

**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
DLA RADY NAUKOWEJ
INSTYTUTU METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK W KRAKOWIE**

Tytuł rozprawy:

Influence of the acidic and alkaline texturization processes on basic optoelectronic parameters of the silicon solar cells

Wpływ procesów kwasowej i alkalicznej teksturyzacji na podstawowe parametry optoelektroniczne krzemowych ogniw słonecznych

Autor rozprawy: mgr inż. Grażyna KULESZA

- 1. Jakie zagadnienie naukowe jest rozpatrzone w pracy /teza rozprawy/ i czy zostało ono dostatecznie jasno sformułowane przez autora? Jaki charakter ma rozprawa (teoretyczny, doświadczalny, inny)?**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Grażyny Kuleszy, dotyczyła poszukiwania optymalnego składu roztworu trawiącego oraz czasu trawienia prowadzącego do uzyskania takiej morfologii powierzchni krzemu, dla której uzyskuje się redukcję współczynnika odbicia światła, przy zachowaniu optymalnych parametrów elektrycznych.

Autorka sformułowała następującą tezę pracy:

W wyniku zmiany składu chemicznego roztworu trawiącego, temperatury i czasu trwania procesu kwasowej i alkalicznej teksturyzacji jest możliwa redukcja współczynnika odbicia światła od powierzchni krzemu, a w rezultacie wzrost współczynnika konwersji fotowoltaicznej.

Do udowodnienia tezy rozprawy doktorantka przeprowadziła szereg analiz teoretycznych oraz prac eksperymentalnych, które zostały szczegółowo opisane w rozprawie.

Praca doktorska mgr inż. Grażyny Kuleszy ma charakter eksperymentalny. Składa się ona z 10 rozdziałów oraz bibliografii. Praca zaczyna się od krótkiego wprowadzenia do fotowoltaiki i celowości podjętych badań.

W rozdziale drugim Doktorantka omówiła strukturę krystaliczną krzemu, oraz jego właściwości optyczne i elektryczne.

W rozdziale trzecim podano podstawy dotyczące widma promieniowania słonecznego oraz ideę pracy ogniwa słonecznego.

W rozdziale czwartym przedstawiono budowę i zasadę działania krzemowego ogniwa słonecznego, omówiono dwudiodowy model zastępczy, zdefiniowano główne parametry i charakterystyki ogniwa m.in. charakterystykę prądowo-napięciową, omówiono procesy rekombinacyjne mające wpływ na efektywny czas życia nośników, przedyskutowano czynniki mające wpływ na parametry optyczne i elektryczne, oraz wskazano trendy rozwoju ogniw zarówno w Europie jak i na świecie.

W rozdziale piątym zamieszczono wyniki analiz dotyczące metod teksturyzacji i ich wpływu głównie na parametry optyczne ogniwa. Omówiono teksturyzację laserową, trawienie w plazmie, jednakże szczególną uwagę zwrócono na teksturyzację w roztworach kwasowych i alkalicznych. Również w tym rozdziale Autorka podała tezę rozprawy oraz główne problemy badawcze, które należało rozwiązać w celu jej udowodnienia.

W rozdziale szóstym zawarto opis przygotowania próbek, zarówno wafli krzemowych jak i ogniw słonecznych, uwzględniając właściwości materiału bazowego (referencyjnego) i odczynników stosowanych do teksturyzacji powierzchni. Przedstawiono również opis metod badawczych z podziałem na metody dotyczące scharakteryzowania powierzchni oraz właściwości optoelektrycznych.

W rozdziale siódmym Doktorantka przedstawiła najważniejsze wyniki badań eksperymentalnych. Zdaniem recenzenta jest to najcenniejsza część rozprawy doktorskiej.

W rozdziale ósmym przedstawiono wyznaczoną numerycznie charakterystykę współczynnika odbicia światła od powierzchni w zależności od długości fali. Do wyznaczenia tej charakterystyki zastosowano komercyjne oprogramowanie FDTD Solution program by Lumerical.

Symulacje wykonano dla przypadku obróbki chemicznej w roztworze HF:HNO₃:H₂O w stosunku objętościowym 7:1:2 w czasie 60s i temperaturze pokojowej.

W rozdziałach 9 i 10 zawarto podsumowanie wyników pracy. Rozprawa liczy 128 stron, w tym 7 stron stanowi literatura.

2. Czy autor rozwiązał postawiony problem i czy użył do tego właściwych metod?

Dla zrealizowania założonego celu pracy i udowodnienia tezy Doktorantka przeanalizowała szereg problemów badawczych. Dokonała ona starannego przeglądu literatury krajowej i światowej dotyczącej zakresu tematycznego rozprawy.

Autorka wykazała, że w wyniku zastosowania trawienia chemicznego, odpowiedniego doboru składu roztworów i temperatury możliwe jest zmniejszenie współczynnika odbicia światła od powierzchni a zarazem wzrost wydajności kwantowej ogniwa, oraz skrócenia czasu obróbki powierzchni.

