

Gliwice, 10.10.2024

RECENZJA
rozprawy doktorskiej mgr. Mateusza Pławeckiego
pt. „, Wytwarzanie i charakterystyka struktur półprzewodnikowych
na bazie tlenku miedzi (I) do zastosowań fotowoltaicznych”

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Dyrektora Instytutu Inżynierii Materiałowej Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, dr. hab. Józefa Deniszczyka, prof. UŚ, w związku z uchwałą (Uchwała RN_IIM/17/2024 Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach z dnia 16.07.2024 r.)

Ogólna charakterystyka pracy

Praca doktorska Pana mgr. Mateusza Pławeckiego, napisana pod opieką dr hab. Małgorzaty Karolus, prof. UŚ dotyczy, trzymając się tytułu rozprawy, wytwarzania i charakterystyki struktur półprzewodnikowych na bazie tlenku miedzi (I) do zastosowań fotowoltaicznych.

Praca ma układ klasyczny i składa się z 2 zasadniczych części (przebiegu literatury oraz części eksperymentalnej). Praca napisana jest w języku polskim, liczy 161 stron, składa się z 4 rozdziałów, streszczenia w języku polskim i angielskim, słownika skrótów, bibliografii, spisu rysunków i tabel. Dwa pierwsze rozdziały (I i II) zostały podzielone na odpowiednio 14 i 6 podrozdziałów. W pracy zamieszczono 101 rysunków oraz 26 tabel. Bibliografia zawiera 182 pozycje, z czego 9 publikacji, których współautorem jest Doktorant. Dodatkowo w rozprawie mgr Mateusz Pławecki zamieścił swój dorobek literaturowy, z którego wynika, że obejmuje on 17 publikacji, w tym 5 prac znajduje się w bazie Web of Science, a 12 prac znajduje się na liście B wykazu czasopism naukowych MNiSW.

W przeglądzie literatury (Rozdział I - Część teoretyczna) Autor wprowadza czytelnika w zagadnienie ogniw fotowoltaicznych. Część teoretyczna została opracowana na dobrym poziomie i oparta na przeglądzie literaturowym, który zawiera głównie specjalistyczne czasopisma oraz podręczniki. Świadczy to o dobrej znajomości tematu Doktoranta.

W części eksperymentalnej Autor przedstawił tezę, cel i zakres pracy, metodykę badań i materiał badań (podłoże NiTi, mono- i polikrystaliczna miedź, FTO, grubość warstw i powłok oraz warstwy i powłoki półprzewodnikowe (warstwa tlenku tytanu TiO_2 , powłoki tlenku ceru (IV) CeO_2 , warstwy ZnO , Cu_2O , perowskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)). Doktorant przedstawił wyniki badań, w zasadzie już w podrozdziale 3.4, rozdziale 4, 5 i 6. Następnie zamieścił dyskusję wyników (rozdział III) i wnioski (rozdział IV). Układ pracy jest właściwy, poza drobnymi uchybieniami (wspomniane wyniki badań zamieszczone w podrozdziale 3.4) i odpowiada wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim.

Ocena doboru tematyki, zakresu i celu pracy

Ze względu na troskę o klimat i z uwagi na wiążący cel ustanowiony w dyrektywie Unii Europejskiej, zgodnie z którym do 2030 r. zużywaną energię końcową w Unii powinno się pozyskiwać co najmniej w 32% ze źródeł odnawialnych, zaistniała konieczność poszukiwania nowych, alternatywnych, niskoemisyjnych źródeł energii elektrycznej. Obecnie odnawialne źródła energii pozyskiwane są z różnorodnych źródeł, takich jak promieniowanie słoneczne, przepływ wody i wiatru, biopaliwa, energia jądrowa w zamkniętym cyklu paliwowym, ciepło pozyskiwane z ziemi i wody. Odpowiedzią na te wyzwania jest intensywny rozwój technologii wykorzystania energii słonecznej, której niewielka część, około $1361 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, dociera do atmosfery ziemskiej. Korzystanie z energii promieniowania słonecznego staje się kluczowym aspektem uniezależnienia się od konwencjonalnych paliw kopalnych. Energia promieniowania słonecznego, choć nie jest nieskończona, stanowi doskonałe źródło odnawialnej energii, zwłaszcza biorąc pod uwagę stosunek długości życia ludzkiego do życia Słońca. Padające na Ziemię promieniowanie słoneczne przewyższa aktualne zapotrzebowanie ludzkości na energię, co czyni je obiecującym źródłem energii odnawialnej. Efekt fotowoltaiczny, odkryty przez A.E. Becquerela w 1839 roku, otworzył drogę do dynamicznego rozwoju fotowoltaiki. Krzemowe ogniwa słoneczne, skonstruowane po raz pierwszy w 1954 roku, nadal są najczęściej stosowane ze względu na ich duże sprawności. Działania podejmowane na



