

Recenzja rozprawy doktorskiej p.t. “*Dimensionality and composition modifications for highly efficient and durable perovskite solar cells*” (Modyfikacje wymiarowości i składu dla wysokowydajnych i stabilnych ogniw perowskitowych) **mgr. Adama Wincukiewicza.**

Ogniwa fotowoltaiczne na bazie hybrydowych materiałów o strukturze perowskitu są niezwykle ważne ze względu na potencjalne zastosowania, przede wszystkim jako ekologiczne źródła elektryczności. Jakkolwiek ich rozwój jest bardzo szybki, to jednym z podstawowych problemów, utrudniających ich efektywną komercjalizację stanowi problem ich niestabilności i bardzo szybkiej degradacji. Praca doktorska Pana mgr. Adama Wincukiewicza, wykonana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem Pani Profesor dr. hab. Marii Kamińskiej, oraz Pana dr. Jacka Jasińskiego z Uniwersytetu w Luisville (USA), dotyczy zagadnień związanych z tą tematyką.

Praca doktorska mgr. Adama Wincukiewicza jest wykonana w postaci rozprawy napisanej w języku angielskim (z polskim streszczeniem), częściowo bazującej na publikacjach, które już się ukazały drukiem w czasopiśmie naukowych. Składa się z 10 rozdziałów merytorycznych, przy czym rozdziały 1-3 stanowią wstęp, z przeglądem zagadnień badanych w pracy, rozdział 4-ty opisuje stosowane metody badawcze, zaś rozdziały 5-10 przedstawiają uzyskane wyniki badań. Pozostałe rozdziały 11 – 15 zawierają podsumowanie pracy, listę publikacji autora, listę rysunków i tabel, oraz listę 214 odnośników literaturowych.

Przede wszystkim chcę podkreślić, że Autor rozprawy podjął się trudnego zadania poprawienia metod wytwarzania oraz zmniejszenia degradacji w hybrydowych strukturach perowskitowych. Jednocześnie jest to niezwykle ważne w tej dziedzinie, co uzasadnia zajmowanie się tym tematem, i co może znacznie przyczynić się do oczekiwanego sukcesu w komercjalizacji tego typu struktur i materiałów. To może mieć bardzo istotny wpływ na zdecydowane poszerzenie możliwości aplikacyjnych ogniw perowskitowych.

Pierwsze trzy rozdziały pracy, będące wstępem do omawianych dalej wyników badań, dotyczą wprowadzenia do urządzeń fotowoltaicznych, ich budowy i metod wytwarzania. Następnie autor rozprawy omawia materiały perowskitowe i ich zastosowanie do komórek słonecznych (solar cells), a następnie prezentuje, jakiego typu problemy i zagadnienia będzie podejmował do badań. Rozdziały te pokazują, że Pan Wincukiewicz posiada bardzo dobre

rozeznanie zarówno w zakresie danych historycznych, które dotyczą urządzeń fotowoltaicznych na bazie hybrydowych materiałów perowskitowych jak i też bardzo dobrze orientuje się w problemach, które napotyka ich rozwój.

Wśród zagadnień, które Autor podjął należy proces tworzenia warstw perowskitowych i używania przy wytwarzaniu warstw tzw. antyrozpuszczalników, wpływ odpowiednich dodatków do prekursorów, a następnie wpływu domieszki tlenu, oraz wpływu wilgotności na wytwarzane warstwy, następnie modyfikacji struktury warstw w strukturach komórek słonecznych, tj. modyfikacji warstw transportu elektronowego i dziurowego. Wszystkie te działania są bardzo ważne zarówno do polepszenia wydajności badanych ogniw jak i wydłużenia ich trwałości.

W rozdziale 4. Pan Wincukiewicz opisuje stosowane metody i układy badawcze, a także opisuje swój wkład w technologie przygotowywania struktur, i stosowane techniki badawcze. W szczególności Doktorant przygotował odpowiedni program MATLAB dla pomiarów charakterystyk I-V badanych struktur, oraz skonstruował komorę klimatyzacyjną do badań wpływu wilgotności i temperatury na degradację struktur ogniw słonecznych. Znakomicie świadczy to o jego umiejętnościach eksperymentalnych.

W kolejnych rozdziałach są opisane kolejno wyniki badań wytworzonych struktur w kierunkach opisanych powyżej. W rozdziale 5. Doktorant opisuje badania wpływu morfologii warstw perowskitowych i struktury krystalicznej. M.in. był badany wpływ różnych antyrozpuszczalników na morfologię wytwarzanych warstw, oraz częściowego zastąpienia jodu bromem. Interesujące wyniki dało uzyskanie struktur warstwowych perowskitów, jakkolwiek niewiele się różniących od materiałów całkowicie trójwymiarowych.

W rozdziale 6. P. Wincukiewicz przedstawia badania dynamiki tworzenia warstw, wpływu domieszkowania bromem, oraz wpływu domieszkowania kwasem kamforosulfonowym (CSA). Jak się okazało, domieszkowanie tym kwasem poprawiało właściwości struktur. Wnioski te wynikały ze m. in. stosowania metody pomiaru luminescencji „in situ”, w czasie wzrostu struktur. Zastosowanie tej techniki do badań wydaje mi się być bardzo ciekawym i właściwym dla uzyskania znaczących wyników.

