przeprowadzane jest osobno, sekwencyjnie albo w mieszaninie.



Rys. HIII.1. Schemat badanego ogniwa DSSC.

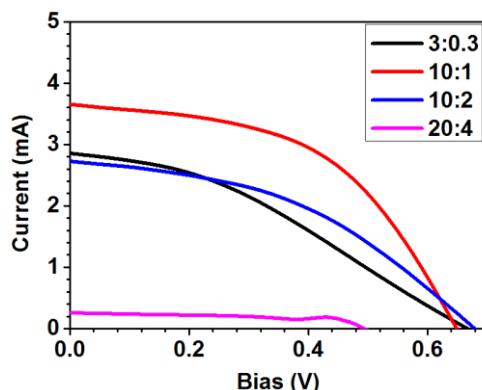
Pierwszym etapem badań było określenie optymalnej morfologii dla fotoanod, następnie wyznaczenie optymalnych czasów barwienia podczas którego zaobserwowano formowanie amorficznej powłoki zawierającej Zn i Ru na powierzchni fotoanody z N-719 jak również brak widocznego przyczepienia barwnika Rose Bengal (RB) na ZnO. Ostatecznie, zweryfikowano

Pierwsza część tego rozdziału stanowi bazę dla następnym prac opisując optymalizację morfologii ZnO dla otrzymania najwyższej sprawności ogniów. Publikacje HIII-1÷2 opisują badania nad współbarwieniem wybranej morfologii ZnO barwnikami N-719 I RB, które to prace wykonano w ramach projektu luventus PLUS [J12].

Ogniwo DSSC składa się z wybarwionej fotoanody, katalitycznej przeciwelektrody, elektrolitu redoks oraz dystansu (por. Rys. III.1). Obie elektrody przygotowano z wykorzystaniem jako podłoża szkła pokrytego tlenkiem indowo-cynowym domieszkowanym fluorem (FTO). Fotoanoda została wytworzona na drodze osadzania nanoporowatego Zn przez reaktywne rozpylanie katodowe. Tarcza Zn była rozpylana przy mocy 80 W DC. Zastosowano stosunki przepływów Ar:O₂ równe 3:0.3, 10:1, 10:2 oraz 20:4 żeby wykorzystać wszystkie rodzaje dostępnych morfologii opisanych szczegółowo w sekcji III. Morfologie te reprezentują wysoko rozwiniętą dendrytyczną ('3:0.3'), gęsto upakowaną ('10:2'), standardową morfologię mieszaną ('10:1') oraz nanodruty ('20:4'). Nominalne grubości warstw wyniosły 5 μm. Wszystkie warstwy z wyjątkiem '20:4' były utleniane po osadzeniu w temperaturze 400°C przez 5 minut aby wytworzyć ZnO. W celu zwiększenia przewodnictwa, wszystkie fotoanody domieszkowano wodorem [51] na drodze wygrzewania w mieszaninie Ar/H₂ przez 30 sekund w 350 °C.

Charakterystyki fotoprądowo-napięciowe ogniwa pokazano na Rys. HIII.3, a ich parametry w Tabeli HIII.1. Widoczne jest, że morfologia '10:1' wykazuje najlepsze parametry użytkowe w ogniwie. Morfologie '3:0.3' i '10:2' powodują niewielki spadek parametrów użytkowych, podczas gdy nanodruły wykazują najgorsze parametry. Wy tłumaczeniem może być stwierdzenie, że morfologia '10:1' łączy w sobie szerokie 'gałęzie' dobrze zbierające prąd

('3:0.3') z małymi krystalitami dobrze rozpraszającymi światło ('10:2'). Morfologia '3:0.3' może mieć niewystarczające rozpraszanie światła zmniejszające wydajność absorpcji podczas gdy morfologia '10:2' może mieć ograniczone możliwości odprowadzania ładunku do elektrody FTO, co powoduje zwiększenie prawdopodobieństwa rekombinacji elektron-dziura. Nanodruły z kolei są bardzo przezroczyste i nie powodują rozpraszania światła, co wiąże się z absorpcją najmniejszej ilości światła.



Rys. HIII.3. Charakterystyki fotoprąd-napięcie dla ogniw DSSC wykorzystujących różne morfologie ZnO w fotoanodzie.

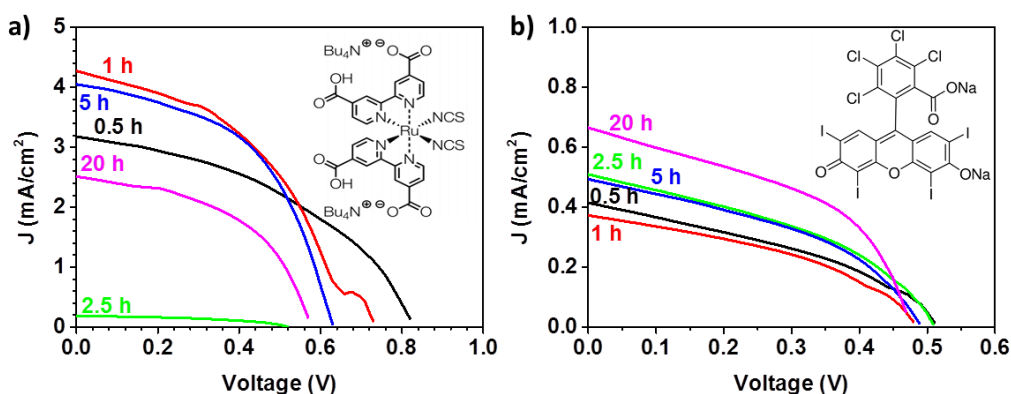
Tabela HIII.1. Parametry ogniw DSSC z różnymi morfologiami ZnO. J_{sc} , V_{oc} – gęstość prądu zwarcia i napięcie rozwarcia, η – sprawność ogniwa, FF – współczynnik wypełnienia.

Morfologia	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	η (%)	FF (%)
3:0.3	2.98	0.67	0.72	36
10:1	3.94	0.65	1.25	51
10:2	3.33	0.68	0.83	43
20:4	0.41	0.51	0.10	44

Zachowanie barwnika N-719 i Rose Bengal na optymalnych morfologiach fotoanod ZnO (HIII-1)

Ogniwa przygotowano jak uprzednio, wybierając morfologię '10:1' ZnO dla fotoanody. Fotoelektrody barwiono przez zanurzenie w 0.25 mM zawiesinie barwników N-719 i RB w etanolu. Czasy barwienia zmieniano w zakresie 0.5 – 20 h.

Porównując charakterystyki obu ogniw widoczne jest, że większe sprawności oraz wyższe prądy J_{sc} jak i napięcia V_{oc} osiągnięte są dla barwnika N-719 (por. Rys. HIII.4).



Rys. HIII.4. Charakterystyki fotoprąd-napięcie dla ogniw z fotoelektrodami barwionymi (a) N-719 i (b) RB. Pokazano również strukturę cząsteczek barwników.

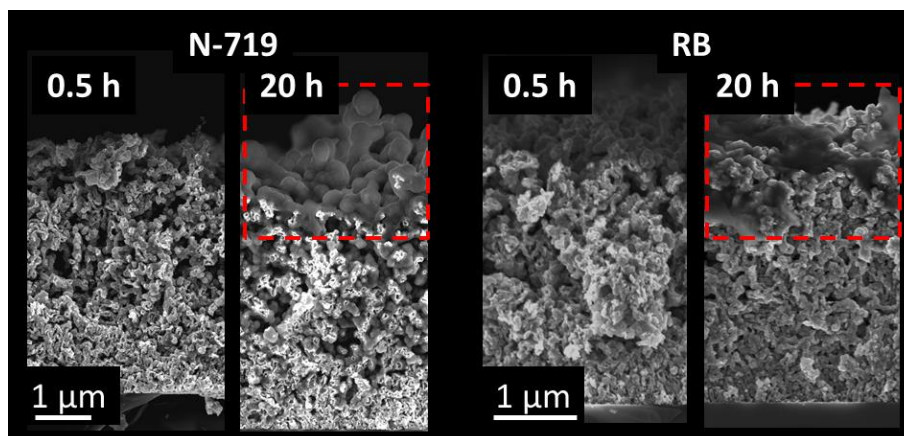
Zmieniając czas barwienia (t_s) można otrzymać różne J_{sc} i η . W przypadku N-719 ich zależność od czasu wykazuje maksimum dla 1 h i zmniejsza się dla większych t_s (por.

Tabela HIII.2). Dla $t_s = 2.5$ h obserwowane są bardzo małe prądy, co miało również miejsce przy powtórzeniu eksperymentu. Mechanizm ten pozostaje jednak niewyjaśniony. Dla RB zarówno prąd zwarcia jak i sprawność ogniwa wykazują pomijalną zależność od czasu barwienia. Podobnie jest w przypadku V_{oc} . Jego wartość maleje wraz ze wzrostem czasu barwienia, jednakże zmiana ta jest bardziej wyraźna dla N-719 (0.25 V) niż dla RB (0.05 V). Biorąc pod uwagę wszystkie dane można stwierdzić, że wydajność fotoanod z RB nie zależy w istotny sposób od czasu.

Tabela HIII.2. Parametry elektryczne ogniw z fotoanodami barwionymi N-719 i RB dla rosnących czasów barwienia (t_s). J_{sc} , V_{oc} – gęstość prądu zwarcia i napięcie rozwarcia, η – sprawność ogniwa, FF – współczynnik wypełnienia.

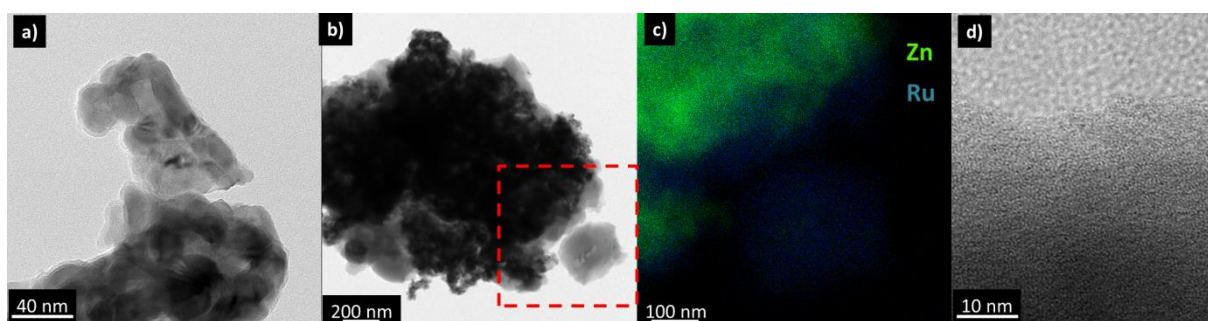
N-719					Rose Bengal				
t_s (h)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	η (%)	FF (%)	t_s (h)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	η (%)	FF (%)
0.5	3.19	0.84	1.07	40	0.5	0.83	0.52	0.17	40
1	4.74	0.74	1.37	39	1	0.75	0.50	0.15	39
2.5	0.18	0.55	0.04	42	2.5	0.79	0.52	0.17	41
5	4.18	0.64	1.34	50	5	0.75	0.50	0.15	41
20	2.51	0.59	0.73	49	20	0.84	0.48	0.19	48

Z obrazów przełamów SEM elektrod widać różne zachowanie barwników na nanostrukturach ZnO. W przypadku RB nie widać wyraźnych zmian morfologii pojedynczych ziaren wraz ze wzrostem t_s (por. Rys. HIII.5). Jednocześnie na powierzchni warstwy widać powstającą warstwę materiału dla dużych czasów barwienia. Jest ona jednakże niejednorodna i niekonformalna do ZnO i związana z agregacją cząsteczek barwnika, która nie blokuje porów i nie zmienia w istotny sposób parametrów użytkowych ogniw. Z drugiej strony, w przypadku barwnika N-719 dla dużych czasów barwienia można zaobserwować konformalną powłokę na nanostrukturalnym ZnO, szczególnie dobrze widoczną w wierzchniej części elektrody.



Rys. HIII.5. Obrazy przełamów SEM elektrod barwionych N-719 i RB przez 0.5 h i 20 h. Czerwone linie oznaczają obszary występowania pokrycia ZnO (N-719) i samoagregacji barwnika (RB).

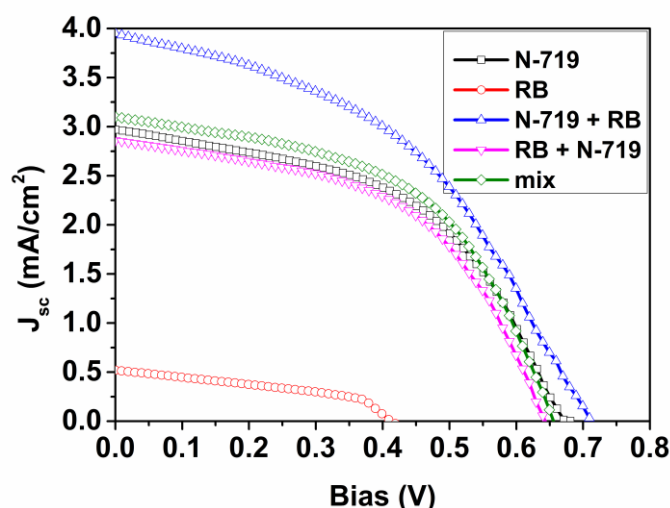
Aby zrozumieć charakter powłoki powstałej na powierzchni ZnO zastosowano obrazowanie TEM (por. Rys. HIII.6). grubość powłoki zwiększa się wraz z czasem barwienia, a za pomocą mapowania EDX możliwe było określenie, że zawiera ona niewielką zawartość Zn przy przewodzie Ru. Mikrostruktura powłoki jest atomowo amorficzna i może być produktem reakcji pomiędzy ZnO i barwnikiem N-719. Najprawdopodobniej grupy kwasu karboksylowego w cząsteczce barwnika (por. Rys. HIII.4) spowodowały rozpuszczenie ZnO i wbudowanie go w nowo utworzony związek. Tym samym te same grupy funkcyjne, które odpowiadają za wysoki współczynnik wiązania molekuł do powierzchni TiO_2 mogą degradować wrażliwą chemicznie powierzchnię ZnO.