przestrzeni lat w dziedzinie fotowoltaiki doprowadziły do ogromnych postępów w technologii produkcji, które przyniosły w rezultacie efektywniejsze i trwalsze ogniwa fotowoltaiczne. W ostatnich latach znacznie zintensyfikowano badania ukierunkowane na opracowanie materiałów stanowiących alternatywę dla tradycyjnych ogniw fotowoltaicznych I i II generacji. Zaowocowały one wieloma odkryciami i pomysłowymi technikami wytworzenia perowskitowych ogniw fotowoltaicznych (III generacji), które wykorzystują promienie słoneczne pod różnym kątem i o różnym natężeniu. Podjęte intensywne badania, przy dużym wsparciu finansowym ze strony rządów krajów wysokorozwiniętych doprowadziły do powstania wielu prac naukowych, których wyniki stanowią tematy rozpraw doktorskich, jak i publikacji w renomowanych czasopismach. W nurcie tych badań znajduje się dysertacja mgr. Mateusza Pławeckiego, której celem było opracowanie warunków wytwarzania oraz charakterystyka wielofunkcyjnych struktur złożonych z warstw tlenku miedzi (I) typu p w połączeniu z innymi półprzewodnikami typu n m.in. TiO_2 , CeO_2 , ZnO z zamysłem utworzenia funkcjonalnego ogniwa fotowoltaicznego. W celu ustalenia optymalnych parametrów osadzania i ich wpływu na sprawność ogniw fotowoltaicznych tj. grubość, chropowatość, wytworzono warstwy półprzewodnikowe (Cu_2O , ZnO , TiO_2 , CeO_2 , perowskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) różnymi metodami (elektroosadzanie, elektroforeza, pasywacja, powlekanie wirowe) na różnych podłożach (monokrystaliczna miedź $\text{Cu}(100)$ i $\text{Cu}(011)$, polikrystaliczna miedź, NiTi , FTO). W efekcie otrzymano i scharakteryzowano ogniwa słoneczne $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ na podłożu NiTi oraz ogniwo III generacji na bazie perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, otrzymanego metodą powlekania wirowego. W pracy prowadzono również badania teoretyczne i zaproponowano model dwudiodowy do pomiaru sprawności cienkowarstwowych ogniw II generacji. Postawiony w rozprawie doktorskiej cel jest precyzyjny. Teza pracy zakłada, że poprzez warstwy absorbera, na bazie tlenku miedzi (I) (Cu_2O), można uzyskać funkcjonalne właściwości struktur półprzewodnikowych do zastosowań fotowoltaicznych. Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej jest interesująca i mieści się w nurtach światowych badań. Dysertacja ma charakter pracy naukowej i przedstawione są w niej oryginalne wyniki badań. W zamieszczonych w treści wynikach badań oraz ich dyskusji odnajdujemy odzwierciedlenie celu i tezy pracy.

Ocena merytoryczna pracy

Rozprawę rozpoczyna dobrze napisana i obszerna część literaturowa, w której Autor charakteryzuje ogniwa fotowoltaiczne, zapoznaje czytelnika z technikami ich wytwarzania, a także przedstawia kryteria wydajności ogniw fotowoltaicznych. W części eksperymentalnej Doktorant sformułował cel i zakres pracy. Następnie szczegółowo przedstawił wyniki badań uzyskane za pomocą wielu technik eksperymentalnych, takich jak rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), spektroskopia Auger'a, dyfrakcja rentgenowska, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), mikroskopia sił atomowych (AFM), pomiary grubość warstw przy użyciu profilometrów, badania właściwości elektrokinetycznych. Wymienione techniki badawcze zostały dobrane w sposób przemyślany, co w konsekwencji pozwoliło na zrealizowanie celu pracy, a także na udowodnienie postawionej tezy. Umiejętność zaplanowania i wykorzystania uzupełniających się metod badawczych, opracowanie wyników, ich interpretacja i wyciągnięcie odpowiednich wniosków świadczą o praktycznym doświadczeniu i sprawności eksperymentatorskiej mgr. Mateusza Pławeckiego i dowodzą Jego umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Oceniając pracę od strony merytorycznej warto podkreślić, że zaplanowane eksperymenty oraz interpretacja wyników zostały wykonane poprawnie. W toku realizacji badań Autor uzyskał szereg interesujących wyników, a za najważniejsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej można uznać:

