



Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych
Wydział Chemiczny
Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

POLITECHNIKA GDAŃSKA WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ
Wpłynęło dnia 25.06.2019
L. dz. 38/LFT;MS/SN/2019
Zał. —

Prof. dr hab. inż. Andrzej Miniewicz
Tel: +48(71) 320-35-00,
andrzej.miniewicz@pwr.edu.pl

Wrocław, dn. 17.06.2019 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pana mgr inż. Damiana Głowienki

pt. **Electrical properties of organic and perovskite systems used in solar cells**

(Właściwości elektryczne układów organicznych i perowskitowych stosowanych w ogniwach słonecznych)

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Damiana Głowienki napisana w języku angielskim i zatytułowana „Electrical properties of organic and perovskite systems used in solar cells” wykonana została na Wydziale Fizyki Stosowanej i Matematyki Politechniki Gdańskiej i opublikowana w połowie 2019 roku w Gdańsku w postaci monografii. Promotorem rozprawy jest Pan profesor Politechniki Gdańskiej, dr hab. inż. Jędrzej Szmytkowski. Praca powstała w grupie o dużej tradycji i znakomitych osiągnięciach naukowych w badaniach elektrycznych i luminescencyjnych właściwości krysztalów molekularnych i szeroko rozumianej fotowoltaiki. Grupa ma szeroką współpracę z ważnymi w świecie ośrodkami uniwersyteckimi i badawczymi. Część tej rozprawy powstała w TNO Solliance, Eindhoven w Holandii. Badania Pana mgr inż. Głowienki koncentrowały się na symulacjach właściwości elektrycznych ogniw słonecznych i ich wpływie na sprawność przetwarzania energii. To tylko ułamek badań, jakie prowadzi się na świecie w celu znalezienia najlepszych struktur do konwersji energii promieniowania na energię elektryczną. Między innymi należy rozważyć spektralną i kątową absorpcyjność często skomplikowanych architektur i wielozłączowych ogniw słonecznych, włączając układy planarne i teksturowane. Rozważa się też zagadnienia związane ze sprawnością i działaniem ogniw na różnych szerokościach geograficznych i w różnych warunkach atmosferycznych. Tematyka rozprawy jest ważna z naukowego, ale również z ekonomicznego punktu widzenia. Zwiększenie wydajności bądź trwałości ogniw słonecznych

o kilka procent skutkuje w skali globalnej ogromnymi oszczędnościami paliw kopalnianych używanych tradycyjnie jako źródła energii.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pana mgr inż. Damiana Głowienki zredagowana została w języku angielskim, na 125. stronach dość gęstego maszynopisu. Monografia opatrzona została streszczeniami w języku angielskim i polskim oraz podsumowaniem dorobku publikacyjnego doktoranta, co czyni zadość wymaganiom formalnym rozprawy. Rozprawa zawiera 59 kolorowych i często wielosegmentowych rysunków: schematów oraz wykresów, 7 tabel i opatrzona została 216 odnośnikami literaturowymi w znakomitej większości z ostatnich 10 lat, co świadczy o aktualności poruszanej w pracy tematyki. Podzielona jest na 6 rozdziałów i kończy się krótkim podsumowaniem i wnioskami.

W rozdziale I **Introduction** Autor rozprawy przedstawia uzasadnienie ważności tematyki pozyskiwania energii elektrycznej wprost poprzez absorpcję fotonów docierających do powierzchni Ziemi ze Słońca. Ta dziedzina nauki nosi nazwę fotowoltaiki. Obecnie w skali globalnej pozyskiwanie energii z wykorzystaniem urządzeń fotowoltaicznych jest zbyt małe, ale w związku z problemem globalnego wzrostu temperatury Ziemi na skutek produkcji gazów cieplarnianych (CO₂) jest to bardzo potrzebna ścieżka badań i wdrożeń. Następnie, w kolejnych podrozdziałach wstępu, omawiane są w sposób zwięzły zasady działania ogniw słonecznych zarówno tych półprzewodnikowych jak i organicznych. Szczególny postęp w wydajności kwantowej układów fotowoltaicznych pojawił się wraz z odkryciem właściwości struktur perowskitowych z głównym ich przedstawicielem: CH₃NH₃PbI₃. Pozwoliło to marzyć o uzyskaniu tanich ogniw o sprawności powyżej 25%. Perowskity to grupa kryształów o charakterystycznej strukturze i typowym układzie hybrydowym. Składają się one, bowiem z części organicznej i nieorganicznej i wykazują silną absorpcję i sprawność rozdziału ładunków już dla bardzo cienkich warstw. Ich podstawowymi wadami są toksyczność i słaba fotostabilność. Celem rozprawy jest głębokie zbadanie istotnych dla sprawności ogniw mechanizmów fotogeneracji ekscytonów (par elektron-dziura), ich transportu i dysocjacji na swobodne nośniki w zamkniętym układzie klasycznego „sandwich’owego” ogniwa słonecznego.

