

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Jakuba Cichoszewskiego
„Optymalizacja procesu chemicznego trawienia
wspomagane palladem
stosowanego w krzemowych ogniwach słonecznych”

Niniejsza recenzja została opracowana na prośbę Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie wyrażonej w piśmie Dyrektora Instytutu Prof. dr hab. Inż. Pawła Zięby z dnia 07 października 2014 roku.

1. Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się dynamiczny rozwój przemysłu fotowoltaicznego o czym świadczy poziom niemal 40 GW, jaki osiągnęła w roku 2013 globalna moc produkowanych modułów fotowoltaicznych. Przewiduje się, że w roku 2020 zostanie osiągnięta moc globalna odpowiadająca poziomowi 1 TW. Tak dynamicznemu rozwojowi przemysłu fotowoltaicznego nie przeszkodził nawet kryzys ekonomiczny w roku 2009, wręcz przeciwnie przyczynił się on do konsolidacji rynku najważniejszych producentów i spowodował dalszy spadek cen energii pozyskiwanej na drodze fotowoltaiki. Z drugiej strony w ciągu 30 lat cena mocy generowanej w fotowoltaice obniżyła się stukrotnie. Ten szybki rozwój fotowoltaiki wiąże się ściśle z dynamicznym rozwojem przemysłu półprzewodnikowego. Doktorant przytacza we wstępie wiele innych parametrów świadczących o tym dynamizmie. Te dane w kontekście informacji o spadku zasobów konwencjonalnych źródeł naturalnych energii na świecie, takich jak ropa naftowa, węgiel kamienny oraz problemami związanymi z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego, spowodowanego emisją dwutlenku węgla pokazują, że rola fotowoltaicznego przetwarzania energii staje się coraz większa, jego udział w stosunku do energii pozyskiwanej z konwencjonalnych źródeł staje się coraz wyższy. Ten dynamizm w pewnym sensie wymusza polityka Unii Europejskiej (UE), która wyznaczyła udział niekonwencjonalnych źródeł

energii w energii pozyskiwanej ze wszystkich źródeł, konwencjonalnych niekonwencjonalnych razem, na poziomie 20%. Ten dynamizm jest widoczny nie tylko ogólnie rzecz biorąc w rozwoju fotowoltaiki nieorganicznej, lecz także w szeroko prowadzonych badaniach nad fotowoltaiką opartą na materiałach organicznych małowcząsteczkowych, polimerach skoniugowanych, ogniwach barwnikowych.

W chwili obecnej ogniwa słoneczne oparte na krzemie krystalicznym stanowią dominującą technologię przemysłu fotowoltaicznego z udziałem przekraczającym 91%, co oznacza, że na wysokosprawne ogniwa polimerowe czy moduły fotowoltaiczne trzeba będzie jeszcze trochę poczekać. Tym bardziej, że poza krzemem są rozwijane ogniwa słoneczne oparte na nieorganicznych związkach półprzewodnikowych takich, jak GaAs, CdTe czy CuInSe a także ogniwa cienkowarstwowe. W każdej z wymienionych grup ogniw słonecznych technologia okazuje się mieć rezerwy, które mają prowadzić do osiągnięcia coraz wyższych sprawności. Zarówno w przypadku pojedynczych krzemowych ogniw słonecznych, jak i w przypadku modułów fotowoltaicznych opartych na krzemie jest jeszcze wiele do zrobienia a działania te wiążą się z ulepszaniem dotychczas stosowanych technologii zmierzającym do osiągania coraz wyższych sprawności konwersji energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Jak to w technologii bywa, zawsze można udoskonalać poszczególne etapy produkcji ogniw fotowoltaicznych, obniżając bariery, które mają decydujący wpływ na sprawność urządzenia. Przedłożona do oceny praca doktorska dotyczy zagadnień technologicznych mających na celu podnoszenie sprawności krzemowych ogniw słonecznych oraz modułów fotowoltaicznych przez zwiększanie ilości zaabsorbowanego promieniowania słonecznego w wyniku obniżania strat wynikających z odbicia promieniowania elektromagnetycznego padającego na powierzchnię ogniwa fotowoltaicznego. Tematyka pracy jest jak najbardziej aktualna i dobrze się wpisuje w trendy światowe, tym bardziej, że tej tematyce będzie poświęcona międzynarodowa konferencja MRS Spring Meeting, która odbędzie się w USA w 2015 roku.