- Wykazanie, iż jest możliwe otrzymanie funkcjonalnych ogniw fotowoltaicznych bazujących na tlenku miedzi (I):
 - Warstwa tlenku miedzi (I) osadzona na metalicznym podłożu Cu/Cu(100)/Cu(001) tworzy diodę Schottky'ego.
 - Uzyskano funkcjonalne ogniwo fotowoltaiczne o strukturze typu: Cu₂O/ZnO.
 - Wykazano możliwość zastosowania ogniwa o odwróconej strukturze typu: Cu₂O/ TiO₂.
 - Uzyskano możliwość połączenia metod wytwarzania w celu utworzenia ogniwa: Cu₂O/Ce₂O.
- Najlepsze wartości parametrów sprawności wykazały ogniwa skonstruowane na bazie perowskitu CH₃NH₃PbI₃, wynoszące odpowiednio: 4,1 % oraz 6,4 %.

- Zastosowanie modelu dwu-diodowego pozwala na lepsze zrozumienie pracy paneli fotowoltaicznych, zwłaszcza w kontekście dynamiki rezystancji statycznej i dynamicznej.

Reasumując ocena merytoryczna jest pozytywna. Rozprawa doktorska stanowi interesujący kierunek badań dotyczący kształtowania powierzchni materiałów inżynierskich, przez wytwarzanie warstw Cu_2O , ZnO , CeO_2 oraz perowskitu.

Strona redakcyjna rozprawy doktorskiej jest poprawna, miejscami pojawiły się usterki natury terminologicznej.

Na podstawie przedstawionej do oceny pracy, nasuwają się uwagi, pytania i komentarze skierowane do Autora:

Wybrane uwagi, pytania i komentarze:

- Streszczenie pracy zostało napisane w języku polskim zatem należało użyć tego terminu zamiast abstrakt (z j. ang. abstract).
- Wykaz skrótów jest niekompletny i występują w nim nieścisłości, co w połączeniu z ich stosowaniem nieco utrudnia studiowanie rozprawy. Przykładowo brak skrótu zamieszczonego na str. 21: QDSSC – z j. ang. Quantum Dot Sensitized Solar Cell (ogniwo słoneczne uczulone kropkami kwantowymi), str. 27, 57, 58, 60, 61, 88: AES – z j. ang. Auger Electron Spectroscopy (spektroskopia elektronów Augera, jedna z odmian spektroskopii elektronowej), str. 103, 126, 129, 139: PSC – z j. ang. Perovskite Solar Cell (ogniwo słoneczne na bazie perowskitu), str. 136: LPE?, LDV?, itd.
- W części teoretycznej (rozdział I):
 - Rozdział 3. Materiały półprzewodnikowe – klasyfikacja: Pierwsze zdanie zostało napisane niewłaściwie: „Przewodniki, izolatory i półprzewodniki to trzy podstawowe klasyfikacje.”
 - Rozdział 4. Mechanizm przewodnictwa w materiałach, raczej: Mechanizmy (rodzaje) przewodnictwa elektrycznego w materiałach. Spośród czterech

