



Dr hab. Marek Lipiński, Prof. IMIM PAN
Laboratorium Fotowoltaiczne IMIM PAN
43-340 Kozy, ul. Krakowska 22
e-mail: m.lipinski@imim.pl

Kozy, 1.10.2024r

Recenzja pracy doktorskiej Pana mgra inż. Mateusza Plaweckiego
pt. : Wytwarzanie i charakterystyka struktur półprzewodnikowych na bazie tlenku miedzi (I) do zastosowań fotowoltaicznych.

Rozprawa doktorska poświęcona jest opracowaniu i badaniom *struktur półprzewodnikowych na bazie tlenku miedzi do zastosowań fotowoltaicznych*. Podjęta tematyka jest aktualna i ważna ze względu na pokładane nadzieje wykorzystania energii słonecznej na dużą skalę co pozwoliłoby na rozwiązanie problemów energetycznych i środowiskowych. W tym celu dąży się do opracowania technologii ogniw fotowoltaicznych o wysokiej sprawności i niskiej cenie, co jest wyzwaniem, przed którym stoi współczesna nauka w tym inżynieria materiałowa.

Recenzowana praca zawiera dwie główne części: część teoretyczną i część eksperymentalną. Trzecia część to dyskusja wyników, czwarta wnioski. Na końcu jest zawarta bibliografia, spis rysunków i tabel oraz dorobek literaturowy autora. Praca zawiera także abstrakt w j. polskim, wstęp oraz słownik skrótów. Spis literatury obejmuje 182 pozycje. Rozprawa liczy 161 stron i zawiera 101 rysunków i 26 tabel.

Ogólna charakterystyka pracy.

W krótkim streszczeniu Autor przedstawił krótko cel pracy, wykonane prace eksperymentalne i teoretyczne i konkluzję, że jest możliwe otrzymanie ogniw fotowoltaicznych bazujących na tlenku miedzi (I) co było celem pracy. W streszczeniu stwierdza również, że najlepsze parametry uzyskał dla ogniw perowskitowych z użyciem perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

We wstępie Doktorant uzasadnił celowość pracy badawczej nad dalszym rozwojem ogniw słonecznych oraz wprowadza pojęcie ogniw pierwszej, drugiej i trzeciej generacji. Stwierdza, całkiem słusznie, że ogniwa trzeciej generacji są obecnie na etapie intensywnych badań ze względu na perspektywę osiągnięcia zwiększenia sprawności i obniżenia kosztów ich produkcji w stosunku do ogniw obecnie produkowanych. **Autor podejmuje się więc ambitnego zadania zbadania możliwości stworzenia funkcjonalnego ogniwa słonecznego trzeciej generacji na bazie tlenku miedzi (I) w połączeniu z wybranymi półprzewodnikami m.in. dwutlenkiem tytanu, tlenkiem**

cyny, tlenkiem ceru (IV) oraz perowskitem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Tlenek miedzi tak jak stwierdził Autor, oferuje wysoką sprawność ok. 20%, jest materiałem tanim, nietoksycznym i stabilnym co stanowi o jego atrakcyjności. We wstępie pracy zawarte są informacje na temat wytworzonych warstw, które wchodziły w skład ogniwa na bazie półprzewodnika typu p-Cu₂O oraz opisane metody ich wytworzenia. W części tej Doktorant określił też jakie muszą być spełnione wymagania, żeby osiągnąć wysokie sprawności takie jak odpowiedni materiał półprzewodnikowy, struktura ogniwa, grubość warstw.

W I części pracy, części teoretycznej, w podrozdziałach 1-8 opisuje w sposób bardzo skrótowy podstawy teoretyczne związane z tematem ogniw słonecznych i fizyki półprzewodników, własności badanych warstw i pewne własności diody Schottky'ego. W podrozdziale 9 przedstawia mechanizmy osadzania warstw, a podrozdziale 10 opisuje metodę elektroforetycznego osadzania EPD. W następnym podrozdziale części teoretycznej „Badania teoretyczne ogniw fotowoltaicznych” Doktorant przedstawia autorską metodę analizy i symulacji parametrów ogniwa w oparciu o model dwudiodowy ogniwa słonecznego. Do części tej mam jednak najwięcej uwag.

1). Po pierwsze nie jest to model dwudiodowy ale jednodiodowy. Po drugie jest całkiem niezrozumiałe po co Autor stosuje wzory na rezystancję statyczną i dynamiczną skoro w pracy nie rozpatruje się zmian prądu w funkcji czasu $I(t)$. Czy wzory te wykorzystał w swoich symulacjach?.

