



Wojskowa
Akademia
Techniczna

im. Jarosława Dąbrowskiego

Instytut
Optoelektroniki 

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Bielecki

Warszawa, 24.05.2019r.

**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
DLA RADY NAUKOWEJ
INSTYTUTU METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
im. Aleksandra Krupkowskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

**Tytuł rozprawy: Inżynieria warstw półprzewodnikowych
w ogniwie perowskitowym**

Autor rozprawy: mgr Katarzyna Gawlińska-Nęcek

- 1. Jakie zagadnienie naukowe jest rozpatrzone w pracy /teza rozprawy/ i czy zostało ono dostatecznie jasno sformułowane przez autora? Jaki charakter ma rozprawa (teoretyczny, doświadczalny, inny)?**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Katarzyny Gawlińskiej-Nęcek, dotyczy badań zależności morfologii perowskitu i parametrów ogniwa perowskitowego od warstw funkcjonalnych wchodzących w jego skład. Badania były przeprowadzone w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie.

Autorka sformułowała następującą tezę pracy:

Istnieje zależność morfologii perowskitu i parametrów optoelektronicznych ogniwa perowskitowego od półprzewodnikowych warstw funkcjonalnych wchodzących w jego skład.

Praca doktorska mgr Katarzyny Gawlińskiej-Nęcek ma charakter doświadczalny. Składa się ona z 5. rozdziałów, bibliografii oraz wykazu prac własnych.

W rozdziale pierwszym zawarto wprowadzenie do fotowoltaiki ze szczególnym uwzględnieniem ogniw fotowoltaicznych na bazie perowskitów. Omówiono właściwości perowskitu, etapy rozwoju ogniw perowskitowych, ich budowę, główne parametry optyczne i elektryczne, modele zastępcze ogniwa (jednodiodowy i dwudiodowy). Doktorantka omówiła także czynniki mające wpływ na stabilność parametrów ogniw fotowoltaicznych na bazie perowskitów.

W rozdziale drugim Autorka podała tezę i cel pracy. Do udowodnienia tezy rozprawy Doktorantka zrealizowała dwa główne cele (zadania) badawcze:

- analizę parametrów fizyko-chemicznych perowskitu jako materiału bazowego ogniwa, a także pozostałych jego komponentów ze szczególnym uwzględnieniem wpływu warstw transportujących dziury (HTL- *hole transporting layer*) i elektrony (ETL – *electron transporting layer*) na strukturę i morfologię absorbera perowskitowego,
- opracowanie technologii wytwarzania ogniw perowskitowych i otrzymanie ogniwa o możliwie dużej sprawności.

W rozdziale trzecim przedstawiono zakres prowadzonych prac, metodykę badań oraz wykaz aparatury wraz z uzasadnieniem celowości jej zastosowania.

W rozdziale czwartym Autorka przedstawiła opis prac dotyczących:

- metod syntezy perowskitu (przebadano metodę jednostopniową, metodę inżynierii rozpuszczalnika oraz metodę dwustopniową),
- badań podstawowych perowskitu (wpływu wilgotności i atmosfery wytwarzania na morfologię perowskitu i jego parametry elektryczne, wpływu rodzaju elektrody na parametry elektryczne ogniwa),
- badań warstwy transportującej elektrony w ogniwie perowskitowym,
- badań warstwy transportującej dziury w ogniwie perowskitowym,
- wpływu warstwy podłożowej na morfologię perowskitu,
- badania starzeniowe opracowanych ogniw.

W rozdziale piątym zawarto podsumowanie wyników pracy. Wykazano zależność morfologii perowskitu oraz parametrów optycznych i elektrycznych ogniwa perowskitowego od półprzewodnikowych warstw funkcjonalnych wchodzących w jego skład.

Rozprawa liczy 87 stron, w tym 8 stron stanowi literatura i jedną stroną wykaz publikacji własnych.

2. Czy w rozprawie przeprowadzono w sposób właściwy analizę źródeł (w tym literatury światowej, stanu wiedzy i zastosowań w przemyśle) świadcząca o dostatecznej wiedzy autora. Czy wnioski z przeglądu źródeł sformułowano w sposób jasny i przekonujący?