Rys. HIII.6. Obrazy TEM elektrody ZnO barwionej przez (a) 0.5 h i (b) 20 h. (c) mapa EDX pierwiastków Zn i Ru dla obszaru oznaczonego na obrazie (b) czerwonym prostokątem. (d) wysokorozdzielczy obraz amorficznej powłoki.

Zwiększenie sprawności ogniw przez zastosowanie fotoanod z kaskadowym układem pasm energetycznych dzięki barwieniu dwoma barwnikami (HIII-2)

W tym eksperymencie wykonano ponownie najlepsze ogniwa z N-719 oraz RB a także ogniwa z fotoanodami wybarwionymi dwoma barwnikami: najpierw N-719 a następnie RB, najpierw RB a następnie N-719 oraz w mieszaninie N-719 i RB. Charakterystyki gęstości fotoprądu w funkcji napięcia dla ogniw pokazano na Rys. HIII.7 a ich parametry w Tabeli HIII.3.



Rys. HIII.7. Gęstość fotoprądu w funkcji napięcia dla ogniw z dwoma barwnikami oraz ogniw referencyjnych.

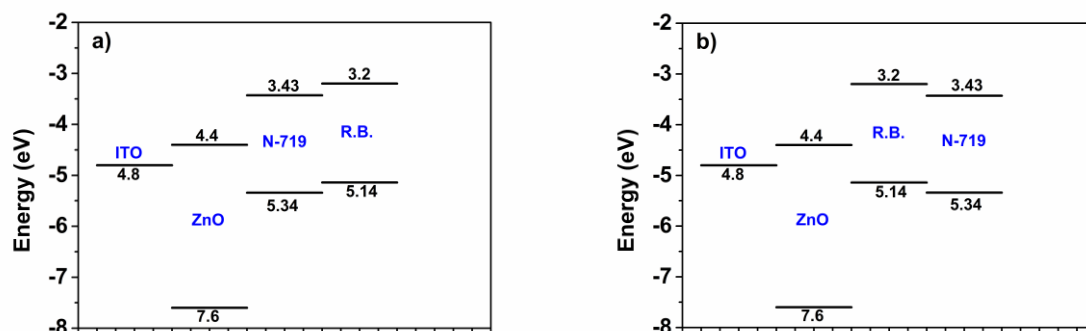
Ogniwo o najniższych parametrach ponownie było zawierające jedynie RB. Druga grupa ogniw, reprezentowana przez ogniwa z fotoanodami barwionymi N-719, najpierw RB potem N-719 oraz mieszaniną barwników wykazywała lepsze i zbliżone do siebie parametry. Ogniwo w którym najpierw wybarwiono fotoanodę N-719 a następnie RB wykazało najlepsze parametry – prąd zwarcia większy o 33% a sprawność o 26% w porównaniu do ogniwa z fotoanodą barwioną jedynie N-719.

Tabela HIII.3. Parametry ogniw wyznaczone z krzywych fotoprądu dla ogniw z dwoma barwnikami oraz ogniw referencyjnych. J_{sc} , V_{oc} – gęstość prądu zwarcia i napięcie rozwarcia, η – sprawność ogniwa, FF – współczynnik wypełnienia.

Barwnik	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	η (%)	FF (%)
N-719	2.97	0.68	0.99	43
RB	0.52	0.41	0.10	40

N-719+RB	3.95	0.71	1.26	41
RB+N-719	2.86	0.64	0.94	46
mieszanina	3.10	0.65	1.04	45

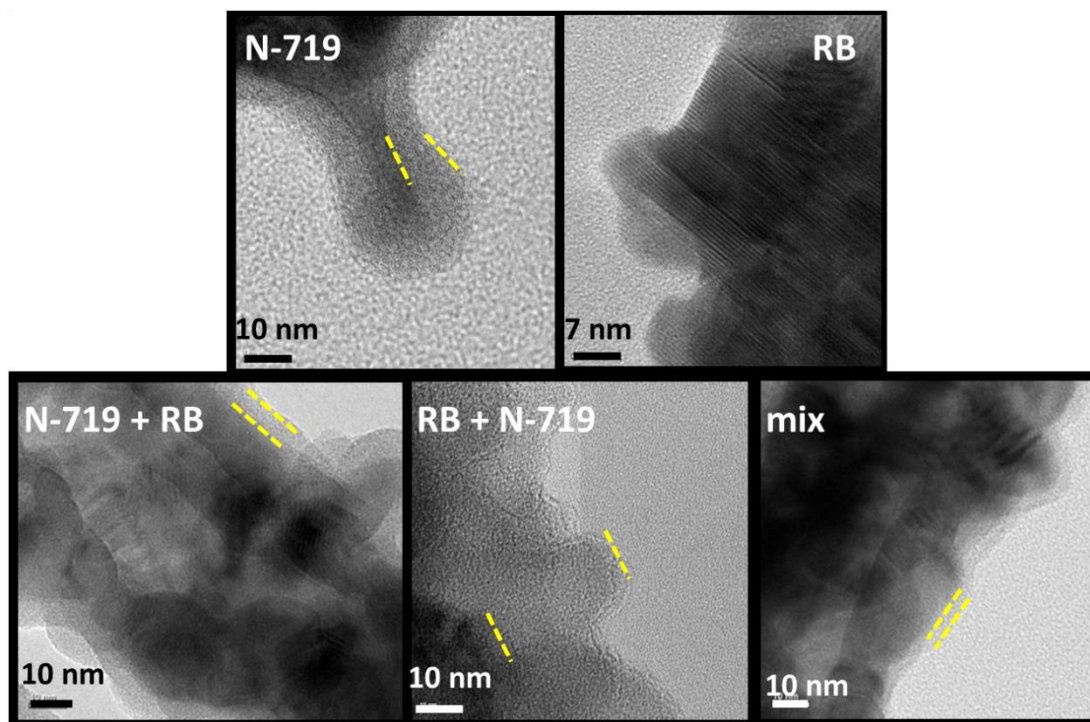
Porównując wyznaczone parametry z danymi literaturowymi dotyczącymi poziomów HOMO i LUMO dla N-719 i RB, można stworzyć układy pasm energetycznych w przypadku gdy fotoanodą jest najpierw barwiona N-719 a następnie RB oraz gdy kolejność jest odwrócona (por. Rys. HIII.8). W pierwszym przypadku poziomy energetyczne tworzą kaskadowy układ, podczas gdy w drugim powstaje układ pułapkowy ze studnią dla dziur. Układy te korelują się dobrze z własnościami ogniwa, gdzie barwienie elektrody z N-719 dodatkowo przy pomocy RB zwiększa o 26% sprawność ogniwa, co związane jest z utworzeniem kaskady poziomów energetycznych zwiększającej separację dziur i elektronów i blokującej ich rekombinację. W przypadku próbki barwionej najpierw RB a następnie N-719, wydajność jest jedynie nieznacznie mniejsza niż w przypadku ogniwa barwionego jedynie N-719. To zmniejszenie jest jednakże związane z obecnością molekuł RB na międzypowierzchni ZnO/N-719 i zwiększeniu rekombinacji par elektron-dziura. Próbką barwioną mieszaniną barwników ma nieznacznie lepszą sprawność niż próbka barwiona jedynie N-719 ze względu na losowe ustawienie cząsteczek barwników, powodujące powstanie mieszaniny poprzednich przypadków: N-719 pokrytego RB oraz RB pokrytego N-719.



Rys. HIII.8. Schematyczny układ poziomów energetycznych fotoanod barwionych dwoma barwnikami: najpierw N-719, potem RB (a) oraz najpierw RB, potem N-719 (b).

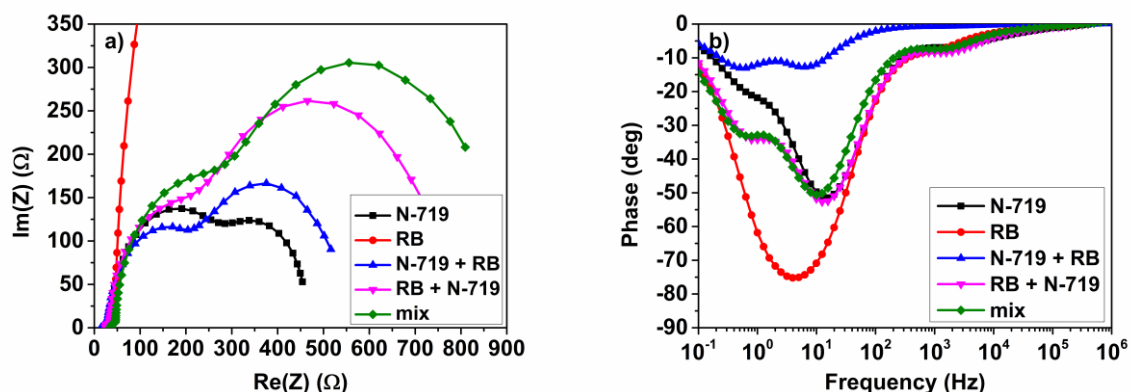
Badania TEM fotoanod wykazują obecność amorficznej powłoki na powierzchni krystalitów ZnO we wszystkich przypadkach, w których stosowane było N-719 (por. Rys. HIII.9). W przypadku krystalitów barwionych jedynie RB nie można zaobserwować żadnej warstwy. Ponadto, przy dostępnej rozdzielczości nie można było bez wątpliwości zaobserwować monowarstwy cząsteczek RB na powierzchni ZnO. Przeprowadziliśmy badania EDX dla stwierdzenia śladów obecności I albo Cl w próbkach zawierających RB, o wzorze $C_{20}H_4Cl_4I_4O_5$. Nie znaleziono śladów I w żadnej z próbek, a jedynie dla próbki barwionej tylko RB zaobserwowano bardzo małą linię, którą można związać z obecnością Cl. W przypadku pozostałych próbek zawierających RB, linia ginie w silnym sygnale od Ru. Pryncypialnie mogło by być możliwe, że cząsteczki RB nie wiążą się z powierzchnią ZnO, co skutkuje słabymi parametrami użytkowymi ogniwa. Mogło by to być związane z brakiem w nich grup kwasu karboksylowego, który tworzy silne wiązania estrowe z tlenkiem [52] jak ma to miejsce w przypadku N-719 i TiO_2 . Istnieją prace literaturowe gdzie nanodruły ZnO barwione ZnO wykazywały dużo niższe J_{sc} ~ 0.1 mA/cm² przy $\frac{1}{4}$ powierzchni naszego ogniwa [53]. Jednakże, ponieważ wykazano, że elektrody TiO_2 działają z RB [54], hipoteza ta musi zostać odrzucona. Jest możliwe, aby na powierzchni ZnO istniała monowarstwa molekuł RB, która jednakże nie daje wystarczająco dużego sygnału EDX ani nie jest widoczna w obrazach TEM ze względu na efekty brzegowe. Same fotoanody przybierają po barwieniu lekko różowy kolor zawiesiny RB, wobec czego musi mieć miejsce jakiegoś rodzaju adsorpcja, co

wyjaśniało by różne parametry rejestrowane dla przyrządów barwionych dwoma barwnikami.



Rys. HIII.9. Obrazy TEM powierzchni fotoanod barwionych z zastosowaniem dwóch barwników. Przerywane linie oznaczają krawędzie warstw amorficznych.

Przeprowadzono pomiary elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) w oświetleniu dla ogniw przy polaryzacji bliskiej V_{OC} . W wykresach Nyquista zaobserwowano trzy półokręgi dla wszystkich przyrządów, z wyjątkiem zawierającego jedynie RB gdzie wystąpiły tylko dwa półokręgi (por. Rys. HIII.10.a). Typowo wysokoczęstotliwościowy półokrąg związany jest z transferem ładunku na przeciwelektrodzie Pt, średniczęstotliwościowy z transferem ładunku i rekombinacją na międzypowierzchni tlenek-barwnik-elektrolit, natomiast niskoczęstotliwościowy jest związany z impedancją dyfuzji pary redoks I^-/I_3^- w elektrolicie [55].



Rys. HIII.10. Wyniki pomiarów spektroskopii EIS dla napięć bliskich V_{OC} . Wykresy a) Nyquista, b) Bode.

Dopasowując do zmierzonych widm model składający się z trzech obwodów RC połączonych szeregowo z rezystancją, wyznaczono rezystancje transferu ładunku (R_{ZnO}) na międzypowierzchni ZnO/barwnik/elektrolit, jak również rezystancje szeregowo ogniw (R_s) –

por. Tabela HIII.4. Ogniwo z najniższymi R_{ZnO} oraz R_s posiada najwyższą sprawność tj. Z fotoanodą z N-719 pokrytym RB. Z drugiej strony, próbka z fotoanodą pokrytą jedynie RB wykazuje o rząd wielkości większą rezystancję transferu ładunku, co tłumaczy słabe parametry tego przyrządu. Chociaż najdłuższe czasy charakterystyczne dla elektronów w fotoanodzie (τ_{ZnO}) wyznaczono dla ogniwa RB, to wysoka rezystancja determinuje niską sprawność ogniwa. Z ogniw zawierających N-719, najdłuższy czas zarejestrowano dla ogniwa z fotoanodą barwioną najpierw N-719 a następnie RB. Długi czas życia w fotoanodzie jest korzystny dla sprawności przyrządu i może być związany z poprawą separacji ładunków oraz zmniejszeniem rekombinacji z powodu zastosowania kaskadowego układu poziomów energetycznych.

Tabela HIII.4. Parametry wyznaczone na podstawie pomiarów i modelowania EIS.

