

Dr hab. Jakub Rysz
Wydział Fizyki Astronomii
Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Jagielloński
Ul. Łojasiewicza 11
30-348 Kraków



Kraków, 29.07.2019 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana magistra inżyniera Damiana Głowienki
pt. „Electrical properties of organic and perovskite systems used in solar cells”.

Dysertacja Pana magistra inżyniera Damiana Głowienki przygotowana, pod kierunkiem dr hab. Jędrzeja Szmytkowskiego prof. PG dotyczy ważnego z aplikacyjnego punktu widzenia problemu czyli zjawisk zachodzących wewnątrz warstw aktywnych ogniw słonecznych III generacji.

Układ rozprawy jest typowy, rozpoczyna ją wprowadzenie, którego celem jest przybliżenie czytelnikowi problematyki związanej z wykorzystaniem energii słonecznej, podstawowych parametrów ogniw słonecznych oraz zasady działania dwóch rodzajów urządzeń fotowoltaicznych będących przedmiotem badań Autora czyli ogniw perowskitowych oraz organicznych. Na końcu tego rozdziału podane są główne cele rozprawy oraz cele szczegółowe omawiane w poszczególnych rozdziałach pracy. Celem ogólnym pracy jest oczywiście zrozumienie zjawisk wpływających na parametry ogniw słonecznych cele szczegółowe to:

- opis procesu anihilacji ekscytonów w warstwie aktywnej organicznych ogniw słonecznych;
- opis zjawisk zachodzących w ogniwach perowskitowych w wysokich i niskich temperaturach;
- zrozumienie wpływu rekombinacji powierzchniowej zachodzącej na granicy między warstwą transportującą dziury a warstwą perowskitową;
- wyjaśnienie różnicy w wydajnościach ogniw z mieszanym podwójnym kationem, do tworzenia których wykorzystane zostały różne związki zawierające jony bromu.

Każdemu z wymienionych powyżej problemów Autor poświęca oddzielny rozdział. Całość pracy uzupełnia streszczenie (również w języku polskim), podsumowanie oraz spis literatury.

Rolę typowego dla prac doświadczalnych rozdziału „Experimental” pełni w dysertacji rozdział drugi, który opisuje najważniejsze narzędzie badawcze wykorzystane w pracy czyli model teoretyczny służący autorowi do symulacji zjawisk obserwowanych w rzeczywistych ogniwach. Model ten wychodzi od jednego z fundamentalnych równań elektromagnetyzmu czyli równania Poissona i jest następnie rozbudowywany o kolejne zjawiska takie jak transport ładunku, transport jonowy oraz zjawiska typowe dla układów elektrooptycznych czyli generacja, transport i dysocjacja ekscytonów, czy różne przypadki rekombinacji. Każde z tych zjawisk wprowadza do modelu dodatkowe równanie, a cały ich zestaw jest rozwiązywany numerycznie z odpowiednimi warunkami brzegowymi. Autor podał również sposób dyskretyzacji oraz skalowania wielkości wykorzystywanych w obliczeniach. Całość opracowanego kodu udostępniona jest przez repozytorium GitHub. W ostatnim podrozdziale czytelnik znajdzie przekonującą weryfikację zaproponowanego modelu.

Rozdział trzeci poświęcony jest zjawiskom zachodzącym w ogniwach organicznych zbudowanych z mieszaniny PTB7-Th:PC70BM, przy czym Autor skupia się głównie na problemie oddziaływania ekscytonów z nośnikami ładunku. Analiza prowadzona jest tak aby znaleźć zależności między procesami ekscytonowymi, a parametrami ‘statycznymi’ opisującymi właściwości ogniw takimi jak wydajność, współczynnik wypełnienia, napięcie w obwodzie otwartym oraz prąd zwarcia jak również opisać dynamikę zmian zachodzących w warstwie aktywnej ogniwa. Wielkości opisujące właściwości materiałów budujących ogniwo poddane baniom w symulacjach pochodzą z literatury.

W rozdziale czwartym Pan Damian opisuje właściwości ogniwa perowskitowego ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) w dwóch różnych temperaturach 80K oraz 295K (dwóch różnych fazach krystalograficznych), oraz przedstawia wyniki badań nad przewodnictwem jonowym w badanym układzie. W rozdziale tym prezentowane są zarówno wyniki symulacji bazujących na parametrach literaturowych dotyczących fazy nisko- (orto rombowej) i wysokotemperaturowej (tetragonalnej) oraz rezultaty badań przewodnictwa jonowego wykonanych przez Autora.

Rozdział piąty opisuje wpływ rekombinacji międzyfazowej zachodzącej na powierzchni rozgraniczającej warstwę absorbera perowskitowego oraz warstwy transportowej dziur (HTL). Jest to rozdział, w którym Autor połączył badania eksperymentalne z prowadzonymi przez siebie symulacjami. W wyniku tego połączenia otrzymał przekonujący opis wyjaśniający zmianę parametrów ogniwa z warstwą transportującą dziury wykonaną z Cu:NiOx oraz Cu:NiOx z dodatkową warstwą PTAA. Różnice te wynikają z istnienia tak zwanej „martwej warstwy”, w której bardzo efektywnie zachodzi rekombinacja powierzchniowa.

