

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny GAWLIŃSKIEJ-NĘCEK

pt.: „Inżynieria warstw półprzewodnikowych w ogniwie perowskitowym”

Przestawiona mi do recenzji rozprawa doktorska powstała w unikatowym w skali kraju Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach, które wchodzi w skład Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk. Jest to miejsce szczególnie przystosowane do tego typu innowacyjnych badań, miejsce, gdzie są wybitni fachowcy, unikatowe stanowiska zbudowane dla potrzeb fotowoltaiki, a szczególnie, że technologie związane z fotowoltaiką są tutaj rozwijane, popularyzowane i udoskonalane od dziesiątków lat. Dlatego właśnie tu możliwe było przeprowadzenie kompleksowych badań nad nowym typem ogniw, wytwarzanych na bazie perowskitów.

Tematyka, którą zajęła się Doktorantka w swojej rozprawie jest niezwykle aktualna. Świadczy o tym fakt, że dopiero w 2008 roku powstała pierwsza na świecie publikacja o ogniwie perowskitowym, którego sprawność wynosiła 3,5%. Od tego czasu minęło zaledwie 10 lat. Recenzowana rozprawa powstała zatem w początkowym okresie rozwoju ogniw perowskitowych. A historia fotowoltaiki pokazuje, że w tej dziedzinie rozwój zawsze był procesem niezwykle powolnym.

Pierwsze ogniwo słoneczne zbudował w 1883 roku Amerykanin Charles Fritts. Było to ogniwo selenowe o sprawności poniżej 1%. Fritts był jednak niezwykle wizjonerem, ponieważ jako pierwszy dostrzegł ogromną przyszłość urządzeń fotowoltaicznych, nie przejmując się tak znikomą ich sprawnością.

A kolejny znaczący postęp w dziedzinie fotowoltaiki nastąpił po prawie sześćdziesięciu latach. W 1941 r. Russell Ohl skonstruował pierwsze krzemowe ogniwo słoneczne o sprawności rzędu kilku %. I tu historia znowu się powtarza, gdyż przez kolejne dziesięciolecia nic się w tej dziedzinie nie zmieniło. Dopiero pod koniec lat 80. XX wieku, czyli po ponad czterdziestu latach, opracowano wreszcie ogniwo krzemowe, którego sprawność wyniosła 20%.

Ponieważ rozwój ogniw perowskitowych dopiero jest w początkowej fazie, dlatego należy podkreślić, że Doktorantka postawiła przed sobą bardzo trudny do osiągnięcia cel. A mianowicie było to: „opracowanie technologii wytwarzania ogniw perowskitowych i otrzymanie działającego ogniwa o możliwie dużej sprawności”.

Recenzowana rozprawa doktorska jest napisana w języku polskim, liczy 87 stron i składa się z sześciu rozdziałów. Z pewnością należy się też Autorce pochwała za umieszczenie na początku swojej pracy niezwykle obszernego **spisu oznaczeń i skrótów**. Zajmuje on aż 5 stron.

We **wstępie** na podstawie literatury podano definicję perowskitu oraz opisano dotychczasowe próby wytworzenia ogniw perowskitowych. W szczególności w rozdziale tym zostały przedstawione zagadnienia, dotyczące budowy tego typu ogniw, ich parametrów (szkoda, że bez przykładowych charakterystyk), a także osobny **podrozdział 1.5** został poświęcony problemom stabilności perowskitu. Największy problem stanowi obecnie przedłużenie żywotności takich ogniw do jednego roku, a do czynników szkodliwych zaliczane są: wysoka temperatura, tlen, para wodna, promieniowanie UV, a także skład perowskitu. Widać z tego przed jak wielkim wyzwaniem stanęła Doktorantka, stawiając sobie za cel otrzymanie działającego ogniwa o możliwie dużej sprawności.

