



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKA AKADEMIA NAUK

dr hab. inż. Janusz Lekki
Zakład Spektroskopii Stosowanej
Instytut Fizyki Jądrowej PAN
Radzikowskiego 15, 31-342 Kraków,

Kraków, 14.04.2020

Opinia o pracy doktorskiej

Author: **mgr inż. Paulina Sawicka-Chudy**

Tytuł rozprawy doktorskiej:

Cienkowarstwowe ogniwa słoneczne na bazie struktur tlenku tytanu i tlenku miedzi

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr. inż. Pauliny Sawickiej-Chudy została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Mariana Cholewy, Uniwersytet Rzeszowski oraz dr hab. inż. Macieja Sibińskiego, prof. Politechniki Łódzkiej. Promotorem pomocniczym był dr Grzegorz Wisz.

Kwestia dostarczenia energii dla populacji ludzkiej jest od zawsze jednym z centralnych problemów cywilizacyjnych. W ostatnich dekadach, to zagadnienie stało się dramatycznie istotne, z uwagi na wyczerpywanie się tradycyjnych, naturalnych źródeł energii oraz postępujące zanieczyszczenie i degradację środowiska naturalnego.

W tej sytuacji jedyną drogą zapewniającą przyszłe bezpieczeństwo energetyczne naszej cywilizacji (a w szczególności dostarczenie energii elektrycznej, stanowiącej fundament praktycznie całej technologii), jest zwrócenie się w kierunku alternatywnych źródeł energii. Wielkie nadzieje związane są z ewentualnym wykorzystaniem energii syntezy jądrowej, jednak na razie, wobec ogromu wyzwań technologicznych, ta możliwość istnieje na razie tylko teoretycznie i, mimo ogromnych wysiłków i nakładów, niewielkie są szanse, aby ten stan uległ zmianie w bliskiej przyszłości.

Nadzieję dają odnawialne źródła energii, z których przetwarzanie energii słonecznej na elektryczną zajmuje szczególne miejsce, będąc technologią zdecydowanie najczystsza i przyjazna dla środowiska.

Słońce emituje niewyobrażalne ilości energii, której wykorzystanie, nawet w znikomym procentie, mogłoby pokryć całe zapotrzebowanie energetyczne cywilizacji. Trudność leży w efektywnym przetwarzaniu energii słonecznej. Mimo wieloletnich już wysiłków konwersja zachodzi ze stosunkowo niską efektywnością, a technologia ogniw słonecznych nie jest ani prosta, ani tania, ani oszczędna materiałowo. I tak, najpopularniejsze obecnie ogniwa na bazie krzemu wymagają materiału monokrystalicznego o wysokiej czystości, co komplikuje proces produkcji i znacznie podnosi jego koszt.

Alternatywą stały się cienkowarstwowe, polikrystaliczne ogniwa II generacji, o znacznie niższych wymaganiach materiałowych i niższym koszcie wytwarzania. Kilka rodzajów tych paneli słonecznych jest już obecne na rynku, jednak wciąż badane są inne materiały, których



wykorzystanie mogłoby znacznie zwiększyć efektywność procesu konwersji, w którym leżą zapewne ogromne rezerwy.

W tym kontekście, praca Pani Pauliny Sawickiej–Chudy wpisuje się w bardzo aktualny kierunek badawczy, o wielkim znaczeniu praktycznym, gdzie przejście od badań podstawowych do konkretnych aplikacji fotowoltanicznych jest stosunkowo szybkie.

Tematem rozprawy doktorskiej stały się struktury tlenków metali, gdzie złącze p–n powstaje po nałożeniu warstwy absorbera (Cu_2O ew. CuO) na warstwę emitera (TiO_2). Kryterium wyboru tych związków były symulacje numeryczne, wskazujące na duży teoretyczny potencjał tej struktury, sięgający nawet 28% efektywności konwersji.

W pracy, Doktorantka postawiła sobie dwa podstawowe, dobrze określone cele:

– opracowanie modeli analitycznych, uwzględniających zjawiska fizyczne zachodzące w tego typu strukturach fotowoltanicznych;

– zastosowanie tradycyjnych technologii próżniowych do wykonania powyższych struktur, a następnie scharakteryzowanie ich własności fizycznych oraz ocena ich sprawności.