2. Tematyka pracy, cel i zakres

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy badania wpływu teksturyzacji kwasowej ze wspomaganie katalizatora metalicznego (MAE - metal assisted etching) na sprawność krzemowych ogniw słonecznych na bazie folii krzemowej String Ribbon. W roli katalizatora wspomagającego proces trawienia, Doktorant wykorzystał nanocząstki palladu nanoszone na powierzchnię folii krzemowej metodą bezprądową przez zanurzenie folii w

roztworze wodnym chlorku palladu PdCl_2 z udziałem HCl oraz z roztworem kwasów HF/HNO_3 lub bez nich. Trawienie MAE łączy zalety chemicznego trawienia kwasowego oraz trawienia elektrochemicznego z zewnętrznym przykładanym napięciem. Powierzchnia krzemu w postaci String Ribbon teksturyzowana metodą MAE wykazuje znaczne obniżenie współczynnika odbicia światła i w rezultacie powoduje wzrost sprawności konwersji energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną w ogniwie słonecznym. Powyższy proces teksturyzacji działa zarówno na krzemie bez warstwy zdefektowanej w wyniku cięcia monokryształów, jak i na powierzchniach krzemu o dowolnej orientacji krystalograficznej. Warto tu zaznaczyć, że folie krzemowe String Ribbon, które są otrzymywane w warunkach bliskich równowagi termodynamicznej wykazują orientację bliską (111) i stosowanie metod trawienia z roztworami alkalicznymi nie dają korzystnych wyników. Ponadto, porównując technologię folii krzemowych String Ribbon z innymi rodzajami krzemu, jej zaletą jest małe zużycie materiału, podczas gdy straty materiałowe związane z cięciem monokrystalicznego krzemu na płytki o grubości około $200 \mu\text{m}$ są procentowo bardzo wysokie. Dzięki powyższym zaletom, metoda MAE idealnie nadaje się do teksturyzacji niestandardowych płytek krzemowych takich jak np. Folie String Ribbon. W pierwszej części pracy Doktorant analizował parametry nanoszenia palladu z wodnego roztworu chlorku palladu na powierzchnię krzemu. Stężenia chlorku palladu PdCl_2 zostały przebadane w szerokim zakresie koncentracji dla roztworów z HF oraz bez dodatku kwasu fluorowodorowego. Doktorant przeanalizował kinetykę i termodynamikę procesu nanoszenia palladu na powierzchnię takiego krzemu i wykazał, że spośród różnych czynników technologicznych, największy wpływ na nanoszenie nanocząstek palladu na powierzchnie krzemu ma temperatura, w której proces nanoszenia przebiega, następnie koncentracja chlorku palladu w roztworze, natomiast wpływ czasu trwania procesu nanoszenia chlorku palladu jest raczej umiarkowany.

Wykonane przez Doktoranta badania techniką skaningowej mikroskopii elektronowej pokazały, że prawdopodobieństwo przyłączenia kolejnych atomów palladu do utworzonych już klasterów jest większe od tworzenia przez nie nowych zarodków na powierzchni krzemu. Praca ta po raz pierwszy pokazuje, że koncentracja katalizatora na powierzchni krzemu jest kluczowym parametrem określającym proces trawienia. Zarówno prędkość trawienia, mechanizm trawienia jak i końcowa morfologia trawionej powierzchni są funkcjami koncentracji katalizatora, niezależnie od składu roztworu trawiącego. Wraz ze wzrostem koncentracji palladu, trawiona powierzchnia krzemu zmienia się z makrostruktury poprzez makro- i nano-porowatą aż do polerowanej. Zastosowany teoretyczny model trawienia

elektrochemicznego tłumaczy powyższe zjawisko znajdując zależność między koncentracją palladu a gęstością prądu w procesie trawienia elektrochemicznego.

