

dr hab. Inż. Aleksander Urbaniak, prof. uczelni
Politechnika Warszawska
Wydział Fizyki
ul. Koszykowa 75,
00-662 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr. Wojciecha Mecha pt. „Procesy fizyczne warunkujące trwałość i sprawność
energetyczną polimerowych ogniw słonecznych”
Uniwersytet Warszawski

1. Podstawa sporządzenia recenzji

Podstawą sporządzenia recenzji jest pismo Przewodniczącego Komitetu Naukowego Dyscypliny Nauki Fizyczne Prof. dr. hab. Wojciecha Satuły z Uniwersytetu Warszawskiego z dnia 17 września 2024 roku. W piśmie Przewodniczący Komitetu Naukowego zwraca się z prośbą o sporządzenie recenzji rozprawy doktorskiej mgr. Wojciecha Mecha pt. „Procesy fizyczne warunkujące trwałość i sprawność energetyczną polimerowych ogniw słonecznych” w terminie dwóch miesięcy od dnia otrzymania pisma.

Postępowanie prowadzone jest w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne zgodnie z ustawą Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.). Zgodnie z artykułem 187 Ustawy opinia dotycząca danej rozprawy doktorskiej powinna zawierać następujące elementy:

- czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie nauki fizyczne
- czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez osobę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora;
- czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej

2. Znaczenie i zarys tematyki podjętej w rozprawie

Recenzowana rozprawa przedstawia wytwarzanie oraz charakteryzację polimerowych ogniw słonecznych i dyskutuje procesy fizyczne determinujące wydajność i stabilność tego typu ogniw. Ogniw te wykorzystują materiały organiczne do absorpcji i konwersji promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Polimer pełni funkcję warstwy donorowej, a warstwę akceptorową tworzą zwykle fullereny lub ich pochodne. Najlepsze efekty w tego typu ogniwach daje zastosowanie złącza objętościowego (BHJ – bulk

heterojunction) minimalizującego drogę jaką przebywają pary elektron dziura zanim ulegną separacji.

Ogniwa fotowoltaiczne wykorzystujące BHJ są obecnie jednym z kierunków rozwoju fotowoltaiki. Ta zdominowana jest obecnie przez ogniwa krzemowe. Dominacja ta jest bardzo wyraźna i spowodowana kilkoma czynnikami. Ogniwa krzemowe wykorzystują tanie i dostępne w dużych ilościach materiały, ich proces produkcji jest zoptymalizowany i będący efektem około 70 -u lat prac badawczych i rozwojowych, a ich rekordowe wydajności bliskie są maksymalnym wynikającym z limitu Shockleya-Quissera. Rekord wydajności ogniw krzemowych wynosi obecnie 27.3 % dla ogniw laboratoryjnych i ok. 24.5 % dla komercyjnie dostępnych modułów. Liczby te stanowią punkt odniesienia dla nowych technologii fotowoltaicznych. Wydajności polimerowych ogniw słonecznych BHJ różnią w zależności od użytych materiałów. Ich certyfikowany rekord wydajności wynosi obecnie nieco poniżej 19 % co świadczy o dużym potencjale tego typu rozwiązania. Jednak to nie wydajność jest tym co świadczy w pełni o potencjale i możliwościach rozwoju technologii organicznych. Istotną zaletą ogniw organicznych jest to, że mogą być one wytwarzane za pomocą o wiele prostszych, tańszych i nie próżniowych metod. Metody te są o wiele mniej energochłonne, umożliwiają osadzanie na dużych powierzchniach, również z wykorzystaniem elastycznych podłoży. W prezentowanej pracy wykorzystano metodę powlekania wolnoobrotowego (spin-coating), natomiast możliwe są także metody wykorzystujące druk offsetowy bądź natryskiwanie.