Barwnik	R_s (Ω)	R_{ZnO} (Ω)	τ_{ZnO} (s)
N-719	27	234	0.41
RB	35	3330	1.48
N-719+RB	20	192	0.97
RB+N-719	25	240	0.45
mieszanina	36	248	0.64

Oceniono wpływ zastosowania różnych morfologii nanostrukturalnego ZnO w fotoanodach na parametry użytkowe ogniw DSSC. Zaobserwowano, że najlepsze parametry rejestrowano dla morfologii łączącej dobre ścieżki przewodnictwa prądu (długie 'gałęzie') z wydajnym rozpraszaniem światła (małe kryształy), czyli dla morfologii osiągananej przy osadzaniu nanoporowatego ZnO przy stosunku Ar:O₂ równym 10:1.

Wytworzono ogniwa z fotoanodami barwionymi zarówno barwnikami N-719 i Rose Bengal. Oceniono wpływ czasu barwienia na parametry ogniwa i określono, że największe sprawności osiągnięto dla barwienia w N-719 przez godzinę (1.37%), podczas gdy sprawność ogniw z fotoanodami z RB nie zależała w istotny sposób od czasu barwienia (~0.17%). To zjawisko wiążemy z różnicą w strukturze chemicznej molekuł. Ponadto, obserwujemy wzrost amorficznej powłoki zawierającej Ru i Zn na powierzchni nanokryształów ZnO, której obecność przypisujemy wysokiej reaktywności ZnO z molekułami N-719.

Udowodniliśmy, że stosując inżynierię układu pasm energetycznych w fotoanodzie barwionej dwoma barwnikami można zwiększyć albo obniżyć sprawność ogniwa DSSC, otrzymując odpowiednio układ kaskadowy albo pułapkowy.

W szczególności, przy barwieniu najpierw N-719 a następnie RB tworzy się kaskadowy układ pasm, zwiększający sprawność o 26% w porównaniu ze sprawnością ogniwa z fotoanodą barwioną jedynie N-719. Pokazujemy, że wzrost wydajności nie jest związany z grubością warstwy amorficznej Ru/Zn, ale w oparciu o pomiary elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej pokazujemy, że wyższa sprawność związana jest z niższą rezystancją na transfer ładunku oraz z dłuższym czasem życia elektronu w fotoanodzie, w skutek lepszej separacji elektronu i dziury w przypadku kaskadowej struktury pasmowej.

HIV Opracowanie nowego rodzaju wysoko przezroczystych superkondensatorów o wysokiej pojemności w oparciu o elektrody z nanostruktur ZnO i MnO₂

Przezroczyste przyrządy elektroniczne są obiektem zainteresowania zarówno środowiska naukowego jak i przedsiębiorstw elektroniki konsumenckiej. Większość prac obecnie skupia się na przezroczystych wyświetlaczach, DEL oraz obwodach kontrolnych [56-58, A28]. Prognozy rynkowe stwierdzają, że przezroczyste przyrządy wywra istotny wpływ na rozwój przyszłych przyrządów osobistych i inteligentnych takich jak smartfony, zegarki, tablety, inteligentne okulary jak również inne nowe przyrządy wykorzystujące rozszerzoną rzeczywistość, czy estetyczne przedmioty stosowane w gospodarstwach domowych o rozszerzonej funkcjonalności, np. szkło dekoracyjne. Jednakże przezroczysty wyświetlacz czy przezroczysty obwód kontrolny nie wystarczy do wytworzenia przezroczystego przyrządów – konieczne jest opracowanie przezroczystych przyrządów do magazynowania energii, jednymi z których są superkondensatory. Tematyka przezroczystych przyrządów do magazynowania energii jest niewystarczająco zbadana, chociaż w ostatnich latach nabiera intensywności. Istnieją doniesienia demonstrujące różne struktury przezroczystych superkondensatorów z elektrodami opartymi na nanostrukturach. Większość z nich jest oparta o nanostruktury węgla [59,60,61,62], w szczególności o nanorurki dające bardzo wysokie pojemności właściwe w ujęciu masowym ze względu na niewielką masę węgla. Jednakże z punktu widzenia przezroczystych superkondensatorów masa nie jest tak istotna jak przezroczystość elektrod – nie możliwe jest istotne zwiększanie pojemności elektrody przez dodawanie większej ilości materiałów ze względu na pojawiającą się absorpcję i rozpraszanie światła. Ponadto, wszystkie doniesienia raportujące wysokiej pojemności przyrządów wykorzystują w nich elektrolity kwasowe, które działają w oparciu o protony, których niewielkie rozmiary ułatwiają interkalację w porach elektrod i przyczyniają się do uzyskania wysokich pojemności [63,64]. Elektrolity kwasowe są jednakże korozyjne, co ma istotne znaczenie przy produkcji przyrządów elektroniki osobistej.

Podejście przyjęte w naszej grupie oparte jest na zastosowaniu wysokorozwiniętego porowatego przezroczystego ZnO opisanego w sekcji HII jako szkieletu dla elektrod, podobnie jak w przypadku ogniów DSSC w sekcji HIII, jednakże z zastosowaniem o rząd niższych grubości na poziomie 500 nm dla wyeliminowania rozpraszania światła pożądanego w DSSC. Wysoka przezroczystość materiału umożliwia wytwarzanie grubszych niż w przypadku węgla elektrod przezroczystych o rozwiniętej powierzchni ze względu na porowatość. Ponieważ ZnO jest znane z wykazywania pojemności elektrostatycznej w superkondensatorach [65], dekorujemy je materiałem tlenkowym zwiększającym pojemność przyrządu, którym jest tlenek manganu (MnO₂) szeroko stosowany w konwencjonalnych superkondensatorach [66, 67]. Ponieważ MnO₂ nie jest przezroczyste, stosujemy jego formy nanostrukturalne w postaci bardzo cienkich warstw osadzanych na drodze rozpylania katodowego albo nanostruktur syntezowanych chemicznie.

Publikacje HIV-1÷3 przedstawiają podsumowanie najważniejszych wyników prac, realizowanych w ramach projektu Lider [J11].

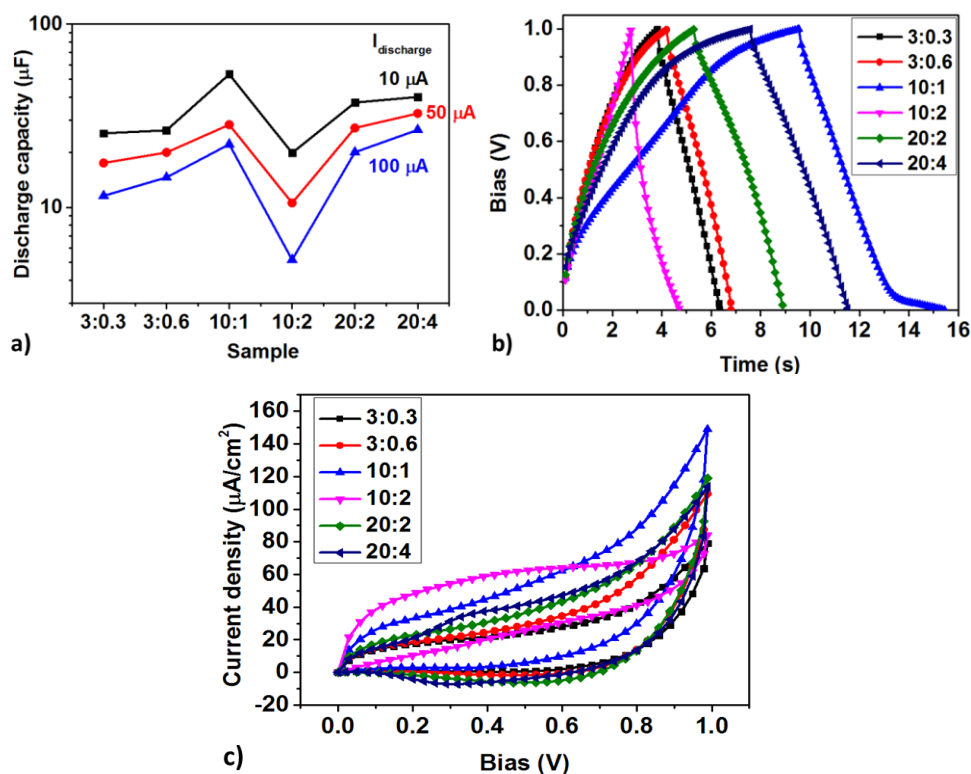
Optymalizacja morfologii ZnO dla elektrod ZnO/MnO₂ (HIV-1)

Najpierw przeprowadzono optymalizację morfologii elektrod z nanostrukturalnego ZnO, pokrytego nanostrukturami MnO₂. W tym celu osadzono nanostruktury Zn, podobnie jak w sekcji HIII przy przepływach Ar:O₂ równych 3:0.3, 3:0.6, 10:1, 10:2, 20:2 i 20:4. Uzyskano elektrody wykorzystujące całą przestrzeń dostępnych morfologii (por. sekcja HII). Wszystkie warstwy oprócz '20:4' były poddane utlenianiu a następnie wszystkie elektrody domieszkowano wodorem, jak opisano w sekcji HIII.

Elektrody ZnO pokryto niewielkimi ilościami nanocząstek MnO₂, których synteza została szczegółowo opisana w części dotyczącej publikacji HIV-3. Nanocząstki zostały zakroplone na elektrody, rozprowadzone równomiernie i pozostawione do wyschnięcia. Dodatkowo, przeprowadzono analizę obrazów SEM elektrod metodami numerycznymi.

Superkondensatory zmontowano z dwóch symetrycznych elektrod, pomiędzy którymi umieszczono ramkę z dwustronnie klejącej taśmy o grubości 100 μm służącą zarówno jako separator jak i uszczelnienie. W kondensatorach zastosowano elektrolit żelowy oparty na poli-(alkoholu winylowym) (PVA) oraz LiCl.

Wyniki charakteryzacji superkondensatorów umieszczono na Rys. HIV.1. Najwyższe pojemności właściwe zarejestrowano dla próbki '10:1', natomiast najmniejsze dla '10:2' (różnica 250%), dla której zakres wielkości porów był najmniejszy, co jest związane z jej bardziej gębszą morfologią, nie zawierającą hierarchicznych rozgałęzień mikroporów w mezo i makropory.



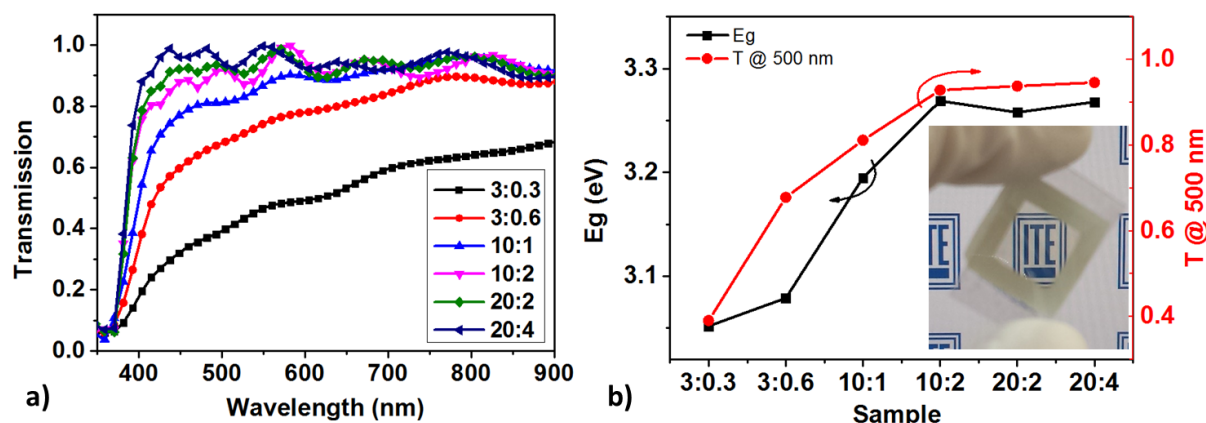
Rys. HIV.1 (a) Pojemność właściwa dla różnych prądów rozładowania; (b) krzywe ładowania i rozładowania przy stałym prądzie 10 μA (c) krzywe woltamperometrii cyklicznej przy szybkości 1 V/s.

Dobrze zrównoważony układ hierarchiczny porów elektrody umożliwia osiągnięcie wyższych pojemności przyrządu [69, 70]. Morfologie '3:0.3', '3:0.6' i '10:1' wykazują największe zakresy wielkości porów oraz morfologię hierarchiczną (rozgałęzioną). W przypadku '20:4' występują zorientowane nanodruty i mały rozkład wielkości porów. Jednakże taka morfologia może przy braku hierarchiczności charakteryzować się dobrą dostępnością powierzchni dla jonów.

Wzrost prądu ładowania/rozładowania prowadzi do spadku pojemności, najmniejszego dla morfologii '20:4' a największego dla '10:2' (por. Rys. HIV.1.a). Kształty krzywych ładowania/rozładowania oraz krzywych woltamperometrii cyklicznej prezentowane odpowiednio na Rys. HIV.1.b i HIV.1.c wykazują nieliniowości, związane z pewnym stopniem występowania nieelektrostatycznych mechanizmów magazynowania ładunku, jednakże nie występują wyraźne linie redoks, z wyjątkiem próbki '20:4', w której jest widoczna linia w okolicy 0.32 V w prądzie anodowym i katodowym. Dokładniejsza analiza wykazała, że jest to prawie idealnie odwracalna reakcja redoks. Dodatkowo dla każdej próbki występuje wzrost prądu dla polaryzacji osiągających 1V, co może być związane z występowaniem linii powyżej napięcia 1 V, jednakże ze względu na ograniczone napięcie pracy obecnością wody w

elektrolicie, nie prowadzono polaryzacji powyżej 1 V aby uniknąć rozpoczęcia procesu elektrolizy wody (zaczynającego się około 1.2 V).

