

Poznań, 24.11.2014 r.

dr hab. inż. Michał Kulka, prof. nadzw.
Politechnika Poznańska
Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania
Instytut Inżynierii Materiałowej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jarosława Komorowskiego pt. „Odwrócenie kierunku frontu krystalizacji w krzemie na podłożu molibdenowym w reaktywnym procesie próżniowym”

Recenzję rozprawy doktorskiej mgr inż. Jarosława Komorowskiego opracowałem zgodnie z uchwałą Rady Wydziału Mechanicznego Politechniki Łódzkiej, na zlecenie Prodziekana ds. Nauki Wydziału, Pana prof. dr hab. inż. Zbigniewa Kołakowskiego na podstawie pisma z dnia 8.10.2014 r.

1. Analiza pracy

Rozprawa doktorska pt. „Odwrócenie kierunku frontu krystalizacji w krzemie na podłożu molibdenowym w reaktywnym procesie próżniowym” związana jest z perspektywicznym kierunkiem rozwoju inżynierii materiałowej dotyczącym otrzymywania ogniw fotowoltaicznych o obniżonych kosztach produkcji. Jest to tematyka aktualnie bardzo intensywnie rozwijana w inżynierii materiałowej i wykorzystująca szereg nowoczesnych technologii.

W pracy przedstawiono wyniki badań dających podstawy do opracowania nowatorskiej metody rafinacji krzemu metalurgicznego do t.zw. krzemu słonecznego. Badano możliwości odwrócenia frontu krystalizacji krzemu topionego na podłożu molibdenowym, co umożliwiłoby oczyszczenie warstwy krzemowej z zanieczyszczeń w ten sposób, że lokowałyby się one przy podłożu molibdenowym, a nie, jak podczas krystalizacji standardowej – przy powierzchni warstwy krzemowej.

Główne problemy przy wytwarzaniu takiej warstwy krzemowej to zapewnienie odpowiedniego sposobu grzania i chłodzenia roztopionego krzemu, ograniczenie zjawiska

sublimacji molibdenu z grzałek i jego osadzania na powierzchni warstwy, ograniczenie obszaru występowania fazy Mo_3Si w warstwie i wywołanie efektu oczyszczania się warstwy z domieszek poprzez przemieszczanie ich w kierunku podłoża odwróconym frontem krystalizacji.

Tym właśnie problemom poświęcił Autor, mgr inż. Jarosław Komorowski, sporo uwagi w analizowanej rozprawie doktorskiej, szukając bezpośredniej metody rafinacji krzemu metalurgicznego (MG-Si) o czystości 97,2% do krzemu słonecznego (SOG-Si) o czystości 99,999999% przy pomocy specjalnie skonstruowanego stanowiska badawczego.

1.1. Analiza stanu zagadnienia

Autor podzielił pracę aż na 21 głównych rozdziałów prezentując na wstępie ważniejsze oznaczenia stosowane w pracy. W pierwszej części („1. Wstęp”) Autor zasygnalizował, jakich treści możemy oczekiwać w dalszej części pracy. Kolejne dwa rozdziały („2. Wprowadzenie do tematyki” i „3. Krytyczne podsumowanie literatury”) należy traktować jako analizę stanu zagadnienia. Rozdział drugi został podzielony na szereg podrozdziałów, w szczególności opisujących właściwości fizykochemiczne i przewodnictwo krzemu, efekt fotowoltaiczny, budowę ogniwa fotowoltaicznego, wpływ czystości krzemu na właściwości ogniw, sposoby rafinacji krzemu, otrzymywanie krzemu polikrystalicznego i monokrystalicznego, pojęcie równowagi termodynamicznej, dyfuzję ciepła i masy, krystalizację ciągłą i kierunkową, zarodkowanie kryształów i proces ich wzrostu, segregację składników, trwałość frontu krystalizacji, oddziaływanie cząstek faz obcych na front krystalizacji, krystalizację szybką i monokrystalizację. Analizie poddano wszystkie czynniki istotne z punktu widzenia opracowywanej metody, mającej na celu odwrócenie frontu krystalizacji krzemu na podłożu molibdenowym. Ta część pracy wsparta jest dobrze dobranymi pozycjami literaturowymi z uwzględnieniem wielu najnowszych publikacji i porusza wszystkie najważniejsze problemy związane z rozwiązaniem postawionego problemu naukowego.