Ostatni szósty rozdział dotyczy badań nad ogniwami perowskitowymi z mieszanym podwójnym kationem, do tworzenia których wykorzystano trzy różne związki (PbBr_2 , FABr , CsBr) jako źródła jonów Br. Badania eksperymentalne pokazały, że mimo iż uzyskane warstwy pod wieloma względami (skład chemiczny, struktura krystalograficzna, właściwości optyczne) były identyczne to ogniwa przygotowane na bazie tych trzech związków różniły się wydajnością. Jako przyczynę Autor wskazuje różnicę w wielkości cząstek koloidów prekursora służącego do tworzenia warstwy perowskitu, co przekłada się później na wielkość ziaren. Wielkość ziaren ma wpływ na ilość stanów pułapkowych, co jak wykazały prezentowane w rozdziale symulacje, ma bezpośredni wpływ na parametry wytwarzanych ogniw.

We wszystkich prezentowanych przypadkach uzyskane numerycznie wyniki dobrze odtwarzały przebiegi rzeczywistych krzywych prądowo-napięciowych symulowanych układów. Jest to moim zdaniem istotny rezultat świadczący o jakości zaproponowanego modelu, jednocześnie jego elastyczność pozwoliła Autorowi na skupienie się w poszczególnych studiowanych przypadkach na istotnych z punktu widzenia prowadzonych badań zjawiskach. Oprócz parametrów makroskopowych wyniki obliczeń dostarczały rozkładów pól wewnątrz ogniwa, fotoprądów elektronowych i dziurowych czy na przykład ilości ekscytonów, a więc parametrów trudno mierzalnych lub wręcz nieosiągalnych metodami eksperymentalnymi. Takie połączenie metod doświadczalnych i modelowania teoretycznego dostarcza dodatkowych informacji na temat zjawisk zachodzących w warstwach ogniw słonecznych poszerzając z jednej strony naszą wiedzę na temat ich działania, a z drugiej strony wskazując drogi optymalizacji procesu produkcji, co może przyczynić się do sukcesu aplikacyjnego cienkowarstwowych urządzeń fotowoltaicznych.

Wspomniana wcześniej zgodność makroskopowych parametrów ogni w pochodzących z eksperymentu i symulacji była oczywiście wynikiem dopasowania niektórych mikroskopowych parametrów modelu. Mój największy niepokój budzi przypadek opisany w rozdziale trzecim, gdzie Autor analizuje pracę ogniwa słonecznego przygotowanego na bazie mieszaniny związków organicznych. Jakość dopasowania krzywych prądowo-napięciowych uzyskanych w symulacjach jest oczywiście bardzo dobra, ale mam wrażenie że nieco sztuczna. Z licznych prac eksperymentalnych wiadomo, że o wydajności organicznych ogni słonecznych decyduje przestrzenne rozłożenie domen donora i akceptora. Biorąc pod uwagę, że stosowany model jest jednowymiarowy spodziewałem się, rozpoczynając lekturę tego rozdziału, że symulacje będą prowadzone dla układu warstwowego tak aby można było zaobserwować zjawiska zachodzące na granicy między domenami donora i akceptora.

Rozprawa zredagowana jest bardzo dobrze: dobry język angielski, logiczny tok wyводу, czytelne schematy i wykresy oraz zdjęcia wysokiej jakości ułatwiają jej zrozumienie. Jako pewien mankament można wskazać, iż czytając analizy niektórych wyników eksperymentów czy symulacji należało sięgać kilka stron wcześniej aby obejrzeć omawiane wykresy. Spis skrótów i użytych symboli mógłby również ułatwić czytanie pracy. Z obowiązku wspomnę jeszcze tylko o pewnej niekonsekwencji w nazewnictwie. Prezentując rozkłady przestrzenne niektórych parametrów dla szczególnych warunków pracy układu Autor stosuje w niektórych rozdziałach nomenklaturę „open circuit voltage” (np. podpis pod rysunkiem 3.5) a raz „open circuit” (np. podpis pod rysunkiem 4.5). Wydaje się, że ta druga forma „open circuit” czy „short circuit” jest bardziej poprawna, jako że donosi się do warunków pracy obwodu. Wspomniane powyżej uwagi krytyczne w żaden sposób nie umniejszają mojej wysokiej ogólnej oceny pracy.


Przedstawione w dysertacji wyniki prezentowane były w czterech pracach opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych (*Chemical Physics*, *Acta Physica Polonica*, *Solid State Sciences* oraz *Semiconductor Science and Technology*) oraz w dwóch manuskryptach, jeden wysłany, jeden w trakcie przygotowania. We wszystkich przypadkach Pan Damian jest pierwszym autorem. Swoje wyniki Doktorant prezentował również w postaci pięciu plakatów i jednego wystąpienia ustnego na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona rozprawa spełnia wszelkie wymogi ustawowe i zwyczajowe, stawiane pracom doktorskim, a zaprezentowany w niej materiał stanowi nowość naukową. Zatem wnoszę do Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Damiana Głowienki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoką jakość merytoryczną przedłożonej rozprawy, ciekawe i istotne dla rozwoju dziedziny ogniw słonecznych III generacji wyniki o dużym potencjale aplikacyjnym, w szczególności:

- opracowanie i zaimplementowanie modelu pozwalającego na symulację pracy rzeczywistych układów cienkowarstwowych ogniw słonecznych
- wyjaśnienie mechanizmu strat w ogniwach jakie występują na granicach między warstwą absorbera a warstwą transportową dziur, na której zachodzi rekombinacja powierzchniowa
- pokazanie i wyjaśnienie różnic w wydajnościach ogniw z mieszanym podwójnym kationem przygotowanych z różnych soli zawierających jony bromu

składam również wniosek do Wysokiej Rady o jej wyróżnienie.

Handwritten signature in blue ink, reading "Jakub Ryznar".