

Prof. dr hab. Małgorzata Igalson
Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki
ul Koszykowa 75, 00-662 Warszawa
e-mail: malgorzata.igalson@pw.edu.pl

Warszawa, 4.08.2023

Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr inż. Adama Wincukiewicza
„Dimensionality and composition modifications for highly efficient and
durable perovskite solar cells”

Praca doktorska przedstawiona przez P. mgr Adama Wincukiewicza pt. „Dimensionality and composition modifications for highly efficient and durable perovskite solar cells” (pl. „Modyfikacja wymiarowości i składu dla wysokowydajnych i stabilnych ogniw perowskitowych”) podejmuje bardzo aktualny temat cienkowarstwowych ogniw wytwarzanych na bazie perowskitów – materiałów które zrobiły zawrotną karierę w ciągu ostatnich 10 lat. Ze względu na wyjątkowe własności optyczne tych materiałów – wysoki współczynnik absorpcji oraz odpowiednią przerwę energetyczną – badaczom w ciągu krótkiego czasu udało się wytworzyć ogniwa, których wydajność wynosiła ponad 20%. Wiele grup na świecie włączyło się w ten obszar badań i liczne zespoły pracują nad optymalizacją technologii a także nad zasadniczą piętą achillesową ogniw perowskitowych – szybką degradacją. Co prawda ogniwa te nie degradują się w ciągu dni i tygodni jak na początku ich historii, ale ciągle ich trwałość nie przekracza kilkunastu miesięcy (10000 h). To jest wartość niezadowalająca jeśli myśleć o komercjalizacji i szerokim zastosowaniu. Częściowo odpowiedzialne są za to powody związane z samą naturą tego materiału jak obecność słabych wiązań wodorowych i wiązań van der Waalsa, ale także ważne są czynniki zewnętrzne (wilgoć, obecność tlenu, oświetlenie, itp.). Doktorant swoją pracę poświęcił w dużej mierze tym zagadnieniom koncentrując się raczej na samym materiale absorbera niż na całej strukturze. Uważam to za rozsądny wybór, gdyż badania nad optymalizacją i stabilnością wszystkich warstw na które składa się ogniwo, to zadanie, którego mogą się podjąć tylko duże zespoły badawcze.

Praca jest napisana po angielsku i składa się z 11 rozdziałów włączając w to podsumowanie. Zawiera też spis publikacji Doktoranta, spis ilustracji i tablic, a także obszerny spis literatury. W dalszej części recenzji omówię w kolejności zawartość poszczególnych rozdziałów, z podkreśleniem szczególnie interesujących obserwacji i wniosków wraz z moimi uwagami dotyczącymi niektórych treści.

Pierwsze trzy rozdziały dysertacji wprowadzają w temat i zawierają krótkie omówienie podstaw fotowoltaiki, rodzajów ogniw słonecznych, a wreszcie podstawowe informacje o ogniwach opartych na perowskitach, ich architekturze i proponowanych modyfikacjach. W rozdziale 3. nacisk położony jest na omówienie problemów związanych ze stabilnością ogniw perowskitowych i proponowanych w literaturze sposobów ich rozwiązywania. Wspomniane są tu dotychczasowe usiłowania badaczy, w których wykorzystuje się metody rozwijane również w pracy mgr Wincukiewicza. W tej części pracy brakuje mi trochę dwóch elementów: informacji o własnościach optycznych i elektrycznych perowskitów uzasadniających tak ogromne zainteresowanie naukowców zastosowaniami tych materiałów w fotowoltaice. Drugi element to wyróżnienie celu pracy w postaci odrębnego podrozdziału, co ułatwiłoby końcową ocenę, które z celów jakie postawił sobie Autor, zostały osiągnięte, a które pozwoliły raczej określić kierunki dalszych dociekań niż dostarczyły finalnych wniosków. Zamiary i kierunki badań są wprawdzie zarysowane w rozdziale 3 na tle trudności jakie napotyka rozwój technologii perowskitowych, ale zebranie ich w jednym krótkim podrozdziale w czytelniejszy sposób pozwoliłoby spojrzeć na całą strukturę pracy. Mogłyby się tam także zawierać uzasadnienie np. dlaczego takie a nie inne związki zostały wybrane jako dodatki do perowskitów, dlaczego jako quasi-3D materiał został wybrany materiał o $n=50$, co nigdzie w pracy nie jest wyjaśnione.