Praca doktorska oparta została na sześciu publikacjach w międzynarodowych czasopismach recenzowanych. Tematyka prac dobrze pokrywa się z założonymi celami doktoratu, a udokumentowany oświadczeniami współautorów udział doktorantki w przedstawionych badaniach i w przygotowaniu artykułu jest dominujący we wszystkich przypadkach.

Tekst pracy, stanowiący przewodnik po w/w publikacjach, rozpoczyna się opisem podstaw fizycznych zjawiska fotokonwersji, gdzie przystępnie wyjaśniono mechanizm powstawania siły elektromotorycznej w heterozłączu TiO_2/CuO . Korzystając z ogólnodostępnego kodu SCAPS, Doktorantka przeprowadziła szczegółowe symulacje pracy ogniw TiO_2/CuO oraz $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$, a otrzymane rezultaty przedstawiła w publikacji (*Materials Research Express*, 2019, IF 1.449). Obliczone, teoretyczne sprawności konwersji energii, były na tyle zachęcające (szczególnie dla idealnej struktury TiO_2/CuO), że Doktorantka zdecydowała o kontynuacji dalszego badania struktur tego typu, już na drodze eksperymentalnej, poczynając od ich wytworzenia w Pracowni Technologii Pokryć Ochronnych UR. Narzędziem wytwarzającym struktury była Modułarna Platforma do Osadzania PVD firmy PREVAC, a do nanoszenia warstw posłużyła metodę reaktywnego stałoprądowego rozpylania magnetonowego, w obecności prostopadle skierowanych pól elektrycznego i magnetycznego.

Cały cykl nakładania materiałów do produkcji ogniwa wykonywany był dwuetapowo, ale w jednym procesie próżniowym, co pozytywnie wpływało na jakość wytwarzanych warstw oraz na jakość międzywarstwowych interfejsów. Najpierw, na podłożu szklanym, pokrytym tlenkiem indowo–cynowym, poprzez argonowe rozpylanie elektrody tytanowej w obecności atomów tlenu osadzano warstwę tlenku tytanu, a następnie, w podobnym procesie, na jej powierzchni osadzano warstwę tlenku miedzi. Ostatnim stadium produkcji złącza było mocowanie kontaktów elektrycznych.

Pierwszym etapem pracy było wytworzenie pojedynczych warstw tlenków tytanu i miedzi, scharakteryzowanie ich własności fizycznych oraz wytworzenie czterech testowych, dwuwarstwowych struktur ogniw $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ o różnych parametrach technologicznych. Technologia wytwarzania ogniw oraz uzyskane rezultaty ich kompleksowego badania zostały przedstawione w publikacji (*AIP Advances*, 2019, IF 1.579). Dokonano szczegółowej charakterystyki



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKA AKADEMIA NAUK

otrzymanych warstw, poczynając od pomiarów ich grubości i morfologii (techniki SEM i AFM), poprzez analizę strukturalną metodą XRD oraz pomiary własności optycznych – transmitancji, współczynnika absorpcji itp. Finalnie, dla kilku wytworzonych ogniw, dokonano pomiarów ich charakterystyk prądowo–napięciowych. Niestety, tylko jedna z czterech badanych struktur, wykazała (słabą) reakcję na oświetlenie. Niemniej jednak, zgromadzona wiedza pozwoliła na wytypowanie kluczowych parametrów, decydujących o jakości otrzymanego złącza i pozwoliła zaplanować kolejne kroki doktoratu.

Rozszerzenie badań z tej publikacji zostało przedstawione w kolejnych dwu publikacjach (*Optik*, 2019, IF 1.914 oraz *Archives of Metallurgy and Materials*, 2019, IF 0.625). Obiektem badań były pojedyncze warstwy tlenku tytanu i tlenku miedzi, powstałe w różnych konfiguracjach parametrów procesowych. W pomiarach zastosowano cytowane już wcześniej techniki badawcze, uzupełnione m. in. o bardziej obszerną analizę własności optycznych wytworzonych warstw. Celem prac było dobranie optymalnych warunków procesu wytwarzania warstw, dla uzyskania jak najlepszych parametrów materiałowych struktur, w tym uniknięcie tworzenia się w warstwie tlenku miedzi niekorzystnej fazy Cu_2O .