W rozdziale II **Drift-diffusion modeling** Autor opisuje podstawy fizyczne modelu/modeli opisujących dyfuzję i dryft ekscytonów czy nośników w ogniwie słonecznym w świetle współczesnych teorii. Autor określa model numeryczny stanowiący bazę do większości obliczeń prezentowanych w rozprawie. Rozdział III **Influence of excitons interaction with charge carriers in organic solar cells** poświęcony jest badaniu mechanizmu anihilacji ekscytonów na nośnikach ładunku. Przedstawione są wyniki symulacji stanu ustalonego jak i dynamiki pracy ogniwa słonecznego w kontekście generacji i anihilacji ekscytonów w objętości i przy powierzchni. W rozdziale IV **Studies of excitonic and ionic properties of organo-lead halide perovskite materials** Autor zajmuje się już konkretnym materiałem CH₃NH₃PbI₃, to sztandarowy materiał z rodziny perowskitów, który zrewolucjonizował postęp w fotowoltaice. W tym materiale Autor rozprawy dyskutuje *przewodnictwo* elektronowe oraz przewodnictwo jonowe i wpływ przejścia fazowego na udział obu typów transportu ładunku w procesie pozyskiwania energii elektrycznej w strukturze typu p-i-n. W rozdziale V **Studies of surface recombination in perovskite solar cells at the interface of HTL/CH₃NH₃PbI₃** na bazie wyników eksperymentalnych dyskutowany jest

model wpływu grubości warstwy transportującej dziury na sprawność przetwarzania energii w ogniwie ze szczególnym uwzględnieniem procesu powierzchniowej rekombinacji ładunku. Rozprawa kończy się rozdziałem VI *The studies of the effect of different source of bromide on perovskite $Cs_{0.18}FA_{0.82}Pb(I_{0.94}Br_{0.06})_3$* bardziej skomplikowanego układu perowskitowego zawierającego dwa kationy w swoim składzie: Pb oraz Br. Autor rozważa wpływ procesu krystalizacji na parametry ogniwa oraz proces rekombinacji poprzez stany pułapkowe wytworzone w strukturze obecnością jonów bromu. Rozprawę kończy rozdział *Summary and Conclusions* podsumowujący uzyskane wyniki oraz przedstawiający cel pracy, cyt. str. 104...”The aim of this thesis was to analyze in details the processes related to an increasing (or decreasing) of efficiency of the organic and perovskite solar cells with the use of experimental and numerical techniques”.

Cała rozprawa napisana jest z dużą dbałością o szatę graficzną. Wszystkie wykresy wykonane są profesjonalnie, w jednym stylu często z użyciem kolorów pomagających zrozumieć skomplikowane zależności. Spis literatury zawiera wszystkie niezbędne informacje o autorach, tytule i czasopiśmie, co jest dużą pomocą przy lekturze tej pracy. Język pracy jest logiczny i zrozumiały, więc tekst czytało mi się z przyjemnością. Jakość angielskiego trudno mi profesjonalnie ocenić, zdarzają się literówki, błędy gramatyczne i składniowe, ale nie mają one wpływu na moją merytoryczną ocenę tej rozprawy.

Rozprawa ma charakter obliczeniowo-eksperymentalny – symulacje zjawisk stanowią ponad 70% całości uzyskanych wyników. Opis modeli fizycznych i algorytmów obliczeniowych jest wykonany z dużą starannością i dostarcza większości niezbędnych informacji pozwalających zrozumieć jego założenia i ograniczenia.

Dorobek publikacyjny Pana mgr inż. Damiana Głowienki obejmuje 4 publikacje ogłoszone drukiem w czasopismach naukowych umieszczonych na liście Journal Citation Reports oraz jedną publikację złożoną do druku i dwie inne w fazie przygotowania. We wszystkich kluczowych dla rozprawy publikacjach Pan Głowienka jest pierwszym autorem a liczba współautorów waha się od 1 do 6. Publikacje te ukazały się w latach 2018-2019 w czasopismach: Acta Physica Polonica (2017), Chemical Physics (2018), Solid State Science (2018) oraz Semiconductor Science and Technology (2019). Ponadto, Pan mgr inż. Damian Głowienka był współautorem 6 wystąpień konferencyjnych na konferencjach organizowanych w Polsce i jednej we Francji. W bazie Scopus na dzień 17 czerwca 2019 r. dorobek Autora rozprawy zamyka się 4 publikacjami oraz 5 cytowaniami. Ten dorobek jest odpowiedni i może stanowić podstawę do ubiegania się o stopień doktora nauk fizycznych.