Uwagi i wątpliwości do tej części pracy

Wydaje się, że ta część pracy jest zbyt obszerna w miejscach, gdzie prezentowane są informacje podstawowe, wręcz podręcznikowe. Jakkolwiek prezentowane są w pracy różne metody rafinacji krzemu, to jednak szkoda, że w części poświęconej analizie stanu zagadnienia zabrakło bardziej szczegółowego opisu innych metod wytwarzania ogniw fotowoltaicznych na bazie krzemu, np. z wykorzystaniem oddziaływania wiązki laserowej, metody PECVD, czy metod otrzymywania warstw epitaksjalnych. Taka charakterystyka pozwoliłaby na dogłębniejsze porównanie różnych metod i podkreślenie zalet

proponowanego rozwiązania.

1.2. Problem badawczy

W czwartym rozdziale, zatytułowanym „Problem badawczy”, omówiono ogólną koncepcję proponowanej metody bezpośredniej rafinacji krzemu metalurgicznego do postaci t.zw. krzemu słonecznego wskazując na jej nowatorski charakter. Wydaje się, że ta część pracy mogłaby być częścią poprzedniego rozdziału podsumowującego analizę stanu zagadnienia, która przecież zainspirowała Autora do opracowania nowego rozwiązania.

1.3. Cel i teza pracy

Kolejny, piąty rozdział („Cel i teza pracy”), wyjaśnia w sposób jasny intencje Autora, który postawił sobie za główny cel udowodnienie założeń teoretycznych odnośnie możliwości sterowania kierunkiem frontu krystalizacji w warstwie krzemu o grubości 0,2 mm. Autor prawidłowo dobrał też zadania służące realizacji celów pracy, wśród których była modernizacja urządzenia próżniowego, określenie wpływu grzania oporowego molibdenowego podłoża na proces topienia i krystalizacji krzemu o czystości 99,99%, badanie wpływu wprowadzenia dodatkowej górnej grzałki na proces topienia i krystalizacji, a także dobór odpowiedniej metody przechłodzenia górnej powierzchni warstwy krzemu.

Zgodnie z postawioną przez Autora tezą, możliwe będzie odwrócenie frontu krystalizacji w krzepnącym krzemie za pomocą wytworzenia odpowiedniego gradientu temperatury skutkującego inicjowaniem zarodkowania homogenicznego na powierzchni topionego krzemu.

Uwagi i wątpliwości do tej części pracy

Zaprezentowany cel pracy oraz postawiona teza może budzić niedosyt, biorąc pod uwagę wcześniejsze zapowiedzi Autora o opracowaniu metody bezpośredniej rafinacji krzemu metalurgicznego do postaci krzemu słonecznego. Niemniej jednak wydaje się, że w obliczu ogromu problemów metodycznych, takie podejście Autora jest zrozumiałe i wystarczająco ambitne.

1.4. Hipoteza badań i założenia teoretyczne metody zmiany kierunku przemieszczania frontu krystalizacji

W kolejnych dwóch rozdziałach („6. Hipoteza badań” i „7. Założenia teoretyczne metody zmiany kierunku przemieszczania frontu krystalizacji”) Autor przedstawia właściwie uzasadnienie postawionej tezy, rozwijając ją o teoretyczne podstawy oczyszczania warstwy krzemowej przy krystalizacji standardowej i odwróconym froncie krystalizacji.

Uwagi i wątpliwości do tej części pracy

Oba rozdziały mogłyby być połączone w jeden, przedstawiający właśnie teoretyczne

uzasadnienie postawionej tezy i przyczyny jej ograniczenia wyłącznie do możliwości odwrócenia frontu krystalizacji, stawiając jednocześnie perspektywiczny cel w postaci opracowania metody bezpośredniej rafinacji krzemu metalurgicznego do postaci krzemu słonecznego.

1.5. Część doświadczalna pracy

Część doświadczalna pracy składa się aż z dwunastu kolejnych rozdziałów. Rozdziały od 8. do 12. szczegółowo opisują stanowisko badawcze do przeprowadzenia prób kierunkowej krystalizacji warstw krzemowych wraz z kompletnym jego wyposażeniem obejmującym charakterystykę urządzeń zasilających, wnętrza komory roboczej wraz z jej elementami (grzałki molibdenowe, termopary). Na podkreślenie zasługuje szeroki zakres prac konstrukcyjnych przy modernizacji urządzenia, co zapewniło realizację różnorodnych wariantów obróbki z zastosowaniem wyłącznie grzałki dolnej, układu podwójnego grzania z grzałkami: górną i dolną, z dodatkowym chłodzeniem argonem powierzchni topionego krzemu, a także pozwolił na rejestrację temperatury podczas procesu topienia i krystalizacji. W rozdziale trzynastym („Przedmioty badane”) zaprezentowano charakterystykę proszku krzemowego stosowanego do badań. W rozdziale czternastym szczegółowo opisano przebieg procesu przetapiania sproszkowanego krzemu w celu odwrócenia frontu krystalizacji, dzieląc ten proces na 6 etapów. Na podkreślenie zasługuje bardzo plastyczny i obrazowy schemat kolejnych etapów pracy grzałek molibdenowych w układzie podwójnego grzania oporowego przedstawiony na rysunku 67.