Zmierzono transmisję optyczną przyrządów (Rys. HIV.2.a, b). Nie zarejestrowano istotnego wkładu od MnO_2 ze względu na niewielką zawartość nanocząstek MnO_2 . Zarejestrowano niewielkie zmiany przerwy energetycznej – wzrost wartości ze wzrostem przepływów, jak w przypadku współczynnika transmisji. Przerwa energetyczna osiąga plateau dla trzech ostatnich próbek przy wartości praktycznie identycznej przerwie energetycznej czystego ZnO (3.26 eV).



Rys. HIV.2 (a) Widma transmisji optycznej superkondensatorów; (b) wartość współczynnika transmisji optycznej dla długości fali 500 nm oraz przerwa energetyczna dla elektrod. Zdjęcie pokazuje obraz przyrządu '20:2' na tle logo Instytutu Technologii Elektronowej.

W oparciu o analizę obrazów SEM zaobserwowaliśmy, że morfologie ZnO/MnO_2 o najniższych pojemnościach były tymi, dla których zakres wielkości porów był najmniejszy (10:2). Najwyższe pojemności uzyskano dla elektrod o dużych zakresach wielkości porów i morfologiach łączących strukturę makroporową, mezoporową i nanoporową związaną z obecnością MnO_2 (10:1). Różnice w pojemności między najlepszą i najgorszą morfologią wynosiły 250%, co potwierdza krytyczne znaczenie odpowiedniego wyboru morfologii elektrody dla parametrów użytkowych przyrządu. Przyrządy charakteryzowały się przezroczystościami na poziomie 90% dla światła o długości fali 500 nm, co było związane z obecnością małych krystalitów albo nanodrutów prowadzących do mniejszego rozpraszania światła.

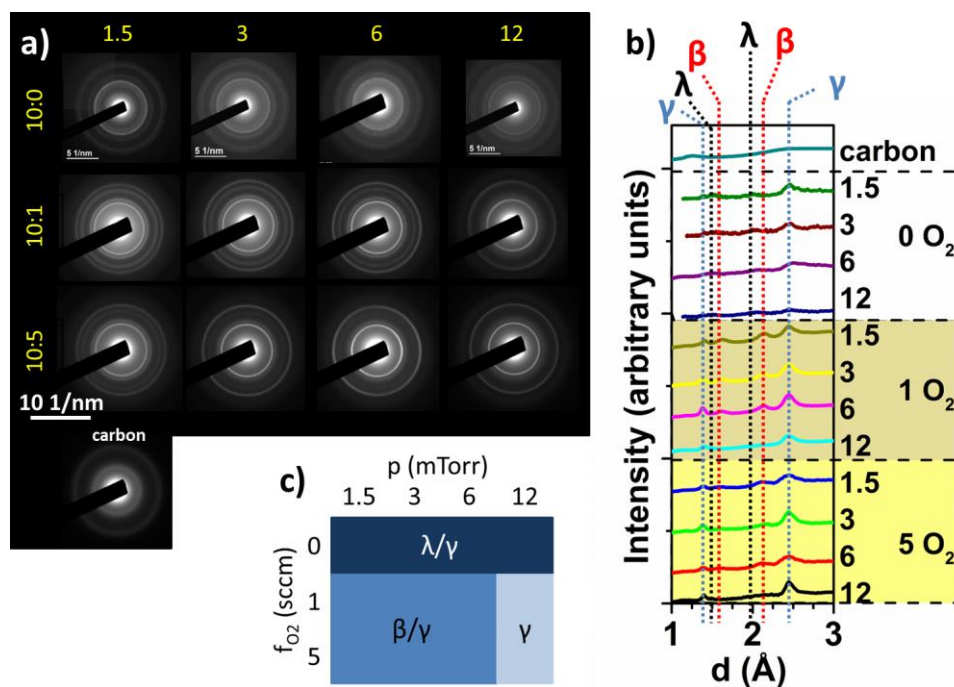
Opracowanie ultracienkich warstw MnO_2 na drodze rozpylania katodowego dla zwiększenia pojemności superkondensatorów (HIV-2)

Po optymalizacji morfologii elektrody ZnO , przedstawione zostaną wyniki prac mające na celu zwiększenie pojemności przyrządów przez wprowadzenie na elektrody nanocząstek MnO_2 . W pierwszym eksperymencie nanostruktury MnO_2 wytwarzano przez osadzenie ultracienkich warstw MnO_2 techniką magnetronowego rozpylania katodowego. Jest niedostatek doniesień literaturowych w zakresie wytwarzania warstw MnO_2 tą techniką. W roku 1972 Landorf zastosował katodę Mn dla osadzenia MnO_2 na szkłe dla kondensatorów cienkowarstwowych [71], przy czym podłoża były utrzymywane w temperaturze 140°C – 230 °C. W 1994 r. Fau i in. [72] wytworzyli materiał przy rozpylaniu tarczy MnO_2 w trybie RF. W nowszych pracach Zhang i in. badali $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dla czujników gazowych [73] a Li i in osadzali MnO_2 na miedzi z tarczy Mn [74].

Raportowane parametry procesów jednakże były bardzo różne i nie przeprowadzono dotychczas systematycznych badań procesu osadzania MnO_2 tą techniką. Wobec czego

zdecydowaliśmy przeprowadzić systematyczne badania procesu osadzania MnO_2 na drodze reaktywnego rozpylania katodowego tarczy MnO_2 w trybie RF w celu znalezienia optymalnych warunków z punktu widzenia elektrod superkondensatorów. W eksperymencie całkowite ciśnienia gazów wynosiły 1.5, 3, 6 i 12 mTorr a atmosfera miała skład 10 sccm Ar oraz 0, 1 albo 5 sccm O_2 . Ze względu na bardzo niskie szybkości osadzania, własności strukturalne materiałów określono na podstawie badań TEM ultracienkich warstw. W elektrodach superkondensatora wykorzystano optymalną morfologię ZnO '10:1' (por. HIV-1).

Analizując natężenia obrazów dyfrakcyjnych elektronów na próbkach MnO_2 (por. Rys. HIV.3.a i 3.b) wyznaczono w wytworzonym zestawie próbek trzy fazy MnO_2 : (2.45 Å i 1.39 Å), β (2.13 Å i 1.62 Å) oraz λ (2.00 Å i 1.54 Å). Utworzono macierz zaobserwowanych faz w funkcji przepływów tlenu oraz całkowitego ciśnienia (por. Rys. HIV.3.c.). Z niej widać, że niezależnie od warunków procesu zawsze występuje faza γ - MnO_2 . Dla próbek osadzonych przy 12 mTorr i przepływach 1 i 5 sccm O_2 widoczne są tylko linie od fazy gamma. Jednakże największe natężenie linii od tej fazy wystąpiło dla warstwy wytworzonej przy 6 mTorr i przepływie 1 sccm O_2 . Przy spadku ciśnienia i zmniejszającym się przepływie tlenu, co może być interpretowane jako ogólne zmniejszenie się zawartości tlenu w komorze, pojawia się faza β - MnO_2 z najsilniejszymi liniami widocznymi dla 1 sccm O_2 i całkowitymi ciśnieniami w zakresie 1.5 – 6 mTorr. Następnie, dla 0 sccm tlenu dla wszystkich ciśnień występuje faza λ , a linie związane z nią zachowują stałe natężenie w funkcji ciśnienia.



Rys. HIV.3. a) Obrazy SAED dla cienkich warstw MnO_2 osadzonych bezpośrednio na siatkach węglowych, w funkcji całkowitego ciśnienia (kolumny) oraz stosunków przepływów argonu do tlenu (wiersze) z dodanym obrazem SEAD dla czystej siatki węglowej; b) natężenia profile SEAD w funkcji odległości międzyplaszczynowych, dane zaprezentowane w grupach 0 sccm O_2 , 1 sccm O_2 i 5 sccm O_2 , w każdej grupie dane dla 1.5, 3, 6 i 12 mTorr; c) schemat wytworzonych faz MnO_2 w przestrzeni parametrów ciśnienie/przepływ tlenu.

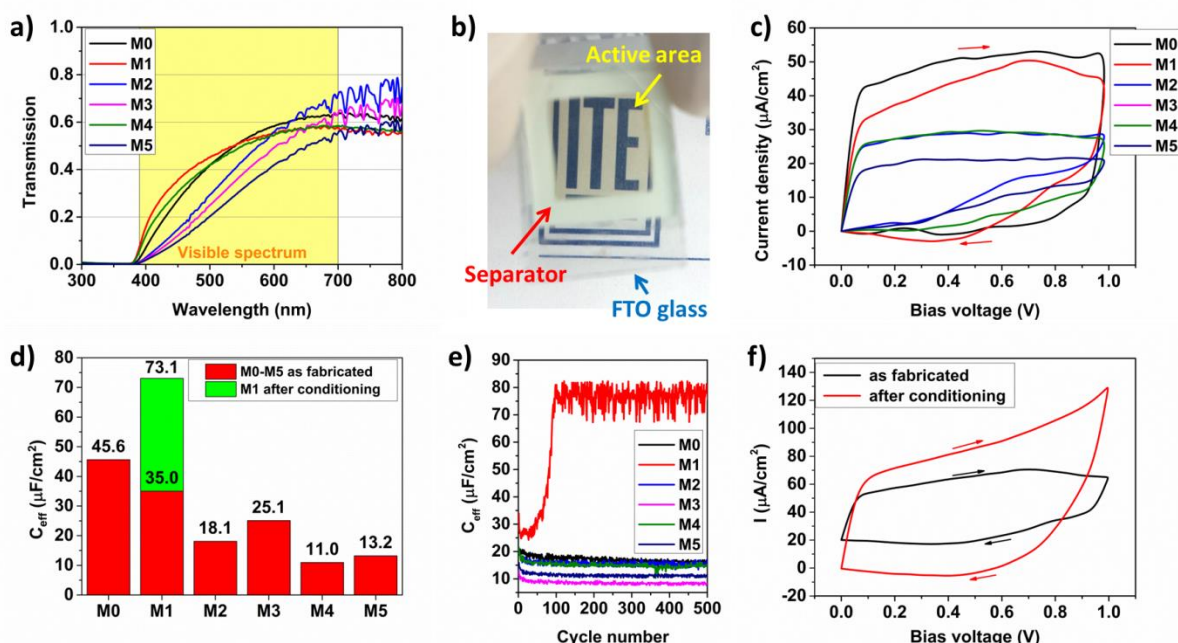
W oparciu o wyniki charakteryzacji materiałów, wybrano 5 zestawów parametrów procesów dla wytworzenia 10 nm warstw MnO_2 na nanokrystalicznym ZnO dla zastosowania jako przezroczyste elektrody w superkondensatorach. Wybrano trzy próbki osadzone przy 6 mTorr i 0, 1 i 5 sccm O_2 oraz próbki osadzone przy 1 sccm O_2 i 1.5 mTorr oraz 12 mTorr w celu pokrycia wszystkich kombinacji faz oraz zbadania wpływu ciśnienia i przepływu tlenu. Jako referencję dodano elektrodę z czystego ZnO bez MnO_2 , przyrządy te oznaczono M0-M5 zgodnie z Tabelą HIV.1.

Tabela HIV.1. Próbkki MnO₂ wybrane dla testów superkondensatora. Gęstość MnO₂ określona z wykorzystaniem pomiarów reflektometrii rentgenowskiej.

Próbka	Fazy MnO ₂	Przepływ O ₂ (sccm)	Ciśnienie całkowite (mTorr)	Gęstość MnO ₂ (g/cm ³)	C _{eff} (μF/cm ²)	T @ 550 nm
M0			ZnO bez MnO ₂		45.6	0.53
M1	λ/γ	0	6	5.6	35.0/73.1*	0.52/0.63*
M2	β/γ	1	1.5	4.7	18.1	0.43
M3	β/γ	1	6	4.8	25.1	0.38
M4	γ	1	12	4.9	11.0	0.50
M5	β/γ	5	6	4.6	13.2	0.32

* przyrząd M1 zwiększył pojemność i przezroczystość po 100 cyklach ładowania/rozładowania.

Widma transmisji optycznej przyrządów pokazane na Rys. HIV.4.a. wykazują, że największe współczynniki transmisji optycznej występują dla długich fal i osiągają 70% dla M2. Wartości przy 550 nm podano w Tabeli HIV.1. Przyrząd M1 (por. Rys. HIV.4.b) wykazuje prawie identyczną transmisję dla tej długości fali co M0 oparte na samym ZnO. Kształt krzywej M1 jest także specyficzny, podobny jedynie do krzywej M0 i M4, podczas gdy dla pozostałych przyrządów występują znacznie ostrzejsze spadki transmisji przy przejściu do krótszych fal.



Rys. HIV.4. Wyniki charakteryzacji superkondensatorów M0-M5. a) transmisja optyczna przyrządów; b) zdjęcie przyrządu M1; c) krzywe woltamperometrii cyklicznej dla przyrządów z szybkością 1 V/s; d) pojemności właściwe na podstawie całkowania krzywych woltamperometrii cyklicznej; e) pojemności dla niskich prądów ładowania/rozładowania (10 μA) w funkcji numeru cyklu ładowania/rozładowania; f) krzywe woltamperometrii cyklicznej dla przyrządu M1 po wytworzeniu i po pierwszych 100 cyklach ładowania/rozładowania.

Wyniki woltamperometrii cyklicznej pokazano na Rys. HIV.4.c. Kształty krzywych są prawie prostokątne, wykazując zachowanie bliskie idealnemu kondensatorowi, z niewielkim nachyleniem związanym z zachowaniem rezystywnym. Wszystkie przyrządy z elektrodami zawierającymi MnO₂ miały niższe pojemności niż dla czystego ZnO, prawdopodobnie na skutek zatkania porów ZnO osadzoną warstwą, co obniżyło powierzchnię dostępną dla jonów. Jedyne przyrządy wykazujące prądy zbliżone do M0 to M1.

