

prof. dr hab. inż. Danuta Kaczmarek
Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki
Politechnika Wroclawska
50-370 Wrocław
ul. Janiszewskiego 11/17

Wrocław, 15.09.2014

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. GRAŻYNY KULESZY

**pt.: „Influence of the acidic and alkaline texturization processes on basic
opto-electronic parameters of the silicon solar cells”**

**(„Wpływ procesów kwasowej i alkalicznej teksturyzacji na podstawowe parametry
optoelektroniczne krzemowych ogniw słonecznych”)**

Wytwarzanie materiałów dla energetyki opartej na odnawialnych źródłach energii jest bodaj najważniejszym obecnie wyzwaniem zarówno dla naukowców i jak i dla przemysłu. Ale ostatnio coraz częściej uświadamiany jest nam fakt, że rozwój niektórych rodzajów energii odnawialnej prowadzi do intensywnego zużywania pierwiastków, często unikatowych. Nie odbiegnę daleko od tematu przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej, gdy podam kilka faktów, które będą stanowić tło do dalszych rozważań. Dla przykładu turbiny wiatrowe posiadają generatory prądu, wyposażone w magnesy zawierające około 300 kg neodymu. Również w autach napędzanych silnikiem elektrycznym znajdują się magnesy, które zawierają 1 kg neodymu, 10 kg lantanu, ale również terb i prazeodym. A pierwiastki ziem rzadkich są coraz bardziej deficytowe. Z kolei do wytwarzania elastycznych, cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych, które są wciąż mało wydajne, potrzebne są tak deficytowe pierwiastki jak gal, ind czy tellur. Natomiast skorupa ziemna prawie w 90 % zbudowana jest z minerałów zawierających krzem. Skoro w 2020 roku 20 % energii ma pochodzić z odnawialnych źródeł, to w tym kontekście bardzo niepokojąco przedstawiają się wyniki, przeprowadzonej przez Doktorantkę rzetelnej analizy rozwoju energetyki solarnej na świecie. Okazuje się, że w 2012 roku w Europie zaznaczyła się wręcz tendencja spadkowa, jeśli chodzi o moc pozyskiwaną przy wykorzystaniu zjawiska fotowoltaicznego. Z drugiej strony wiadomo, że przy sprawności baterii średnio nawet 10 % zaledwie 0.1 % energii Słońca starczyłoby na potrzeby całej Ziemi.

Z przytoczonych faktów wynika, że nawet w bardzo odległej przyszłości będziemy korzystać z energii słonecznej i to wytwarzanej głównie przez tanie baterie krzemowe. Stąd wszelkie prace wyprzedzające ten fakt są niezwykle pożądane i w takim kontekście należałoby widzieć problemy, jakie podjęła się rozwiązać w swojej pracy badawczej mgr inż. Grażyna Kulesza. Nie bez znaczenia jest tu fakt, że praca powstała w znakomitym ośrodku naukowym, jakim jest Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk, w skład którego wchodzi unikatowe w skali kraju Laboratorium Fotowoltaiczne w Kozach.

Recenzowana rozprawa doktorska jest napisana w języku angielskim, liczy 128 stron i składa się z dziesięciu rozdziałów. **Rozdziały wstępne** od 1 do 5, wprowadzające w zagadnienia, których dotyczy praca, obejmują 50 stron. Prawie identycznie zatytułowane są rozdziały 2 oraz 4, chociaż zawierają całkiem różne treści.

Po krótkim wprowadzeniu omówione zostały przez Autorkę kolejno: właściwości optyczne i półprzewodnikowe krzemu, następnie fizyczne podstawy zjawiska fotowoltaicznego, konstrukcja, sposób wytwarzania oraz właściwości optoelektroniczne ogniw słonecznych i wreszcie stosowane metody teksturyzacji powierzchni krzemu. Z przedstawionego przeglądu tych metod wynika, że chemiczne trawienie krzemu jest ciągle metodą konkurencyjną. Przede wszystkim decyduje o tym niski koszt wytwarzania, krótki czas procesu, duża powtarzalność uzyskanych rezultatów i łatwo może być przeniesiona do przemysłu, gdyż nie ma ograniczeń, co do liczby jednocześnie wytwarzanych ogniw. Należy tu podkreślić, że z literatury przedmiotu wynika np., że opłacalnym w skali przemysłowej uważany jest proces teksturyzacji, który przyczynił się do wzrostu sprawności ogniw zaledwie o 0.5 %. To pokazuje zarówno skalę trudności, jak i określa realne wyniki, które są traktowane jako osiągnięcie.