Przedstawiona przez Autorkę w **rozdziale drugim** na str. 23. **teza pracy** zawiera stwierdzenie, że: „Istnieje zależność morfologii perowskitu i parametrów optoelektronicznych ogniwa perowskitowego od półprzewodnikowych warstw funkcjonalnych wchodzących w jego skład”. Trudno byłoby się z tą tezą nie zgodzić, aczkolwiek udowodnienie jej okazało się zadaniem trudnym, żmudnym i bardzo złożonym.

W rozdziale trzecim zatytułowanym „Metodyka” Autorka zamieściła opis zastosowanej metody jedno- i dwustopniowej do wytwarzania perowskitu. Autorka wymienia tu wiele czynników takich jak np. skład chemiczny perowskitu, temperatura wygrzewania, czynniki atmosferyczne, ale również wpływ kolejności mieszania składników, które należało uwzględnić, opracowując technologię działającego ogniwa nowej generacji. W rozdziale tym wymienione są również specjalistyczne metody, które zastosowane zostały do charakteryzacji wytworzonych struktur.

Najbardziej rozbudowany jest **rozdział czwarty**, który zawiera wyniki przeprowadzonych badań doświadczalnych wraz z ich analizą. Rozdział ten składa się z sześciu podrozdziałów. W **podrozdziale 4.1** uzasadniono wybór dwustopniowej metody syntezy perowskitu. W kolejnych **pięciu podrozdziałach** omówiono: wpływ atmosfery i zawartej w niej wilgoci na morfologię perowskitu, wpływ elektrody tylnej na parametry elektryczne ogniwa, wyniki badania właściwości warstw transportujących elektrony oraz dziury, wpływ warstwy podłożowej na morfologię perowskitu. Już samo wymienienie tytułów kolejnych podrozdziałów pokazuje z jak skomplikowaną technologią mamy do czynienia. Tu należy się pochwała dla Autorki za umieszczenie na końcu każdego podrozdziału syntetycznych podsumowań wyników żmudnych prac technologicznych i pomiarowych. I wreszcie, gdy w **podrozdziale 4.6** przedstawione zostały wyniki badań starzeniowych, stało się jasne, że ogniwo perowskitowe ma przed sobą jeszcze długą drogę rozwoju, aby mogło opuścić laboratorium badawcze.

W **rozdziale piątym** na jednej stronie Autorka podsumowuje wyniki badań i formułuje wnioski końcowe. Zabrakło mi tu jednak trochę krytycznego odniesienia do otrzymanych wyników.

Spis literatury obejmuje 124 pozycje, przy czym aż 105 artykułów pochodzi z ostatnich pięciu lat, w tym 20 z roku 2018. Potwierdza to fakt, że tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna. Na końcu pracy Doktorantka umieściła spis dziewięciu publikacji, w których jest współautorką. Są one ściśle związane z tematem rozprawy i powstały na przestrzeni ostatnich trzech lat. Wynik ten należy uznać za znakomity.

Jeśli chodzi o **ocenę formalnej strony rozprawy**, to trzeba stwierdzić, że układ pracy jest zgodny z obowiązującymi wymogami, z tą tylko uwagą, że rozdziały drugi i trzeci mieszczą się na niecałych trzech stronach, natomiast największy, czwarty rozdział obejmuje około 50 stron. Informację o znalezionych dość licznych błędach edytorskich przekazałam bezpośrednio Doktorantce i dlatego nie zamieszczam informacji o nich w recenzji. Nie mają one istotnego wpływu na moją wysoką ocenę merytorycznej zawartości pracy. Poniżej ograniczyłam się do wyliczenia tych błędów, które powtarzały się najczęściej lub w pewnym stopniu mogły utrudnić zrozumienie tekstu:

- pewną niedogodnością dla czytelnika jest brak powołań na literaturę bezpośrednio przy nazwiskach autorów (np. str. 21 literatura [57]); szczególne znaczenie ma to we

wstępnych rozdziałach pracy; ponadto na str. 15 przy nazwisku Park powinno być powołanie na artykuł [18], a nie [28];

