

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra inż. Zbigniewa STAROWICZA
pt.: „Elaboration and characterization of plasmonic nanostructures
for photovoltaic applications”
(„Opracowanie i charakteryzacja plazmonicznych nanostruktur
do zastosowań w fotowoltaice”)

Jeden z twórców plazmoniki, William L. Barnes we wstępie do książki "Plasmonics" z 2007 roku napisał, że plazmonika to równania Maxwella, trochę własności materiałów i nieco warunków brzegowych. Nie dziwi więc fakt, że Doktorant w rozdziale drugim wychodzi z równań Maxwella, ale zaraz potem rozwija temat redukcji strat optycznych.

Istotą plazmoniki jest bowiem łączenie metalicznych nanostruktur z dielektrykami i półprzewodnikami, co prowadzi do uzyskania kontrolowanego interfejsu pomiędzy nanoelektroniką a nanofotoniką. Stwarza to realną możliwość wykorzystania światła do kodowania, odkodowywania i przesyłania sygnałów za pomocą plazmonów. Plazmon jest to kwazicząstka w postaci kwantu energii drgań plazmy. Oznacza to, że "chmura" elektronów walencyjnych drga względem rdzeni jonowych. Plazmony mają duży wpływ na właściwości optyczne metali. Konwencjonalna cienka warstwa metaliczna wytworzona jest najczęściej ze srebra lub złota, ale ostatnio jako alternatywne materiały plazmoniczne dla zakresu światła widzialnego stosowane są również azotki metali przejściowych takich jak np. azotek tytanu czy hafnu.

Tematyka, którą zajął się Doktorant w swojej rozprawie jest niezwykle aktualna, ponieważ dopiero w 1998 roku opublikowano pierwsze eksperymentalne wyniki pokazujące możliwość zastosowania plazmoniki w fotowoltaice. W szczególności dotyczyły one pułapkowania światła w krzemowych fotodiodach z nanocząstkami srebra na powierzchni, w celu zwiększenia wydajności krzemowych paneli słonecznych. Trzeba tu podkreślić 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 112 stron i składa się z ośmiu rozdziałów. Po krótkim **wstępie** następują **rozdziały od 2 do 4**, które obejmują 34 strony i opracowane zostały na podstawie literatury przedmiotu. **W rozdziale**

drugim zatytułowanym „Fotowoltaika” Autor skupia się głównie na omówieniu strat optycznych w bateriach słonecznych oraz analizuje sposoby ich redukcji.

Rozdział trzeci pod tytułem „Plazmonika” zawiera definicję pojęcia plazmonu, wprowadza klasyfikację plazmonów oraz określa warunki ich wzbudzenia. Należy tu podkreślić, że Doktorant na podstawie najnowszej literatury przedmiotu rzetelnie opracował **podrozdział 3.3**, zatytułowany „Plazmonika dla fotowoltaiki”. Z literatury wynika, że cząstki metali o rozmiarach poniżej długości fali świetlnej cechuje bardzo silna absorpcja lub rozpraszanie padającego światła z obszaru dużo większego od ich wymiarów geometrycznych, w zależności od wielkości tych nanocząstek. Znajduje to zastosowanie w ogniwach słonecznych, np. w celu redukcji strat optycznych. Bardzo silna interakcja nanocząsteczka - światło jest możliwa dzięki wzbudzeniu zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych. Szczególnie jest ono silne dla częstotliwości fali padającej, dla których występuje zjawisko rezonansu plazmonowego. Jednak należy znaleźć kompromis między skutecznością rozpraszania, a ilością światła kierowaną do podłoża. W praktyce uzyskuje się to przez wprowadzenie warstwy dielektrycznej, która dodatkowo nie dopuszcza do kontaktu elektrycznego między półprzewodnikiem a metalem. W ogniwach słonecznych stosowane są do tego celu cienkie warstwy dielektryczne z takich materiałów jak: SiO_2 , TiO_2 i Si_3N_4 . Jednak wykonanie pożądanych struktur nie jest zadaniem łatwym, co zostało pokazane w kolejnym rozdziale rozprawy.

Rozdział czwarty poświęcony jest omówieniu (na podstawie literatury) metod wytwarzania plazmonicznych struktur. Można tu wyróżnić, podobnie jak w całej nanotechnologii, dwie powszechnie znane grupy metod, nazwane „top down” oraz „bottom up”. W szczególności stosowane są tu między innymi metody oparte na bardzo cienkich warstwach metalicznych, wykorzystujące roztwory koloidalne, czy osadzanie fotochemiczne. Doktorant, oprócz charakteryzacji poszczególnych metod wytwarzania nanostruktur plazmonicznych, przedstawił również ich wady i zalety, co dało mu podstawy do dokonania wyboru własnych metod.

Na str. 43. w jednostronicowym **rozdziale piątym** zamieszczona została **teza pracy**. Teza zawiera stwierdzenie, że: „Przez kontrolę parametrów metod wytwarzania oraz parametrów otrzymanej mikrostruktury jest możliwe sterowanie właściwościami plazmonicznymi i przez to zwiększenie wydajności fotowoltaicznego ogniwa”.