2). W części tej Doktorant przedstawia znany wzór (8) dla modelu jednodiodowego oraz wzór (9) na prąd nasycenia dla diody Schottky'ego w modelu emisji termoelektronowej, który stosował do obliczeń prądu ciemnego badanych ogniw, nie tylko dla ogniw ze złączem metal-półprzewodnik z tzw. barierą Schottky'ego ale i do ogniw ze złączem n-p. Zastosowanie modelu emisji termoelektronowej do ogniw ze złączem n-p prowadzi do błędnych wyników w obliczeniach symulacyjnych.

3). Doktorant przedstawia dwa równania (14,15) na prąd zwarciovowy I_{sc} , które według autora określają dodatkowy wpływ dyfuzji i absorpcji oraz czasu relaksacji na wartość rezystancji dynamicznej. To zdanie jest całkowicie niezrozumiałe. Ponadto równanie (14) na I_{sc} nie ma żadnego wyjaśnienia. Według mnie jest to składową prądu I_{sc} związana z pojemnością ogniwa w przypadku zależności $I(t)$. Drugie równanie (15) przedstawia całkowity prąd zwarciovowy w przypadku zmiennego oświetlenia. W przypadku rozpatrywanych ogniw nie ma potrzeby stosowania tych wzorów.

4). Doktorant napisał, że jeśli się we wzorach (14) i (15) przyjmie się założenie, że *jeśli n_1 określa liczbę ogniw fotowoltaicznych, to w tym przypadku wzory mogą być stosowane dla paneli fotowoltaicznych [156]*”. To zdanie nie jest jasne. Nie można przyjmować, że parametr doskonałości ogniwa n_1 może oznaczać liczbę ogniw w module!. Ponadto Autor wykracza poza temat swojej pracy nawiązując do paneli fotowoltaicznych.

5). Nie wiadomo, w jakim celu Autor przedstawia wzór (16) na czas relaksacji dla polikrystalicznych materiałów półprzewodnikowych i skąd ten wzór został zaczerpnięty.

W dalszej części pt. *Badania teoretyczne ogniw fotowoltaicznych w ujęciu kwantowym* Autor przedstawia wzory, które wykorzystał w swoich obliczeniach, a mianowicie wzór na gęstość prądu całkowitego (17), prądu ciemnego dla diody Schottky'ego (18) oraz na gęstość prądu zwarciovego (19) i wzory na straty związane z fluorescencją i odbiciem (20).

Do tej części mam następujące uwagi:

6). We wzorze (17) R to nie rezystancja zewnętrzna tylko szeregową.

7). Wzór (18) to jest wzór na prąd ciemny nasycenia w ogniwie ze złączem Schottkiego. Można więc stosować tylko do ogniw typu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ale nie do innych ogniw badanych w pracy.

8). Wzór (19) na gęstość prądu jest bardzo uproszczony gdyż nie uwzględnia zależności odbicia światła i współczynnika absorpcji **od długości fali**. Przy obliczaniu strumienia fotonów w funkcji przerwy energetycznej $n_{\text{ph}}(E_g)$ trzeba wziąć pod uwagę standardowe widmo promieniowania słonecznego AM1.5 i zsumować wszystkie fotony o energii większej lub równej E_g .

9). We wzorze (19) wprowadzono straty wywołane przez zjawisko fluorescencji $(1-R)L$ gdzie $L=1-(n^2-1)^{1/2}/n$. Nie wiadomo skąd został wzięty ten wzór na fluorescencję. Z całą pewnością fluorescencja L nie zależy tylko od współczynnika załamania. Autor **odwołuje się do ref [158] autora Kolsi ale w tej publikacji nie ma tego wzoru**. Z drugiej strony nie ma potrzeby uwzględniania fluorescencji ponieważ jej wpływ na J_{sc} jest znikomy i w żadnej publikacji dotyczącej symulacji ogniw słonecznych nie jest uwzględniany.

10). Przedstawiony przez Autora wzór (20) na współczynnik odbicia światła od powierzchni półprzewodnika jest uproszczony gdyż nie uwzględnia absorpcji światła, czyli można go stosować tylko dla materiałów przezroczystych. Ponadto Doktorant obliczył współczynnik odbicia światła przy założeniu, że współczynnik załamania $n=2,4$ dla wszystkich badanych materiałów półprzewodnikowych, ale wartość ta zależy oczywiście od rodzaju materiału np. dla Cu_2O wynosi ok. 2,3, a dla ZnO ok. 2,0 a dla CeO_2 ok. 2,18.