Przedstawiona przez Autorkę na str. 50. **teza pracy** zawiera stwierdzenie, że: „Dzięki zmianie składu chemicznego, temperatury oraz czasu trwania procesu kwasowej i alkalicznej teksturyzacji możliwe jest zmniejszenie współczynnika odbicia od krzemu i w wyniku tego wzrost sprawności przemiany fotowoltaicznej”. Jak złożony jest to problem i jak trudne do osiągnięcia były założone cele pokazały dopiero kolejne rozdziały pracy.

W **rozdziale szóstym** zestawione zostały (tab. 6.1) wszystkie składy roztworów zasadowych, które były zastosowane do teksturyzacji alkalicznej oraz kwasowej o różnych stężeniach, które były dobierane przez Autorkę na podstawie trójkąta stężeń w układzie HF-HNO₃-rozpuszczalnik. Wynika z tego, jak wiele kombinacji roztworów było branych pod

uwagę i jak ogromnym materiałem doświadczalnym dysponowała Doktorantka. Tym bardziej należą się tu słowa dużego uznania, że do analizy wyników Autorka zastosowała imponujący zestaw metod badawczych, a mianowicie aż 7 metod do charakteryzacji właściwości powierzchni (tab. 6.2) oraz 3 metody do określenia właściwości optoelektronicznych (tab. 6.3).

Najbardziej rozbudowany **rozdział siódmy** zawiera niezwykle obszerną dokumentację wyników badań wraz z ich wnikliwą analizą. Pozwoliło to Autorce wybrać roztwory o optymalnym stosunku objętościowym HF : HNO₃ : H₂O i proporcje te wynosiły odpowiednio 8:1:1 lub 7:1:2. Prawidłowo zostały określone kryteria oceny struktury powierzchni po teksturyzacji, co pozwoliło wyselekcjonować optymalną procedurę. Teksturyzacja kwasowa charakteryzowała się skróconym do 60 sekund czasem procesu, a co najważniejsze polepszeniem właściwości optoelektronicznych ogniwa. Przede wszystkim uzyskano redukcję współczynnika odbicia odpowiednio do 8.5 % oraz 11.6 %, wzrost sprawności przemiany fotowoltaicznej odpowiednio o 7.5 % oraz o 4.5 %. Jest to z pewnością bardzo wyjątkowy rezultat na tle wyników prezentowanych w literaturze.

Natomiast w wypadku teksturyzacji alkalicznej dobrane proporcje KOH:DAA:H₂O wynosiły odpowiednio 1:3:46. Proces ten charakteryzował się znacznym, bo aż 4-krotnym, skróceniem czasu trawienia i wynosił on 10 minut, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej sprawności ogniwa równej 15.4 %.

Wyniki zaprezentowane w pracy mają jeszcze z jednego powodu bardzo dużą wartość. Otóż Autorka podeszła bardzo rzetelnie do przeprowadzanych eksperymentów i nadzwyczaj krytycznie analizowała otrzymane wyniki. Jako przykład mogą posłużyć zestawione obrazy fotoluminescencji powierzchni krzemu przedstawione na rys. 7.45, gdzie jak się okazało, istotna była odległość badanej płytki od ścianki teflonowego naczynia.

Przeprowadzone przez Autorkę badania pokazały, jak złożony jest problem, a uzyskane wyniki niejednoznaczne. Jak wykazano, najczęściej poprawa jednych parametrów powodowała równoczesne pogorszenie innych. Dla przykładu wraz ze wzrostem stopnia rozwinięcia powierzchni malał współczynnik odbicia światła, ale równocześnie malało też napięcie uzyskiwane z baterii, stąd niezbędny był często kompromis. Dlatego też opracowany został **rozdział ósmy** o charakterze teoretycznym. Do analizy zastosowano tu metodę symulacji, która pozwoliła potwierdzić prawidłowe wnioski, opracowane na podstawie wyników eksperymentalnych.