Autor wyróżnił następujące 4 etapy badań, prowadzących do udowodnienia postawionej tezy: 1) wytworzenie nanostruktur plazmonicznych, 2) ich charakteryzację, 3) zastosowanie metod symulacyjnych do stworzenia modelu nanostruktur oraz 4) powiązanie nanostruktur z właściwościami plazmonicznymi – zarówno na drodze doświadczalnej, jak i teoretycznej.

Doktorant zaproponował: 1) połączenie warstwy katalitycznej na bazie warstwy dwutlenku tytanu z nanocząsteczkami srebra do zastosowań w ogniwach organicznych oraz 2) zastosowanie nanocząstek srebra w cienkowarstwowych ogniwach krzemowych. Główny problem polegał na tym, że należało najpierw opracować sposób wytwarzania takich struktur, a dopiero potem można było ocenić ich przydatność dla fotowoltaiki.

Jak wiadomo, często prace związane z nanotechnologią zaczynają się i kończą na eleganckiej symulacji nanomateriału, po czym następuje równie elegancka analiza zjawisk, co prowadzi do nader pożądaných wniosków. Tu należałoby zwrócić uwagę również na fakt, iż często w takich pracach słowo „symulacja” jest tak „zakamuflowane”, że można uwierzyć, że jest to wynik doświadczalny. Dlatego uważam, że cel rozprawy, jaki postawił sobie Doktorant, był bardzo ambitny, a najtrudniejsze zadania - czyli wykonanie nanostruktur i ich parametryzacja – zostały opisane w kolejnych dwóch rozdziałach rozprawy, które zawierają wyniki prac własnych mgra Starowicza.

W rozdziale szóstym przedstawił On zastosowane metody otrzymywania struktur plazmowych Doktorant zdecydował się na wytwarzanie nanocząstek srebra, które dzięki swym szczególnym właściwościom mogą być zastosowane jako plazmowe struktury redukujące straty optyczne. Wybór ten nie był przypadkowy, ponieważ srebro charakteryzuje się najmniejszymi stratami dla zakresu światła widzialnego i bliskiej podczerwieni spośród obecnie stosowanych materiałów plazmowych.

Do wytwarzania nanostruktur plazmowych zastosowane zostały trzy metody: 1) osadzanie fotochemiczne, 2) metoda pękających cienkich warstw metalicznych oraz 3) metoda oparta na roztworach koloidalnych. Niestety nie jest łatwo ocenić zaprezentowany materiał doświadczalny, ponieważ Doktorant opisuje bardzo szczegółowo struktury uzyskane każdą z wymienionych metod. Problem w tym, że struktury te różnią się zasadniczo między sobą wszystkimi parametrami: np. grubością warstwy, średnicą, rozkładem, kształtem nanocząstek itp. Dlatego też, mimo wykonanej ogromnej pracy, niezbędnej do opisanie wszystkich wyników, uważam, że wystarczyłoby w zupełności wybrać jedną z metod - np. zanurzeniową i pokazać na jej przykładzie cały eksperyment wraz z dogłębną analizą.

W **podrozdziale 6.2** Autor krótko scharakteryzował wybrane metody badawcze, w tym metody symulacji komputerowej, które posłużyły mu do analizy otrzymanych wyników oraz optymalizacji struktur plazmowych. Ponieważ wszystkich metod badawczych było aż 14, dlatego dobrym pomysłem było zestawienie ich również w tabeli.

Najbardziej rozbudowany jest **rozdział siódmy**, który zawiera szczegółową prezentację wyników badań doświadczalnych wraz z ich analizą, a także symulację wybranych aspektów, dotyczących wytworzonych struktur plazmowych. Wnioski zawarte w tym rozdziale odnoszą się przeważnie do wyników modelowania komputerowego struktur z naniesionymi na powierzchnię nanocząstkami srebra: - o różnej średnicy, - różnym

stopniu pokrycia, czy - o różnej konfiguracji rozmieszczenia na powierzchni. Szkoda że Doktorant nie porównał bezpośrednio wyników symulacji z wykonanymi pomiarami (np. rys. 7.3.14); Odnosił się On jedynie w komentarzach do rysunków wcześniej zamieszczonych w pracy.

W rozdziale ósmym Autor podsumowuje wyniki badań i formułuje wnioski końcowe. Mimo, że rozdział ten został opracowany bardzo starannie, ponieważ zawiera zestawienie najważniejszych wyników badań z bardzo szczegółowymi danymi liczbowymi, to zamieszczone na końcu podsumowania wnioski w liczbie 13 nie ułatwiają oceny dokonań Doktoranta, ponieważ są zbyt szczegółowe. Wprowadzenie dodatkowych prostych schematów analizowanych struktur lub chociaż odniesienia do właściwych rysunków prezentowanych, np. na str. 31 oraz 53 pracy byłoby bardzo pomocne podczas lektury.