- mechanizmów opisano elektronowe i dziurowe. Jonowe oraz mieszane zostało pominięte. Dlaczego?
- Rozdział 5. Niedoskonałości w ogniwach. Rozdział dotyczy rzeczywistej struktury krystalicznej metali, w której występują defekty punktowe (wakansy oraz atomy międzywęzłowe). Natomiast mechanizmy tworzenia defektów punktowych to defekt Frenkla oraz defekt Schottky'ego. W podrozdziale 5.2 Autor użył terminu „dyslokacje liniowe”. Liniowymi defektami budowy krystalicznej są dyslokacje krawędziowe, śrubowe i mieszane.
 - Podrozdział 8.4. Zdanie: „Mimo że ogniwa na bazie perowskitów mogą osiągać sprawność do 48 %, ich praktyczne zastosowanie na skalę przemysłową jest ograniczone przez różne wyzwania [124].” zostało napisane niewłaściwie.
 - Podrozdział 8.5. Zdanie: „Metal jest często wykonany z aluminium, platyny, molibdenu lub złota, podczas gdy półprzewodnik to zwykle krzem, german czy selenek galu.” zostało napisane niewłaściwie.
 - Rozdział 9. Mechanizm osadzania warstw. Czy techniki osadzania warstw?
 - Podrozdział 11.2 występuje na stronie 35 oraz na stronie 37, gdzie powinien znajdować się podrozdział 11.3. (dwukrotnie użyto 11.2).
- W podpisach pod rysunkami 3-10 nie podano materiałów źródłowych skąd zaczerpnięto rysunki. To samo dotyczy równań (10, 11, 12, 16, 21-26) i niektórych stwierdzeń (str. 70, 80, itp.).
 - W Tabeli 1 (str. 42) nie podano wyjaśnień skrótów.
 - W części eksperymentalnej (rozdział II):
 - Brak konsekwencji w nazewnictwie: Autor rozprawy stosuje sformułowania: warstwy i powłoki. Przykłady:
W rozdziale 2 (str. 46): „Do pełnej charakterystyki badanych podłoży warstw i powłok zastosowano szereg technik pomiarowych”.
W podrozdziale 2.3 (str. 47): „Zarówno podłoża (NiTi, Cu, FTO), jak i warstwy oraz naniesione powłoki (Cu₂O, ZnO, CeO₂) zostały zbadane metodą Bragg-Brentano w zakresie kątowym 2 θ między 5 a 140°.

W podrozdziale 2.5 (str. 47): „Do analizy i oceny jakości powierzchni wytworzonych warstw oraz powłok zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM).”

W podrozdziale 2.8. (str. 48): „Pomiar grubości warstw” w pierwszym zdaniu: „Pomiar grubości warstw i powłok wykonano na dwóch profilometrach”.

W rozdziałach 4 i 5: Np. w tytule podrozdziału 4.2 znajdujemy **Powłoki** tlenku ceru (IV) - CeO_2 , natomiast w rozdziale 5: Właściwości optyczne otrzymanych **warstw** podrozdział 5.3 zawiera tlenek ceru IV – CeO_2 .

- W rozdziale 2: Autor rozprawy opisuje szczegółowo zastosowane metody badawcze, nie zawsze jednak podaje jakie materiały (warstwy) poddano konkretnym badaniom (np. podrozdział 2.2, 2.6, 2.7, ...).
- W podrozdziale 3.2 (str. 52-54) Autor opisał sposób przygotowania powierzchni podłoża przed osadzaniem warstw. Skupił się jedynie na monokrystalicznej miedzi. Dopiero w podrozdziale 4.4 (str. 92) Autor podaje, że blacha z polikrystalicznej miedzi nie była poddana szlifowaniu i polerowaniu. Dlaczego?
Wątpliwości budzi także wygrzewanie perowskitu w temperaturze 180°C (podrozdział 4.5 str. 96), podczas gdy perowskit degraduje się w temperaturze 85°C . Zastanawiające są grubości warstw perowskitu (1200 i 2300 nm), podczas gdy doniesienia literaturowe wskazują na optymalną grubość wynoszącą kilkaset nanometrów (np. 600 nm).
- W podrozdziale 4.1. Doktorant stwierdza: „Grubość wytworzonych warstwy dwutlenku tytanu, została na podstawie badań spektroskopowych AES, oszacowana na 3.5 nm oraz 5 nm (Rysunek 22, Rysunek 23). Rysunek 23 tego nie potwierdza. Następnie: „Badania mikroskopowe SEM, potwierdziły, że wytworzona warstwa jest ciągła i jednorodna (Rysunek 25). Rysunek 25 dotyczy warstwy CeO_2 , a nie opisywanej warstwy TiO_2 . Podpis pod rys. 34 (3 mA) jest nieco inny niż w opisie (2 mA, str. 73). Także podpis pod rys. 79 jest nieprecyzyjny.
- Doktorant określił wielkość krystalitów metodą Williamsona-Halla. Jak zmienia się wielkość „błędu” czyli rozrzut wartości w zależności od wielkości „rzeczywistej” krystalitów? (podanych np. na str. 73, 83) Jaką poprawkę

przyjęto na poszerzenie aparaturowe linii dyfrakcyjnej (bez poprawki, z poprawką Warrena-Biscoe, z poprawką Haldera-Wagnera, z poprawką Wooda-Rachingera)?