Trawienie z katalizatorem metalicznym zastosowano do teksturyzacji krzemowych ogniw słonecznych. Ogniwa słoneczne z folii krzemowych String Ribbon z teksturą MAE osiągnęły sprawność konwersji energii o $\Delta\eta = +0.6\%_{\text{abs}}$ wyższą od referencyjnego ogniwa bez teksturyzacji. Wzrost sprawności spowodowany jest głównie wzrostem gęstości prądu zwarciovego o $\Delta J_{\text{sc}} = +1.2 \text{ mA/cm}^2$ w porównaniu z ogniwem bez tekstury. Napięcie obwodu otwartego V_{oc} ogniw z teksturą MAE jest tylko nieznacznie niższe niż ogniwa bez tekstury, wskazując na to, że pallad zastosowany w procesie trawienia nie wpływa w negatywny sposób na czas życia nośników w krzemie. Polepszenie własności antyrefleksyjnych dzięki teksturze MAE następuje nie tylko na poziomie ogniwa słonecznego ale również gotowego modułu słonecznego. Tutaj obserwowalny jest dodatkowy wzrost gęstości prądu zwarciovego o $\Delta J_{\text{sc}} = +0.3 \text{ mA/cm}^2$ w porównaniu z modułem bez tekstury. W efekcie sprawność konwersji energii modułu fotowoltaicznego z teksturą wzrasta dodatkowo o $\Delta\eta = +0.1\%_{\text{abs}}$.

W końcowej części pracy zostało opisane po raz pierwszy w historii wdrożenie tekstury MAE do produkcji w skali przemysłowej. Tekstura MAE została zastosowana na foliach krzemowych String Ribbon przez firmę Sovello GmbH. Podczas wstępnych testów najwyższa sprawność została uzyskana dla roztworu trawiącego o składzie $C(\text{HF}) = 6.5\%$, $C(\text{HNO}_3) = 38.5\%$ i rozcieńczeniu $C(\text{H}_2\text{O}) = 55\%$. Następnie wszystkie etapy produkcji ogniwa słonecznego zostały dostosowane do nowej, teksturyzowanej powierzchni ogniwa. W efekcie mediana gęstość prądu zwarciovego jest o $\Delta J_{\text{sc}} = +0.9 \text{ mA/cm}^2$ wyższa w porównaniu z ogniwem bez tekstury i prowadzi do wzrostu sprawności o $\Delta\eta = +0.4\%_{\text{abs}}$.

Na uwagę zasługuje zastosowanie przez Doktoranta zaawansowanych technik pomiarowych na każdym etapie badań. Do charakteryzowania procesu osadzania palladu zastosował on metodę spektrofotometrii absorpcyjnej do określania stężenia CdCl_2 i HF , miareczkowanie do oznaczania stężenia kwasów HF i HNO_3 oraz spektrometrię mas do oznaczania palladu i obliczania stężenia PdCl_2 .

3. Omówienie pracy doktorskiej

Przedłożona do recenzji praca doktorska składa się z Abstraktu napisanego w języku angielskim na 2 stronach, jednostronicowego abstraktu graficznego w języku angielskim oraz trzystronicowego Abstraktu w języku polskim. Cała praca napisana jest w języku angielskim i składa się ze wstępu podzielonego na rozdział **Motywacja (Motivation)** (3 strony) oraz

rozdział **Zarys Dysertacji (Thesis outline)** (2 strony). Następnie doktorant podzielił pracę na dwie części: **Część I Podstawy teoretyczne (Part I Theoretical background)** oraz **Części II Wyniki doświadczalne i dyskusja (Part II Experimental results and discussion)**.

W Części I Doktorant wyróżnił 4 rozdziały: **Rozdział 1 Wychwytywanie światła (Chapter 1 Light trapping)**, **2: Trawienie chemiczne krzemu (Chapter 2: Chemical etching of silicon)**, **3: Trawienie elektrochemiczne krzemu (Chapter 3: Electrochemical etching of silicon)** i **4: Trawienie krzemu wspomagane metalem (Chapter 4: Metal assisted etching of silicon)** – łącznie 31 stron.

W Części II, Doktorant wyróżnił pięć rozdziałów: **Rozdział 5 Dane eksperymentalne (Experimental)** 6 stron; **Rozdział 6 Osadzanie katalizatora metalicznego dla techniki MAE (Metal catalyst deposition for MAE)** - 20 stron; **7. Trawienie w roztworach HF/HNO₃ (Etching in HF/HNO₃ solutions)**- 10 stron; **8. Ogniwa słoneczne na krzemie wstęgowym (String Ribbon Solar Cells)** -8 stron; **9. Przemysłowe wdrożenie trawienia wspomaganego metalem (Industrial implementation of metal assisted etching)** – 26 stron. Pracę kończy **Rozdział Wnioski i przyszłe perspektywy (Conclusions and future perspectives)** liczący 3 strony, **Posumowanie** w języku polskim; rozdział **Nomenklatura (Nomenclature)**, w którym są wyjaśnione wszystkie skróty, stosowane symbole fizyczne i chemiczne. Bibliografia liczy 173 pozycje. Następnie jest CV Doktoranta, Lista publikacji Doktoranta – 14 pozycji, 3 patenty i zgłoszenia patentowe.