- na str. 16 zamiast „materiały mocno rezystywne” z pewnością powinno być „wysokorezystywne”, na str. 21 „niską żywotność” – należałoby zastąpić słowem „krótka”, na str. 27 „wysoka szybkość parowania – z pewnością chodziło o „dużą”, na str. 35 „po depozycji” – koniecznie powinno być „po naniesieniu”, na str. 40 „wysokie przewodnictwo” należałoby zastąpić np. słowem „dobre” – to są tylko niektóre przykłady nieprecyzyjnych określeń użytych w pracy;
- na str. 49 znajduje się rys. 31, który powinien być przeniesiony z numerem 28 na str. 46, bo tam analizowany jest właśnie przebieg charakterystyk otrzymanych metodą spektroskopii impedancyjnej;
- na str. 46 opisane są czynności związane z zastosowaniem metody spektroskopii impedancyjnej, a zwłaszcza z opracowaniem modelu zastępczego, gdzie mowa jest o dopasowywaniu wartości elementów tego obwodu. Niestety z uwagi na brak odpowiedniego schematu z przyjętym elektrycznym modelem zastępczym ogniwa cała ta analiza jest niejasna;
- na str. 50 brakuje legendy do rys. 32b), na którym jest zmiana współczynnika ekstynkcji „ k ” z długością fali „ λ ”;
- na str. 52 nieprawidłowa jest nazwa Wydziału: zamiast Wydział Fotoniki i Transparentnej Elektroniki powinno być: Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki;
- na str. 60 znajduje się rysunek 42 c, który wymaga wyjaśnienia, gdyż nałożone na nim sprawności trzech struktur są trudne do interpretacji;
- na str. 62 na rys. 46 a) oraz b) są odwrotnie oznaczone trzy charakterystyki (numerami i kolorami);

Wszystkie błędy formalne i uwagi krytyczne w żadnym stopniu nie umniejszają merytorycznej wartości rozprawy. Doktorantka zaplanowała i wykonała rzetelnie bardzo dużą ilość prac eksperymentalnych, które pozwoliły osiągnąć założone cele. Należy zaznaczyć, że procedura wytwarzania ogniwa perowskitowego jest niezwykle złożona i niestety zależna od bardzo wielu czynników, które zasadniczo wpływają na efekt końcowy.

I tak, na początku Doktorantka dokonała wyboru metody syntezy perowskitu. Stosując metodę jednostopniową zmieniała zarówno kolejność mieszania składników (str. 28), jak i rodzaj rozpuszczalnika (str. 29). Jednak wyniki nie były zadowalające. Dlatego ostatecznie do dalszego eksperymentu została wybrana metoda dwustopniowa (str. 31). Jak się okazało i tu było bardzo wiele problemów technologicznych, począwszy np. od konieczności utrzymania stałej temperatury tj. 70°C dla podłoża i nanoszonego perowskitu, przez pojawienie się pęcherzy w warstwie transportującej dziury (HTL), czy też konieczność optymalizacji grubości warstwy złota stanowiącej elektrodę.

Kolejne etapy prac technologicznych nad ogniwem perowskitowym dotyczyły **poprawy jego stabilności** przez dobór materiałów na elektrody (str. 41), rodzaju warstwy transportującej dziury oraz warstwy transportującej elektrony (str. 42), ulepszania warstwy nanoszonej metodą zol-żel przez przetestowanie aż pięciu prekursorów tytanowych, porównanie właściwości warstw TiO_2 otrzymanych z zolów nazwanych przez Doktorantkę „świeżymi” oraz starzonymi. Jak bardzo zaawansowane techniki zastosowane zostały do uzyskania obiektywnych wyników, świadczy następujący przykład. Otóż parametry elektryczne wytworzonych ogniw wykazały zalety żelu starzonego i w zasadzie na tym można by zakończyć analizę. Mimo to Doktorantka zastosowała metodę XPS (str. 44) oraz FTIR (str. 50). Rezultaty tych badań wykazały, że konieczne jest wyeliminowanie z procesu technologicznego żelu starzonego.

