



Wrocław, 8 sierpnia 2023r.

Prof. Robert Kudrawiec
Katedra Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska
ul. Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław
Tel.: +48 723 645 481, Fax: +48 71 328 36 96
e-mail: robert.kudrawiec@pwr.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr Adama Wincukiewicza
zatytułowanej „Dimensionality and composition modifications for highly
efficient and durable perovskite solar cells” wykonanej pod opieką prof. Marii
Kamińskiej i dr Jacka Jasińskiego**

Praca doktorska Pana mgr Adama Wincukiewicza jest pracą eksperymentalną z fizyki ciała stałego, napisana jest w języku angielskim i jej przedmiotem są hybrydowe organiczno-nieorganiczne perowskity oraz ogniwa fotowoltaiczne wykonane na ich bazie.

Przez ostatnie lata hybrydowe organiczno-nieorganiczne perowskity cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem w środowisku chemików, fizyków oraz naukowców zajmujących się inżynierią materiałową. Siłą napędową tych badań są zastosowania tego typu materiałów w ogniwach fotowoltaicznych, a ostatnio w emiterach światła. Wyraźnie widać, że z czasem coraz więcej naukowców zaczyna zajmować się tą tematyką, publikowanych jest coraz więcej prac i badanych jest coraz więcej aspektów od syntezy poprzez procesy degradacji włączając w to różne metody badawcze. Dużym wyzwaniem jest powtarzalność uzyskanych wyników, która jest bezpośrednio związana ze stabilnością perowskitów samych w sobie oraz ogniw fotowoltaicznych wykonanych na ich bazie. W związku z tym szeroki nurt badań w tej tematyce dotyczy zrozumienia procesów degradacji w tego typu materiałach/strukturach oraz opracowania metod poprawy ich stabilności oraz zabezpieczania ogniw fotowoltaicznych przed degradacją wywołaną tlenem i parą wodną pochodzącą z powietrza. Niniejsza dysertacja poświęcona jest właśnie takim aspektom, które są bardzo ważne dla przyszłego wykorzystania perowskitów w przyrządach półprzewodnikowych.

Rozprawa ta składa się z dziesięciu rozdziałów i podsumowania, z czego rozdziały 5-10 przedstawiają oryginalne wyniki uzyskane przez doktoranta lub przy udziale doktoranta, a rozdziały 1-4 wprowadzają czytelnika do tematyki dysertacji i obejmują: rozdział 1 – wprowadzenie do zagadnienia ogniw fotowoltaicznych; rozdział 2 – wprowadzenie do perowskitów oraz ogniw fotowoltaicznych na bazie perowskitów; rozdział 3 – sformułowanie aktualnych problemów i wyzwań dla tematyki podjętej w niniejszej dysertacji; rozdział 4 – opis metodologii badań, a w



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Wrocław University
of Science and Technology
Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Account

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



tym opis metody syntezy próbek oraz zastosowanych metod badawczych. Podsumowując te cztery rozdziały wprowadzające czytelnika w tematykę dysertacji uważam, że czyta się je bardzo dobrze, w odpowiednich miejscach doktorant odsyła czytelnika do odpowiedniej literatury, a jej dobór jest właściwy i świadczy o bardzo dobrej znajomości literatury przedmiotu. W przypadku rozdziału dotyczącego wprowadzenia do perowskitów oraz ogniw fotowoltaicznych na ich bazie literatura jest tak obszerna, że nie patrzę na ten rozdział jako na podsumowanie i syntezę całej wiedzy z tego obszaru, a jedynie wprowadzenie zagadnień niezbędnych do zrozumienia wyników uzyskanych przez doktoranta. Dlatego uważam, że balans pomiędzy długością opisu oraz zawartością informacji potrzebnych do zrozumienia wyników przedstawionych w głównej części rozprawy jest dobrze wyważony. Podobnie uważam o rozdziale 3, który poświęcony jest sformułowaniu wyzwań i problemów do badań. W tym miejscu chciałbym jeszcze podkreślić, że artykułów na temat perowskitów przybywa z miesiąca na miesiąc ponad 500 i wiele z nich dotyczy aspektów poruszanych w niniejszej dysertacji. Stan wiedzy w tej tematyce na początku doktoratu był zdecydowanie uboższy niż na jego końcu. W budowanie tej wiedzy zaangażowanych było wiele grup badawczych z wiodących ośrodków naukowych. Uważam, że trzeba o tym pamiętać doszukując się hipotezy badawczej oraz celu badań, a także patrząc na wyniki przedstawione w niniejszej dysertacji. Uważam, że podjęty problem należy do tych w których plany badawcze trzeba na bieżąco korygować i chciałbym usłyszeć podczas obrony jak to wyglądało w tym wypadku.