Całą część teoretyczną można w zasadzie traktować jako wstęp. Właściwa część pracy zaczyna się od części eksperymentalnej w rozdziale 2. Dopiero w tej części w podrozdziale 1 na str. 45 Autor określa tematykę, tezę pracy i cel pracy. Dla potwierdzenia słuszności tezy i osiągnięcia założonego celu pracy wytypował siedem zadań. W następnym podrozdziale przedstawił on metodykę badań. Zastosował aż 11 technik pomiarowych do charakteryzacji warstw i pomiaru charakterystyk ogniw. W następnym podrozdziale określił materiały użyte do badań. Jest to 5 materiałów półprzewodnikowych, z których wytwarzano warstwy, a mianowicie Cu_2O , TiO_2 , ZnO , CeO_2 , perowskit metaloorganiczny $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ i 5 materiałów użytych na podłoża: NiTi , FTO , Cu , $\text{Cu}(100)$, $\text{Cu}(011)$. Badał w sumie 12 różnych kombinacji warstw nakładanych na różne podłoża. W kolejnym podrozdziale Autor opisał metody wytwarzania warstw oraz uzyskane

wyniki. Co ciekawe, warstwy TiO_2 wytworzono metodą pasywacji stopu NiTi , która nie jest używana do wytwarzania ogniw słonecznych. Następnymi badanymi warstwami były warstwy CeO_2 nanoszone metodą elektroforezy (EPD). Autor wykazał, że metoda EPD umożliwia naniesienie jednorodnych warstw CeO_2 o kontrolowanej grubości.

Kolejnymi badanymi warstwami były warstwy ZnO wytwarzane metodą przemiany azotanu cynku ZnNO_3 w tlenek cynku (ZnO) w procesie elektrochemicznym. Doktorant zbadał wpływ parametrów osadzania na grubość warstw, jednorodność i wielkość krystalitów. Wykonał pomiary chropowatości warstw ZnO na podłożu $\text{Cu}(100)$, $\text{Cu}(011)$. Stwierdził, że wzrost warstw przebiega zgodnie z teorią Volmera-Webera. Następnie przedstawił wyniki badań warstw Cu_2O . Warstwy te były osadzone elektrolitycznie na różnych podłożach. Podłożami były kryształy miedzi $\text{Cu}(100)$, $\text{Cu}(011)$, blacha z polikrystalicznej miedzi oraz FTO. Doktorant określił wielkość krystalitów oraz wykonał analizę chemiczną jakościową i ilościową. Ustalił na podstawie analizy rentgenowskiej fazę Cu_2O w postaci kuprytu. Stwierdził, że wzrost warstw przebiega zgodnie z mechanizmem Stranskiego-Krastanowa. Na końcu badał warstwy perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ osadzone na podłożu FTO. Do tej części nie mam żadnych krytycznych uwag. Doktorant wykazał umiejętność stosowania wielu metod badawczych stosowanych w inżynierii materiałowej oraz analizy wyników.

Następnie Autor przedstawił właściwości optyczne otrzymanych warstw i wyznaczył krawędzie absorpcji światła z wykresów Tauc'a i tym samym szerokości przerw energetycznych. Do tej części mam następujące uwagi:

11). Wyznaczona wartość E_g dla perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ wynosiła 1.9 eV co jest wartością zbyt dużą. Powinna wynosić ok. 1.55 eV. Według mojej opinii różnica ta spowodowana błędem w wyznaczaniu krawędzi absorpcji z wykresu Tauc'a. Na rys. 89 na, którym jest przedstawiona absorpcja światła (a nie absorbancja) w funkcji długości fali widać, że krawędź absorpcji jest dla dł. ok. 850 nm co odpowiadałoby E_g ok. 1.5 eV.

12). Niezrozumiały jest rys. 90, na którym współczynnik absorpcji maleje do zera dla dużych energii fotonu (od 4-6 eV). **Autor błędnie napisał, że tylko fotony o energii równej 1.9 eV będą absorbowane przez perowskit natomiast fotony o energii wyższej lub niższej niż przerwa pasmowa nie są wykorzystane.** Oczywiście fotony o energii większej niż przerwa energetyczna są również wykorzystane ale nadmiar ich energii powyżej E_g jest stracony ponieważ każdy foton może generować tylko jedną parę nośników ładunku.

