

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza Jarosińskiego**  
**pt. „Hybrydowe ogniwa słoneczne zbudowane na bazie dwusiarczku**  
**molibdenu i dwutlenku tytanu”**

sporządzona przez dr hab. Jacka Stolarczyka, prof. UJ

Rozprawa p. Łukasza Jarosińskiego, której promotorem jest prof. dr hab. inż. Marek Przybylski, a promotorem pomocniczym dr inż. Kamila Kollbek, jest podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora. Moim zdaniem jednoznacznie i całkowicie spełnia wszystkie wymogi jakim podlega rozprawa napisana w takim celu.

Rozprawa składa się z 11 rozdziałów i rozpoczyna od trzech krótkich części poświęconych używanym skrótom i nazewnictwu, celom pracy oraz wstępem. Potem następuje część teoretyczna, opis części eksperymentalnej i następnie autor opisuje metody badawcze stosowane w pracy. W kolejnym rozdziale, siódmym, autor opisuje dokładnie wyniki badań rozdzielone od umieszczonego w dalszym rozdziale opisu zastosowanych metod Tauca i ILD. Dyskusja wyników zajmuje kolejny rozdział, po którym następuje podsumowanie pracy oraz bogata, licząca 248 pozycji lista odnośników do literatury. Układ pracy jest spójny i logiczny, ma właściwe proporcje, odpowiada zawartości i jest jasno przedstawiony w załączonym do pracy spisie treści. Nie mam żadnych uwag. Rozdział „Cele pracy” i wstęp są zwięzłe, ale klarownie prezentują wytyczone cele oraz wprowadzają temat i opisują zawartość rozprawy. Praca udowadnia, że kandydat do stopnia doktora posiada wiedzę ogólną i zna podstawy teoretyczne swoich badań oraz potrafi samodzielnie prowadzić i analizować badania naukowe.

Praca p. Łukasza Jarosińskiego zajmuje się ważnym zagadnieniem konwersji energii słonecznej na elektryczną przy użyciu hybrydowych ogniw słonecznych zbudowanych na bazie  $\text{MoS}_2$  i  $\text{TiO}_2$ . Celem jest wytworzenie, charakteryzowanie i osiągnięcie możliwe największej wydajności tych urządzeń. W szczególności autor postawił sobie na celu optymalizację parametrów przygotowania ogniw zawierających  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$

oraz polimer P3HT, dokładne wyznaczenie szerokości przerwy energetycznej nanometrycznych warstw MoS<sub>2</sub> na kilku podłożach, analizę *quantum confinement* (kwantowego efektu rozmiarowego), konstrukcję ogniw ze złączem planarnym (płaskim) oraz objętościowym (tzw. *bulk heterojunction*) gdzie interfejs między komponentami jest w całej objętości warstwy, oraz wyjaśnienie mechanizmu pracy takich ogniw.

Oceniam, że cel pracy został osiągnięty otrzymując zarazem oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. W ramach swojej pracy p. Jarosiński przygotował przy użyciu rozpylania magnetronowego znaczną ilość próbek zawierających warstwy wyłącznie MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> oraz MoS<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> i P3HT oraz liczne próbki kontrolne. Następnie scharakteryzował je przy użyciu spektroskopii Ramana, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, transmisyjnego mikroskopu elektronowego, spektroskopii UV-Vis i spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS) oraz zmierzył charakterystyki prądowo-napięciowe (tzw. *I-V curves*) wytworzonych ogniw fotowoltaicznych. Otrzymał ogniwa o złączu planarnym o wydajności 2,6% tj. ponad dwukrotnie więcej niż opublikowane wcześniej oraz 1,6% dla złącza objętościowego. Dla tej technologii i tych materiałów, to zupełnie dobre wyniki pokazujące zarazem wkład pracy w optymalizację warunków przygotowania próbek oraz zdolności przy obsłudze niezbędnej aparatury. Szczególnie to pierwsze czasem ginie w prezentacji tylko końcowych wyników, ale należy docenić także ten, często niewdzięczny, etap. Autor przeprowadził logiczną i rzeczową analizę wyników, porównał z dostępną literaturą oraz przedstawił wynikający z otrzymanych rezultatów mechanizm działania ogniw fotowoltaicznych, w szczególności przyczyn rekombinacji fotowzbudzonych ładunków elektrycznych, które obniżają wydajność.

Praca jest napisana bardzo starannie, ze znikomą liczbą omyłek pisarskich. Jest jeden błąd we wstępie do pracy (str. 8), gdzie autor podaje, że wydajność organicznych ogniw fotowoltaicznych nie przekracza 10%. Rozwój tego typu ogniw rzeczywiście na kilka lat zatrzymał się na tym poziomie, ale ostatnie lata przyniosły ponownie szybki postęp, dzięki m.in. niefullerenowym akceptorom elektronów. W 2023 roku wydajność przekroczyła 19%.

Nie mam znaczących uwag do pracy, które rzutowałyby negatywnie na moją ocenę. Poniżej przedstawiam listę zagadnień, które być może przydadzą się w dalszej pracy badawczej.



