

Kraków, 27.10.2017

Dr hab. Marek Lipiński, prof. PAN
Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej
Polskiej Akademii Nauk
30-059 Kraków, ul. Reymonta 25

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Michała Duszy pod tytułem „Stability issues of third generation solar cell - fabrication, characterization and light-soaking effect” wykonanej pod kierunkiem Prof. Wiesława Stręka

(recenzja wykonana na zlecenie Instytutu Niskich Temperatur i badań Strukturalnych PAN reprezentowanym przez prof. dr hab. Andrzeja Jeżowskiego (umowa o dzieło nr 44/2017/H zwarta w dniu 28.08.2017).

Recenzowana praca poświęcona jest problemowi stabilności organicznych ogniw słonecznych. Podjęta tematyka jest aktualna i ważna gdyż uzyskanie ogniw o wysokiej stabilności jest warunkiem koniecznym aby mogły być one produkowane w skali przemysłowej.

W pracy przedstawione są wielorakie aspekty związane z degradacją ogniwa w wyniku oddziaływania różnych czynników środowiskowych.

Rozprawa jest napisana w języku angielskim, do którego nie mam żadnych zastrzeżeń, poza niedużą liczbą drobnych błędów redakcyjnych. Napisana jest prostym, zrozumiałym językiem. Rysunki są wyjątkowo starannie wykonane.

Praca zawiera 10 rozdziałów, spis literatury, spis rysunków, tabeli, skrótów i symboli i kończy się dodatkiem opisującym działalność naukową autora. Podsumowanie zawarte w 10 rozdziale obejmuje dwie strony tekstu oraz fotografię wykonanych i zbadanych ogniw organicznych (ok. 260).

Spis literatury jest dość obszerny i obejmuje 251 pozycji. Rozprawa liczy 146 stron i zawiera 109 rysunków i 9 tabel.

W rozdziale 1 (Wprowadzenie) Autor wprowadza w tematykę fotowoltaiki jako działu energetyki odnawialnej o coraz bardziej wzrastającym udziale w produkcji energii elektrycznej, który obecnie pokrywa około 1.2 % całkowitego zapotrzebowania. Ze względu na ciągle wzrastającą konsumpcję energii elektrycznej, aspekty środowiskowe oraz malejące zasoby konwencjonalnych źródeł energii istnieje pilna potrzeba zwiększenia wykorzystania energii odnawialnej, a szczególnie energii słonecznej z wykorzystaniem fotowoltaiki. Ponieważ zasoby energii słonecznej są prawie nieograniczone i wykorzystanie tylko małej części energii słonecznej może

całkowicie zaspokoić potrzeby ludzkości na energię, prowadzone są intensywne badania nad rozwojem fotowoltaiki. Największe nadzieje pokładane są w ogniwach fotowoltaicznych trzeciej generacji, które są jeszcze w fazie badań. Na masową skalę produkowane są obecnie ogniwa I i II generacji oparte odpowiednio na krzemie i cienkich warstwach nieorganicznych. Ogniwa trzeciej generacji mogą znacząco obniżyć stosunek ceny do mocy w porównaniu z ogniwami I i II generacji. Wśród różnego typu ogniw III generacji, ogniwa organiczne zwane również polimerowymi są szczególnie interesujące ze względu na możliwość produkcji przy użyciu metody drukowania „roll-to-roll” na elastycznych podłożach. Największym problemem tej technologii według autora doktoratu jest ich niska stabilność co uniemożliwia obecnie ich przemysłową produkcję.

Dlatego też celem pracy, przedstawionym w ostatniej części rozdz. 1 jest zbadanie stabilności ogniw organicznych z uwzględnieniem wszystkich etapów wytwarzania ogniwa oraz jego charakterystyki. Szczególną uwagę poświęcono rozpatrzeniu wpływu tzw. efektu „light soaking” na czas życia ogniwa.