Autor uzyskał ogniwa perowskitowe o sprawności 4,13% dla grubości 2300 nm oraz 6,42% dla grubości 1200 nm. Ogniwa te miały najczęściej stosowaną strukturę: FTO/ SnO_2 /MAPbI₃/Spiro-OMeTAD. Moje uwagi do tej części:

13). Perowskit został wytworzony w powietrzu i był wygrzewany w temperaturze 180°C przez 60 min, a wiadomo, że perowskit ulega rozkładowi już w temperaturze ok. 85° C. Nie stosuje się tak dużej temperatury do krystalizacji perowskitu metaloorganicznego, zwykle jest to

temperatura mniejsza od 100°C. Dlaczego Autor wygrzewał akurat w takiej temperaturze i przez 60 min?. Czy oparł się na literaturze czy robił badania wcześniej żeby ustalić optymalne warunki?

14). Moja uwaga dotyczy również braku opisu technologii wytworzenia warstwy HTL i elektrody. Czy warstwa HTL wykonana ze Spiro-OMeTAD była domieszkowana? Jakiej pasty srebrnej Autor użył na elektrodę, czy wymagała ona wygrzewania?

Cała ta część pracy poświęcona ogniwoom perowskitowym z użyciem Spiro-OMeTAD jest jednak tylko pewnym dodatkiem i nie wiąże się z tematyką pracy gdyż ogniwa te nie zawierały warstwy Cu₂O. Co prawda podjęto również próby wykonania ogniw perowskitowych z warstwą Cu₂O ale były one całkowicie nieudane.

Interesującym typem ogniw, które opracował Doktorant są ogniwa typu Cu₂O/Cu z barierą Schottky'ego. Miały one jednak bardzo małą sprawność wynoszącą 0.02% na polikrystalicznej miedzi i 0.09 % na monokrystalicznej miedzi o orientacji krystalograficznej (100), poniżej wartości teoretycznych obliczonych przez Autora 0,16% i 0,41% dla obu typów podłoża odpowiednio. Ogniwa tego typu są interesujące ze względu na prostotę procesu technologicznego i potencjalnie niską ceną produkcji. Dioda Schottky'ego nie nadaje się jednak na ogniwa o wysokiej sprawności ze względu na niską barierę złącza z czym związana jest duża wartość prąd ciemnego i mała wartość napięcia V_{oc}.

Innym rodzajem ogniw opracowanych przez Doktoranta są ogniwa słoneczne z heterozłączeniem Cu₂O/ZnO. Maksymalna uzyskana wartość sprawności wynosiła tylko 0,11% dla grubości Cu₂O 4650 nm, podczas gdy teoretyczna wartość obliczona przez Autora wynosiła 2,71%.

Następnym rodzajem ogniw są heterozłączowe ogniwa słoneczne typu Cu₂O/TiO₂ z odwróconą strukturą p-n na podłożu NiTi. Uzyskana sprawność wynosiła 0,23% również dla grubości Cu₂O 4650 nm. Moja uwaga do tej części:

15). W Tabeli 26 przedstawiającej parametry ogniw gęstość prądu zwarcia przyjmuje wartości z zakresu 67-107 mA/cm². Wartości są za duże przynajmniej 100 razy (można obliczyć na podstawie pozostałych parametrów). Na rys.100 wartości J_{sc} są w zakresie ok. 7-16 mA/cm² czyli są ok. 10 razy za duże.

Na końcu rozpatrywano ogniwa z perowskitem typu FTO/CeO₂/CH₃NH₃PbI₃/Cu₂O. Warstwa Cu₂O była tutaj użyta jako warstwa transportująca dziury HTL. Autor nie przedstawił jednak żadnych wyników dla tego typu ogniw gdyż były one całkowicie nieudane.

16). Moja uwaga: perowskit jest niezwykle wrażliwym materiałem i ulega destrukcji pod wpływem różnych rozpuszczalników, szczególnie wody. Ponieważ Cu₂O było nanoszone metodą elektrodpozycji z wykorzystaniem siarczanu miedzi i kwasu mlekowego rozpuszczonych w wodzie, perowskit musiał ulec zniszczeniu.

W następnym rozdziale 3 na 11 stronach Autor umieścił dyskusję wyników. Doktorant najpierw przypomniał, że została podjęta tematyka stworzenia funkcjonalnego ogniwa słonecznego na bazie tlenku miedzi i co rozumie pod pojęciem funkcjonalne ogniwo. Warunkiem powinna być wysoka efektywność energetyczna. Co do wysokiej efektywności można mieć zastrzeżenia bo uzyskane ogniwa charakteryzowały się bardzo niską sprawnością. W dalszej części Doktorant podsumował uzyskane wyniki badań oraz przeprowadził ich analizę. Do tej części mam następujące uwagi:

17). Doktorant twierdzi, że uzyskana sprawność ogniw z warstwą Cu_2O jest obniżona w wyniku rekombinacji co jest spowodowane mniejszą szerokością przerwy energetycznej wynoszącą 1,92 eV niż podawana w literaturze 2,1 eV. Wiadomo jednak, na podstawie limitu Shockleya–Queissera, który przedstawia największe teoretyczne sprawności w funkcji przerwy energetycznej przy założeniu tylko rekombinacji promienistej, że największą sprawność można uzyskać dla przerwy energetycznej 1,34 eV. Sprawność ogniwa maleje zarówno dla większych jak i mniejszych przerw energetycznych od tej wartości. Podana przerwa energetyczna 1,92eV teoretycznie powinna dać w efekcie zwiększenie sprawności w stosunku do 2,1eV.

18). Podana jest przez Autora wartość gęstości prądu zwarcia **107,01 mA/cm²** dla ogniwa ze złączem $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$. Jest to wartość oczywiście niemożliwa do osiągnięcia w ogniwach słonecznych. Wartość ta występuje we wcześniej wymienionej Tabeli 26 na str. 126, w której wszystkie wartości prądu są za duże.

W ostatnim IV rozdziale Doktorant przedstawił wnioski jakie wynikają z przeprowadzonych prac oraz najważniejsze osiągnięcia.

Oprócz wymienionych uwag, w tekście pracy występuje szereg innych błędów. Poniżej przedstawiam spis najważniejszych z nich:

Str. 11 i 12 w słowniku skrótów błędny opis w języku polskim:

LUMO - (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) - *najniższy niewypełniony orbital molekularny*, powinno być *najniższy niezajęty orbital molekularny*

EDS- (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) *Analiza energetyczna rozproszenia*, powinno być *Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii*

EFG – (*Epitaxial Film Growth*)-*Epitaksjalna technika wzrostu warstw*, powinno być *Epitaksjalny wzrost warstwy*

MBE *Molekularny strumień epitaksji*, powinno być: *Epitaksja z wiązek molekularnych*

UV-VIS – *Spektroskopia świetlna w zakresie widzialnym*, powinno być: *UV-VIS – Spektroskopia rodzaj spektroskopii świetlnej, w której wykorzystuje się promieniowanie elektromagnetyczne leżące w zakresie światła widzialnego ("VIS") oraz bliskiego ultrafioletu ("UV").*

Str. 13 w opisie ogniwa fotowoltaicznego: „*W ogniwie słonecznym istnieje złącze p-n, które utworzone jest przez łączenie półprzewodnika typu p (dopowanego materiałem trójwartościowym) z*

półprzewodnikiem typu n (dopowanym materiałem pięciowartościowym)". To jest prawda tylko dla półprzewodnika z IV grupy układu okresowego np. dla krzemu i germanu,

Str. 15. „*Półprzewodniki mają przerwy energetyczne w pasmach walencyjnych, które są mniejsze niż w izolatorach, ale większe niż w przewodnikach*”. Przerwa energetyczna nie występuje w pasmach walencyjnych.

Str. 16. „*Proces przewodzenia elektronowego polega na tym, że elektrony są pobudzane do wyższego stanu energetycznego, na przykład poprzez dostarczenie energii termicznej lub promieniowania elektromagnetycznego. W wyniku tego elektron przeskakuje do pasma przewodnictwa, pozostawiając w paśmie walencyjnym lukę zwaną dziurą*”. Zły opis. Zjawisko przewodnictwa elektronowego polega na tym, że elektrony w paśmie przewodnictwa poruszają się pod wpływem pola elektrycznego i przechodzą do sąsiednich nieobsadzonych stanów kwantowych w obrębie tego pasma.

Str. 17. „*Elektrony i dziury mogą rekombinować, czyli łączyć się ze sobą, tworząc neutralne pary*”. Błędny opis, w wyniku rekombinacji nie powstają neutralne pary.

Str. 18. „*Defekty liniowe dotyczą linii defektów, takich jak dyslokacje liniowe i dyslokacje śrubowe. Dyslokacje liniowe występują w postaci braku rzędu atomów w sieci krystalicznej...*”. Zły opis. Defekty liniowe nie są liniami defektów. Nie używa się określenia dyslokacje liniowe ale dyslokacje krawędziow.

Str.18. „ *E_F - energia poziomu Fermiego, która może być również traktowana jako równowaga potencjału chemicznego elektronów w półprzewodniku*”. Co to jest równowaga potencjału chemicznego?