W rozdziale 4. przedstawiony jest sposób wytwarzania próbek oraz metody doświadczalne stosowane przez Autora. Zestaw badanych próbek jest zaprezentowany w Tablicy 4.1. (brakuje informacji do czego odnoszą się miligramy w pierwszej kolumnie). Na wyróżnienie zasługuje szeroki wachlarz metod wykorzystanych do charakteryzacji próbek. Autor skupił się przede wszystkim na badaniu cienkich warstw perowskitów otrzymywanych metodą „spin coating”. Stosował takie techniki doświadczalne jak dyfrakcję rentgenowską, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową SEM i TEM, spektroskopię rentgenowską z dyspersją energetyczną EDX, rentgenowską spektroskopię fotoelektronów XPS, oraz fotoluminescencję *in situ* z wykorzystaniem komory klimatycznej z atmosferą o kontrolowanej wilgotności zbudowaną przez Autora pracy. Komorę wykorzystywał on również w pomiarach

charakterystyk prądowo-napięciowych perowskitowych ogniw słonecznych i ich odporności na stres środowiskowy. Część tych badań mgr Wincukiewicz realizował w Stanach Zjednoczonych dzięki stypendium Fulbrighta. Duży wybór uzupełniających się metod doświadczalnych pozwolił Doktorantowi na bardzo szczegółową analizę i pogłębioną dyskusję, dzięki czemu wyciągane wnioski mają solidne podstawy.

Dalej następują rozdziały zawierające opis oryginalnych badań Doktoranta. W rozdziale 5. omówione są próby optymalizacji procesu osadzania podstawowego materiału pod względem składu Br/J, stosowanych przeciwrozpuszczalników, dodatku kwasu kamforosulfonowego CSA i tetraetoksylanu TEOS. Badano strukturę, morfologię, rozkład halogenków w próbkach, stosując techniki dostarczające informacji warstwie przypowierzchovej oraz o objętości warstwy. Tu też porównano własności próbek 3D i quasi-3D. Badanie te pozwoliły na wybór optymalnych warunków procesu technologicznego. Próby stosowania różnych przeciwrozpuszczalników pozwoliły ustalić optymalny z punktu widzenia wielkości ziaren typ związku chemicznego (chlorobenzen) i parametry czasowe procesu. Określono jaka zawartość bromu w stosunku do jodu jest optymalna z punktu widzenia jednorodności warstw i segregacji halogenków. Ważny wniosek to, że quasi-2D warstwy cechowała znacznie większa jednorodność pod względem składu niż próbki 3D. Oryginalny i cenny wkład Doktoranta do rozwoju technologii perowskitowych to udowodnienie, że dodatek niewielkiej ilości CSA do prekursorów wpływa pozytywnie na wielkość ziaren spowalniając ich wzrost. Zaproponował on również model wyjaśniający mechanizm działania CSA. Natomiast dodatek tetraetoksylanu TEOS w porównaniu do CSA nie spowodował istotnych pozytywnych zmian.

Rozdział 6. zawiera badania fotoluminescencji warstw w trakcie ich wzrostu (*in situ*). Możliwość bezpośredniej obserwacji widm fotoluminescencji dająca wgląd w dynamikę procesu wzrostu uważam za ciekawy i ważny element tej pracy. Tym badaniom poddano wybrane próbki bez/z Br, bez/z CSA oraz 3D i quasi-3D i autor szczegółowo dyskutuje możliwe przyczyny ewolucji widm PL w trakcie wzrastania warstwy. Tu mam uwagę: przesunięcie widm ku podczerwieni po pierwszych paru sekundach wzrostu Doktorant interpretuje jako wynik uwięzienia kwantowego w małych ziarnach. Czy nie jest możliwa prostsza interpretacja, że raczej naprężenia, które relaksują po tych paru sekundach są źródłem tego zjawiska? Wyniki badań próbek zawierających CSA potwierdzają sformułowaną wcześniej hipotezę o spowolnieniu wzrostu przez kwas kamforosulfonowy (ponad 30 razy!) dzięki czemu otrzymuje się ziarna prawie 2 razy większe. Wcześniejsze obserwacje, że w quasi-3D próbkach nie obserwuje się segregacji faz bogatszych i uboższych