W rozdziale 2 autor w sposób bardzo jasny i przystępny wprowadza czytelnika w zagadnienia fotowoltaiki organicznej. Przedstawione są najpierw podstawy działania ogniwa z heterozłączeniem objętościowym (BHJ) zawierającym warstwę aktywną w postaci blendy materiału donorowego i akceptorowego, wpływ morfologii tej warstwy na sprawność ogniwa oraz rola warstw buforowych. W następnej części rozdziału 2 Autor przystępuje do przeglądu literaturowego dotyczącego mechanizmów degradacji ogniwa związanych ze zmianami morfologii warstwy aktywnej pod wpływem światła i temperatury, jak i również delaminacji elektrod pod wpływem oddziaływania pary wodnej i tlenu oraz zmiany pracy wyjścia metalu. W pracy przedstawiono najważniejsze problemy stabilności warstwy aktywnej. Opisano dwa najważniejsze mechanizmy degradacji polimerów w wyniku fotolizy oraz fotoutleniania. W ostatniej części rozdz. 2 przedstawione są dwie struktury ogniwa organicznego: ogniwo standardowe i ogniwo o strukturze odwróconej, w których kolejność warstw buforowych została zamieniona (ETL i HTL). Jako, że ogniwa w strukturze odwróconej charakteryzują się wyższą stabilnością, to właśnie one są rozpatrywane w niniejszej pracy.

W rozdziale 3 przedstawione są metody wytwarzania i charakterystyki ogniw oraz użyte wyposażenie aparaturowe w pracy.

W rozdziale 4 przedstawiony jest standardowy proces wytwarzania ogniwa organicznego o odwróconej strukturze typu szkło/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag oraz charakterystyka poszczególnych warstw i końcowe charakterystyki J-V i EQE ogniwa organicznego. Sprawność uzyskanych ogniw

wynosiła 2.5-3%. Wartości te są mniejsze od publikowanych w literaturze ale jak stwierdził Autor, celem pracy nie była pełna optymalizacja wysokosprawnego ogniwa ale badania degradacji, dla których najważniejsza jest wysoka powtarzalność próbek.

Dalsze rozdziały 5-9 zawierają opis przeprowadzonych eksperymentów, a także prezentują wyniki dotyczące badań stabilności ogniwa uzyskane przez Autora. Każdy rozdział dotyczy innego aspektu stabilności. Czytelnik odnajduje w nich szczegółowy opis wykorzystanej metodyki badawczej będącej specyficzną dla postawionego zadania badawczego oraz ma możliwość zapoznania się z końcowym wnioskiem po każdym z rozdziałów co wpływa na przejrzystość pracy oraz jej zrozumienie.

W rozdziale 5 Autor analizuje wpływ wygrzewania zarówno kompletnego ogniwa jak i również przed naporowaniem warstwy HTM i elektrody, na charakterystyki I-V dla różnych natężeń światła. Pokazuje, że proces wygrzewania jest kluczem dla uzyskania wysokiej sprawności i ma silny wpływ na długoterminową stabilność ogniwa. Autor uzyskał bardzo ciekawy wynik, potwierdzający, że wygrzewanie końcowe ogniwa pozwala na uzyskanie dużej stabilności (T_{80} ponad 2400h, T_{80} oznacza czas pracy po którym sprawność spada do 80%) i stosunkowo dużej sprawności ogniwa dla małego natężenia światła (0.22 mW/cm^2). Jest to wynik ważny z punktu widzenia zastosowań ogniwa w pomieszczeniach.

Rozdział 6 dotyczy degradacji ogniwa pod wpływem światła UV w wyniku procesu fotoutleniania i fotolizy materiału aktywnego. W celu zabezpieczenia przed degradacją Autor opracował metodę wytwarzania powłok luminescencyjnych z nanocząstek Sr_2CeO_4 spełniających rolę dolnego-konwertera zamieniającego światło UV na światło widzialne.

Uzyskane wyniki były prezentowane w dobrym czasopiśmie Journal of Luminescence (IF=2.686).