Korzystając z wyników wielu przeprowadzonych pomiarów i analiz, zaproponowano zestaw warunków procesowych dla wytworzenia struktur o ulepszonych parametrach. Testowane zmiany parametrów w procesie wytwarzania ogniw obejmowały odległość targetu od próbki, ciśnienie w komorze, moc magnetronu, poziom dozowania tlenu i temperaturę podłoża. Spośród szeregu wytworzonych w ten sposób ogniw fotowoltanicznych dwa, o strukturze TiO_2/CuO , wykazały efekt fotowoltaniczny, przy czym różnice parametrów stosowanych dla wytworzenia dwu najlepszych próbek nie przekraczały 25%. Pomiarów prądowo–napięciowe wykazały wyraźny, choć niewielki efekt fotowoltaniczny, przy sprawności konwersji wynoszącej 0.24% i 0.19%. Wg. wiedzy autorów, są to pierwsze tego typu ogniwa, wytworzone przy użyciu technologii reaktywnego stałoprądowego rozpylania magnetronowego dla obu warstw.

Ostatni artykuł przedstawiony jako podstawa doktoratu to publikacja przeglądowa, podsumowująca dotychczasowy stan wiedzy o wytwarzaniu ogniw słonecznych na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi (*AIP Advances*, 2020, IF 1.579). Artykuł stanowi zestawienie podstawowych danych na temat tlenków tytanu i miedzi, ich możliwości zastosowań (także w kombinacji z innymi materiałami, jak np. ZnO) oraz opis dotychczas wytworzonych ogniw fotowoltanicznych, będąc rodzajem obszernej bazy danych, zebranych na podstawie ok. 180 publikacji, w tym oczywiście także danych zgromadzonych przez Autorkę.

Zakończenie pracy obejmuje spis bibliograficzny (47 pozycji) świadczący o dobrej znajomości literatury przedmiotu i zaangażowaniu Doktorantki w tematykę pracy doktorskiej. Umieszczony na początku (za spisem treści) indeks stosowanych skrótów i oznaczeń jest pomocny i ułatwia czytanie pracy.

Rozprawa doktorska jest napisana poprawnym i precyzyjnym językiem, na ogół bez śladów specjalistycznego żargonu, umożliwiającym dobre zrozumienie tematu także osobie nie posiadającej głębokiej wiedzy w przedstawianym temacie.



Pomimo przejrzystego opisu otrzymanych wyników, podczas czytania pracy oraz załączonych publikacji nasunęły mi się następujące uwagi, pytania i komentarze:

1. Publikacja D2, rysunki 2 i 5: w próbce A1 (TiO_2), w widmie EDS występuje potężny pik Si, który jest całkowicie niewidoczny w próbce A2. O ile jasne jest, że pik musi pochodzić od podkładki, to jest niezrozumiałe, dlaczego nie występuje w próbce A2. Autorzy tłumaczą to (jak również występowanie w A1 pików pochodzących od innych pierwiastków, np. In czy K) mniejszą grubością warstwy w próbce A1, jednak w rzeczywistości różnica grubości warstw TiO_2 jest niewielka (200 vs 250 nm). Zaznaczam, że w widmach XRD wyraźny pik krzemu jest widoczny w obu próbkach.

Drugim efektem, który w mojej opinii wymaga skomentowania jest wielkość pików Ti, przeważającego w próbce A2 a dość skromnego w A1. Częściowo ten efekt może być efektem dominacji innych pierwiastków w widmie próbki A1, jednak porównanie warunków procesu wytwarzania A1 i A2 jest interesujące: A2 był wytwarzany przy czterokrotnie mniejszym strumieniu jonów Ar i mniejszym dopływie tlenu, natomiast przy ok. trzykrotnie wyższym ciśnieniu. Zainteresowało mnie, czy można z tych danych wyciągnąć jakieś wskazówki?