Rozdziały od 15. do 19. prezentują wyniki badań. W rozdziale piętnastym przedstawiono charakterystyki chłodzenia podłoża molibdenowego podczas trzech różnych prób mających na celu wywołanie lub zwiększenie różnicy temperatury między powierzchnią warstwy krzemowej a obszarem warstwy przy podłożu molibdenowym. Były to zabiegi wpływające na wzrost przechłodzenia górnej powierzchni warstwy, co sprzyjałoby odwróceniu frontu krystalizacji. Pierwszy zabieg polegał na zastosowaniu płytek grafitowych o niskiej przewodności cieplnej, będących w kontakcie z podłożem molibdenowym, co miało zmniejszyć szybkość odprowadzenia ciepła z podłoża. Druga próba polegała na kontrolowanym w czasie obniżaniu temperatury grzałki górnej lub jej nagłym wyłączeniu. Z kolei podczas trzeciego zabiegu tuż nad powierzchnię przetopionej warstwy krzemowej doprowadzano argon, który miał obniżać temperaturę powierzchni. Wyniki tych badań dały Autorowi cenne wskazówki umożliwiające odpowiedni dobór parametrów procesu.

Jednym z kluczowych rozdziałów pracy, odnośnie efektów przeprowadzonych procesów topienia i krystalizacji warstw krzemowych, jest rozdział szesnasty, w którym

przeprowadzono sześć wariantów procesów przetapiania krzemu na podłożu molibdenowym grzanym oporowo. W wariantcie oznaczonym jako „A” przeprowadzono przetopienie i krystalizację płytki z krzemu monokrystalicznego na podłożu molibdenowym stanowiącym jednocześnie grzałkę dolną. W tym przypadku ciepło było najszybciej odbierane przez podłoże molibdenowe, w związku z czym powstający front krystalizacji spychał zanieczyszczenia w kierunku górnej powierzchni warstwy krzemowej. Jednocześnie przy podłożu molibdenowym tworzyła się warstwa fazy Mo_3B . W procesie oznaczonym jako „B” przetapiano krzem o składzie 50% krzemu metalurgicznego i 50% krzemu o czystości 11N w ten sam sposób. Uzyskano podobny efekt, jak w poprzednim wariantcie, z jeszcze większą ilością zanieczyszczeń przy powierzchni warstwy i z grubszą strefą Mo_3Si przy podłożu. W kolejnych procesach („C”, „D” i „E”) stosowano krzem metalurgiczny. W procesie „C” jednocześnie zmniejszono szybkość odprowadzenia ciepła z podłoża molibdenowego (grzałka dolna) przy pomocy grafitu oddzielającego podłoże od płaskowników miedzianych oraz zwiększono stopień adsorpcji ciepła z górnej powierzchni warstwy przy zastosowaniu elementu pełniącego rolę ciała doskonale czarnego. Efekt obróbki nie był zadowalający. Grafit nie zmniejszał szybkości odprowadzenia ciepła od podłoża w wystarczającym stopniu, a element pełniący rolę ciała doskonale czarnego po pewnym czasie nagrzewał się. W procesach opisanych jako „D” dotykano górnej powierzchni przetopionego krzemu prętem molibdenowym, co umożliwiło odwrócenie frontu krystalizacji w miejscu styku. Proces „E” realizowano przy pomocy podwójnego układu grzania oporowego (grzałka dolna i górna) stosując krzem metalurgiczny. Potwierdzono możliwość odwrócenia frontu krystalizacji i określono najkorzystniejsze parametry procesu prowadzące do tego odwrócenia, t.j. zmiany temperatury obu grzałek w czasie. W procesie „F” odwrócono front krystalizacji bez konieczności stosowania górnej grzałki chłodząc powierzchnię przetopionej warstwy krzemowej argonem.