Załączony wykaz cytowanej literatury obejmuje 124 pozycje. Analiza źródeł, zarówno krajowych jak i międzynarodowych, została przeprowadzona z dużą starannością. Przedstawione źródła literaturowe są aktualne i ich lektura świadczy o dostatecznej wiedzy Autora z zakresu merytorycznego rozprawy. Wnioski z przeglądu źródeł (zawarte w rozdz. 1 i 3) sformułowano w sposób jasny i przekonujący.

3. Czy autor rozwiązał postawione zagadnienia, czy użył właściwej do tego metody i przyjęte założenia są uzasadnione?

Dla zrealizowania założonego celu pracy i udowodnienia tez Doktorantka przeanalizowała szereg interdyscyplinarnych problemów badawczych dotyczących m.in.:

- wpływu kolejności mieszania składników na morfologię perowskitu metodą jednostopniową,
- wstępnych badań perowskitu jednostopniowego metodą inżynierii rozpuszczalnika,
- opracowania technologii wytwarzania ogniw perowskitowych metodą dwustopniową (przeprowadzono optymalizację procedury i wprowadzono dodatkowe etapy technologiczne, dzięki którym wyeliminowano obecność dziur w perowskicie, pęcherzy gazu w warstwie HTL oraz przerw w warstwie nakrywkowej perowskitu),
- wpływu atmosfery (azotu, osuszonego powietrza i powietrza atmosferycznego) o różnej wilgotności na morfologię oraz parametry optyczne i elektryczne perowskitu,
- doboru elektrody metalowej, technologii wykonania oraz jej wpływu na parametry optyczne i elektryczne ogniwa,
- badań warstwy transportującej elektrony w ogniwie perowskitowym,
- badań warstwy transportującej dziury w ogniwie perowskitowym,
- wpływu warstwy podłożowej na parametry perowskitu,
- przeprowadzenia badań starzeniowych opracowanych ogniw.

Słuszność tezy potwierdzają zatem badania eksperymentalne opisane w rozdziale 4 rozprawy.

Autorka rozwiązała postawione zadania, użyła właściwych metod badawczych, a przyjęte założenia są merytorycznie uzasadnione.

4. Na czym polega oryginalność rozprawy, co stanowi samodzielny i oryginalny dorobek autora, jaka jest pozycja rozprawy w stosunku do stanu wiedzy i poziomu techniki reprezentowanych przez literaturę światową?

Do najważniejszych oryginalnych osiągnięć Autora uznaje:

- uzyskanie perowskitu o dużym stopniu jednorodności metodą jednostopniową (udowodniono, że kolejność mieszania substratów ma wpływ na morfologię perowskitu),

- opracowanie technologii wytwarzania ogniw perowskitowych metodą dwustopniową (dzięki zastosowaniu optymalizacji procesu technologicznego uzyskano ogniwo perowskitowe o sprawności 15%),
- przeprowadzenie badań wpływu atmosfery i wilgotności na morfologię perowskitu oraz jego parametry optyczne i elektryczne,
- wyjaśnienie, jak kondycjonowanie zolu tytanowego wpływa na parametry ogniwa (wykazano, że pełne pokrycie transparentnej elektrody przedniej warstwą TiO_2 zapobiega rekombinacji nośników w ogniwie i poprawia jego sprawność),
- badanie wpływu grubości warstw TiO_2 na charakterystyki I-V ogniw perowskitowych (wykazano przewagę metody zel-żol nad rozpylaniem magnetronowym),
- wykazano, że materiały na bazie poliazometin, w roli warstw transportujących dziury, spowodowały poprawę stabilności perowskitu.

Część uzyskanych przez Autorkę wyników badań została pozytywnie zweryfikowana przez recenzentów czasopism naukowych z tzw. listy filadelfijskiej. Przedstawione osiągnięcia są oryginalne, stanowiące samodzielny dorobek Autora i wnoszące nowe elementy do nauki reprezentowanej w literaturze światowej.

5. Czy autor wykazał umiejętności poprawnego i przekonującego przedstawienia uzyskanych przez siebie wyników (zwięzłość, jasność, poprawność redakcyjna rozprawy)?

Recenzowana praca została napisana w sposób przekonujący. Układ pracy jest logicznie uzasadniony. Na uwagę zasługuje gruntowna analiza źródeł, zarówno krajowych jak i międzynarodowych, podanie metodyki badań i dyskusja otrzymanych wyników.