Odnosząc się do zawartości rozprawy opisanej w rozdziałach 5-10 uważam, że doktorant uzyskał dużo interesujących wyników, które stanowią istotny wkład do literatury przedmiotu. Część z tych wyników została opublikowana, a lista publikacji związanych z niniejszą rozprawą (sześć pozycji z czego w trzech doktorant jest pierwszym autorem) przedstawiona jest na końcu dysertacji. W niniejszej recenzji odniosę się wyłącznie do rozprawy ponieważ ona stanowi dzieło doktoranta, które ma być ocenione.

W rozdziale 5 doktorant dowiódł, że opanował metodę syntezy perowskitów oraz ich modyfikacji, która lepiej lub gorzej zmienia morfologię filmów perowskitowych i wpływa na ich właściwości strukturalne i optyczne. W rozdziale 6 doktorant przedstawił badania dynamiki krystalizacji perowskitów wykorzystując do tego celu pomiary fotoluminescencji *in-situ* podczas formowania się filmów perowskitowych. Na podstawie analizy położenia spektralnego piku fotoluminescencji, jego szerokości połówkowej oraz intensywności doktorant był w stanie wnioskować o zmianach wielkości ziaren krystalicznych i innych procesach podczas syntezy MAPI z różnymi dodatkami. W ten sposób wywnioskował, że dodanie kwasu kamforowego (camphorsulfonic acid (CSA)) sprzyja wzrostowi większych ziaren w materiale końcowym i czas wzrostu w próbkach domieszkowanych CSA jest znacznie dłuższy w porównaniu z perowskitami bez tego dodatku, co wskazuje na wolniejszą krystalizację.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Wrocław University
of Science and Technology
Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Account

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



W rozdziale 7 doktorant opisał badania wpływu tlenu na stabilność warstwy MAPI oraz MAPI z chlorem. Do tego celu wykorzystał spektroskopię XPS oraz XRD, które są metodami uzupełniającymi się stąd, że XPS jest techniką powierzchniową, natomiast XRD próbkuję całą grubość filmu perowskitowego. W badaniach tych zaobserwowano, że kinetyka procesów związanych z dyfuzją tlenu do obszaru podpowierzchniowego jest szybsza w przypadku pomiarów XPS niż procesów degradacji mierzonych metodą XRD oraz wywnioskowano, że procesy te są ze sobą powiązane. Ostatecznie badania te pokazały, że dyfuzja tlenu prowadzi do degradacji perowskitu ale dokładny mechanizm reakcji redukcji ołowiu towarzyszącej degradacji perowskitu wciąż nie jest w pełni zrozumiany. Warto tutaj zaznaczyć, że literatura na ten temat jest bardzo obszerna i wielu wypadkach wytłumaczenia mechanizmu degradacji są ze sobą sprzeczne. Doktorant przy dyskusji tych wyników pominął sporo pozycji literaturowych i stąd mocno ograniczył dyskusję. To może budzić pewien niedosyt ale z drugiej strony wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale jedynie pokazują, że tlen jest odpowiedzialny za degradację i nie rozstrzygają jaki jest mechanizm degradacji. Dlatego mój komentarz tutaj nie jest krytyczny ale chciałbym usłyszeć podczas obrony jaki mechanizm degradacji wywołanej tlenem jest najbardziej prawdopodobny w opinii doktoranta.

W rozdziale 8 przeanalizowano filmy nowych quasi 3 wymiarowych (3-dimensional (3D)) perowskitów pod kątem ich wrażliwości i wykazano, że wilgotne powietrze indukuje przegrupowanie struktury krystalicznej perowskitu. To powoduje, że tego typu perowskity są stabilniejsze niż ich odpowiedniki 3D. Doktorant tłumaczy to tym, że podczas powolnych procesów dyfuzji wody z PbI_2 , który jest produktem rozkładu perowskitu, tworzy się warstwa powierzchniowa, która zabezpiecza ziarno perowskitu przed dalszą degradacją. Stąd quasi-3D perowskity wolniej się degradują jak wykazano w rozdziale 9 gdzie przedstawiono badania starzeniowe dla tego rodzaju perowskitów oraz ich odpowiedników 3D.

Ostatni rozdział dysertacji poświęcony jest perowskitowym ogniom fotowoltaicznym ponieważ one są nadrzędnym celem przedstawionych badań. Przy przejściu od materiału aktywnego do pełnego ogniwa fotowoltaicznego pojawia się wiele dodatkowych wyzwań związanych z optymalizacją warstwy ETL i HTL, zabezpieczaniem ogniwa przed tlenem i wilgocią z powietrza, itd. W niniejszym rozdziale doktorant wykazał, że potrafi wytworzyć działające ogniwo fotowoltaiczne oraz potrafi je modyfikować. Dodatkowo zademonstrował, że pokrycie takiego ogniwa warstwą Al_2O_3 naniesioną metodą ALD zabezpiecza je przed degradacją. Uważam, że jest to bardzo ważny rozdział w niniejszej dysertacji, który dowodzi, że doktorant opanował metodę syntezy perowskitów oraz wytwarzania ogniw fotowoltaicznych wykonanych na ich bazie.