- Jakim błędem obarczone są wyniki ilościowej analizy EDS?
- Na rys. 52 zaznaczono trzy miejsca analizy EDS, a zamieszczono tylko jeden wynik.
- W dyskusji wyników miejscami brakuje informacji odnośnie tabel i rysunków potwierdzających podane stwierdzenia.
- Autor stwierdza w punkcie 7 (str. 127): „Kompatybilność z innymi materiałami: CeO_2 może być skutecznie naniesiony na różne podłoża, co pokazuje jego kompatybilność z innymi materiałami używanymi w ogniwach fotowoltaicznych. Powłoka CeO_2 została naniesiona jedynie na podłoże FTO (Tabela 3, str. 50).
- Niektóre rysunki są nieczytelne (np. rys. 22, 31, 32, itd.)

Uwagi redakcyjne:

W rozprawie występują równoważniki zdań (przykładowo w części II podrozdział 2.7, str. 48, podrozdział 5.1, str. 106). Dwukrotnie użyto symbolu R_a do określenia parametrów chropowatości (str. 48), równania 41 (str. 107) tożsamego z równaniem 42 (str. 111).

Nie zachowano kolejności rysunków w opisie (rys. 36 wyprzedza rys. 35). Nie powołano się w opisie na rys. 89.

Autor rozprawy stosuje kropkę jako separator dziesiętny, czasami przecinek (tabela 25, str.122, tabela 26, str. 126). W języku polskim separatorem dziesiętnym jest przecinek.

W pracy znaleziono inne niewymienione „literówki” lub błędy stylistyczne, które wskazano Doktorantowi (przykładowo: str. 15 jest: „charakteryzują się konduktywność ...” zamiast konduktywnością, str. 23 jest: „szybkość wzrost ...” zamiast wzrostu, str. 54 jest „szkoło” – powinno być płytka szklana z naniesioną powłoką FTO, itd.).

Pytania do pracy

- Doktorant w Rozdziale I. 5. Niedoskonałości w ogniwach opisał rzeczywistą strukturę krystaliczną metali, w której występują defekty punktowe. Jaki związek mają te defekty z właściwościami optycznymi półprzewodników?
- Co Autor rozprawy uznaje za warstwę, a co za powłokę?
- W rozdziale 4 pracy spośród 4 mechanizmów przewodnictwa elektrycznego w materiałach opisano elektronowe i dziurowe. Dlaczego jonowe oraz mieszane zostało pominięte?
- Co Doktorant uważa za „pewien punkt nasycenia”, po którym dalsze osadzanie prowadzi do oderwania się warstwy (str. 78)?

Wniosek końcowy

Z powyższej charakterystyki ocenianej rozprawy doktorskiej mgr. Mateusza Pławeckiego wynika, że podjęty w niej temat, o istotnym znaczeniu poznawczym i praktycznym, został, pomimo pewnych uwag krytycznych, zrealizowany na odpowiednio dobrym poziomie. Rozprawa prezentuje oryginalne osiągnięcie Doktoranta, jakim jest, przeprowadzona na podstawie szerokiego spektrum badań eksperymentalnych oraz analiz opracowanie i ocena warunków wytwarzania wielofunkcyjnych struktur złożonych z warstw tlenku miedzi (I) typu p w połączeniu z innymi półprzewodnikami typu n m.in. TiO_2 , CeO_2 , ZnO w celu utworzenia funkcjonalnego ogniwa fotowoltaicznego. Zrealizowane badania i analizy pozwoliły na uzyskanie interesujących, opisanych wyżej wyników i zależności. Część z nich została opublikowana, co oznacza, że ich wartość naukowa została doceniona przez niezależne grono recenzentów decydujących o przyjęciu przedmiotowych publikacji do druku.

W wyniku przeprowadzonej recenzji rozprawy doktorskiej stwierdzam, że spełnia ona wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim zawarte w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1668 z późn. zm.) oraz wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie jej do publicznej obrony.