Mimo swoich zalet ogniwoom tym trudno jest konkurować z ogniwami opartymi o krzem. Przemysł krzemowy jest bardzo rozwinięty, a krzem jest łatwo dostępny w praktycznie niewyczerpanych ilościach. Ogniwa organiczne mogą jednak znaleźć swoje zastosowanie tam, gdzie ogniwa krzemowe nie są optymalne – jako zintegrowane z innymi produktami, na elastycznych podłożach lub budownictwie.

Aby było to możliwe wymagają one jednak ulepszeń i pokonania barier, które obecnie ograniczają ich potencjał. Dotyczy to dwóch fundamentalnych dla każdej technologii fotowoltaicznej zagadnień – wydajności oraz stabilności ogniw. Obydwa te zagadnienia stanowią oś recenzowanej pracy doktorskiej.

Wydajność ogniw zależy od bardzo wielu czynników, zaczynając od doboru materiałów, poprzez kolejność warstw, optymalizację składu oraz samego procesu wytwarzania. Patrząc z punktu widzenia parametrów fotowoltaicznych optymalizacja wydajności ogniwa sprowadza się do optymalizacji mocy generowanej przez ogniwo podczas oświetlenia, która to z kolei zależy od napięcia i natężenia prądu generowanego światłem oraz położenia punktu maksymalnej mocy określanego przez współczynnik wypełnienia (FF) charakterystyki IV. Wydaje się, iż obecnie najsłabszym punktem ogniw polimerowych jest relatywnie niski prąd generowany podczas oświetlenia co związane jest z krótkimi czasami życia nośników mniejszościowych, nieefektywną separacją par elektron – dziura oraz wysoką rekombinacją. Mimo to wydajności ogniw polimerowych ustawicznie są poprawiane. Zaczynając od ok. 2.5 % w roku 2001 ogniwa te osiągnęły 10 % w roku 2011 i obecnie zbliżają się do granicy 20 %. Przyjmuje się, iż 10 % jest progiem, przy którym daną technologię należy traktować jako perspektywiczną o potencjale do masowego wykorzystania.

Najbardziej obiecujące obecnie technologie ogniw polimerowych wykorzystują fullereny jako warstwę akceptorową i posiadają wiele cech dających nadzieję na komercjalizację – wspomnianą już wysoką wydajność, brak toksycznych materiałów, prosty proces produkcji, oraz niski koszt. Kwestią, która wymaga rozwiązania jest stabilność i związana z nią degradacja ogniw w czasie. O ile ogniwa oparte o półprzewodniki nieorganiczne tracą pojedyncze procenty swojej wydajności na przestrzeni 10 lat to ogniwa polimerowe wykorzystujące fullereny tracą 20% lub nawet 50% wydajności w pierwszym roku działania. Mechanizmy stojące za degradacją są zwykle skomplikowane i mogą wynikać z wielu czynników takich jak: naprężenia, oświetlenie ogniwa, wilgoć, obecność tlenu bądź podwyższona temperatura. Należy zaznaczyć, iż czynniki te w dużej mierze związane są z warunkami pracy ogniwa i ich obecność częściowo jest nie do uniknięcia. Dlatego też badania nad stabilnością ogniw organicznych i zrozumieniem mechanizmów stojących za degradacją są jednym z głównych nurtów badań nad ogniwami organicznymi i z punktu rozwoju technologii są kluczowe. Tematyka podjęta w rozprawie jest więc istotna i wpisuje się w główne nurty badań nad polimerowymi ogniwami słonecznymi.