Warstwy te jednak nie dały wzrostu sprawności w wyniku zbyt dużego rozpraszania, odbicia i wewnętrznego całkowitego odbicia. Autor stwierdza, że są to badania wstępne do dalszych poszukiwań tanich warstw luminescencyjnych, które zwiększałyby sprawność i stanowiłyby ich ochronę przed światłem UV.

W rozdziale 7 przedstawiono badania wpływu światła o różnych długościach fali oraz atmosfery na stabilność ogniwa. Autor pokazał, że równoczesne oddziaływania światła oraz tlenu i pary wodnej znacznie przyspiesza degradację. Zostało udowodnione; że rozkład materiału zależy od dawki energii, a nie zależy od energii fotonów.

W rozdziale 8 przedstawione są wyniki badań efektu „light-soaking” na degradację ogniwa. Analizę przeprowadzono dla ogniw różniących się jakością warstwy aktywnej w czasie 100 dni. Zostało pokazane, że efekt „light soaking” zmienia się w czasie i zależy od jakości ogniw. Dla świeżo wykonanych ogniw o dużej sprawności nie powinien on występować, natomiast w miarę ich degradacji efekt ten powinien być znaczący. Uzyskane wyniki są szczególnie ważne z punktu widzenia poprawnego pomiaru ogniw i właściwej ich analizy.

Wyniki zostały zaprezentowane w dobrym czasopiśmie Journal of Photonics for Energy (IF= 2.287).

Rozdział 9 poświęcony jest badaniom hermetyzacji ogniw na elastycznych podłożach. Stabilne, organiczne ogniwa na elastycznych podłożach są szczególnie interesujące dla wielu zastosowań. Stosowane elastyczne folie (PET, PEN) mają jednak większy współczynnik przepuszczalności pary wodnej (WVTR) i tlenu (OTR) w porównaniu do szkła. Badania uwzględniają wpływ efektu „light-soaking” na pomiar charakterystyk I-V. Prace nad takimi ogniwami wymagały opracowania niskotemperaturowej technologii wytwarzania warstwy ZnO. Dla zwiększenia dokładności pomiarów współczynnika FF opracowano również nową geometrię elektrod umożliwiającą pomiar 4 punktowy. W celu zwiększenia stabilności Autor pokrywał folie warstwami nieorganicznymi takimi jak MoO₃, Ag, ITO/ZnO oraz badał wpływ tych pokryć na współczynnik WVTR, który był określany przy zastosowaniu pomiaru przewodnictwa warstwy Ca, która degraduje pod wpływem wilgoci. Opracował w tym celu specjalne stanowisko pomiarowe umożliwiające jednoczesny pomiar 12 próbek.

Zostało pokazane, że własności barierowe warstw wzrastały przez zastosowanie pokryć wielowarstwowych. Osadzone warstwy przy użyciu wirówki lub termicznego naporowania nie spełniają jednak wymagań, które stanowią o własności barierowych materiału. Jedynie układ wielu warstw osadzonych metodą ALD mógłby nadawać się do tego celu.

Ocena rozprawy

Praca jest wartościowa zarówno pod względem naukowym jak i aplikacyjnym. Zastosowane zostały właściwe metody technologiczne i pomiarowe, a także odpowiednia analiza wyników badań i wyników końcowych. Autor wykazał znaczne opanowanie wiedzy w zakresie technologii i nauki o materiałach. Jest on przygotowany do samodzielnej pracy naukowej. Swoje wyniki publikował w dobrych czasopismach jak również na wielu międzynarodowych konferencjach co świadczy o ich wysokim poziomie naukowym.

Stronę edytorską pracy i językową oceniam wysoko chociaż zauważyłem niewielką liczbę błędów głównie edytorskich, które zamieszczam na oddzielnej liście.

Wszystkie moje powyższe uwagi nie wpływają zasadniczo na ogólną ocenę pracy, którą oceniam pozytywnie.