Rolą recenzenta jest uważna i krytyczna lektura treści rozprawy w celu wyrobienia sobie opinii o doktorancie i jego poziomie naukowym a przy okazji podkreśleniu osiągnięć naukowych opisanych w rozprawie i zwróceniu uwagi na uchybienia merytoryczne bądź techniczne przedstawianego do oceny dzieła.

Do najważniejszych osiągnięć ocenianej rozprawy doktorskiej zaliczam:

1. Wykazanie za pomocą modelowania struktury organicznego ogniwa słonecznego z uwzględnieniem wszystkich warstw, że zjawiska powierzchniowe na złączach różnych warstw mają bardzo duży wpływ na sprawność ogniwa w szczególności na charakterystyki prądowo-napięciowe w warunkach rozwarcia obwodu.

2. Określenie roli ekscytonów w $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ w fazie α ortorombowej (niskotemperaturowej), tetragonalnej β i kubicznej γ (wysokotemperaturowej) wraz z dyskusją roli przemiany fazowej β do γ na działanie ogniw słonecznych.
3. Wykazanie dominacji udziału przewodnictwa jonowego w $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ w fazie tetragonalnej i zaproponowanie mechanizmu przeskokowego (z ang. hopping) dla ruchu jonów a pasmowego dla transportu nośników elektronów i dziur w warstwach tego materiału.
4. Opisanie mechanizmu rekombinacji powierzchniowej poprzez wprowadzenie koncepcji „dead recombination layer” (martwego obszaru rekombinacji) dla układu $\text{Cu:NiO}_x/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.
5. Przebadanie roli źródeł bromu (Br) (PbBr_2 , FABr and CsBr) w perowskitowych ogniwach słonecznych, które wpływają na jakość tworzonych warstw (proces krystalizacji) i mogą prowadzić do 3% wzrostu wydajności konwersji energii na skutek zmiany szybkości rekombinacji nośników.

Do słabszych stron rozprawy zaliczyłbym:

Zbyt lakoniczny rozdział wstępny, spodziewałem się szerszego wprowadzenia do zagadnień ogniw słonecznych zarówno klasycznych, opartych na krzemie czy półprzewodnikach z grupy III-V ale także na układach GIS (Copper Indium Gallium Selenium), komórkach organicznych zawierających barwniki (DSSC – Dye-sensitized solar cells), QDSSC (Quantum Dot-sensitized solar cells) i rozmaitych hybrydowych układach. Zabrakło mi też informacji o nowoczesnych rozwiązaniach bazujących na innych niż planarna geometria złącz p-n czy p-i-n, bateriach wielozłączowych, ogniwach słonecznych Graetzelera oraz o rozwiązaniach ze złączami wielokrotnymi czy heterozłączami objętościowymi (por np. <http://www.nrel.gov/ncpv/>). W rozdziale *Introduction* spodziewałem się też klarownego zdefiniowania celu pracy i sformułowania tezy badawczej, ale tego nie znalazłem.

Poniżej przedstawiam kilka komentarzy i uwag krytycznych, jakie nasunęły mi się przy lekturze rozprawy.

1. Definicja (1.2) PCE (Power conversion efficiency) na stronie 7 powinna w mianowniku mieć padającą moc światła P a nie jego natężenie I .
2. Na stronie 13, na Rys. 2.1 zaprezentowano szereg wykresów obrazujących dyspersję zespolonego współczynnika załamania dla grupy materiałów stosowanych w konstrukcji ogniw słonecznych. Zabrakło mi informacji, co oznaczają użyte skróty, PTAA, PEDOT:PSS, BCP – oczywiście wszystkim pracującym w technologii ogniw słonecznych one coś mówią i można je znaleźć w odnośnikach, ale to Autor powinien zadbać by były one wyjaśnione w miejscu pierwszego użycia akronimu w monografii.
3. Pod koniec Rozdziału II Autor sprawdza poprawność metody dryftu i dyfuzji nośników dla wybranej warstwy materiału w warunkach prądu ograniczonego ładunkiem przestrzennym. Uzyskuje walidację dla zależności $J \sim V^2$, ale nie sprawdza tej trudniejszej $J \sim L^{-3}$, czy to też się zgadza?