W kolejnym rozdziale 7 Autor badał struktury MAPI oraz struktury z mieszanymi perowskitami z chlorem pod kątem ich stabilności. Pan Wincukiewicz zsyntetyzował te struktury i dokonał ich charakteryzacji. Zgodnie z uprzednimi badaniami, tlen jest podstawową przyczyną rozkładu perowskitów, i jego dyfuzja zależy od ilości wakansji w wytworzonych strukturach. Dodanie chloru najprawdopodobniej redukuje ilość wakansji i przyczynia się do polepszenia stabilności tego materiału, co zostało potwierdzone w badaniach Autora. Zgodnie

z tymi badaniami, domieszka chloru wydłuża czas stabilności struktur MAPbI₃ prawie trzykrotnie, co jest bardzo interesującym wynikiem, jakkolwiek szczegóły mechanizmów degradacji ciągle pozostają niejasne. W moim przekonaniu, jest to jeden z najważniejszych wyników w pracy Doktoranta.

W kolejnym rozdziale 8. Doktorant zajmuje się wpływem wilgotności na struktury badanych różnych rodzajów perowskitów i porównaniu z najlepszymi materiałami trójwymiarowymi. Badania były prowadzone przy pomocy różnych technik, w tym fotoluminescencji. Jednym z uzyskanych ważnych wyników jest zauważenie przynajmniej częściowej odwracalności procesu „uwadniania” struktur, a także pokazanie, że quasi-trójwymiarowe struktury perowskitów hybrydowych są znacznie bardziej odporne na wilgotność.

Doktorant badał również długoterminową stabilność struktur perowskitowych, jak rozumiem, w skonstruowanej przez Niego komorze klimatycznej. Głównym wnioskiem wynikającym z tych badań było pokazanie, że perowskity quasi-trójwymiarowe degradują się znacznie wolniej niż ich trójwymiarowe odpowiedniki. Badania te były prowadzone w długoczasowym zakresie aż do około 4 miesięcy.

Końcowy merytoryczny rozdział 10. opisuje badania perowskitowych komórek fotowoltaicznych mające na celu zwiększenie ich wydajności i stabilności. Doktorant podkreśla, że nie wszystkie sprawdzane działania były tutaj skuteczne, np. próba wykorzystania efektów plazmonicznych poprzez położenie nanokropek złota w rzeczywistości skutkowałą zmniejszeniem wydajności ogniw, ale inne działania, jak np. pokrycie górną warstwą z Al₂O₃ w procesie nakładania warstw atomowych (ALD), która dawała izolowała strukturę od dostępu tlenu i wilgotności, radykalnie zwiększały stabilność struktur w porównaniu ze strukturami bez takiego pokrycia.

W rozdziale 11 znajduje się syntetyczne podsumowanie pracy.

Praca doktorska mgr. Wincukiewicza jest moim zdaniem bardzo dobra. Imponujący jest zakres badanych zagadnień, mających na celu zarówno zwiększenie wydajności struktur hybrydowych perowskitów jak i zmniejszenie wpływu ich degradacji. Podjęte działania badawcze dotyczą badań wpływu krytycznych parametrów mających znaczenie dla tych materiałów i ich potencjalnych zastosowań. Od rozwiązania tych problemów w zakresach długoczasowych, zależy ewentualny komercyjny sukces ogniw perowskitowych.

Doktorant wykazał się znakomitymi umiejętnościami, zarówno w doborze metod badawczych, przygotowywaniu struktur do badań, wykonywaniu pomiarów, konstrukcji urządzeń, jak i tworzeniu oprogramowania dla zbierania danych i opracowywaniu wyników.

Cześć badań została przeprowadzona podczas długoterminowego pobytu Doktoranta w USA, który w moim przekonaniu został znakomicie wykorzystany badawczo przez p. Wincukiewicza.

Wyniki badań zostały już przynajmniej częściowo opublikowane, w tym w też w bardzo dobrych czasopismach o wysokim współczynniku wpływu, w postaci 6 publikacji. Oceniam to jako bardzo dobry wynik publikacyjny, wszystkie te publikacje dotyczą badań prezentowanych w pracy doktorskiej. Pan Wincukiewicz jest pierwszym autorem w trzech z nich, w tym jednej w opublikowanej w renomowanym czasopiśmie Solar Energy Materials and Solar Cells.

Na podkreślenie zasługuje bardzo staranna edycja pracy, jej bardzo przemyślana struktura, zawierająca oprócz prezentowanych wyników także syntetyczne podsumowania na końcu każdego z rozdziałów. Rozdziały wstępne są jasno i precyzyjnie sformułowane, a całość ma też duże znaczenie dydaktyczne.

W moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr. Adama Wincukiewicza spełnia w całości warunki określne Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.), niezbędne dla uzyskania stopnia naukowego doktora fizyki i niniejszym wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów postępowania.

Jednocześnie składam wniosek o wyróżnienie tej rozprawy, z powodów które opisałem w poprzedzających paragrafach, jak i biorąc pod uwagę jej zakres merytoryczny, jej dogłębność, oraz opublikowanie wyników w bardzo dobrych czasopismach naukowych. Oceniam tę pracę jako bardzo dobry przykład znakomicie wykonanej pracy badawczej, podsumowanej bardzo wartościową syntezą. Wnioski uzyskane w trakcie przygotowywania tej pracy mogą się okazać także bardzo przydatnymi w trakcie dalszych badań. Na podkreślenie zasługuje też, że Autorowi udało się w szeregu przypadków uzyskać znaczące polepszenie właściwości badanych materiałów i struktur.