W rozdziale siedemnastym przedstawiono wyniki mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS oraz analizę fazową metodą EBSD dla wariantu procesu określonego jako „E” (z wykorzystaniem podwójnego układu grzania), a skutkującego odwróceniem frontu krystalizacji. Niestety, zarówno metoda EDS, jak i EBSD nie wykazała obecności krzemu w czystej postaci. Stwierdzono występowanie fazy Mo_3Si , co spowodowane było prawdopodobnie dużym napyleniem powierzchni warstwy krzemowej molibdenem pochodzącym z górnej grzałki.

Rozdział 18 poświęcono ograniczeniu występowania strefy Mo_3Si w warstwie krzemowej powodowanego przez grzałkę dolną. W tym celu zastosowano różnego rodzaju

międzywarstwy między podłożem molibdenowym a krzemem (SiO_2 , wolfram oraz Al_2O_3) w wariacie obróbki z chłodzeniem argonem bez stosowania grzałki górnej (wariant „F”). Warstwa SiO_2 wykazała zbyt małą zwilżalność na podłożu molibdenowym. W pozostałych przypadkach jako materiał wyjściowy stosowano płytki z monokrystalicznego krzemu (dla międzywarstwy wolframowej) i krzem metalurgiczny (dla międzywarstwy Al_2O_3). Pozytywne wyniki, świadczące o braku molibdenu w warstwie krzemowej otrzymano przy zastosowaniu międzywarstwy Al_2O_3 .

W rozdziale 19 („Dodatkowe obserwacje”) zaprezentowano wyniki, które powinny znaleźć się w rozdziale 18 i to jako jeden z głównych punktów z uwagi na ich znaczenie. Autor na wstępie dość zawile opisuje te dodatkowe badania, ale w końcu można się doczytać, że dotyczą one wariantu „F” obróbki z dodatkowym wytworzeniem międzywarstwy Al_2O_3 na podłożu molibdenowym i przy zastosowaniu krzemu metalurgicznego. Badania metodą EDS, przeprowadzone na dużej powierzchni przekroju warstwy krzemowej, wykazały istotny wzrost czystości krzemu w warstwie, co mogłoby sugerować wytworzenie warstwy t.zw. krzemu słonecznego. Jednak ograniczenia zastosowanej metody EDS nie umożliwiły potwierdzenia oczyszczania się warstwy w kierunku podłoża (międzywarstwy Al_2O_3), co świadczyłoby wystarczająco o odwróceniu frontu krystalizacji.

Uwagi i wątpliwości do tej części pracy

1. Rozdziały od 8. do 14., a także rozdział „17.1. Opis metodyki badawczej” (dotyczący badań metodą EDS i EBSD), powinny znaleźć się jako podrozdziały w rozdziale zatytułowanym ogólnie „Metodyka badań”. Jednocześnie tytuł rozdziału 13. mógłby raczej brzmieć „Materiały stosowane do badań” i powinien obejmować też krótką charakterystykę podłoża molibdenowego, przedstawioną w rozdziale 17.
2. Rozdziały od 15, 16 i 18. powinny się znaleźć jako podrozdziały w rozdziale zatytułowanym „Wyniki badań”. Rozdział 17 mógłby z powodzeniem być częścią rozdziału 16 w części charakteryzującej wariant „E”, a rozdział 19 należało włączyć do rozdziału 18. Poprawiłoby to przejrzystość pracy i ułatwiło jej odbiór i analizę.
3. W pracy niezbyt znaleziono informacji, jaki krzem stosowano w procesach typu „F” bez stosowania międzywarstwy.
4. Czy Autor jest pewien, że w wariacie obróbki „A” zanieczyszczenie molibdenem przy powierzchni warstwy krzemowej było spowodowane przemieszczającym się ku tej powierzchni frontem krystalizacji, a nie, podobnie jak w wariacie „E” osadzeniem się molibdenu (pochodzącego w tym przypadku z dolnej grzałki) na tej powierzchni? Wariant „E” z podwójnym układem grzania mógł intensyfikować tylko ten proces, na co wskazują

wyniki badań metodą EDS i EBSD.

5. Niestety, brak w pracy analizy metodą EDS i EBSD warstwy krzemowej otrzymanej w procesie opisanym jako „F” bez stosowania międzywarstwy, co umożliwiłoby dokładniejszą ocenę skuteczności takiej obróbki w kontekście postawionego przez Autora celu. Wyniki zaprezentowane dla procesu „E” świadczą wprawdzie o odwróceniu frontu krystalizacji, ale na skutek intensywnego napyłania warstwy krzemowej molibdenem pochodzącym z górnej grzałki trudno mówić o zadowalającym efekcie.