6. Jakie są słabe strony rozprawy i jej główne wady?

Jak w każdej rozprawie doktorskiej Autorka nie ustrzegła się drobnych niedociągnięć. Oto niektóre z nich:

- występują stwierdzenia żargonowe, liczne skróty oraz błędy edytorskie, które utrudniają czytanie pracy, jednakże nie mają one wpływu na wysoką ocenę merytoryczną rozprawy,

Uwagi merytoryczne do dyskusji:

- str. 12 - we wzorze Lamberta-Bera, zamiast z powinno być d ,
- str. 16 - zamiast parametrów I-V powinno być parametrów ogniwa,
- str. 18 – zamiast natężenia promieniowania powinno być natężenie napromienienia,
- str. 24 – podanie algorytmu dotyczącego procesu technologicznego byłoby znacznie czytelniejsze niż zamieszczony opis słowny,

- str. 29 – dlaczego Autorka uzasadnia, że „roztwór 2 rozprasza promieniowanie w większym stopniu niż roztwór 1” skoro transmisja promieniowania dla roztworu 2 (rys. 10) jest większa niż dla roztworu 1?
- str. 39, rys. 20 – należy zaznaczyć jednostki na osi rzędnych,
- str. 52 – błędna nazwa Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej,
- str. 52, rys. 35 – opis osi rzędnych powinien być – grubość warstwy TiO₂,
- str. 53 – błędnie zapisano relacje między grubością tlenku tytanu a sprawnością, prądem zwarciovym i współczynnikiem wypełnienia. Proszę podać poprawne relacje.
- str. 62 – błędne oznaczenia charakterystyk,
- str. 64 – z analiz teoretycznych wynika, że wprowadzając do struktury ogniwa warstwę HTL, można uzyskać sprawność 17%. Co należy zrobić aby uzyskać taką sprawność w praktyce?
- w jaki sposób należy dobrać rezystancję obciążenia ogniwa, aby uzyskać jak największą moc?

7. Jaka jest przydatność rozprawy dla nauk technicznych?

Wyniki badań przedstawione przez Autorkę rozprawy są wartościowe przede wszystkim z poznawczego punktu widzenia. Praca ma duże znaczenie praktyczne w dobie wytwarzania wydajnych ogniw słonecznych. Tego typu analizy są niezwykle pomocne dla technologów tych przyrządów. Należy zauważyć, że Doktorantka podjęła się bardzo trudnej tematyki. Wykonanie szeregu procesów technologicznych jest niezwykle pracochłonne. W celu wytworzenia i charakteryzacji warstw, Kandydatka musiała opanować szereg interdyscyplinarnych zagadnień z zakresu inżynierii materiałowej, optoelektroniki oraz metrologii. W tym celu użyła nowoczesnej, bardzo złożonej aparatury pomiarowej. Wykazała się także umiejętnością współpracy z Zespołami z Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej, Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach oraz Instytutu Elektrotechniki we Wrocławiu.

Uważam, że dalsze prace w tej dziedzinie powinny być kontynuowane. Wynikami tej pracy powinni zainteresować się badacze zajmujący się technologią ogniw fotowoltaicznych.

Na podkreślenie zasługuje również fakt, że doktorantka publikowała wyniki swoich prac w prestiżowych czasopiśmie z listy JCR takich jak: *Archives of Metallurgy and Materials*, *Materials Research Bulletin*, *Metrology and Measurement Systems*, *Opto-Electronics Review*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, a także w *Elektronice* i w monografii z okazji 65-lecia IMIM PAN.

Doktorantka jest pierwszym współautorem w dwóch pracach z LF. Jedna praca, dotycząca tematyki dysertacji, została przyjęta do druku w *Opto-Electron. Rev.*

8. Wniosek końcowy

Podsumowując uważam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska mgr Katarzyny Gawlińskiej-Nęcek, pt. „**Inżynieria warstw półprzewodnikowych w ogniwie perowskitowym**”, spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595 z późn. zmianami) i **stawiam wniosek o dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.**

Ponadto stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Katarzyny Gawlińskiej-Nęcek stanowi oryginalne rozwiązania problemu naukowego i wskazuje na wysoki poziom wiedzy z dyscypliny inżynieria materiałowa, a także na umiejętność prowadzenia pracy naukowej przez Kandydatkę.