Podsumowując całość dysertacji nie mam najmniejszych wątpliwości, że doktorant w niniejszej rozprawie jednoznacznie dowiódł, że nie tylko posiada ogólną wiedzę teoretyczną w tej tematyce oraz dyscyplinie nauki fizyczne, która jest



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Wrocław University
of Science and Technology
Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Account
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Wrocław University of Science and Technology

Department of Semiconductor Materials Engineering

wymagana do uzyskania stopnia doktora, ale również potrafi tą wiedzę przełożyć na praktykę czego dowodem są działające ogniwa fotowoltaiczne wytworzone na bazie badanych perowskitów. Należy tutaj również podkreślić, że podjęta tematyka nie jest niszowa, zajmują się nią bardzo dobre grupy badawcze we wiodących ośrodkach naukowych i w związku z tym nie jest łatwa pod tym względem aby „zaistnieć” ze swoimi badaniami w środowisku naukowym. Na podstawie niniejszej dysertacji wnioskuję, że doktorant był jednym z pionierów w tej tematyce w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego co należy dodatkowo wziąć pod uwagę przy ocenie jego wkładu w przedstawione badania. Wyniki, które uzyskał lub powstały przy jego współudziale zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach (*Science Advances*, *Electrochemical Acta*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, ...) i są już cytowane ponad 20 razy. Dowodzi to tego, że mimo krótkiego czasu od publikacji tych wyników są one już dostrzegane przez środowisko naukowe i stanowią istotny wkład do literatury przedmiotu. Chciałbym również podkreślić, że niniejsza dysertacja jest bardzo dobrze zredagowana (znaleziono przeze mnie literówki i uwagi co do sformułowań są bardzo nieliczne i podane są na końcu niniejszej recenzji).

Podsumowując, uważam że rozprawa doktorska Pana Adama Wincukiewicza spełnia wszystkie wymagania stawiane przez ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) oraz zwyczajowo przyjęte kryteria w środowisku fizyki ciała stałego. W niniejszej rozprawie Pan Wincukiewicz dowiódł, że posiada ogólną wiedzę z fizyki ciała stałego na wysokim poziomie, jego dzieło jest oryginalne, a on sam jest gotowy do samodzielnego prowadzenia badań. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgra Adama Wincukiewicza do publicznej obrony niniejszej rozprawy oraz wnioskuję o jej wyróżnienie.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy:

W wielu wypadkach doktoraty z obszaru półprzewodników (tj. obszaru na którym mocno „ciąży” aspekt utylitarny) kończą się stwierdzeniem, że uzyskane wyniki będą miały znaczenie dla przyrządów półprzewodnikowych. W tym wypadku mamy do czynienia z sytuacją w której ogniwa fotowoltaiczne powstały praktycznie od zera i uważam, że powinno to być odpowiednio docenione. Deficyt tego typu badań w Polsce powoduje, że mimo liczego środowiska naukowego zajmującego się półprzewodnikami aspekt utylitarny tych materiałów nie jest w pełni wykorzystany dla rozwoju gospodarki. W tym kontekście osiągnięcie naukowe przedstawione w niniejszej dysertacji ma rangę zasługującą na wyróżnienie. Uważam, że są to jedne z pionierskich badań z obszaru perowskitowych ogniw fotowoltaicznych w naszym kraju.

R. Kudrawiec

Robert Kudrawiec



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Wrocław University
of Science and Technology
Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Account
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Wrocław University of Science and Technology

Department of Semiconductor Materials Engineering

Uwagi redakcyjne:

Strona 17: Zapis ' $\dots 10^{22-23} \text{cm}^{-3} \dots$ ' w mojej opinii jest dość niefortunny i zdecydowanie jestem za zapisem ' $\dots 10^{22} - 10^{23} \text{cm}^{-3} \dots$ '

Strona 28: Nieczytelne fonty na rysunku. Może ten rysunek lepiej by było obrócić o 90 stopni.

Strona 65: Nie czytelne fonty na rysunku.

Strona 67: Brakuje skali na zdjęciach SEM oraz transformacie.

Strona 118: W zdaniu '*...crystallized in the tetragonal structure.*' dodał bym na końcu, że w temperaturze pokojowej aby być precyzyjnym. Doktorant z pewnością wie, że są to związki, które w niskiej temperaturze są w strukturze ortorombowej, ze wzrostem temperatury przechodzą do struktury tetragonalnej, a w wyższych temperaturach występują w strukturze kubicznej. Dlatego warto tutaj być precyzyjnym.

Strona 125 i inne: '45%RH' oraz podobne zapisy jest bez spacji, a na innych stronach ze spacją. Powinno to być ujednolicone i powinien być zapis ze spacją.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Wrocław University
of Science and Technology

Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Account

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434