Na podstawie charakterystyk woltamperometrycznych wyznaczono pojemności właściwe przyrządów (por. Rys. HIV.4.d). W tym miejscu warto spróbować skorelować właściwości strukturalne MnO₂ z parametrami przyrządów. Biorąc najpierw pod uwagę próbki osadzone przy tym samym ciśnieniu 6 mTorr i różnych przepływach tlenu od 0 do 5 sccm (M1, M3, M5) widać, że wraz ze zwiększaniem przepływu tlenu następuje zmniejszenie pojemności przyrządu. Może to być związane z fazami obecnymi w warstwach, λ-MnO₂ /γ-MnO₂ w M1,

β -MnO₂ / γ -MnO₂ w M3 i M5. Pojemność może być skorelowana z natężeniem linii γ w profilach SAED na Rys. HIV.3 dla M2-M4 oraz M5. Można stwierdzić, że im większe natężenie linii, tym wyższa pojemność. Inaczej jest w przypadku M1, gdzie dominuje obecność λ -MnO₂. Można także zwrócić uwagę na korelację między gęstością materiału i pojemnością. Im wyższa gęstość, tym wyższe C_{eff} (z wyjątkiem M4), co może być związane z obecnością większych gęstości materiału z mniejszymi porami, bardziej wydajnymi w magazynowaniu ładunku.

Próbka M1, zawierająca λ -MnO₂ wykazuje najlepsze zachowanie ze wszystkich przyrządów. Powodem może być izostrukuralność λ -MnO₂ z LiMn₂O₄ z usuniętymi jonami Li⁺, materiałem szeroko wykorzystywanym w elektrodach baterii Litowo-jonowych. Ponadto, pojemność superkondensatora M1 z fazą λ -MnO₂ ulega skokowemu wzrostowi po 100 cyklach ładowania/rozładowania (por. Rys. HIV. 4.e), i przewyższa pojemność przyrządu z elektrodami z samego ZnO o 108%. Po wzroście, C_{eff} pozostaje stałe przez następne 4900 cykli – pojemność utrzymuje się na poziomie 95% wartości. Tego efektu nie stwierdzono dla pozostałych próbek. Woltamperogramy cykliczne dla próbki M1 przed i po zmianie zaprezentowano na Rys. HIV.4.f. Wzrosły nie tylko natężenia prądu, ale zmienił się również kształt krzywej. W początkowym przebiegu widać dwie szerokie linie w 0.70 V i 0.34 V, mogące odpowiadać interkalacji i ekstrakcji Li⁺ z MnO₂ [75]. Po zmianie, te linie znikają, a pozostaje jedna szeroka linia w okolicy 0.43 V oraz sugestia linii powyżej 1 V. Spodziewamy się, że zaobserwowana reakcja chemiczna związana jest z interkalacją Li⁺ w λ -MnO₂ i utworzeniem materiału pokrewnego LiMn₂O₄. Dla LiMn₂O₄ w elektrolicie LiCl linie związane z interkalacją i ekstrakcją Li⁺ znajdują się w okolicach 1.1 V i 0.5 V [76], co jest bliskie wartościom zaobserwowanym w eksperymencie.

Zbadano własności cienkich warstw MnO₂ osadzanych na drodze magnetronowego rozpylania katodowego tarczy MnO₂ w szerokim zakresie warunków procesowych. Stwierdzono, że materiał krystalizuje w trzech rodzajach składu fazowego, zależnie od zawartości tlenu w komorze podczas rozpylania (wyrażonej zarówno przez przepływ tlenu i całkowite ciśnienie gazu). Przy braku tlenu zaobserwowano fazy λ -MnO₂ / γ -MnO₂. Przy średniej zawartości tlenu występowały fazy β -MnO₂ / γ -MnO₂ a przy dużej zawartości tlenu dominowała faza γ -MnO₂.

Warstwy MnO₂ o grubości 10 nm wprowadzono na przezroczyste elektrody superkondensatorów oparte na nanostrukturalnym ZnO. Wykazano, że poprzez wybór warunków procesowych związanych z obecnością faz λ -MnO₂ / γ -MnO₂, możliwe jest zwiększenie pojemności o 108% w porównaniu do przyrządów opartych na ZnO. Po wytworzeniu, pojemności tych przyrządów były podobne do wartości dla samego ZnO, jednakże po 100 cyklach ładowania/rozładowania nastąpił skok pojemności i nowa wartość pozostała stabilna przez następne 4900 cykli ładowania/rozładowania. Zmiana ta jest najprawdopodobniej związana z elektrochemiczną reakcją przekształcającą układ λ -MnO₂/ZnO w nanostrukturę pokrewną LiMn₂O₄.

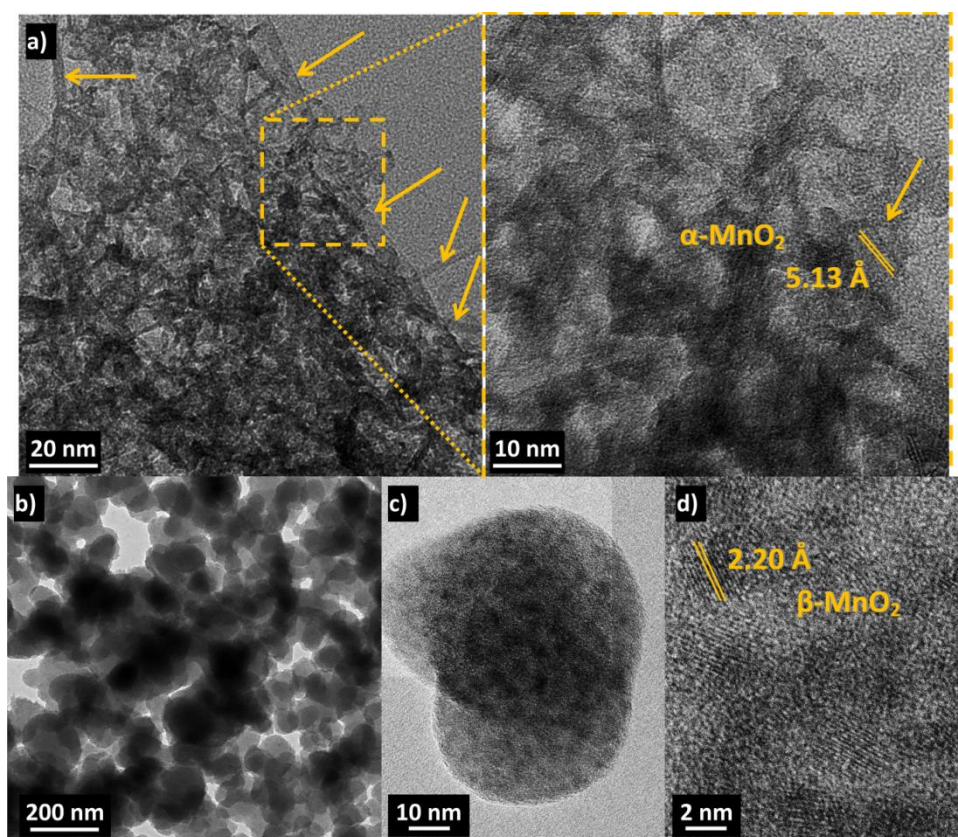
Opracowanie wysoko przezroczystego superkondensatora o wysokiej pojemności dzięki zastosowaniu syntezy nanocząstek MnO₂ (HIV-3)

Elektrody ZnO przygotowano jak poprzednio. W tym eksperymencie, zamiast stosować ultracienkie warstwy MnO₂ wprowadzono na elektrody ZnO nanocząstki MnO₂. Przeprowadzono syntezę z wykorzystaniem dwóch podejść, w oparciu o reakcje wodnych roztworów nadmanganianu potasu (KMnO₄) z innymi materiałami. Pierwsze podejście wykorzystuje reakcję KMnO₄ z poli-(chlorowodorkiem alliloaminy) (PAH) opisaną przez Y. Luo [77]. Drugie korzysta z reakcji KMnO₄ z octanem manganu (Mn(Ac)₂) [78]. Ze względu na tendencję nanocząstek do aglomeracji przeprowadzono także reakcje do dodatkiem

następujących surfaktantów: oleylaminy, kwasu 3-merkaptopropionowego oraz dodecylosiarczku sodu (SDS). Produkty reakcji oddzielono od rozpuszczalnika przez wirowanie, dekantowanie i rozproszenie pozostałego osadu w wodzie dejonizowanej z zastosowaniem ultradźwięków.

Badany superkondensator jest konstrukcją symetryczną z dwiema identycznymi elektrodami szkło/FTO/nanoporowate ZnO/MnO₂. Aby przygotować elektrody, 150 μ l świeżo zultasonizowanej zawiesiny nanocząstek MnO₂ zostało zakroplone na powierzchnię nanoporowatego ZnO przygotowanego z optymalną morfologią (por. HIV-1). W tym miejscu warto podkreślić, że ZnO spełnia istotną rolę w utrzymaniu jednorodności pokrycia MnO₂ w obszarach aktywnych przyrządów, eliminując tzw. efekt pierścienia kawy w wysychających kroplach MnO₂ [79, 80].

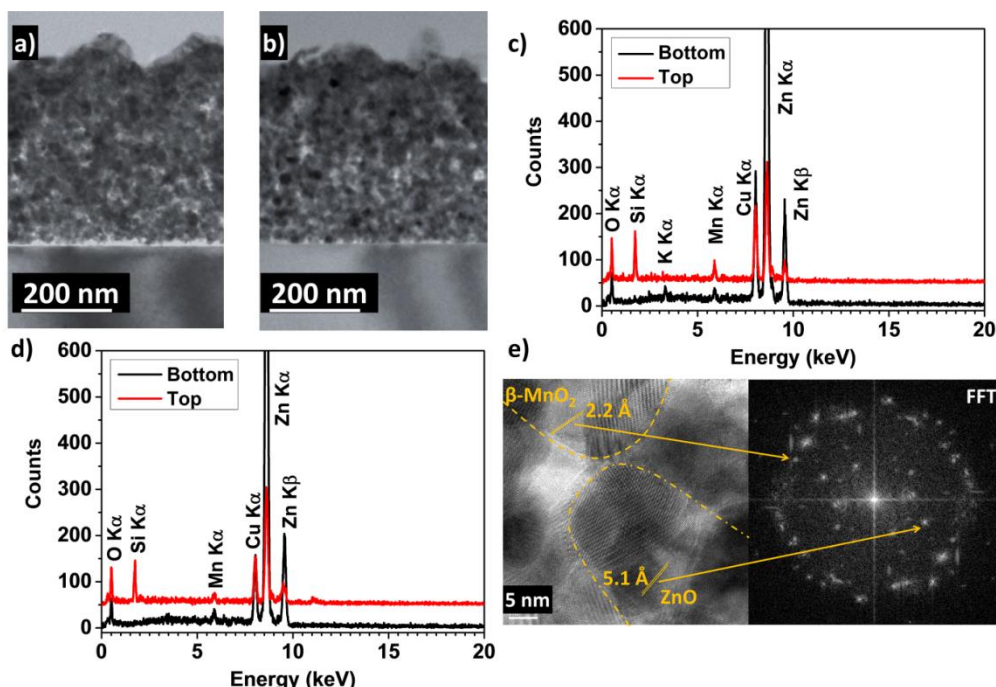
Morfologie nanocząstek wytworzonych na drodze dwóch opisanych reakcji były inne. W przypadku syntezy opartej na KMnO₄ + Mn(Ac)₂, obrazowanie TEM wykazało istnienie dwóch rodzajów nanocząstek (por. Rys. HIV.5.a) – elipsoidalnych β -MnO₂ o średnicy < 5 nm oraz wydłużonych igłach dla których odległości międzypłaszczyznowe odpowiadały fazie α -MnO₂. Z drugiej strony, nanocząstki zsyntezowane na drodze reakcji KMnO₄ z PAH były większe, o średnicy mniej więcej 30 nm (por. Rys. HIV.5.b) i nanostrukturze ultramaliach elipsoidalnych nanocząstek o średnicach mniejszych niż 3 nm, zawieszonych w amorficznej macierzy (por. Rys. HIV.5.c, d). W literaturze, α -MnO₂ uważane jest za pozwalające uzyskać większe pojemności niż β -MnO₂ ze względu na obecność wystarczająco szerokich tuneli dla interkalacji jonów [67].



Rys. HIV.5. Obrazy TEM dla nanocząstek MnO₂. (a) nanocząstki oparte na reakcji z Mn(Ac)₂, prostokąt jest obszarem zbliżenia pokazanym po prawej stronie obrazu. Strzałki oznaczają pozycje krystalitów podobnych do igieł; nanocząstki oparte na reakcji z PAH, jako konglomerat (b), pojedyncza nanocząstka (c) oraz zbliżenie wysokorozdzielcze na nanokrystality wewnątrz (d). Linie oznaczają odległości międzypłaszczyznowe dla zidentyfikowanych faz.