W kolejnych dwóch rozdziałach Autorka **podsumowuje** wyniki badań i formułuje **wnioski końcowe**.

Teraz przejdę do **oceny formalnej strony rozprawy**. Układ pracy jest zgodny z obowiązującymi wymogami. Informację o znalezionych błędach edytorskich przekazałam bezpośrednio Doktorantce i dlatego nie załączyłam tego do recenzji. Poniżej ograniczyłam się do wyliczenia tych uchybień, które moim zdaniem w pewnym stopniu mogą utrudnić zrozumienie tekstu:

1. **Literatura** została opracowana w sposób nietypowy, gdyż nie ma ponumerowanych poszczególnych pozycji. Dziwi też fakt, że Doktorantka nie odwołała się do własnych publikacji. Tym niemniej można doliczyć się, że są 84 powołania na prace, które w 77% pochodzą z ostatnich dziesięciu lat. Świadczy to dobitnie o tym, że tematyka rozprawy jest ważna i że problem związany z teksturyzacją powierzchni krzemu jest wciąż aktualny.
2. **Rozdziały wstępne 2÷4** powinny przede wszystkim bazować na książkach i artykułach uznanych autorów, gdyż występują tam odwołania do podstawowych, uznanych wzorów i praw. Dla przykładu w wypadku słynnego równania Shockleya na str. 23 (wzór 4.1) jest odwołanie do publikacji z 2013 roku.
3. Nie wszystkie **rysunki** mają w podpisach wyraźną informację skąd pochodzą. Szczególnie w rozdziałach, których opracowanie wymagało posiłkowania się literaturą przedmiotu (np. rys. 2.2 na str. 11, czy rys. 4.8 na str. 30).

Wszystkie uwagi krytyczne nie umniejszają dużej merytorycznej wartości naukowej rozprawy. Podczas czytania rozprawy nasunęły mi się jeszcze następujące pytania:

1. Na str. 81 pojawia się bez żadnego komentarza pojęcie „**kurtoza**”, a w tabeli 7.3 są podane wartości kurtoz. Bardzo proszę o krótkie wyjaśnienie tego pojęcia w świetle prezentowanych wyników.
2. Na str. 52 w tab. 6.1 podano różne stężenia składników w mieszaninach trawiących. Na ile są te proporcje typowe, a na ile innowacyjne?
3. W jaki sposób ustalono zakres temperatury procesu teksturyzacji, gdyż dziwi, że zaczyna się od 0⁰C?

Do najważniejszych **oryginalnych osiągnięć** Autorki zaliczam:

- zwiększenie szybkości uzyskiwania pożądanej tekstury, przy jednoczesnym zmniejszeniu współczynnika odbicia światła,
- opracowanie metody szczegółowej charakteryzacji kształtu i rozmiarów elementów teksturyzowanej struktury,
- opracowanie metody teksturyzacji alkalicznej monokryształów krzemu typu 100, dzięki czemu 4-krotnie skrócony został czas procesu, przy zachowaniu dobrych parametrów optoelektronicznych,
- opracowanie optymalnego kształtu elementów topografii w wypadku teksturyzacji kwasowej, który jest kompromisem pomiędzy potrzebą redukcji współczynnika odbicia a możliwością uzyskania dobrego kontaktu do powierzchni krzemu.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przesłana mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Grażyny Kuleszy pt.: „Wpływ procesów kwasowej i alkalicznej teksturyzacji na podstawowe parametry optoelektroniczne krzemowych ogniw słonecznych” wnosi oryginalny wkład w rozwój dyscypliny naukowej, jaką jest inżynieria materiałowa. Rozprawa spełnia wymagania przewidziane dla rozpraw doktorskich w aktualnie obowiązującej Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (dz.U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Wnoszę zatem o dopuszczenie mgr inż. Grażyny Kuleszy do dalszych etapów procedury doktorskiej.