3. Struktura rozprawy doktorskiej oraz jej ogólna ocena

Praca składa się z 218 stron i zawiera 7 rozdziałów. Struktura pracy jest reprezentatywna dla prac eksperymentalnych z obszaru nauk fizycznych. Początek pracy do krótki wstęp stanowiący wprowadzenie do tematyki ogniw słonecznych, tego, gdzie obecnie znajdują się ogniwa polimerowe i jakie wyzwania stoją przed nimi. W rozdziale wstępnym sformułowana jest także motywacja pracy, którą jest poszukiwanie materiałów i architektury ogniw skutkujących jak największą wydajnością i sprawnością fotowoltaiczną oraz zrozumienie procesów, które je determinują. Rozdział drugi ma charakter teoretyczny wprowadzający do tematyki organicznych ogniw słonecznych. W rozdziale trzecim przedstawione są techniki badawcze. Rozdział czwarty do wyniki eksperymentalne uzyskane w ramach pracy. Rozdział piąty to krótkie podsumowanie. Praca zakończona jest wykazem publikacji autora rozprawy (rozdział 6) oraz spisem literatury (rozdział 7).

Struktura rozdziałów jest prawidłowa dla pracy doktorskiej, w szczególności pracy o charakterze eksperymentalnym. Drobne uwagi i spostrzeżenia w zakresie struktury rozdziałów przedstawię w dalszej części recenzji.

Rozdział pierwszy (s. 6-7) stanowi wstęp rozprawy. Zawiera ogólne informacje o fotowoltaice, dominującej technologii ogniw krzemowych i potencjale ogniw polimerowych. Informacje są tu podane dosyć skrótowo i siłą rzeczy wybiórczo. Pewne informacje są obecnie już nieaktualne, jak np. te dotyczące wydajności ogniw krzemowych, których wydajności sięgają obecnie 27.1% w laboratoriach i 24.5% w przypadku komercyjnie dostępnych ogniw.

Rozdział drugi (s. 8-56) to wprowadzenie teoretyczne, w którym autor porusza zagadnienia wprowadzające do fotowoltaiki – omawia widmo słoneczne, kolejne generacje ogniw słonecznych, obecny ich status i perspektywy rozwoju. W dalszej części autor skupia się już

bardziej szczegółowo na ogniwach organicznych, materiałach w nich używanych oraz wyjaśnia działanie takich ogniw. Następnie omawia charakterystyki prądowo-napięciowe ogniw i czynniki wpływające na wydajność, a w dalszej części również degradację ogniw. Koniec rozdziału dotyczy składu warstw donorowej i akceptorowej oraz sposobu ich wytwarzania. W szczególności omówiony jest tu dokładnie temat dodatków do rozpuszczalnika warstwy aktywnej. Jest to temat ważny z punktu widzenia całej rozprawy i autor w wielu miejscach odnosi się na tym etapie do przedstawionych w dalszej części wyników co trochę utrudnia czytelnikowi zrozumienie.

Rozdział trzeci (s. 57-83) prezentuje techniki badawcze – w pierwszej części techniki wytwarzania ogniw, a w drugiej techniki wykorzystane do ich charakteryzacji. Omówiona jest technika powlekania obrotowego oraz struktura kolejnych warstw ogniwa. Tematy te przedstawione są dokładnie i zilustrowane dobrymi rysunkami. W drugiej części rozdziału omówione są techniki charakteryzacji ogniw – zarówno te odnoszące się do wydajności ogniw (charakterystyki IV), generacji i kolekcji fotoprądu (absorpcja i wydajność kwantowa) oraz techniki strukturalne (AFM, TEM i mikroskopia optyczna z kontrastem) i pozwalające określić skład warstw (XPS).

Rozdział czwarty (s. 84-192) prezentuje wyniki eksperymentalne. Porusza on pięć zagadnień, gdzie każdemu poświęcony jest jeden obszerny podrozdział. Pierwszy dotyczy wpływu wygrzewania ogniwa w celu usunięcia resztek dodatków do rozpuszczalnika. Kolejne to badanie różnych rodzajów, składów i konfiguracji warstw donorowej i akceptorowej. Każdy podrozdział prezentuje charakterystyki IV, wyznaczone na ich podstawie parametry fotowoltaiczne określające wydajność oraz ich stabilność w czasie jak również wyniki absorpcji i wydajności kwantowej. Rozdział ten jest bardzo obszerny, prezentuje dużo zebranych wyników dla różnych serii ogniw. W mojej ocenie mógłby on być bardziej podzielony, jak również korzystne byłoby umieszczenie cząstkowych podsumowań..