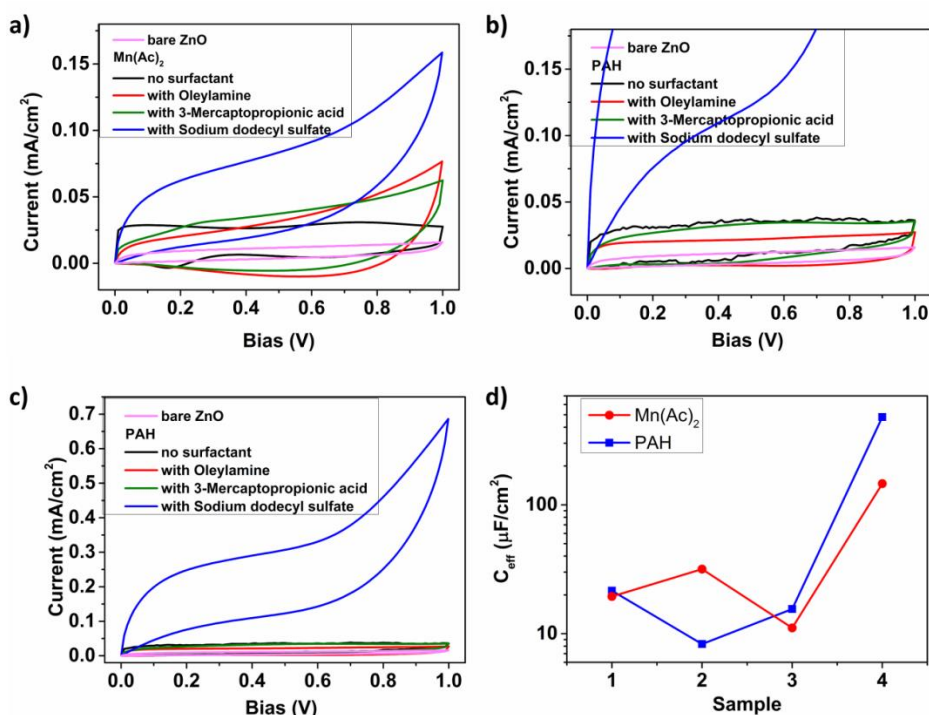
Po dekoracji ZnO nanocząstkami MnO₂ obrazy przekrojów TEM oraz pomiary EDX wykazały obecność sygnału od Mn na wszystkich głębokościach warstwy nanoporowatej. Oznacza to,

że pomimo różnych zagadnień związanych z nanoporowatą morfologią ZnO, omawianych wcześniej, MnO_2 penetruje całą warstwę i nie zatrzymuje się na jej powierzchni górnej (por. Rys. HIV.6). Wysokorozdzielczy obraz ze środkowej części przekroju w połączeniu z transformatą FFT w pokazaną na Rys. HIV.6.e pozwalają potwierdzić obecność zarówno ziaren MnO_2 (2.2 Å) jak i ZnO (5.1 Å).



Rys. HIV.6. Obrazy przekrojów TEM elektrod ZnO dekorowanych nanocząstkami MnO_2 z reakcji z $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ (a) oraz PAH (b); widma EDX dla każdej z próbek (c) oraz (d). Widma EDX pochodzą zarówno z wierzchu jak i spodu elektrody. Obecność linii $\text{Mn K}\alpha$ w obu częściach udowadnia penetrację ZnO przez nanocząstki MnO_2 . (e) obraz HR-TEM ze środkowej części (a) wraz z transformatą FFT. Przerywane linie oznaczają wybrane ziarna ZnO i MnO_2 , zidentyfikowane na podstawie odwrotnego FFT.

Pierwszym krokiem w testach superkondensatora było wybranie najlepszego przyrządu dla każdej drogi syntezy, z uwzględnieniem obecności surfaktantów. Wyniki badań woltamperometrii cyklicznej oraz ładowania i rozładowania pokazano na rys. HIV.7. Najlepsze wyniki zarówno w zakresie CV jak i C/D zaobserwowano dla przyrządów z elektrodami pokrytymi MnO_2 z reakcji z udziałem SDS, dla których pojemności wyliczone z całkowania krzywej CV wynosiły $224 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (PAH) i $67 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$). Na podstawie pomiarów ładowania i rozładowania (Rys. HIV.7.d) dodatek SDS poprawił C_{eff} w obu próbkach a jego wartości wynosiły $480 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ i $146 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ odpowiednio dla próbek PAH + SDS i $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ + SDS

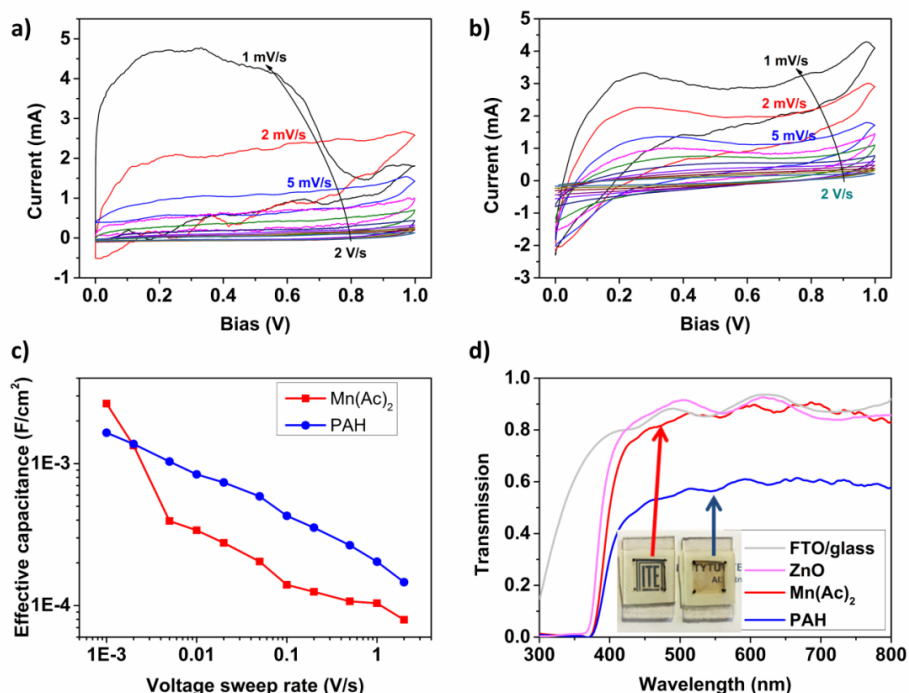


Rys. HIV.7. Wyniki testów superkondensatorów z elektrodami z ZnO oraz ZnO dekorowanego nanocząstkami MnO_2 powstałymi w reakcji $Mn(Ac)_2$ albo PAH z $KMnO_4$. a) krzywe woltamperometrii cyklicznej przy szybkości 1 V/s dla przyrządów $Mn(Ac)_2$; b) krzywe woltamperometrii cyklicznej przy szybkości 1 V/s dla przyrządów PAH w tym samym zakresie prądów co dla przyrządów z $Mn(Ac)_2$; c) krzywe woltamperometrii cyklicznej przy szybkości 1 V/s dla przyrządów PAH w tym pełnym zakresie prądów; d) pojemności właściwe dla próbek opartych na $Mn(Ac)_2$ i PAH dla reakcji bez surfaktantów (#1), z oleylaminą (#2), z kwasem 3-merkaptopropionowym (#3) oraz z SDS (#4).

W oparciu o te wyniki, przeprowadzono bardziej szczegółowe badania przyrządów z elektrodami z nanostrukturalnego ZnO z nanocząstkami MnO_2 syntezowanymi z udziałem SDS.

Pojemności superkondensatora typowo wzrastają ze zmniejszaniem szybkości ładowania. Przez zmniejszenie prędkości przemiatania napięcia czy przez obniżenie prądu ładowania/rozładowania, przyrząd doprowadzany jest do stanu w którym większość powierzchni elektrody, nawet w zakresie odległych i małych porów trudnych do szybkiej penetracji jest pokryta jonami elektrolitu. Zwiększanie szybkości ładowania skraca czas, w którym jony mogą spenetrować elektrodę, zmniejszając całkowity ładunek zmagazynowany w przyrządzie i tym samym zmniejszając pojemność. Dlatego też w literaturze rzadko spotyka się doniesienia związane z charakteryzacją przy dużych szybkościach. Jednakże, superkondensator jest postrzegany zazwyczaj jako przyrząd szybko dostarczający energii albo ją odbierający, co może wymagać działania przy wyższych szybkościach ładowania, dlatego też dotychczas przyrządy te charakteryzowaliśmy przy szybkich prędkościach zmiany polaryzacji. Mając na uwadze wyjątkowo wysokie pojemności osiągnięte w podejściu opisanym w tej pracy, w celu dogłębnej charakteryzacji przyrządów przeprowadzono charakteryzację przyrządów w szerokim zakresie prędkości ładowania.

Rys. HIV.8.a i HIV.8.b pokazują krzywe woltamperometrii cyklicznej dla szybkości zmiany polaryzacji od 2 V/s do 1 mV/s dla przyrządów z elektrodami z $Mn(Ac)_2$ +SDS oraz PAH + SDS. Prądy zostały znormalizowane do szybkości zmiany polaryzacji. Jak oczekiwano, w obu przypadkach powierzchnie krzywych rosną, odpowiadając wzrostowi pojemności właściwej, wykreślonej na Rys. HIV.8.c.



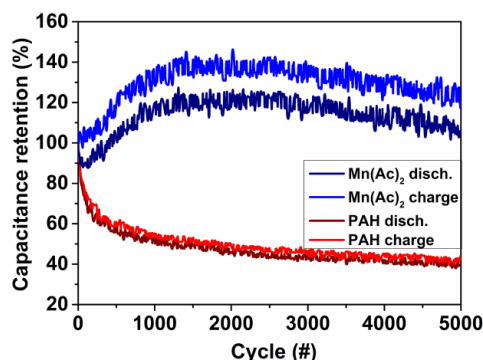
Rys. HIV.8. Krzywe voltamperometrii cyklicznej przy zmiennych szybkościach polaryzacji napięcia dla elektrod z MnO_2 wytworzonych na drodze reakcji z $\text{Mn}(\text{Ac})_2 + \text{SDS}$ (a) i $\text{PAH} + \text{SDS}$ (b); (c) pojemności właściwe wyznaczone na podstawie krzywych CV w funkcji prędkości zmiany polaryzacji; (d) widma transmisji optycznej superkondensatorów wraz z widmami dla podłoża FTO/szkło oraz dla przyrządu opartego na czystym ZnO , fotografia pokazuje oba przyrządy z MnO_2 .

C_{eff} przy 1 V/s wynosi 204 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ dla przyrządu opartego na PAH oraz 104 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ dla przyrządu opartego na $\text{Mn}(\text{Ac})_2$. Przy 2 V/s wartości te spadają odpowiednio do 146 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ i 80 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Wartości pojemności są wyższe dla przyrządu opartego na PAH w praktycznie całym zakresie zmian szybkości polaryzacji aż do 2 mV/s gdy dla obu przyrządów wynoszą 1.3 mF/cm². Dla najniższej prędkości przemiatania napięcia, 1 mV/s, pojemność dla przyrządu opartego na $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ jest większa, 2.65 mF/cm², niż dla opartego na PAH - 1.65 mF/cm². Wyższe C_{eff} dla przyrządu opartego na $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ jest powiązane z lepszymi parametrami interkalacji jonów w mieszaninie nanostruktur $\alpha/\beta\text{-MnO}_2$ niż w nanocząstkach amorficznych z wytrąceniami $\beta\text{-MnO}_2$. Najprawdopodobniej wzrost ten jest związany z obecnością drugiego mechanizmu magazynowania ładunku. Ponieważ krzywe CV przy niskich szybkościach zmiany polaryzacji wykazują bardziej prostokątny kształt, związany z elektrostatycznym magazynowaniem ładunku, można przyjąć że aktywowany jest właśnie drugi kanał penetracji jonów, który może być związany z porami w mniejszościowej fazie $\alpha\text{-MnO}_2$.

Oba przyrządy wykazują wysoką przezroczystość w widzialnym świetle (Rys. HIV.8.d). Wartości transmisji dla 550 nm wynoszą odpowiednio 86% i 56% dla przyrządów opartych na $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ i PAH i są związane z różnicą wielkości nanocząstek, która dla materiału nieprzezroczystego może istotnie ograniczać przezroczystość przyrządu.

W tym miejscu warto odnieść nasze wyniki do doniesień literaturowych. Pojemności otrzymane w naszych przyrządach są lepsze niż osiągnęte dla elektrod węglowych w przezroczystych kondensatorach i są mniejsze co do wartości niż raportowane przez Liu i in. dla elektrod Co_3O_4 [81], chociaż są na tym samym poziomie. Jednakże nasze przyrządy wykazują się wyższymi przezroczystościami, w szczególności przyrząd oparty na $\text{Mn}(\text{Ac})_2$. Chociaż całkowita pojemność przyrządu może być kontrolowana przez kontrolę jego powierzchni, jego przezroczystość nie może być zwiększona bez utraty parametrów użytkowych. W tym kontekście przyrządy oparte na ZnO/MnO_2 posiadają całłościowo lepsze

parametry użytkowe niż oparte na Co_3O_4 . Ponadto w pracy Liu wykorzystywane są agresywne elektrolity kwasowe, podczas gdy my wykorzystujemy bezpieczniejszy elektrolit oparty na LiCl . Można całłościowo stwierdzić, że elektrody oparte na tlenkach wykazują lepsze pojemności i przezroczystości w przezroczystych superkondensatorach niż elektrody wykorzystujące nanostruktury węgla.



Rys. HIV.9. Stabilność pojemności dla 5000 cykli ładowania i rozładowania przy stałej gęstości prądu $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Przeprowadzono testy stabilności przyrządów ładując je i rozładowując przez 5000 cykli ze stałą gęstością prądu równą $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (por. Rys. HIV.9). Zachowanie dwóch opisywanych przyrządów jest istotnie różne. W przypadku przyrządu opartego na PAH, początkowo wysoka pojemność spada podczas pierwszych kilkuset cykli do 60% wartości początkowej, a następnie jej spadek jest wolniejszy osiągając 42% wartości początkowej (tj. $202 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) po 5000 cyklach. Przyrząd oparty na nanocząstkach z reakcji z $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ zachowuje się lepiej – jego pojemność rośnie dla pierwszych 1000 cykli do 140% wartości początkowej, a następnie powoli maleje, osiągając 120% wartości początkowej po 5000 cyklach (tj. $151 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). Różnice w stabilności mogą wynikać z różnych własności strukturalnych nanocząstek. W przypadku nanocząstek opartych na PAH może mieć miejsce jakiś proces elektrochemicznie powodowanej rekrystalizacji albo rozkładu warstwy amorficznej, jednakże identyfikacja tego procesu nie była przedmiotem naszych dotychczasowych badań.