w brom zostało też potwierdzone w badaniach *in situ*. Dla mnie zastanawiające jest, dlaczego próbki świecą znacznie silniej w pierwszej fazie wzrostu: można by się spodziewać, że materiał jest bardziej zdefektowany w tej fazie, a w miarę wygrzewania jakość krystalitów rośnie. W literaturze takie zjawisko jest często przypisane słabszemu rozdzielaniu par elektron dziura, niż pasywacji defektów. Drobnie techniczne uwagi do rys. 6.3.: w opisie powinno być raczej „reproduced from ref. 179”, a nie tylko podana referencja sugerująca np. że wzór lub interpretacja zostały zaczerpnięty z tego odnośnika. Nie wyjaśniono także, co ma wspólnego oś x na tym rysunku oznaczona jako „height” z rozmiarem ziaren.

Rozdziały 7 i 8 zawierają badania nad degradacją warstw pod wpływem tlenu i wilgoci. W rozdz. 7. testowano m.in. hipotezę o dobroczynnym wpływie chloru na stabilność perowskitów badając rozkład i ewolucję koncentracji tlenu oraz koncentrację produktu degradacji – PbI_2 . Badania stabilności materiałów 3D i quasi-3D w komorze klimatycznej pod wpływem wilgoci opisane są w rozdz 8. Oprócz badań rentgenowskich przeprowadzono także unikalne obserwacje widma fotoluminescencji *in situ* w trakcie poddawania próbki stresowi środowiskowemu. Doktorant udowodnił, że warstwy quasi-3D przewyższają pod względem odporności na stres środowiskowy tradycyjne próbki. Ciekawa jest ewolucja widma fotoluminescencji w tych warunkach, a w szczególności obserwacja poczyniona w próbce quasi-3D, w której sygnał PL wzrasta siedmiokrotnie po powrocie ze środowiska o wilgotności względnej 100% do „suchej” atmosfery. Doktorant interpretuje ten efekt pasywacją defektów. Czy są to defekty na granicach ziaren czy w objętości? Czy też można zinterpretować to zjawisko utrudnionym transportem nośników? Mam także uwagę dotyczącą przesunięcia widma ku podczerwieni tu interpretowanego jako efekt zmiany długości wiązań. Czy podobna interpretacja nie jest możliwa, jak na to wskazałam, w przypadku przesunięcia ku podczerwieni widma w trakcie wzrastania warstwy (rozd. 6.)

Badanie długoczasowej stabilności warstw jest kontynuowane w rozdziale 9 – widmo XRD jest obserwowane w ciągu 3 miesięcy w podobnym zestawie próbek. Tu rys. 10.1 jest trochę mylący – stabilność na poziomie 2% można prymitywnie wyjaśnić stwierdzeniem, że „nie ma już co spadać”.

W rozdziale 10 doktorant opisuje kolejne wyzwanie, jakie podjął w swojej pracy – wytworzenie ogniwa perowskitowego, swoje próby modyfikacji przedniej i tylnej elektrody, oraz domieszkowania CSA absorbera, wreszcie zastosowanie tlenku aluminium jako ochronnej powłoki hermetyzującej. Niektóre z tych prób skończyły się niepowodzeniem, ale

mają mimo to znaczenie dla przyszłych dociekań. Pomiary parametrów fotowoltaicznych ogniw udowodniły, że domieszkowanie warstwy absorbera za pomocą CSA w ilości ok. 1 mg/ml ma pozytywny wpływ na wydajność i stabilność ogniw. Potwierdzone zostały w ten sposób wcześniejsze wnioski, że absorber z CSA ma lepsze własności optoelektroniczne ze względu na większe ziarna. Pozytywny rezultat dało też zastosowanie tlenku aluminium jako warstwy ochronnej. Mam tylko wątpliwość, do jakiego stopnia są wiarygodne wyniki IV, a więc także wartości parametrów fotowoltaicznych, jeśli wziąć pod uwagę typowe dla tych ogniw zjawisko histerezy, czyli różnym przebiegu krzywych w zależności od kierunku i szybkości zmian przykładanego napięcia.