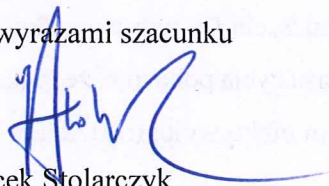
- 1) Wzajemne ułożenie poziomów energetycznych materiałów tworzących heterozłącze często określa się jako Typ I (obejmujący, *straddling*), Typ II (schodkowy, *staggered*) oraz kilka przejściowych (*quasi*-Typ I, Typ III itd.). Autor omawia złącza w części 4.5, ale nie używa tych formalizmów, które znacząco ułatwiają opis. Przejście z Typu I w Typ II, jaki obserwuje autor w wyniku kwantowego efektu rozmiarowego, jest kluczowe dla zrozumienia transportu ładunków przez złącze a tym samym działania ogniwa (rozdzielanie ładunków). W części 4.5 przydałby się też opis transportu dziury, co zrobiono dopiero dla bardziej skomplikowanego przypadku w części 4.6.
- 2) Autor tłumaczy wydajność rekombinacją ekscytonów, ale nie jest oczywiste, że ogniwo jest (w części lub w całości) ekscytonowe.  $\text{TiO}_2$  ma bardzo małą energię wiązania ekscytonów (kilka meV) czyli są to ekscytony Wanniera i w temp. pokojowej występują tam wolne ładunki. W  $\text{MoS}_2$  to kilkadziesiąt meV we większej objętości, ale w mniejszych rozmiarach ziaren może to wzrosnąć do kilkuset meV, czyli pośredniej wartości między ekscytonem Wanniera a Frenkela. W P3HT to też podobne wartości. Określa to zatem czy dysocjacja ekscytonów zachodzi samorzutnie w temp. pokojowej czy potrzebny jest interfejs. Dochodzi do tego czy jest to rekombinacja bliźniacza (*geminate*), niebliźniacza czy na defektach.
- 3) Autor wspomina, ale nie rozwija kwestii czy w cienkich warstwach poszczególne warstwy  $\text{MoS}_2$  układają się płasko na podłożu czy też mają dowolną orientację, jak w grubszych warstwach. Ma to znaczenie w transporcie ładunków, ale też w interpretacji poszerzenia linii wg równania Scherrera w dyfrakcji promieni Roentgena.
- 4) Przy analizie struktury złącza objętościowego za pomocą TEM, bardzo przydatna byłaby pokrewna technika EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), która pozwala otrzymać mapę rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków w próbce.
- 5) Autor zauważył znaczny rozrzut wśród literaturowych wartości mas efektywnych elektronów i dziur w  $\text{MoS}_2$ . Jest wiele przyczyn, ale ważne jest, że te wartości są silnie anizotropowe z uwagi na warstwową strukturę krystaliczną  $\text{MoS}_2$ .
- 6) Do badania transportu ładunków w heterostrukturze takiej jak  $\text{MoS}_2$ - $\text{TiO}_2$ , bardzo przydatna jest zmierzenie fotoluminescencji i jej czasu życia (w tym wypadku dla  $\text{MoS}_2$ ). Zmniejszenie fotoluminescencji i skrócenie czasu życia pokazuje, że ładunki są efektywniej transferowane poza  $\text{MoS}_2$ , a tym samym efektywniej rozdzielane.

- 7) Na rysunku 55 (strona 129) wyznaczone wartości nie układają się w oczywisty sposób, gdyż poza kwantowym efektem rozmiarowym, zachodzi jeszcze zmiana charakteru przejścia elektronowego ze skośnego (z wykorzystaniem fononu) do prostego.
- 8) Na poglądowym rysunku 64 (strona 149) krzywa wydajności jest raczej błędna. Brakuje maksimum, o którym wspomina autor w tekście.
- 9) Autor zakłada, raczej słusznie, że warstwa P3HT jest identyczna we wszystkich próbkach, a zatem nie wprowadza dodatkowej zmiennej, ale krystalizacja P3HT jest bardzo skomplikowana, więc nie można tego wykluczyć.
- 10) Na stronie 42, linia 4 autor wspomina, że wygrzewanie próbek nie prowadzi do lepszej krystalizacji, a na stronie 46, linia 1, że jednak otrzymuje się bardziej krystaliczne próbki
- 11) Niektóre techniki badawcze wykazywały obecność niewielkich ilości tlenków molibdenu w próbce, które autor przypisał zbyt silnemu laserowi. W przyszłych badaniach byłoby interesujące, czy tych tlenków można uniknąć.
- 12) Metoda ILD daje punkty nieciągłości na przejść ekscytonowych, gdzie są maksima w wykresie absorpcji, co może stanowić jej ograniczenie, szczególnie dla cienkich warstw np. MoS<sub>2</sub>, gdzie rośnie energia wiązania ekscytonu.

Powyższa lista nie zmienia jednak mojego bardzo pozytywnego odbioru rozprawy. Zawiera wartościowe badania i metody badawcze (ILD), które mogą posłużyć by zwiększyć wydajność ogniw fotowoltaicznych opartych na heterozłączach. Metoda ILD została opublikowana w dobrym czasopiśmie Optical Materials.

Podsumowując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania: ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003r. (tj. Dz.U.2014 poz.1852 z późn.zm.) w nawiązaniu do art. 179 ust. 1 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. "Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" (Dz. U. z 2018r. poz. 1669 z późn. zm.). Na podstawie powyższego wnioskuję o dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie uważam, że rozprawa zasługuje na ocenę bardzo dobrą (5,0).

Z wyrazami szacunku



Jacek Stolarczyk

Kraków, 11 stycznia 2024 r.