Rezystancja szeregową przyrządów została określona na podstawie pomiarów EIS przy 1 MHz i pozwoliła na wyznaczenie wartości mocy właściwej [64] równych 9.8 mW i 4.6 mW odpowiednio dla przyrządów opartych na $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ i PAH. Zależnie od stosowanej szybkości ładowania, ich właściwe energie będą znajdowały się w zakresach: $1.32 \text{ mJ}/\text{cm}^2 - 40 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ i $0.82 \text{ mJ}/\text{cm}^2 - 73 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ odpowiednio dla przyrządów opartych na $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ i PAH.

Zaprezentowaliśmy innowacyjne podejście do wytwarzania przezroczystych superkondensatorów, z zastosowaniem kompozytowych nanostrukturalnych elektrod $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{MnO}_2$ z elektrolitem żelowym LiCl . Przeprowadzono syntezę nanocząstek z wykorzystaniem dwóch reakcji: KMnO_4 z PAH i KMnO_4 z $\text{Mn}(\text{Ac})_2$. Wykazano że nanocząstki z reakcji z PAH były sferyczne i amorficzne z zagnieżdżonymi ziarnami $\beta\text{-MnO}_2$ o średnicy 3 nm, podczas gdy nanocząstki syntezowane na drodze reakcji z $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ składały się przede wszystkim z nanocząstek $\beta\text{-MnO}_2$ z dodatkiem fazy mniejszościowej $\alpha\text{-MnO}_2$. Dodatek surfaktantu SDS do substratów reakcji zwiększa znacznie pojemność elektrod zainstalowanych w przezroczystych superkondensatorach. Przyrządy z elektrodami opartymi na reakcji z PAH wykazują większe pojemności właściwe przy większych szybkościach ładowania (np. 1 V/s) podczas gdy przyrządy wykorzystujące nanocząstki z reakcji z $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ wykazują wyższe pojemności przy niskich prędkościach ładowania (1 mV/s). Przypisujemy ten efekt obecności fazy mniejszościowej $\alpha\text{-MnO}_2$ w nanocząstkach MnO_2 opartych na $\text{Mn}(\text{Ac})_2$. Otrzymane pojemności właściwe były porównywalne z najlepszymi w literaturze, jednocześnie bez wykorzystania elektrolitów kwasowych, co czyni opracowane przyrządy bezpieczniejszymi dla zastosowania w przyrządach przezroczystych noszonych na albo

blisko ciała. Pojemności w relacji do masy elektrody wynosiły dla przyrządów opartych na PAH i $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ odpowiednio 4.6 F/g i 8.7 F/g dla prędkości 1 mV/s oraz 0.57 F/g i 0.34 F/g dla prędkości 1 V/s.

Jednocześnie, przyrządy oparte na $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ wykazały najwyższe współczynniki transmisji w odniesieniu do doniesień literaturowych, wynoszące 86% dla światła 550 nm. Wraz z pracą Liu i in. dotyczącą superkondensatorów opartych na Co_3O_4 [81], pokazujemy że nanostrukturalne elektrody tlenkowe mogą posiadać całościowo lepsze parametry użytkowe niż tradycyjne elektrody węglowe dla zastosowań w przyrządach przezroczystych.

Podsumowując, przedstawione osiągnięcie skupia się na poprawie wydajności współczesnych przyrządów elektronicznych takich jak DEL UV, ogniwa fotoelektrochemiczne i przezroczyste superkondensatory dzięki zastosowaniu innowacyjnych nanostrukturalnych funkcjonalnych elektrod opartych na półprzewodnikach tlenkowych. Najistotniejszymi aspektami osiągnięcia są:

- **zwiększenie wydajności DEL UV opartych na GaN przez zastosowanie i opracowanie przezroczystej w UV elektrody przewodzącej z wykorzystaniem nanostrukturalnego układu poczwórnego (ZnMgO:Al):**
 - zaprezentowano nowy rodzaj polikrystaliczne, zdeorientowanej przezroczystej w UV cienkiej warstwy na drodze równoczesnego rozpylania magnetronowego oraz zaproponowano mechanizm jej formowania;
 - określono optymalne warunki formowania kontaktu między elektrodą ZnMgO:Al i warstwą p-GaN;
 - ***Dzięki zastosowaniu opracowanej elektrody do warstwy p-GaN w DEL UV opartej na GaN zwiększono wydajność mocy promieniowanej przez diodę o długości fali 385 nm o 250% w porównaniu z powszechnie stosowanymi elektrodami.***
- **zastosowanie pionierskich środków kontroli procesu w reaktywnym magnetronowym rozpylaniu katodowym umożliwiających kontrolę morfologii osadzanych cienkich nanostrukturalnych warstw Zn i ZnO:**
 - Odkryto i opisano nowy mechanizm osadzania cienkich nanostrukturalnych warstw z kontrolowaną morfologią na drodze reaktywnego rozpylania magnetronowego w trybie DC z tarczy Zn, dzięki kontroli zmian całkowitych przepływów argonu i tlenu przy ustalonym ciśnieniu całkowitym i stosunku przepływów gazów;
 - Zademonstrowano i wyjaśniono mechanizm wzrostu nanodrutów ZnO w temperaturze pokojowej na drodze reaktywnego magnetronowego rozpylania katodowego, otwierając możliwości wielkoskalowych zastosowań nanodrutów;
 - Zademonstrowano nanodruły ZnO na podłożach papierowych i PET i wytworzono jedne z pierwszych Zintegrowanych Generatorów Macierzy Nanodrutów (ang. *Vertical Nanowire Array Integrated Generators*) i zaobserwowano generowanie napięć w zakresie mikrowoltów przy mechanicznym ściskaniu.
- **zwiększenie sprawności ogniw fotoelektrochemicznych opartych na ZnO przez zastosowanie innowacyjnych nanostrukturalnych fotoanod ZnO o kaskadowym układzie poziomów energetycznych barwników:**
 - Przeprowadzono optymalizację morfologii nanostruktur ZnO do zastosowań jako fotokatody w DSSC. Najlepsze parametry użytkowe osiągnięto dla morfologii zapewniającej zarówno dobre odprowadzanie ładunku (gałęzie) jak również wydajne rozpraszanie światła (małe krystality);
 - Określono optymalne czasy barwienia dla fotoanod ZnO z barwnikami N-719 i Rose Bengal. Dla N-719 największą sprawność otrzymano dla czasu barwienia 1 godzinie (1.37 %) natomiast dla Rose Bengal nie zaobserwowano istotnej zależności sprawności od czasu (~0.17 %);
 - ***Zaprezentowano rozwiązania technologiczne zwiększające sprawność ogniw DSSC o 26% na drodze stosowania kolejno dwóch barwników na fotoanodę, w sposób prowadzący do wytworzenia kaskadowego układu pasm.***
- **opracowanie nowego rodzaju wysoko przezroczystego superkondensatora w oparciu o elektrody z nanostruktur ZnO i MnO₂:**
 - zaproponowano i przygotowano innowacyjne przezroczyste elektrody oparte na nanostrukturalnym ZnO pokrytym nanostrukturami MnO₂;
 - zoptymalizowano parametry użytkowe przezroczystych superkondensatorów

- poprzez dobór odpowiedniej morfologii nanostrukturalnych elektrod ZnO/MnO₂;
- w oparciu o przetwarzanie obrazów SEM wykazano, że morfologie elektrod ZnO/MnO₂ skutkujące najniższymi pojemnościami przyrządu posiadają najmniejszy rozkład wielkości porów. Najwyższe pojemności otrzymano dla elektrod charakteryzujących się większymi zakresami rozmiarów elektrod oraz morfologiami łączącymi dobrą strukturę makroporową z mezoporową i nanoporową związaną z obecnością MnO₂. Dzięki odpowiedniemu doborowi morfologii możliwe jest otrzymanie pojemności o 250% wartości pojemności najgorszej elektrody, co pokazuje kluczowe znaczenie doboru odpowiedniej morfologii dla parametrów przyrządu;
 - Opracowano procesy osadzania ultracienkich warstw MnO₂ na drodze magnetronowego rozpylania katodowego dla podniesienia pojemności superkondensatorów. Po raz pierwszy przeprowadzono systematyczne badania procesów rozpylania MnO₂ dla szerokiego zakresu parametrów procesu. Określono, że materiał krystalizuje w trzech fazach, zależnych od zawartości tlenu w komorze podczas rozpylania (związanej zarówno z wielkością przepływu tlenu jak i z całkowitym ciśnieniem). Faza λ-MnO₂ skutkowała największymi pojemnościami przyrządów.
 - Otrzymano dalsze zwiększenie pojemności przezroczystych superkondensatorów poprzez wprowadzenie na elektrody ZnO nanocząstek MnO₂ syntezowanych w reakcji KMnO₄ z PAH albo Mn(Ac)₂ z dodatkiem surfaktantów. Nanocząstki tego typu zostały zastosowane po raz pierwszy w konstrukcji superkondensatorów. Opracowane przyrządy charakteryzowały się pojemnościami porównywalnymi albo wyższymi od najlepszych przyrządów raportowanych w literaturze, jednocześnie nie korzystając ze standardowych agresywnych elektrolitów kwasowych.
 - ***Wyniki tej części pracy pozwalają na przesunięcie paradygmatu niemożliwości zastąpienia elektrod opartych na nanostrukturach węgla w przyrządach dla magazynowania mocy, pokazując że specjalnie zaprojektowane elektrody oparte na nanostrukturach tlenkowych mogą charakteryzować się lepszymi parametrami użytkowymi w przezroczystych superkondensatorach.***

Kluczowe pozycje literaturowe z punktu widzenia zakresu tematycznego osiągnięcia

1. S. P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimputkar, C.-C. Pan, C.-C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J.S. Speck, S. Nakamura, *Acta Materialia*, 61 (2013) 945-951
2. H. Hirayama, S. Fujikawa, and N. Kamata, *Electron. Comm. Jpn.*, 98 (2015) 1–8
3. K. Mayes, A. Yasan, R. McClintock, D. Shiell, S. R. Darvish, P. Kung and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1046
4. H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki and N. Kamata, *Phys. Status Solidi A* 206 (2009) 1176–1182
5. Y. Taniyasu, M. Kasu and T. Makimoto, *Nature* 441 (2006) 325-328
6. J.-Y. Cho, J.-S. Kim, Y.-D. Kim, H. J. Cha, and H. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 02BA04
7. J.K. Sheu, Y. K. Su, G. C. Chi, P. L. Koh, M. J. Jou, C. M. Chang, C. C. Liu and W. C. Hung, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2340-2342
8. J.-S. Jang, S.-J. Sohn, D. Kim and T.-Y. Seong, *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) L37
9. X.F. Li, C.C. Chang, Y.S. Liu, P.H. Chen, C.Y. Liu, *Journal of Electronic Materials* 43 (2014) 166-169
10. Y.C. Lin, S.J. Chang, Y.K. Su, T.Y. Tsai, C.S. Chang, S.C. Shei, C.W. Kuo, S.C. Chen, *Solid-State Electronics* 47 (2003) 849–853
11. C. J. Tun, J. K. Sheu, B. J. Pong, M. L. Lee, M. Y. Lee, C. K. Hsieh, C. C. Hu, G. C. Chi, *Proc. SPIE* 6121, Gallium Nitride Materials and Devices, 61210X (3 March 2006)
12. R.H. Horng, K.C. Shen, C.Y. Yin, C.Y. Huang, and D.S. Wu, *Optics Express* 21 (2013) 14452 – 14457
13. M. Gabás, A. Landa-Cánovas, J.L. Costa-Krämer, F. Agulló-Rueda, A.R. González-Elipé, P. Díaz-Carrasco, J. Hernández-Moro, I. Lorite, P. Herrero, P. Castellero, A. Barranco, and J.R. Ramos-Barrado, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 163709
14. K. Koike, K. Hama, I. Nakashima, G. Takada, K. Ogata, S. Sasa, M. Inoue and M. Yano, *Journal of Crystal Growth* 278 (2005) 288–292
15. J.V. Li, X. Li, Y. Yan, C.S. Jiang, W.K. Metzger, I.L. Repins, M.A. Contreras and D.H. Levi, *J. Vac. Sci. Technol. B* 27 (2009) 2384 – 2389
16. L.W. Yang, X.L. Wu, Y. Xiong, Y.M. Yang, G.S. Huang, P.K. Chu, and G.G. Siu, *Journal of Crystal Growth* 283 (2005) 332–338
17. Y. Sun, H. Liu, H. Zhang, *Vacuum* 94 (2013) 78–80
18. P. Wang, N. Chen, Z. Yin, R. Dai and Y. Bai, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 202102
19. J.C. Fan, G.W. Ding, S. Fung, Z. Xi, Y.C. Zhong, K. S. Wong, G. Brauer, W. Anwand, D. Grambole and C.C. Ling, *Semicond. Sci. Technol.* 25 (2010) 085009
20. S. Yoshioka, F. Oba, R. Huang, I. Tanaka, T. Mizoguchi and T. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* 103, (2008) 014309
21. S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1229–1249
22. P.B. Barna, M. Adamik, *Thin Solid Films* 317(1998) 27–33
23. W.P. Leroy, S. Mahieu, R. Persoons, D. Depla, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1527–1531
24. H.U. Lee, S.C. Lee, S. Choi, B. Son, S.M. Lee, H.J. Kim, J. Lee, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 756–764
25. N. Cabrera, N.F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* 12(1949) 163–184
26. L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár, *Surf.Sci.* 411 (1998) 186–202
27. J.-M. Zhang, D.-D. Wang, K.-W. Xu, *Appl. Surf. Sci.* 253(2006) 2018–2024
28. Y. Luo, R. Qin, *Surf. Sci.* 630 (2014) 195–201.
29. F. Haase, D. Lundin, S. Bornholdt, and H. Kersten, *Contrib. Plasma Phys.* 55 (2015) 701 – 713
30. Y. Ding, Z.L. Wang, T. Sun, J. Qiu, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 153510
31. S. Mukherjee, D. Gall, *Thin Solid Films* 527 (2013) 158–163
32. V. Godyak, R. Piejak, and B. Alexandrovich, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 3657
33. A. Glushenkov, H. Zhang, J. Zou, G.Q. Lu, Y. Chen, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 3139 – 3143
34. T. Chiaramonte, L.H.G. Tizei, D. Ugarte, and M.A. Cotta, *Nano Lett.* 11 (2011) 1934–1940
35. Z.L. Wang, *Mater. Today* 7 (2004) 26–33.
36. S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang and Z.L. Wang, *Nature Nanotech.* 5 (2010) 366
37. R. Zhu and R. Yang, *Nanotechnology* 25 (2014) 345702
38. K.K. Korir, G. Cicero and A. Catellani, *Nanotechnology* 24 (2013) 475401
39. N. Masghouni, J. Burton, M.K. Philen and M. Al-Haik, *Nanotechnology* 26 (2015) 095401
40. R. Zhu, D. Wang, S. Xiang, Z. Zhou and X. Ye, *Nanotechnology* 19 (2008) 285712
41. X.X. Xue, Y. Nie, B. He, L. Xing, Y. Zhang and Z.L. Wang, *Nanotechnology* 24 (2013) 225501