2. Publikacja D2, rys 4 (pomiar szorstkości). W tekście autorka pisze, że próbka B1 miała mniejszą wartość szorstkości, niż próbka B2, tymczasem Tablica III pokazuje, że ta zależność była odwrotna (5.4 nm dla B1 i 4.0 nm dla B2). Moim zdaniem, te wartości są dość zbliżone, a na dodatek zostały zmierzone lokalnie (obszar $4 \times 4 \mu\text{m}^2$), więc trudno tu o twarde wnioski jak w tekście („We conclude that the roughness of the coating increases with the thickness”). Pewnym usprawiedliwieniem jest, że inne publikowane badania wskazują na podobne konkluzje, niemniej jednak trudno tu mówić o zgodności wyników.

3. Publikacja D2, rys. 6. Optyczne pomiary próbek A1 i A2 wykazują olbrzymią różnicę w ich transparencji. Autorka tłumaczy tę różnicę zmniejszonymi strumieniami tlenu i bombardującymi jonów Ar, jednak jest to raczej tylko opis różnic w warunkach wytwarzania, a nie wyjaśnienie fizycznej przyczyny tak dużych rozbieżności. Interesujące, czy można pokusić się o skonstruowanie hipotezy tłumaczącej ten efekt?

4. W konkluzjach artykułu D2, próbki A1 i B1 zostały zidentyfikowane jako najbardziej obiecujące, ponieważ ich fizyczne charakterystyki były lepsze, niż pozostałych. Paradoksalnie jednak, tylko struktura A2B1 okazała się fotoczulą, i to pomimo wspomnianej już wyżej bardzo słabej przejrzystości warstwy A2. Czy uprawniony jest wniosek, że występuje tu jeszcze jakiś nieznan, lecz istotny czynnik, który nie został uwzględniony w badaniach?

5. Artykuły D3 i D4 są rozwinięciem badań, zapoczątkowanych i skrótowo przedstawionych w D2, dlatego nie powtarzam uprzednio podniesionych kwestii, zakładając, że ich wyjaśnienie w aspekcie publikacji D2 będzie wystarczające.

6. W publikacjach D3 i D6 przytoczono dane wskazujące, że ogniwa na bazie tlenku miedzi, ale w kombinacji z innymi półprzewodnikami (np. ZnO , 3.83%) pozwalają na osiągnięcie sprawności ponad dwukrotnie wyższej, niż najlepsza uzyskana dotychczas dla TiO_2 (1.62%). Czy ten fakt będzie miał wpływ na dalsze badania Doktorantki, czy dostępna jej technologia



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKA AKADEMIA NAUK

na Uniwersytecie Rzeszowskim wyklucza zwrócenie się w tym kierunku? Przytoczone dane wskazują wyraźnie, że w ostatnich latach dominują jednak badania z TiO_2 (publikacja z ZnO jest z roku 2011). Dlaczego?

7. Z czystej ciekawości, pozwolę sobie na jeszcze jedno pytanie: skoro symulowana efektywność złącza TiO_2/CuO tak mocno różni się od tej, jaką udało się – przynajmniej na razie – osiągnąć w rzeczywistym procesie wytwarzania, to ciekawe byłoby poznać podobne porównania dla innych ogniów, choćby dla tych wspomnianych powyżej w pytaniu 6.

Zauważone niedociągnięcia i niejasności są zapewne mniej lub bardziej nieuniknione w każdej pracy badawczej, ale nie zmieniają one mojej pozytywnej oceny pracy doktorskiej. W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Pauliny Sawickiej-Chudy stanowi oryginalny wkład w stan badań w wybranej przez Nią dziedzinie. Uzyskane wyniki są znaczące, a ich analiza i interpretacja została przeprowadzona wnikliwie i zgodnie z zasadami sztuki, przy zastosowaniu bogatego spektrum metod pomiarowych. Biorąc pod uwagę wszystkie aspekty recenzji stwierdzam, że praca spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim przez ustawę o stopniach i tytule naukowym oraz przez normy akademickie, zatem wnoszę o dopuszczenie Panią mgr inż. Paulinę Sawicką-Chudy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Niezmierna aktualność tematyki badawczej podnosi wartość pracy. Ponadto, biorąc pod uwagę jakość przedstawionych publikacji i rangę czasopism, w jakich się one ukazały, a także ogólny bardzo dobry poziom całości, wnioskuję o wyróżnienie przedstawionej pracy.

Kraków, 14.04.2020

Janusz Lekki
Zakład Spektroskopii Stosowanej
Instytut Fizyki Jądrowej, PAN