W opinii recenzenta na uwagę zasługuje sposób zredagowania pracy oraz jej rozdziały początkowe, które dostarczają czytelnikowi nie obznajmionemu z tematyką fotowoltaiki opartej na krzemie potrzebnych informacji na temat różnych metod teksturyzacji. Należy podkreślić edukacyjny charakter tej części pracy, co jest nie bez znaczenia. Na uwagę zasługuje to, że Doktorant tak skonstruował swoją pracę, żeby rozdziały części wstępnej dostarczały informacji niezbędnych dla zrozumienia tematyki rozprawy doktorskiej. W swojej pracy autor nie ustrzegł się drobnych niedociągnięć językowych, które w żaden sposób nie wpływają na wartość pracy, którą oceniam bardzo wysoko.

4. Wyniki i wnioski

Uzyskane przez Doktoranta wyniki są bardzo interesujące i stanowią ważny wkład w rozwój technologii ogniw słonecznych na krzemie wstęgowym, pojedynczych ogniw oraz paneli ogniw słonecznych. Wyniki badań nad teksturyzacją krzemu, osadzaniem katalizatora metalicznego w postaci nanocząstek palladu na powierzchni krzemu oraz wpływu morfologii

na sprawność krzemowych ogniw słonecznych uzyskane skali laboratoryjnej zostały zastosowane w skali przemysłowej.

Ogniwa słoneczne z folii krzemowych String Ribbon z teksturą MAE mają sprawność konwersji energii o $\Delta\eta=+0.6\%_{\text{abs}}$ wyższą od referencyjnego ogniwa bez teksturyzacji. Wzrost sprawności spowodowany jest głównie wzrostem gęstości prądu zwarciovego o $\Delta J_{\text{sc}} = +1.2 \text{ mA/cm}^2$ w porównaniu z ogniwem bez tekstury. Napięcie obwodu otwartego V_{oc} ogniw z teksturą MAE jest tylko nieznacznie niższe niż ogniw bez tekstury, wskazując na to, że pallad zastosowany w procesie trawienia nie wpływa w negatywny sposób na czas życia nośników w krzemie. Polepszenie własności antyrefleksyjnych dzięki teksturze MAE następuje nie tylko na poziomie ogniwa słonecznego ale również gotowego modułu słonecznego. Tutaj obserwowalny jest dodatkowy wzrost gęstości prądu zwarciovego o $\Delta J_{\text{sc}} = +0.3 \text{ mA/cm}^2$ w porównaniu z modułem bez tekstury. W efekcie sprawność konwersji energii modułu fotowoltaicznego z teksturą wzrasta dodatkowo o $\Delta\eta = +0.1\%_{\text{abs}}$.

Tekstura MAE została zastosowana na foliach krzemowych String Ribbon w skali przemysłowej przez firmę Sovello GmbH. Najwyższą sprawność osiągnięto dla roztworu trawiącego o składzie $C(\text{HF}) = 6.5\%$, $C(\text{HNO}_3) = 38.5\%$ i rozcieńczeniu $C(\text{H}_2\text{O}) = 55\%$. Poszczególne etapy produkcji ogniwa słonecznego zostały dostosowane do nowej, teksturyzowanej powierzchni ogniwa i uzyskano średnią gęstość prądu zwarciovego wyższą o $\Delta J_{\text{sc}} = +0.9 \text{ mA/cm}^2$ od ogniwa bez tekstury i wzrost sprawności o $\Delta\eta = +0.4\%_{\text{abs}}$.