Podsumowując, mgr Adam Wincukiewicz wykonał ogromną pracę samodzielnego opanowania zawłości technologii, w przypadku której pozytywny rezultat (jak w większości technologii) zależy od dopracowania wielkiej ilości drobnych szczegółów. Praca technologa jest zajęciem często żmudnym i niewdzięcznym, wiele prób okazuje się być ślepą uliczką. Doktorant nie zrażał się niepowodzeniami i w swojej pracy udokumentował zarówno sukcesy jak i porażki, dzięki czemu stanowi ona cenne źródło informacji dla kolejnych badaczy. Niezaprzeczalnym sukcesem tej pracy jest otrzymanie materiałów, które mogą stanowić bazę do dalszego rozwoju ogniw perowskitowych. Wysoko oceniam umiejętności Doktoranta w zakresie wykorzystania różnych komplementarnych metod badawczych do charakteryzacji próbek. Z wyników wyciągał dobrze uzasadnione wnioski, świadczące o głębokim zrozumieniu samych metod, ich możliwości i ograniczeń. Na uwagę zasługuje także wszechstronność Doktoranta. Nie tylko opanował tajniki "mokrej chemii" oraz wielu metod badawczych, ale zaprezentował również umiejętności inżynierskie konstruując komorę klimatyczną, oraz informatyczne, pisząc własne programy do sterowania eksperymentem i opracowania danych.

Dysertacja mgr Adama Wincukiewicza zawiera w dużej części eksperymentalne potwierdzenia koncepcji i wyników znanych z literatury, ale są też całkowicie oryginalne elementy np. udowodnienie, że kwas kamforosulfonowy wywiera korzystny wpływ na jakość absorbera. Oryginalne są także eksperymenty z obserwacją *in situ* widm fotoluminescencji zarówno w trakcie wzrastania perowskitów jak i w trakcie poddawania ich stresowi środowiskowemu. Wytworzenie materiałów quasi-3D oraz zademonstrowanie ich unikalnych własności to również jeden z oryginalnych wyników tej pracy. Część badań opisanych w dysertacji zostało już opublikowane w trzech artykułach, z których dwa pojawiły się w

czasopismach o dużej renomie. Oprócz tego ma on publikacje dokumentujące jego aktywność w innych projektach badawczych.

W konkluzji uważam że praca doktorska mgr Adama Wincukiewicza spełnia wszystkie wymagania zwyczajowe i formalne (Art. 187 Ustawy *Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce* z dn. 20 lipca 2018 r. z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie p. mgr Adama Wincukiewicza do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora. Aktualna tematyka, umiejętności eksperymentalne wsparte intuicją badawczą, głęboka znajomość przedmiotu badań, wnikliwa analiza wyników, którą zademonstrował Autor rozprawy skłaniają mnie do zgłoszenia wniosku o wyróżnienie tej pracy. Na moją wysoką ocenę nie mają wpływu drobne zastrzeżenia i wątpliwości, którym dałam wyraz w tej recenzji. Jestem zawsze pełna podziwu dla osób, które pracują w obszarze technologii, uważając że mrówcza praca w tej dziedzinie w odbiorze środowiska fizyków jest niesłusznie mniej doceniana niż osiągnięcia w badaniach dotyczących bardziej wyrafinowanych zagadnień. Cierpliwe wytyczanie nowych ścieżek rozwoju i zamykanie ślepych uliczek to jest to co doceniam w tej pracy najbardziej.