Słuszność tezy potwierdzają rozważania teoretyczne i badania eksperymentalne opisane w rozdziałach 3-8 rozprawy.

Autorka bardzo wnikliwie rozwiązała postawione zadania, użyła właściwych metod badawczych, a przyjęte założenia są merytorycznie uzasadnione.

Oto niektóre przykłady:

- pomiary współczynnika odbicia wykonano za pomocą dwuwiązkowego spektrometru Lambda 950S firmy Perkin-Elmer,
- pomiary morfologii powierzchni wykonano przy użyciu mikroskopu sił atomowych Park Systems XE 100 oraz Bruker Innova® Veeco
- pomiary charakterystyk I-V ogniw wykonano na stanowisku sztucznego symulatora światła zgodnie ze standardem IEC 60940-3.
- techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) zbadano wpływ alkoholu dwuacetonowego, o podwyższonej temperaturze wrzenia, na proces teksturyzacji i morfologię powierzchni krzemu Cz-Si o orientacji krystalograficznej (100). Tę samą technikę wykorzystano do zbadania wpływu składu, czasu procesu i temperatury na proces teksturyzacji i morfologię powierzchni krzemu mc-Si.

3. Czy tematyka rozprawy jest aktualna lub dostatecznie ważna?

Wyniki badań przedstawione przez Autorkę niniejszej rozprawy są wartościowe przede wszystkim z poznawczego punktu widzenia. Praca ma duże znaczenie praktyczne w dobie rozwoju współczesnej fotowoltaiki.

Żeby obniżyć straty związane z odbiciem światła od powierzchni ogniwa, powierzchnię płytki krzemowej poddano procesowi teksturowania.

Jednakże, żeby nie pogorszyć sprawności ogniw należało, oprócz gruntownych analiz teoretycznych, czy olbrzymich doświadczeń Zespołu w którym pracuje Autorka niniejszej pracy, przeprowadzić wiele żmudnych badań eksperymentalnych dobierając różne składy roztworów zarówno alkalicznych jak i kwasowych.

Tematyka rozprawy jest aktualna i wnosi nowe elementy potrzebne do opracowania technologii wytwarzania wysokowydajnych ogniw słonecznych. Problem ten jest bardzo istotny przede wszystkim z praktycznego punktu widzenia.

Uważam, że recenzowana rozprawa jest ważnym, autorskim opracowaniem, zawierającym szereg istotnych aspektów naukowych, które mgr inż. Grażyna Kulesza poprawnie uwzględniła w trakcie realizacji kolejnych etapów pracy.

4. Na czym polega oryginalny dorobek autora i jakie jest jego znaczenie poznawcze lub przydatność praktyczna dla nauki bądź techniki?

Żeby obniżyć straty związane z odbiciem światła od powierzchni ogniwa, powierzchnie płytek krzemowych poddano procesom teksturowania. Do badań użyto płytek krzemu monokrystalicznego Cz-Si oraz multikrystalicznego mc-Si.

Płytki Cz-Si posiadające orientację (100) zostały teksturyzowane do formy piramidalnej, zapewniającej najniższe wartości rzeczywistego współczynnika odbicia. Proces teksturyzacji zrealizowano w roztworze KOH:DAA:H₂O w stosunku objętościowym 1:3:46.

W przypadku krzemu multikrystalicznego mc-Si proces teksturyzacji powierzchni przeprowadzono w roztworach kwasowych na bazie kwasu fluorowodorowego (HF) i azotowego V (HNO₃) z zastosowaniem odpowiednio

dobranego rozpuszczalnika. Skład roztworu dobierano na podstawie trójkąta stężeń w układzie HF-HNO₃-rozpuszczalnik.

Teksturyzacja powierzchni przebiegała przy różnym stosunku HF/HNO₃ i zmiennym czasie oraz temperaturze procesu. Jako rozpuszczalnik stosowano zamiennie CH₃COOH i wodę dejonizowaną stosując dwie serie badań o jego stałej zawartości 10% i 20% obj.

Do najważniejszych oryginalnych osiągnięć Autora uznają:

1. Dla ogniw monokrystalicznych:

- uzyskanie struktury piramidalnej o średnim wymiarze ok. 6 μm zapewniającej redukcję współczynnika odbicia R_{eff} do 15%,
- uzyskanie wzrostu współczynnika konwersji o 0,4% co skutkuje wzrostem natężenia prądu zwarcia (I_{sc}) o 3,5% przy zachowaniu napięcia $U_{oc} = 0,593V$,
- czterokrotne skrócenie czasu procesu teksturyzacji w wyniku podwyższenia temperatury mieszaniny reakcyjnej do 94-96°C (ma to duży wpływ na efekt ekonomiczny).