42. M.Y. Soomro, I. Hussain, N. Bano, O. Nur, and M. Willander, *Phys. Status Solidi RRL* 6 (2012) 80–82
43. Z.L. Wang and J. Song, *Science* 312 (2006) 242 – 246
44. B. O'Reagan and M. Graetzel, *Nature* 353, 737 (1991).
45. M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Iocozzia, N. Zhang, C. Lin and Zhiquan Lin, *Mater. Today* 18 (2015) 155
46. GCell by G24 Power Limited UK, company Web site: <http://gcell.com/>
47. EXEGER Sweden AB, company Web site: <http://www.exeger.com/>
48. D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell and W.C. Harsch, *Solid State Commun.* 105 (1998) 399
49. L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger and F. Levy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 633
50. Z. Wu, Y. Wei, Z. An, X. Chen and P. Chen, *Bull. Korean Chem. Soc.* 35 (2014) 1449
51. A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501
52. *Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion*, Ed. W.Y. Wong, Springer, 2008, p. 99.
53. B. Pradhan, S.K. Batabyal and A.J. Pal, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 769
54. M.S. Roy, P. Balraju, M. Kumar and G.D. Sharma, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 909
55. Q. Wang, J.E. Moser and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 14945
56. C. W. Su, C. C. Liao and M. Y. Chen, *IEEE J. Display Technol.* 12 (2016) 31
57. W. Wang, H. Peng and S. Chen, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 1838
58. P. Barquinha, R. Martins, L. Pereira, E. Fortunato, *Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices*, (2012), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
59. J. Ge, G. Cheng and L. Chen, *Nanoscale* 3 (2011) 3084
60. K. Gao, Z. Shao, X. Wu, X. Wang, Y. Zhang, W. Wang and F. Wang, *Nanoscale*, 2013, 5, 5307;
61. T. Chen, H. Peng, M. Durstock and L. Dai, *Scientific Reports* 4 (2014) 3612
62. P. Kanninen, N.D. Luong, L.H. Sinh, I.V. Anoshkin, A. Tsapenko, J. Seppälä, A.G. Nasibulin and Tanja Kallio, *Nanotechnology* 27 (2016) 235403
63. M. Inagaki (2010) in *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems* (eds F. Béguin and E. Frąckowiak), Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, pp. 37-76
64. P. Simon, P.-L. Taberna and F. Béguin (2013) in *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications* (eds F. Béguin and E. Frąckowiak), Wiley, Weinheim, pp. 131-165
65. P. Yang, X. Xiao, Y. Li, Y. Ding, P. Qiang, X. Tan, W. Mai, Z. Lin, W. Wu, T. Li, H. Jin, P. Liu, J. Zhou, C.P. Wong and Z.L. Wang, *ACS Nano* 7 (2013) 2617
66. M. Huang, F. Li, F. Dong, Y.X. Zhang and L.L. Zhang, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 21380
67. S. Devaraj and N. Munichandraiah, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4407
68. *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications* (eds F. Béguin and E. Frąckowiak), Wiley, Weinheim
69. H. Zhong, F. Xu, Z. Li, R. Fu, and D. Wu, *Nanoscale* 5 (2013) 4678
70. S. Dutta, A. Bhaumik, and K.C-W. Wu, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3574
71. R. W. Landorf and S. J. Licht, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 430-433
72. P. Fau, J.P. Bonino, A. Rousset, *Appl. Surf. Sci.* 78 (1994) 203-210
73. C. Zhang, A. Boudiba, C. Navio, M.-G. Olivier, R. Snyders, M. Debliquy, *Sensors and Actuators B* 161 (2012) 914– 922
74. Y. Li, H. Xie, J. Li, J. Wang, *Mater. Lett.* 102–103 (2013) 30–32
75. P. Yang, X. Xiao, Y. Li, Y. Ding, P. Qiang, X. Tan, W. Mai, Z. Lin, W. Wu, T. Li, H. Jin, P. Liu, J. Zhou, C. Ping Wong, and Z.L. Wang, *ACS Nano* 7 (2013) 2617–2626
76. M. Jayalakshmi, M. Mohan Rao and F. Scholz, *Langmuir* 19 (2003) 8403-8408
77. Y. Luo, *Materials Lett.* 61 (2007) 1893
78. X.-L. Luo, J.-J. Xu, W. Zhao and H.-Y. Chen, *Biosensors and Bioelectronics* 19 (2004) 1295
79. R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, and T.A. Witten, *Nature* 389 (1997) 827-829
80. P.J. Yunker, T. Still, M.A. Lohr, and A. G. Yodh, *Nature* 476 (2011) 308-311
81. X.Y. Liu, Y.Q. Gao and G.W. Yang, *Nanoscale* 8 (2016) 4227

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych*

Przed otrzymaniem stopnia doktorskiego, byłem zaangażowany w opracowanie różnego rodzaju funkcjonalnych cienkich warstw osadzanych z wykorzystaniem techniki magnetronowego rozpylania katodowego. W szczególności, opracowana została technologia wytwarzania cienkich warstw NiO o typu p [A3, A5, E10, E18], nadprzewodzących cienkich warstw NbN [A6] jak również wysokiej jakości cienkich warstw ZnO dla zastosowań w sensorach gazowych [A2, A4, A12, A13, A15, E7, E14]. Byłem w istotnie zaangażowany w badania nad opracowaniem termicznie stabilnych metalizacji kontaktowych dla przyrządów mocy opartych na SiC [A10, E9, E11, E13, E16, E17, E23, E24, E25] jak również w badania obróbki technologicznej tranzystorów HEMT opartych na GaN [A11, E1, E2, E21]. Szeroki zakres tematów pozwolił na wyrobienie sobie bogatego doświadczenia w opracowywaniu cienkich warstw materiałów techniką magnetronowego rozpylania katodowego, z uwzględnieniem wielu trybów pracy oraz różnych warunków wzrostu (temperatura pokojowa i wysoka, wysoka moc katody, szerokie zakresy ciśnień pracy itd.).

Swoją pracę doktorską skupiłem na dwóch tematach: opracowaniu nowego typu stabilnych chemicznie i termicznie kontaktów omowych do n-GaN dla przyrządów elektronicznych opartych na GaN pracujących w środowiskach korozyjnych [A1, A9, A14, A17, E3, E4, E6, E15, E19, E20] oraz na opracowaniu technologii osadzania na drodze magnetronowego rozpylania katodowego funkcjonalnych cienkich warstw ZnO, w szczególności monokrystalicznych cienkich warstw ZnO [A7, E12] jak również unikalnych porowatych cienkich warstw Zn/ZnO [A8, A16, A18, A19], których przydatność oceniono w konstrukcjach sensorów gazowych i biochemicznych [E22, E26, E27]. Ponadto, rozwinąłem umiejętności obsługi technik do charakteryzacji materiałów i struktur z wykorzystaniem dyfrakcji promieni X, odbicia promieni X, elipsometrii, transmisji optycznej, obrazowania SEM, numerycznej analizy obrazów i charakteryzacji elektrycznej.

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych w roku 2013, poza pracami opisanymi szczegółowo w sekcji 4, byłem zaangażowany w następujące tematy badawcze:

- 1) półprzewodniki tlenkowe dla przezroczystej i elastycznej elektroniki;
- 2) opracowanie kontaktów omowych do SiC opartych na niklu;
- 3) technologia przyrządów opartych na GaN dla elektroniki wysokich częstotliwości/wysokiej mocy/wysokotemperaturowej.

Ad. 1. Poza konwencjonalnymi krystalicznymi półprzewodnikami tlenkowymi opracowane zostały amorficzne półprzewodniki tlenkowe, otwierające nowe możliwości aplikacyjne. Zaprojektowane do zastąpienia polikrzemu i krzemu amorficznego w kanałach tranzystorów cienkowarstwowych sterujących wyświetlaczami, przybliżają jednocześnie możliwości wytwarzania funkcjonalnych układów na elastycznych niekonwencjonalnych podłożach jak folia polimerowa, papier czy tkaniny. Prowadzimy badania nad zarówno nad amorficznymi materiałami na kanał tranzystora (In-Ga-Zn-O, Zn-O-N) jak również nad makroskopowo amorficznymi przewodzącymi elektrodami Ru-Si-O w których nanocząstki Ru-O są zanurzone w amorficznej osnowie SiO₂. Opracowaliśmy pierwszy tranzystor MESFET na In-Ga-Zn-O z bramką z Ru-Si-O, co pozwoliło pominąć konieczność stosowania dielektryka podbramkowego, koniecznego w przypadku konwencjonalnych bramek metalicznych dla kanałów tlenkowych [A21, A23, A26, A28, E31]. Byłem zaangażowany w ogólne planowanie i dyskusję wyników eksperymentów, osadzanie cienkich warstw Zn-O-N jak również charakteryzację materiałów, w szczególności z zastosowaniem reflektometrii promieniowania X. Rozpoczęliśmy także prace nad integracją amorficznych tranzystorów TFT z tlenkowymi

* **Organizacja referencji:** referencje [Ai], [Ci], [Ei] oraz [Ji] odnoszą się do Załącznika 3.

superkondensatorami opracowanymi w ramach mojego projektu [J11, C6] w autonomiczny układ do oznaczania glukozy [C8].

Ad. 2. Węglik krzemu (SiC) jest materiałem uważanym za wyjątkowy dla zastosowań w przyrządach energoelektronicznych bardzo wysokiej mocy i jest uważany za materiał który będzie stosowany w przyszłej generacji takich przyrządów. Jednakże nawet po wielu latach intensywnego rozwoju, technologia przyrządów mocy SiC nie jest całkowicie dojrzała a pewne przeszkody nie zostały jeszcze pokonane, w szczególności związane z niezawodnymi kontaktami omowymi. Począwszy od prac w ramach projektu InTechFun [J13], prowadziliśmy badania nad formowaniem się kontaktów omowych dla SiC opartych na Ni. Ostatnie prace analizują szczegółowo rolę węgla jak również stosunku Ni:Si w metalizacji na formowanie się kontaktu omowego [A20, A25, A27, E28].

Ad. 3. Azotek galu (GaN) jest szeroko postrzegany jako materiał, który może zastąpić krzem i arsenek galu w następnej generacji przyrządów dla elektroniki wysokich częstotliwości/wysokiej mocy/ wysokiej temperatury, ze względu na swoją szeroką przerwę energetyczną, stabilność chemiczną oraz wysokie ruchliwości elektronowe w strukturach z dwuwymiarowym gazem elektronowym. Grupa w ITE, której jestem członkiem posiada bogate doświadczenie w obróbce technologicznej przyrządów opartych na GaN, a ja sam byłem zaangażowany w opracowanie polskiego tranzystora wysokich częstotliwości GaN HEMT na objętościowych podłożach GaN w ramach projektu Pol-HEMT [J5] realizowanym we współpracy z Ammono S.A., Instytutem Wysokich Ciśnień PAN, TopGaN sp. z o. o., Instytutem Fizyki PAN oraz Instytutem Radioelektroniki Politechniki Warszawskiej. Byłem zaangażowany w ogólne planowanie i dyskusje nad obróbką technologiczną tranzystorów HEMT oraz wykonywałem charakteryzację technikami fotoluminescencji obszarów tranzystorów bo izolacji elektrycznej na drodze implantacji jonów [A22].

Zawsze starałem się rozwinąć swoje zrozumienie wykorzystywanych technik charakteryzacji poza podstawy ich zastosowania aby móc świadomie dobierać komplementarny zestaw narzędzi do rozwiązania konkretnego problemu. Przykładowo, wykorzystuję w znacznym stopniu analizę numeryczną obrazów ze skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej w celu oceny statystycznych własności warstw (rozkład rozmiarów ziaren/nanocząstek, rozkład rozmiarów porów itp.) czy dla badania złożonych kompozycji faz krystalicznych w pojedynczych nanocząstkach (lokalne FFT i odwrócone FFT).

Poza naukowymi zadaniami, zaangażowany byłem w wiele działań mających na celu modernizację technicznych laboratoriów Zakładów Mikro- i Nanotechnologii Półprzewodników Szerokoprzerwowych ITE. W szczególności, byłem odpowiedzialny za przygotowanie wymogów technicznych dla rozmaitych zakupów aparaturowych rozszerzających możliwości charakteryzacyjne i wytwórcze Zakładu (w szczególności, układ do pomiarów fotoluminescencji w 2015 r., potencjostat elektrochemiczny w 2015 r., reaktor magnetronowego rozpylania katodowego w 2016 r., drukarka 3D w 2016 r.).

Po uzyskaniu stopnia doktorskiego rozpocząłem równocześnie działalność popularyzującą naukę i technologię, jak również działania związane z opieką nad i szkoleniem studentów studiów magisterskich (por. Załącznik 4, sekcja III, punkty I i J).



.....

Michał Borysiewicz