Wprawdzie nie mam istotnych uwag krytycznych do pracy, ale chciałbym prosić Doktoranta o przedyskutowanie podczas obrony dwa zagadnienia: „Jak wyglądają uzyskane przez Doktoranta wyniki na tle ostatnich osiągnięć w innych laboratoriach na świecie” oraz na czym polegało określanie stałych optycznych materiału przy użyciu metody „reverse engineering”.

Wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę przedstawioną ocenę pracę doktorską, stwierdzam, że mgr inż. Michał Dusza posiadał umiejętność przeprowadzania zaawansowanych badań eksperymentalnych, wykazał się dobrą znajomością i zrozumieniem w zakresie zjawisk zachodzących w organicznych strukturach fotowoltaicznych, opanowaniem procesów technologicznych i metod badawczych oraz umiejętnością przeprowadzania analizy uzyskanych wyników. Jest on przygotowany do samodzielnej pracy naukowej.

Uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Michała Duszy spełnia wymogi przewidziane przepisami Ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Marek Dypkiński

Kraków, 27.10.2017

Dr hab. Marek Lipiński, prof. PAN
Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej
Polskiej Akademii Nauk
30-059 Kraków, ul. Reymonta 25

**Lista błędów w rozprawie doktorskiej Pana mgra inż. Michała Duszy pod
tytułem „Stability issues of third generation solar cell - fabrication,
characterization and light-soaking effect”**

- str.31. „An ohmic contact should be formed between ETL and acceptor materials (HTL) and between HTL and donor material” - powinno być “selective ohmic contact” dla podkreślenia, że kontakt przepuszcza tylko jeden typ nośników,
- str.15. „(see figure 1.6)” –powinno być (see figure 1.10),
- str.15. “(see figure 1.5)” – powinno być (see figure 1.11),
- str.15. “in the figure 1.6” – powinno być in the figure 1.12.
- str.20. “polimer” (polymer),
- str.20. “conductive” (conductive),
- str.20. “strong excitonic bonding” (strong exciton bonding),
- str.22.i str. 23. “orbit”, “orbits” (orbital, orbitals),
- str.28. Odnośnik literaturowy [9] nie pasuje do treści,
- str.24. “The orbitals π , π^* corresponding to valence” (correspond),
- str.32. “could be control” (controlled),
- str.32. “domian sizes” (domain sizes),
- str.33.” electrode” (electrode),
- str.33. “is not high enough to heat the solar” (enough),
- str.34. “can be tune” (tuned),
- str.34.“between active layer and BHJ” (między warstwą aktywną, a heterozłączem objętościowym?)
- str. 36. “Norris photolysis” (Norrish),
- str. 39. “a energy” (an energy),
- str. 39. “was overcome” (was overcome),
- str.39. “such a silver” (such as silver),
- str.40. “collectring electrode” (collecting),
- str.42. “that have used” (that have been used),
- str.42 “invers square root” (square root of ω ...)
- str.43. “an dynamic dispensing” (and....)
- str.54.”from few to several nanometers” (from a few to a dozen nanometers),
- str. 68 “properties of of”
- str.73. „fabrication and non-scattering and ..”
- str.75. “4.5 mW/cm” (4.5 mW/cm²),

- str.76. „in the six groups” (into six group)
- str.78. “et. al” (et al.)
- str.79 „is correspond” (is corresponding)
- str.82 “The increase in efficiency is related with increase..” (with increasing),
- str.66. W opisie do Fig.5.5 powinno być dodane, że pomiar był dla 100mW/cm²
- str.103. WVTR<10⁻⁴ g/(m·day) (jednostka: g/(m²·day))
- str.103 „UV-cured, Ossila Ltd.) and second...”
- str.106 “imroved long-term...” (improved),
- str.109 “above 10⁻¹ [247].” (brak jednostki: 10⁻¹ g/(m²·day))
- str.125. W ref [85] błędnie wymienione nazwiska autorów (powinien być Alex K.-Y.Jen).

Marceli Kijowski