2. Dla ogniw multikrystalicznych:

- Autorka wykazała, że największą redukcję współczynnika odbicia uzyskuje się dla krzemu trawionego w roztworach o wysokiej zawartości HF względem HNO₃ (jednakże ulegają pogorszeniu parametry elektryczne). Z kolei najwyższe wartości parametrów elektrycznych otrzymuje się dla krzemu trawionego w roztworach o wysokiej zawartości HNO₃ względem HF. Zatem należało pójść na kompromis.
- Najlepsze parametry uzyskano dla roztworu HF:HNO₃:H₂O w stosunku objętościowym 8:1:1 w czasie 60 s i temperaturze 10-15°C. Dla tego roztworu uzyskano redukcję współczynnika odbicia R_{eff} do 8,9%, oraz wzrost sprawności przetwarzania energii słonecznej na elektryczną E_{eff} w ogniwie o 8,5%. Dla próbki referencyjnej wartości te wynosiły odpowiednio $R_{eff}=26\%$, natomiast $E_{eff}=11,2\%$. Ponadto dla tak otrzymanego ogniwa słonecznego nie obserwuje się występowania szkodliwej warstwy nanoporowatej, a sama teksturyzacja przebiega izotropowo w procesie jednoetapowym (łącznie z usunięciem warstwy zdefektowanej).

Wynikami tej pracy powinni zainteresować się badacze zajmujący się technologią krzemowych ogniw fotowoltaicznych.

5. Czy rozprawa świadczy o dostatecznej wiedzy autora i znajomości współczesnej literatury z dyscypliny naukowej, której dotyczy?

Załączony wykaz cytowanej literatury obejmuje 84 pozycje (niestety brak jest odwołań do prac Doktorantki). Analiza źródeł, zarówno krajowych jak i międzynarodowych, została przeprowadzona starannie. Autorka przedstawiła wnioski wynikające z aktualnego stanu wiedzy i na ich podstawie sformułowała cel i tezy rozprawy.

Wnioski z przeglądu źródeł literatury sformułowano w sposób jasny i przekonujący. Analiza i wyniki rozprawy są przedstawione poprawnie. Praca została napisana w języku angielskim i zredagowana w sposób logiczny. Wyniki analiz przedstawione zostały w postaci kolorowych rysunków, wykresów i tablic, co dodatkowo podnosi walory pracy i czyni ją przyjazną w odbiorze.

6. Jakie są wady i słabe strony rozprawy?

Jak zwykle bywa podczas pisania pracy doktorskiej, trudno ustrzec się od drobnych pomyłek i niedociągnięć. I w tej rozprawie doktorskiej zdarzają się nieprecyzyjne sformułowania językowe oraz błędy we wzorach. Wymienię jedynie niektóre zauważone niedociągnięcia;

str. 12 – brak nawiasów we wzorze 2.1 przy (x, λ) , $(0, \lambda)$ i w wykładniku przy λ , ponadto Autorka powołuje się na pracę prof. M. Waclawek. Otóż wzór 2.1, rys. 2.3 czy zasada działania złącza p-n były znane dużo wcześniej przed napisaniem książki przez panią profesor,

str. 20 – brak nawiasów we wzorze 3.2 ($E_F - E_C$),

str. 21 – zamiast Fig. 9 powinno być Fig. 4.1,

str. 23 - wzór 4.2 brak nawiasu wyrażenia znajdującego się pod I_n ,

str. 24 – niepoprawnie zapisany wzór 4.3,

str. 26 – wzór 4.10 granica całkowania powinna wynosić ∞ a nie α ,

str. 27 – wzór 11 brak symbolu całek w sześciu miejscach, zamiast cut wavelength raczej używa się pojęcia cut-off wavelength, oraz zamiast Fig. 14 powinno być Fig.4.6,

str. 28 – brak nawiasów we wzorach 4.12, 4.14 oraz 4.15,

str. 31 – wzór 4.18 w wyrażeniu na czas życia τ powinien być odnośnik n gdyż dotyczy ono czasu życia elektronów,

str. 117 – w piątej linii pod tabelką zamiast 11,6% powinno być 17,2%.
Jestem przekonany, że błędy we wzorach pojawiły się na skutek niewłaściwych sterowników drukarki.

Powyższe niedociągnięcia nie zmniejszają jednak bardzo dużej wartości merytorycznej pracy.

7. Przydatność rozprawy dla nauk technicznych

Przedstawione w rozprawie wyniki badań mają duże znaczenie w zakresie nauk technicznych, a w szczególności dla rozwoju technologii krzemowych ogniw słonecznych. Wyniki te są bezpośrednią odpowiedzią na istniejące potrzeby pokonania barier w opracowaniu coraz lepszych przyrządów tego typu w Polsce.

8. Ocena ogólna i wniosek końcowy

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Grażyny Kuleszy pt. **„Wpływ procesów kwasowej i alkalicznej teksturyzacji na podstawowe parametry optoelektroniczne krzemowych ogniw słonecznych”**, spełnia wymagania przewidziane dla rozpraw doktorskich w aktualnie obowiązującej Ustawie o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę o dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.