Str. 19. Błąd w zapisie wzoru (6) na poziom Fermiego. Powinno być $E_f = (E_c + E_v)/2 + \dots$

Str. 20. „*Jednym z mechanizmów rekombinacji jest rekombinacja międzypasmowa, która polega na łączeniu się elektronu z pasma przewodnictwa (CB) z dziurą w paśmie walencyjnym (VB). Proces ten jest prosty, jednak ze względu na konieczność zachowania zasad energii i pędu, jego prawdopodobieństwo jest niskie. 1) nie można napisać, że proces ten prosty; 2) Nie ma zasad energii i pędu, mamy zasady zachowania energii i pędu. Prawdopodobieństwo rekombinacji jest małe tylko dla półprzewodników ze skośną przerwą energetyczną np. dla Si. Dla półprzewodników z prostą przerwą energetyczną np. GaAs prawdopodobieństwo jest duże i dlatego stosuje się je w LED-ach.*

Str. 20. „*W materiałach półprzewodnikowych występują różne niedoskonałości, takie jak centra lokalne w przerwach energetycznych*”. Niedoskonałości czyli defekty to nie są centra lokalne w przerwach energetycznych. Centra te są poziomami energii spowodowanymi występowaniem defektów.

Str. 21. „*Rekombinacja powierzchniowa odbywa się poprzez stany powierzchniowe, które biorą udział w procesach generacji i rekombinacji. Ilość tych stanów zależy od obecności domieszek lub*

defektów strukturalnych. Pod wpływem pola elektrycznego elektrony z pasma CB zbliżają się do powierzchni półprzewodnika, podobnie jak dziury w paśmie VB. Stany powierzchniowe nie biorą udziału w procesie generacji. Stany te pochodzą głównie od zerwanych wiązań atomów na powierzchni. Nie wiadomo o jakie pole elektryczne chodzi, jeśli elektrony się zbliżają do powierzchni pod wpływem tego pola to dziury muszą się oddalać.

Str. 21. „ZnO charakteryzuje się prostą szeroką przerwą energetyczną (3.37 eV) i relatywnie wysoką energią wiązania ekscytonu (60 MeV) w temperaturze pokojowej [66]”. Energia ekscytonu nie może wynosić 60 MeV, chyba chodzi tu o 60 meV. W referencji [66] nie ma podanej wartości ekscytonu, błąd w cytowaniu. Błędy w zapisie referencji, błąd w nazwisku, zła kolejność autorów, złe strony publikacji.

Str. 22. „Co więcej, TiO₂ charakteryzuje się wyższą przenikalnością elektryczną, co umożliwia lepsze zatrzymanie elektronów i hamowanie procesu rekombinacji [72]”. To jest niezrozumiałe, w referencji nie ma nic na ten temat.

Str. 24. „Cu₂O charakteryzuje się bezpośrednią przerwą energetyczną”. Powinno być prostą przerwą energetyczną.

Str. 24. „Wyniki badań metodą Hartee-Focka i teorią funkcjonału gęstości pokazały, że Cu₂O ma efektywną masę elektronu i dziury skoncentrowaną w środku strefy Brillouina, a energia oddziaływania dla fazy Cu₂O wynosi 6,0 kcal/mol”. Zdanie źle sformułowane, brakuje odnośnika.

Str. 26. „Zastosowanie TiO₂ w DSSC jest możliwe dzięki wyjątkowym właściwościom tego materiału, takim jak duża powierzchnia właściwa”. Duża powierzchnia właściwa dla TiO₂ jest tylko dla TiO₂ mezoporowatego wytworzonego z nanocząstek TiO₂. Brak referencji.

Str. 26. „Mimo wielu zalet TiO₂, istnieją również wyzwania związane z jego użyciem w technologii fotowoltaicznej, takie jak konieczność optymalizacji procesów syntezy i obróbki cieplnej, czy ograniczona absorpcja światła w zakresie widma słonecznego”. Zdanie źle sformułowane. Ponadto, mała absorpcja światła w zakresie widzialnym to jest zaleta, a nie wada.

Str. 27. „Posiada strukturę perowskitu o grupie przestrzennej Pm-3m, charakteryzującej się oktaedrycznym rozmieszczeniem jodków wokół jądra ołowiu”. Powinno być: anionów jodu wokół kationu ołowiu.

Str. 27. „Cząsteczki metyloamoni, CH₃NH₃⁺, wypełniają przestrzeń w sieci krystalicznej, stabilizując strukturę”. Powinno być: Kationy metyloamoniowe CH₃NH₃⁺ wypełniają luki pomiędzy oktaedrami PbX₆, stabilizując strukturę.