Rozdział piąty (s. 193-195) to krótkie, półtorastronicowe podsumowanie punktujące najważniejsze osiągnięcia prezentowanej pracy.

Rozprawa doktorska zawiera również wykaz publikacji autora oraz bardzo bogatą bibliografię. Łącznie jest w niej 428 pozycji literaturowych co w mojej ocenie znacząco przewyższa typowe bibliografie rozpraw doktorskich i zasługuje na podkreślenie.

4. Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska mgr. Wojciecha Mecha stanowi indywidualny i oryginalny wkład w problematykę organicznych ogniw słonecznych oraz czynników determinujących ich wydajność i stabilność. Praca wpisuje się w główny nurt badań nad nowymi ogniwami słonecznymi tj. poszukiwanie nowych materiałów i wykonanie ogniw jak największej wydajności i stabilności.

Pierwszym wrażeniem i komentarzem, który nasuwa się po przeczytaniu pracy jest to, iż jest ona bardzo rozbudowana. Autor opracował procedury wytwarzania wielu typów ogniw, znalazł najbardziej optymalne parametry wytwarzania, wykonał serie różnego rodzaju ogniw, scharakteryzował je oraz przeprowadził testy stabilności wykonując pomiary na przestrzeni roku. Jest to dużą zaletą pracy i zasługuje na podkreślenie. Ma to jednak też pewne konsekwencje. Czytając pracę ma się wrażenie, iż pewne zagadnienia zostały potraktowane pobieżnie i bardziej wnikliwa analiza wyników i być może dodatkowe pomiary mogłyby pozwolić na udzielenie bardziej jednoznacznych odpowiedzi. W szczególności dotyczy to mechanizmów fizycznych stojących za obserwowaną degradacją ogniw, gdzie przykładowo zaobserwowano korelacje z obecnością tlenu oraz pozostałościami dodatków do rozpuszczalnika jednak brak jest jednoznacznych odpowiedzi odnośnie procesów stojących za tymi efektami. Mimo to uważam, iż praca jest bardzo dobra i jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego. Rezultaty pracy są znaczące i wnoszą wkład w rozwój fotowoltaiki organicznej.

Czytając pracę nasunęły mi się pewne komentarze i pytania, które przedstawię poniżej. Część z nich ma charakter uwag i sugestii, część to pytania uszczegóławiające i uzupełniające prezentowaną tematykę.

Wstęp:

1. Potencjału ogniw organicznych szukałbym w zastosowaniach, gdzie ogniwa krzemowe nie mają pożądaných własności. Nie brałbym w ogóle pod uwagę wydajności, która realnie nigdy nie będzie porównywalna do wydajności ogniw krzemowych. Również koszty produkcji ogniw krzemowych ze względu na przeniesienie jej na daleki wschód są obecnie bardzo niskie.

Wprowadzenie teoretyczne:

1. Stwierdzenie, że ogniwa CdTe i CIGS nie mają szansy na komercjalizację jest nieprawdziwe. Obydwie te technologie są na rynku od wielu lat (np. First Solar, Solar Frontier).
2. Sam Cd rzeczywiście jest toksyczny jednak tworząc związek z Te lub S jest zdecydowanie stabilniejszy.
3. To czy trzecia generacja ogniw słonecznych jest bardziej obiecująca od ogniw cienkowarstwowych jest w mojej ocenie dyskusyjne. Założenia ogniw trzeciej generacji są bardzo obiecujące. Ich realizacja natomiast pozostaje w sferze badań.
4. Czy wysokie energie wiązania ekscytonów są zaletą? W półprzewodnikach nieorganicznych wykorzystywanych w fotowoltaice te energie są relatywnie niskie co ułatwia separację par e-h.
5. Jakie są ruchliwości nośników mniejszościowych, a jakie większościowych porównując półprzewodniki organiczne z nieorganicznymi?
6. Czy opis teoretyczny prądów płynących w ogniwie polimerowym z np. fullerenami jest analogiczny jak w złączu p-n? W pracy zabrakło mi trochę bardziej rozbudowanego

opisu charakterystyk IV, prądów który płyną w ogniwie oraz związanych z tym równań, w tym zależnościach temperaturowych i od natężenia światła.