6. Autor na stronie 118 stwierdza odnośnie procesu oznaczonego jako „E” (z podwójnym układem grzania): „Przyczyną powstawania skupisk molibdenu w przetapianej warstwie jest sublimacja molibdenu pochodzącego od grzałki, którego intensywność rośnie w zależności od temperatury i ciśnienia, w jakim się znajduje...” Jak wiadomo, sublimacja oznacza bezpośrednio przejście ze stanu stałego w stan gazowy z pominięciem stanu ciekłego. Wydaje się więc, że mechanizm pojawiania się skupisk molibdenu przy powierzchni przetapianej warstwy przy udziale jego sublimacji wymagałby szerszego wyjaśnienia.

7. Czy dla wariantu „F” wykonanego z międzywarstwą Al_2O_3 Autor widzi możliwości potwierdzenia przemieszczania się zanieczyszczeń w kierunku podłoża, co świadczyłoby o odwróceniu frontu krystalizacji?

8. Brak porównania mikrostruktury otrzymanej w wyniku zastosowanej metody z innymi metodami wytwarzania warstwy krzemowej do zastosowań na ogniwa fotowoltaiczne.

9. Autor często stosuje w opisie dość niezręczny zwrot „dolna powierzchnia warstwy”. Należałoby raczej mówić o obszarze styku warstwy z podłożem.

10. Jakkolwiek w obrębie poszczególnych rozdziałów podawane informacje i wyniki są spójne, o tyle powiązanie ze sobą różnych rozdziałów, czasem nawet kolejnych, nie jest oczywiste i wymaga ze strony czytelnika dużego wysiłku.

Podsumowując, Autor w swojej rozprawie przedstawił interesujący problem badawczy, a otrzymane wyniki stanowią solidną podstawę do dalszych badań nad nową, tańszą metodą wytwarzania ogniw fotowoltaicznych. Na podkreślenie zasługuje forma prezentacji wyników badań. Praca jest bogato ilustrowana wysokiej jakości fotografiami, wykresami i schematami. W pracy zauważono błędy edytorskie, interpunkcyjne, a także stylistyczne (m.in. na stronach: 6, 7, 33, 35, 45, 55, 61, 69, 114, 119, 122, 135), które zostaną przekazane Autorowi ustnie.

2. Wniosek końcowy

Zamieszczone w niniejszej recenzji uwagi krytyczne i wątpliwości nie umniejszają niekwestionowanej wartości pracy. Dorobek publikacyjny mgr inż. Jarosława Komorowskiego obejmuje 9 publikacji, w tym 5 publikacji w czasopiśmie punktowanych

przez MNiSzW oraz 3 publikacje w materiałach konferencyjnych, a także kilka rozdziałów w książce „Stypendia naukowe dla najlepszych doktorantów z zakresu nowych technologii” i należy go ocenić jako dobry. Szkoda tylko, że brak w dorobku naukowym Autora prac w czasopiśmie z listy Journal Citation Reports, ponieważ zgromadzony został materiał badawczy, który fragmentarycznie mógłby być z powodzeniem opublikowany w takim czasopiśmie. Na podkreślenie zasługuje współautorstwo zgłoszenia patentowego „Sposób rafinacji krzemu metalurgicznego do postaci krzemu fotowoltaicznego”, a także udział Autora w wielu konferencjach naukowych. **Zarówno przedłożona rozprawa doktorska, jak i dorobek publikacyjny, stanowią znaczny wkład Autora w rozwój inżynierii materiałowej, a ściślej materiałów wykorzystywanych w ogniwach fotowoltaicznych.** Całokształt dorobku naukowego, a także zastosowana nowatorska metoda, która może być wykorzystana w przyszłości do obniżenia kosztów ogniw fotowoltaicznych, świadczą pozytywnie o dojrzałości naukowej, o dogłębnej wiedzy Autora w badanej dziedzinie i o **zdolności do samodzielnego zaplanowania i przeprowadzenia eksperymentu.**

Reasumując, recenzowana rozprawa doktorska **jest oryginalnym rozwiązaniem zaprezentowanego w niej zagadnienia naukowego.** Autor podjął w niej problem, który ma istotne znaczenie z punktu widzenia poznawczego i aplikacyjnego. Trafnie określił założenia dotyczące jego analizy i z sukcesem zrealizował badania naukowe.

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska **spełnia wymogi ustawy** stawiane rozprawom na stopień doktora nauk technicznych. **Niniejszym wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Mechanicznego Politechniki Łódzkiej o przyjęcie rozprawy, dopuszczenie Autora, mgr inż. Jarosława Komorowskiego, do publicznej obrony, a po jej pozytywnym przebiegu o nadanie mu stopnia doktora nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.**