W tym kontekście uzyskane wyniki oraz ich analizę i wynikające stad wnioski należy ocenić bardzo wysoko. Świadczą one o tym, że Doktorant posiada dużą wiedzę i umiejętności praktyczne do stawiania i definiowania zadań badawczych oraz ich sprawnego realizowania. Potwierdzeniem tego jest fakt, że uzyskane wyniki i wynikające z nich wnioski zostały przedstawione przez Doktoranta w czasopismach o zasięgu międzynarodowym z tzw. listy filadelfijskiej. Dobrze się wpisuje w rozwijane trendy poszukiwań nowych technologii ogniw słonecznych na krzemie wstęgowym.

5. Uwagi do pracy

Moja ocena recenzowanej pracy mgr inż. Jakuba Cichoszewskiego jest wysoka, mimo, że we wzorze 1.3 na kąt graniczny przy całkowitym wewnętrznym odbiciu, Doktorant zrobił błąd zamieniając licznik ułamka z mianownikiem. Prawdopodobnie przepisując wzór z książki pomyliły mu się wskaźniki przy współczynnikach załamania ośrodka i krzemu. Gdyby wyprowadził to z wzoru 1.2 prawdopodobnie błędowi by nie popełnił. Dobrze jest, gdy

wzory są pisane poprawnie, ale w przypadku tej pracy nic w niej nie zmienia. Niech to będzie nauką dla Doktoranta, że przygotowując tekst publikacji trzeba wszystko sprawdzać uważnie. W angielskim tekście rozprawy można znaleźć drobne błędy literowe, których nie wymieniam. W opisie osi rzędnych rysunku 6.20 poprawniej byłoby użyć słowa absorbance lub absorption, bo słowo extinction wprawdzie oznacza osłabienie transmisji wiązki pomiarowej, to jednak nie to samo. Poza tym, sam autor w podpisie do rysunku mówi o „UV-Vis absorption spectra”, a więc brak konsekwencji. W nagłówkach autor używa dużych liter, ale zapisując symbole pierwiastków trzeba pamiętać, że pallad to Pd a nie PD, chlor to Cl a nie CL.

Natomiast czytając teksty napisane w języku polskim znajduję wyrazy zapożyczone z języka angielskiego, jak np. depozycja zamiast osadzanie, nukleacja zamiast zarodkowanie. Mimo wymienionych wyżej uwag krytycznych, uważam, że są to drobne niedociągnięcia językowe, które nie są błędami merytorycznymi i nie wpływają na uzyskane wyniki oraz ich analizę. Uważam, że są one na tyle drobne i nieliczne, że nie ma potrzeby ich podawać w recenzji. Stronę edytorską pracy i językową mimo wspomnianych uwag oceniam wysoko i uważam, że świadczy ona dodatkowo o staranności i pracowitości Doktoranta. Wprawdzie nie mam uwag krytycznych do pracy, ale chciałbym prosić Doktoranta o przedyskutowanie podczas obrony zagadnienia: wykorzystanie widm absorpcji UV-Vis do określania stężenia chlorku palladu w roztworach wodnych. Sposób usuwania katalizatora metalicznego (nanocząstek palladu) z podłoża krzemowego lub ogniwa krzemowego.

6. Podsumowanie

W podsumowaniu stwierdzam, że opiniowana przeze mnie praca mgr inż. Jakuba Cichoszewskiego zatytułowana: „Optymalizacja procesu chemicznego trawienia wspomaganego palladem stosowanego w krzemowych ogniwach słonecznych” wpisuje się dobrze w dyscyplinę inżynieria materiałowa posiadając nie tylko charakter badań podstawowych lecz także badań stosowanych, czego potwierdzeniem jest rozszerzenie zakresu ze skali laboratoryjnej na skalę przemysłową. Podsumowując, że przedłożona do recenzji praca mgr inż. Jakuba Cichoszewskiego zatytułowana: „Optymalizacja procesu chemicznego trawienia wspomaganego palladem stosowanego w krzemowych ogniwach słonecznych” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim określone w art. 13.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 z dnia 14 marca 2003 r., (Dz. U. poz. 595 z późniejszymi

zmianami), stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, pokazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w zakresie dyscypliny naukowej „Inżynieria Materiałowa”, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, i dlatego wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Jakuba Cichoszewskiego do publicznej dyskusji nad Jego rozprawą doktorską przed Radą Naukową Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii w Krakowie. Biorąc pod uwagę zakres programu badawczego, uzyskane wyniki oraz sposób przygotowania rozprawy doktorskiej wnoszę o jej wyróżnienie.