7. Krzywe degradacji parametrów fotowoltaicznych ogniw w czasie autor dopasowuje dwiema funkcja eksponens, jedną o mniejszej i drugą o większej stałej czasowej. Jakie mechanizmy fizyczne proponowane są jako odpowiedzialne za obserwowane procesy? Czy zamiast dwóch zaników były testowane funkcje typu „stretched exponential”?
8. W pracy autor stwierdza, iż za degradację odpowiedzialny jest głównie materiał donorowy. W jaki sposób można to stwierdzić?
9. W wielu miejscach pracy autor odnosi się do położenia energetycznego poziomów HOMO i LUMO w różnych materiałach. W jaki sposób wyznacza się eksperymentalnie te energie w materiałach organicznych? W półprzewodnikach nieorganicznych nie jest to łatwe i często obarczone znaczącą niepewnością.
10. W części opisującej trójskładnikowe warstwy aktywne nie jest do końca jasne dlaczego stosuje się niewielki dodatek drugiego akceptora. Przy małej ilości absorpcja i parametry fotowoltaiczne wydają się i tak być zdominowane przez akceptor, którego jest znacząco więcej.
11. Odnośnie do roli dodatków do rozpuszczalnika, wspomniane jest, iż mają one za zadanie zoptymalizować rozmiary domen. Biorąc również pod uwagę późniejsze wyniki eksperymentalne nasuwa się pytanie czy ogniw wykonane bez dodatków są zawsze znacząco gorsze? Z punktu widzenia czytelnika nie zajmującego się półprzewodnikami organicznymi można odnieść wrażenie, iż dodatki do rozpuszczalnika stwarzają wiele problemów technologicznych, wprowadzając konieczność wygrzewania w nieoptymalnej temperaturze oraz są jedną z przyczyn degradacji ogniw.

Techniki badawcze

1. W jaki sposób wyznacza się grubości warstw organicznych i jak dużą niepewnością obarczone jest to wyznaczenie?
2. Jak szybko po wykonaniu testowane pod kątem wydajności były ogniw? Czy pierwszy pomiar odbiegał od kolejnych?
3. Czy uwzględnienie odbicia w pomiarach absorpcyjnych miało wpływ na wyniki?

Wyniki doświadczalne

1. Czy parametry fotowoltaiczne ogniw (poza wydajnością) dotyczą najlepszych próbek, czy są średnią z kilku?
2. Jak powtarzalne są pomiary charakterystyk IV? Pytanie to odnosi się właściwie do wszystkich prezentowanych charakterystyk dla różnych rodzajów ogniw.
3. Formalnie zapis niepewności powinien ograniczać się do dwóch cyfr znaczących.
4. Jak mechanizmy fizyczne mogą stać za przebiegami charakterystyk IV typu „S-shape” (podwójnej diody) w przypadku ogniw organicznych. Przykładowo w ogniwach cienkowarstwowych taki kształt zwykle związany jest z dodatkową barierą w ogniwie? Czy tutaj można mówić o czymś podobnym?