4. Starając się zrozumieć wykres 3.10 (a) chciałbym poprosić na obronie o wyjaśnienie skąd pada światło (z lewa na prawo) i jaki jest współczynnik absorpcji dla PTB7-Th:PC71BM w zakresie światła widzialnego 400 – 800 nm? Porównanie prawa Lamberta-Beera dla tej grubości warstwy $I(x)$ z $G_s(x)$ mogłoby mi wyjaśnić tę dość dziwną zależność. Skąd wynika różnica o ponad 1 rząd wielkości dla profilu generacji ekscytonów na grubości warstwy 100 nm, to nawet nie $\frac{1}{4}$ długości fali. Czy „transfer matrix model” był jakoś testowany lub porównywany z danymi literaturowymi dla podobnego układu warstw?
5. Czy na rysunku 4.3 (d) na stronie 49 kierunek padania światła zachodzi z prawa na lewo, czyli inaczej niż na rys. 3.10 (a). Warto by tu załączyć znany w literaturze wykres współczynnika absorpcji dla $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.
6. W Tabeli 4.1 na stronie 48 ruchliwość anionów jest znacząco większa niż ruchliwości elektronów i dziur. Czy to pomyłka czy świadome założenie potrzebne do skrócenia czasu obliczeń? Jeśli prawdą jest to drugie to mimo wszystko ruchliwość jonów winna być znacznie mniejsza niż elektronów by wyniki symulacji miały sens poznawczy.
7. W Tabeli 4.2 przyjęto wartość czasu zaniku ekscytynu w 80 K dla $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ jako 3 ps. Ten czas jest krótszy niż ta sama wielkość w pokojowej temperaturze (44 ps). To się mi kłóci z logiką, nie powinno być na odwrót? Proszę o komentarz w tej sprawie. Przy 3 ps droga dyfuzji ekscytonów musi być bardzo mała.
8. Czy pokazane na Rys. 4.15 na stronie 65 zdjęcie SEM warstwy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ pokazujące jej ewidentną porowatość nie kłóci się z obliczeniami transportu nośników dla jednorodnej warstwy o ściśle zadanej grubości i właściwościach elektrycznych? Jeśli perkolacja nośników ładunku zachodzi w płaszczyźnie warstwy to czy również można założyć, że tak jest na jej grubości?
9. Na stronie 78 Autor rozprawy pisze, że względne przenikalności ϵ_r dla warstw ETL i HTL policzył z parametrów zespolonego współczynnika załamania. Można to zrobić wykorzystując relację Maxwella ale dostanie się wyłącznie przenikalność przy częstościach optycznych, podczas gdy w obliczeniach należy użyć przenikalności względnej dla częstości niskich. Np. dla perowskitu w Tabeli $\epsilon_r = 63$, co gdyby stosować tę metodę dałoby wartość współczynnika załamania światła $n = 7.9$ co jest zupełnie niefizyczną wartością. Dyspersja ϵ jest ogromna szczególnie dla materiałów nieorganicznych (por. następne zdanie na stronie 78). Proszę o komentarz.
10. Ruchliwość elektronów w Tabeli 5.2 przyjęto, jako $0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a w tekście niżej napisano $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, którą z wartości wzięto do obliczeń?
11. Obliczenia prezentowane w rozdziale 5.5 prowadzone są przy założeniu temperatury 295 K. Ogniwa słoneczne pracują zwykle w temperaturach o 20 – 50 stopni wyższych, jak to może wpłynąć na wyniki? Wiele parametrów jest zależnych od temperatury nawet nie mówiąc o przemianie fazowej, która w tym zakresie też występuje.
12. Dlaczego PCE (power conversion efficiency) rośnie liniowo z natężeniem światła, jak wynika to z obliczeń zaprezentowanych na wykresie Rys. 5.10 (a). Czy nie powinno obserwować się nasycania PCE dla większych natężeń światła?

Moje zapytania i komentarze należy traktować, jako część dyskusji akademickiej, którą będziemy kontynuować na obronie. Szerokie spektrum problemów obliczeniowych oraz pozytywne porównanie symulacji z eksperymentami doskonale świadczą o poziomie tej

rozprawy i doświadczeniu obliczeniowym i eksperymentalnym, jakie Doktorant nabył w trakcie studiów doktoranckich.

Stwierdzam, że praca doktorska Pana mgr inż. Damiana Głowienki jest dziełem oryginalnym, wartościowym a uzyskane wyniki wnoszą istotny wkład w rozwój fotowoltaiki w szczególności fotowoltaiki opartej o układy perowskitowe.

Ponadto stwierdzam, że recenzowana rozprawa jak i dorobek naukowy jej Autora spełniają warunki ustawowe (artykuł 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami)) i normy akademickie dla prac doktorskich. Wnoszę o dopuszczenie Pana mgr inż. Damiana Głowienki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie wnioskuję do Rady Wydziału Fizyki Stosowanej i Matematyki Politechniki Gdańskiej o wyróżnienie Doktoranta i Jego rozprawy stosowną nagrodą.

Andrzej Miniewicz



Wrocław, dn. 17.06.2019 r.