Ponadto zabrakło tu krytycznego odniesienia do otrzymanych wyników. Co prawda Autor, na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdza, że zastosowanie nanocząstek Ag na powierzchni ogniwa fotowoltaicznego pozwala zwiększyć jego sprawność (głównie za sprawą wzrostu prądu zwarciovego), jednak nie komentuje uzyskanego wyniku w kontekście innych metod zwiększania sprawności ogniw, w tym przede wszystkim w odniesieniu do szeroko stosowanych powłok antyrefleksyjnych oraz teksturyzacji powierzchni Si. Autor ponadto stwierdza, że uzyskany przez niego wynik jest lepszy od tych prezentowanych w literaturze. Czy Autor może skomentować ten wynik – dlaczego?

Dziewiąty rozdział jest to spis literatury, ale bez numeracji. Można jednak doliczyć się 90 artykułów, przy czym aż 49 artykułów pochodzi z ostatnich pięciu lat. Potwierdza to fakt, że tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna. W spisie literatury Doktorant odwołał się do dwóch własnych publikacji.

Jeśli chodzi o **ocenę formalnej strony rozprawy**, to należy stwierdzić, że układ pracy jest zgodny z obowiązującymi wymogami. Informację o znalezionych błędach edytorskich przekazałam bezpośrednio Doktorantowi i dlatego nie załączyłam tego do recenzji. Poniżej ograniczyłam się do wyliczenia tych uchybień, które moim zdaniem mogą być istotne:

1. Postawiona przez Doktoranta na str. 43. **teza pracy** zamieszczona została w jednostronicowym rozdziale piątym. Teza lub cel są w rozprawie doktorskiej niezwykle istotne, ale wydaje się, że przeznaczenie na to samoistnego rozdziału może świadczyć o separacji, a nie integracji z resztą rozprawy;
2. **Literatura** nie została ponumerowana, za to kluczem są skróty nazwisk autorów np. pod literą R widnieje jeden tylko artykuł oznaczony skrótem Rogo, co oznacza nazwisko Rogobete. Stwarza to wrażenie wersji roboczej spisu literatury;

3. Wprowadź **równania** Maxwella, które Doktorant umieścił w pracy, są prawie tak „popularne” jak prawo Moore’a, ale w dysertacji bardzo brakuje przy innych wzorach odwołania się do literatury - szczególnie w całym rozdziale drugim. Są one bowiem przytaczane bez wyraźnej informacji, skąd są zaczerpnięte. To samo ma miejsce w rozdziale trzecim. Wyjątek stanowią wzory 3.17÷3.21 przed którymi akurat jest podane źródło;
4. Nie wszystkie **rysunki** mają w podpisach odrębną informację, skąd pochodzą (np. dotyczy to rysunków 2.6, 3.1, 4.3). Utrudnia to weryfikację załączonych opisów. Pomyłona jest numeracja rysunku 7.13b, bo powinno być 7.1.13b, natomiast na str 84 powołanie powinno być na rys. 6.5b a nie 6.4b;
5. **charakterystyki** prezentowane w pracy są w różnej skali, co znacznie utrudnia bezpośrednie porównanie różnych wyników (np. rys 7.3.14 i rys. 7.3.20). W takiej sytuacji powinien być dodatkowy komentarz.

Wszystkie uwagi krytyczne nie umniejszają merytorycznej wartości naukowej rozprawy. Mam do Doktoranta **kilka pytań**, na które chciałabym uzyskać odpowiedź podczas publicznej obrony:

- We wszystkich analizach (zarówno teoretycznych, jak i eksperymentalnych) brak jest komentarza odnośnie wpływu kąta padania światła na obserwowane właściwości optyczne; Jaki wpływ na właściwości struktur plazmonicznych będzie miał kąt padania światła, który jednak w naturalnych warunkach ulega ciągłej zmianie?
- W rodz. 7.3.3 w analizie wprowadzona została warstwa Si o grubości 500 nm. W opisie zastosowanych metod, na str. 54 Autor, co prawda podaje, że taka grubość była przyjęta ze względu na długi czas obliczeń, jednak brak jest komentarza, jak będą zmieniać się prezentowane rys. 7.3.4 charakterystyki spektralne w zależności od grubości warstwy Si?
- Jak Autor może skomentować otrzymane wyniki (tabela 7.3.1 str. 80) w porównaniu do wyników prac I. Diukmana i M. Orensteina cytowanych na str. 35 i 36 pracy? Dopiero na str. 99 pracy Autor podaje, że odrzuca model zaproponowany przez wspomnianych autorów w kontekście wyników własnych.

Do **najważniejszych osiągnięć** Autora zaliczam:

- opracowanie oryginalnej metody wytwarzania struktur plazmonicznych do zastosowań w fotowoltaice, w szczególności chodzi tu o metodę zanurzeniową
- opracowanie sposobu parametryzacji bardzo zróżnicowanych struktur plazmonicznych wytworzonych w ramach pracy
- na podstawie analizy bogatego materiału doświadczalnego opracowanie teoretycznych modeli, które pozwoliły powiązać parametry struktur plazmonicznych z optycznymi właściwościami ogniw fotowoltaicznych

Wniosek końcowy

Reasumując, stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska w zupełności spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (dz.U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Wniosuję zatem dopuszczenie mgra inż. Zbigniewa Starowicza do publicznej obrony.