5. Stwierdzenie, iż „oczekiwany jest wzrost napięcia V_{oc} dla pochodnych z grupy ICBA” nie jest do końca jasne? Dlaczego wzrost taki jest spodziewany?
6. Badają ogniwa z fullerenami o różnych tańcach bocznych auto przywiązuje pewną wagę do dość niewielkiego (30 mV) wzrostu napięcia V_{oc} . Czy z punktu widzenia niepewności i powtarzalności wyników taka zmiana jest rzeczywiście znacząca?
7. Czy wykonywano pomiary starzeniowe podczas ciągłego oświetlenia?
8. Dyskutując wyniki dla serii ogniw z pochodnymi idenowymi autor konkluduje, iż „najprawdopodobniej optymalna morfologia warstwy aktywnej dla pochodnych IPH jest bardziej odporna na dyfuzję tlenu i wody z powietrza”? Jakie są argumenty za takim stwierdzeniem? W pracy nie było to dla mnie jasne.
9. Dlaczego zbyt gruba warstwa aktywna źle wpływa na parametry ogniwa? Czy powodem jest tylko R_s ?
10. Podczas badania próbek z trójskładnikową warstwą akceptorową uwagę zwraca ta o stosunku 1:(0;1,5). Odbiega ona parametrami od całej reszty. Ma najlepsze V_{oc} , FF i znacząco najmniejszą upływność. Jej wydajność ograniczona jest wyłącznie przez straty w I_{sc} .
11. Jak wiąże się wielkość domen z oporami ogniwa?
12. Jak należy rozumieć orientację zdjęć przedstawionych na Rys. 4.4.13? Określenie kierunków na zdjęciach nie jest do końca jasne.

Podsumowując chciałbym podkreślić, iż znakomita większość pytań i komentarzy ma charakter uszczegóławiający, wynikający z interesującej tematyki oraz mnogości przedstawionych rezultatów. Sama praca napisana jest bardzo dobrze, w sposób fachowy, przejrzysty i świadczący o dużej wiedzy i zaangażowaniu autora. Wysoko oceniam badania przeprowadzone przez autora, a o ich jakości świadczą również liczne publikacje w renomowanych czasopiśmie.

5. Wnioski końcowe

Recenzowana rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie nauk fizycznych. Świadczy o tym właściwie cała rozprawa doktorska. Pierwsze rozdziały pokazują to bezpośrednio, autor odnosi się do podstaw teoretycznych działania ogniw polimerowych, omawia ich budowę, rodzaje oraz sposoby wytwarzania. Przedstawia także wiele technik charakteryzacji wraz z podstawami ich działania. Świadczy również o tym część eksperymentalna – wytworzenie działających ogniw, jak również ich właściwa charakterystyka byłyby niemożliwe bez odpowiedniej fizycznej wiedzy teoretycznej.

Prezentowana praca świadczy również o umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Tu argumenty są podobne. Wytworzenie tak wielu ogniw, sprawdzenie różnych materiałów, różnych konfiguracji ogniw, dodatków do rozpuszczalników jak również optymalizacja procesów wytwarzania oznaczają w praktyce setki godzin pracy w laboratorium. Dodatkowo ogniwa te zostały scharakteryzowane wieloma metodami, po części podczas stażu

zagranicznego. Przeprowadzono także badania starzeniowe. Wszystko to świadczy o dużym zaangażowaniu i byłoby niemożliwe bez dużej samodzielności autora rozprawy.

Wszystkie powyższe argumenty świadczą też, iż rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego jakim jest zbadanie procesów determinujących wydajność różnego rodzaju ogniw polimerowych oraz mechanizmów odpowiedzialnych za degradację. Autor wykonał samodzielnie ogniwa, opracowując i optymalizując procesy, a następnie wykonał ich charakteryzację i zbadał starzenie się ogniw.

Reasumując stwierdzam jednoznacznie, że dysertacja mgra Wojciecha Mecha pt. „Procesy fizyczne warunkujące trwałość i sprawność energetyczną polimerowych ogniw słonecznych” spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz.U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.). Wnoszę zatem o dopuszczenie do publicznej jej obrony.

Aleksander Chbaniak

Warszawa 14.11.2024