Należy zaznaczyć, że na każdym etapie przeprowadzonych badań doświadczalnych Autorka samodzielnie dokonywała krytycznej oceny wyników i wybierała najbardziej obiecujące rozwiązanie. Opracowanie technologii wytwarzania ogniw perowskitowych oraz zastosowanie zaawansowanych metod badawczych wnosi cenny wkład w rozwój inżynierii materiałowej.

Podczas czytania rozprawy nasunęły mi się następujące **pytania**:

1. Na str. 22 podano, że warstwy i folie barierowe mogą zabezpieczyć perowskit przed wilgocią, szkodliwym działaniem tlenu i promieniowaniem UV. Jakiego rodzaju są to materiały? Szczególnie ważna staje się odpowiedź na to pytanie w konfrontacji z rys. 43 na str. 61, który prezentuje bardzo niepokojące wyniki degradacji perowskitu już po paru godzinach.

2. Dlaczego ogniwo o najlepszej sprawności jest opisane na str. 36, a następnie modyfikowane ogniwa nie osiągnęły takiej sprawności, tylko dwukrotnie mniejszą. Czy chodzi tu o wzrost prądu zwarciovego tych ostatecznie opracowanych ogniw perowskitowych (str. 76)?
3. Na str. 59, gdzie znajduje się charakterystyka I-V ogniw perowskitowych (nazwanych S7 oraz S8) oraz podana jest zaawansowana analiza ich właściwości. Brakuje mi jednak zestawienia przekrojów struktury tych ogniw w powiązaniu z ich układem zastępczym.
4. Począwszy od str. 62 znajduje się interesująca analiza, dotycząca wzajemnych proporcji między chropowatością i grubością wytworzonych warstw, tylko wyjaśnienia wymaga problem różnicy wysokości, gdy wynosi ona $\Delta Z=200$ nm, a grubość warstw np. 55 nm. Czy lepiej byłoby, gdyby warstwy FTO były tak gładkie jak warstwy ITO?
5. Na str. 76 w tabeli zestawione są parametry elektrycznie dwóch starzonych ogniw, mierzone na przestrzeni dwóch i pół lat, gdzie ich sprawność zmniejszyła się o ponad 40 %. Doktorantka podaje, że to stabilność perowskitu jest czynnikiem krytycznym. Moje pytanie dotyczy przewidywanych kierunków rozwoju tego typu ogniw i czy jest jakaś firma, która z sukcesem podjęła się ich produkcji przemysłowej?

Do najważniejszych osiągnięć Autorki zaliczam:

- opracowanie technologii wytwarzania ogniw perowskitowych o sprawności 15% i współczynniku wypełnienia $FF=70\%$, przy napięciu ogniwa otwartego $V_{oc}=1V$, (str. 35 rys. 16);
- bardzo rzetelnie przygotowany przegląd literatury przedmiotu, który przybliżył w pogłębiony sposób liczne problemy związane z praktycznym wykorzystaniem perowskitów w fotowoltaice (np. str. 21 ÷ 23);
- duży wkład w rozszerzenie wiedzy na temat szeregu szkodliwych czynników wpływających na ostateczne parametry ogniwa perowskitowego;
- przedstawienie kompleksowej i bardzo szerokiej analizy właściwości ogniw perowskitowych, ze szczególnym uwzględnieniem roli i parametrów poszczególnych

warstw funkcjonalnych, wchodzących w jego skład, co pozwoliło w pełni udowodnić tezę pracy.

Wniosek końcowy

Reasumując, stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie trudnego problemu naukowego z zakresu inżynierii materiałowej i całkowicie spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zmianami): Art.13. Ustęp 1. Wnioskuje zatem dopuszczenie mgr Katarzyny Gawlińskiej-Nęcek do publicznej obrony.