Str. 27. „Strukturę perowskitu można charakteryzować jako sieć ściennie centrowaną, w której kationy A i aniony X są ściśle upakowane wzdłuż linii. Wolne miejsca powstałe przez to upakowanie są zapełnione przez kationy B [117] [124]”. Niepoprawny opis. Ref. [124] nie dotyczy struktury perowskitu ABX₃, ref. [117] dotyczy struktury perowskitu ABO₃.

Str. 27. „Mimo, że ogniwa na bazie perowskitów mogą osiągać sprawność do 48 %, ich praktyczne zastosowanie na skalę przemysłową jest ograniczone przez różne wyzwania [124]”. Sprawność do 48% osiągają tylko ogniwa czterołączowe dla światła skoncentrowanego (ogniwa na bazie materiałów III-V). Największa sprawność dla ogniwa na bazie perowskitu wynosi 33,9 % dla ogniwa tandemowego perowskit/krzem. Druga część zdania, że zastosowanie jest ograniczone przez różne wyzwania nie ma sensu.

Str. 27. Złe oznaczenie, r_0 nie jest zdefiniowane w strukturze ABX_3 ! Jest to promień jonu tlenowego w perowskicie ABO_3 a nie ABX_3 .

Str. 27. Podobnie jak powyżej złe oznaczenia: $AO(ABO_3)_n$, $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ i ABO_3 . Zamiast O powinno być X. Złe referencje [123] i [125].

Str. 28. „Metal jest często wykonany z aluminium, platyny, molibdenu lub złota...”. Powinno być elektroda zamiast metal.

Str. 30. „gdy na diodę Schottky'ego pada światło, powinno to generować pary elektron-dziura, które mogą przemieszczać się przez złącze, tworząc prąd [129] [130]”. Pary elektron-dziura nie przemieszczają się przez złącze. Po generacji ulegają natychmiastowemu rozpadowi na elektron i dziurę.

Str. 34. Błędna nazwa: „ kT/q napięcie elektryczne dla złącza”, to jest tzw. napięcie termiczne.

Str. 34. „Rezystancja dynamiczna jest odwrotnie proporcjonalna do prądów I , I_{sc} i I_1 oraz temperatury T oraz wprost proporcjonalna do napięcia U_T ”.

Powinno być, że jest odwrotnie proporcjonalna do sumy prądów ($I + I_{sc} + IR_s/R_p + I_1$). Natomiast nie jest odwrotnie proporcjonalna do T . (Nie może być odwrotnie proporcjonalna do T i wprost proporcjonalna do U_T bo U_T to kT/q , więc T się skraca)

Str. 34. „W równaniu (8) wielkość współczynnika diodowego zawiera się między wartością 1 (w przypadku prądu dyfuzyjnego, prawo Ficka) i 2 (w przypadku prądu rekombinacji, prawo Ohma)”.

Prąd ciemny dla $n = 1$ jest tradycyjnie nazywany prądem dyfuzyjnym ale w rzeczywistości jest to prąd rekombinacji-generacji pochodzącym z obszarów quasi-neutralnych. Dla $n = 2$ prąd ciemny jest prądem rekombinacji-generacji pochodzącym z obszaru ładunku przestrzennego. Ten prąd ciemny nie ma nic wspólnego z prawem Ohma.

Str. 36. „Jednakże, te wyzwania są aktywnie badane przez naukowców, a postęp w tych dziedzinach może otworzyć nowe możliwości dla zastosowań TiO_2 w fotowoltaice [108] [115]”. Błąd leksykalny, wyzwania nie mogą być badane.

str. 39. Autor wprowadził kryterium grubości dla ogniwa objętościowego, warstwowego, cienkowarstwowego dla ogniw w postaci złącza typu p-n lub n-p. Moje uwagi: Optymalna grubość warstw zależy jednak nie tylko od współczynnika absorpcji ale i od długości drogi dyfuzji nośników. We wzorze (23) podano, że $d \gg 1$. Jaka jest jednostka? Powinno być $\alpha d \gg 1$, a nie $d \gg 1$.

Str. 40, 41. „ $J_{sc} = J_{sc,p}$ dla ogniwa warstwowego typu p”. Co oznacza ogniwo warstwowo typu p. A co ze złączem? To samo dla ogniwa warstwowego typu n. Równania (27) – (30) są niepoprawne. Nie jest to prawda że $J_{sc}=J_{zub}$.

Str. 54. Zły zapis „rezystywności powierzchniowej rzędu $7 \Omega/m^2$ ”. Powinno być $7 \Omega/sq$. (7 Om na kwadrat).

Str. 56. „przedstawiony został mechanizm ich wyznaczania”. Co oznacza: mechanizm wyznaczania?

Str. 60. Autor odnosi się do rys. 22 i rys. 23, które pokazują jednak co innego: rys. 22 - obraz AFM i rys. 23-SEM, a nie badania AES.

Str. 76. „ordynat profilu chropowatości”. Co to jest ordynat chropowatości?

Str. 96. „prędkość powlekaczka”. Błąd ortograficzny.

Str. 105: „Współczynnik absorpcji jest zdefiniowany jako stosunek mocy światła pochłoniętego przez materiał do mocy światła padającego na materiał, na jednostkę długości przebytej w materiale”. Jest to błędna definicja współczynnika absorpcji. Z równania Bouguera-Lamberta $\alpha = \ln(I_0/I)/x = \ln(1/T)/x = A/x$ gdzie α – współczynnik absorpcji, I natężenie promieniowania po przejściu drogi x , a I_0 natężenie światła padającego, A absorbancja.

Str. 106 i 109. Na rys. 80 i 84 i 89 nie jest przedstawiona absorbancja, bo absorbancja to $\log(1/T)$ i nie wyraża się ją w skali 0-100 %.

Str. 107. W równaniu (41) jest błąd w zapisie. Parametr n powinien być w wykładniku.

Str. 108, 110, 114, 132, 133, 185. Niewłaściwa nazwa: przerwa optyczna. Powinno być: Optyczna przerwa pasmowa (z j. ang. optical band gap).

Str. 108. Niewłaściwa nazwa: *półprzewodniki bezpośrednio*. Powinno być: **Półprzewodniki z prostą przerwą energetyczną**.

Str. 116, 120, 124, 126, rysunki przedstawiające schematy ogniw: znaki polaryzacji w kierunku przewodzenia powinny być na odwrót: znak – od strony ETL, znak + od strony HTL.

Str. 123. Autor pisze, że na podstawie modelu można dopasować dane eksperymentalne do przebiegów teoretycznych i uzyskać wartości parametrów efektywnych. Nie jest to prawda, bo nigdy nie dopasowuje się danych eksperymentalnych do modelu tylko na odwrót, model do danych eksperymentalnych.

Str. 124. „Do wyznaczenia charakterystyk prądowo – napięciowych (Rysunek 99) został zastosowany model standardowy (Równania 1-3, str. 14)”. Rysunek 99 to jest schemat ogniwa, a nie charakterystyka I-V. Co to jest model standardowy? Równania 1-3 to są wzory na sprawność i współczynnik FF, nie mogły więc być użyte do wyznaczenia charakterystyk I-V.

Moje uwagi dotyczą również spisu literatury. Dwie takie same publikacje z czasopisma Energetyka [40] i [44] są wymienione dwa razy, wiele publikacji w spisie są w złych miejscach.

Ocena rozprawy

Wszystkie moje powyższe uwagi dotyczą głównie części teoretycznej, w której rozpatrywano ogniwa słoneczne. Uwagi te nie wpływają zasadniczo na ogólną ocenę pracy, którą oceniam pozytywnie. Praca jest wartościowa zarówno pod względem naukowym jak i aplikacyjnym.

Doktorant opracował warunki wytwarzania wielofunkcyjnych struktur złożonych z warstw tlenku miedzi (I) w połączeniu z innymi półprzewodnikami, co było celem pracy. Autor wykazał, że na bazie tlenku miedzi (I) można uzyskać funkcjonalne właściwości struktur półprzewodnikowych do zastosowań fotowoltaicznych. Zastosowane zostały właściwe metody technologiczne i pomiarowe, a także odpowiednia analiza wyników badań i wyników końcowych. Doktorant wykazał znaczne opanowanie wiedzy w zakresie technologii i nauki o materiałach. Jest on przygotowany do samodzielnej pracy naukowej w dziedzinie Inżynieria Materiałowa. Doktorant w swoim dorobku naukowym posiada 5 publikacji publikowanych w czasopismach Crystals, Optical Materials , Acta Physica Polonica A, Materials Letters, w których w jednym z nich był na pierwszym miejscu oraz 12 artykułów z listy B w których był w 5 artykułach na pierwszym miejscu. Wszystkie te artykuły związane są z tematyką pracy.

Wniosek końcowy

Biorąc to wszystko pod uwagę, pomimo moich wielu krytycznych uwag, recenzowana rozprawa doktorska p.t. „Wytwarzanie i charakterystyka struktur półprzewodnikowych na bazie tlenku miedzi (I) do zastosowań fotowoltaicznych” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

